Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)
Vol. 104, Nº. 1, pp 149-173, 2010
XI Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica

FORZAMIENTO RADIATIVO Y CAMBIOS QUÍMICOS EN LA ATMÓSFERA

JESÚS SANTAMARÍA ANTONIO*

* Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Valverde 22, 28004 Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid. E-mail: jsanta@quim.ucm.es

RESUMEN

El rápido aumento de las concentraciones de los gases de efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, ozono, etc.) causado por la actividad humana, provoca una alteración del flujo de energía radiante en la Atmósfera (*forzamiento radiativo directo*) debido a la absorción de radiación infrarroja terrestre por las moléculas constitutivas de esos gases, y consecuentemente altera significativamente el balance de energía en la superficie de la Tierra (*forzamiento climático*). Existen otros *agentes de forzamiento*, como el vapor de agua y los *gases contaminantes* (VOC, NO_x, etc.) y *partículas de aerosoles* (carbonilla, polvo, ceniza, etc.) que modifican también de forma directa o indirecta el flujo radiativo en la Atmósfera.

La complejidad de la *respuesta* del sistema climático radica en que el incremento de temperatura no es el único efecto del forzamiento climático, sino que se modifican otras variables, como el flujo de evapotranspiración (variación del vapor de agua), formación de nubes, el albedo de la superficie (nieve, hielo, suelo), el gradiente térmico atmosférico, etc.. Estas variables originan *mecanismos de retroalimentación*, es decir procesos climáticos internos en respuesta a una perturbación externa, que amplifican o disminuyen la respuesta climática térmica a un forzamiento inicial. Estos procesos pueden ser dependientes entre sí, tienen tiempos de vida distintos y en algunos casos, como en el efecto de la nubles, son una fuente de incertidumbre en la predicción del clima, debido a la ambivalencia del signo de la retroalimentación a lo largo del proceso. La consecuencia es un progreso muy lento en la modelización y predicción del clima.

En esta comunicación pondremos énfasis en las causas fisicoquímicas generales del *calentamiento global* y c*ambio climático*, más que en la evaluación concreta y análisis del estado actual, consecuencias específicas locales y proyecciones futuras, dado que éstas vienen descritas en detalle en el *Report del Grupo I de trabajo: Bases en la Ciencia Física* del Panel Intergubernamental sobre el cambio Climático (*Report IPCC 2007*).

1. CONCEPTOS GENERALES Y NIVEL DE COMPRENSIÓN (1, 2, 3, 4, 5)

Conceptos y estado de la cuestión

El clima es la respuesta de la superficie terrestre (atmósfera, océanos, continentes) al estímulo que representa fundamentalmente la radiación solar, prescindiendo de otras causas menores como el vulcanismo y la energía geotérmica. La Tierra absorbe la mayor parte de esta radiación cerca del ecuador y la redistribuye mediante una serie de procesos, en los que la circulación atmosférica, las reacciones químicas, las corrientes oceánicas, las masas continentales y las nubes, interaccionan de un modo complejo. El resulta-

do de estas interacciones ha llevado a unas condiciones físicas que posibilitan el mantenimiento de la vida en el planeta y que fueron seguramente claves en la aparición de la misma.

De un modo más concreto se define *el clima* como el tiempo meteorológico promedio, es decir, como "la descripción estadística en términos de la media y variabilidad de magnitudes tales como la temperatura ambiente, las precipitaciones, los vientos, etc. a lo largo de un período de tiempo", que la Organización Meteorológica Mundial (WMO) recomienda sea de al menos 30 años. Se trata, por lo tanto, de un sistema cuyo estado viene definido por condiciones de contorno, frente al tiempo meteorológico que depende de las condiciones iniciales.

Lo que hace del clima un sistema tan complejo son, en primer lugar, las interacciones que tienen lugar principalmente en la atmósfera y también en los océanos, entre la radiación solar, la química y la dinámica, y, en segundo lugar, los *mecanismos de retroalimentación* entre ellas, que provocan derivas del conjunto de condiciones de contorno que definen el estado climático. Los factores que afectan al cambio climático se dividen en *forzamientos* y *retroalimentaciones*. Un *forzamiento climático* es un desequilibrio energético impuesto sobre el sistema climático, bien externamente (cambios en la radiación solar, emisiones volcánicas, etc.) bien por la actividad humana (modificaciones del suelo, emisiones de gases de efecto invernadero, etc.) y puede ser *radiativo* (directo como los gases de efecto invernadero, o indirecto) o *no radiativo* (flujo de evapotranspiración, etc.). Una *retroalimentación* del clima es un proceso interno que amplifica o disminuye la respuesta climática a un forzamiento inicial (como el incremento de vapor de agua y nubes posterior al incremento de la concentración de CO_2).

El *clima global* viene determinado por el *balance radiativo* del planeta. Existen tres maneras fundamentales de modificar el balance radiativo: *Cambiando la radiación solar entrante* por cambios en la órbita terrestre (ciclos de Milankovitch) o en el Sol mismo (ciclos solares); *Cambiando el Albedo de la Tierra* (debido a cambios en el recubrimiento de las nubes, presencia de aerosoles o recubrimiento del suelo) y finalmente *alterando la longitud de onda de la energía irradiada al espacio* como consecuencia de los cambios en las concentraciones de gases de efecto invernadero. El *clima local* depende de cómo el calor es distribuido por los vientos y las corrientes marinas.

De toda la energía radiante que nos llega procedente del sol (cuerpo negro a 5780 K), aproximadamente el 30% es reflejado al espacio (Albedo), el 50% es absorbido en la superficie y el 20% restante es absorbido por la atmósfera. Esta absorción se debe paradójicamente a *constituyentes menores* de la atmósfera (dióxido de carbono, vapor de agua, metano, oxido nitroso, ozono, etc.), dado que los *mayores* (nitrógeno, oxígeno) son transparentes al espectro solar (longitudes de onda entre 0.2 y 5 μm) excepto a longitudes de onda muy cortas (ultravioleta). La razón de por qué aquellos gases interaccionan con la luz visible del sol y la infrarroja de la Tierra (de 5 a 100 μm) es una consecuencia de las propiedades de simetría de las moléculas que los constituyen, es decir, la *Espectroscopia molecular* gobierna las interacciones entre las moléculas atmosféricas y los fotones de origen solar y planetario. Dado que la Tierra está en un estado radiativo estacionario, se comporta como un cuerpo negro con una temperatura efectiva de 255 K. Puesto que la temperatura superficial media experimental es de 288 K, hay que admitir que existe un *efecto invernadero natural* de unos 33 K, que ha facilitado la vida en la Tierra al situarse por encima del punto de congelación del agua. La temperatura de la Troposfera presenta un gradiente negativo con la altura hasta que la convección desaparece, lo que ocurre en la tropopausa donde la temperatura ha bajado hasta 215 K y la presión a la décima parte de la presión normal. Por encima de la tropopausa, en la Estratosfera, la temperatura aumenta debido a la absorción de radiación solar UV por la capa de ozono (la concentración de ozono alcanza un máximo a 25 Km) hasta llegar a la Estratopausa (a 50 Km, T=270 K). A partir de allí la temperatura cae, como también la densidad, alcanzando un valor de 195 K en la Mesopausa (en torno a los 90 Km). En la Termosfera la temperatura crece de nuevo alcanzando valores muy altos debido a la liberación de energía durante la ionización y /o disociación de moléculas por fotones solares y rayos cósmicos. Debido a su pequeña densidad esta región no es muy significativa para el balance de energía de la Tierra, ni para el clima en la superficie. La temperatura efectiva de cuerpo negro de 255 K no corresponde a ninguna capa específica de la Atmósfera.

La energía dentro del *sistema climático* se transfiere de dos modos: *Movimientos de la atmósfera y los océanos,* que transportan agua y aire a las regiones más frías y viceversa, y *transferencia radiativa infrarroja en la atmósfera*, puesto que los océanos son demasiado opacos para radiar fotones. La absorción y emisión de energía infrarroja por los gases de efecto invernadero se produce en líneas espectrales, agrupadas en bandas de vibración-rotación a longitudes de ondas específicas para cada especie molecular y su intensidad es función de su concentración en la atmósfera.

La preocupación actual sobre el *calentamiento global* se refiere a la alta probabilidad de que el efecto invernadero natural se acreciente en varios grados centígrados de temperatura durante el presente siglo, debido al incremento de la concentración de los gases indicados. La modificación requerida para producir un incremento letal de la temperatura superficial de unos 5 K, representa un cambio muy pequeño en la composición de la atmósfera (por ejemplo, el CO_2 se puede doblar del 0.035% al 0.07% y sería por lo demás casi indiscernible). Los tres gases principales que pueden incrementar el efecto invernadero y cuya concentración suma no llega el 0.1% (se miden en ppm, partes por millón) son el *dióxido de carbono* CO_2, el *ozono* O_3 y el *metano* CH_4.

A ellos habría que añadir el *vapor de agua* de composición variable (entre 1 y 4%) cuyo incremento es el resultado de un *mecanismo de retroalimentación*. Aunque la cantidad de vapor de agua es muy alta y, consiguientemente, debido a su absorción IR, es el gas invernadero más importante y responsable además de la mayor parte del calentamiento natural de la Tierra, sin embargo no es un factor de *forzamiento* sino de *retroalimentación*, dado que su incremento proviene del incremento medio de la temperatura producido por la adición antropogénica de otros gases de efecto invernadero. El aumento de una gran cantidad de vapor de agua en la Atmósfera tendrá un pequeño efecto sobre el aumento de temperatura en el corto plazo, dado que el tiempo de permanencia en la Atmósfera es muy corto y su concentración viene controlada por la presión de vapor de saturación en un sistema de gran inercia térmica. En efecto, la inercia térmica de la Tierra se debe principalmente a la enorme cantidad de agua que cubre las dos terceras partes de la superficie del planeta, siendo además muy elevado, como todo el mundo sabe, el calor específico del agua. A tiempos largos, el incremento de temperatura incrementará la cantidad de vapor de agua, influyendo en la formación de nubes, pero el vapor de agua seguirá y no liderará los cambios producidos por los gases de efecto invernadero.

Otros gases en concentración aún menor (en total menos de una parte por millón; se miden en partes por mil millones, ppb) son el óxido nitroso N_2O, el monóxido de carbono CO, el óxido nítrico NO y los clorofluorocarburos (CFCs), los cuales también producen calentamiento. Por otra parte, otros contaminantes como los compuestos de azufre (SO_2 y SH_2) forman aerosoles. Las partículas de aerosoles (tamaño 0.001-10 μm; inorgánicos: sulfatos, nitratos; orgánicos) contribuyen directamente por scattering de la radiación solar al aumento del albedo, provocando disminución del calentamiento, e indirectamente contribuyen a la formación de nubes.

Las emisiones anuales actuales de CO_2 equivalen casi al 1% de su concentración en la atmósfera y aunque sólo permanece en ella el 55% (los océanos absorben el 30% y la Biosfera el 15%) no cabe duda de que se está produciendo una alteración notable de *los ciclos biogeoquímicos naturales.*

El *Forzamiento Radiativo* ΔF fue definido por V. Ramaswamy (2001) como "el cambio en la irradiancia neta (solar más de onda larga; en Wm^{-2}) en la Tropopausa después de permitir que las temperaturas estratosféricas se reajusten al equilibrio radiativo, pero permaneciendo fijas, en sus valores no perturbados, las temperaturas de superficie y troposférica". El forzamiento radiativo se puede relacionar empíricamente con el cambio de la temperatura media global de equilibrio, siguiendo una ley lineal $\Delta T_0 = \lambda^{-1}\Delta F$, donde λ^{-1} es el *parámetro de sensibilidad climática* (aquí nosotros usamos λ como *parámetro de retroalimentación*; ver sección 5) que es casi invariante para un conjunto de forzamientos, tomándose un valor convencional de $0.6 K \big/ \left(Wm^{-2}\right)$. Disponemos a través de los sucesivos Reports del ICCP de datos experimentales fidedignos de la evolución de los forzamientos medios globales causados por perturbaciones antropogénicas de gases de efecto invernadero y otras variables (albedo, nubes, etc.). El forzamiento radiativo

neto total del clima entre los años 1750 y 2005 es de $1.6\,Wcm^{-2}$ para $\Delta T_0 \sim 0.8K$.

El *clima* es por definición variable y ha cambiado en todas las escalas de tiempo (a veces considerablemente en períodos cortos) incluyendo períodos donde la actividad humana no pudo jugar ningún papel. La concentración de CO_2 en la atmósfera ha alcanzado un record con respecto al pasado medio millón de años y lo ha hecho a un ritmo excepcionalmente rápido. Por otro lado, las temperaturas globales actuales son más calientes que las de los cinco últimos siglos y, si sigue el calentamiento, el cambio climático en esta centuria será extremadamente atípico en términos geológicos, aparte del hecho de que ahora el origen no sería natural sino atribuible a la actividad humana. Se pueden esperar cambios climáticos abruptos (similares a los eventos periódicos Dansgaard-Oeschger de calentamiento, los eventos periódicos Heinrich de inestabilidad de la capa de hielo, y los más recientes del Younger Dryas y del enfriamiento de hace 8.2 milenios) con fatales consecuencias, como efecto del calentamiento del clima en respuesta al incremento de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

En resumen, el incremento actual en la cantidad de gases de efecto invernadero desde la revolución industrial y en particular en los últimos 40 años, es un hecho sin antecedentes en la historia geológica terrestre. Las consecuencia serán muy profundas, debido a la magnitud de los actores implicados (cambios químicos en la atmósfera, acidificación de los océanos, alteración de los ciclos biogeoquímicos) pero serán además impredecibles dado que el signo de los *mecanismos de retroalimentación* es a veces desconocido (como p.e. la respuesta de las nubes al calentamiento) y no se conocen los valores críticos del calentamiento global (y la velocidad de aproximación) para desencadenar cambios abruptos. Por otro lado, las consecuencias serán muy duraderas pues el ciclo de circulación del océano es de varias centurias. Lo que es evidente es el hecho del incremento del número de agentes, con la consecuencia de que estamos ante un comportamiento muy complejo del sistema climático.

La capa gaseosa (prescindiendo de las nubes) que envuelve a la Tierra es extremadamente delgada. Por encima de la tropopausa (11-18 Km) la presión atmosférica se ha reducido a la décima parte y por tanto, en comparación con el radio terrestre, la Atmósfera es una capa muy fina (dejando aparte el escudo protector de la Ionosfera) cuya presión es equivalente al de una capa uniforme de agua de 10 m de espesor y cuya masa es $5{,}14 \cdot 10^{15}$ Tm, que no llega a dos milésimas de la masa total de los océanos. Como reserva de calor, la Atmósfera posee la energía equivalente a la de una capa superficial de 3.2 m del océano. La cantidad de sal común disuelta en los océanos equivale a una capa uniforme de 45 m sobre toda la Tierra. La cantidad de CO_2 en los océanos es 50 veces mayor que en la Atmósfera. La profundidad media de los océanos es 4000 m, lo que equivaldría a una profundidad uniforme en torno a los 3000 m sobre toda la Tierra. Si admitimos que los 200 primeros metros del mar participan en intercambios continuos con la atmósfera y que el océano profundo (90% restante) participa en las corrientes termohalinas profundas, la consecuencia es que el océano tiene una importancia primordial en el clima. En comparación con otros planetas del entorno, se debe notar que Venus posee una atmósfera cien veces mayor en presión, mientras que la de Marte es aproximadamente cien veces menor que la de la Tierra.

Los ciclos biogeoquímicos

La historia de la Atmósfera nos indica que la composición no ha variado sustancialmente en los últimos 350 millones de años (Ga), pero su evolución desde la atmósfera primigenia ha estado determinada por su interacción con la Biosfera y los océanos. Sin entrar en un estudio detallado, se debe recordar que la Proto-Tierra no fue capaz de mantener su atmósfera primitiva como lo hicieron los planetas gaseosos exteriores. La atmósfera secundaria, atribuida a la desgasificación de la corteza terrestre (vulcanismo) era reductora y contenía fundamentalmente vapor de agua y dióxido de carbono, con cantidades menores de nitrógeno, amoníaco, metano, sulfhídrico e hidrógeno y se pudo formar a lo largo de mil millones de año. Esta atmósfera fue perdiendo vapor de agua para formar los océanos y la mayor parte del CO_2 se disolvió en ellos, donde formó también rocas sedimentarias. A la vez, esta atmósfera se fue enriqueciendo relativamente en nitrógeno que es inerte e insoluble y se puede formar por fotólisis del amoníaco. En esta paleo-atmósfera prebiótica las cantidades de amoníaco y metano, base de los aminoácidos, fueron poco significativas. Se admite que el punto de partida de la evolución conjun-

ta de la vida y de atmósfera actual fue una atmósfera ligeramente reductora, formada principalmente por N_2 y algo de H_2O y CO_2, con otros componentes menores como NO, HCl, CO y formaldehído HCHO, que también son precursores de aminoácidos. En cuanto al O_2, se tiene la certeza de que la práctica totalidad es de origen biológico, existiendo una estrecha relación entre la evolución de los seres vivos y el oxígeno terrestre. Las fases de esa evolución serían: Aparición de células procariotas anaerobias en el mar hace unos 3800 millones de años; formación en algunos microorganismos con un aparato fotosintético (entre 3800 y 3500 Ga) seguido por el control del O_2 por el Fe^{2+} (la formación de depósitos de $Fe(OH)_3$ se produjo entre 2500 y 1800 Ga); aparición de eucariotas (hacia 1400Ga) que necesitan la respiración (proteína actomiosina para la mitosis) siendo el nivel de O_2 del 1 al 13% del actual; aparición de metazoos (700 Ga, período Cámbrico) cuya proteína colágeno requiere al menos un 10% del O_2 actual, con el comienzo, en consecuencia, de la formación de ozono; salto a tierra de las plantas (420 Ga, Silúrico) y de los animales (350 Ga, Devónico). Desde esta época la concentración de O_2 se mantiene estable gracias al equilibrio entre fotosíntesis, respiración y oxidación del carbono orgánico. Si la fotosíntesis cesara, en unos veinte años desaparecería el carbono orgánico superficial mientras que el O_2 sólo disminuiría en un 1%. El resto del O_2 se consumiría en un periodo de cuatro millones de años mediante procesos de oxidación de rocas. Por lo tanto, en condiciones de fotosíntesis, el O_2 atmosférico está en equilibrio con los compuestos reductores del fondo del océano y en concreto, ni el fuego, ni la destrucción de bosques puede hacer disminuir la concentración actual de O_2.

Los cambios químicos en la Atmósfera han alterado los *ciclos biogeoquímicos* (recordar el agujero de ozono de la Antártida). Así modifican el ciclo de carbono (incremento de la fotosíntesis e incremento de la acidez de los océanos), el ciclo del oxígeno (variaciones de las concentraciones de ozono troposférico y estratosférico) y, dentro de éste último, el ciclo del agua (variación de la humedad atmosférica con incremento de nubes y alteración de los regímenes de precipitación). Todas estas alteraciones pueden producir a la larga un cambio climático. Un *cambio climático* se define como una variación significativa de las variables climáticas medias a lo largo de un periodo de varias décadas.

La vida se construye a partir de un pequeño número de elementos químicos (C, N, O, P, etc.) en proporciones casi constantes que se encuentran en la corteza terrestre, océanos y atmósfera. Estos elementos se reciclan periódicamente en estos depósitos, por lo que su evolución implica estudiar sus fuentes, transporte, transformaciones y sumideros. En la Atmósfera los gases poseen un tiempo de mezcla de aproximadamente tres años, frente a la circulación oceánica (corrientes termohalinas) que pueden llegar a cientos o miles de años, mientras que la renovación de la corteza terrestre en los océanos alcanza entre 110 y 170 millones de años.

La *Biosfera* (fotosíntesis, respiración, oxidaciones, fijación de nitrógeno) ha ligado fuertemente los ciclos de Carbono, Oxígeno, Nitrógeno, Fósforo. La *fotosíntesis* puede resumirse en la siguiente reacción:

$$6CO_2 + 6H_2O + \text{Energía } (h\nu) \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

que es casi opuesta a la *respiración*

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \text{ Energía (36 ATP)}$$

mientras que el equilibrio inorgánico en los océanos se expresa como

$$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

El *nitrógeno atmosférico* no puede usarse como fuente de nitrógeno más que en la muy limitada reacción siguiente

$$3\{CH_2O\} + 2N_2 + H_2O + H^+ \rightarrow 3CO_2 + 4NH_4^+$$

realizada por la bacteria Rhizobium en raíces de plantas leguminosas. La mayoría del nitrógeno la toman las plantas del suelo, tras la descomposición y *nitrificación* de seres vivos por microorganismos. Así los Nitrosomas son responsables de la oxidación del amonio a nitrito

$$2NH_4^+(aq) + 3O_2(g) \rightarrow 2NO_2^-(aq) + 4H^+ + 2H_2O(l)$$

mientras que el Nitrobacter oxida el nitrito a nitrato

$$2NO_2^-(aq) + O_2 \rightarrow 2NO_3^-(aq)$$

y los animales toman el nitrógeno de las plantas y de otros animales. La *desnitrificación*, finalmente, se hace generalmente mediante bacterias anaerobias, las Pseudomonas, a través del proceso

$$2NO_3^-(aq) + 12H^+ + 10 \text{ electrones} \rightarrow N_2(g) + 6H_2O(l)$$

Enfoque de este estudio

Según el cuarto informe del Panel del cambio climático (Report IPCC 2007): *"Las emisiones de CO_2, CH_4, N_2O y otros gases reactivos como SO_2, NOx, CO e hidrocarburos que llevan a la formación de polucionantes secundarios, incluyendo partículas de aerosoles y O_3 troposférico, se han incrementado sustancialmente en respuesta a las actividades humanas. Como resultado, los ciclos biogeoquímicos se han visto perturbados significativamente. Interacciones no lineales entre el clima y los sistemas biogeoquímicos pueden ampliar o atenuar las perturbaciones producidas por actividades humanas"*. La concentración de CO_2 se ha incrementado en 100 ppm desde la revolución industrial, llegando las emisiones de este gas a 7.2 GtC/año (gigatoneladas de Carbono por año) que se acerca al 1% de su cantidad total en la atmósfera (750 GtC).

En esta presentación destacaremos las bases teóricas para explicar las conexiones y correlaciones entre los incrementos de las concentraciones de gases de gases de efecto invernadero (que son del orden del 35 o 40% en los últimos 50 años) y el incremento del *calentamiento global* debido a un aumento de la temperatura superficial del orden de 0.6-0.8 K. Hablaremos de *calentamiento global* y del posible *cambio climático*, pero no sobre el *cambio global*. Este último concepto está ligado no sólo al clima sino al uso ineficiente del suelo y sus prácticas, a las fuentes de energía, etc. y en general al operativo de los sistemas socioeconómicos de la humanidad. La preocupación sobre el *cambio climático* está basada en una serie de hechos bien establecidos (cambios químicos, calentamiento global) así como en las previsiones derivadas de la extrapolación de las tendencias observadas o en la aplicación de modelos. Sin embargo estas previsiones se basan en fundamentos científicos insuficientemente conocidos. En concreto *los modelos del clima* tienen que ser refinados para poder describir un sistema tan complejo, que es uno de los sistemas más caóticos conocidos. Incluso con una representación perfecta del estado presente del clima, no conocemos cómo evolucionará, debido a efectos no lineales, la acumulación de más gases.

Esta presentación se organiza de la siguiente manera. Después de las descripciones del *balance radiativo* de la Tierra (sección 2) y de la estructura y composición de la Atmósfera (sección 3), examinaremos el origen espectroscópico molecular del efecto invernadero y definiremos el *forzamiento radiativo* de cada gas, así como el *calentamiento potencial global* (sección 4). En la siguiente sección (sección 5) describimos la complejidad del sistema climático, destacando el papel de los océanos, y resaltando las interacciones entre el *forzamiento radiativo* y las *retroalimentaciones* de algunas variables físicas (nubes, gradiente térmico, albedo, etc.). En la sección 6 haremos una introducción al problema de los modelos climáticos y su validación frente a previsiones de posibles cambios climáticos. Finalmente terminaremos con un breve resumen de los hechos establecidos y de las predicciones más razonables sobre la evolución del clima.

2. BALANCE ENERGÉTICO DE LA TIERRA Y TRANSFERENCIA RADIATIVA. ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA RADIATIVA (1, 2, 5, 6)

La temperatura superficial media de la Tierra viene determinada por el balance entre la energía proveniente del Sol, principalmente a longitudes de onda de la luz visible y ultravioleta, y la energía infrarroja emitida por la superficie terrestre y la atmósfera. Ambas están modificadas por procesos ópticos y termodinámicos en la atmósfera, que incluyen, como agentes, los gases, los aerosoles y en particular al agua en sus tres fases.

La densidad de energía radiante en función de la longitud de onda λ y de la temperatura T viene dada por la *ley de Planck*

$$B(\lambda,T)=2hc^2/\lambda^5\left\{\exp(hc/\lambda kT)-1\right\}$$

y el poder emisivo total $F(T)$ es la integral sobre las longitudes de onda

$$F(T)=\int B(\lambda,T)d\lambda=\sigma T^4$$

donde $\sigma=5.670\cdot10^{-8}\,Jm^{-2}K^{-4}s^{-1}$, es la constante de Stefan-Boltzmann y la dependencia con la cuarta potencia de T se conoce como *ley de Stefan-Boltzmann*. La temperatura efectiva (cuerpo negro

equivalente) de la superficie del Sol, T_s es $\sim$6000 K, su radio $R_s \sim 0.7$ millones de Km y la distancia a la Tierra R_{ST} de 150 millones de Km. Aplicando la *ley de Stefan-Boltzmann*, la radiación total emitida por el Sol, E_s, será

$$E_s = 4\pi R_s^2 \cdot \sigma T_s^4$$

y el flujo de radiación solar F_s a la distancia R_{ST}, conocido como constante solar, viene dado por

$$F_s = E_s / 4\pi R_{ST}^2 = \sigma T_s^4 \left(R_s / R_{ST}\right)^2 = 1368\, Wm^{-2}$$

La fracción real de la constante solar recibida por metro cuadrado es $F_s/4$, dado que la superficie de la Tierra es cuatro veces su sección eficaz. Para que la Tierra esté en equilibrio energético se requiere que la energía emitida por la Tierra E_T, dada por $4\pi R_T^2 \cdot \sigma T_T^4$, donde R_T es el radio terrestre y T_T la temperatura efectiva (cuerpo negro equivalente) de la Tierra, sea igual a la recibida del Sol, menos la reflejada A, conocida como Albedo ($A \sim 0.3$), es decir

$$4\pi R_T^2 \cdot \sigma T_T^4 = (1-A) \cdot F_S \cdot \pi R_T^2$$

En consecuencia, la energía solar absorbida por la Tierra por unidad de área será

$$\sigma T_T^4 = F_S (1-A)/4$$

donde puede determinarse la temperatura de la Tierra como cuerpo negro

$$T_T = \left[F_S (1-A)/4\sigma \right]^{1/4} = 255\ K$$

Esta temperatura es muy inferior a la temperatura media de la superficie de 288 K, lo cual es debido a que la atmósfera actúa como una manta, provocando un efecto invernadero natural. La energía proveniente del Sol consiste principalmente en fotones de luz visible y ultravioleta (V y UV) a los que la atmósfera es casi transparente (de ahí la importancia de la capa de ozono como protectora de los seres vivos). Sin embargo, a las longitudes de onda de emisión de la Tierra, que caen en la zona infrarroja del espectro, muchos de los constituyentes menores de la atmósfera (CO_2, H_2O, CH_4, N_2O, O_3, CFCs) absorben fuertemente en sus bandas de vibración-rotación, con lo cual la atmósfera es un absorbente más efectivo de la energía que sale que de la que entra, produciendo un calentamiento neto para la Tierra de $\sim$33 K.

Los cuerpos reales no son perfectos emisores ni absorbentes, es decir la emisividad ε será menor que la unidad, con lo que la energía emitida $R(\lambda,T)$ será

$$R(\lambda,T) = \varepsilon B(\lambda,T)$$

Un modelo muy simple de efecto invernadero, basado en el balance de energía, consiste en suponer la atmósfera sin estructura, es decir, como una capa isoterma a la temperatura T_T, por encima de la superficie terrestre de temperatura T_0. El balance total de energía del sistema Tierra+Atmósfera será

$$F_s(1-A)/4 = (1-\varepsilon)\sigma T_0^4 + \varepsilon \sigma T_T^4$$

mientras que el balance de la capa atmosférica será

$$\varepsilon \sigma T_0^4 = 2\varepsilon \sigma T_T^4$$

de donde la temperatura de la superficie sería $T_0 = 2^{1/4} T_T = 303\ K$, valor por encima del real 288 K. Tomando el valor experimental de T_0 podemos calcular la emisividad ε en la ecuación anterior, dado que

$$T_0 = \left[F_S (1-A) / \left(4\sigma (1-\varepsilon/2)\right) \right]^{1/4}$$

lo que corresponde a $\varepsilon = 0.77$, significando que la atmósfera absorbe el 77% de la radiación terrestre. El incremento de los gases de efecto invernadero hará incrementar el valor de ε conduciendo a un incremento de T_0. Este modelo puede complicarse añadiendo capas atmosféricas sucesivas a distintas temperaturas, lo que conduce a un *perfil de temperaturas* con la altura que no coincide con el experimental dado que el perfil de equilibrio radiativo es inestable frente a la convección (superadiabática) como indicaremos en la próxima sección. Si el aire fuera tan frío, por ejemplo a 5 Km de altitud como predice el equilibrio radiativo, bajaría y sería remplazado por aire más caliente desde abajo. Por encima de 11 Km, en la Estratosfera, la diferencia de temperatura se hace pequeña porque la Atmósfera no es ópticamente espesa y la radiación es más eficiente que la convección para transferir energía entre capas.

El Sol libera energía a la Tierra como radiación ultravioleta, visible e infrarroja próxima, y la Tierra mantiene el balance de energía reemitiendo una cantidad igual de energía como radiación infrarroja térmica de onda larga. Esta radiación es crucial para la transferencia de energía en el sistema climático y consiguientemente se necesita una teoría más detallada que

la descrita para entender lo que le ocurre a aproximadamente el 70% del flujo solar que llega a la Tierra y que es absorbido en la Atmósfera a las diferentes alturas, pero principalmente en la superficie. Esta energía se mueve entre las diferentes capas atmosféricas por transferencia radiativa hasta encontrar su camino hacia fuera del espacio. La radiación y los movimientos atmosféricos transfieren la energía dentro del sistema climático, con un predominio de procesos radiativos en la Estratosfera y de procesos dinámicos en la Troposfera.

La ecuación de transferencia radiativa (1)

Considerando la radiancia monocromática R(λ) a una longitud de onda infrarroja que atraviesa una capa, ésta absorberá cierta radiación incidente, pero a la vez aumentará la intensidad del haz al emitir a su temperatura según la fórmula de Planck. El cambio neto de radiancia al cruzar la capa será

$$dR(\lambda) = -R(\lambda)k\rho dz + B(\lambda,T)k\rho dz$$

donde el primer término de la derecha usa la ley Lambert-Beer de absorción (absorción proporcional a ρdz), siendo k una constante de proporcionalidad, y el segundo término está basado en la función del cuerpo negro de Planck B(λ,T) como función fuente y también en la ley de Kirchhooff (la absorbancia es igual a la emitancia a cada λ para todos los cuerpos negros o no), lo que nos dice que la emitancia y la absorbancia son idénticas. R, k y B son independientes de la frecuencia, y, en la Atmósfera, ρ y T son funciones de la altitud z. Definiendo dΘ=kρdz, donde Θ es el espesor óptico (absorbancia o profundidad óptica) se obtiene la ecuación de Schwartzchild

$$dR/d\Theta = R - B$$

Por integración desde el tope de la Atmósfera (z=∞, Θ=0) al suelo (z=0,Θ=∞) y definiendo la transmitancia como $\Im=\exp(-\Theta)$, la *ecuación de transferencia radiativa monocromática* será

$$R_\infty(\lambda) = \int_0^1 B d\Im = \int_0^\infty B\left(d\Im(z)/dz\right)dz + e_0 B_0 \Im_0$$

donde el primer término representa la radiancia desde la Atmósfera y el segundo la emisión desde la superficie con emitancia e_0 a la temperatura T_0, siendo $B_0 = B(T_0)$ y $\Im_0$ la transmitancia de toda la columna atmosférica.

Necesitamos ahora integrar sobre todas la longitudes de onda con el fin de obtener la energía total transferida, pero no hay un método analítico, dado que la opacidad de la Atmósfera varía rápidamente con la longitud de onda debido a las varias bandas de absorción. Los esquemas de integración numérica suministran resultados para las siguientes magnitudes de interés:

a) El *flujo F de la energía total por segundo* que cruza la unidad de área, que es la radiancia integrada sobre todas las longitudes de onda y sobre todos los ángulos sólidos en un hemisferio.

b) La *velocidad total de enfriamiento* de la Tierra, cuando integramos hasta el tope de la atmósfera.

c) El *perfil vertical de la temperatura*, correspondiente al equilibrio radiativo a cada nivel.

Las dos principales áreas de interés en la teoría de transferencia radiativa son la comprensión del *mecanismo de la transferencia de energía dentro de la atmósfera* y el uso de las *medidas de radiación* para determinar las variables climáticas desde el espacio (mediante satélites). *El perfil de temperatura* se puede evaluar, despreciando todos los movimientos incluida la convección, igualando el calentamiento neto del aire ($\rho c_p \partial T/\partial t$) con el flujo divergente en cada capa ($\partial F/\partial z$), es decir

$$\partial T/\partial t = -\left(\partial F/\partial z\right)/\left(\rho c_p\right)$$

donde, en el caso del equilibrio radiativo, el perfil de temperatura es cero a cada nivel.

El próximo paso será resolver la *ecuación de transferencia radiativa total* para el flujo *F*, con el fin de obtener el perfil real de temperatura como se dijo antes. En vez de hacer esto, se puede usar la *aproximación* llamada *gris*, que evita la integración sobre las longitudes de onda, haciendo la suposición de que el coeficiente de absorción a cada nivel se pueda remplazar por un único valor medio efectivo, que sea además el mismo para todas las longitudes de onda. Esta es una aproximación válida cuando el coeficiente de absorción medio es suficientemente

grande, puesto que cada capa atmosférica se comporta como un cuerpo negro, suministrando muy buenos resultados en el perfil de temperaturas en un tratamiento de multicapas, como mencionamos antes.

La *medida desde el espacio de variables climáticas* mediante sensibilidad remota, se basa también en la selección de varios intervalos espectrales de diferente opacidad en los cuales medir la radiancia. Por ejemplo, un radiómetro sensible a la temperatura mide la intensidad de emisión térmica de un objeto en un conjunto de bandas espectrales estrechas, y esto se convierte en temperatura, asignando una función de Planck para la emisión de cuerpo negro como función fuente en la ecuación de transferencia radiativa. Los diferentes canales de longitud de onda se posicionan en una banda de absorción (del CO_2 por ejemplo) de modo que la radiación (en cada canal) detectada en el tope de la atmósfera por una satélite corresponde a la emisión desde capas atmosféricas progresivamente más altas. Estas emisiones se pueden usar para extraer el *perfil de temperatura vertical* usando una única función de ponderación $\partial\Im/\partial z$, que va desde el suelo hasta la Estratopausa. Resolver el perfil de temperaturas para diferentes funciones de ponderación es un problema difícil (llamado *problema inverso* y su solución se conoce como *recuperación*) que se puede resolver numéricamente por técnicas de iteración, tales como los llamados métodos de relajación.

3. ESTRUCTURA, COMPOSICIÓN Y ALTERACIÓN DE LOS CICLOS CATALÍTICOS EN LA ATMÓSFERA (4, 5, 6, 7, 8, 9)

Una fracción sustancial de la energía solar alcanza el suelo donde es absorbida. La baja atmósfera (Troposfera) se calienta desde abajo y se vuelve convectivamente inestable. Se producen, por tanto, movimientos de masa, acompañados de transferencia radiativa que llevan la energía hacia arriba, hasta alcanzar un nivel donde la atmósfera tiene un *espesor óptico* (*profundidad óptica* o absorbancia) lo bastante pequeño como para se produzca un enfriamiento radiativo al espacio en la zona del IR. En este nivel, llamado *Tropopausa*, la convección cesa y la temperatura tiende a hacerse constante con la altura. La *tropopausa* ocurre entre 11 y 18 Km, dependiendo de la latitud y de la estación, y significa un cambio brusco en el perfil de temperaturas.

El gradiente de temperaturas en la Troposfera puede calcularse a partir del equilibrio hidrostático para la presión ($dp = -\rho g dh$) y de la aproximación adiabática para la evolución de una porción de aire, de masa m, considerada como gas ideal ($C_p dT - Vdp = 0$) lo que conduce para el *gradiente térmico* a la relación

$$dT/dz = -\rho/\left(C_p/m\right) = -\rho/c_p$$

donde c_p es al calor específico en $J\,Kg^{-1}K^{-1}$. Este gradiente llamado *razón de intervalo* es constante y dado que c_p es $\sim 1000\,JKg^{-1}K^{-1}$, su valor es aproximadamente $10\,K\,Km^{-1}$ para el aire seco y en aire húmedo viene a ser del orden de $6.5\,K\,Km^{-1}$. La *razón de intervalo adiabático húmedo* Γ_{sat} a la presión saturada de vapor de agua viene dada por la fórmula

$$\Gamma_{sat} = \Gamma\left(1 + Lp_w/pRT\right)/\left[1 + \left(L^2 p_w/C_p pRT^2\right)\right]$$

donde L es calor latente del agua y p_w es la presión de vapor de agua.

Por encima de la tropopausa, donde no hay convección, el gradiente térmico tiende a cero, dado que cada capa es calentada por radiación de la atmósfera inferior y se enfría irradiando al espacio exterior a la misma temperatura. Esta región se llama Estratosfera debido a que está estratificada en capas que no son convectivamente inestables. La temperatura de la Estratosfera, T_x, se puede estimar suponiendo que es una sola capa en equilibrio radiativo con la temperatura de la Tierra, T_T, es decir

$$\varepsilon\sigma T_T^4 = 2\varepsilon\sigma T_x^4$$

con lo que $T_x = T_T/2^{1/4} = 215\,K$, que es un valor realista para la tropopausa. En la práctica sabemos que la temperatura de la Estratosfera aumenta con la altura, debido a la absorción de luz UV por la capa de Ozono, hasta alcanzar un máximo de 270 K a 50 Km (Estratopausa). Por encima, la temperatura disminuye de nuevo hasta 190 K a 85 Km (Mesopausa) antes de aumentar otra vez debido a la ionización y disociación de moléculas por rayos UV (Termosfera).

Las nubes son componentes básicos de la atmósfera real. La condensación de agua tiene lugar cuando su presión de vapor alcanza la presión de vapor de satura-

ción a cualquier temperatura (formación del rocío, formación de nubes). En la formación y crecimiento de gotas de nubes, la presión de vapor de saturación es la de la superficie de una gota más o menos esférica, es decir dicha presión depende de la curvatura de la gota y de las impurezas (por ejemplo, aerosoles) dentro de la misma. La razón de saturación *St* viene dada por la fórmula de Kelvin de la presión de vapor $p_v(r)$ sobre una superficie convexa de radio r

$$St = p_v(r)/p_v(\infty) = \exp(a/r)$$

donde $a = 2\sigma M/\rho RT$ siendo σ la tensión superficial, M el peso molecular y ρ la densidad del líquido. Esta fórmula es válida para la nucleación homogénea, pero la presencia de partículas pequeñas solubles (partículas higroscópicas tales como aerosoles de sales cristalinas) rebaja la presión de saturación según la ley de Raoult. El resultado es una función llamada *curva de Kohler* (Kohler 1936)

$$St(r) = 1 + a/r - b/r^3$$

donde b es proporcional al número de moléculas del soluto. *La curva de Kohler* presenta un máximo a valores críticos de *St* y r, por encima de los cuales la gota crecerá y por debajo disminuirá en un aire saturado (aunque no sobresaturado).

La mayoría de los procesos descritos están relacionados con la circulación de la Atmósfera, que transporta calor, momento, nubes, agua, ozono y contaminación por el globo. De particular importancia en el balance de energía global, es la transferencia de energía hacia los polos, para equilibrar el decrecimiento del imput solar con la latitud. Aproximadamente la mitad de esta transferencia, que alcanza varios petawatios ($1\text{Ptw} = 10^{15}$ watios) la realiza la Atmósfera y el resto los océanos. La circulación oceánica está acoplada a la atmosférica por transferencia de momento y de calor entre los vientos superficiales y la superficie del agua. Se asume que la circulación atmosférica consiste primordialmente en elevar el aire en la región caliente (ecuador), descenderlo cuando el enfriamiento supera al calentamiento (región polar) y en cerrar la circulación entre ambas, un patrón conocido como *bucle de Hardley*. Pero en general este bucle no es estable, debido al efecto Coriolis de rotación, que añade un componente paralelo al Ecuador al flujo del bucle de Hardley, es decir, introduce un flujo este-oeste al flujo norte-sur. En el caso particular de la rotación terrestre se originan tres bucles de circulación en cada hemisferio: Hardley, Ferrel y Polar.

La composición actual de gases en la atmósfera implica una serie de equilibrios dinámicos, químicos y radiativos en las diferentes zonas de la misma y con la Hidrosfera, Criosfera, Biosfera y corteza terrestre. A nivel global se estudian los *ciclos biogeoquímicos* y en el caso específico de la Atmósfera se habla de *ciclos catalíticos* naturales (de Chapman, Nicolet, HO_x, etc.) y modificados, y de los provocados por la acción humana (ciclos de NO_x, ClO_x, etc.) en la Troposfera y Estratosfera, en los cuales juegan un papel importante los radicales libres (HO_x, Cl, ClO_x, etc.). Antes de pasar a describir las posibles alteraciones de estos ciclos catalíticos por la acción humana, conviene recordar brevemente la importancia y significado de los mismos.

La composición de la atmósfera en el aire seco es bien conocida, siendo la cantidad de agua variable entre el 1 y el 4%. Además las concentraciones de radicales libres están por debajo de 10^{-12}, aunque su importancia en la química atmosférica es determinante como vamos a ver, lo cual es una manifestación de la Fotoquímica iniciada por la luz solar. El N_2 es estable frente a la radiación V y UV próxima, no así el O_2 que presenta las bandas de Schumann-Runge entre 0.1 y 0.3 μm y se fotodisocia en la Estratosfera para dar luego Ozono

$$O_2 + hv(\lambda < 0.24\mu m) \rightarrow (J_1) \rightarrow O + O$$
$$2\left[O + O_2 + M\right] \rightarrow (k_2) \rightarrow O_3 + M$$

con un balance neto: $3\ O_2 \rightarrow 2\ O_3$ y donde J_1, constante de fotólisis, viene dada por la expresión

$$J_1(s^{-1}) = \int Q(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot I_s(\lambda, \theta, z)\, d\lambda$$

con Q rendimiento cuántico, σ la sección eficaz e I_s la intensidad de flujo solar, función de la longitud de onda λ, de la latitud θ y de la altura z. La importancia del O_3 como escudo estratosférico (donde se localiza el 90% del total) frente a los rayos UV y, en la Troposfera (con el 10% restante) como contaminante en atmósferas urbanas con papel, además, de gas de efecto invernadero, es bien conocida.

En el *control de la concentración de O_3 estratosférico* actúan una serie de ciclos catalíticos naturales:

a. *Ciclo del O impar* (*ciclo de Chapman*, 1930)

$$O_3 + h\nu\left(0.24 < \lambda < 0.30\mu m\right) \rightarrow \left(J_3\right) \rightarrow O_2 + O$$
$$O + O_3 \rightarrow \left(k_4\right) \rightarrow 2O_2$$

con balance neto: 2 $O_3 \rightarrow 3\ O_2$. Aplicando la aproximación de estado estacionario a las especies de Oxígeno impar (O, O_3) se obtiene

$$d\left[O\right]/dt = 2J_1\left[O_2\right] + J_3\left[O_3\right] - \left[O\right]\left\{k_2\left[O_2\right]\left[M\right] + k_4\left[O_3\right]\right\} = 0$$
$$d\left[O_3\right]/dt = k_2\left[O\right]\left[O_2\right]\left[M\right] - J_3\left[O_3\right] - k_4\left[O_3\right]\left[O\right] = 0$$

con lo cual las concentraciones estacionarias de ambos serán

$$\left[O\right]_{ss} = J_3\left[O_3\right]/k_2\left[O_2\right]\left[M\right] = 10^{7.4}\ \text{átomo cm}^{-3}$$
$$\left[O_3\right]_{ss} = \left[O_2\right]\left\{J_1k_2\left[M\right]/J_3k_4\right\}^{1/2} = 10^{12.8}\ \text{moléculas cm}^{-3},$$

valor, este último, por encima del experimental, lo que indica que existen otros mecanismos de control de la concentración de ozono.

b. Segundo ciclo catalítico natural, conocido como *ciclo de los radicales HO_x* (H, HO, HO_2) o *ciclo de Bates y Nicolet* (1950) que actúa para controlar la concentración de O_3, reduciéndola en un 15 %. La producción de HO en la Estratosfera se origina por reacción del Oxígeno atómico excitado O (^{1}D) con H_2O y CH_4, el cual a continuación ataca al Ozono

$$O_3 + OH \rightarrow \left(k_5\right) \rightarrow O_2 + HO_2$$
$$HO_2 + O \rightarrow \left(k_6\right) \rightarrow OH + O_2$$

con un balance neto conocido: $O + O_3 \rightarrow 2\ O_2$. El radical OH posee una importancia extrema y se considera el mayor agente limpiador de la atmósfera, dada su reactividad.

c. Un tercer ciclo catalítico natural es el *ciclo del NO_x* (NO, NO_2) o *ciclo de Crutzen* (1970), aunque su importancia para la Estratosfera fue indicada por Johnston (1973) al advertir sobre el peligro del transporte supersónico por encima de la tropopausa. La fuente principal de radicales es el óxido nitroso N_2O al reaccionar con el Oxígeno atómico O (^{1}D)

$$O\left(^1D\right) + N_2O \rightarrow 2NO$$

originándose el siguiente ciclo destructivo del ozono

$$O_3 + NO \rightarrow \left(k_7\right) \rightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + O \rightarrow \left(k_8\right) \rightarrow NO + O_2$$

de balance neto: $O + O_3 \rightarrow 2\ O_2$ y con $k_8 = 9.1 \cdot 10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}. La aproximación de estado estacionario para todas las especies impares (O, O_3) y radicales (NO, NO_2) conduce a

$$\left[O_3\right]_{ss} = J_1k_2\left[O_2\right]^2\left[M\right]/J_3k_8\left[NO_2\right]$$

que da un valor más acorde con el experimental.

Las perturbaciones de la concentración de ozono estratosférico pueden ser naturales (actividad solar, vulcanismo) o de origen antropogénico: Combustión y transporte (CO_2, NO_x), fertilizantes (N_2O, BrO_x), refrigeradores (CFCs), etc., de los cuales los más dañinos para la capa de ozono son los CFCs (freones) cuya efectividad probada (agujero creciente de la capa de Ozono en la Antártica) llevó a planificar su reducción (Protocolo de Montreal, 1987) y a la prohibición de su uso a partir de 1995 (enmienda de Copenhagen, 1992). Los freones son muy estables y alcanzan la estratosfera antes de fotolizarse dando Cl atómico

$$\text{CFCs} + \text{h}\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{R}$$

el cual provoca la aparición del radical ClO por varios caminos

$$\begin{array}{ccccc} & +CH_4 \rightarrow & & +O_3 \rightarrow & \\ \mathbf{HCl} & & \mathbf{Cl} & & \mathbf{ClO} \\ & +OH \rightarrow & & +O,\ NO \rightarrow & \end{array}$$

con lo que se inicia el *ciclo catalítico del ClO_x* sobre el Ozono

$$Cl + O_3 \rightarrow \left(k_9\right) \rightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \rightarrow \left(k_{10}\right) \rightarrow Cl + O_2$$

que es más eficiente en la destrucción del ozono que el *ciclo del NO_x*.

La acción concreta de los radicales ClO_x en el frío vórtice polar austral hace aparecer una nueva química heterogénea en las nubes estratosféricas polares, con reacciones en la superficie de los microcristales de las mismas (teoría de Solomon y otros, 1986). Estos microcristales están compuestos de hielo, HCl(s) y $ClONO_2$(s), actuando estos dos últimos compuestos

sólidos como depósitos de Cl atómico, que reaccionan liberando gases Cl_2(g) y HOCl(g) de la forma

$$HCl(s)+ClONO_2(s)\rightarrow HNO_3(g)+Cl_2(g)$$
$$H_2O(s)+ClONO_2(s)\rightarrow HNO_3(g)+HOCl(g)$$

Estos gases se activan por la luz solar en la primavera austral liberando Cloro atómico que actúa en el siguiente ciclo catalítico

$$2\left(Cl+O_3\rightarrow ClO+O_2\right)$$
$$ClO+ClO+M\rightarrow (ClO)_2+M$$
$$(ClO)_2+h\nu\rightarrow Cl+ClOO$$
$$ClOO+M\rightarrow Cl+O_2+M$$

con balance neto consabido: $2\ O_3+h\nu\rightarrow 3\ O_2$, destructor de Ozono. Este proceso ha originado pérdidas considerables de Ozono estratósferico, cuya recuperación, incluso tras la eliminación del los CFCs, llevará varias décadas, si bien, en conjunto, la situación actual puede considerarse como una historia de éxito a nivel mundial.

Otro tema estudiado desde hace muchos años ha sido el de la *contaminación en atmósferas urbanas*, causado principalmente por el transporte (liberación de NO_x y otros compuestos orgánicos volátiles VOC), lo que determina la aparición del smog fotoquímico, uno de cuyos efectos en atmósferas oxidantes es el aumento de la concentración de O_3 en las mismas y por ende en la Troposfera. La complejidad del tema excede un tratamiento breve, pero su importancia en la salud humana y en el mundo vegetal (lluvia ácida, etc.) y animal es inmensa.

Aproximadamente un tercio de la energía solar que llega a la Tierra se refleja directamente al espacio. Las restantes dos terceras partes son absorbidas por la superficie y, en menor extensión, por la Atmósfera. Para balancear la energía entrante absorbida, la Tierra tiene, en promedio, que irradiar a longitudes de onda más largas, fundamentalmente en la parte IR del espectro. Mucha de esta radiación térmica emitida por el suelo y los océanos es absorbida, como veremos en la siguiente sección, por las moléculas poliatómicas de los componentes gaseosos secundarios de la Atmósfera, y por las nubes y aerosoles, y finalmente es irradiada de nuevo a la Tierra. Esto constituye *el efecto invernadero natural*. Los constituyentes primarios de la Atmósfera (N_2, O_2 y Ar) no son gases de efecto invernadero. Estos tres y otros átomos (O, etc.) absorben a $\lambda<0.1\mu$m en la Ionosfera rarificada. El N_2 es muy estable frente a la luz visible y ultravioleta (UV), pero el O_2 se rompe con luz UV en la región 0.1-0.2 μm (bandas Schumann-Runge del O_2) produciendo ozono en la Estratosfera. El CO_2 y el vapor de agua absorben muy fuertemente a longitudes de onda por encima y por debajo de la *longitud de Wien* (λ=2879/T μm$\sim$10 μm) dejando una amplia región que puede ser cubierta muy eficientemente por el resto de los gases de efecto invernadero, dado que algunos de ellos poseen potenciales de calentamiento superiores a los del CO_2. Todos estos gases bloquean literalmente, excepto para una zona llamada ventana electromagnética, la salida de fotones infrarrojos desde la Tierra al exterior, produciendo el calentamiento atmosférico (ver **Figura 1**).

E. Mariotte descubrió en 1681 que aunque la luz y el calor solares pasan a través del vidrio y otros materiales transparentes, sin embargo el calor procedente de otras fuentes no lo hace. La capacidad de generar un calentamiento artificial de la superficie de la Tierra fue probada mediante experimentos sencillos de efecto invernadero por H. B. Saussure en la década de 1760, usando un heliotermómetro, y demostrando así que el mismo aire puede atrapar radiación térmica. En 1824, J. Fourier ("Remarques generals sur les temperatures du globe terrestre et des spaces palnetaires" en Annales de Chimie et de Physique) argumentó "que la temperatura de la Tierra puede aumentar por interposición de la Atmósfera, porque el calor en estado de luz encuentra menos resistencia para penetrar el aire que en pasar a través de él cuando se convierte en calor no luminoso". En 1859, J.Tyndall identificó, mediante experimentos de laboratorio, la absorción de radiación térmica por moléculas complejas (en contraposición al N_2 y O_2). En 1895, S. Arrhenius hizo una predicción climática basándose en gases de efecto invernadero, sugiriendo que un aumento o disminución del 40% de la abundancia atmosférica de CO_2 puede desencadenar retrocesos o avances de los glaciares. Cien años después se ha descubierto que la concentración de CO_2 varía de los períodos glaciares a los interglaciares, pero que los cambios climáticos preceden a las variaciones de CO_2. El problema hoy día es distinto debido al hecho que el incremento de CO_2 es de origen antropogénico y altera

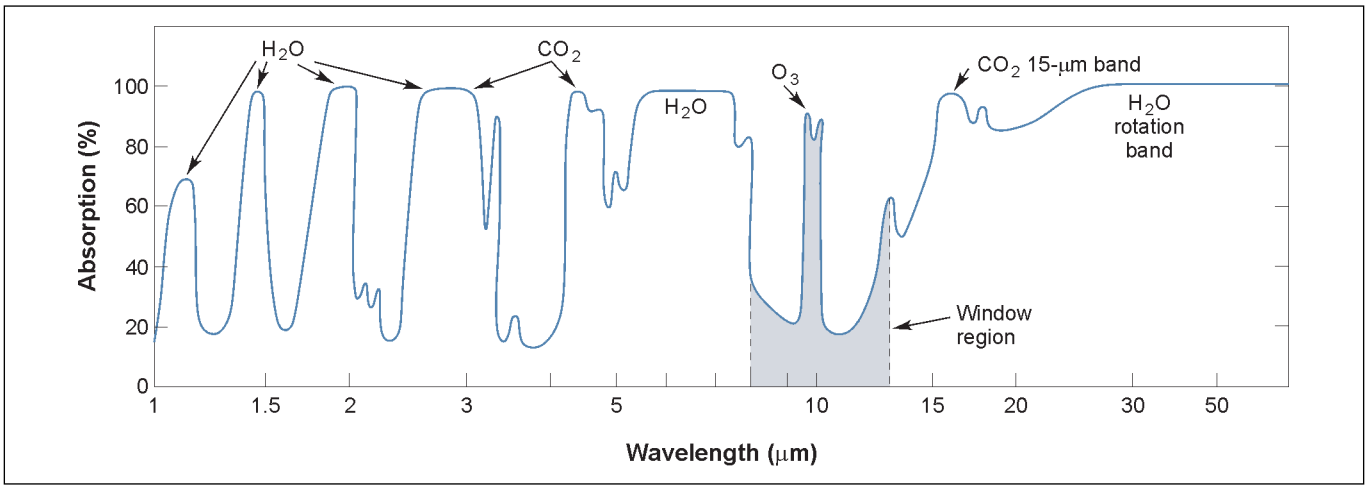

Figura 1. Ventana atmosférica entre las bandas de absorción del CO_2 y del H_2O. (Tomado de ref.6. Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall Inc.)

el equilibrio natural del CO_2 en la Atmósfera y en los Océanos.

4. GASES DE EFECTO INVERNADERO: FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN Y SATURACIÓN DE BANDAS (8, 9, 10, 11, 12)

Se llaman gases de efecto invernadero a aquellos que absorben radiación en la región infrarroja (IR) del espectro. Los dos gases más abundantes en la Atmósfera, nitrógeno (comprende el 78% de la atmósfera seca) y oxígeno (21%) no ejercen apenas efecto invernadero. Por el contrario, el efecto invernadero proviene de moléculas que son más complejas y mucho menos abundantes. El vapor de agua es el gas de efecto invernadero más abundante y el dióxido de carbono CO_2 es el segundo, seguido del metano y el ozono, todos ellos medidos en ppm. Otros compuestos medidos en ppb, como el óxido nitroso (N_2O), el monóxido de carbono (CO), el óxido nítrico (NO) y los compuestos halogenados (CCFs, HCCFs) contribuyen también al mismo efecto.

El vapor de agua en la atmósfera está controlado por la temperatura de modo que un incremento de 1 K produce un incremento de aproximadamente un 7% de humedad en la atmósfera, pues, de acuerdo con la ley termodinámica de Clausius-Clapeyron, el vapor de agua presenta una dependencia exponencial con la temperatura, es decir

$$dp/dT = \Delta H_v / RT^2$$

o, en forma exponencial

$$In(p_2/p_1) = \Delta H_v / R\left[1/T_1 - 1/T_2\right]$$

donde ΔH_v es la entalpía de vaporización del agua ($\sim$40 kJ/mol). El vapor de agua y las nubes dan razón del 65 al 85% del efecto invernadero natural comparado con el rango del 9 al 26% del CO_2. Por otro lado, el vapor de agua no es la causa del calentamiento actual, sino sólo un efecto de retroalimentación como mostraremos a continuación, es decir, el incremento de temperatura se debe al incremento de otros gases (emisiones antropogénicas de CO_2, metano, etc.). Las razones principales por las que el vapor de agua no puede ser la causa del cambio climático son: Su corto tiempo de permanencia en la atmósfera (es eliminado por la lluvia) en comparación con el de otros gases y la limitación física básica de su cantidad en la atmósfera (dada por la ley de Clausius-Clepeyron). La adición de grandes cantidades de vapor de agua a la troposfera (a la temperatura actual) tendría poco efecto en las temperaturas globales a tiempos cortos, dada la gran inercia térmica de la Tierra, debida a la enorme cantidad de agua que recubre los dos tercios de la superficie terrestre.

Las medidas de la concentración de CO_2 en Mauna Loa (Hawai, USA) iniciadas en 1953 por C.D. Keeling, constituyen la serie temporal maestra que documenta la composición cambiante de la atmósfera, y en particular del ciclo global del carbono. La

concentración del CO_2 ha crecido desde el valor preindustrial (en el año 1750) entorno a 280 ppm hasta 380 ppm en 2005, es decir, en más de 100 ppm. La cantidad total de CO_2 soltada anualmente a la atmósfera es aproximadamente 7.2 GtC/año (GtC, gigatoneladas de Carbono equivalente) que está muy cerca del 1% del total de Carbono en la atmósfera. El origen de estas emisiones proviene hasta un 75% de la combustión de hidrocarburos (transporte, calefacción y refrigeración) y fabricación de cemento, y el resto (25%) proviene de la deforestación. Bajo condiciones estables, en torno al 55% del CO_2 emitido es retenido por la atmósfera, el 30% es absorbido por los océanos y el 15% por la biosfera. Desde los años 1980 los procesos naturales de toma por los océanos y la biosfera terrestre han eliminado en torno al 50% de las emisiones antropogénicas. Estos procesos de eliminación, por otra parte, vienen influenciados por la concentración de CO_2 atmosférico y por el cambio de clima.

El ozono se produce y destruye continuamente en la atmósfera por reacciones químicas como hemos indicado. En la troposfera las actividades humanas han incrementado el ozono a través de la producción de gases como monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, que reaccionan químicamente para producir ozono. Dado que su tiempo de permanencia es corto (varias semanas), su destrucción y reacción es variable y está ligada a la concentración de otros contaminantes de las atmósferas urbanas. Hoy día se acepta un incremento del 38% desde la era preindustrial, habiéndose acelerado su producción hasta seis veces desde el año 1960. Por otro lado, los clorofluorocarburos (CFCs) destruyen la capa de ozono de la Estratosfera, causando el agujero de ozono sobre la Antártida.

El metano se ha incrementado como resultado de las actividades humanas relacionadas con la agricultura, ganadería, combustión de biomasa, pérdida del permafrost, el uso del gas natural y la extensión de cultivos. El metano también se produce en procesos naturales que ocurren en campos irrigados. La abundancia del metano es de 1774 ppb, más del doble de su valor preindustrial, y se libera del orden de 400 Tg/año ($1Tg=10^{12}g=10^{6}Tm$). El tiempo de permanencia es de 8.4 años, siendo eliminado principalmente por oxidación en la atmósfera.

El óxido nitroso (N_2O) está producido por actividades humanas, tales como la fertilización y la combustión de hidrocarburos, alcanzando hasta 10 Tg/año, equivalente a la producción por procesos naturales en el suelo y océanos. El tiempo de permanencia es de 114 años antes de ser destruido en la Estratosfera.

Las concentraciones de halocarburos (CFCs, HCFCs) con producciones individuales por encima de 200 Gg/año ($1Gg=10^{3}$ Tm) se han incrementado por la actividad humana, teniendo los procesos naturales una participación pequeña. Entre los principales halocarburos destacan los clorofluorocarburos (p.e. CFC-11 y CFC-12), que se han usado profusamente como agentes refrigerantes y en otros procesos industriales, hasta que se descubrió que su presencia en la atmósfera producía una disminución del ozono estratosférico. Hoy día la concentración de CFCs y HCFCs está disminuyendo como resultado de regulaciones internacionales para proteger la capa de ozono (Protocolo de Montreal 1987), pero debido a sus elevados tiempos de permanencia (45-100 años) su efecto durará muchos años (hasta 2080 no desaparecerá el agujero de ozono antártico), aparte del efecto de los HCFCs (tiempos de permanencia de 1 a 8 años) de uso legal hasta el año 2030.

En general, la eliminación de los gases de efecto invernadero que contienen hidrógeno (CH_4, HCFCs, HSCFCs) se realiza por el radical OH, verdadero agente limpiador de la atmósfera, mientras que los que no lo contienen (N_2O, CFCs, SF_6) son eliminados lentamente por fotólisis en la Estratosfera.

Los aerosoles son pequeñas partículas presentes en la atmósfera en una amplia variedad de tamaños, concentraciones y composición química. Unos aerosoles son emitidos directamente a la atmósfera mientras que otros se forman a partir de compuestos emitidos. Unos son de origen natural, provenientes de volcanes, tormentas de polvo, fuegos de bosques y pastos, pólenes y sprays. Actividades humanas, tales como la quema de combustibles sólidos, y procesos industriales y agrícolas pueden generar aerosoles. Los tipos primarios de aerosoles son: sulfatos (a partir de dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno, que reaccionan con otras especies atmosféricas para producir partículas sólidas —sulfato de amonio— y líquidas

—ácido sulfúrico— en la atmósfera), partículas de sal marina, polvo fino, y partículas de carbón (carbonilla).

Quedan otros agentes, actuando sobre el clima que son principalmente de naturaleza física como la extensión de las nubes, el cambio de albedo, el cambio de razón de intervalo con el contenido del vapor de agua en la troposfera, etc. que vienen afectados por la actividad humana, pero son más complejas de estudiar dado que son más bien *procesos de retroalimentación* que agentes de forzamiento del clima, tal como veremos en la próxima sección.

La explicación química del efecto invernadero proviene de la absorción de radiación IR ($0.7<\lambda<20\mu m$) por las moléculas poliatómicas de gases atmosféricos. El mecanismo molecular es bien conocido. Las energías vibracionales y rotacionales de las moléculas están cuantizadas, de modo que cada molécula tiene un conjunto característico de niveles de energía, separados típicamente por una unidad de número de ondas ($1\,cm^{-1}$) para los niveles rotacionales y por un millar de número de ondas ($1000\ cm^{-1}$) para los niveles vibracionales más altos. La posición y espaciado de estos niveles puede calcularse con precisión en Espectroscopía Molecular. De hecho las vibraciones y rotaciones modifican el momento dipolar molecular μ, en una cantidad $\Delta\mu$, induciendo una interacción con el campo eléctrico **E** de la radiación electromagnética solar de onda continua con frecuencia ω, que actúa por un tiempo T (el inverso de la frecuencia de Rabi $\Omega = \Delta\mu \cdot E/\hbar$) durante el que se produce la absorción o emisión de energía en una cantidad equivalente al desnivel de energía entre los niveles de transición $|i\rangle$ e $|j\rangle$. Usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, la probabilidad.de transición de primer orden y la cantidad de energía transferida son respectivamente

$$P(t) = 1/\hbar^2 \left[\int^T \langle i|\Delta\mu \cdot E|j\rangle \exp(i\omega_{ij} t) \cdot dt \right]^2$$

$$\Delta E_{ij} = \hbar\Omega / \sqrt{P(t)} = \hbar\omega_{ij}$$

donde la última expresión es válida para interacciones débiles en la aproximación de onda rotatoria, es decir se requiere un tiempo largo del orden de nanosegundos (muchos ciclos del campo de onda continua) para que la molécula pase de un nivel a otro. Dado que existen muchos niveles y por tanto muchas probabilidades de transición, la característica espectral de cada molécula la forman una serie de bandas de rotación-vibración. Cada banda corresponde a una única transición vibracional, con una estructura fina dada por docenas de transiciones rotacionales acompañantes, que añaden o substraen a la energía vibracional transferida, produciendo una familia de líneas espaciadas que solapan frecuentemente unas con otras.

La Espectroscopía Molecular permite calcular no solamente los niveles de energía sino las probabilidades de transición entre ellos, es decir la intensidad y anchura de cada línea.

De esta manera el espectro de absorción de cada gas de efecto invernadero es bien conocido. El CO_2 absorbe fuertemente en dos bandas, una localizada en 15 μm y la segunda en 5 μm, mientras que el vapor de agua lo hace en otras dos bandas, localizadas la primera en 6.3 μm y las segunda por encima de 12 μm. En medio de estos dos espectros aparece una *ventana atmósferica* (8-13 μm) donde la emisión IR de la Tierra no es absorbida por la atmósfera y esto da un equilibrio térmico promedio que conduce al efecto invernadero natural. Es, precisamente en torno a esta región, donde el resto de los constituyentes menores absorben: Ozono (banda a 9.6 μm), N_2O (bandas a 7.75, 8.52 y 16.8 μm), y los CFCs (bandas del CF_2Cl_2 a 9 y 11 μm, y $CFCl_3$ a 9 y 12 μm). El aumento de estas especies incrementará el efecto invernadero, como ocurre ya de hecho (ver **Figura 2**).

La acción individual de cada agente sobre el clima se puede calcular aplicando el concepto, ya definido en la Introducción, de *Forzamiento Radiativo*. Puesto que en la parte superior de la atmósfera los flujos de energía radiante deben compensarse, cualquier descompensación producida en el sistema climático (aumento de aerosoles o de concentración de gases de efecto invernadero) debería nivelarse en última instancia mediante el reajuste de la Temperatura terrestre T_0. El *forzamiento radiativo* FR se define como la hipotética variación en el flujo de energía radiante ΔF (Wm^{-2}) en la tropopausa, debido a un agente externo del cambio climático (por ejemplo cambio de la concentración del CO_2 o del imput solar) después de permitir que las temperaturas estratosféricas se reajusten al equilibrio dinámico radiativo. Se pueden definir otros forzamientos radiativos relacionados, tales como el *instantáneo* (sin ajuste estratos-

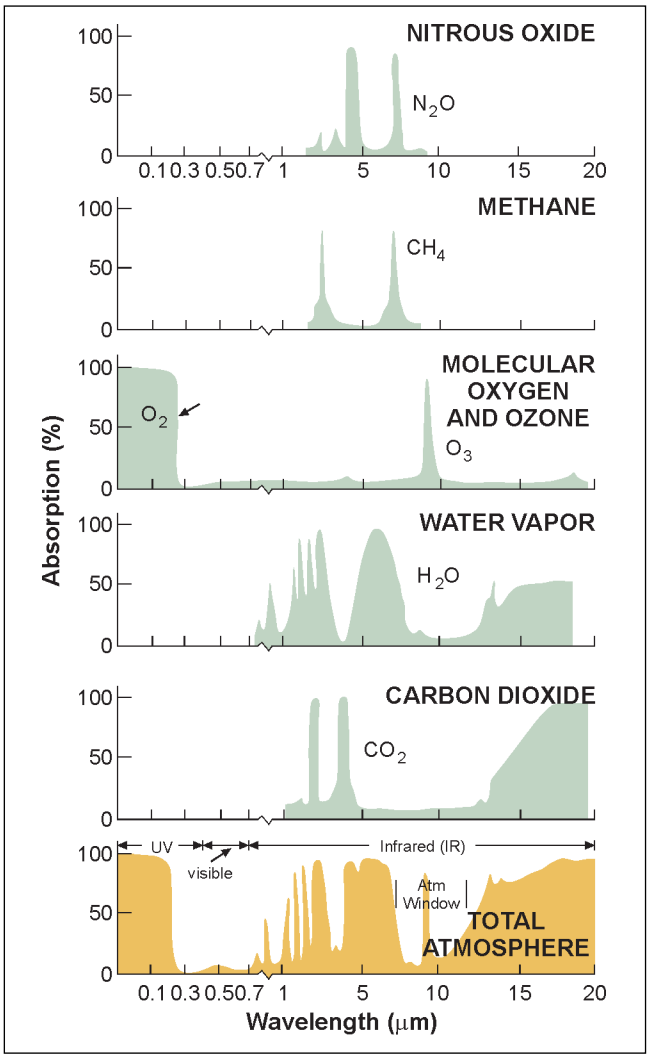

Figura 2. Espectros de absorción de los gases de efecto invernadero: N_2O, CH_4, O_3, H_2O y CO_2. (Tomado de ref. 1)

férico), el de *cambio cero de la temperatura superficial* (con ajuste de la temperatura troposférica), etc. pero son menos prácticos. Para estimar el valor del FR asociado a un agente externo, necesitamos modelos muy detallados del flujo radiativo, que usen tanto la *ecuación de transferencia radiativa* aplicable a cada intervalo estrecho $\Delta\lambda$ centrado en λ (es decir, $R_\infty(\lambda,\Delta\lambda)$) como la función ponderada dependiente de la longitud de onda $(d\Im(z)/dz)$ para cada agente activo, antes de integrar sobre todas las longitudes de onda y ángulos sólidos. En la práctica, es fácil estimar la variación de temperatura superficial relacionada con el forzamiento radiativo global, suponiendo que existe equilibrio entre la radiación emitida y la absorbida por la superficie. De este modo el FR se puede relacionar con la variación de temperatura superficial

$$\Delta F=(\delta F/\delta T_0)\Delta T_0.$$

donde F es, según la ley de Stefan-Boltzmann, la radiación emitida por la superficie terrestre ($\varepsilon\sigma T_0^4$) y consiguientemente

$$\delta F/\delta T_0=4\varepsilon\sigma T_0^3=4F/T_0=(1-A)F_s/T_0=\lambda$$

donde λ es por tanto una cantidad constante, A el albedo y F_s la constante solar. Podemos expresar ahora la variación de la temperatura en superficie ΔT_0 en términos del forzamiento radiativo global

$$\Delta T_0=\lambda^{-1}\Delta F$$

donde λ^{-1} es *el parámetro efectivo de la sensibilidad del clima* en unidades de K/(Wm^{-2}) y posee un valor de $\sim$0.3. Este valor es muy bajo, dado que hemos supuesto un modelo lineal (todos los cambios radiativos van a la variación de temperatura de superficie, de acuerdo con la ley de Stefan-Boltzmann) sin incluir otros procesos (movimientos de masas en la atmósfera y los océanos) y descartando procesos indirectos tales como cambios de albedo, variación de humedad con la temperatura, etc., que participan en los mecanismos de retroalimentación del clima, como mostraremos en la siguiente sección. En realidad, si el único efecto del FR fuera el incremento de la temperatura de superficie, el problema del clima sería muy simple. El hecho de que se tome un valor de 0.6 (en vez de 0.3) subraya la contribución primordial de la ley de Stefan-Boltzmann al forzamiento radiativo. Se pueden definir parámetros de sensibilidad individuales λ_i^{-1} y parámetros r_i relativos al CO_2, $r_i=\lambda_i^{-1}/\lambda_{CO2}^{-1}$ de modo que el forzamiento individual relativo ΔF_i se define como $\Delta F_i=r_i\Delta F$, aunque ahora la suma de forzamientos relativos individuales no es el forzamiento radiativo total, sino que $\Sigma\Delta F_i=\Delta F\cdot(\Sigma r_i)$. Consiguientemente el calentamiento global ΔT_0 se puede definir en términos del parámetro de sensibilidad del CO_2

$$\Delta T_0=(\Sigma\lambda_i^{-1})\Delta F=\lambda_{CO2}^{-1}\Sigma\Delta F_i=\lambda_{CO2}^{-1}\Delta F(\Sigma r_i)=\Sigma r_i\lambda_{CO2}^{-1}\Delta F$$

es decir, la contribución de cada gas es $r_i\lambda_{CO2}^{-1}\Delta F$.

En los Reports del IPPC, *la sensibilidad climática de* equilibrio se refiere al cambio en la temperatura superficial media global anual cuando se dobla la concentración de CO_2 equivalente (en un modelo de circulación general acoplado a un océano de capas mezcladas, la simulación del modelo se realiza hasta

que se alcanza el equilibrio*)*. La *sensibilidad climática efectiva* sortea el requerimiento del equilibrio midiendo la fuerza de las retroalimentaciones del clima a un tiempo concreto y puede variar con la historia del forzamiento y el estado del clima.

Un factor importante en el efecto invernadero es la *saturación de bandas*, es decir el incremento de concentración de cada gas en la atmósfera tiene un efecto fuertemente no lineal en su absorbancia, y es una consecuencia de las estructuras de bandas vibro-rotacionales en el espectro IR de esos gases. Suponiendo una distribución de *bandas al azar* de la intensidad S del espectro f(S) de un gas, $F(S)=(1/\underline{S})\exp(-S/\underline{S})$, donde $\underline{S}$ es la intensidad media de línea, la absorbancia espectral media W (integrada sobre las frecuencias ν y la intensidad S) será

$$W=\int f(S)\int\left[1-\exp\left(-\underline{S}\Phi u\right)\right]dvds=\int \underline{S}\Phi u/(1+S\Phi u)dv$$

donde u es la concentración del agente absorbente en el camino óptico y Φ la forma de la línea. Si suponemos una forma lorentziana $\Phi(v)=\alpha_L/\left[\pi\left(v^2+\alpha_L^2\right)\right]$, siendo α_L la anchura total a la mitad de la altura (FWHM), la absorbancia media A_L por línea lorentziana para un espaciado entre líneas δ será

$$A_L=W/\delta=\underline{S}u/\delta\left(1+\underline{S}u/\pi\alpha_L\right)^{-1/2}$$

Esta absorción depende de dos valores estadísticos, a saber $\underline{S}/\delta$, intensidad media por intervalo y $\underline{S}/\pi\alpha_L$, intensidad media de cada línea y constituye una fórmula útil y precisa. En efecto, cuando la *absorción* es *fuerte*, es decir cuando $\underline{S}u/\pi\alpha_L>1$ se obtiene $A\sim 1/\delta\left(\underline{S}u\pi\alpha_L\right)^{1/2}$ donde la absorción es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración y estamos en el caso no lineal de saturación. Por el contrario, cuando $\underline{S}u/\pi\alpha_L<1$ estamos en el caso de *absorción débil* y $A\sim\underline{S}u/\delta$ es decir la absorción es proporcional a la concentración.

La relativamente alta concentración de CO_2 hace que estemos en el régimen de *absorción fuerte* donde se da una dependencia con la raíz cuadrada de la concentración, es decir, el centro de la banda a 15 µm está saturado y la absorción tiene lugar principalmente en sus alas, de modo que el incremento de concentración no es tan efectivo como cuando la concentración es muy baja (ver **Figura 3**). Por esta razón, además de por la ubicación en el espectro de su frecuencia de absorción, una molécula de CH_4 añadida a la atmósfera es aproximadamente veinte veces más efectiva en el aumento del efecto invernadero que una molécula de CO_2. Generalmente se supone que el CO_2 contribuye al calentamiento con un 60% y el resto de los gases traza, que están en mucha menor cantidad, contribuyen con el 40% restante (el metano ∼15%,NO_X ∼12%, CFCs ∼10%).

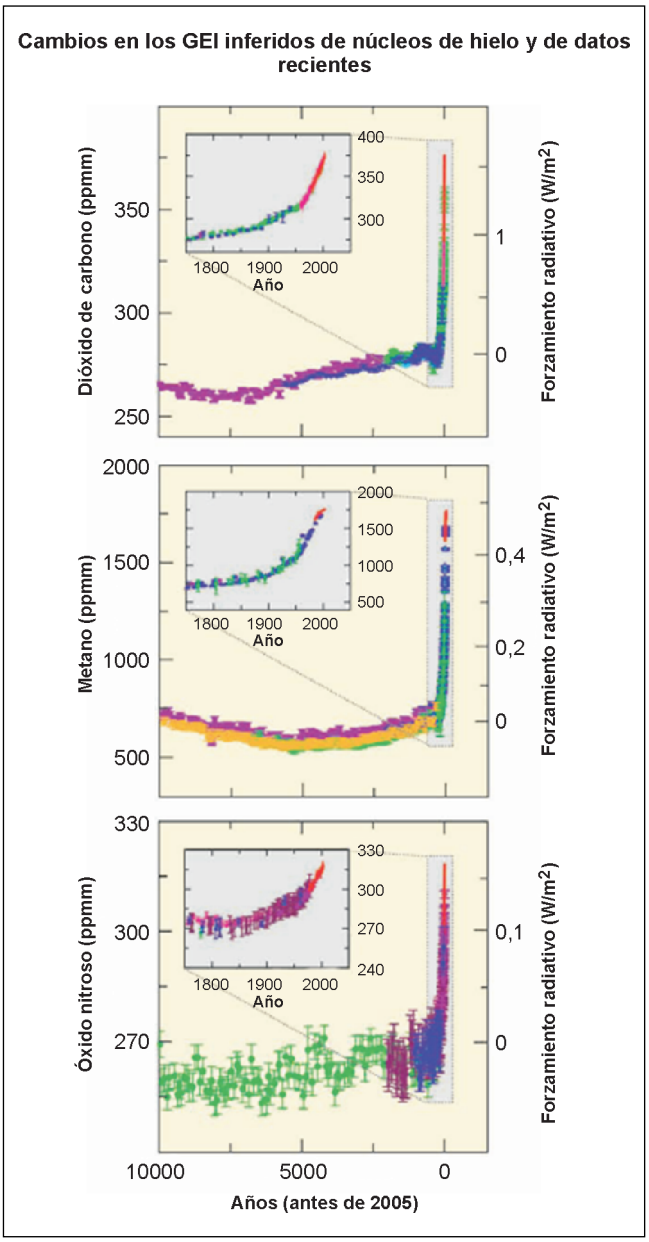

Figura 3. Incremento de concentraciones y forzamientos radiativos de los gases CO_2, CH_4 y N_2O. (Tomado del Informe IPCC 2007, ref. 4)

Teniendo por tanto en cuenta los dos factores anteriores (longitud de onda de absorción y saturación de bandas) se suele definir el *potencial de calentamiento global* de un gas como la razón entre el Forzamiento radiativo por emisión de 1 Kg del gas en cuestión a lo largo de un período de tiempo y el Forzamiento radiativo de 1 Kg del gas de referencia, que suele ser el CO_2. El potencial de calentamiento global de un gas representa el efecto combinado de los diversos tiempos de permanencia de esos gases y de su eficacia relativa (longitudes de onda y saturación) para absorber la radiación térmica IR de la atmósfera. El *Protocolo de Kioto* (1997) está basado en las emisiones realizadas a lo largo de 100 años.

En ésta y en la sección anterior hemos mostrado como la emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero a la atmósfera han alterado los ciclos biogeoquímicos del Carbono (CO_2, CO, CH_4), Oxígeno (O_3, OH, y ciclo del agua a través del vapor de agua), Nitrógeno (NO_X, N_2O), etc, y han provocado un gran incremento del forzamiento radiativo en la atmósfera como resulta evidente de los datos facilitados por el Report del IPPC del año 2007 (ver **Figura 4**).

5. COMPLEJIDAD DEL CLIMA Y MECANISMOS DE RETROALIMENTACIÓN (1, 12, 13)

El *sistema climático* es muy complejo, incluyendo cinco componentes: la atmósfera, la hidrosfera (océanos y aguas continentales), la criosfera, el suelo y la biosfera, así como las interacciones entre ellos. El sistema climático evoluciona en el tiempo bajo la influencia de su propia dinámica interna y de los forzamientos naturales externos tales como las emisiones volcánicas y otras, las variaciones solares (ciclo de manchas solares) y orbitales (ciclos de Milankovitch) y los forzamientos antropogénicos tales como la composición cambiante de la atmósfera y el uso del suelo. Los factores que afectan al cambio climático se clasifican en la práctica en *forzamientos* y *retroalimentaciones.* Un *forzamiento del clima* es un desequilibrio impuesto al clima bien externamente o por actividades humanas, y pueden ser *radiativos (directos* como el CO_2 añadido o *indirectos* como los efectos de aerosoles en la formación de nubes) y *no-radiativos* (la evapotranspiración del suelo irrigado, etc.).

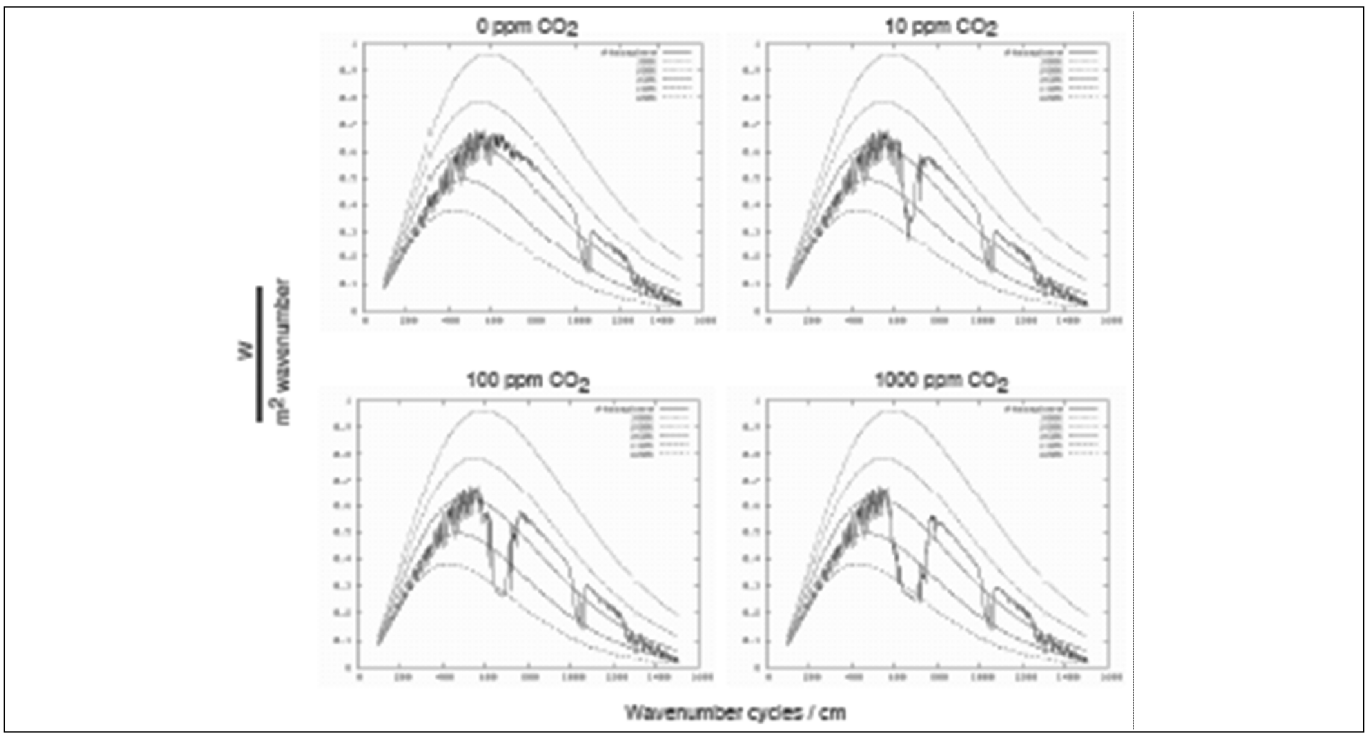

Figura 4. Evolución de la saturación de la banda de absorción del CO_2 con la concentración (0, 10, 100, 1000 ppm). (Tomado de ref. 11). La ventana central de absorción se agranda con la raíz cuadrada de la concentración.

La respuesta del clima incluye variaciones de la temperatura superficial, las precipitaciones, la vegetación, etc. Dado el convencional énfasis de los climatólogos sobre la temperatura así como la clara relación entre gases de efecto invernadero y temperatura en superficie, los estudios de cambio del clima han destacado a la temperatura como el índice primario del cambio climático. El concepto de *forzamiento radiativo*, como hemos descrito en la sección anterior, proporciona un camino para cuantificar y comparar las contribuciones de los diversos agentes que afectan la temperatura en superficie mediante la modificación del balance entre los flujos entrante y saliente de la energía radiativa.

Los océanos juegan un papel muy importante en el sistema climático y su masa es 500 veces la de la atmósfera. En primer lugar, actúan decisivamente en el balance energético de la Tierra, contribuyendo, en aproximadamente la misma proporción que la atmósfera, a al transporte de cantidad de calor hacia los polos. En segundo lugar, controlan el *ciclo hidrogeológico*, que determina muchas propiedades termodinámicas de la atmósfera, incluyendo el perfil de temperatura (razón de intervalo), calor específico, humedad, formación de nubes, crecimiento de gotas en nubes y régimen de precipitación. Finalmente los océanos son la fuente y el sumidero de los dos gases de efecto invernadero más importantes, el vapor de agua y el dióxido de carbono. Por otra parte, la dinámica de los océanos incluye la *circulación termohalina* (cinta transportadora de masa y calor) y la dinámica sobre la superficie (olas, mareas) tiene una influencia profunda sobre el clima, añadiendo una gran complicación. Dado que la densidad del agua es en torno a 1000 veces la del aire, el agua se mueve más despacio en aproximadamente el mismo factor, lo cual es la razón de por qué la atmósfera y el océano tienen más o menos un papel equivalente en el transporte global del calor. La transferencia de energía radiativa, que domina en la atmósfera, es mucho menos importante en los océanos, debido a que el agua líquida es casi opaca a las longitudes de onda IR y el efecto del Sol en la temperatura del agua está limitado a la *capa de mezcla*, aproximadamente los dos primeros centenares de metros (10% de la masa total). El otro factor que más afecta a la estructura oceánica y a la circulación global de los océanos es la *salinidad*, que es mayor cerca de la superficie, debido a la evaporación y decrece en la *región termoclina*, justo debajo de la capa de mezcla. La circulación general de los océanos incluye dos componentes distintos: El de los *primeros centenares de metros* (conteniendo las capas de mezcla y termoclina), gobernado por el arrastre del agua por los vientos dominantes, y el *océano profundo*, que viene regido por diferencias de densidad provenientes de los gradientes de temperatura y salinidad. En ambos casos, la fuerza de Coriolis entra en juego como resultado de la rotación de la Tierra. El movimiento del océano profundo (incluyendo las corrientes descendentes y profundas de la *circulación termohalina* y no sólo las superficiales) está gobernado principalmente (también influyen los contornos de las líneas de las costas) por el *flujo geostrófico*, que es el balance entre el gradiente de presión y la fuerza de Coriolis. El tiempo de mezcla del flujo en el océano profundo es de varias centurias. Cerca de la superficie el *transporte Ekman* (V. Ekman, 1905) en la capa de mezcla no es geostrófico debido al arrastre del viento y los patrones de circulación asimétrica conocidos como *giros* (Contracorriente del Pacífico ecuatorial, relacionada con el Niño-Oscilación Sur- ENSO, Corrientes ecuatoriales Norte y Sur, etc.) fueron explicados por H. Sverdrup en 1947 mediante el balance (*balance Sverdrup*) entre la vorticidad de una porción de agua y su gradiente de Coriolis en cada latitud. Todos estos detalles deben ser incluidos en los Modelos de Circulación General (GCM) del sistema climático de los que se hablará en la próxima sección.

La respuesta del clima a las alteraciones de la temperatura superficial, precipitación, vientos, etc., origina una serie de *mecanismos de retroalimentación*, entre el balance radiativo y los agentes físicos (vapor de agua, nubes, perfil de temperaturas, flujo de evapotranspiración, albedo, ciclos biogeoquímicos, etc.). Los agentes químicos se consideran bien *forzamientos radiativos directos*, tales como los gases de efecto invernadero, o *indirectos*, como los constituyentes en ppb (compuestos orgánicos volátiles-VOC, CO, HOOH, NO_x, OH_x, etc.) que controlan la química atmosférica. De hecho, el concepto de *forzamiento radiativo* de cada agente, como una causa separable y lineal del calentamiento, no puede mantenerse, dado que el efecto de adición antropogénica de gases de efecto invernadero no es simplemente la elevación de la temperatura, es decir la ley de Stefan-Boltzmann no es el único mecanismo,

aunque sea muy importante. Los *mecanismos de retroalimentación* son en general no lineales (ciclos de retroalimentación positivos y negativos), no separables (evapotranspiración, formación de nubes con alteración del perfil de temperaturas), ambivalentes (formación de nubes y naturaleza de la retroalimentación, positiva o negativa), tienen interacción no radiativa entre varios de ellos (fusión del hielo y decrecimiento de la salinidad del agua marina), poseen diferentes escalas de tiempos (velocidades de formación de nubes debido al CO_2 y velocidad de absorción del CO_2 por los océanos) y además tienen variabilidad regional. Hemos mencionado el incremento del vapor de agua con la temperatura, lo cual condiciona la formación de nubes, la frecuencia de precipitaciones y el incremento del albedo. La disminución del permafrost en las regiones árticas libera metano, un agente muy fuerte en el efecto invernadero. La fusión del hielo en la Antártida y Groenlandia, juntamente con la dilatación térmica del agua, es la causante de la subida del nivel de agua del mar. Al mismo tiempo la salinidad decrece en el Atlántico Norte con un efecto negativo sobre la circulación termohalina. El incremento de aerosoles antropogénicos aumenta el albedo y el número de núcleos de condensación de las nubes, donde el primero es una retroalimentación de efectos negativos sobre la temperatura y el segundo, tal como se acepta hoy día, ligeramente positivo.

Todas las variables climáticas, incluyendo no sólo los *forzamientos* (naturales y antropogénicos), bien *directos*, bien *indirectos* (gases de efecto invernadero, precursores y contaminantes), sino también los procesos físicos antes indicados, tienen la capacidad de influenciar el cambio climático. De este modo, si una perturbación sobre el sistema del clima desequilibra el balance de radiación de la Tierra en una cantidad ΔQ, el sistema responderá cambiando la temperatura media global en superficie ΔT_0, de forma que el forzamiento radiativo impuesto ΔF en la tropopausa, cumplirá la relación:

$$\Delta F = \Delta Q + \lambda \Delta T_0$$

donde λ es el *parámetro de retroalimentación* (con dimensiones $K^{-1}Wm^{-2}$), que es el inverso del *parámetro de sensibilidad del clima efectivo* λ. Si estuviéramos en un estado estacionario, ΔQ sería cero y entonces recobraríamos la relación definida en la sección anterior. Ahora podemos definir parámetros de retroalimentación individuales λ_{Xi} para cada variable climática $X_i (i = 1, N)$, suponiendo linealidad y separabilidad de las variables, como sigue

$$\lambda = \delta F / \delta T_0 = \Sigma (\delta F / \delta X_i)(\delta X_i / \delta T_0)$$

El efecto de retroalimentación más importante es la dependencia con la temperatura de la radiación (ley de Stefan-Boltzmann), λ_P llamada *respuesta de Planck*. Esta respuesta es siempre negativa dado que un incremento en la temperatura aumenta la emisión de ondas largas al espacio y así reduce ΔF y su valor es $\lambda_P = -4\sigma T^3$. La respuesta del sistema climático con el cambio ΔT_0 de temperatura superficial se debe comparar con la situación de un cambio ΔT_{0P} donde la respuesta de Planck fuera la única posible. De esta forma podemos definir el parámetro de retroalimentación de la respuesta de Planck λ_P, mediante la relación

$$\Delta F = \Delta Q + \lambda_P \Delta T_{0P}$$

cumpliéndose que $\lambda = \lambda_P + \Sigma \lambda_{Xi}$. Ambos cambios de temperatura ΔT_0 y ΔT_{0P} están relacionados con los parámetros de retroalimentación total λ y de Planck λ_P, es decir

$$\Delta T_0 = (\lambda_P / \lambda) \Delta T_{0P}$$

Ahora definiendo una *ganancia de retroalimentación* g_{Xi} para cada variable X_i como $g_{Xi} = (-\lambda_{Xi} / \lambda_P)$, siendo la *ganancia global* para todas las variables $g = \Sigma g_{Xi} = \Sigma(-\lambda_{Xi} / \lambda_P)$, y la cantidad $1/(1-g)$ el factor de retroalimentación *f*, se puede expresar la relación entre ambos incrementos de temperatura como

$$\Delta T_0 = (1/(1-g)) \Delta T_{0P} = f \Delta T_{0P}$$

El valor estimado de λ_P en Modelos de Circulación General es de $-3.2\ Wm^{-2}K^{-1}$, pero el valor teórico ($\lambda_P = -4\sigma T^3$) es 3.8. Para cualquier otra variable, el signo de la ganancia de retroalimentación g_{Xi} es el mismo que el de su parámetro λ_{Xi}, es decir, un parámetro positivo (negativo) aumenta (disminuye) la respuesta en temperatura del sistema climático a la perturbación ΔQ y por lo tanto incrementa (reduce) la sensibilidad del clima.

Los parámetros de retroalimentación más comunes son los provenientes de las nubes, superficie, albedo de las nubes, aerosoles y contenido vapor de agua

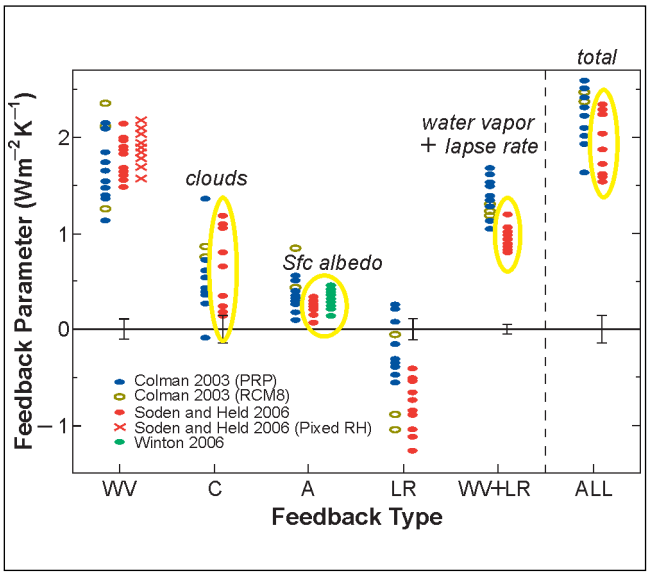

Figura 5. Valores estimados y signos de algunos parámetros de retroalimentación: Vapor de agua (WV), nubes (C), albedo de superficie (A), razón de intervalo (LR) y vapor de agua + razón de intervalo (WV+LR). (Tomado de ref. 13)

conectado con el perfil de temperaturas. El coeficiente de retroalimentación del vapor de agua es positivo, dado que el vapor de agua es un gas de efecto invernadero que produce subida de temperatura en superficie. En la realidad, la cantidad de vapor de agua en la atmósfera está controlada por la gran inercia térmica del agua líquida de la superficie de la Tierra. El efecto del vapor de agua no está aislado porque está unido a *la razón de intervalo* (gradiente térmico) de la atmósfera, que controla el perfil de temperaturas de la troposfera y altera el balance radiativo de la Tierra. Ambas variables (vapor de agua+razón de intervalo) producen un efecto positivo en el calentamiento de la atmósfera, puesto que el perfil de temperatura de la atmósfera es más suave con más vapor, incrementando de esa manera la absorción radiativa de la Tierra. El albedo de superficie (nieve, hielo, suelo) tiene un efecto positivo en el calentamiento puesto que la temperatura del aire inicialmente aumenta, luego funde el hielo del mar, disminuyendo el albedo de

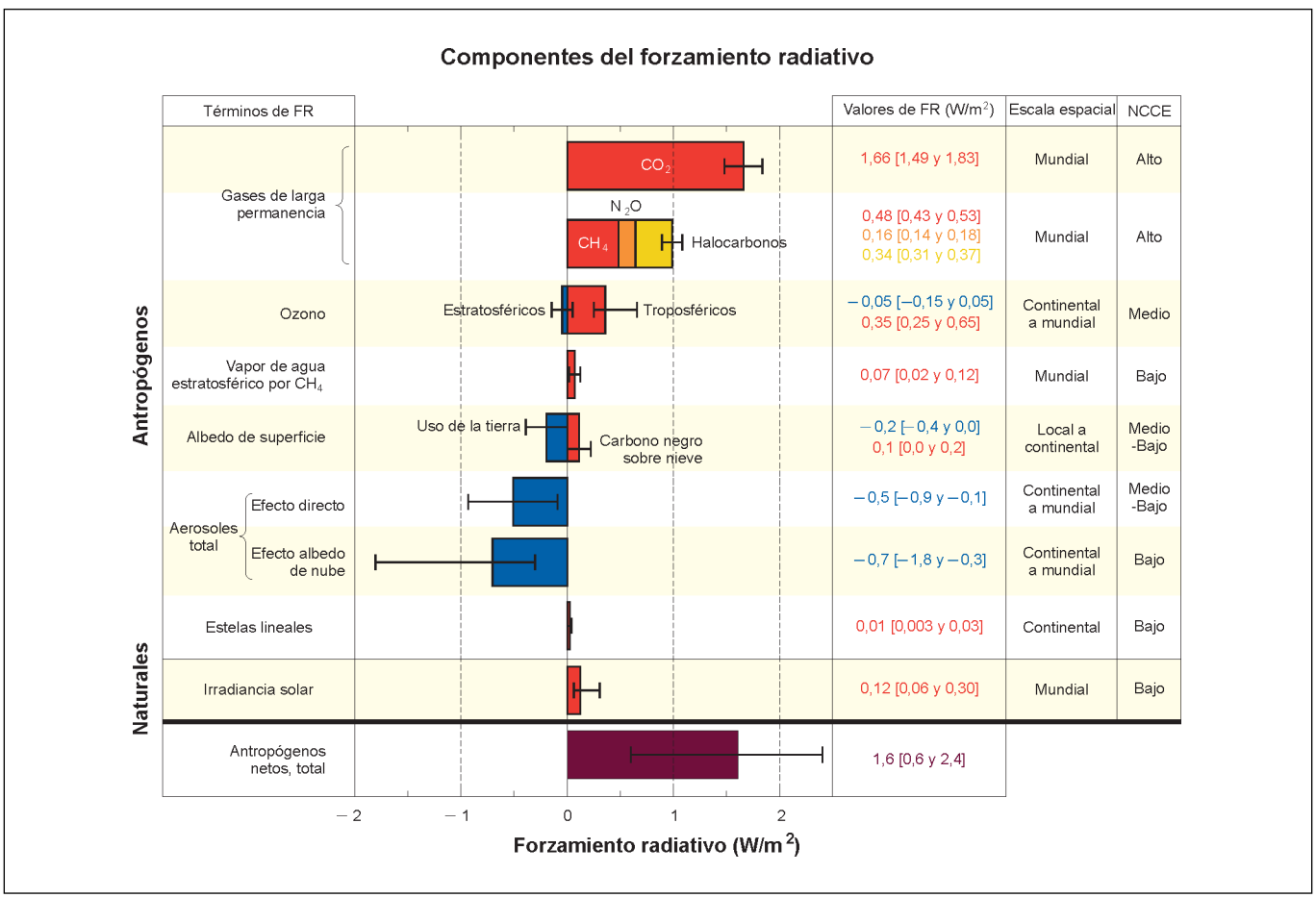

Figura 6. Forzamientos radiativos medios globales de diferentes agentes. (Tomado del Informe IPCC 2007, ref. 4)

superficie, con lo que se incrementará la temperatura de la superficie terrestre. Algunas partículas de aerosoles calientan el aire y otras lo enfrían. El caso de las nubes es muy complejo y no está resuelto del todo. Las nubes poseen absorción IR (retroalimentación positiva) y albedo (reflexión eliminando radiación al suelo), pero la predominancia depende de la altitud de las nubes. Con nubes bajas, si la temperatura del aire aumenta se forman más nubes con incremento del albedo, disminuyendo la temperatura (retroalimentación negativa). Con nubes altas (menos densas) es más importante la absorción que el albedo, dando una retroalimentación positiva. Por otro lado las propiedades de las nubes cambian con la presencia de aerosoles.

En la **figura 5** se dan valores de los *parámetros de retroalimentación* de varias variables físicas, indicando su valor y su signo.

La **Figura 6** es un resumen de la contribución al calentamiento por parte de diversos agentes de forzamiento radiativo (gases de efecto invernadero) y de agentes de retroalimentación (albedo, aerosoles, etc.). La dificultad de interpretación de estos datos proviene de las incertidumbres y disparidad de escalas de tiempo de los mecanismos de respuesta.

6. MODELOS DE CIRCULACIÓN GENERAL DEL CLIMA: ATRIBUCIONES Y PREDICCIONES (14). OTROS POSIBLES EFCTOS: CAMBIOS ABRUPTOS DE CLIMA (15)

Los estudios sobre el clima y el cambio climático, como todos los problemas que incluyen sistemas complejos acoplados y una gran multitud de procesos descansan en modelos. Los *modelos simples* proporcionan visiones útiles del problema físico, mientras que son necesarios los *modelos complejos* para obtener una descripción precisa y para intentar incorporar el mayor número de procesos de retroalimentación.

Los *modelos climáticos más simples* son modelos de *balance de energía* de dimensión cero o uno. Presentan un bajo coste computacional y una formulación explícita, de modo que se pueden ver las conexiones entre parámetros o procesos individuales y el clima, lográndose así evaluar su dependencia mutua. Los *modelos complejos del clima* son más realistas pero son computacionalmente costosos y contienen tantas variables interdependientes que no es posible, en general, seguir la conexión entre causas y efectos definidos. Están basados en *Modelos de Circulación General* (GCM) para la Atmósfera y los Océanos, mutuamente ligados, y contienen subrutinas para tratar la formación del hielo, el ciclo de carbono, los procesos químicos de la atmósfera, los procesos del suelo y vegetación, y en particular los relativos a la composición atmosférica y reflectividad superficial.

Los bloques básicos de construcción de los GCMs de atmósfera y océano acoplados son las tres ecuaciones primitivas que expresan *el balance del momento (vectorial), la conservación de masa y la conservación de energía*. La primera es básicamente la segunda ley de Newton, con términos para la gravedad, fuerza de Coriolis y fricciones, y, en su forma más simple, representa justamente el balance hidrostático. Incluye para la atmósfera y los océanos el movimiento horizontal con el equilibrio geostrófico y el movimiento vertical del equilibrio hidrostático. La *conservación de la masa* se incluye en una *ecuación de continuidad*.

La *ecuación termodinámica* es la plasmación de la primera ley termodinámica (conservación de la energía) con términos para cambios en la energía interna (de una porción de aire o de agua) debido al calentamiento adiabático, para los flujos de calor (incluyendo la radiación) y el cambio de calor latente. Este sistema complejo de ecuaciones diferenciales no lineales no presenta solución analítica, sino únicamente solución numérica por simulación. Se divide el espacio tridimensional de la atmósfera y los océanos en *elementos finitos* o celdas en una malla, con valores fijados de las variables de estado (T, velocidad, densidad, etc.). Resolviendo numéricamente las ecuaciones anteriores seguimos la evolución temporal de las variables de estado dentro de cada celda de la malla con *condiciones de contorno*. Las soluciones se calculan iterativamente a intervalos discretos de tiempo (paso de tiempo) a lo largo de una *simulación temporal*. El paso de tiempo es función del tamaño de la celda: Cuanto menor es la celda, menor será el paso de tiempo, y consiguientemente más larga la simula-

ción. La resolución espacial para la atmósfera es entre 2 y 5º en longitud-latitud, tomando de 10 a 30 intervalos de espesor de la variable entre la superficie y el tope de la atmósfera. De esta manera el paso temporal está en el rango de 30-60 minutos. Aparte de *la discretización*, debemos añadir *la parametrización* para tener en cuenta otros factores como las nubes y remolinos oceánicos.

Los otros componentes del clima (Hidrosfera, Criosfera, suelo y Biosfera) se incluyen mediante expresiones empíricas o semiempíricas. Finalmente se añade el *Módulo de Química* (ciclo del Carbono, ciclo del Oxígeno, procesos físico-químicos de aerosoles, etc.). La complejidad de los GCMs ha crecido considerablemente desde el primer Report del IPPC (1990), que incluía sólo dos modelos de simulación, hasta el cuarto (2007) que incluye veintiuno.

En orden a *simular un cambio climático* inducido por gases de efecto invernadero y aerosoles, se comienza con valores adecuados de las propiedades de superficie y atmosféricas y con distribuciones de T y salinidad en los océanos. Después se lanza la simulación del modelo con un forzamiento externo constante correspondiente a la era preindustrial (280 ppm de CO_2) de modo que los flujos de masa y calor entre todas las celdas se conserven exactamente. Se permite que el sistema se relaje a valores realistas si se observa una evolución no realista. Para obtener un estado estacionario similar al del clima del período preindustrial, la evolución se debe seguir por varias centurias. Ahora con ese estado estacionario se lanzan dos simulaciones. Una *simulación de control*, manteniendo constantes las concentraciones iniciales de gases y aerosoles y una *simulación del clima transitoria*, cambiando las concentraciones de acuerdo con la evolución observada entre el período preindustrial y la situación actual. El resultado de esta segunda simulación se puede testar frente a las observaciones actuales del clima. A continuación, si los resultados son buenos, la evolución se sigue hasta el fin de la centuria para poder predecir el cambio del clima.

Los modelos del clima se aplican para simular la evolución del clima y no la evolución del tiempo meteorológico, es decir, el objetivo es reproducir las condiciones medias meteorológicas a lo largo de varias décadas (clima) y no la secuencia temporal real de condiciones actuales que ahora sólo es posible para 10-15 días. Desde el punto de vista matemático el clima es un problema de *condiciones de contorno* mientras que el tiempo meteorológico es un problema de *condiciones iniciales*. En las simulaciones meteorológicas, el crecimiento no lineal de pequeños errores en un estado inicial de un sistema caótico (E. Lorentz, 1963) produce la divergencia en la evolución temporal de las variables simuladas, de forma que la predicción se hace inefectiva después de pocos días. En una simulación del clima se puede empezar por distintas condiciones iniciales y las evoluciones divergen en los valores de las variables de estado, pero esta divergencia es exponencial sólo en los primeros pocos días, hasta que el sistema se satura. Incluso más aún, con un forzamiento externo suficientemente fuerte, tal como se produce con el actual incremento de concentración de gases de efecto invernadero, los cambios calculados son mayores que la variabilidad asociada al comportamiento caótico del sistema y en todas las simulaciones los cambios tienen un comportamiento similar.

En resumen, los GCMs simulan la evolución de una variedad de condiciones iniciales del pasado a lo largo de varias décadas o centurias para reproducir las condiciones actuales promedio, con tal precisión que esos modelos se hacen fiables dado que hay una convergencia de resultados entre ellos. También esos cálculos modelo han sido exitosos para dar cuenta del reciente calentamiento por efecto invernadero que es del orden de 0.8 K (*atribución*). Esto proporciona cierta confianza de que los modelos contienen suficiente Física para permitir *predicciones juiciosas* sobre el comportamiento futuro del efecto invernadero. Pero, incluso si los modelos fueran una representación perfecta del clima real (lo que no es el caso) aparece una incertidumbre sobre el comportamiento de la evolución de la acumulación de gases en la atmósfera a lo largo de una escala de tiempos de interés (de nuevo retroalimentaciones e inestabilidades no previstas). Las mejores estimaciones para el año 2100 son un calentamiento global de 3 K, una elevación del nivel del mar de 1 m, etc. (ver el Report 2007 del IPPC).

La primera generación de modelos GCMs enfatizaron *cambios graduales*. Un objetivo más reciente ha sido la modelización y predicción de

cambios abruptos de clima. Este nuevo enfoque ha aparecido debido a la evidencia de cambios climáticos rápidos en un pasado relativamente reciente (en los sucesos del Younger Dryas y del enfriamiento de hace 8200 años) y también por el interés en el estudio de la naturaleza física de sistemas complejos que tienen varios estados estables separados por otros inestables. Un ejemplo es la transición entre estados cuasi-estables de la circulación termohalina del océano, que se explica por un modelo de dos zonas (una caliente que genera el flujo de superficie y otra fría que genera el flujo profundo), siendo la salinidad del agua la variable principal, aunque la temperatura juega un papel importante (modelo Stommel, 1961). Existen tres situaciones estacionarias: *dos estables* (la solución gobernada por la salinidad como en la situación actual y la solución gobernada por dos temperaturas) donde la diferencia de salinidad crece con el flujo de salinidad, y *otra inestable* (la solución dominada por la temperatura) donde la diferencia de salinidad decrece con el flujo de salinidad (retroalimentación negativa), lo que conduce a un ciclo de histéresis con umbrales de inestabilidad. Los modelos actuales GCMs no predicen cambios bruscos de la circulación termohalina, pero al menos predicen que la velocidad del flujo decrecerá substancialmente durante el curso del presente siglo debido a la fusión de los casquetes polares que hace disminuir la salinidad.

DISCUSIÓN (16, 17, 18)

En relación con el *calentamiento global* tenemos una serie de hechos bien establecidos: Incrementos de concentraciones de gases de efecto invernadero (en torno al 35% de incremento), Acidificación del agua del mar, Calentamiento global del 0.74 K en el pasado siglo, Fusión de glaciares y hielo oceánico y Elevación del nivel del mar (dilataciones+fusión del hielo sobre el mar). La rapidez de tales cambios es mayor que la habida en los últimos 100000 años, aunque se han detectado cambios similares o incluso mayores en períodos anteriores (cambios bruscos). Prácticamente todos los modelos disponibles muestran que la magnitud del cambio térmico no puede explicarse sobre la base de factores naturales exclusivamente. La coincidencia entre la temperatura observada y la predicha por los modelos, que incorporan el incremento de gases de efecto invernadero, es notable. La probabilidad de que estos gases sean la causa del calentamiento observado es mayor del 90%.

La *aparición del cambio climático* (es decir, certificar si ya se ha producido) como consecuencia de las actividades antropogénicas es más difícil de caracterizar, dado que el clima es por definición variable, y además es muy difícil separar las causas naturales de las humanas. Ahora se dan cambios en los sistemas físicos y biológicos (problemas de abastecimiento de aguas, desertificación, incremento de la frecuencia de desastres, pérdidas de hábitats, penetración de vectores de enfermedades, etc.) que son concordes con el calentamiento global en más del 90% de los casos.

Sobre la base de observaciones y modelos existentes, se han hecho una serie de *previsiones* relativas a la evolución futura de los procesos descritos. Tales predicciones indican que debemos esperar un calentamiento global de 0.2 K por década a lo largo de las próximas dos décadas, incluso si se estabilizan las emisiones de gases de efecto invernadero. La mejor estimación para el calentamiento global al final del siglo es de 3 K. Un calentamiento de <1.5 K es poco probable, mientras que valores >4.5 k no se pueden descartar. Se espera que el calentamiento y la elevación del nivel del mar continúen por décadas y aún por centurias, y se prevé que sus efectos sean aún mayores que los observados hasta ahora. Sin embargo estas previsiones tienen varias fuentes de incertidumbre, entre otras: escasez de datos de varias partes del planeta; capacidad de computación insuficiente (por ejemplo no hay resolución para Estratosfera); limitaciones en la comprensión de los mecanismos de retroalimentación (efecto de aerosoles, cambios en el albedo); capacidad de predicción limitada de los actuales modelos GCMs.

Se han tomado *planes de acción* para mitigar estos efectos, en particular el *Protocolo de Kioto* (1997) para reducir en un 5% las emisiones relativas al año 1990 para el año 2012. Se están considerando otras acciones para reducir más drásticamente las emisiones de gases (secuestro del CO_2, uso de fuentes de energía diferentes de los combustibles fósiles, etc.). Con toda probabilidad la preocupación sobre el cambio climático va a permanecer con nosotros durante los años venideros. Como exponente de la misma debemos recordar que los académicos Emiliano Aguirre

(17) y Luis Gutiérrez Jodra (18) han estudiado este problema del cambio climático, el primero insistiendo en la variabilidad del clima a escala geológica, y el segundo destacando las previsiones y posibles mitigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

1. F.T. Taylor, *Elementary Climate Physics*, Oxford U.P., 2005

2. J. Houghton, *The global warming:The complete briefing,* Cambridge UP, 1997

3. R. Escribano (Ed.), *Fisicoquímica de la Atmósfera*, Sociedad española de Óptica, Madrid, 2001

4. *Working Group I Report : The Physical basis*.IPCC Report 2007

5. *Radiative Forcing of Climate Change*. National Academy of Sciences (2005) http://www.nap.edu/catalog/11175.html

6. J.H. Seinfeld and S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley-Interscience, NY, 2006

7. B. J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, NY, 1999

8. T. Graedel and P. Crutzen, *Atmospheric Change: An Earth System Perspective*, W. H. Freeman & Co, NY, 1995

9. R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 3ª edición, Oxford U. P., NY, 2006

10. J. L. McHale, *Molecular Spectroscopy*, Prentice Hall, NJ, 1999

11. R. M. Goody and Y. L. Yung, *Atmospheric Radiation: Theoretical Basis*, Oxford U. P., NY, 1996

12. G. P. Brasseur, J.J. Orlando and G.S. Tyndall, *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford U.P., NY, 1999

13. S. Bony et al., *Journal of Climate*,**19**, 3445 (2006)

14. K. McGuffie and A. Henderson-Sellers, *A Climate Modelling Premier,* John Wiley and Sons, 2005.

15. *Abrupt Climate Change*. National Academy of Sciences (2002) http://www.nap.edu/catalog/10136.html

16. *Critical assessment of climate change predictions from a scientific perspective.* Symposium of RAC and Fundación R. Areces (April 2007).

17. E. Aguirre, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat (Esp)* **99**,161-179, (2005)

18. L. Gutiérrez Jodra, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat (Esp)* **101**,161-173 (2007)