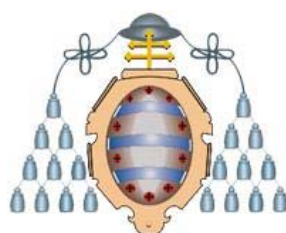


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
QUÍMICA ORGANOMETÁLICA (MENCIÓN DE CALIDAD)



**GEOQUÍMICA ORGÁNICA Y EVOLUCIÓN
AMBIENTAL DE TURBERAS DE LAS
RASAS COSTERAS ASTURIANAS**

TESIS DOCTORAL

VENERANDA LÓPEZ DÍAS

2013



ÍNDICE

Índice Figuras	I
Índice Tablas	IX
Lista de Abreviaturas y Símbolos	XIII
Agradecimientos	XVII
Resumen	XIX
Abstract	XXI
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Importancia de las turberas como paleoarchivos	3
1.1.1 Formación de las turberas	3
1.1.2 Biodiversidad	6
1.1.3 Distribución temporal de las turberas	8
1.1.4 Distribución geográfica	9
1.1.5 Estudios paleoambientales basados en las turberas	11
1.2 Biomarcadores en turberas para estudios paleoclimáticos	13
1.2.1 Biomarcadores	14
1.2.2 Antecedentes regionales en el estudio de las turberas	23
1.3 Paleoclima en el contexto regional	27
1.3.1 Divisiones climáticas del Holoceno basadas en turberas	27
1.3.2 El clima en el Holoceno del Norte de España	30
2. OBJETIVOS	35
3. EXPERIMENTAL	39
3.1 Localización y toma de muestra	41
3.2 Análisis elemental y contenido en cenizas	44
3.3 Datación AMS con radiocarbono	47
3.4 Procedimiento de extracción y separación	50

3.5 Cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)	54
3.6 Análisis de isótopos estables del carbono	56
4. RESULTADOS	59
4.1 Turberas de la zona central	61
4.1.1 La turbera de Huelga de Bayas	61
4.1.2 La turbera de Las Dueñas	72
4.1.3 Conclusiones	80
4.2 Turberas de la zona oriental	81
4.2.1 Las turberas condensadas de Buelna y La Borbolla	81
4.2.2 La turbera de Pendueles	101
4.2.3 La turbera de Roñanzas	120
4.2.4 Conclusiones	140
4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas	142
4.3.1 Metil cetona: posible origen y frecuencia de la metil cetona K ₁₉	144
4.3.1.1 La turbera de Roñanzas	145
4.3.1.2 Las otras turberas de la zona oriental	151
4.3.2 Abundancia de acetatos de triterpenoides	157
4.3.2.1 Acetatos de triterpenoides de plantas superiores	158
4.3.2.2 Acetatos de hopanoides	163
4.3.2.3 Relación acetato/cetona	166
4.3.2.4 Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los triterpenoides	167
4.3.2.5 Distribución de acetatos en otras turberas de oriente	169
4.3.3 Conclusiones	174
4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleambientales	176
4.4.1 Intervalos de edad registrados en los perfiles	176

4.4.2 Variación de los parámetros geoquímicos de la turba	178
4.4.3 Distribución de biomarcadores en las turberas asturianas	182
4.4.4 Evolución paleoclimática derivada de los biomarcadores	190
4.4.5 Conclusiones	192
5. CONCLUSIONES	195
6. BIBLIOGRAFÍA	201
ANEXO I	233
PUBLICACIONES	239

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema idealizado de la formación de una turbera por paludificación y terrestización y estadio de conservación de la turba que se espera encontrar en las diversas zonas de la turbera.	5
Figura 1.2	A la izquierda se muestra una turbera inactiva o poco activa (Buelna-Asturias), a la derecha observamos una turbera activa (Sierra de la Borbolla, Asturias).	6
Figura 1.3	Algunas especies características de las turberas asturianas: especie del género <i>Sphagnum</i> (a), <i>Erica mackaiana</i> (b), <i>Eriophorum angustifolium</i> (c), <i>Drosera rotundifolia</i> (d).	8
Figura 1.4	Distribución de las turberas en el mundo (http://www.peatlandsni.gov.uk , 24/06/2010).	10
Figura 1.5	Distribución de las turberas de cobertor en España según el “Atlas de los hábitats españoles” (2005).	11
Figura 1.6	Estructuras de las diferentes clases de biomarcadores comunes en ambientes de turberas.	20
Figura 1.7	Mapa de Asturias con las diferentes turberas en las que se llevó a cabo estudios paleoclimáticos señaladas con números que se corresponden con los de la tabla 1.	27
Figura 1.8	Figura modificada de Peña et al., 2005 en la que se muestra la variación de la temperatura durante el Holoceno en el NE de la Península Ibérica según la clasificación de Blytt-Sernander.	30
Figura 3.1	Localización de las turberas asturianas estudiadas, los números se corresponden con los de la tabla 3.1 y la línea negra del mapa marca el límite de las rasas costeras asturianas.	42
Figura 3.2	Toma de muestra. En la figura a) se muestra como se saca el testigo con la sonda manual, en la b) podemos ver esta sonda con las barras extensibles para alcanzar mayores profundidades y finalmente en la c) vemos el sondeo obtenido.	44
Figura 3.3	Analizador LECO CHN-2000.	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.4	Curva de calibración INTCAL09 para la muestras del centímetro 47 de la turbera de Pendueles.	50
Figura 3.5	Proceso de extracción, arriba a la izquierda la molienda en mortero de ágata y a la derecha extracción en ultrasonidos, abajo a la derecha filtrado al vacío con placa porosa y a la izquierda concentración con rotavapor.	51
Figura 3.6	Columna cromatográfica para la separación de un extracto.	53
Figura 3.7	A la izquierda el GC-MS Agilent 7890A-Agilent 5975C. A la derecha el GC Agilent 6890N.	54
Figura 3.8	Reacción de formación de los acetatos utilizados como patrón tomando como ejemplo la β -amirina.	56
Figura 4.1	Localización del punto de muestreo en la turbera de Huelga de Bayas y mapa de vegetación de la zona del SIAPA (Sistema de Información Ambiental del Principado de Asturias)	61
Figura 4.2	Perfil del sondeo de la turbera de Huelga de Bayas con los correspondientes códigos de colores definidos sobre la turba seca para cada zona del perfil.	62
Figura 4.3	Variación a lo largo del perfil de la turbera de Huelga de Bayas del contenido en cenizas y del rendimiento de extracción.	63
Figura 4.4	Ajuste lineal de la edad con respecto a la profundidad para la turbera de Huelga de Bayas con la ecuación que se utiliza para calcular la edad del perfil.	64
Figura 4.5	Cromatogramas de dos muestras representativas del perfil en el TIC y en las trazas m/z 57-59. (●) <i>n</i> -Alcanos, (■) <i>n</i> -Alcan-2-onas, (▲) <i>n</i> -aldehídos, (◆) triterpenoides, (▼) esteroides, (✚) derivados del benceno.	66
Figura 4.6	Evolución de parámetros relevantes basados en <i>n</i> -alcanos y metil-cetonas con respecto a la edad en años cal. AP. Las líneas azules representan periodos más húmedos.	67
Figura 4.7	Cromatogramas de cuatro muestras a diferentes profundidades en las trazas m/z 191 que muestran los principales triterpenoides y esteroides que se corresponden con los compuestos de la Tabla 4.2	69

Figura 4.8	Cromatogramas de las trazas m/z 99 y m/z 430 que muestran la presencia de α -tocoferol (■) y γ -lactona (●) en la muestra HB41.	72
Figura 4.9	Localización del punto de muestreo en la turbera de Las Dueñas y mapa de vegetación del SIAPA.	73
Figura 4.10	Foto de la turbera de Las Dueñas en la que se aprecia la presencia de pinos, incluso dentro de la propia turbera (cortesía de J. Homet-BOS Universidad de Oviedo).	73
Figura 4.11	Perfil del sondeo de la turbera de Las Dueñas con los correspondientes códigos de colores definidos sobre muestra seca para cada zona del perfil. La edad de las muestras y su posición se indica en rojo.	74
Figura 4.12	Variación a lo largo del perfil de la turbera de Las Dueñas del contenido en cenizas, C y S (en base seca) y del rendimiento de extracción.	75
Figura 4.13	Relación polinómica de segundo grado que establece la dependencia entre el contenido en C y en S a lo largo del perfil de la turbera de Las Dueñas.	75
Figura 4.14	Cromatograma total de la muestra D1.2. (●) <i>n</i> -Alcanos, (■) <i>n</i> -Alcan-2-onas, (▲) <i>n</i> -aldehídos.	77
Figura 4.15	Evolución de parámetros relevantes basados en <i>n</i> -alcanos y metil-cetonas con respecto a profundidad. Las líneas azules representan periodos más húmedos.	78
Figura 4.16	Cromatograma de las trazas m/z 191 de la muestra D1.2. Se muestran los hopanos regulares y funcionalizados, esteroides (▼) y triterpenoides de plantas superiores (◆).	79
Figura 4.17	Arriba, turbera de cobertor de Buelna con una suave pendiente. Abajo, turbera elevada de La Borbolla en una superficie plana (cortesía J. Homet-BOS Universidad de Oviedo)	83
Figura 4.18	Localización del punto de muestreo en la turbera de La Borbolla (izquierda) y Buelna (derecha) y mapas de vegetación del SIAPA.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.19	Perfil del sondeo de las turberas de Buelna y La Borbolla con los correspondientes códigos de colores definidos sobre el sedimento húmedo para cada zona del perfil. La edad corresponde al punto medio del intervalo de mayor probabilidad de la Tabla 4.4	84
Figura 4.20	Modelo edad-profundidad para los perfiles de de las turberas de Buelna y La Borbolla.	85
Figura 4.21	Variación de los parámetros químicos más relevantes de la turba para ambos perfiles con la edad. Símbolos sólidos = La Borbolla, huecos = Buelna.	87
Figura 4.22	Cromatogramas de los extractos totales que muestran la variación de los biomarcadores a diferentes profundidades en los dos perfiles. Los subíndices indican el número de carbonos en los correspondientes compuestos (C_n , K_n , E_n).	89
Figura 4.23	Cromatogramas de las trazas m/z 57-59 de los extractos que muestran los n -alcanos (C_n), metil esterés (E_n), aldehídos (A_n) y metil-cetonas (K_n) a diferentes profundidades en los dos perfiles. Los subíndices indican el número de carbonos.	90
Figura 4.24	Concentración de n -alcanos y metil-cetonas impares en los perfiles de ambas turberas.	93
Figura 4.25	Relaciones basadas en las concentraciones de lípidos lineales en los perfiles de La Borbolla y Buelna. Símbolos sólidos = La Borbolla, huecos = Buelna. CPI = Carbon Preference Index (Índice de preferencia de carbono), ACL = Average Chain Length (Longitud de Cadena Promedio). Bandas azules = periodos húmedos.	96
Figura 4.26	Concentración de hopanoides en ambos perfiles. Símbolos sólidos = La Borbolla, huecos = Buelna.	97
Figura 4.27	Concentración de triterpenoides de plantas superiores en ambos perfiles. La flecha antes de los compuestos indica que deben leerse en el eje de abcisas de la parte de abajo, que corresponde a mayores concentraciones.	99
Figura 4.28	Turbera de cobertor de Pendueles con una suave pendiente.	102

Figura 4.29	Localización del punto de muestreo en la turbera de Pendueles y el mapa de vegetación del SIAPA.	103
Figura 4.30	Perfil del sondeo de la turbera de Pendueles con los correspondientes códigos de colores definidos sobre el sedimento húmedo para cada zona del perfil. La edad corresponde al punto medio del intervalo de mayor probabilidad (Tabla 4.7).	104
Figura 4.31	Modelo edad-profundidad para el perfil de la turbera de Pendueles. Las líneas discontinuas marcan la separación de los intervalos I, II y III distinto contenido en materia mineral (MM). Abajo la ecuación del ajuste lineal.	105
Figura 4.32	Variación del rendimiento, cenizas y algunas relaciones relevantes basados en el análisis elemental del perfil de la turbera de Pendueles.	106
Figura 4.33	Variación del contenido en N vs. contenido en cenizas en el perfil de la turbera de Pendueles	107
Figura 4.34	Cromatogramas de tres muestras representativas a diferentes profundidades del perfil de la turbera de Pendueles.	109
Figura 4.35	Variación de los <i>n</i> -alcanos y metil-cetonas impares más relevantes a lo largo del perfil de la turbera de Pendueles.	111
Figura 4.36	Variación de los compuestos representativos de cada familia de hopanoides, triterpenoides de plantas superiores y esteroides a lo largo del perfil de la turbera de Pendueles.	115
Figura 4.37	Variación de algunas relaciones basadas en <i>n</i> -alcanos y metil-cetonas a lo largo del perfil de la turbera de Pendueles. En azul los periodos más húmedos.	119
Figura 4.38	Turbera elevada de Roñanzas situada en una superficie plana.	121
Figura 4.39	Localización del punto de muestreo en la turbera de Roñanzas con el tipo de vegetación que le rodea (SIAPA).	121
Figura 4.40	Sondeo de la turbera de Roñanzas en el que pueden observarse todos los colores en húmedo. Arriba los 50 cm superiores. Abajo los 50 cm inferiores.	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.41	Perfil del sondeo de la turbera de Roñanzas con los correspondientes códigos de colores definidos sobre el sedimento seco para cada zona del perfil.	122
Figura 4.42	Modelo edad-profundidad para los dos tramos del perfil de la turbera de Roñanzas con las correspondientes ecuaciones. R1 mitad superior, R2 mitad inferior.	124
Figura 4.43	Variación del rendimiento, cenizas y algunas relaciones relevantes basadas en el análisis elemental y la desviación de la media de la composición isotópica de la turba ($\Delta\delta^{13}\text{C}$) del perfil de la turbera de Roñanzas.	126
Figura 4.44	Cromatogramas de dos muestras a diferentes profundidades del perfil de la turbera de Roñanzas (R _n) donde n es la profundidad en cm. Se muestra el cromatograma total y las trazas m/z 57-59.	130
Figura 4.45	Variación de la concentración en $\mu\text{g/g}$ Corg de los <i>n</i> -alcanos y metil-cetonas impares más relevantes a lo largo del perfil de la turbera de Roñanzas	131
Figura 4.46	Variación la concentración en $\mu\text{g/g}$ Corg de los triterpenoides de plantas superiores, hopanoides y esteroides más relevantes a lo largo del perfil de la turbera de Roñanzas.	135
Figura 4.47	Variación de algunas relaciones basadas en <i>n</i> -alcanos y metil-cetonas y los valores isotópicos de la turba a lo largo del perfil de la turbera de Pendueles. En azul los periodos más húmedos.	139
Figura 4.48	Las curvas de concentración ($\mu\text{g/g}$ Corg) de K ₁₉ , K ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₅ y <i>n</i> -C ₃₁ para los perfiles de las distintas turberas.	156
Figura 4.49	Cromatograma total (TIC) del extracto en la zona de elevado punto de ebullición para las muestras R39 (39 cm) y R163 (163 cm) donde se aprecian diferentes derivados de triterpenoides, así como <i>n</i> -alcanos (C _n), metil-cetonas (K _n) y metil ésteres (E _n).	159
Figura 4.50	Variación de la concentración ($\mu\text{g/g}$ Corg) de los triterpenoides de plantas superiores a lo largo del perfil de Roñanzas. Las bandas grises representan altas concentraciones.	163

Figura 4.51	Cromatograma de las trazas m/z 191 del extracto en la zona de elevado punto de ebullición para las muestras R39 (39 cm) y R163 (163 cm) que muestra los hopanos (C_{nx}), donde n es el número de carbonos y x la configuración en las posiciones C17 y C21.	164
Figura 4.52	Variación de la concentración ($\mu\text{g/g Corg}$) de los triterpenoides de origen bacteriano a lo largo del perfil de Roñanzas. Las bandas grises representan altas concentraciones.	165
Figura 4.53	Variación de la relación acetato/cetona para triterpenoides de origen bacteriano y de plantas superiores, donde ursano se refiere al par de α -amirinona, oleanano al de β -amirinona y lupano a la serie -20(29)- a lo largo del perfil de Roñanzas	167
Figura 4.54	Variación de la concentración ($\mu\text{g/g Corg}$) de los triterpenoides de plantas superiores en los perfiles de Buelna, La Borbolla y Pendueles. Las bandas grises representan altas concentraciones.	171
Figura 4.55	Variación de la concentración ($\mu\text{g/g Corg}$) de los triterpenoides de origen bacteriano en los perfiles de Buelna, La Borbolla y Pendueles. Las bandas grises representan altas concentraciones.	172
Figura 4.56	Variación de la relación acetato/cetona para triterpenoides de origen bacteriano y de plantas superiores, donde ursano se refiere al par de α -amirinona, oleanano al de β -amirinona y lupano a la serie -20(29)- en los perfiles de La Borbolla, Buelna, Pendueles de Roñanzas.	173
Figura. 4.57	Modelo edad-profundidad para las diferentes turberas asturianas. Las ecuaciones de las regresiones lineales y los coeficientes de regresión (R^2) se muestran en la parte inferior.	177
Figura 4.58	Contenido en cenizas, rendimiento de extracción (Rdto.) y algunas relaciones basadas en el análisis elemental para las diferentes turberas.	179

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.59	Variación de la relación atómica H/C vs. C/N para los distintos perfiles. Las muestras que no siguen la tendencia se corresponden con rendimientos de extracción por debajo de 80 % en los perfiles de Pendueles y Buelna.	181
Figura 4.60	Rendimientos de extracción vs. contenido en C en los perfiles de las turberas que muestra la división de las muestras en dos grupos que corresponden a bajos y moderados contenidos en materia mineral.	181
Figura 4.61	Cromatogramas (TIC) de los extractos de muestras representativas de los diferentes perfiles de las turberas asturianas.	183
Figura 4.61	Variación de algunas relaciones basadas en n-alcanos (Cn) y metil-cetonas (Kn) con la edad en los distintos perfiles. $Paq = \Sigma(C23, C25)/\Sigma(C23, C25, C29, C31)$, $C23/C25$, $C23/C29$, $K19/(K25 + K27 + K29)$ y $C27/C31$. Las bandas grises representan periodos húmedos.	184
Figura 4.62	Variación de la concentración ($\mu\text{g/g C}$) de los triterpenoides de plantas superiores (β -amirinona, α -amirinona, lupan-3-ona), hopanoides (C31 $\alpha\beta$ hopano y hop-17(21)-en-3-ona) y esteroides (5 α -estigsmastanona) representativos de cada familia de compuestos. Las bandas grises y las líneas indican zonas de elevada concentración de triterpenoides de plantas superiores y hopanoides respectivamente	189

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Antecedentes de estudios paleoclimáticos en turberas asturianas. El número corresponde al de la figura 1.7.	26
Tabla 1.2	División cronológica del Holoceno con indicación del tipo de clima predominante en cada etapa (AP = antes del presente) según Blytt-Sernander, 1894 (División Climática sin calibrar); Walker et al., 2012 (División Geológica calibrada); García et al., 2007 y Desprat et al., 2003 (Subdivisión del Subatlántico calibrada).	29
Tabla 3.1	Relación de las turberas asturianas estudiadas.	42
Tabla 3.2	Condiciones operatorias en el análisis por GC-MS.	55
Tabla 4.1	Resultados de las dataciones de las muestras de Huelga de Bayas mediante análisis de radiocarbono AMS en el CNA, Sevilla, España. Intervalo de confianza 2σ .	64
Tabla 4.2	Lista de compuestos identificados en la Fig. 4.7.	70
Tabla 4.3	Resultados de las dataciones de las muestras de Las Dueñas mediante análisis de radiocarbono AMS en Beta Analytic, Miami, Florida. Intervalo de confianza 2σ .	77
Tabla 4.4	Resultados de las dataciones por análisis de radiocarbono AMS en CNA, Sevilla, España, de las muestras de Buelna y La Borbolla. Intervalo de confianza 2σ .	86
Tabla 4.5	Concentración ($\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) de los <i>n</i> -alcanos ($\text{C}_{19}\text{-C}_{33}$) y <i>n</i> -alcan-2-onas ($\text{K}_{19}\text{-K}_{33}$) impares más importantes en la turbera de La Borbolla (B) y Buelna (BU). En negrita la concentración más elevada de cada muestra.	92
Tabla 4.6	Correlación de matrices para las concentraciones de <i>n</i> -alcanos (C_n) y metil-cetonas (K_n) en los perfiles de La Borbolla (B) y Buelna (BU).	95
Tabla 4.7	Resultados de las dataciones con análisis de radiocarbono AMS en CNA, Sevilla, España, de las muestras de Pendueles. Intervalo de confianza 2σ .	105
Tabla 4.8	Concentración ($\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) de los <i>n</i> -alcanos ($\text{C}_{19}\text{-C}_{33}$) y <i>n</i> -alcan-2-onas ($\text{K}_{19}\text{-K}_{33}$) impares más importantes en la turbera de Pendueles. En negrita la concentración más	110

ÍNDICES DE TABLAS

Tabla 4.9	Matriz de correlación entre las concentraciones de los <i>n</i> -alcanos y metil-cetonas impares más relevantes en la parte superior del perfil de la turbera de Pendueles.	112
Tabla 4.10	Matriz de correlación entre las concentraciones de los <i>n</i> -alcanos y metil-cetonas impares más relevantes en la parte inferior del perfil de la turbera de Pendueles.	112
Tabla 4.11	Resultados de las dataciones con análisis de radiocarbono AMS en Beta Analytic, Miami, Florida, de las muestras de Roñanzas. Intervalo de confianza 2σ .	123
Tabla 4.12	Relación isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para la turbera de Roñanzas. Rn son las muestras, donde n se refiere a la profundidad en cm.	127
Tabla 4.13	Concentración ($\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) de los <i>n</i> -alcanos ($\text{C}_{19}\text{-C}_{33}$) y <i>n</i> -alcan-2-onas ($\text{K}_{19}\text{-K}_{29}$) impares más importantes en la turbera de Roñanzas. La concentración más elevada está en negrita.	132
Tabla 4.14	Matriz de correlación par alas concentraciones de los <i>n</i> -alcanos (C) y <i>n</i> -alcan-2-onas (K) de la Tabla 4.12 de la turbera de Roñanzas.	133
Tabla 4.15	Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para <i>n</i> -alcanos y <i>n</i> -alcan-2-onas en la muestras del perfil de Roñanzas a diferentes profundidades (código de la muestra, Rn, dónde n es la profundidad en cm; M, media; σ , desviación estándar; Cp, compuesto)	149
Tabla 4.16	Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para <i>n</i> -alcanos, <i>n</i> -alcan-2-onas, hopanos y triterpenoides en muestras de Pendueles de diferentes profundidades (código de la muestra, PEn, donde n es la profundidad en cm; M, media; σ , desviación estándar; Cp, compuesto)	153
Tabla 4.17	Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para <i>n</i> -alcanos, <i>n</i> -alcan-2-onas, hopanos y triterpenoides en muestras de La Borbolla (B) y Buelna (BU) de diferentes profundidades (código de la muestra, Bn y BUn, donde n es la profundidad en cm; M, media; σ , desviación estándar; Cp, compuesto).	154

Tabla 4.18	Valores promedio de $\delta^{13}\text{C}$ (<i>n</i> -alcanos, <i>n</i> -alcan-2-onas, hopanos y triterpenoides). La Borbolla (B) y Buena (BU), Pendueles (PE) y Roñanzas (R). M, media; σ , desviación estándar	155
Tabla 4.19	Concentración de los derivados de triterpenoide ($\mu\text{g/g}$ Corg) en el perfil de Roñanzas	161
Tabla 4.20	Relación isotópica de los triterpenoides más abundantes en el perfil de Roñanzas. El código indica la profundidad de la muestra. Las muestras para análisis isotópico fueron seleccionadas considerando la abundancia de los compuestos analizados y fueron analizadas las fracciones polares	168
Tabla 4.21	Relación isotópica de los triterpenoides más abundantes en el perfil de Pendueles (PE), La Borbolla (B) y Buena (BU). El código indica la profundidad de la muestra. Las muestras para análisis isotópico fueron seleccionadas considerando la abundancia de los compuestos analizados en las fracciones polares y aromáticas	174
Tabla 4.22	Valores medios de algunos parámetros geoquímicos en los perfiles estudiados (Cn = <i>n</i> -alcano y Kn = metil-cetona)	187

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Δn	Doble enlace en posición n
$\Delta\delta^{13}\text{C}$	Desviación de la media de la composición isotópica
ΣK_n	Suma de todas las alcan-2-onas presentes en la muestra
$\Sigma n\text{-C}_n/\Sigma K_n$	Abundancia relativa de la suma de los n -alcanos frente a la suma de las alcan-2-onas
$\Sigma n\text{-C}_n/\Sigma A_n$	Abundancia relativa de la suma de los n -alcanos frente a la suma de las n -aldehídos
$K_{19}/\Sigma[K_{25},K_{27},K_{29}]$	Abundancia relativa de la K_{19} frente a las metil-cetonas de elevado peso molecular
σ	Desviación estándar
$^{\circ}\text{C}$	Grado centígrado
$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Grado centígrado por minuto
A_n	Aldehídos lineales con n átomos de carbono
AC	Antes de Cristo
ACL	Average Chain Length (Longitud Media de Cadena)
AD	Anno Domini
AMS	Accelerator Mass Spectrometry (Espectrometría de Masas con Acelerador)
AP	Antes del presente
B	La Burbolla
BOS	Departamento de Biología de Organismos y Sistemas
BU	Buelna
$n\text{-C}_n$	n -alcanos lineales con n átomos de carbono
$\text{C}_{31}\alpha\beta$	$17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Homohopano
Cal.	Calibrados
cm	Centímetro
C/N	Abundancia relativa del carbono frente al nitrógeno
CNA	Centro Nacional de Aceleradores
CPI	Índice de Preferencia de Carbono
C/S	Abundancia relativa del carbono frente al azufre

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

CSIA	Compound Specific Isotope Analysis (Análisis Isotópicos de Compuestos Específicos)
$\delta^{13}\text{C}$	Abundancia relativa de dos isótopos estables del carbono ^{13}C y ^{12}C
DA	Dark Ages (Edades Oscuras)
DC	Después de Cristo
DCM	Diclorometano
DI	Diámetro interno
E_n	Metil ésteres lineales con n átomos de carbono
GC	Cromatografía de Gases
GC-C-IRMS	Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (Cromatografía de Gases-Combustión-Relación Isotópica Espectrometría de masas)
GC-MS	Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas
Gt	Gigatoneladas
h	Hora
ha	Hectáreas
HB	Huelga de Bayas
H/C	Abundancia relativa del hidrógeno frente al carbono
HP-5	Columna capilar 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano
HP-5 ms	Columna capilar 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano para
Hx	Hexano
IPCC	Intergovernmental Panel for Climate Change
K_n	Alcan-2-onas lineales con n átomos de carbono
Km	Kilómetros
Km²	Kilómetros cuadrados
LD	Las Dueñas
LIA	Little Ice Age (Pequeña Edad Del Hielo)
LOI	Loss-on-ignition (pérdida en la combustión)
m	Metro
μL	Microlitro
μg/g Corg	Microgramos por gramo de carbono orgánico
μm	Micrómetro

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

mbar	Milibar
mesh	Número de aperturas de la malla por pulgada lineal
mg	Miligramo
mL min⁻¹	Mililitro por minuto
MM	Materia Mineral
mm	Milímetro
mm/año	Milímetro por año
msnm	Metros sobre el nivel del mar
Mt	Megatoneladas
MWP	Medieval Warm Period (Periodo Cálido Medieval)
m/z	Relación masa/carga de los iones
N	Norte
NE	Noreste
Paq	Parámetro de humedad (Ficken et al., 2000)
pCM	Porcentaje de carbono moderno
PDB	Estándar Pee Dee Belemnite
PE	Pendueles
PTFE	Politetrafluoroetileno (Teflón)
Pwax	Parámetro de sequía (Ficken et al., 2000)
R	Roñanzas
R²	Coefficiente de regresión lineal
Rdto	Rendimiento
Rdto/Corg	Rendimiento por carbono orgánico
RWP	Roman Warm Period (Periodo Cálido Romano)
S.	<i>Sphagnum</i>
SIAPA	Sistema de Información Ambiental del Principado de
sp.	Especie
spp.	Especies
TIC	Total Ion Chromatogram (Cromatogramas de iones totales)
t_R	Tiempo de retención
uma	Unidad de masa atómica
VPDB	Estándar Viena Pee Dee Belemnite

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

W	Wattios
YR	Yellow-Red (Amarillo-Rojo)

Quiero expresar mi agradecimiento a los Doctores Ángeles Gómez Borrego y Carlos Gutiérrez Blanco por llevar a cabo la dirección del presente trabajo y corrección de la presente memoria.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por autorizar la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón.

Al Principado de Asturias, al Plan Nacional del Ministerio de Ciencia e Innovación y a la acción integrada del Ministerio de Ciencia e Innovación de España y del Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD) por la financiación de los proyectos bajo los cuales fue posible la realización de este trabajo.

A los Doctores Wilhlm Püttmann y Achim Bechtel por la colaboración en los trabajos relacionados con esta tesis y toda la ayuda proporcionada durante mi estancia en Alemania.

A mi familia, especialmente a mi madre y mi hermana por estar siempre ahí.

A mi novio Cristian por estar siempre ahí en los buenos y los malos momentos.

A mis compañeros y amigos del INCAR por toda la ayuda prestada durante mi estancia en el centro.

RESUMEN

El interés de las turberas como paleoarchivos ha crecido en los últimos años ya que reflejan en sus perfiles los cambios de vegetación ocurridos en los últimos miles de años ligados a las condiciones climáticas. El N de España representa el límite sur de la zona donde se desarrollan las turberas ácidas de *Sphagnum* y podría ser particularmente sensible a la variación del clima al coincidir con el límite de las regiones climáticas Eurosiberiana y Mediterránea. En este trabajo se estudian las turberas de las rasas costeras de Asturias, que se formaron y desarrollaron en diferentes momentos del Holoceno. Las turberas estudiadas se sitúan en la zona central y oriental de Asturias a alturas entre 115 y 256 m sobre el nivel del mar, tienen perfiles que oscilan entre 30 y 250 cm y representan con diferente grado de resolución los últimos 10000 años. El principal objetivo del trabajo ha sido el estudio geoquímico de biomarcadores como herramienta para identificar cambios en la vegetación y discriminar entre periodos secos y húmedos. Las técnicas empleadas fueron: la cromatografía de gases con espectrometría de masas para la identificación de los biomarcadores en los extractos, termogravimetría, análisis elemental y puntualmente análisis de isótopos estables del carbono.

El estudio ha permitido constatar importantes diferencias en los aportes que reciben estas turberas y en su calidad como registro paleoclimático observándose velocidades de crecimiento muy diferentes entre 0.05 y 0.7 mm/año. Del estudio de los biomarcadores se deriva la existencia de una serie de periodos más húmedos que se asocian al predominio de *Sphagnum* y que se correlacionan bien entre las distintas turberas, así como con otros estudios basados en diferentes indicadores. Los eventos más importantes detectados son el paso de una vegetación más arbórea hace 4000 años cal. AP a otra dominada por *Sphagnum* y herbáceas típica de condiciones más frías y húmedas y la presencia de un episodio húmedo a 2200-3000 años cal. AP ampliamente representado en los diferentes perfiles.

Las turberas asturianas tienen algunas características peculiares que las hacen particularmente valiosas en estudios paleoambientales. Entre ellas la presencia de una elevada concentración de metil-cetonas de longitud de cadena media-larga que

RESUMEN

han podido asociarse a microorganismos en base a las relaciones de isótopos estables. La nonadecan-2-ona puede considerarse un marcador de estos organismos. La presencia de acetatos de triterpenoides que refleja la persistencia de un medio ácido en el se han formado estos compuestos a partir de los bioterpenoles correspondientes. Su presencia refleja el dominio de la metanogénesis hidrogenotrófica sobre la acetoclástica en estas turberas. La existencia de hopanoides funcionalizados en posición C3 que parecen tener un origen microbiano y el predominio de los derivados del oleanano comparado con los del ursano, a diferencia de lo observado en turberas de latitudes más altas.

ABSTRACT

The interest shown in peat bogs as palaeoenvironmental archives has increased in recent years because of their capacity of recording in their profile changes in vegetation that have occurred in the last 10 millennia in accordance with climate conditions. The North of Spain is the southernmost limit for the occurrence of *Sphagnum* acid bogs and may have been particularly sensitive to climate variation since it is coincident with the boundary between the Eurosiberian and Mediterranean climatic regions. This study focuses on Asturian peats that formed on the coastal high plains known as “rasas” during the Holocene. These sites are located in the central and eastern part of Asturias at heights ranging from 115 to 256 m above sea level. Their profiles have depths between 30 and 250 cm and cover an age interval of 10000 years with different degrees of resolution. The main objective of this work has been the study of biomarkers as a tool for identifying changes in the vegetation and discriminating between humid and dry periods. The analytical techniques used were Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Thermogravimetry, Elemental analysis and Carbon Stable Isotope Analysis of selected samples.

The study has brought to light significant differences in the feeding systems of the peats and their potential as palaeoenvironmental records, revealing growth rates between 0.05 and 0.7 mm/yr. The study of biomarkers has shown the occurrence of alternating humid periods that are reflected by the presence of *Sphagnum*. These plants can be correlated to different sites and other studies based on different proxies. The most relevant events were the replacement of a floral assemblage with a significant woody contribution before 4000 yr cal. BP by a herbaceous and *Sphagnum* dominated vegetation typical of cooler and more humid conditions, and the occurrence of a humid episode widely represented in various profiles.

The Asturian peats have peculiar characteristics which make them particularly valuable in palaeoenvironmental studies: their high concentration of methylketones of medium to long chain length for whose $\delta^{13}\text{C}$ values indicate microbial origin (the nonadecan-2-one can be considered a typical biomarker of

ABSTRACT

this kind of organisms); the presence of triterpenyl derivatives that reflects the existence of a medium enriched in acetic acid, in which these compounds were formed out of their corresponding bioterpenols (these compounds indicate the dominance of hydrogenotrophic over acetoclastic methanogenesis in these peats); the presence of C-3 functionalized hopanoids, which have been assumed to be of microbial origin and the dominance of oleanane over ursane derivatives. All of these factors distinguish them from the peats located at higher latitudes.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El interés por el conocimiento del clima del pasado se ha incrementado en los últimos años tras asumirse con certeza que caminamos hacia un calentamiento global (IPCC, 2007) al que contribuyen de manera importante fuentes antrópicas. Para discernir entre la variabilidad climática natural y la inducida de forma antrópica y así poder tomar medidas, es importante conocer las variaciones climáticas del pasado más reciente. Así pues, no es de extrañar, que en los últimos años se haya incrementado también el interés por las turberas como archivo paleoambiental, ya que su desarrollo se concentra principalmente en los últimos 12000 años correspondientes al Holoceno (Barber et al., 2003). Las elevadas tasas de preservación de materia orgánica que se desarrolla “in situ” les confieren sus principales ventajas como paleoarchivos. Otro interés añadido es el importante papel que juegan las turberas en el ciclo del carbono. Las turberas ocupan aproximadamente el 3% del área del suelo terrestre, unos 4 millones de km² (“Global Peatlands Initiative”, 2002) y almacenan una elevada cantidad de carbono, más de 528.000 Mt (Gorham, 1991; Immirzi y Maltby, 1992), equivalente a unas 70 veces las emisiones globales de CO₂ procedentes de combustibles fósiles (IPCC, 2001), lo que supone un balance positivo ampliamente desplazado hacia la acumulación de CO₂. La destrucción de las turberas haría que éstas pasen de ser un sumidero a una fuente de CO₂ contribuyendo significativamente al calentamiento global. El “International Mire Conservation Group” estima que las turberas que han sido explotadas o que no están en un buen estado de conservación emiten 2Gt de CO₂ al año, casi el 6% de las emisiones antrópicas globales de CO₂. En este contexto se hace necesario el estudio de las turberas para crear un mapa de localización y estado de conservación de las mismas.

1.1 Importancia de las turberas como paleoarchivos

1.1.1 Formación de las turberas

La formación de las turberas tiene lugar cuando la cantidad de materia orgánica que se conserva es mayor que la que se destruye, existiendo por tanto

1.1 Importancia de las turberas como paleoarchivos

una tasa positiva de acumulación de materia vegetal. Esto se ve favorecido en ambientes ácidos, anaerobios y pobres en nutrientes, donde no proliferan los microorganismos que destruyen la materia orgánica.

Las turberas son espacios naturales encharcados, en los que se han acumulado restos de plantas en diversos estados de descomposición. Son, en su mayoría, un tipo de humedal ácido que se origina normalmente sobre suelos de tipo silíceo (pobres en nutrientes), dando lugar a un ecosistema híbrido entre los acuáticos y los terrestres. Tienden a formarse en valles, cubetas o depresiones con poco drenaje.

El proceso de formación de las turberas tiene lugar principalmente de dos formas: por **paludificación u ombrogénesis** (Fig. 1.1), en la que la formación de turba se produce sobre una superficie mineral plana o ligeramente convexa, anteriormente más seca, y para que se inicie el desarrollo de turba tiene que haber un balance hidrológico positivo, al que contribuyen cambios en el régimen de precipitaciones, existencia de suelos impermeables, relieves planos, etc... o por **terrestrización o minerogénesis**, que es la colmatación de un medio acuático (lago, laguna, valle fluvial), por medio de la invasión de la vegetación desde los márgenes (Fig. 1.1).

La denominación de las turberas es confusa ya que a menudo se mezclan criterios diferentes en su descripción. Atendiendo a su actividad, podemos distinguir turberas activas “mires”, aquellas en las que se está formando turba, tienen vegetación viva, y turberas inactivas, en las que la vegetación ha dejado de crecer (Fig.1.2). Según el régimen hidrológico y el suministro nutricional, se habla de turberas **ombrotróficas** “bog”, aquellas en las que ambos derivan exclusivamente de la precipitación atmosférica y **minerotróficas** “fen”, aquellas que reciben al menos parte del agua y de los nutrientes de las aguas subterráneas y de la escorrentía superficial, siendo por lo tanto más ricas en materia mineral. No es infrecuente que las turberas inicien su desarrollo como minerotróficas y evolucionen a ombrotróficas con el tiempo.

Las turberas ombrotróficas son las que tienen mayor interés paleoclimático, ya que están libres de las interferencias ejercidas por corrientes de agua. Son generalmente turberas ácidas con abundancia de *Sphagnum*. Entre

ellas suele distinguirse entre **turberas de cobertor** “blanket bog” y **turberas elevadas o abombadas** “raised bog” (Martínez Cortizas et al., 2000).

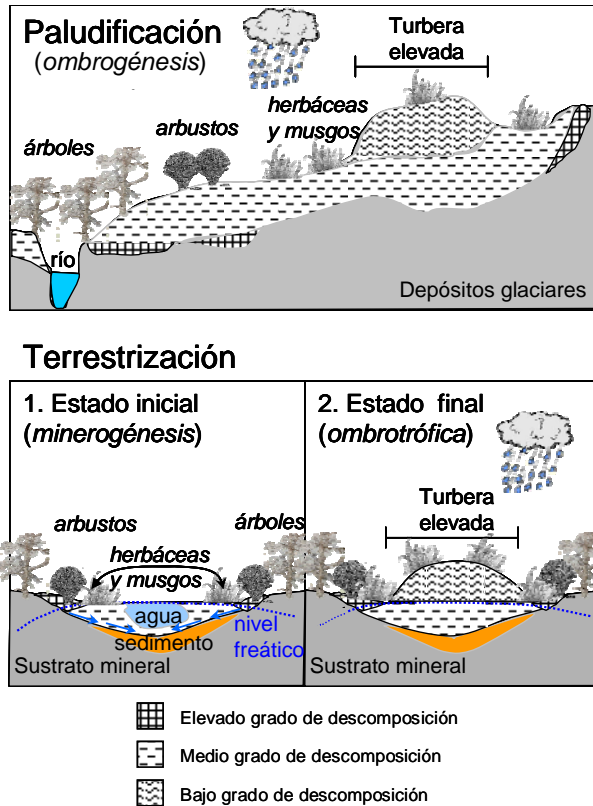


Figura 1.1: Esquema idealizado de la formación de una turbera por paludificación y terrestrización y estadios de conservación de la turba que se espera encontrar en las diversas zonas de la turbera.

Las **turberas de cobertor** cubren grandes superficies de topografía variada, se desarrollan sobre sustratos diversos, normalmente de tipo cuarcítico o granítico y que varían de incipientes a maduros. Generalmente son ombrotróficas, pero pueden haberse iniciado por minerogénesis, ello va a depender de su relieve. Las situadas en zonas de cumbre son de tipo más claramente ombrotrófico, sin embargo, las turberas situadas en laderas con frecuencia están sujetas a la influencia de aguas de escorrentía superficial, o a la de afloramiento de la capa freática, con lo que su condición de oligotrofia es menos extrema. El proceso de formación dominante de estas turberas es la paludificación (Martínez Cortizas et al., 2009a).

1.1 Importancia de las turberas como paleoarchivos



Figura 1.2: A la izquierda se muestra una turbera inactiva o poco activa (Buelna-Asturias), a la derecha observamos una turbera activa (Sierra de la Borbolla, Asturias).

Las **turberas elevadas** tienen forma convexa, de domo, producida por el crecimiento de la turba y no por la forma del terreno, son frecuentes en llanuras a baja altitud y en fondos de valle. Aunque pueden formarse por paludificación, de forma similar a las de cobertor, es frecuente que su formación se inicie por terrestrización. Aparecen como unidades aisladas, al contrario que las turberas de cobertor que cubren grandes superficies (Martínez Cortizas et al., 2009a).

Las turberas minerotróficas se forman principalmente por terrestrización y se desarrollan sobre superficies cóncavas (Martínez Cortizas et al., 2009a). Estas turberas tienen pH y contenido en Ca, N, P, cenizas mayores que las ombrotólicas, y menor relación C/N. En casos excepcionales, cuando las aguas que drenan hacia las turberas atraviesan terrenos de rocas calizas, el pH y los nutrientes son más elevados que en las turberas desarrolladas sobre terrenos silíceos.

1.1.2 Biodiversidad

El hábitat de las turberas es bastante peculiar y está constituido por especies bien adaptadas a las condiciones especiales que se dan en ellas. Su diversidad depende del gradiente de nutrientes, desde 100 especies para minerotróficas ricas en nutrientes hasta 15 para ombrotólicas (Flensburg 1965). Las turberas más comunes están cubiertas y formadas a base de musgos del

género *Sphagnum* (Fig 1.3a). Los esfagnos son briófitos (plantas no vasculares con tejidos poco diferenciados), particularmente adaptados a ambientes ácidos, fríos, inundados y extremadamente pobres en nutrientes que ellos mismos contribuyen a crear. Estos musgos funcionan como cambiador iónico atrapando iones como calcio y magnesio y liberando hidrógeno que disminuye el pH del agua. La retención de agua en la estructura esponjosa de los *Sphagnum* hace que las turberas sean importantes reguladores hidrológicos. Además, atrapan más nutrientes de los que necesitan para vivir, dejando el agua empobrecida en nutrientes. Muy pocas especies tienen la capacidad de sobrevivir en estos ambientes, se tienen que adaptar a las condiciones de vida de los *Sphagnum*, con un crecimiento vigoroso en verano y una gran compresión de sus estructuras en invierno (Rydin y Jeglum, 2006).

En las turberas de *Sphagnum* de la zona costera asturiana se cita con frecuencia la presencia de *Sphagnum cuspidatum*, acompañado de *S. papillosum* y *S. tenellum* en las turberas más maduras y, *S. subnitens* y *S. capillifolium* en las partes más altas de las turberas elevadas que presentan condiciones menos higrófilas (Fernández Prieto et al., 1987). En las turberas asturianas de montaña predominan *S. recurvum* junto a *S. capillifolium*. Como brezo característico de las zonas de menor altitud destaca *Erica mackaiana* (Fig 1.3b), especie endémica galaico-asturiana, que reemplaza a la especie *E. tetralix*, más abundante en el resto del mundo (Rydin y Jeglum, 2006). Esta última se da en las turberas asturianas de alta montaña junto a *Calluna vulgaris*. Las gramíneas especializadas como *Eriophorum angustifolium* (Fig 1.3c) y *Molinia caerulea* son frecuentes, especialmente en las zonas algo degradadas. En las zonas que limitan las turberas con las praderas, suele encontrarse junco lanudo (*Juncus acutiflorus*). Asociados a los brezos y esfagnos se encuentran líquenes como *Absoconditella sphagnorum* y *Icmadophila ericetorum*. Helechos (*Osmunda regalis*) y plantas carnívoras como *Drosera rotundifolia* (Fig 1.3d) son también frecuentes en las turberas de la zona cantábrica (Martínez Cortizas y García Rodeja, 2001). En las zonas encharcadas se encuentra especies de algas como *Euglena* y *Chlamydomonas*, y diatomeas (Hingley 1993).

Las turberas del norte de España son frecuentadas por anfibios y reptiles de distribución muy restringida como el sapillo pintojo ibérico (*Discoglossus galaganoi*), la rana pasilarga (*Rana pyrenaica*) o la víbora europea (*Vipera*

1.1 Importancia de las turberas como paleoarchivos

berus) y diferentes especies de libélulas, hormigas y escarabajos (de Miguel, 2000). Cuentan además con una amplia variedad de pájaros con varias especies espectaculares como la grulla común (*Grus grus*).

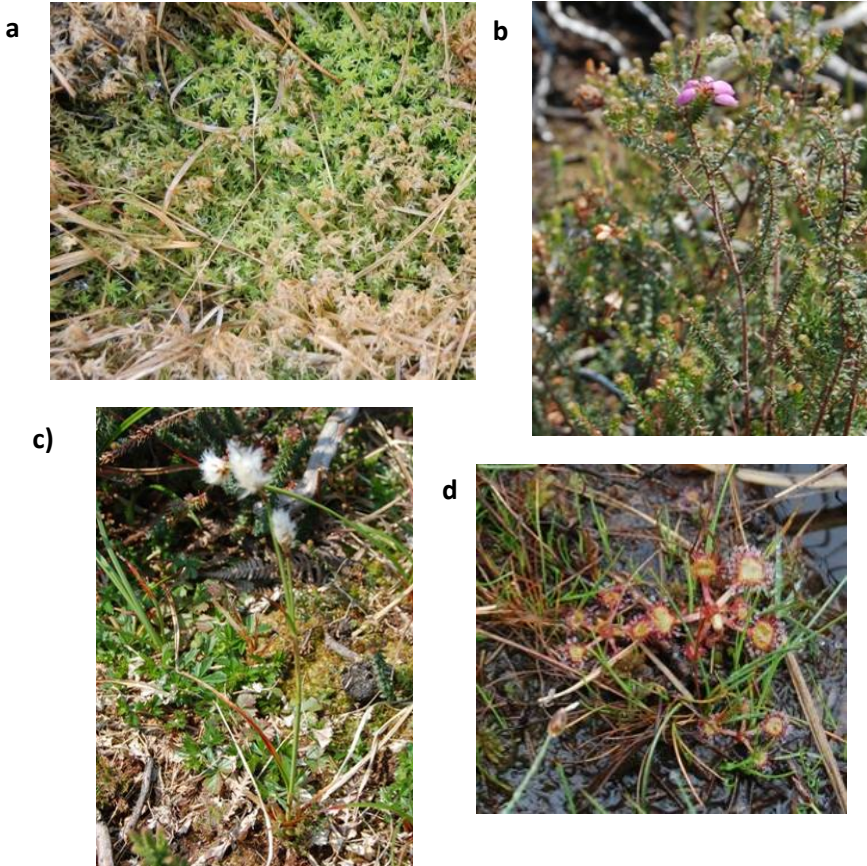


Figura 1.3: Algunas especies características de las turberas asturianas: especie del género *Sphagnum* (a), *Erica mackaiana* (b), *Eriophorum angustifolium* (c), *Drosera rotundifolia* (d).

1.1.3 Distribución temporal de las turberas

La iniciación de la formación de las turberas depende del clima y del control hidrológico local. El desarrollo masivo de turberas se asocia generalmente a los cambios ligados al calentamiento generalizado que se inicia hace unos 12.000 años tras las glaciaciones del periodo Cuaternario. Esta época geológica se denomina Holoceno y se extiende hasta la actualidad. Esto no significa que en determinadas zonas que quedaron libres de los hielos en las

grandes glaciaciones no se haya producido la acumulación de turba desde tiempos anteriores, como es el caso de la turbera de Nakaikemi en la isla de Honshu (Japón) donde se han acumulado 45 m de turba con una edad en la base de 50.000 años (Saito, 2004).

El ritmo de crecimiento de una turbera varía entre 0.1 y 1 mm al año, dependiendo de las condiciones climáticas, de los suelos y de las especies vegetales que la componen, y suele ser más elevado en zonas boreales y con abundantes aportes de nutrientes (Tarnocai y Stolbovoy, 2006). Otros procesos que pueden acelerar el proceso de formación, o por el contrario disminuirlo, son la deforestación y el fuego. Aunque el clima es la variable más importante (Campbell et al., 2000), cada vez son más las regiones en las que la acción humana (deforestación y fuego) cobra un papel importante (Moore, 1993). La variación de las condiciones climáticas puede favorecer la formación de turba cuando se produce un ascenso de las precipitaciones y un descenso de las temperaturas, haciendo el ambiente más húmedo. La deforestación, por su parte, disminuye la evapotranspiración y facilita el flujo de agua superficial, lo que le da mayor humedad al suelo consiguiendo el mismo efecto que en el caso anterior. El fuego destruye la biomasa viva y la cubierta vegetal, así como la turba superficial, y provoca una pérdida gaseosa de nutrientes como nitrógeno, además de azufre y agua (Moore, 1982). Si es capaz de regenerarse, aumenta la cantidad de nutrientes en la turbera debido a las cenizas, alterando la estructura de la comunidad vegetal.

1.1.4 Distribución geográfica

Globalmente las turberas cubren unos 4 millones de km² (“Global Peatlands Initiative”, 2002) y están ampliamente extendidas en la zona circumpolar del Hemisferio Norte (Figura 1.4) llegando hasta unos 50° N de latitud en Europa (Tarnocai y Stolbovoy, 2006).

Las turberas se encuentran en climas árticos (frío, escasas precipitaciones y mucha humedad), boreales (subártico, un poco más suave que el ártico), templados (temperaturas medias y abundante humedad) y en los cálidos y húmedos climas tropicales (Immirzi y Maltby, 1992; Lappalainen, 1996; Charman, 2002). Por continentes, Europa (incluyendo la antigua Unión

1.1 Importancia de las turberas como paleoarchivos

Soviética) y Norte América contienen las mayores extensiones de turberas y dentro de ellos Canadá, la antigua Unión Soviética, Estados Unidos y los Países Nórdicos, especialmente Finlandia (Immirzi y Maltby, 1992; Lappalainen, 1996; Charman, 2002). Aunque es muy difícil alcanzar cifras de consenso debido a las diferencias en los criterios para contabilizar la extensión de las turberas, se estima que en Europa alcanzan 957000 Km² (Lappalainen, 1996). En la actualidad se está llevando a cabo un proceso de armonización de los criterios que permitirá un conocimiento detallado de las extensiones de las turberas en Europa (Montanarella et al., 2006).

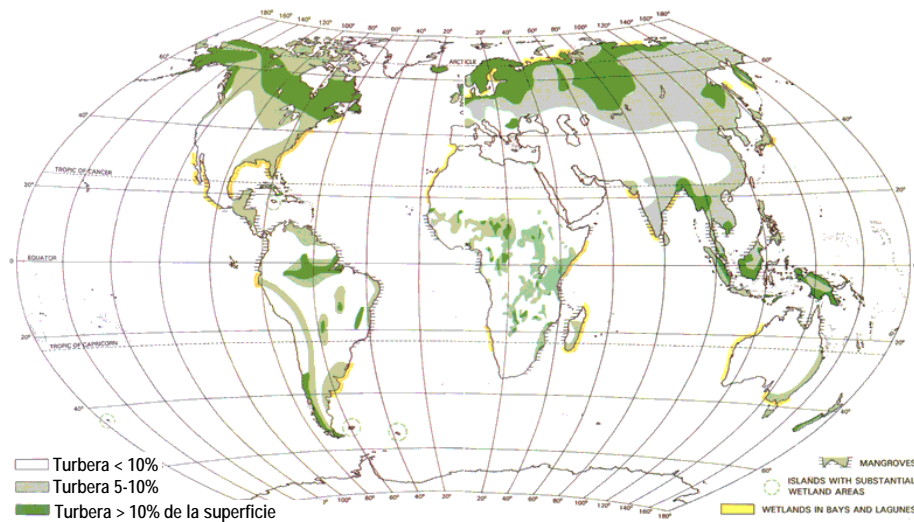


Figura 1.4: Distribución de las turberas en el mundo (<http://www.peatlandsni.gov.uk>, 24/06/2010).

En España debido al clima seco y templado, que no favorece su formación, la extensión de turberas es muy limitada y no han recibido mucha atención, por lo que se carece de una cartografía detallada y una estimación realista de su extensión (Martínez Cortizas y García-Rodejas, 2009). Las turberas ácidas de esfagnos, ombrotróficas (turberas altas y de cobertor), que son las más importantes para este trabajo, se encuentran fundamentalmente concentradas en la Zona Cantábrica y en áreas montañosas. Las de cobertor se ciñen exclusivamente a la Zona Biogeográfica Atlántica, Zona Cantábrica (Fig. 1.5) (Martínez Cortizas et al., 2009b) y las turberas altas, además de distribuirse en

esta zona, también se encuentran en zonas montañosas como en los Montes de León, en el Sistema Central, en los Montes de Toledo, en la Sierra de Albarracín y en los Pirineos (Martínez Cortizas et al., 2009c).

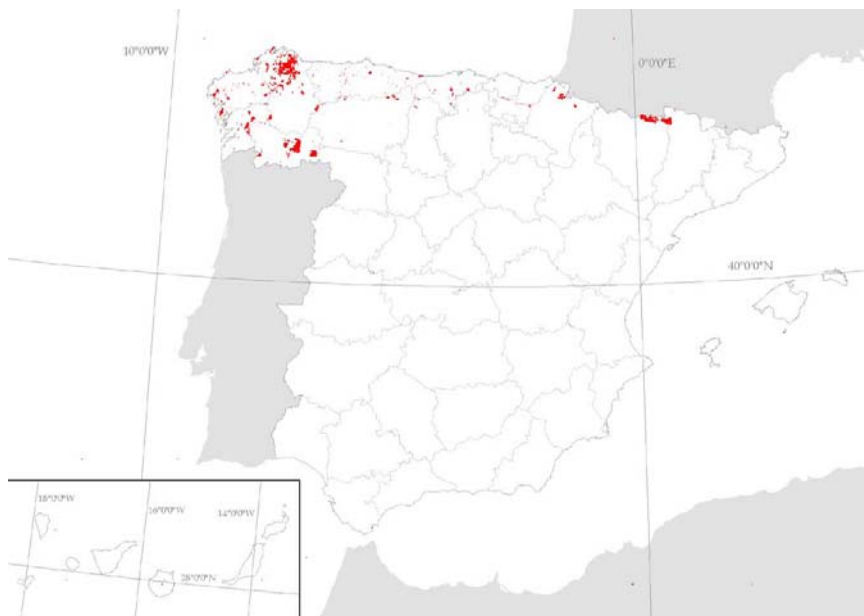


Figura 1.5: Distribución de las turberas de cobertor en España según el “Atlas de los hábitats españoles” (2005)

Las turberas asturianas se localizan principalmente en dos zonas: la primera zona abarca terrenos más o menos próximos a la costa y zonas colinas o submontanas, que se caracterizan por inviernos frescos y condiciones húmedas. La segunda zona incluye las turberas de montaña situadas a elevada altitud y sometidas a inviernos fríos o muy fríos y condiciones súper-húmedas (Fernández Prieto et al., 1987). Las turberas de las rasas costeras se sitúan típicamente a altitud moderada (< 300 msnm, metros sobre el nivel del mar) y las turberas colinas o submontanas se encuentran a altitudes intermedias entre éstas y las de montaña (por ejemplo La Molina a 648 msnm y Comeya a 890 msnm).

1.1.5 Estudios paleoambientales basados en las turberas.

Los registros instrumentales más antiguos son de finales del siglo XIX y las fuentes históricas representan testimonios fragmentarios, aunque muy

1.1 Importancia de las turberas como paleoarchivos

valiosos, de las condiciones climáticas en épocas históricas. Para épocas anteriores se ha de recurrir a indicadores indirectos, entre los que figuran la composición isotópica y análisis de burbujas atrapadas en los testigos de hielo de la Antártida y Groenlandia (Jouzel et al., 2006), los anillos de crecimiento de corales y árboles (Roig, 2001) y registros los sedimentarios. De los registros sedimentarios, los que inicialmente recibieron más atención fueron los registros de fondos marinos ya que podían tener gran continuidad en el tiempo. En particular relaciones isotópicas de las conchas de nanoplancton calcáreo (Bolton et al., 2012) y parámetros basados en la concentración relativa de diferentes alquenonas de cadena larga (K_{37}) se han utilizado como paleotermómetros (Prahl et al., 2006). Aunque los sedimentos marinos proporcionan información muy valiosa de carácter bastante global, las variaciones de temperatura y humedad suelen ser más abruptas en tierra firme, además de afectar directamente a los ecosistemas en que se desenvuelve el ser humano. De ahí, que además de las temperaturas globales, interesen cambios en las precipitaciones, y estudios de detalle en zonas sensibles. En este sentido, se usan sedimentos de lagos (Fritz, 2008), secuencias polínicas (Peñalba, 1994), espeleotemas y depósitos en cuevas kársticas (Blyth et al., 2008; Stoll et al., 2013), paleosuelos (Sheldon y Tabor, 2009) y turberas (Martini et al., 2006). Ninguno de estos tipos de depósitos están libres de inconvenientes, ni se encuentran en todas partes y, por lo tanto, es necesario realizar estudios multidisciplinarios y correlacionar resultados de diferentes tipos de depósitos para completar y refinar la información proporcionada por diferentes indicadores.

El interés de las turberas como registro de la evolución climática ha crecido en los últimos años significativamente (Nott et al., 2000; Charman, 2002; Bindler, 2006; Holden et al., 2007; Seki et al., 2009; Ortiz et al., 2010; Schellekens et al., 2011; Muñoz Sobrino et al., 2012; Ronkainen et al., 2013). A este interés general se añade uno específico para el estudio de las turberas de la Zona Cantábrica, y es que esta zona es el límite sur de la zona europea de influencia atlántica, y por tanto el límite sur de los ecosistemas de turberas ombrotroficas ácidas de esfagnos. Estas turberas, en contacto con la zona mediterránea más cálida y seca, serán más sensibles a las variaciones climáticas,

que las situadas en el centro de una región climática, pudiendo dar testimonio del desplazamiento del límite de las zonas biogeográficas.

Las turberas son ecosistemas con relativamente poca diversidad, lo que disminuye la variabilidad de la masa vegetal que se acumula. Además, las comunidades de plantas son sensibles a las oscilaciones ambientales, incluidas las climáticas (Barber et al., 2003). La vegetación actual de la turbera es como la última página de un libro (Hulme, 1979), donde se registran los procesos e influencias que actúan sobre y con el ecosistema. En profundidad, la turbera conserva ese mismo registro, pero afectado por otros procesos que comienzan cuando muere la materia vegetal.

El principal proceso de alteración de la materia orgánica es la humificación, que es el proceso de descomposición de la materia orgánica por microorganismos en condiciones disóxicas (Taylor et al., 1998). Se puede hacer una estimación cualitativa del grado de descomposición (fibrica < hémica < sáprica), o asignarle un número en una escala del 1 al 10 (von Post 1924; Aaby 1986). Una medida más precisa viene dada por la evaluación colorimétrica (Blackford y Chambers 1993) o mediante la medida de reflectancia de la huminita (Taylor et al., 1998). En el grado de humificación influye el tiempo, el régimen hidrológico y las condiciones climáticas y aumenta en periodos secos y cálidos. Es necesario tenerla en cuenta para no interpretar erróneamente el perfil de la turbera, ya que se superpone al registro vegetal (Dehmer, 1993).

Por otra parte, las turberas se ven afectadas por las actividades humanas (agricultura, ganadería, industria, extracción de turba...) y, de hecho, cada vez se reconoce más la importancia de este factor en el desarrollo y extensión de las turberas en los últimos 12.000 años (Lachance y Lavoie, 2004). La influencia del factor humano está siendo también descrita, en las turberas del norte de España (Menéndez Amor, 1950; López Merino et al., 2010), y es necesario tenerla en cuenta ya que se superpone a la información climática.

1.2 Biomarcadores en turberas para estudios paleoclimáticos

La alternativa más eficaz para conocer las plantas que formaron la turbera, cuando el grado de humificación es demasiado elevado para realizar estudios

1.2 Biomarcadores en turberas para estudios paleoclimáticos

taxonómicos, es la geoquímica orgánica que proporciona parámetros adicionales a través del estudio de determinados biomarcadores moleculares. Estas moléculas, tales como alcanos y cetonas lineales, triterpenoides o esteroides, derivan de la preservación selectiva de moléculas presentes en la materia vegetal y sus proporciones relativas guardarán relación con el tipo y cantidad de plantas u organismos de los que procedan. El uso de la geoquímica orgánica aplicada a turberas se inicia en los años noventa del siglo pasado (Dehmer, 1993, Lehtonen y Ketola, 1993) y ha aumentado mucho en los últimos años con el enfoque paleoclimático (Nott et al., 2000; Pancost et al., 2002; Bi et al., 2005; Nichols et al., 2006; Zheng et al., 2007; Ortíz et al., 2010; Sechellekens, et al., 2011; Stefanova et al., 2013).

1.2.1 Biomarcadores

La estructura de los biomarcadores más utilizados en estudios paleoclimáticos de turberas se muestra en la Fig 1.6 y más detalladamente en el anexo I, y sus principales aplicaciones se describen a continuación.

- *n*-Alcanos

Los *n*-alcanos (Fig 1.6 I) se encuentran en plantas y otros organismos y se han usado tradicionalmente en la determinación del origen y madurez de la materia orgánica en sedimentos (Eglinton y Hamilton, 1963; Philp, 1985). El predominio de *n*-alcanos impares, en el rango *n*-C₂₇-*n*-C₃₁, se atribuye a ceras cuticulares de plantas superiores terrestres (Bray y Evans, 1961), éstos pueden ser sintetizados directamente por las plantas o proceder de la desfuncionalización de ácidos, alcoholes y éteres de número par de átomos de carbono, durante las primeras etapas diagenéticas (Bray y Evans, 1961; Eglinton y Hamilton, 1963). El dominio de *n*-alcanos impares de medio peso molecular en el rango *n*-C₂₁-*n*-C₂₅ es atribuido normalmente a *Sphagnum* y macrofitas acuáticas (Bechtel et al., 2007), mientras que el predominio de *n*-alcanos menores que *n*-C₂₀ está relacionado con las algas (Clark y Blumer, 1967; Gelpi et al., 1970; Yougblood et al., 1971). Típicamente se atribuye el predominio de *n*-alcanos pares a sedimentos carbonatados y evaporíticos (ten Haven et al., 1985; Albaigés et al., 1986; Baric et al., 1988), aunque también se ha descrito en suelos generados en condiciones áridas en Australia (Kuhn et al., 2010).

El parámetro más empleado para medir el predominio de *n*-alcanos impares frente a pares es el Índice de Preferencia de Carbono (CPI) propuesto por Bray y Evans (1961):

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left[\frac{n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33}}{n\text{-C}_{24} + n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32}} + \frac{n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33}}{n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32} + n\text{-C}_{34}} \right]$$

Los *n*-alcanos procedentes de plantas superiores tienen un fuerte predominio impar/par con $\text{CPI} > 5$, mientras que los que proceden de bacterias y algas tienen CPI más bajos, de aproximadamente 1 (Cranwell et al., 1987). La diagénesis y la acción bacteriana sobre los *n*-alcanos procedentes de plantas superiores preservados en turberas, sedimentos o suelos son procesos responsables del descenso del CPI hasta valores aproximados a 1 (Chaffé et al., 1986; Zhou et al., 2005). Las turberas y sedimentos bien preservados tienen *n*-alcanos con CPI entre 2 y 25 (Ficken et al., 1998; Huang et al., 1996; Tareq et al., 2005; Xie et al., 2004). Normalmente CPI elevados indican un buen nivel de preservación.

De entre las plantas formadoras de turberas, las plantas superiores tienen altas proporciones de *n*-alcanos de alto peso molecular con máximos entre *n*-C₂₇ y *n*-C₃₁ (Pancost et al., 2002). En las herbáceas es más abundante el *n*-C₃₁ (Bi et al., 2005; Seki et al., 2010), y en árboles y arbustos lo es el *n*-C₂₇ (Rieley et al., 1991; Ficken et al., 2000; Bi et al., 2005). Altas concentraciones de *n*-C₃₁ y *n*-C₃₃ se han detectado en especies del género *Sphagnum* (Nichols et al., 2006; Bingham et al., 2010). Tanto el *n*-C₂₇ como el *n*-C₂₉ se pueden atribuir a contribuciones de plantas superiores puesto que son compuestos de baja concentración en *Sphagnum* (Bingham et al., 2010). Por su parte la mayoría de las especies de *Sphagnum* tienen un máximo en *n*-C₂₃ y elevadas contribuciones de *n*-C₂₅, mientras que *Sphagnum magellanicum* y *S. capillifolium* lo tienen en *n*-C₃₁ (Nott et al., 2000; Nichols et al., 2006), siendo las especies en las que domina el *n*-C₂₃ más frecuentes en ambientes más húmedos (depresiones), y aquellas en las que domina el *n*-C₂₅ o el *n*-C₃₁ más frecuentes en los mamelones, menos húmedos (Bingham et al., 2010). Si nos basamos en el predominio de

1.2 Biomarcadores en turberas para estudios paleoclimáticos

n -alcanos con diferente número de átomos de carbono, se pueden calcular algunas relaciones con significado paleoambiental (Nott et al., 2000). Así pues las relaciones $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$ y, alternativamente, $n\text{-C}_{25}/n\text{-C}_{29}$ pueden utilizarse para estimar la contribución relativa de *Sphagnum* frente a plantas superiores en las turberas. La razón $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ suele ser elevada en periodos húmedos (Pancost et al., 2002) debido al predominio de depresiones. Además, la relación $n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{31}$ se puede utilizar para estimar la contribución relativa de arbustos y árboles frente a herbáceas. No se debe de perder de vista que las diferentes especies no tienen iguales índices de preservación, ya que las plantas leñosas, tienen un potencial mayor que aquellas constituidas por tejidos predominantemente blandos. Se han hecho algunos intentos de corregir esta relación en turberas en las que la materia orgánica está bastante bien preservada como para distinguir la contribución de diferentes especies (Pancost et al., 2002). Estas correcciones no pueden sin embargo aplicarse con carácter universal, ya que dependen de los procesos de transformación en las diferentes turberas.

La relación Paq descrita por Ficken et al. (2000), a partir de un estudio de plantas acuáticas procedentes de un lago de Kenya, compara la abundancia de los n -alcanos de medio peso molecular frente a la suma de los de medio y alto peso molecular. Valores mayores que 0.4 en esta relación indicarían el predominio de macrófitas acuáticas (Ficken et al., 2000) y puesto que la distribución de n -alcanos en macrófitas acuáticas es similar a la de los *Sphagnum* (Ficken et al., 2000; Nott et al., 2000; Pancost et al., 2002) dicha relación puede utilizarse para calcular la abundancia relativa de *Sphagnum* frente a otras plantas formadoras de turberas. Por otro lado Pwax representa la abundancia de n -alcanos de elevado peso molecular, que derivan de plantas superiores y/o macrófitas emergidas, frente al total (Zheng et al., 2007). Un elevado Pwax estaría asociado a ambientes más secos y un elevado Paq a ambientes más húmedos.

$$\text{Paq} = \frac{n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25}}{n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31}}$$

$$P_{wax} = \frac{n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}}{n-C_{23}+n-C_{25}+n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}}$$

- n-Aldehídos

Los *n*-aldehídos (Fig 1.6 II) proceden de las plantas superiores terrestres, son intermedios en la biosíntesis de los *n*-alcoholes a partir de los *n*-ácidos y pueden acumularse como componentes de las ceras cuticulares (Prahl y Pinto, 2007). Se alteran diagenéticamente con rapidez (Lehtonen y Ketola, 1990) y por tanto se espera encontrarlos sólo bajo condiciones favorables de preservación. La relación *n*-alcano/*n*-aldehído nos da una idea de la abundancia relativa de los *n*-aldehídos.

- n-Alcan-2-onas

Las *n*-alcan-2-onas (Fig 1.6 III) impares de cadena larga han sido detectadas en turberas (Lehtonen y Ketola, 1993; Hernandez et al., 2001; Xie et al. 2004; Nichols y Huang, 2007; Zheng et al., 2007; Ortiz et al., 2010). La más abundante de la serie normalmente es la de 27 átomos de carbono (K₂₇), con contribución significativa de K₂₅ y K₂₉ dependiendo de las especies (Nichols y Huang, 2007; Zheng et al., 2011). Se sugieren tres posibles orígenes para estos compuestos:

(i) Aporte directo de plantas superiores. Elevada concentración de K₂₅ ha sido detectada en macrofitas acuáticas asociadas a sedimentos en estuarios (Hernandez et al., 2001) y ambas K₂₇ y K₂₅ han sido sugeridas como marcadores de *Sphagnum* (Nichols y Huang, 2007). En base a esto podría calcularse una relación que determine el predominio de las *n*-alcan-2-onas K₂₇ y K₂₅ sobre el total (ΣK_n) que haría referencia al predominio de *Sphagnum* frente a otras contribuciones. Las *n*-alcan-2-onas han sido también detectadas en pequeñas cantidades en plantas superiores formadoras de turberas (Ortiz et al., 2011). Las

1.2 Biomarcadores en turberas para estudios paleoclimáticos

concentraciones de estos compuestos en plantas vivas son significativamente más bajas que en turberas, lo que sugiere una fuente adicional.

(ii) Oxidación microbiana de los correspondientes *n*-alcanos (van Bergen et al., 1998), que es la ruta de formación de *n*-alcan-2-onas más ampliamente aceptada en sedimentos, y está basada en la distribución similar de los perfiles de ambas clases de compuestos y la menor abundancia de las *n*-alcan-2-onas, como se observa en los andosoles ecuatorianos (Jansen y Nierop, 2009).

(iii) La descarboxilación oxidativa de ácidos grasos se ha propuesto como fuente de *n*-alcan-2-onas. En este caso, coincide la distribución de los ácidos grasos pares, con un número más de átomos de carbono, y la de las *n*-alcan-2-onas (Püttmann y Bracke, 1995).

- Triterpenoides

Los triterpenoides son un amplio y diverso grupo de compuestos orgánicos naturales derivados de la combinación de forma variada de cinco unidades de isopreno (Killops y Killops, 1993). De entre ellos varias familias tienen potencial como biomarcadores y se encuentran frecuentemente en sedimentos turbosos.

Los **hopanoides** (Fig 1.6 IV) son compuestos pentacíclicos que derivan de bacteriohopanopoliol y/o diplopterol y se encuentran principalmente en bacterias (Ourisson et al., 1987), donde su función sería rigidificar las membranas, similar a la de algunos esteroides en eucariotas (Mackenzie et al., 1982). Aunque también se han detectado hopanos en bacterias de ambientes anaerobios y algunos extremófilos, la inmensa mayoría de las bacterias y cianobacterias de ambientes oxigenados producen hopanoides (Rohmer et al., 1992) por lo que se consideran generalmente marcadores de estos organismos (Ourisson y Albrecht, 1992).

Los Hopanos se han usado como indicadores de madurez en base a la diferente estabilidad térmica de las distintas configuraciones en las posiciones C-17 y C-21 (Ensminger et al., 1974). Los hopanos son mayoritariamente biosintetizados con la configuración $\beta\beta$ (Ourisson et al., 1979), la más inestable, cambiando a $\beta\alpha$ y $\alpha\beta$ con el incremento de la madurez (Ensminger et al., 1977).

compuestos. La cuantificación relativa de los compuestos mayoritarios se lleva a cabo en el cromatograma total (TIC) excepto para los compuestos que coeluyen que se lleva a cabo en los correspondientes fragmentos m/z de cada compuesto. Posteriormente se utiliza un factor de corrección, obtenido a partir del patrón de cada compuesto, para corregir las áreas de cada fragmento.

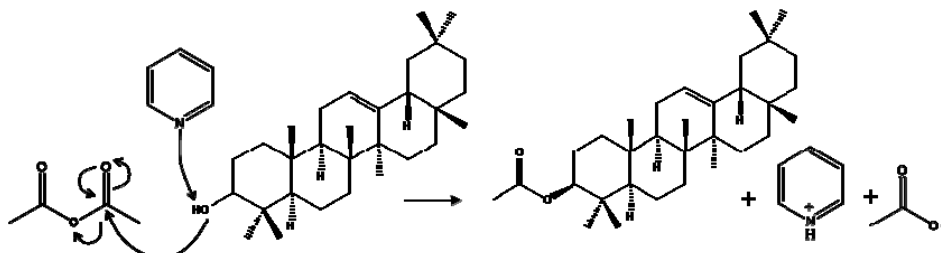


Fig 3.8: Reacción de formación de los acetatos utilizados como patrón tomando como ejemplo la β -amirina.

3.6 Análisis de isótopos estables del carbono

El análisis isotópico de carbono de compuestos específicos (CSIA) para diferentes compuestos de las turberas (n -alcanos, n -alkan-2-onas y algunos triterpenoides) se llevó a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables del Departamento de Ciencias Geológicas y Geofísicas aplicadas en la Universidad Leoben (Austria) mediante la técnica GC-C-IRMS. Se utilizó un espectrómetro de masas Thermo Fisher Delta V conectado a un GC Ultra series, equipado con una columna similar al GC-MS. Las condiciones operatorias fueron iguales que las utilizadas para el análisis por GC-MS. Esta técnica se basa en que los compuestos que eluyen del GC se convierten en CO_2 en un horno de combustión que se sitúa a continuación del GC. Este CO_2 tendrá la misma composición isotópica que cada compuesto separado en el CG y entra junto con el gas portador (He) en el MS donde se mide el $\delta^{13}\text{C}$ por diferencia de este gas con el del CO_2 de referencia. Los valores $\delta^{13}\text{C}$ están calibrados en relación al estándar Pee Dee Belemnite (PDB) que es el carbonato de un belemnites procedente de una formación marina de Cretáceo de Carolina del Sur (Pee Dee).

La desviación estándar de los resultados CSIA suele variar entre 0.1 y 0.2 % (Meyer et al., 2008).

Los análisis isotópicos para el carbono de la turba de Roñanzas se llevaron a cabo en la universidad Goethe en Frankfurt (Alemania). Se utilizó un analizador elemental Flash-1112 asociado a un espectrómetro de masas para el análisis de gases Thermo-Finnigan Mat 253. Los resultados $\delta^{13}\text{C}$ vienen dados relativos al estándar Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). La reproducibilidad de dos muestras duplicadas está en el rango 0.2 ‰.

RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1 Turberas de la zona central

Los resultados de las turberas costeras de la zona central asturiana: Huelga de Bayas (López-Días et al., 2010a) y Las Dueñas (López-Días et al., 2010b) se tratan conjuntamente, no tanto porque representen una unidad estructural, sino porque comparten algunas características.

4.1.1 La turbera de Huelga de Bayas

Descripción del perfil

La turbera de Huelga de Bayas tiene una extensión de 0.28 ha y está rodeada de vegetación de arbustos y sauces, y plantaciones de eucaliptos (Fig. 4.1).

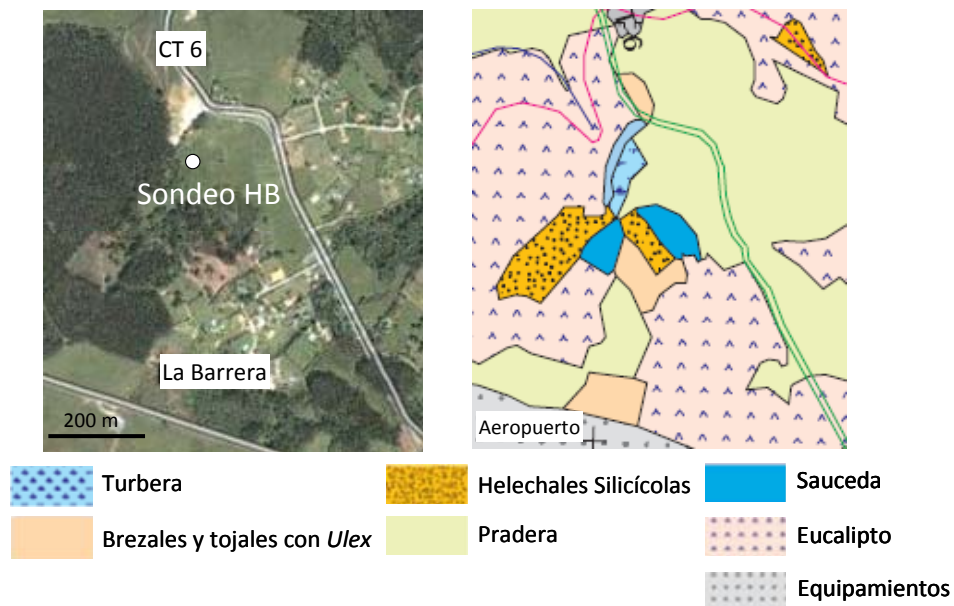


Fig. 4.1. Localización del punto de muestreo en la turbera de Huelga de Bayas y mapa de vegetación de la zona del SIAPA (Sistema de Información Ambiental del Principado de Asturias)

4.1 Turberas de la zona occidental

El perfil tiene 60 cm de profundidad y se analiza en principio una muestra de cada cuatro, salvo en algunos casos donde se analizó alguna intermedia, al observarse variación brusca en los parámetros. La descripción del perfil se muestra en la Fig. 4.2, donde también se aportan los códigos de colores definidos sobre la turba seca que se indican entre paréntesis. La parte superior del sondeo está dominada por *Sphagnum*, seguida de un tramo marrón muy oscuro (10YR 2/2) y de un tramo más claro y rojizo (7.5YR 3/3) constituido por turba briofítica (predominio de musgos) con fragmentos herbáceos. Hacia la base (a partir del centímetro 42), el perfil se oscurece y se vuelve más limoso, aumentando la proporción de materia mineral. La Fig. 4.2 muestra la edad de las muestras datadas, determinada en años calibrados antes del presente. El código HBn, donde HB se refiere a Huelga de Bayas y n a la profundidad en cm, se utilizará para referirse a las muestras de este perfil.

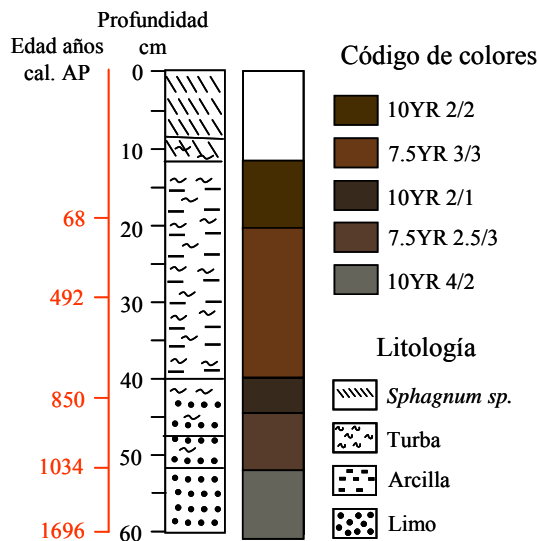


Fig. 4.2 Perfil del sondeo de la turbera de Huelga de Bayas con los correspondientes códigos de colores definidos sobre la turba seca para cada zona del perfil.

El contenido en cenizas en el perfil de Huelga de Bayas es elevado, oscilando entre 40 y 60 % en los 50 cm superiores (Fig. 4.3), que es la parte que corresponde a la acumulación de turba (contenido en materia orgánica > 50 %). El proceso de acumulación significativa de materia orgánica comienza hace unos 1000 años. El elevado contenido en materia mineral se corresponde con una turbera con aportes externos de materia mineral formada por minerogénesis.

Los ríos Puez Payez y Entremolinos, que se encuentran en las proximidades, pueden haber contribuido a los aportes de materia mineral. El rendimiento de extracción de la materia orgánica a lo largo del perfil varía entre 0.26 y 2.35 % (Fig. 4.3), y adopta una imagen casi espejular del contenido en cenizas, siendo más elevado en las muestras con menor contenido en cenizas. Este rendimiento está referido a la muestra total, ya que la escasez de muestra impidió analizar el carbono orgánico.

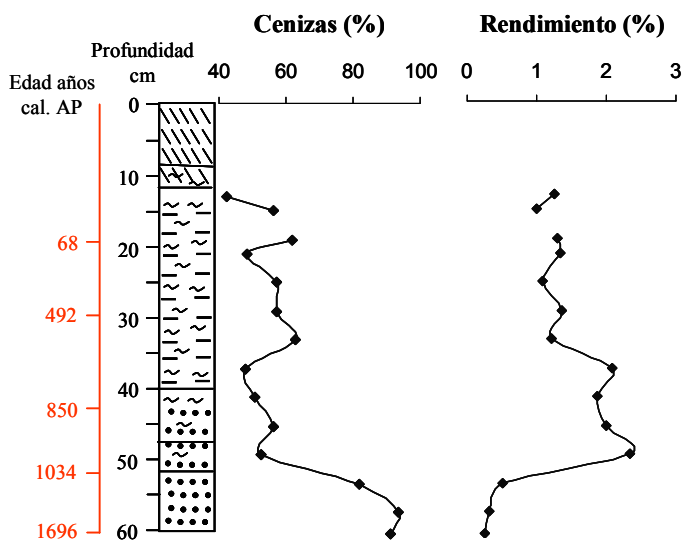


Fig. 4.3 Variación a lo largo del perfil de la turbera de Huelga de Bayas del contenido en cenizas y del rendimiento de extracción.

De los análisis microscópicos se deduce que el proceso de humificación de esta turbera está asociado a una destrucción importante de los tejidos, ya que sólo en las muestras más superficiales se preservan las delicadas estructuras celulares de los tejidos (López-Días et al., 2010a).

Cronología

La edad de las muestras (Fig. 4.2 y Tabla 4.1) aumenta con la profundidad, incluso para las muestras con más del 90 % de cenizas, indicando consistencia entre la edad de la materia orgánica asociada al sedimento y la edad de la materia vegetal que forma la turbera.

4.1 Turberas de la zona occidental

Tabla 4.1: Resultados de las dataciones de las muestras de Huelga de Bayas mediante análisis de radiocarbono AMS en el CNA, Sevilla, España. Intervalo de confianza 2σ .

Código laboratorio	Profundidad (cm)	Muestra	Edad ^{14}C convencional (Años AP)	Edad calibrada (2σ) Años AP	Punto medio del intervalo (Años AP)
CNA098	18-19	Turba	43 ± 32	256-0	68
CNA099	28-29	Turba	430 ± 39	536-328	492
CNA100	43-44	Turba	930 ± 35	927-768	850
CNA101	52-53	Turba	1141 ± 29	1168-969	1034
CNA102	59-60	Sedimento	1775 ± 33	1815-1607	1696

AP = Antes del Presente

El modelo edad-profundidad se ajusta a una distribución lineal (Fig. 4.4), de la cual se ha excluido el punto de mayor profundidad, que corresponde a una muestra con 98 % de cenizas, que podría contener materia orgánica arrastrada. A partir de la recta de regresión de la Fig. 4.4 se han calculado, por interpolación, la edad para cada centímetro del perfil de la turbera de Huelga de Bayas. La edad de la base del sedimento es de 1696 años cal. AP y puede considerarse que la turbera a tenido un crecimiento sostenido desde el año 1034 cal. AP hasta la actualidad, con una tasa de crecimiento de 0.35 mm/año.

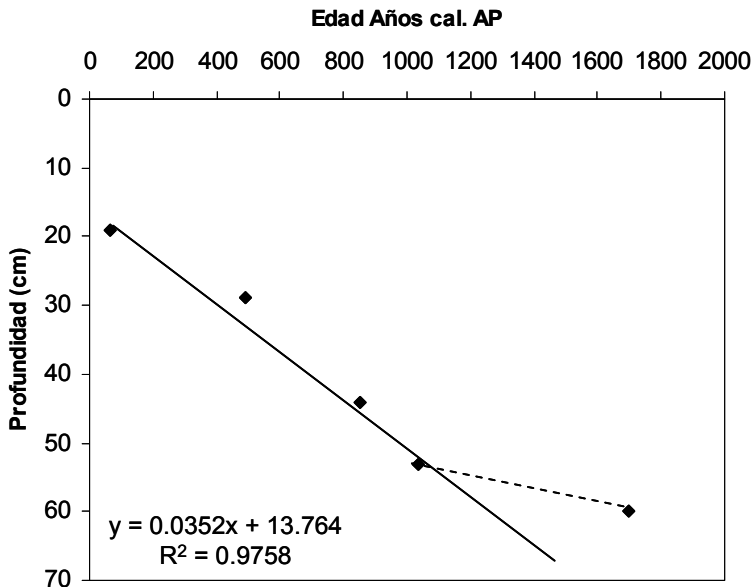


Fig. 4.4 Ajuste lineal de la edad con respecto a la profundidad para la turbera de Huelga de Bayas con la ecuación que se utiliza para calcular la edad del perfil.

Geoquímica orgánica

En los perfiles cromatográficos de los extractos, en general, predominan los *n*-alcanos de elevado peso molecular y las metilcetonas de medio-alto peso molecular. Además, en la parte alta del perfil, predominan los compuestos monoaromáticos, de los cuales un alquilbenceno es el pico más prominente del perfil en algunas muestras. Esto ocurre, por ejemplo, en HB19 (Fig. 4.5). A mayor profundidad, se reduce la concentración relativa de los compuestos monoaromáticos y aumenta la de los compuestos lineales y triterpenoides. Estos últimos a partir de la muestra HB29. Entre HB45 y HB53 los triterpenoides son mayoritarios siendo el más destacado la taraxerona. Del centímetro 53 hacia la base, la abundancia relativa de los triterpenoides disminuye, coincidiendo con la zona de mayor contenido en materia mineral. La Fig. 4.5 muestra, a modo de ejemplo, el cromatograma del extracto total y los cromatogramas del ión 57-59 de las muestra HB19 correspondiente a la parte alta del perfil y de la muestra HB49 correspondiente al inicio de la acumulación significativa de turba.

Los *n*-alcanos están presentes en el rango *n*-C₁₄ a *n*-C₃₅, siendo el *n*-C₃₁ el compuesto mayoritario para las muestras de la parte superior hasta HB37. A partir de la muestra HB41 hasta la base, predomina el *n*-C₂₉. Se observa un predominio de *n*-alcanos de elevado peso molecular con marcada preferencia impar (Fig 4.5). El CPI, que mide esa preferencia, varía a lo largo del perfil entre 1 y 11.5 presentando valores menores de 4 para las muestras HB13, HB21 y HB25 y valores superiores a 9 en el intervalo HB45-HB53.

A pesar de las diferencias entre estas muestras, todas ellas presentan una serie de características comunes con compuestos similares en diferentes proporciones, excepto la muestra HB17. Esta muestra presenta un perfil cromatográfico caracterizado por la abundancia de *n*-alcanos de peso molecular medio (*n*-C₂₁-*n*-C₂₅) con preferencia par. Esta característica ha descrita muy recientemente (Kuhn et al., 2010) para suelos áridos, que presentan unas condiciones ambientales muy alejadas de las condiciones que dominan en una turbera. El estudio microscópico de la muestra HB17 no reveló materia orgánica diferente de la contenida en las muestras adyacentes (López-Días et al., 2010a) y, ante la imposibilidad de repetir la extracción por falta de muestra, se han omitido los resultados correspondientes a esta muestra.

4.1 Turberas de la zona occidental

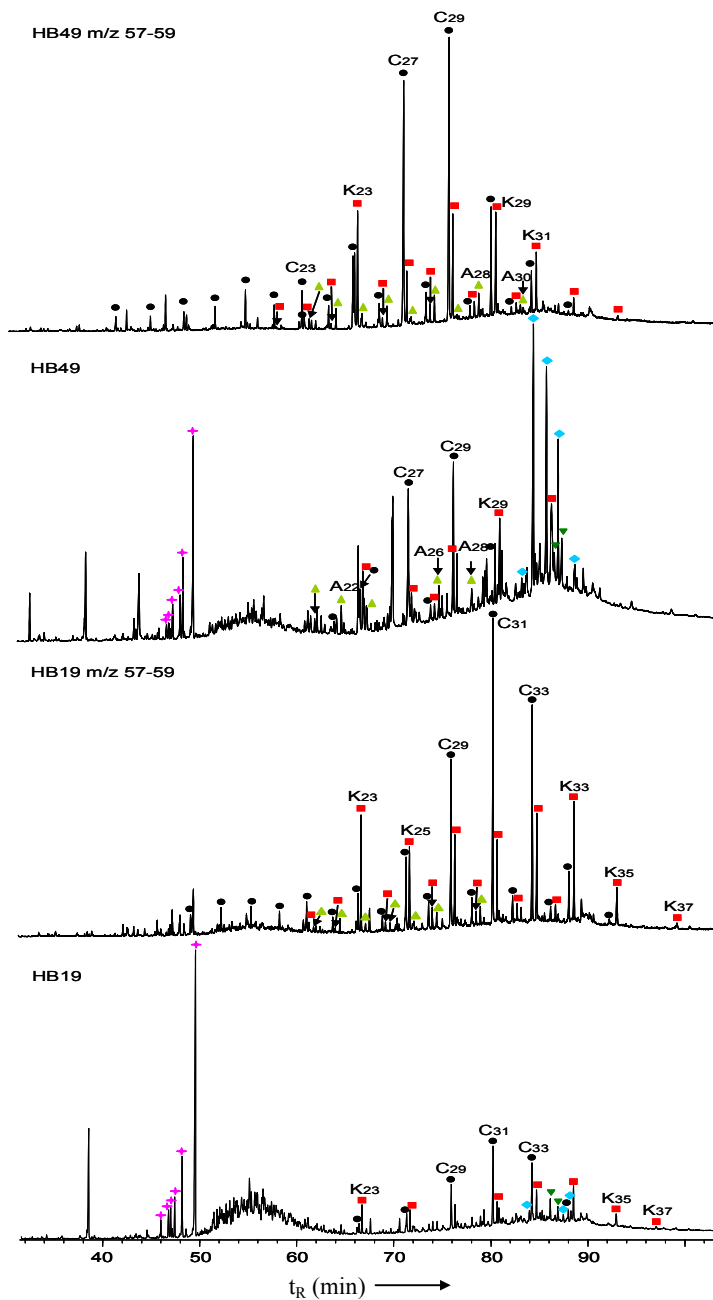


Fig. 4.5. Cromatogramas de dos muestras representativas del perfil en el TIC y en las trazas m/z 57-59. (●) *n*-Alcanos, (■) *n*-Alcan-2-onas, (▲) *n*-aldehidos, (◆) triterpenoides, (▼) esteroides, (✦) derivados del benceno.

La relación $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$ (Fig. 4.6), que permite estimar el aporte de *Sphagnum* frente a plantas superiores (Bingham et al., 2010), muestra valores más altos en la parte superior del perfil hasta el centímetro 37 y sigue una evolución paralela a la relación $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ (Fig. 4.6). Esta última estima la contribución relativa de *Sphagnum* con afinidad por hábitats más o menos húmedos (Bingham et al., 2010). La relación $n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{31}$, que estimaría la contribución de plantas leñosas frente a herbáceas (Ficken et al., 2000; Nott et al., 2000; Pancost et al., 2002; Nichols et al., 2006; Schellekens et al., 2011), se mantiene bastante constante en la parte alta del perfil y sugiere una fuente adicional de $n\text{-C}_{29}$ en la parte inferior. La relación Paq (Ficken et al., 2000), que mide el predominio de n -alcanos de medio peso molecular sobre los de elevado peso molecular, varía en un intervalo más estrecho que la relación $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$.

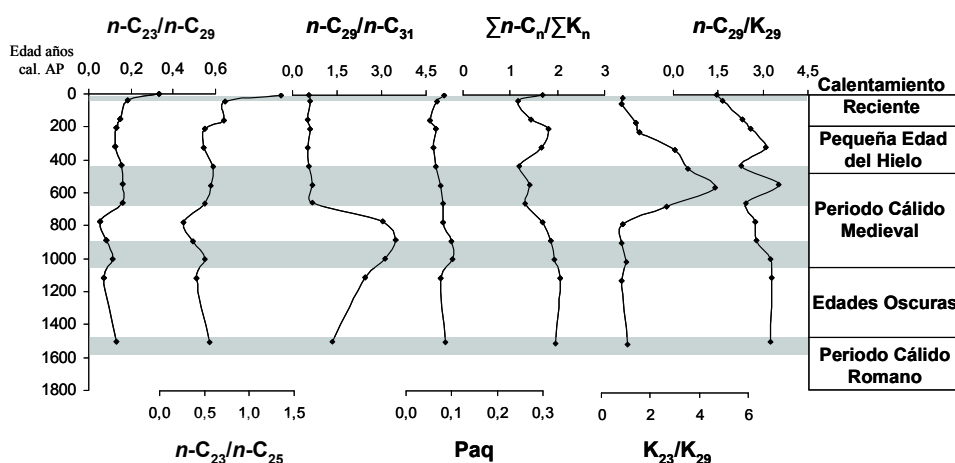


Fig. 4.6. Evolución de parámetros relevantes basados en n -alcanos y metil-cetonas con respecto a la edad en años cal. AP. Las líneas azules representan periodos más húmedos.

Las n -alcan-2-onas están presentes en el rango K_{21} a K_{37} y tienen clara preferencia impar (Fig. 4.5), predominando las de medio-alto peso molecular. En la zona central del perfil (HB21-HB37) es más abundante la K_{23} y en el resto la K_{27} . Asumiendo que K_{27-31} pueden derivar de la oxidación directa de n -alcanos (van Bergen et al., 1998), mientras que K_{23} es improbable que derive del $n\text{-C}_{23}$, debido a las relativamente bajas concentraciones en las que se encuentra este compuesto, la relación K_{23}/K_{29} permitiría determinar los tramos del perfil en que se produce un aporte adicional de K_{23} . Esta relación aumenta significativamente entre HB20 y HB40 (Fig. 4.6) lo que sugiere una fuente

4.1 Turberas de la zona occidental

específica para esta cetona cuyo significado paleoambiental se desconoce por el momento, aunque elevadas concentraciones de cetonas de medio peso molecular se han detectado en turberas humificadas de Suiza (Lehtonen y Ketola, 1990) y en turberas de China (Zheng et al., 2007, 2011). Las relaciones $\sum n-C_n/\sum K_n$ y $n-C_{29}/K_{29}$ varían entre 1.2-2.2 y 1.5-3.5 respectivamente, lo que indica el predominio de los n -alcanos frente a las metilcetonas en esta turbera. Los valores de $\sum n-C_n/\sum K_n$ son mínimos en la zona enriquecida en K_{23} y, en general, aumenta hacia la base del perfil (Fig. 4.6).

Los n -aldehídos están ausentes o presentes en muy pequeñas cantidades en la zona superior del perfil. Sin embargo, a partir de HB41, aunque son picos pequeños se distinguen bien, lo que permite calcular la relación $\sum n-C_n/\sum A_n$ en la parte inferior del perfil, obteniendo unos valores entre 8.5 y 13.5. Una mayor abundancia de n -aldehídos se observa en los tramos en los que otros indicadores sugieren mayores aportes de plantas superiores.

Las relaciones calculadas a partir de estos compuestos (Fig. 4.6) permiten establecer diferentes episodios de condiciones más húmedas. El primero coincidiría con el inicio de acumulación de sedimento en la zona, al final del Periodo Cálido Romano (2200-1500 años cal. AP). El aumento significativo de la acumulación de materia orgánica se produce al inicio del periodo Cálido Medieval, coincidiendo con otro periodo húmedo detectado en el perfil entre 1058-887 años cal. AP. Al final de este periodo, parece producirse un cambio en la vegetación, que se refleja en la disminución de triterpenoides procedentes de plantas superiores y en la disminución de la relación $n-C_{29}/n-C_{31}$, que estima la contribución de plantas leñosas frente a herbáceas. Además, a partir de este punto, las relaciones $n-C_{23}/n-C_{29}$ y $n-C_{23}/n-C_{25}$ tienen valores ligeramente más altos (Fig. 4.6), mientras que Paq se mantiene en valores bajos. Este cambio podría asociarse a una mayor población de *Sphagnum* y herbáceas en la parte superior del perfil, más abundantes en periodos fríos y húmedos, y un menor aporte de plantas leñosas, más abundantes en periodos más secos. Este cambio en la vegetación coincide con un aumento de los indicadores de humedad ($n-C_{23}/n-C_{25}$ y $n-C_{23}/n-C_{29}$) en el intervalo 660-433 años cal. AP y con un aumento de la relación K_{23}/K_{29} . Por último se registra otro periodo húmedo en los últimos 35 años (Fig. 4.6), coincidiendo con el Calentamiento Reciente.

Otra serie de compuestos identificados en los extractos son los triterpenoides (Fig. 4.7, Tabla 4.2), tanto de origen bacteriano como de plantas superiores, y esteroides, cuya concentración absoluta no se ha determinado al haberse analizado las muestras sin patrón interno, por lo que se muestra un análisis cualitativo de los compuestos mencionados.

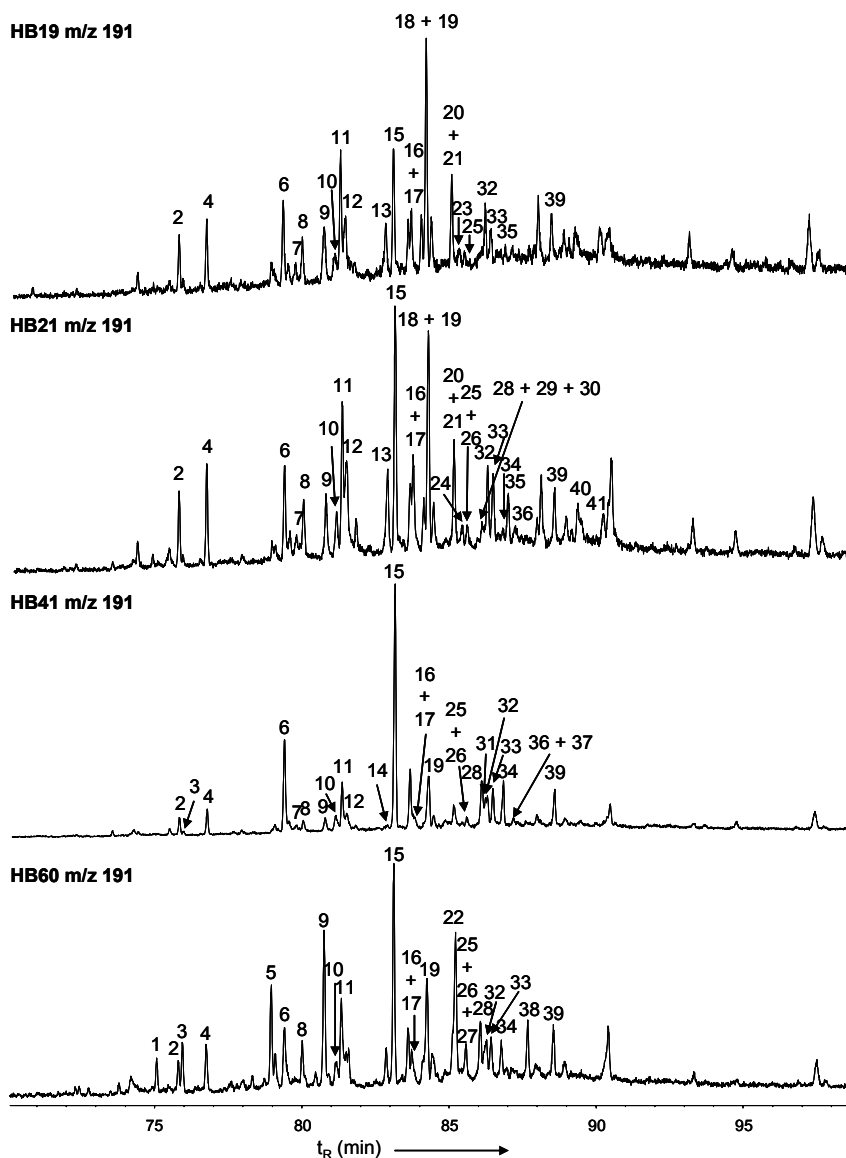


Fig. 4.7 Cromatogramas de cuatro muestras a diferentes profundidades en las trazas m/z 191 que muestran los principales triterpenoides y esteroides que se corresponden con los compuestos de la Tabla 4.2

4.1 Turberas de la zona occidental

Tabla 4.2: Lista de compuestos identificados en la Fig. 4.7

Pico	Compuesto
1	18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano (Ts)
2	22,29,30-Trisnorhop-17(21)-eno
3	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano (Tm)
4	17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopano
5	17 α (H),21 β (H)-30-Norhopano
6	γ -Tocoferol
7	Hop-17(21)-eno
8	17 β (H),21 α (H)-30-Normoretano
9	17 α (H),21 β (H)-Hopano
10	α -Tocoferol (Vitamina E)
11	22,29,30-Trinorhopan-21-ona
12	17 β (H),21 β (H)-30-Norhopano
13	3-Metoxi-D-Friedoolean-14-eno
14	17 α (H),21 β (H)-Homohopano (S)
15	17 α (H),21 β (H)-Homohopano (R)
16	17 β (H),21 β (H)-Hopano
17	5 α -Ergostan-3-ona
18	Hop-22(29)-eno (Diplopteno)
19	D-Friedoolean-14-en-3-ona (Taraxerona)
20	30-Norhopan-22-ona
21	β -Amirina
22	28-Norolean-17-en-3-ona
23	Hop-17(21)-en-3-ona
24	Ergost-4-en-3-ona
25	5 α -Estigmasta-3-ona
26	Lup-20(29)-en-3-ona
27	α -Amirinona
28	Lupan-3-ona
29	Lup-20(29)-en-3 β -ol
30	α -Amirina
31	D:B-Friedo-B'A'-Neogammacer-5-en-3-ona
32	17 β (H),21 β (H)-Homohopano
33	Estigmasta-3,5-dien-7-ona
34	Acetato de D-Friedoolean-14-en-3 β -ol (Acetato de taraxerol)
35	Hop-22(29)-en-3-ona
36	Estigmast-4-en-3-ona

Tabla 4.2: Lista de compuestos identificados en la Fig. 4.7 continuación.

Pico	Compuesto
37	Acetato de β -Amirina
38	Derivado de 28-Norolean-17-eno
39	D:A-Friedoolean-3-ona
40	Acetato de hop-22(29)-en-3 β -ol
41	D:A-Friedoolean-3 β -ol

De entre los triterpenoides de origen bacteriano (hopanoides), están presentes los hopanos regulares desde C_{27} hasta C_{31} , excepto C_{28} (Fig. 4.7, Tabla 4.2). La presencia de estos compuestos con la configuración $\beta\beta$, así como de hopenos (series hop-17(21)-eno, neohop-13(18)-eno y hop-22(29)-eno) confirma la inmadurez de sedimento. El hopanoide más abundante es el 17 α (H),21 β (H)-homohopano 22R típico de ambientes de turberas. El hopano con la configuración 22S, más estable, sólo se detecta en la parte baja del perfil, lo que sugiere un aumento de la madurez con la profundidad. Así mismo se detectan hopanoides funcionalizados en la posición C3, hop-22(29)-en-3-ona y hop-17(21)-en-3-ona y sus acetatos.

Los triterpenoides procedentes de plantas superiores con esqueleto de ursano, oleanano, friedelano y taraxerano están presentes en el perfil (Fig. 4.7, Tabla 4.2). Los más abundantes son los derivados de friedelano (D:A-friedoolean-3-ona), taraxerano (taraxerona) y lupano (lup-20(29)-en-3-ona). Los oleanoides son más abundantes que los ursanoides, a diferencia de otras turberas europeas (Pancost et al., 2002).

Los esteroides más abundantes son los que tienen función cetona, como la 5 α -estigmast-5-en-3-ona, estigmast-4-en-3-ona y estigmast-3,5-dien-7-ona (Fig. 4.7, Tabla 4.2). En la parte superior hay esteroides siendo el más abundante el estigmast-5-en-3 β -ol.

Los isoprenoides α -tocoferol (vitamina E) y su producto de autooxidación γ -lactona (4,8,12,16-tetrametilheptadecan-4-olida) han sido identificados a lo largo del perfil de la turbera, en las trazas m/z 430 y m/z 99 respectivamente (Fig. 4.8). La vitamina E es relativamente abundante en la mayoría de los organismos fotosintéticos donde juega un papel importante en la eliminación de las formas tóxicas del oxígeno y también ha sido encontrada en turberas y

4.1 Turberas de la zona occidental

sedimentos de rías (Jaffé et al., 2006). La presencia de γ -lactona es un indicativo de diagénesis oxidativa. La cantidad de α -tocoferol es siempre mayor que la de γ -lactona, aunque su proporción relativa varía a lo largo del perfil. La mayor relación γ -lactona/ α -tocoferol se encontró entre los centímetros 17 y 34, pudiendo indicar variaciones en las condiciones de oxidación.

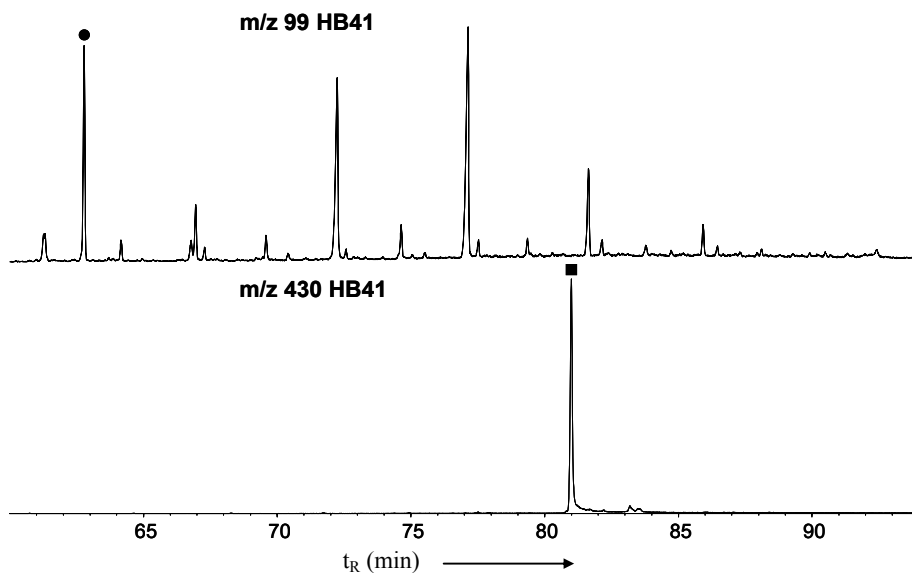


Fig. 4.8. Cromatogramas de las trazas m/z 99 y m/z 430 que muestran la presencia de α -tocoferol (■) y γ -lactona (●) en la muestra HB41.

4.1.2 La turbera de Las Dueñas

Descripción del perfil

La turbera de Las Dueñas ocupa 27 ha, siendo la más extensa del litoral de Asturias. El perfil de Las Dueñas tiene 50 cm de profundidad, de los que sólo se han estudiado los primeros 30 cm, que son los que tienen mayor cantidad de materia orgánica. Ha sido descrita como una turbera minerotrófica (López-Merino et al., 2006) ya que recibe aportes del río Piñera y de los arroyos de La Muelas y San Roque. La vegetación que rodea la turbera está constituida por arbustos, pequeñas extensiones de sauces y alisos y plantaciones de pinos (Fig. 4.9), algunos de los cuales se encuentran en la turbera (Fig. 4.10).

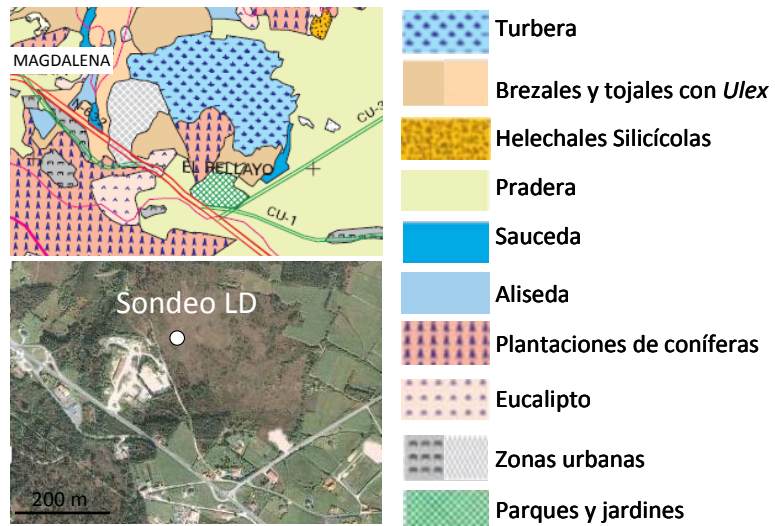


Fig. 4.9 Localización del punto de muestreo en la turbera de Las Dueñas y mapa de vegetación del SIAPA.



Fig. 4.10 Foto de la turbera de Las Dueñas en la que se aprecia la presencia de pinos, incluso dentro de la propia turbera (cortesía de J. Homet-BOS Universidad de Oviedo).

4.1 Turberas de la zona occidental

En el perfil se distinguen 5 intervalos en función de su coloración y del aspecto del sedimento que contienen, cuya división cada 4 cm y el código de la muestra se describe en la Fig. 4.11. Los tramos A y B están constituidos fundamentalmente por limo de color gris claro (5YR 6/1), que se oscurece hacia arriba (5YR 4/1). En el tramo B, se sitúa un nivel de cantos de cuarcita sin clasificar de varios centímetros. En algunos lugares, este nivel marca el máximo de penetración del sondeo, y en otros lugares, se puede atravesar, como ocurre en esta zona. Los granos probablemente pertenezcan al sustrato rocoso sobre el que se asienta la turbera (areniscas del grupo Cándama de edad Cámbrico inferior según Aller et al., 1989). El tramo C es más arcilloso y oscuro, con un tinte ligeramente rojizo (5YR 3/1), y con un contenido más elevado en materia orgánica. El tramo D es el que corresponde al sedimento turboso propiamente dicho, y es el más oscuro (5YR 2.5/1). Los últimos centímetros corresponden al tramo E constituido fundamentalmente por vegetación actual (Fig. 4.11).

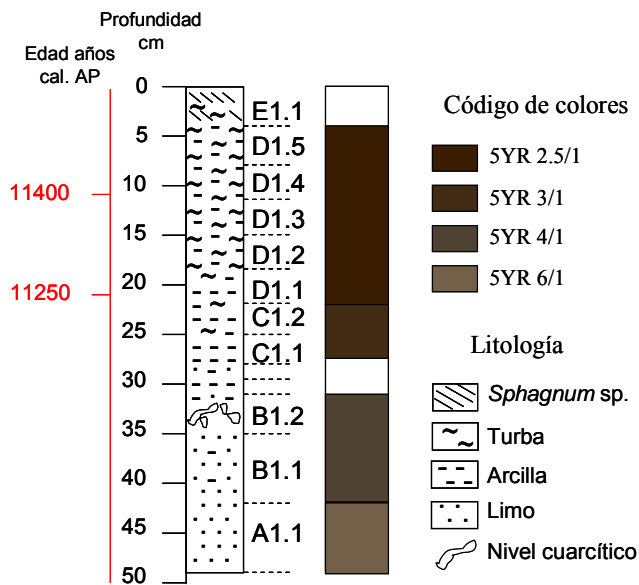


Fig. 4.11 Perfil del sondeo de la turbera de Las Dueñas con los correspondientes códigos de colores definidos sobre muestra seca para cada zona del perfil. La edad de las muestras y su posición se indica en rojo.

El contenido en cenizas es muy elevado a lo largo de todo el perfil, siendo superior al 60 % (Fig. 4.12), tanto que no puede hablarse de acumulación de

turba en sentido estricto. La variación del C y del S se ajusta a una ecuación de segundo grado (Fig. 4.13) lo que indica la asociación del S con la materia orgánica en el perfil. Los rendimientos de extracción referidos al carbono orgánico varían entre 9-17 % (Fig. 4.12) y son más elevados en la parte superior del perfil coincidiendo con el mayor contenido en C. La relación C/N sólo se ha podido calcular para los intervalos más ricos en materia orgánica, ya que en los demás el contenido en N está por debajo del límite de detección del equipo. Los valores de la relación C/N de las muestras más superficiales varían entre 29 y 37. La relación atómica H/C en los primeros 22 cm varía entre 0.1 y 1.8.

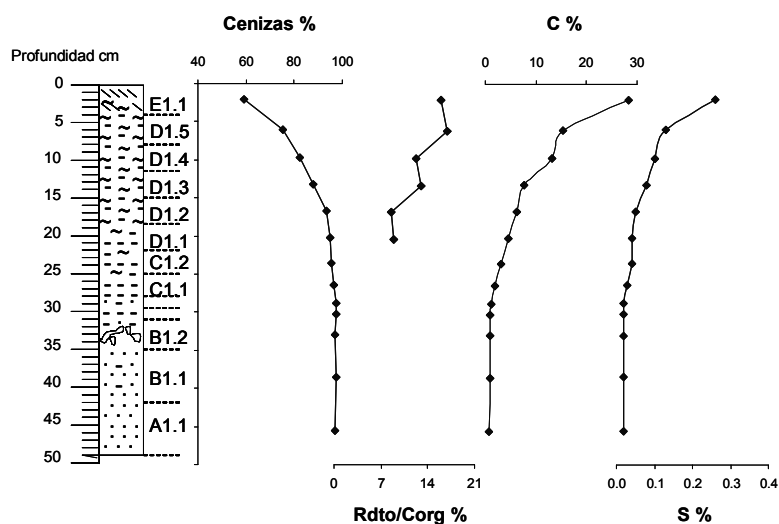


Fig. 4.12 Variación a lo largo del perfil de la turbera de Las Dueñas del contenido en cenizas, C y S (en base seca) y del rendimiento de extracción.

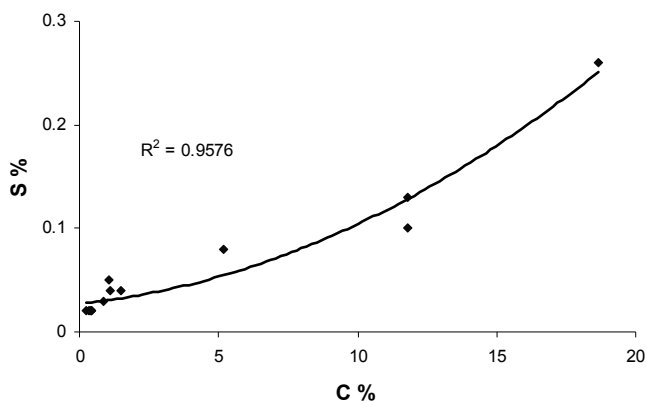


Fig. 4.13: Relación polinómica de segundo grado que establece la dependencia entre el contenido en C y en S a lo largo del perfil de la turbera de Las Dueñas.

4.1 Turberas de la zona occidental

Cronología

Se seleccionaron dos muestras para datar, el centímetro 22 y el centímetro 11 (Tabla 4.3). En el proceso de tamizado, a menos de 180 μm , se separaron dos fracciones: una mayoritaria que contenía la mayor parte de la materia mineral y otra minoritaria con restos de plantas. La muestra más superficial arroja un porcentaje de carbono moderno de 107.0 ± 0.4 pMC (Tabla 4.3), indicando que la materia vegetal de la muestra vivió en los últimos 50 años. La muestra más profunda proporciona, con una probabilidad del 95% (2σ), cuatro intervalos de edad, correspondiendo el más antiguo a 250-230 años cal. AP (Tabla 4.3). Estos resultados no concuerdan con los que muestra el trabajo de López-Merino et al. (2006), en el que se indica 11908-11198 años cal. AP para el cm 48 y 3980-3722 años cal. AP para el centímetro 24. En vista de esta discrepancia, se dataron también las fracciones de tamaño de partícula menor ($< 180 \mu\text{m}$) obteniendo un resultado de 11400 años cal. AP para la muestra superior y 11250 años cal. AP para la inferior (Tabla 4.3). Esto indica que el sedimento tiene una edad máxima de alrededor 11400 años cal. AP, mientras que la materia vegetal que se acumula en la turbera es mucho más reciente. Estos resultados concuerdan con los de López Merino et al. (2006) indicando que la muestra más profunda de su trabajo corresponde a la datación de materia orgánica asociada al sedimento, mientras que las más recientes podrían obedecer a una mezcla materia orgánica actual y materia orgánica arrastrada con el sedimento. El hecho de que, en las muestras datadas para este trabajo, el sedimento de la parte superior tenga una edad ligeramente más antigua que el de la parte inferior, puede deberse a movimientos de los sedimentos arrastrados por corrientes de agua o a la influencia de fuentes antrópicas. La eliminación de capas de turba para plantar pinos y eucaliptos, parece haber sido una práctica habitual en la zona. Estos árboles se morirían posteriormente, debido al excesivo cúmulo de agua. La moderna reforestación de la zona comenzó hace 200 años (Santos, 2004) y cualquiera de los intervalos de edad del centímetro 24 podrían indicar el desarrollo de turba desde ese momento, tras un intento de reforestación. Los diagramas de polen de López Merino et al. (2006) muestran un incremento de polen de pinos en los 22 cm superiores del perfil de Las Dueñas.

Tabla 4.3: Resultados de las dataciones de las muestras de Las Dueñas mediante análisis de radiocarbono AMS en Beta Analytic, Miami, Florida. Intervalo de confianza 2σ .

Código de laboratorio	Profundidad (cm)	Muestra	Edad ^{14}C convencional (Años AP)	Edad calibrada (2σ) Años AP	Intersección con curva de calibración (Años AP)
Beta-276431	10-11	Plantas	107 ± 0.4 pCM		
Beta-276432	21-22	Plantas	30 ± 40	0 70-30 130-110 250-230	0
Beta-277980	10-11	Sedimento	11960 ± 60	11760-11260	11400
Beta-277700	21-22	Sedimento	11810 ± 65	11390-11190	11250

pCM = porcentaje de carbono moderno; AP = antes del presente

Geoquímica orgánica

El estudio de los extractos se ha restringido a las muestras del tramo D y E que tienen un contenido más elevado en materia orgánica. El perfil cromatográfico del extracto total está dominado por los *n*-alcanos de elevado peso molecular siendo el *n*-C₃₁ el mayoritario (Fig. 4.14). Estos compuestos están presente en el rango *n*-C₁₆-*n*-C₃₅ y tienen una marcada preferencia impar (CPI₂₄₋₃₄ = 5.14-8.86).

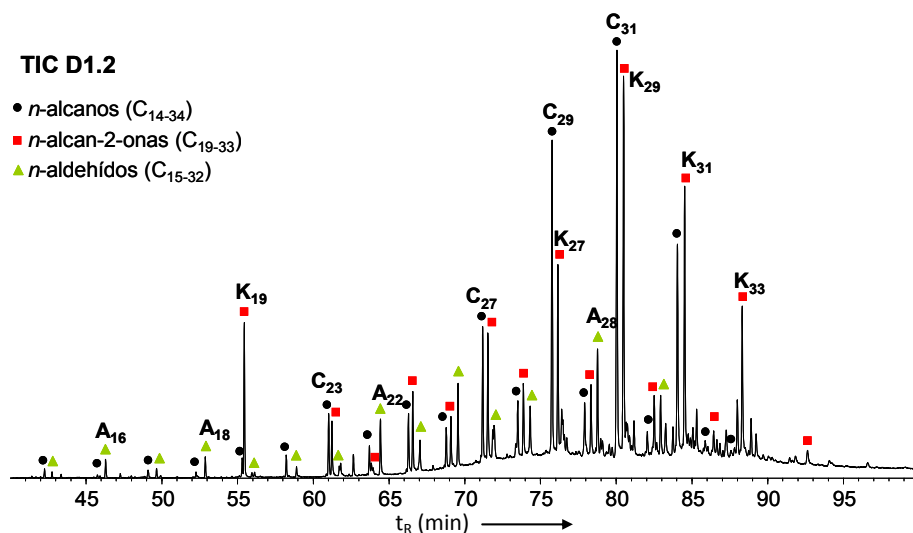


Fig. 4.14 Cromatograma total de la muestra D1.2. (●) *n*-Alcanos, (■) *n*-Alcan-2-onas, (▲) *n*-aldehídos.

4.1 Turberas de la zona occidental

Las relaciones $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ y Paq (Ficken et al., 2000) se pueden utilizar para estimar la contribución relativa de *Sphagnum* a la turbera. Estas relaciones son bajas a lo largo de todo el perfil, adquiriendo los valores más altos en los primeros y en los últimos centímetros del perfil (Fig. 4.15). Esto indicaría condiciones más húmedas al inicio de la acumulación del sedimento y en las condiciones en que se desarrolla la vegetación actual. Como el $n\text{-C}_{31}$, que es el n -alcano mayoritario en el perfil, puede derivar de plantas superiores o de *Sphagnum* spp., mientras que el $n\text{-C}_{29}$ deriva fundamentalmente de plantas leñosas, la relación $n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{31}$ puede ayudar a determinar la contribución relativa de plantas leñosas frente a *Sphagnum* y herbáceas en la turbera. Esta relación disminuye hacia la parte alta del perfil, indicando una mayor contribución *Sphagnum*/herbáceas.

Las n -alcan-2-onas están presentes en el rango $K_{17}\text{-}K_{35}$ y tienen preferencia impar claramente definida, siendo la cetona mayoritaria la K_{29} . La metil-cetona K_{19} tiene picos prominentes en la parte alta del perfil (Fig. 4.14). K_{19} tiene una tendencia general a aumentar hacia la superficie y no parece responder a cambios en la humedad (Fig. 4.15), a diferencia de la K_{23} en Huelga de Bayas que aumentaba en periodos húmedos (López-Días et al., 2010a). Las relaciones $\sum n\text{-C}_n/\sum K_n$ y $n\text{-C}_{29}/K_{29}$ varían entre 0.8-1.4 y 0.8-1.2 respectivamente (Fig. 4.15), lo que indica abundancias similares de los n -alcanos y las metilcetonas en esta turbera.

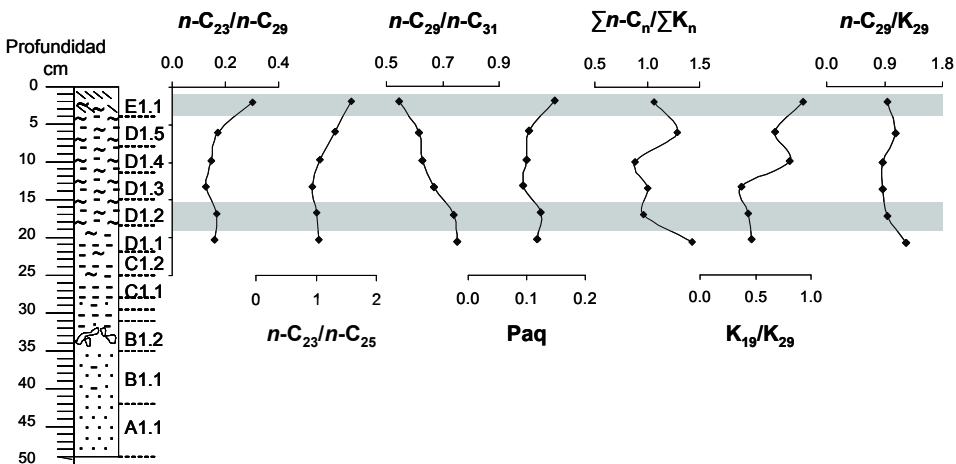


Fig. 4.15. Evolución de parámetros relevantes basados en n -alcanos y metil-cetonas con respecto a profundidad. Las líneas azules representan periodos más húmedos.

Los aldehídos alifáticos con preferencia par están presentes en el perfil en el rango A₁₄-A₃₀, siendo el A₂₈ el mayoritario excepto en la muestra superior, que es el A₂₄ (Fig. 4.14).

Los hopenos identificados en las trazas m/z 191 se muestran en la (Fig. 4.16). Están presentes los hopenos regulares desde C₂₇ hasta C₃₁ con configuraciones α y β en las posiciones C-17 y C-21 respectivamente, con la excepción del C₂₈ (Fig. 4.16). En general son más abundantes los hopenos con configuración $\beta\beta$ que son las más inestables térmicamente, seguidas de las $\beta\alpha$, lo que indica un sedimento muy inmaduro. En los compuestos con más de 31 átomos de carbono, predomina la configuración R en la posición C-22, que es más inestable que la S. La combinación de configuración estable en los carbonos C17 y C21 e inestable en el C22 se ha descrito frecuentemente en turberas y se asocia a una isomerización en ambiente ácidos (van Dorselaer et al., 1977) y a la síntesis microbiana (Quirk et al., 1984). La baja madurez del perfil de Las Dueñas queda también patente por los bajos valores de los parámetros petrográficos: reflectancia de la huminita y fluorescencia espectral (López-Días et al., 2010b).

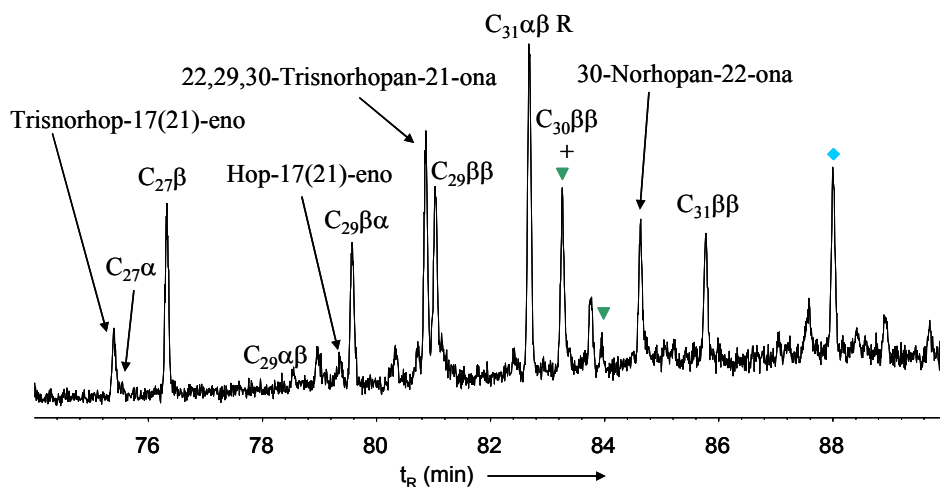


Fig. 4.16 Cromatograma de las trazas m/z 191 de la muestra D1.2. Se muestran los hopenos regulares y funcionalizados, esteroides (\blacktriangledown) y triterpenoides de plantas superiores (\blacklozenge).

La presencia de hopenos confirma la escasa madurez del sedimento. Se han identificado hopenos de la familia de hop-22(29)-eno, hop-17(21)-eno y neohop-13(18)-eno. Se identificaron también hopenoides funcionalizados como

4.1 Turberas de la zona occidental

22,29,30-trisnorhopan-21-ona y 30-norhopan-22-ona, y en muy pequeña cantidad, sólo en la zona de arriba, hop-22(29)-en-3-ona, hop-17(21)-en-3-ona y sus acetatos.

Otros compuestos identificados son triterpenoides de plantas superiores con esqueleto de oleanano, friedelano, ursano y lupano, como D:A-friedoolean-3 β -ol, D:A-friedoolean-3-ona, α - y β -amirina y lupan-3-ona. Al igual que ocurría en Huelga de Bayas (López-Días et al., 2010a), y a diferencia de lo que ocurre en otras turberas del norte de Europa (Pancost et al., 2002), β -amirina y compuestos con esqueleto oleanano predominan sobre α -amirina y los compuestos con esqueleto de ursano. Esteroles y esteronas también se encuentran presente en los extractos.

4.1.3 Conclusiones

Las turberas estudiadas en la zona central de Asturias se han formado por minerogénesis con contribución de ríos y arroyos que han incorporado cantidades importantes de materia mineral. Son por tanto menos adecuadas para estudios paleoambientales que las formadas por ombrogénesis. La turbera de Las Dueñas presenta evidencias de retrabajamiento, lo que hace que, pese a su buen estado de conservación actual, no sea adecuada para estudios paleoclimáticos. La turbera de Huelga de Bayas tiene una utilidad limitada, ya que el perfil se remonta tan sólo a los últimos 1700 años, de los cuales los últimos 1000 corresponden al desarrollo de turba.

Las relaciones de diversos biomarcadores con significado paleohidrológico indican que el desarrollo de la turbera de Huelga de Bayas se inició durante el Periodo Cálido Medieval con una contribución significativa de plantas superiores. Al final de este periodo se habría producido un cambio hacia condiciones más húmedas que habrían favorecido la acumulación de *Sphagnum*. En la parte más alta del perfil, coincidiendo con el periodo de Calentamiento Reciente, se aprecia otro episodio de condiciones más húmedas. Estos datos son consistentes con la evolución climática de la región registrada en estudios polínicos (Desprat et al., 2003; Muñoz Sobrino et al., 2005) y en indicadores geoquímicos (Martínez Cortizas et al., 1999, 2002).

Como peculiaridades específicas de las turberas estudiadas puede decirse que ambas tienen concentraciones elevadas de *n*-alcan-2-onas de medio peso molecular, predominando K₁₉ en Las Dueñas y K₂₃ en Huelga de Bayas. Pese a la relativamente alta concentración de las metil-cetonas en estas turberas comparadas con turbas de otras localidades, los *n*-alcanos predominan sobre éstas en el perfil de Huelga de Bayas, y ambas familias de compuestos se encuentran en concentraciones similares en el de Las Dueñas. Los derivados del oleanano predominan sobre los del ursano en ambas turberas y, también se detectan acetatos de triterpenoides que no se describen normalmente en turberas.

4.2 Turberas de la zona oriental.

En la zona del oriente de Asturias es donde hay una mayor concentración de turberas, que pueden definirse tanto como turberas de cobertor como turberas elevadas. En este apartado se estudian cuatro de ellas, Buelna, La Borbolla, Roñanzas y Pendueles. Las dos primeras representan perfiles condensados de escasa profundidad (López-Días et al., 2013c), y se describirán conjuntamente. La turbera de Roñanzas es la que presenta un perfil más desarrollado y finalmente la de Pendueles representa un intervalo de edad más reciente.

4.2.1 Las turberas condensadas de Buelna y La Borbolla

La turbera de Buelna puede definirse como una turbera de cobertor, ya que no tiene límites bien definidos y se encuentra situada sobre una suave ladera (Fig. 4.17). Su superficie es principalmente plana. La turbera de la Borbolla tiene unos límites bien definidos, marcados por la presencia de arbustos y una superficie ligeramente abombada (Fig. 4.17). El río Novales suministra humedad a la zona.

Descripción de los perfiles

Las dos turberas se desarrollan en rasas a diferente altitud sobre el nivel del mar: La Borbolla a 227 m sobre una rasa de edad Mioceno (Mary, 1983) y

4.2 Turberas de la zona oriental

Buelna sobre una rasa más reciente de la edad Plioceno (Mary, 1983). Ambas tienen una extensión próxima a 8 ha y están rodeadas por tipos de vegetación similar que consisten principalmente en brezales y pradera con plantaciones de coníferas y eucaliptos (Fig. 4.18). Las dos turberas tienen perfiles de longitud menor que 1 m que representa un intervalo de tiempo próximo a 9000 años cal. AP (Fig. 4.19). La combinación de una elevada antigüedad y un pequeño cúmulo de sedimento indican que se trata de turberas muy condensadas con una tasa de crecimiento muy baja. Estas características comunes, unidas a las diferencias que presentan en su morfología, ha hecho que se decidiera tratarlas conjuntamente, permitiendo analizar las diferencias entre dos tipos de registros (turberas de cobertor y turberas elevadas) situados en zonas muy próximas.

El perfil de La Borbolla tiene una profundidad de 56 cm y está formado por unos 10 cm de vegetación actual dominada por *Sphagnum* (Fig. 4.19), seguido de un intervalo de turba briofítica rojiza (2.5YR 3/2) con abundantes raíces. Desde el centímetro 24 al 42, la turba se vuelve más oscura (2.5YR 2.5/1), más compacta y arcillosa. Los siguientes 6 cm son de color gris oscuro (2.5YR 3/1) y limosos. Desde este punto hasta el final del testigo, el sedimento se aclara (2.5YR 4/1 y 2.5YR 5/1).

La turbera de Buelna se sitúa sobre una ligera pendiente (Fig. 4.17), y el testigo alcanzó una profundidad de 87 cm (Fig. 4.19). Los primeros 15 cm se componen de vegetación actual no consolidada y muchas raíces. Hasta los 24 cm de profundidad las raíces siguen siendo abundantes pero la turba, que es de un color rojizo (2.5YR 3/6), se vuelve más consolidada. Los siguientes 36 cm consisten en turba rojiza más oscura (2.5YR 2.5/3) y compacta. Este intervalo va seguido de 8 cm más oscuros (2.5YR 3/1) y arcillosos. Los últimos 20 cm son de limo gris claro (2.5YR 5/1 y 2.5YR 6/1) con bajo contenido en materia orgánica (Fig. 4.19). Ambas turberas están a una distancia de 3.5 km. Los códigos Bn y BUn, donde B se refiere a La Borbolla y BU a Buelna y n a la profundidad en centímetros, se utilizarán para referirse a las muestras de estos perfiles.

La flora identificada incluye: *Sphagnum*, brezos: *Erica tetralix* y *Calluna vulgaris*, herbáceas como *Molinia caerulea* y juncos como *Eriophorum angustifolium* y *Carex nigra*. El análisis polínico registra una cantidad

significativa de polen de *Betula*, *Alnus* y *Erica* (Menedez Amor, 1950) en estos perfiles.



Fig. 4.17 Arriba, turbera de cobertor de Buelna con una suave pendiente. Abajo, turbera elevada de La Borbola en una superficie plana (cortesía J. Homet-BOS Universidad de Oviedo)

4.2 Turberas de la zona oriental

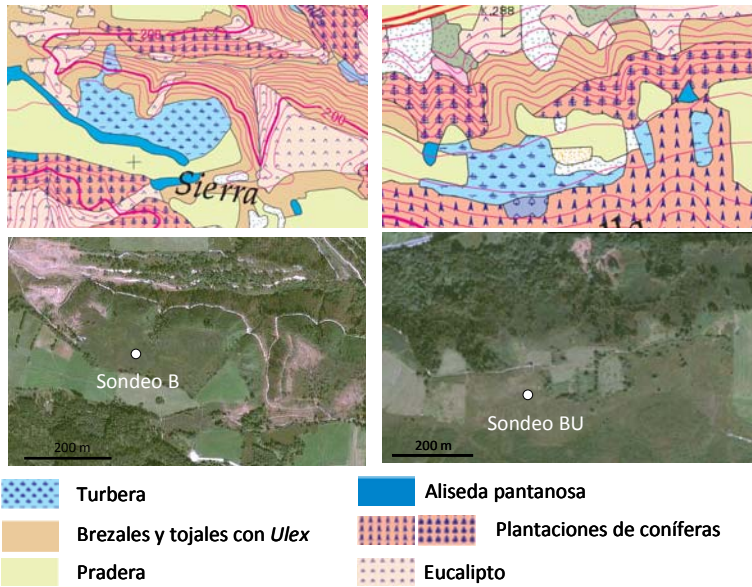


Fig. 4.18 Localización del punto de muestreo en la turbera de La Borbolla (izquierda) y Buelna (derecha) y mapas de vegetación del SIAPA.

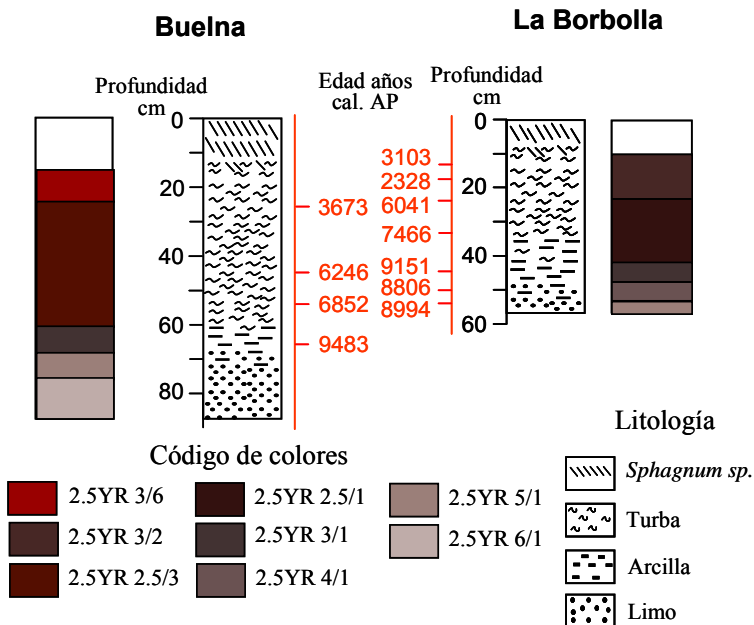


Fig. 4.19 Perfil del sondeo de las turberas de Buelna y La Borbolla con los correspondientes códigos de colores definidos sobre el sedimento húmedo para cada zona del perfil. La edad corresponde al punto medio del intervalo de mayor probabilidad de la Tabla 4.4

Cronología

La Tabla 4.4 muestra los resultados de la datación AMS con ¹⁴C de las muestras seleccionada de las turberas de Buelna y La Borbolla.

La muestra más antigua de La Borbolla tiene una edad de 9151 años cal. AP a la profundidad de 43-44 cm. Más abajo, a una profundidad de 49-50 y 52-53 cm, la edad del sedimento es ligeramente más joven (8886 y 8994 años cal. AP, respectivamente). La dispersión en las edades de los sedimentos con bajo contenido en C (~2 %) puede interpretarse como evidencias de retrabajamiento del material antes del establecimiento de las condiciones de acumulación de materia orgánica. La edad de las muestras B12, B23, B32 y B43 encaja bien con un ajuste lineal (Fig. 4.20) indicando una tasa de acumulación para la turbera de unos 0.05 mm/año. La muestra B17 puede contener raíces de plantas más jóvenes porque su edad es más joven que la de la muestra B12 (3103 años cal. AP). Considerando que los últimos 8 cm muestran señales claras de vegetación viva, y que 4 cm más abajo (B12) la edad es de 3103 años cal. AP, se puede deducir que el crecimiento de la turbera se paró poco después de esta edad.

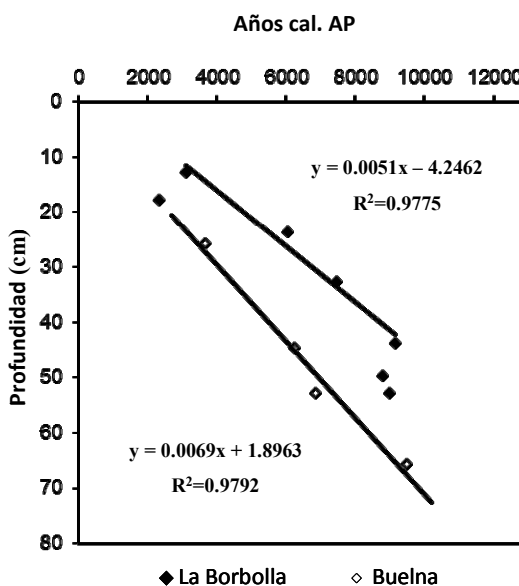


Fig. 4.20: Modelo edad-profundidad para los perfiles de de las turberas de Buelna y La Borbolla.

4.2 Turberas de la zona oriental

Tabla 4.4: Resultados de las dataciones por análisis de radiocarbono AMS en CNA, Sevilla, España, de las muestras de Buelna y La Borbolla. Intervalo de confianza 2σ .

Código de laboratorio	Profundidad (cm)	Turbera	Edad ^{14}C convencional (Años AP)	Edad calibrada (2σ) Años AP	Punto medio del intervalo de mayor probabilidad (Años AP)
CNA1014	12-13	Borbolla	2940 ± 30	3212-2994 (1.00)	3103
CNA1015	17-18	Borbolla	2335 ± 35	2472-2185 (0.96) 2233-2206 (0.03) 2195-2185 (0.01)	2328
CNA1016	23-24	Borbolla	5215 ± 35	6174-6157 (0.03) 6112-6081 (0.05) 6174-5908 (0.92)	6041
CNA1017	32-33	Borbolla	6540 ± 45	7564-7537 (0.06) 7518-7415 (0.87) 7393-7372 (0.03) 7357-7332 (0.04)	7466
CNA1018	43-44	Borbolla	8170 ± 60	9396-9387 (0.05) 9372-9364 (0.05) 9306-8997 (0.99)	9151
CNA1020	49-50	Borbolla	7930 ± 45	8983-8822 (0.40) 8820-8629 (0.59) 8616-8613 (0.01)	8806
CNA1019	52-53	Borbolla	8090 ± 50	9242-9223 (0.01) 9203-9178 (0.02) 9137-8851 (0.88)	8994
CNA1025	25-26	Buelna	3433 ± 31	3827-3790 (0.14) 3777-3744 (0.07) 3734-3613 (0.78) 3600-3591 (0.01)	3673
CNA1026	44-45	Buelna	5433 ± 58	6390-6375 (0.01) 6320-6172 (0.82) 6159-6103 (0.09) 6083-6007 (0.08)	6246
CNA1027	52-53	Buelna	6017 ± 45	6911-6794 (1.00)	6852
CNA1028	65-66	Buelna	8504 ± 107	9563-9403 (0.99) 9174-9145 (0.01)	9483

AP = Antes del Presente; entre paréntesis la probabilidad de cada intervalo

Las cuatro muestras datadas en la turbera de Buelna encajan bien con un ajuste lineal y la muestra más profunda que se dató BU66 tiene una edad de 9483 años cal. AP, similar a la registrada en la base de La Borbolla. El contenido en carbono de esta muestra está por debajo del 7 % y puede ser considerada como sedimento previo al desarrollo de la turbera, a pesar de que por debajo de este punto hay 20 cm de limo muy pobre en materia orgánica. Del ajuste mostrado en la Fig. 4.20, puede calcularse que la primera muestra por

debajo de la vegetación actual (BU16) tendría una edad de 2044 años cal. AP, similar a la edad observada para el final del crecimiento de la turba en La Borbolla. La tasa de crecimiento en el perfil de Buelna es ligeramente mayor que en La Borbolla, unos 0.07 mm/año (Fig. 4.20). En ambos perfiles queda representado un intervalo de tiempo similar, permitiendo la comparación de varios parámetros ambientales en dos turberas desarrolladas de forma independiente.

Características de la turba

La Fig. 4.21 muestra el contenido en cenizas, en carbono y otros parámetros relevantes de ambas turberas. El contenido en cenizas en la turbera elevada de La Borbolla es menor del 10 % en los primeros 26 cm, y en los siguientes 10 cm aumenta del 10 al 84 %. Hasta la base del perfil se produce un aumento adicional de cenizas hasta alcanzar el 96 %. El aumento significativo de materia orgánica que representa el establecimiento de las condiciones favorables para la acumulación de turba ocurre entre 5500 y 7500 años cal. AP.

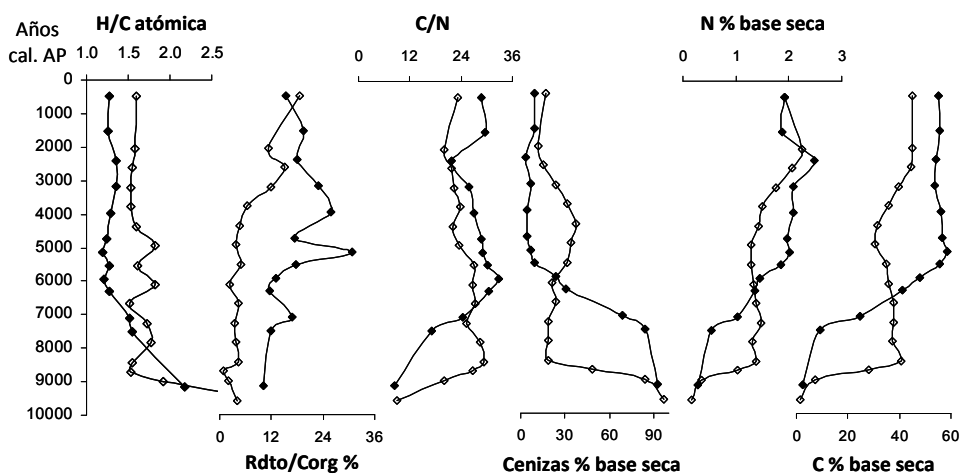


Fig. 4.21 Variación de los parámetros químicos más relevantes de la turba para ambos perfiles con la edad. Símbolos sólidos = La Borbolla, huecos = Buelna.

En el perfil de Buelna, por debajo del centímetro 68 el contenido en cenizas es de un 95 %. Este valor decrece rápidamente en el intervalo 60-68 cm (8500-9000 años cal. AP) y permanece en torno al 20 % hasta el centímetro

4.2 Turberas de la zona oriental

44 (~6000 años cal. AP). En los siguientes 20 cm (6000-3000 años cal. AP) el contenido en cenizas aumenta hasta un 30 %, para luego volver a decrecer hacia arriba hasta valores alrededor de 10-15 %, aproximándose a los observados en la turbera elevada de La Borbolla. Las condiciones favorables para la acumulación de turba se establecen en Buelna 3000 años antes que en La Borbolla (Fig. 4.21). La variación del contenido en carbono es inversa a la del contenido en cenizas en ambos perfiles, mientras que el contenido en N sigue una tendencia similar al contenido en C con algunas diferencias. En el intervalo entre 2000-3000 años cal. AP se observa un ligero aumento del N en ambos perfiles que se puede interpretar como una mayor abundancia de las especies del género *Sphagnum* en esta zona con respecto a plantas vasculares, ya que *Sphagnum* spp. son capaces de fijar nitrógeno de la atmósfera (Rydin y Clymo, 1989), mientras que las plantas superiores sólo utilizan N de la materia orgánica en descomposición presente en la turbera (Malmer et al., 2003) en ausencia de renovación de aguas que aporten nutrientes. Esto hace que la relación C/N disminuya en este intervalo (Fig. 4.21), especialmente en la turbera elevada. Entre 3000 y 7000 años cal. AP, la relación C/N en ambos perfiles varía de forma similar con valores entre 21 y 33, ligeramente más altos en la turbera elevada de La Borbolla. La relación atómica H/C refleja las diferencias en la naturaleza de la materia orgánica acumulada. La materia orgánica en el perfil de la turbera de cobertor de Buelna es más rica en H que la del perfil de la turbera elevada de La Borbolla y esto coincide con los rendimientos de extracción generalmente más bajos (Fig. 4.21) y podría reflejar un mayor aporte de herbáceas o *Sphagnum* spp. que de plantas leñosas (Talbot y Livingstone, 1989). En la parte superior de los perfiles (últimos 2000 años) los rendimientos de extracción se aproximan en ambos perfiles.

Biomarcadores

Las principales familias de compuestos identificadas en los perfiles cromatográficos se muestran en la Fig. 4.22 para muestras de edad similar en los dos perfiles (3200 y 7100 años cal. AP). En los cromatogramas se distinguen lípidos lineales de diferente peso molecular, que se pueden ver de forma más clara en la Fig. 4.23, en las trazas m/z 57-59.

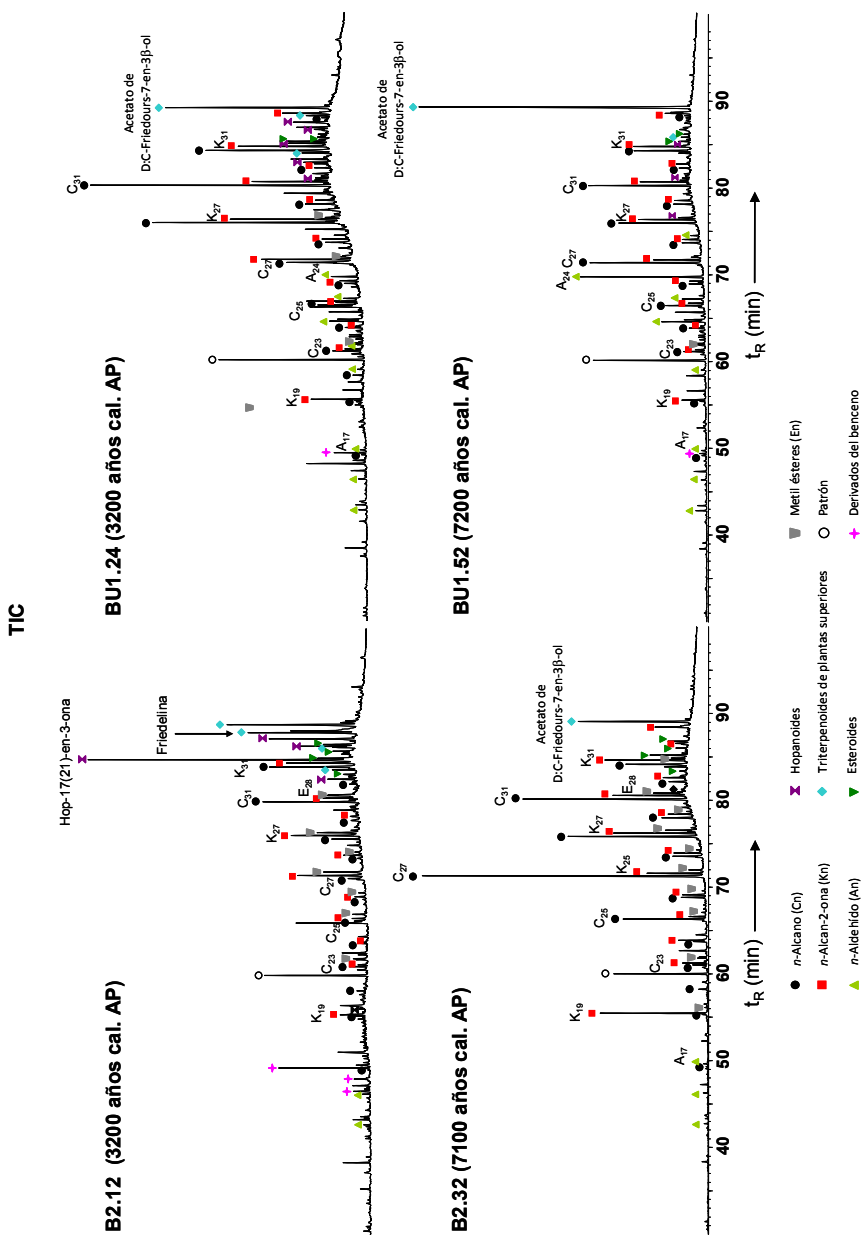


Fig 4.22: Cromatogramas de los extractos totales que muestran la variación de los biomarcadores a diferentes profundidades en los dos perfiles. Los subíndices indican el número de carbonos en los correspondientes compuestos (C_n , K_n , E_n)

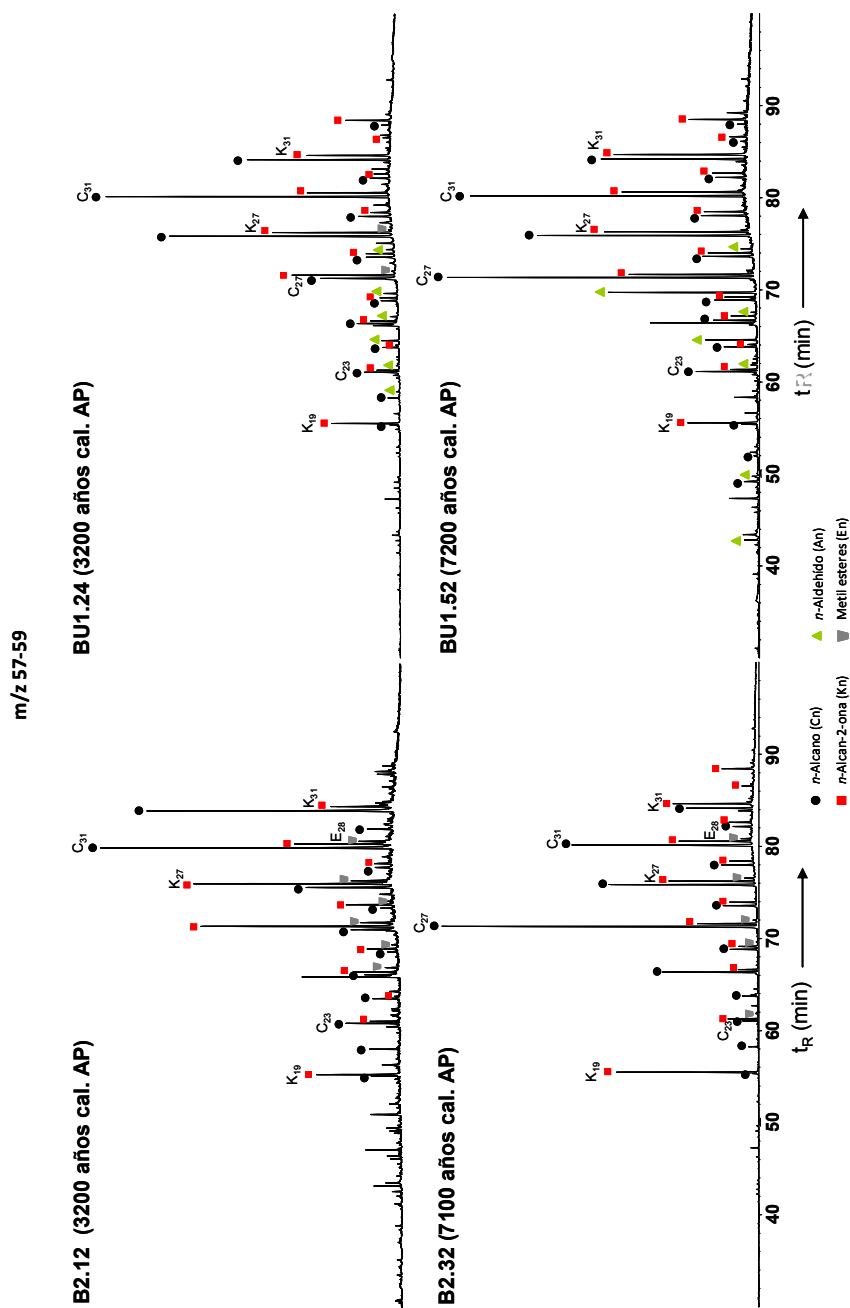


Fig 4.23: Cromatogramas de las trazas m/z 57-59 de los extractos que muestran los n -alcanos (C_n), metil ésteres (E_n), aldehídos (A_n) y metil-cetonas (K_n) a diferentes profundidades en los dos perfiles. Los subíndices indican el número de carbonos.

En los cromatogramas predominan los *n*-alcanos impares en el rango C₁₅-C₃₅, siendo mayoritario el C₂₇ o C₃₁ dependiendo de la muestra, y las *n*-alcan-2-onas (K₁₃-K₃₅) que maximizan en K₂₇ o K₁₉. Otros lípidos lineales son los *n*-aldehídos pares, cuyos homólogos mayoritarios son C₂₂ y C₁₈ en la turbera elevada y C₂₂-C₂₆ en la de cobertor. Estos compuestos se consideran intermedios de reacción en la biosíntesis los *n*-alcoholes a partir de *n*-ácidos en las plantas superiores y se pueden acumular como componentes de las ceras cuticulares (Prahl y Pinto, 2007). Se alteran fácilmente con la diagénesis (Lehtonen and Ketola, 1990) y se conservan solo en condiciones favorables. Se han encontrado también metil ésteres pares, formados por metilación de los ácidos grasos durante el proceso de extracción en presencia de MeOH, que maximizan en C₂₀ o C₂₆ dependiendo de la muestra.

Con respecto a los triterpenoides, se observan tanto los derivados de bacterias con estructura de hopano, como los derivados de plantas superiores con estructura de ursano, oleanano, friedelano, taraxerano y lupano. El γ -sitosterol y estigmasterol son los esteroides más comunes en las ceras epicuticulares de las plantas superiores (Baker, 1982; Bianchi, 1995), y son compuestos que están presentes en estos perfiles. Los alquil-bencenos son abundantes en algunas muestras, siendo el mayoritario el (1-metil-dodecil)-benceno. Estos compuestos se han encontrado en ceras de carbones y se cree que derivan de la ciclación directa de ácidos grasos lineales o alcoholes catalizada por la presencia de arcillas (Dong et al., 1993), aunque también pueden tener origen antrópico (Eganhouse et al., 1983).

Lípidos lineales

Las concentraciones de los principales *n*-alcanos y metil-cetonas impares se muestran en la Tabla 4.5 y la distribución a lo largo de los perfiles en la Fig. 4.24. En ambos perfiles se observa un mínimo en la concentración de estos compuestos a ~ 5000 años cal. AP. Los homologos de elevado peso molecular predominan sobre los de medio peso molecular y las muestras más recientes tienen elevadas concentraciones de *n*-C₃₃ y *n*-C₃₁, y también *n*-C₂₃ en la turbera elevada de La Borbolla. La distribución de los *n*-alcanos en la parte baja de los perfiles es muy diferente. La Borbolla registra mayor concentración de

4.2 Turberas de la zona oriental

n-alcanos que Buelna en los primeros 5000 años cal. AP con dos máximos a 8200 (mayoritario *n*-C₃₁) y 6500 (mayoritario *n*-C₂₇) años cal. AP. En el perfil de la turbera de Buelna, coincidiendo con el comienzo de la acumulación de materia orgánica, hay un máximo dominado por el *n*-C₃₁ a una edad ligeramente más temprana que en La Borbolla (8500-8000 años cal. AP). El perfil de la turbera de cobertor muestra un máximo en la concentración de *n*-C₂₉ entre 3000-5000 años cal. AP coincidiendo con el mayor contenido en materia mineral. En las muestras de Buelna, de edad más reciente, predomina *n*-C₃₁ al igual que en La Borbolla. La concentración de *n*-C₃₃ en la parte superior de ambos perfiles aumenta, alcanzando valores cercanos a los de *n*-C₃₁ en La Borbolla (Tabla 4.5).

Tabla 4.5: Concentración (µg/g C_{org}) de los *n*-alcanos (C₁₉-C₃₃) y *n*-alcan-2-onas (K₁₉-K₃₃) impares más importantes en la turbera de La Borbolla (B) y Buelna (BU). En negrita la concentración más elevada de cada muestra.

B (cm)	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉	K ₃₁	K ₃₃
3.5	0.8	34.5	7.5	10.1	18.2	39.8	38.3	18.1	8.9	37.8	50.6	27.2		0.0
8	1.3	20.6	11.5	18.1	17.6	47.1	40.6	16.1	10.1	46.2	52.9	25.9		9.2
12	0.9	7.0	5.8	8.6	15.5	43.7	49.9	9.3	6.1	27.2	30.5	20.3		0.0
16	1.1	9.2	7.6	8.3	15.9	44.5	49.3	5.7	7.5	36.0	44.4	24.5		7.4
20	0.6	9.7	5.5	6.5	12.5	29.1	26.4	12.7	6.2	23.5	29.5	17.4		6.3
22	0.9	6.3	3.9	4.5	6.9	16.1	12.8	17.5	6.9	27.9	27.5	13.8	9.85	3.9
24	2.1	11.8	10.0	16.3	18.2	34.6	20.9	32.7	13.5	46.2	48.7	22.9	15.8	7.9
26	1.8	8.7	18.2	79.7	27.1	53.1	32.7	43.1	9.3	32.8	44.1	32.3	30.6	14.4
28	0.7	5.7	23.8	125.	51.3	85.9	40.9	33.9	6.3	25.1	39.0	38.3	43.8	21.1
32	0.5	3.5	18.3	79.6	33.1	51.4	19.2	21.3	3.6	12.5	21.6	23.1	25.1	11.4
34	0.9	4.6	15.8	48.0	38.5	70.6	30.6	32.6	5.0	14.9	20.6	17.8	22.9	9.9
36	1.7	8.3	16.9	44.7	43.6	67.2	30.6	76.4	8.6	24.2	35.4	27.2	31.6	14.6
48	0.6	1.5	1.6	2.5	2.5	3.8	2.6	14.6	2.0	4.2	4.5	2.5	2.32	1.8
BU (cm)	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉	K ₃₁	K ₃₃
7.5	0.3	3.1	3.8	3.9	8.3	26.5	18.5	1.3	2.2	11.4	15.1	8.7	7.3	3.1
16	0.3	5.5	5.5	7.1	14.4	42.9	28.3	9.6	3.5	18.7	23.7	12.9	12.2	4.9
20	0.5	7.9	6.2	10.2	19.6	55.1	37.6	6.0	4.5	21.9	25.7	14.1	14.1	7.7
24	0.5	2.7	4.3	7.5	18.6	25.9	13.7	4.0	2.1	8.5	10.7	7.6	8.9	5.6
28	0.8	2.7	6.0	17.8	53.4	25.2	7.8	5.1	2.1	8.8	13.7	14.3	12.7	4.8
32	1.0	4.2	8.0	24.3	55.6	34.2	13.5	8.9	3.0	12.9	18.4	18.2	15.5	6.9
36	0.3	1.7	2.7	5.3	9.7	9.3	4.8	2.0	1.2	4.5	5.1	4.1	3.9	2.5
40	0.5	3.1	5.0	14.3	20.1	16.2	10.8	4.6	2.0	8.1	11.9	12.0	10.8	5.0
44	0.1	0.7	1.2	3.0	2.8	3.4	1.9	0.5	0.4	1.5	2.0	1.8	2.2	1.1
48	0.5	3.0	5.1	12.7	15.2	15.3	8.2	4.3	2.0	7.9	9.7	9.0	8.9	3.7
52	0.4	2.1	3.7	11.9	8.2	11.3	6.4	2.0	1.4	4.6	5.9	5.1	6.1	2.8
56	0.9	4.1	7.0	12.6	12.3	26.2	13.4	3.7	3.1	10.9	11.2	7.9	9.6	3.7
60	1.1	6.9	5.6	9.1	19.6	58.3	32.5	3.5	3.5	11.4	12.5	10.3	15.3	5.1
62	0.2	1.2	1.3	2.7	5.6	15.2	7.9	1.0	0.6	2.4	2.8	2.6	3.9	1.4
64	0.5	2.5	2.8	5.8	8.1	17.0	8.8	4.8	1.7	6.3	7.0	5.2	5.4	1.9
68	0.8	2.3	2.2	4.4	5.8	7.1	3.5	11.3	1.7	6.8	7.4	4.9	4.5	1.2

Una mayor concentración de *n*-C₃₃ que de *n*-C₃₁ se ha registrado en cactaceae (Dieffendorf et al., 2011), que no son comunes en hábitats de turberas,

y en diferentes partes de *Calluna vulgaris* y *Erica tetralix* (Pancost et al., 2002) y en también en *Juncus*, todos ellos recolectados en las proximidades de estas dos turberas (Ortiz et al., 2011). Elevadas concentraciones de *n*-C₃₁ y *n*-C₃₃ también se han encontrado en algunas especies de *Sphagnum* (Nichols et al., 2006; Bingham et al., 2010). En general los homólogos con mayor longitud de cadena se han asociado con condiciones más secas en estudios regionales (Feakins y Sessions, 2010) en ausencia de cambios de vegetación.

En Buelna la concentración de las metil-cetonas es menor que la de los *n*-alcanos. Las máximas concentraciones de estos compuestos se distribuyen de forma similar a lo largo del perfil (Fig. 4.24). Sin embargo no hay coincidencia en el número de átomos de carbono de los *n*-alcanos y las metil-cetonas mayoritarios. Las metil-cetonas que predominan en la parte superior del perfil son K₂₇ y K₂₅, mientras que los *n*-alcanos mayoritarios, en el mismo intervalo, son *n*-C₃₁ y *n*-C₃₃.

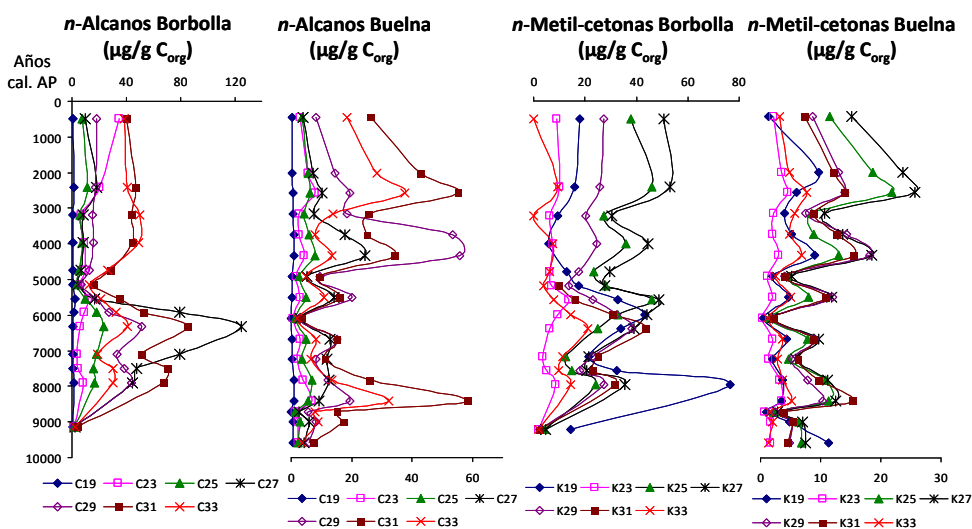


Fig. 4.24 Concentración de *n*-alcanos y metil-cetonas impares en los perfiles de ambas turberas.

Los coeficientes de correlación (R^2) entre las concentraciones de *n*-alcanos y las metil-cetonas con similar número de átomos de carbono de la turbera de Buelna tienen valores entre 0.73 y 0.98, siendo más altos para C₂₃ y C₂₅ (Tabla 4.6). Las correlaciones de las metil-cetonas dan valores de R^2 generalmente altos, especialmente en el rango K₂₃-K₃₁ ($R^2 > 0.90$), mientras que

4.2 Turberas de la zona oriental

los R^2 de K_{19} con las metil-cetonas de mayor peso molecular son más bajos, entre 0.61 (K_{33}) y 0.89 (K_{29}). Los coeficientes de correlación para n - C_{23} , K_{25} y K_{27} , todos ellos compuestos asociados a *Sphagnum* (Nichols y Huang, 2007; Bingham et al., 2010), y n - C_{31} y K_{31} son muy elevados (Tabla 4.6). Los n -alcanos tienen entre sí R^2 significativamente menores que las metil-cetonas, y particularmente altos entre los pares C_{23} - C_{31} ($R^2 = 0.94$), C_{25} - C_{27} ($R^2 = 0.93$) y C_{31} - C_{33} ($R^2 = 0.92$). Además las concentraciones de las metil-cetonas con número de carbonos 23, 29, 31 y 33 son menores que las de los correspondientes n -alcanos, lo que podría sugerir el origen de las metil-cetonas a partir de la oxidación microbiana de los n -alcanos (van Bergen et al., 1998). Las concentraciones de K_{25} y K_{27} son mayores que las de los homólogos n -alcanos y requerirían una fuente adicional. Los más firmes candidatos serían *Sphagnum* sp., que tienen concentraciones elevadas de estos compuestos (Nichols y Huang, 2007). La concentración de K_{19} es significativamente mayor que la de n - C_{19} (Fig. 4.24 y Tabla 4.5), lo cual es una característica frecuente en las turberas del norte de España (Ortiz et al., 2010, López-Días et al., 2010b, 2013a, Schellekens et al., 2011).

Las correlaciones son muy diferentes en la turbera elevada de La Borbolla (Tabla 4.6). Las diferentes metil-cetonas tienden a concentrarse en intervalos similares, que no necesariamente coinciden con máximos de n -alcanos (Fig. 4.24). Esto se refleja en los bajos coeficientes de correlación entre n -alcanos y metil-cetonas con similar número de carbonos (Tabla 4.6). Las mejores correlaciones corresponden a los pares C_{29} - K_{29} ($R^2 = 0.70$) y C_{31} - K_{31} ($R^2 = 0.94$). Coeficientes de regresión relativamente altos se han obtenido para el rango K_{23} - K_{27} ($R^2 = 0.87$ - 0.95) y para C_{25} y los n -alcanos entre C_{27} - C_{31} (Tabla 4.6). La concentración de la metil-cetona K_{19} aumenta hacia el fondo del perfil, una característica también observada en una turbera de Suecia (Lehtonen y Ketola, 1990). Este no es el caso del perfil de la turbera de Roñanzas, como se verá posteriormente, localizada sólo a unos pocos kilómetros, donde elevadas concentraciones de K_{19} se registran a lo largo de los 2 m de perfil (Ortiz et al., 2010; López-Días et al., 2013a). El coeficiente de correlación de las concentraciones de K_{19} y n - C_{25} es el más elevado de los que se observan con K_{19} ($R^2 = 0.61$), aunque es aún muy bajo. Las concentraciones de n - C_{31} y n - C_{33} son mayores que las de las correspondientes metil-cetonas (K_{31} y K_{33}) a lo largo del

perfil. En el rango C₁₉-C₂₉ las metil-cetonas predominan sobre los *n*-alcanos, excepto en el intervalo (6000-8500 años cal. AP) donde se registran elevadas concentraciones de *n*-C₂₇ y *n*-C₂₉ (Fig. 4.24)

Tabla 4.6: Correlación de matrices para las concentraciones de *n*-alcanos (C_n) y metil-cetonas (K_n) en los perfiles de La Borbolla (B) y Buelna (BU).

B	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉	K ₃₁	K ₃₃
C ₁₉	1.00													
C ₂₃	0.15	1.00												
C ₂₅	0.18	-0.15	1.00											
C ₂₇	-0.03	-0.29	0.94	1.00										
C ₂₉	0.10	-0.15	0.94	0.85	1.00									
C ₃₁	0.13	-0.03	0.89	0.77	0.95	1.00								
C ₃₃	0.12	0.37	0.26	0.14	0.31	0.58	1.00							
K ₁₉	0.55	-0.12	0.61	0.47	0.68	0.53	-0.07	1.00						
K ₂₃	0.84	0.54	0.11	-0.10	0.03	0.13	0.31	0.28	1.00					
K ₂₅	0.63	0.65	-0.02	-0.19	-0.11	0.08	0.51	-0.04	0.92	1.00				
K ₂₇	0.57	0.70	0.22	0.04	0.14	0.31	0.63	0.11	0.87	0.95	1.00			
K ₂₉	0.32	0.32	0.77	0.68	0.70	0.79	0.66	0.40	0.50	0.51	0.73	1.00		
K ₃₁	0.10	0.25	0.97	0.91	0.93	0.94	0.94	0.57	0.20	0.22	0.56	0.94	1.00	
K ₃₃	0.23	-0.31	0.91	0.87	0.83	0.77	0.14	0.62	0.13	-0.01	0.19	0.68	1.00	1.00

BU	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉	K ₃₁	K ₃₃
C ₁₉	1.00													
C ₂₃	0.50	1.00												
C ₂₅	0.69	0.70	1.00											
C ₂₇	0.63	0.30	0.82	1.00										
C ₂₉	0.62	0.28	0.71	0.86	1.00									
C ₃₁	0.48	0.94	0.67	0.27	0.37	1.00								
C ₃₃	0.27	0.94	0.54	0.07	0.13	0.96	1.00							
K ₁₉	0.51	0.39	0.40	0.34	0.37	0.27	0.22	1.00						
K ₂₃	0.57	0.96	0.82	0.40	0.37	0.90	0.88	0.48	1.00					
K ₂₅	0.34	0.90	0.72	0.31	0.34	0.85	0.87	0.52	0.95	1.00				
K ₂₇	0.33	0.84	0.75	0.41	0.47	0.81	0.81	0.54	0.90	0.98	1.00			
K ₂₉	0.57	0.68	0.89	0.78	0.82	0.68	0.56	0.53	0.76	0.76	0.85	1.00		
K ₃₁	0.68	0.83	0.91	0.71	0.72	0.85	0.72	0.43	0.86	0.78	0.81	0.93	1.00	
K ₃₃	0.49	0.78	0.85	0.66	0.66	0.78	0.70	0.35	0.82	0.79	0.83	0.88	0.91	1.00

Las relaciones entre diferentes biomarcadores permiten que se puedan comparar estudios realizados en otras localidades y en otras condiciones. La Fig. 4.25 muestra la variación de algunas relaciones con significado paleoambiental. Paq y Pwax que pueden considerarse como parámetro de humedad y sequía respectivamente varían de forma opuesta. En ambos perfiles tienen valores similares en la parte baja, mientras que en los últimos 6000 años

4.2 Turberas de la zona oriental

las condiciones parecen haber sido más húmedas en la turbera elevada. Esto se refleja en valores mayores de P_{aq} , $n-C_{23}/n-C_{29}$ y $n-C_{23}/n-C_{25}$ y menores de P_{wax} y $n-C_{27}/n-C_{31}$ en la parte superior del perfil de La Borbolla. Además, la relación $n-C_{27}/n-C_{31}$ indica un enriquecimiento en ceras cuticulares de plantas leñosas entre 5500-8000 años cal. AP en ambos perfiles, aunque este efecto está más marcado en esta turbera de La Borbolla. Algunas relaciones que involucran las metil-cetonas también se han utilizado con fines paleohidrológicos en la turbera de Hongyuan en China (Zheng et al., 2011). Una de ellas mostraba la contribución relativa de las metil-cetonas de peso molecular medio frente a las de elevado peso molecular ($\Sigma[K_{23},K_{25}]/\Sigma[K_{27},K_{29},K_{31}]$) en un perfil con contribución de K_{23} relativamente alta. En nuestro caso, la relación ha sido adaptada para observar la variación de la concentración de K_{19} con respecto a las metil-cetonas de elevado peso molecular (Fig. 4.25), que es característica de estas turberas. Esta relación es más alta en la turbera elevada de La Borbolla excepto para el intervalo 3000-5000 años cal. AP, que es mayor para la turbera de cobertor de Buelna, coincidiendo con el intervalo en el que también es mayor $n-C_{27}/n-C_{31}$ en esta turbera.

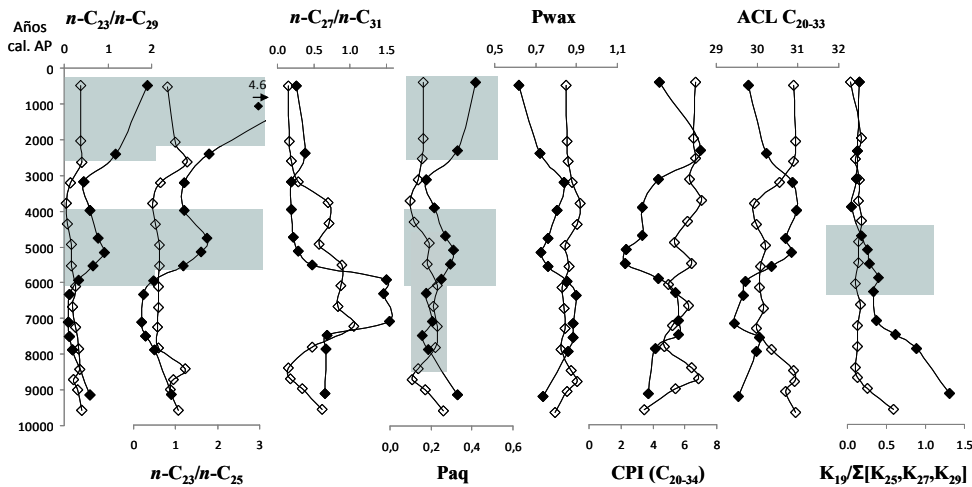


Fig. 4.25 Relaciones basadas en las concentraciones de lípidos lineales en los perfiles de La Borbolla y Buelna. Símbolos sólidos = La Borbolla, huecos = Buelna. CPI = Carbon Preference Index (Índice de preferencia de carbono), ACL = Average Chain Length (Longitud de Cadena Promedio). Bandas azules = periodos húmedos.

Triterpenoides de origen bacteriano

En ambos perfiles se registran hopanos regulares entre C₂₇ y C₃₁, excepto C₂₈, con diferentes configuraciones en las posiciones C-17 y C-21. El más abundante es el 17 α , 21 β -homohopano R, cuyo predominio también se da en las turberas de Las Dueñas y Huelga de Bayas. La concentración de los hopanos regulares, es generalmente más alta en la parte superior del perfil, maximizando en los intervalos en los que hay valores superiores para las relaciones *n*-C₂₃/*n*-C₂₉ y *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ (Figs. 4.25 y Fig. 4.26). La 22,29,30-trisnorhopan-21-ona es también un pico prominente dentro de los hopanoides a lo largo del perfil, maximizando en la mitad superior. No sigue exactamente la misma tendencia que el C₃₁ $\alpha\beta$ -homopano.

Otros hopanoides con doble enlace también están presentes en los perfiles, como por ejemplo el diplopteno (C₃₀ hop-22(29)-eno), que se trasforma en hop-13(18)-eno y hop-17(21)-eno mediante reacciones catalizadas en ambientes ácidos (Fazakerley et al., 1959). De estos compuestos se han detectado, en pequeñas cantidades, los homólogos C₂₇ y C₃₀ con doble enlace en la posición 17-21, y sus derivados con función cetona y acetyl en posición C3, cuya presencia se restringe sólo a la parte superior de ambos perfiles (Fig.4.26).

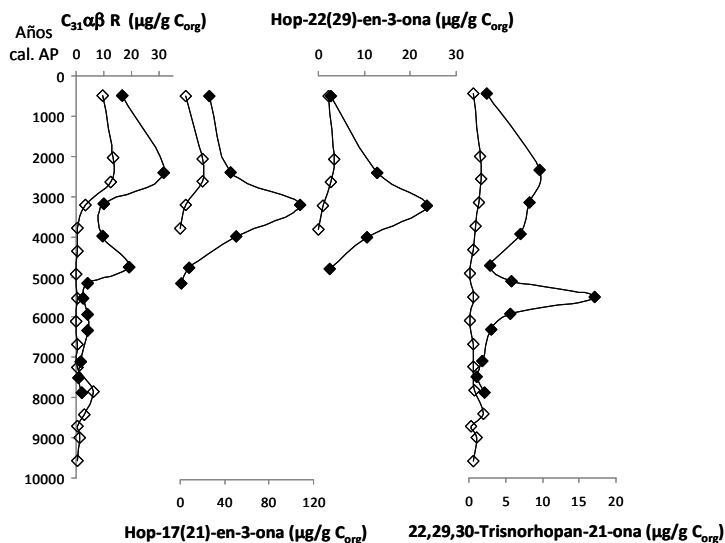


Fig. 4.26 Concentración de hopanoides en ambos perfiles. Símbolos sólidos = La Borbolla, huecos = Buelna.

4.2 Turberas de la zona oriental

La hop-22(29)-en-3-ona y su acetato están presentes también en la parte superior del perfil. Los hopanoides con oxígeno en la posición C-3 se considera que derivan del 2,3-óxido-escualeno en vez de escualeno, y están asociados a plantas superiores (Kanneberg y Poralla, 1999). Este es el caso de la 22 hidroxihopan-3-ona, detectada en resina de damar, que puede dar lugar por deshidratación a hop-21(22)-en-3-ona y hop-22(29)-en-3-ona que después se transformarían en hop-17(21)-en-3-ona por isomerización en ambientes ácidos (Fazakerley, et al., 1959). Se han encontrado elevadas cantidades de hopen-3-onas en hojas de *Euphorbia lathyris* (Koops et al, 1991) y los correspondientes metil éteres se han aislado de las ceras epicuticulares de la gramínea *Chionochloa* (Rowan y Russell, 1992). También se han detectado en sedimentos del lago Caçó en Brasil (Jacob et al. 2005). Las hopen-3-onas -17(21)- y -22(29)- siguen una distribución muy similar en ambos perfiles, con predominio del producto de isomerización sobre el compuesto de partida, maximizando a profundidades entre 10-20 cm en los perfiles. Los máximos no coinciden con los de los hopanos regulares (Fig. 4.26). Esta discrepancia, junto con el hecho de que las hopen-3-onas son más abundantes que los hopanos regulares, sugiere una fuente distinta para ambas clases de compuestos. El intervalo de elevada concentración de hopen-3-onas coincide con el último periodo de acumulación continuada de turba.

Triterpenoides de plantas superiores

Dentro de los triterpenoides asociados a plantas superiores, se identificaron compuestos con estructura de oleanano, ursano, friedelano, taraxerano, bauerano, simiarenano y lupano, generalmente con función cetona o acetil en la posición C-3. La variación de estos compuestos en los perfiles se muestra en la Fig. 4.27.

Todos los triterpenoides derivados de plantas superiores se concentran en la parte superior del perfil de La Borbolla y siguen distribuciones que presentan concentraciones máximas a los mismos intervalos, teniendo al menos 10 veces más cantidad de friedelina (DA-friedooleanan-3-ona) que de los otros derivados con función cetona. Lupan-3-ona y bauerenona (D:C-friedours-7-en-3-ona) siguen distribuciones diferentes. Las concentraciones de α -amirinona

(urs-12-en-3-ona), β -amirinona (olean-12-en-3-ona) y simiarenona (D:B-Friedo-B':A'-neogammacer-5-en-3-ona) y friedelina son más elevadas hacia 2400 y 4000 años cal. AP. La de friedelina tiene también un máximo a 5500 años cal. AP. Lupan-3-ona en el perfil de La Borbolla solo pudo ser cuantificada en un par de muestras y tiene concentraciones comparativamente altas con el resto de los triterpenoides, a la edad de 4800 años cal. AP. La concentración de la bauerenona tiene valores altos alrededor de 3000, 6000 y 8000 años cal. AP. Los derivados con función acetato presentan máximos en los mismos intervalos que las cetonas para las edades de 2400 y 5500 años cal. AP, y se adelantan el máximo a 4700 años cal. AP (las cetonas maximizan a 4000 años cal. AP). Este es un efecto particularmente importante para el acetato de lup-20(29)-en-3 β -ol. Como en el caso de la bauerenona, cuya distribución es diferente a la de las otras cetonas, el acetato de bauerenol tiene una distribución diferente de los otros derivados acetato, maximizando a los mismos intervalos que la cetona, pero con una distribución más amplia y mayores concentraciones (Fig. 4.27).

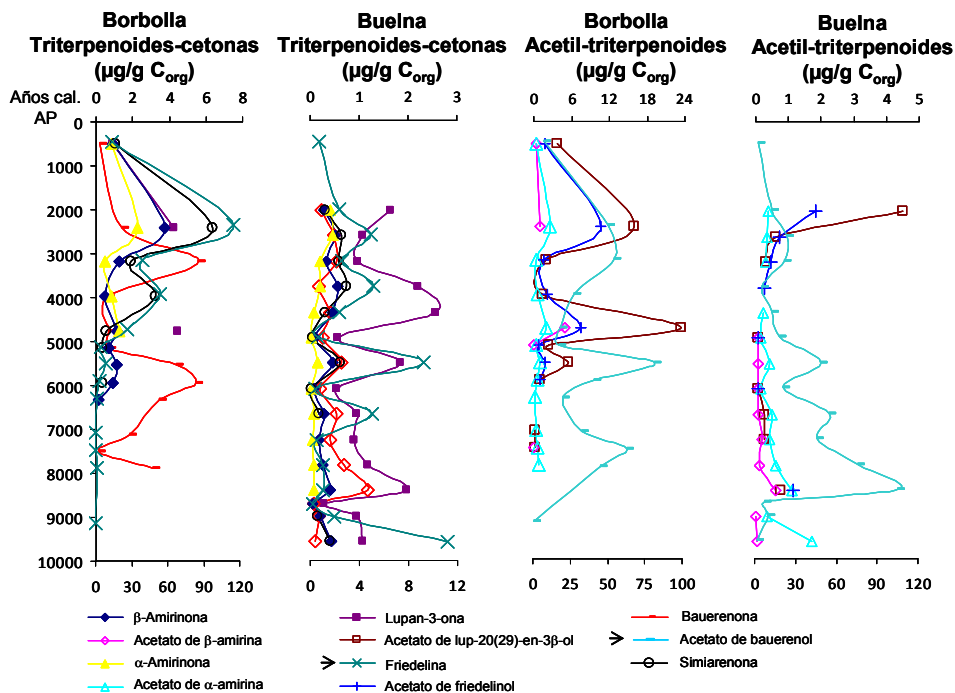


Fig. 4.27 Concentración de triterpenoides de plantas superiores en ambos perfiles. La flecha antes de los compuestos indica que deben leerse en el eje de abcisas de la parte de abajo, que corresponde a mayores concentraciones.

4.2 Turberas de la zona oriental

En el perfil de la turbera de Buelna, la concentración de los triterpenoides de plantas superiores es menor que en la turbera de La Borbolla, excepto en el caso del acetato de bauerenol. La concentración de todas las cetonas varía de forma similar, predominando unas u otras dependiendo del intervalo. En la parte baja del perfil, lupan-3-ona y bauerenona tienen mayores concentraciones, mientras en la parte superior bauerenona disminuye significativamente y tanto friedelina como lupan-3-ona predominan, presentando mayores concentraciones a 5500 y 4000 años cal. AP. La concentración de los acetatos es menor en este perfil, excepto el acetato de beuerenol, que tiene elevadas concentraciones en la parte baja del perfil (Fig. 4.27). Los triterpenoides con esqueleto de lupano, ursano, oleanano y friedelano se consideran marcadores de angiospermas (Cranwell, 1984; Simoneit 1986). Derivados de friedelano y ursano se han encontrado en cantidades elevadas en raíces de Ericaceae (Pancost et al., 2002), y en plantas formadoras de turberas de la zona (Ortiz et al., 2011; Mary et al., 1973). La distribución de los derivados de bauerano requiere una fuente adicional. Estos compuestos se han asociado a aportes de Asteraceae registrados en praderas (Lavrieux et al., 2011). Los derivados de bauerano están fundamentalmente asociados con periodos de elevado contenido en material mineral en La Borbolla y con el periodo inicial de las condiciones de acumulación de turba en Buelna.

Esteroides

Los cromatogramas del extracto total muestran esteroides con función alcohol y cetona (Fig. 4.27), probablemente derivados de plantas superiores (Hinrich y Rullkötter, 1997). Los más abundantes son la estigmast-4-en-3-ona y 5α -estigmastanona, que se han identificado en restos de Ericaceae (Pancost et al., 2002). En el perfil de La Borbolla las esteroides son más abundantes que en el de Buelna y tienen una distribución similar a la de los derivados de bauerano. Este no es el caso en Buelna, donde las esteroides muestran una mayor concentración en la parte superior del perfil. Los triterpenoides, tanto de plantas superiores como de origen bacteriano son más abundantes que los esteroides en el perfil de Buelna comparado con el de La Borbolla.

Evolución ambiental derivada de los biomarcadores

El estudio de los sedimentos del lago Enol en un área submontana en la región supone un registro continuo de los últimos 13000 años que ha hecho posible establecer la ocurrencia de un primer periodo frío y seco, seguido de uno cálido y húmedo (Holoceno Temprano), luego el cálido y seco Holoceno Medio y finalmente un húmedo y frío Holoceno Tardío (Moreno et al. 2011). Otros estudios confirman también un Holoceno Medio seco en la región (Muñoz Sobrino et al., 2004; Moreno et al., 2011, Rubiales et al., 2012). Los perfiles estudiados son bastante diferentes en su capacidad para registrar diferentes periodos de mayor humedad. El perfil de Buelna (turbera de cobertor) muestra oscilaciones mínimas en las relaciones que indican humedad y sólo Paq alcanza valores más elevados en el intervalo 5000-7500 años cal. AP. Otras relaciones más sensibles al aporte de *Sphagnum* varían de manera más marcada en el perfil. En La Borbolla (turbera elevada), las oscilaciones de esas relaciones son mayores, y marcan condiciones más húmedas entre 6000-3500 años cal. AP y en los últimos 2500 años cal. AP. El primer intervalo coincidiría con el establecimiento de condiciones ombrotáficas en la turberas de La Borbolla (5500 años cal. AP). A edad equivalente se ha observado un enriquecimiento en polen arbóreo en la turbera de Monte Areo (López-Merino et al., 2010) y en polen de *Pinus*, *Tilia* y *Salix* en la turbera de Roñanzas (Mary et al., 1973). En este intervalo se situaría la transición del Holoceno Medio (más seco) al Holoceno Tardío (húmedo) en el norte de España (Muñoz Sobrino et al., 2004; Moreno et al., 2011; Fábregas Valcarce et al., 2003; Magny et al., 2007), aunque en el perfil de La Borbolla las condiciones húmedas parecen adelantarse con respecto al límite del Holoceno Medio-Holoceno Tardío establecido a 4200 años cal. AP. La acumulación de turba probablemente se detuvo entre 2000-2800 años cal. AP en Buelna y La Borbolla y la turba de la parte superior ha crecido bajo condiciones más húmedas.

4.2.2 La turbera de Pendueles

La turbera de Pendueles podría definirse como una turbera de cobertor desarrollada en una suave pendiente (Fig. 4.28), aunque más inclinada que la de la turbera de Buelna.

4.2 Turberas de la zona oriental

Descripción del perfil

La turbera de Pendueles tiene un área de una 2 ha y está situada a 140 msnm. La vegetación que la rodea está constituida fundamentalmente por brezales y pradera con plantaciones de coníferas y eucaliptos (Fig. 4.29). El sondeo tiene una profundidad de 147 cm, a diferencia del estudiado previamente por Menéndez Amor (1950) en Pendueles, que tenía 270 cm. La turbera que describe Menéndez Amor se extendía sobre un área de 9 ha y estaba localizada entre 60-80 msnm. Esta turbera fue dividida por la carretera y la parte más cercana a la costa, seguramente a la que se refería la autora, fue intensamente explotada hasta su desaparición. El sondeo se tomo en la zona situada más al sur de la turbera, que se encuentra intacta (Fig. 4.29).



Fig. 4.28 Turbera de cobertor de Pendueles con una suave pendiente.

En la vegetación de Pendueles predominan los arbustos (*Erica tetralix* y *Calluna vulgaris*), sauces (*Salix*) y tojos (*Ulex europaeus*). En menores cantidades se encuentran *Drosera rotundifolia*, *Scirpus*, *Rhynchospora alba*,

Asplenium trichomanes, *Blechnum spicant* y *Eriophorum latifolium*. Las especies arbóreas están dominadas por *Betula* y los arbustos por *Erica*, excepto en la base del perfil que, tanto *Erica* como *Sphagnum*, son las especies mayoritarias dentro de las especies no arbóreas, con abundancias similares (Menéndez Amor, 1950).

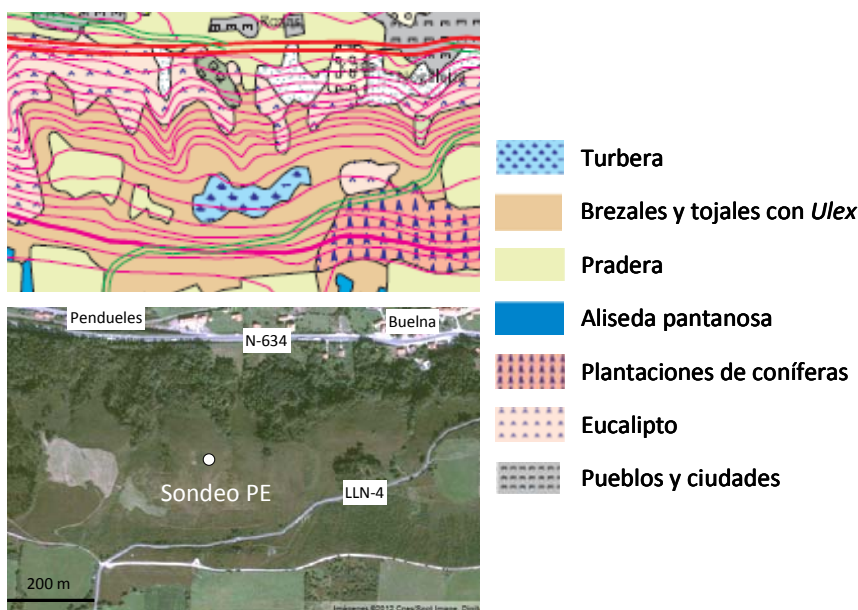


Fig. 4.29 Localización del punto de muestreo en la turbera de Pendueles y el mapa de vegetación del SIAPA.

El perfil de Pendueles consiste en turba briofítica con contenido en materia mineral variable. Los 10 cm superiores del perfil están formados por vegetación actual dominada por *Sphagnum* spp. El intervalo de 10-115 cm consiste en turba rojiza y esponjosa con muchas raíces, especies herbáceas y restos vegetales intactos, especialmente entre 10-27 cm y 64-72 cm, y en menor proporción desde el centímetro 99 hacia la base. El color predominante en el intervalo 10-115 cm es el marrón rojizo (2.5YR 2.5/3, Fig. 4.30), excepto para los tramos 10-29 cm y 62-71 cm, que tienen un color más claro (2.5YR 3/4). En el tramo 115-125 cm el color es más claro (2.5YR 4/4), y el intervalo 125-130 cm es arenoso, con raíces y de color marrón rojizo grisáceo (2.5YR 5/3). Finalmente el intervalo desde el centímetro 130 hasta la base se compone de limo de color

4.2 Turberas de la zona oriental

gris (2.5YR 6/1). El código PEn, donde PE se refiere a Pendueles y n a la profundidad en cm, se utilizará para referirse a las muestras de este perfil.

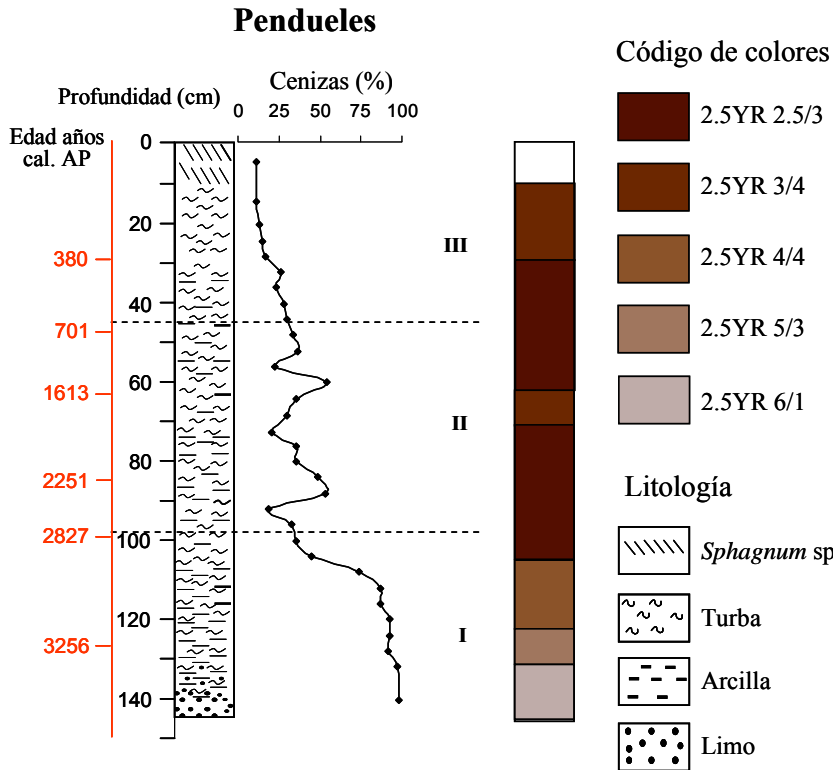


Fig. 4.30 Perfil del sondeo de la turbera de Pendueles con los correspondientes códigos de colores definidos sobre el sedimento húmedo para cada zona del perfil. La edad corresponde al punto medio del intervalo de mayor probabilidad (Tabla 4.7).

Cronología

Los resultados de las dataciones con radiocarbono AMS se muestran en la Tabla 4.7. La muestra PE127, que consiste en sedimento con un contenido en cenizas alrededor de 90 %, tiene una edad de 3349-3162 años cal. AP.

El punto medio del intervalo 2σ con mayor probabilidad de la Tabla 4.7 se utilizó para construir un modelo edad/profundidad para este perfil que se ajusta a una línea recta (coeficiente de regresión $R^2 = 0.97$). La ecuación de esta línea (Fig. 4.31) se usa para calcular la edad de las muestras en todo el perfil. Las

condiciones de acumulación de turba se establecen hace unos 2900 años y continua con una tasa de acumulación de 0.31 mm/año.

Tabla 4.7: Resultados de las dataciones con análisis de radiocarbono AMS en CNA, Sevilla, España, de las muestras de Pendueles. Intervalo de confianza 2σ .

Código de laboratorio	Profundidad (cm)	Muestra	Edad ^{14}C convencional (Años AP)	Edad calibrada (2σ) Años AP	Punto medio del intervalo de mayor probabilidad (Años AP)
CNA1436	28-29	Turba	270 ± 60	495-266 (0.82) 216-144 (0.14) 21-0 (0.04)	380
CNA1437	46-47	Turba	765 ± 40	763-750 (0.02) 744-658 (0.98)	701
CNA1438	62-63	Turba	1690 ± 50	1715-1510 (0.96) 1464-1419 (0.04)	1510
CNA1439	84-85	Turba	2250 ± 30	2345-2297 (0.32) 2268-2157 (0.68)	2249
CNA1440	98-99	Turba	2690 ± 60	2927-2726 (1.00)	2831
CNA1441	126-127	Sedimento	3035 ± 30	3349-3162 (1.00)	3307

AP = Antes del Presente; entre paréntesis la probabilidad de cada intervalo

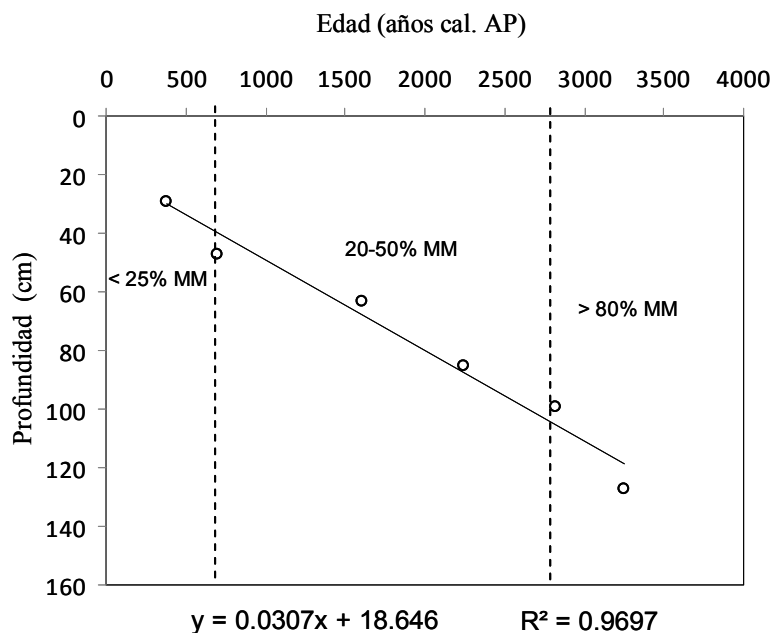


Fig. 4.31: Modelo edad-profundidad para el perfil de la turbera de Pendueles. Las líneas discontinuas marcan la separación de los intervalos I, II y III distinto contenido en materia mineral (MM). Abajo la ecuación del ajuste lineal.

4.2 Turberas de la zona oriental

Características de la turba

En este perfil la materia mineral es variable y pueden distinguirse tres intervalos. El perfil se inicia en la base con el intervalo (I) con elevado contenido en cenizas, por encima de 80%. La transición hacia la turba ocurre entre PE113 y PE97 con un descenso en cenizas desde 87% hasta 45%. El segundo intervalo (PE97-PE49) tiene un contenido en cenizas moderado y variable (20-50 %). Finalmente, en el tercer intervalo (III), el contenido en cenizas desciende hacia la superficie desde el 30 % hasta el 11 % (Fig. 4.32), aproximándose al contenido en cenizas de las turberas ombrotáficas de la zona (López-Días et al., 2013b).

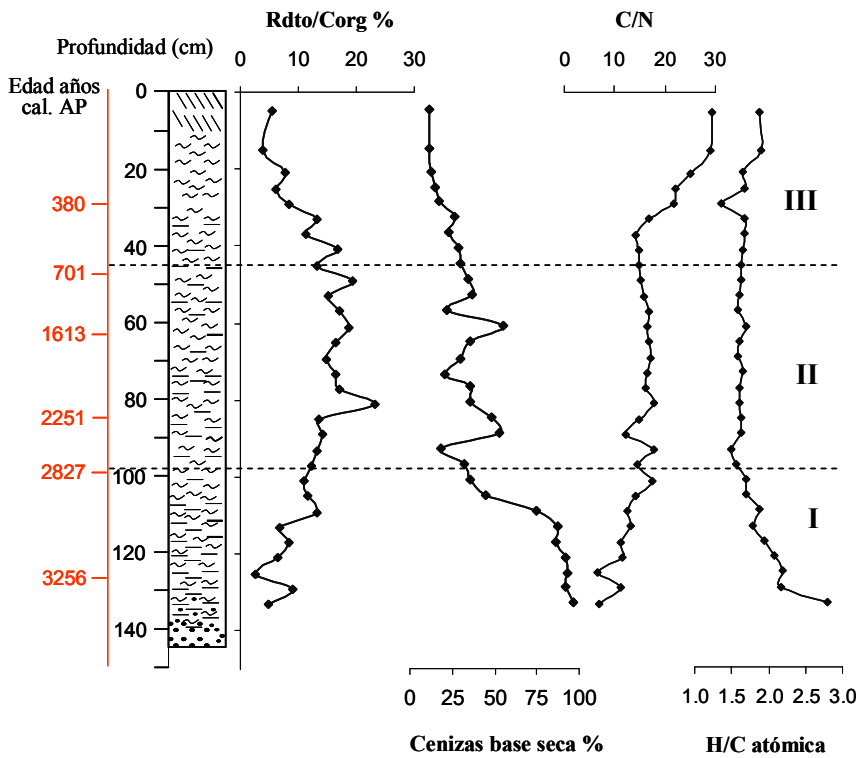


Fig. 4.32 Variación del rendimiento, cenizas y algunas relaciones relevantes basados en el análisis elemental del perfil de la turbera de Pendueles.

La relación C/N, en Pendueles, aumenta en el intervalo anterior a la acumulación de turba (I), alcanzando valores de 14. En el segundo intervalo (II) esta relación varía entre 12 y 18, con los valores más elevados al final del

intervalo. En el tramo III la relación C/N llega a alcanzar valores de 30 en la parte superior del intervalo (Fig.4.32), que están asociados a una buena preservación de la materia orgánica en turberas (Sternberg et al., 2007). El contenido en N es bajo en el intervalo I, que tiene poca materia orgánica y aumenta regularmente al aumentar el contenido en materia orgánica. Los contenidos en N más altos se encuentran en la parte intermedia del perfil, que se corresponde con contenidos en cenizas moderados, probablemente indicando aportes de corrientes de agua, que aumentarían el aporte de materia mineral a la vez que transportan nutrientes ricos en N, capaces de ser aprovechados por las plantas. En los 45 cm superiores del perfil parece ocurrir un cambio significativo en las características de la turba. En este intervalo el contenido en cenizas y N disminuyen simultáneamente, al contrario de lo que cabría esperar (Fig. 4.33). Este cambio podría reflejar un cambio en la vegetación hacia especies menos demandantes de N, que podrían hacerse dominantes al disminuir los nutrientes de la turbera.

La Fig. 4.33 muestra la representación del contenido en N vs. contenido en cenizas, en la que el intervalo III se distingue claramente de la tendencia observada en los intervalos I y II.

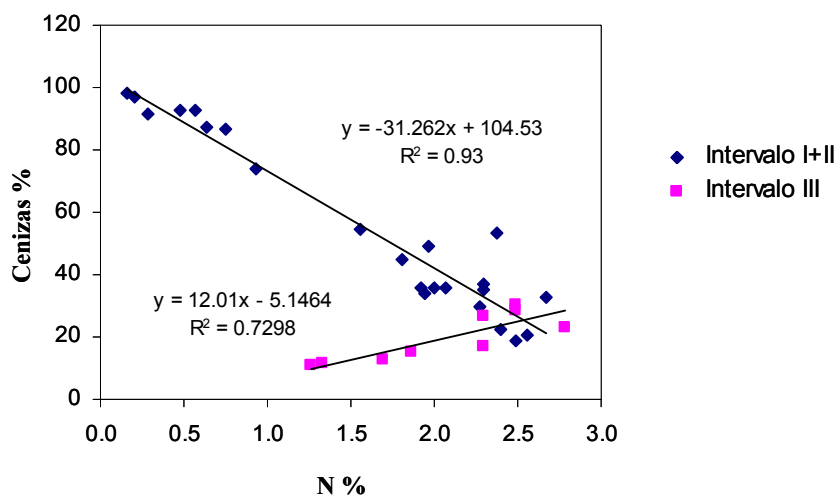


Fig. 4.33 Variación del contenido en N vs. contenido en cenizas en el perfil de la turbera de Pendueles

La relación atómica H/C puede proporcionar información sobre el tipo de materia orgánica. Sin considerar el intervalo I, en el que la relación está

4.2 Turberas de la zona oriental

afectada por los errores analíticos asociados al alto contenido en materia mineral, la relación atómica H/C toma valores en el perfil entre 1.4 y 1.9 (Fig. 4.32). Los valores más altos se registran en el intervalo III. Esta tendencia podría encajar con un cambio de una vegetación más rica en C (por ejemplo, plantas leñosas) a una vegetación herbácea o briofítica más rica en H (Talbot y Livingstone, 1989).

Los rendimientos de extracción referidos al carbono orgánico varían entre 3.8 y 23.3 %, siendo más elevados para el intervalo II (Fig. 4.32). Empiezan a aumentar cuando se establecen las condiciones de formación de turba y luego decrecen en la parte superior del perfil coincidiendo con la vegetación más reciente. Los valores más bajos del rendimiento coinciden con los más altos de la relación atómica H/C (Fig. 4.32).

Geoquímica orgánica

Los perfiles cromatográficos muestran los compuestos típicos que aparecen en las turberas (Fig. 4.34). Podemos distinguir *n*-alcanos desde *n*-C₁₄ hasta *n*-C₃₄ con preferencia impar, siendo abundantes a tiempos de retención altos, que se marca aún más en la zona de elevado punto de ebullición. El CPI se utiliza para estimar el predominio de los *n*-alcanos impares vs. pares (Bray and Evans, 1961). Los *n*-alcanos de las plantas superiores tienen CPI >5, mientras que los de origen bacteriano tienen valores alrededor de 1 (Cranwell et al., 1987). La degradación de *n*-alcanos de las plantas superiores hace que esta relación disminuya hasta valores cercanos a 1 (Chaffe et al., 1986; Zhou et al., 2005). Las turberas y sedimentos continentales tienen valores de CPI entre 2 y 25 (Ficken et al., 1998; Huang et al., 1996; Tareq et al., 2005; Xie et al., 2004). Normalmente altos valores de CPI implican buen nivel de preservación en la turbera. Los valores de CPI calculados para la turbera de varían entre 5 y 9, excepto en la parte superior del perfil donde alcanza valores de 19, indicando una mejor preservación.

Otros compuestos abundantes son las metil-cetonas de elevado peso molecular con marcada preferencia impar (K₁₉-K₃₃), los hopanoides, como hop-22(29)-en-3-ona, triterpenoides como α -amirinona, β -amirinona y

lup-20(29)-en-3-ona y esteroides como 5 α -estigmanona y γ -sitosterol (Fig. 4.34).

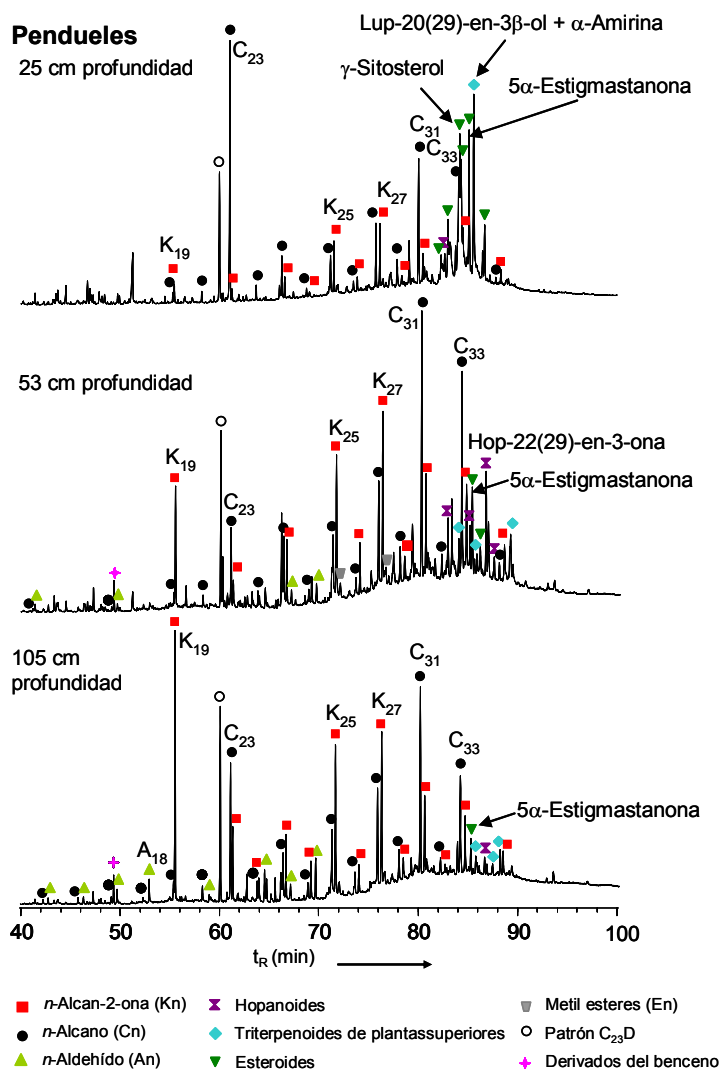


Fig. 4.34 Cromatogramas de tres muestras representativas a diferentes profundidades del perfil de la turbera de Pendueles.

Lípidos lineales

Las concentraciones de los principales *n*-alcanos y metil-cetonas impares se muestran en la Tabla 4.8 y la distribución a lo largo de los perfiles en la Fig.

4.2 Turberas de la zona oriental

4.35. Los *n*-alcanos más abundantes en la mayor parte del perfil de la turbera de Pendueles son *n*-C₃₁ y *n*-C₃₃, siendo ligeramente mayor la concentración de *n*-C₃₁, excepto en el intervalo III, en el que el más abundante es el *n*-alcano *n*-C₂₃ (Fig. 4. 35).

Tabla 4.8: Concentración (µg/g C_{org}) de los *n*-alcanos (C₁₉-C₃₃) y *n*-alcan-2-onas (K₁₉-K₃₃) impares más importantes en la turbera de Pendueles. En negrita la concentración más elevada de cada muestra.

Prof. cm	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉	K ₃₁	K ₃₃
5	0.34	3.99	4.58	3.59	11.53	16.10	11.03	0.42	0.52	2.83	4.50	1.30	3.35	1.63
15	0.29	55.04	5.28	3.84	7.73	12.21	10.57		0.41	2.92	5.61	1.45	4.50	1.44
21	0.39	38.96	4.76	5.48	12.90	20.51	16.03	1.44	1.96	7.49	11.30	3.59	4.77	2.80
25	0.45	60.99	9.20	8.13	14.27	28.08	19.62	3.87	4.39	10.13	12.94	5.32	10.51	3.12
29	0.48	2.90	4.71	5.53	10.71	27.87	24.99	2.53	4.42	7.44	9.61	5.96	8.70	3.41
33	0.84	4.75	13.51	7.52	13.33	37.01	30.75	5.31	6.02	11.28	14.47	8.75	7.82	4.12
37	0.74	6.33	7.12	7.75	11.81	30.62	26.20	12.23	5.97	11.42	13.25	6.52	8.41	3.24
41	0.60	7.90	4.31	9.70	17.10	40.25	34.76	7.93	5.59	12.34	16.72	9.30	10.03	5.37
45	0.86	11.53	12.38	14.23	21.62	57.36	44.40	13.95	8.77	22.27	31.40	18.17	15.59	8.03
49	1.06	18.36	21.94	16.27	17.38	47.41	43.58	25.57	11.38	31.52	37.59	19.33	21.08	8.02
53	2.13	28.49	26.19	29.19	36.74	99.40	87.03	39.77	22.03	48.28	60.22	34.75	37.28	16.36
57	1.33	29.61	16.03	19.42	36.14	91.63	70.52	18.15	12.40	43.79	51.04	26.16	25.18	11.74
61	1.36	17.80	13.91	28.20	33.33	74.76	63.45	20.76	14.06	47.84	58.15	30.92	31.31	14.00
65	1.01	11.80	7.64	21.16	30.44	70.80	57.30	33.49	9.30	44.73	51.39	24.50	24.60	10.57
69	0.98	14.80	10.44	11.96	26.60	57.79	42.79	14.59	9.38	36.12	41.06	20.22	19.96	9.89
73	0.83	10.66	9.55	9.10	21.01	57.18	39.54	13.04	7.79	29.57	33.87	16.03	16.09	8.76
77	0.76	8.42	9.16	10.63	25.09	63.91	50.85	14.06	8.02	33.78	41.92	21.58	16.04	11.74
81	0.76	6.49	7.76	10.24	17.47	47.47	38.06	12.54	7.02	27.13	33.05	17.02	14.90	7.37
85	0.62	27.83	8.60	11.61	17.30	44.16	29.18	19.16	6.00	24.19	26.60	12.58	10.63	6.24
89	0.71	28.25	8.45	10.15	15.14	35.71	21.63	25.84	6.03	18.21	19.15	8.22	6.12	4.74
93	0.95	11.25	6.32	11.21	13.27	40.96	28.38	19.42	8.89	33.23	35.81	17.57	11.93	3.72
97	1.26	17.49	9.88	12.76	18.63	54.45	34.10	27.07	10.52	34.80	38.42	18.34	14.79	6.27
101	1.88	33.44	13.71	18.73	24.14	47.99	29.49	59.64	15.78	35.44	42.18	19.77	13.10	6.52
105	3.06	49.89	19.13	26.78	34.87	68.75	38.01	92.03	22.76	51.30	52.43	27.18	20.39	9.85
109	1.96	23.16	12.35	18.59	22.64	38.33	21.35	51.71	15.64	31.36	31.09	17.16	13.73	8.04
113	1.25	14.62	8.41	12.04	13.38	20.44	10.74	31.69	8.85	20.10	18.69	10.46	8.08	4.17
117	2.42	29.68	15.58	22.34	25.78	41.40	25.47	55.15	16.81	37.18	33.55	17.26	13.30	6.39
121	2.04	44.52	17.74	25.18	32.69	51.54	29.59	75.67	22.54	46.45	42.65	21.01	17.67	9.83
125	0.30	10.07	6.01	9.09	12.54	19.94	11.06	50.14	9.18	19.12	17.10	8.80	6.48	4.39
129	0.97	41.33	25.32	39.63	56.33	89.53	47.10	196.78	30.32	72.43	66.33	37.86	27.58	16.01
133		9.75	5.48	7.76	14.22	29.51	12.92	83.23	6.92	18.18	16.10	8.04	6.21	2.88

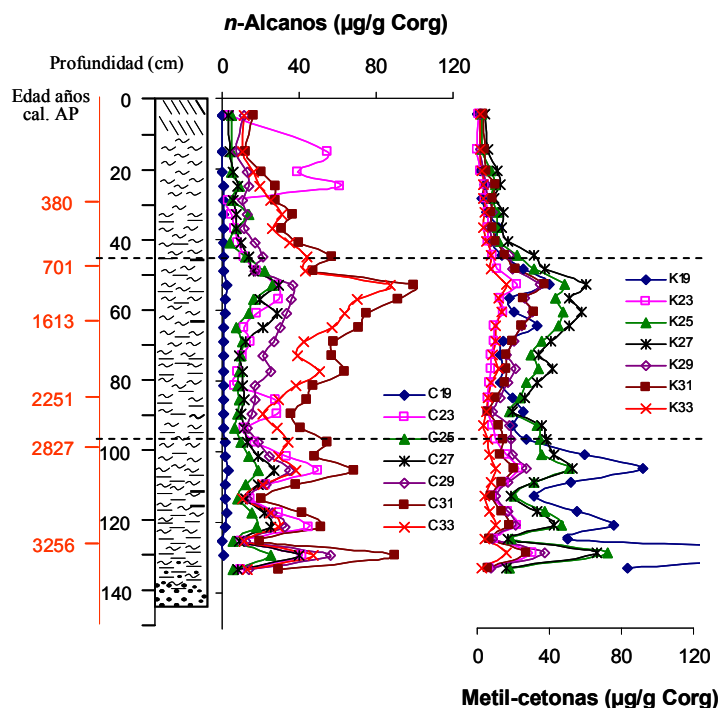


Fig. 4.35 Variación de los *n*-alcanos y metil-cetonas impares más relevantes a lo largo del perfil de la turbera de Pendueles.

Se han realizado matrices de correlación entre los *n*-alcanos y las metil-cetonas impares en el perfil de Pendueles con el fin de obtener las relaciones entre las concentraciones de los diferentes compuestos. En este caso el perfil se ha dividido en dos partes, dadas las diferencias observadas. El punto de división ha sido la muestra PE97, que marca la inflexión entre unas condiciones de acumulación de materia orgánica cada vez más favorables para el establecimiento de una turbera, y las condiciones estables de crecimiento de la turbera que se producen a partir de ese momento. En ese punto se sitúa también la transición del intervalo I al intervalo II. Las matrices de correlación muestran algunas diferencias significativas (Tabla 4.9 y Tabla 4.10). En la parte inferior del perfil (Tabla 4.10) la relación entre la concentración de los diferentes *n*-alcanos es bastante elevada, con coeficientes de correlación que varían entre 0.78 y 0.98. *n*-C₁₉ representa una excepción, ya que sus coeficientes de correlación con los *n*-alcanos de mayor peso molecular son bastante bajos (0.20-0.67). En general, la concentración de *n*-C₁₉ es bastante baja en el perfil,

4.2 Turberas de la zona oriental

comparada con el resto de los *n*-alcanos, por lo que su integración está sujeta a mayor incertidumbre.

Tabla 4.9: Matriz de correlación entre las concentraciones de los *n*-alcanos y metil-cetonas impares más relevantes en la parte superior del perfil de la turbera de Pendueles.

	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉	K ₃₁	K ₃₃
C ₁₉	1.00													
C ₂₃	-0.11	1.00												
C ₂₅	0.85	0.08	1.00											
C ₂₇	0.90	-0.01	0.73	1.00										
C ₂₉	0.83	-0.06	0.63	0.89	1.00									
C ₃₁	0.90	-0.14	0.70	0.88	0.96	1.00								
C ₃₃	0.92	-0.16	0.75	0.91	0.95	0.98	1.00							
K ₁₉	0.79	0.08	0.63	0.81	0.66	0.73	0.72	1.00						
K ₂₃	0.98	-0.11	0.84	0.92	0.84	0.91	0.93	0.81	1.00					
K ₂₅	0.85	-0.14	0.62	0.88	0.90	0.92	0.89	0.80	0.87	1.00				
K ₂₇	0.86	-0.14	0.65	0.91	0.92	0.94	0.93	0.78	0.89	0.99	1.00			
K ₂₉	0.90	-0.17	0.70	0.92	0.92	0.96	0.96	0.77	0.93	0.97	0.99	1.00		
K ₃₁	0.92	-0.06	0.76	0.95	0.92	0.93	0.96	0.75	0.94	0.92	0.94	0.96	1.00	
K ₃₃	0.86	-0.14	0.70	0.89	0.95	0.96	0.96	0.71	0.89	0.91	0.94	0.96	0.94	1.00

Tabla 4.10: Matriz de correlación entre las concentraciones de los *n*-alcanos y metil-cetonas impares más relevantes en la parte inferior del perfil de la turbera de Pendueles.

	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉	K ₃₁	K ₃₃
C ₁₉	1.00													
C ₂₃	0.67	1.00												
C ₂₅	0.41	0.90	1.00											
C ₂₇	0.32	0.86	0.99	1.00										
C ₂₉	0.21	0.81	0.97	0.98	1.00									
C ₃₁	0.28	0.78	0.90	0.88	0.92	1.00								
C ₃₃	0.32	0.79	0.88	0.85	0.87	0.98	1.00							
K ₁₉	-0.04	0.53	0.74	0.79	0.88	0.76	0.64	1.00						
K ₂₃	0.35	0.90	0.99	0.99	0.97	0.88	0.85	0.77	1.00					
K ₂₅	0.26	0.85	0.97	0.97	0.98	0.96	0.94	0.80	0.97	1.00				
K ₂₇	0.33	0.86	0.94	0.92	0.93	0.98	0.98	0.71	0.92	0.97	1.00			
K ₂₉	0.26	0.82	0.96	0.95	0.97	0.97	0.95	0.78	0.94	0.99	0.99	1.00		
K ₃₁	0.29	0.83	0.96	0.95	0.96	0.97	0.95	0.75	0.95	0.99	0.98	0.99	1.00	
K ₃₃	0.14	0.78	0.94	0.96	0.97	0.91	0.86	0.81	0.96	0.97	0.93	0.96	0.97	1.00

En la parte superior del perfil la situación es diferente (Tabla 4.9). En general, los coeficientes de regresión entre los *n*-alcanos de 27 a 33 átomos de carbono son elevados y varían en un intervalo similar al observado en la parte inferior del perfil (0.88-0.98), mientras que los coeficientes de correlación de

n -C₂₅ con los n -alcanos de mayor peso molecular son sistemáticamente más bajos (0.63-0.75) y no existe correlación alguna entre la concentración de n -C₂₃ y los n -alcanos de mayor peso molecular (Tabla 4.9). Al considerarse n -C₂₅ un compuesto que se encuentra en elevadas concentraciones en *Sphagnum* con afinidad por hábitats secos y n -C₂₃ en *Sphagnum* con afinidad por hábitats húmedos (Bingham et al., 2010), la falta de correlación con los n -alcanos de mayor peso molecular, podría indicar un aporte adicional de esos compuestos, que no se produce en la parte inferior. Particularmente destacada es la concentración de n -C₂₃ en el intervalo III y entre los centímetros 97 y 109 del intervalo II. En general los n -alcanos impares presentan mayores concentraciones en los intervalos I y II del perfil (Fig. 4.35). En el intervalo I la concentración de todos los n -alcanos sigue tendencias similares con diferencias pequeñas, predominando n -C₃₁. En el intervalo II, n -C₃₁ y n -C₃₃ tienen una concentración bastante más elevada que el resto de los n -alcanos, lo que podría atribuirse a aportes específicos de plantas herbáceas (Bi et al., 2005; Seki et al., 2010).

La concentración de la metil-cetonas es particularmente baja en el intervalo III del perfil, moderada en el intervalo II, donde predominan K₂₅ y K₂₇, coincidiendo con las mayores concentraciones de los n -alcanos, y elevada en el intervalo I, donde predomina la metil-cetona K₁₉ (Fig. 4.35). Los coeficientes de correlación entre las metil-cetonas entre 23 y 33 átomos de carbono son elevados y varían entre 0.87 y 0.99 en la parte alta del perfil y entre 0.92 y 0.99 en la parte baja (Tabla 4.9 y Tabla 4.10). Los coeficientes de regresión de K₁₉ con las metil-cetonas de mayor peso molecular son sistemáticamente más bajos (0.75-0.81) en ambas partes del perfil (Tabla 4.9 y Tabla 4.10). Elevadas concentraciones de K₂₅ y K₂₇ se han observado en *Sphagnum* (Nichols y Huang, 2007, Zheng et al., 2011), sin embargo los coeficientes de correlación entre estas metil-cetonas y los n -alcanos marcadores de *Sphagnum* (n -C₂₃, n -C₂₅ y n -C₃₁) son bajos en la parte alta del perfil, excepto para n -C₃₁, y elevados en la parte baja del perfil, donde las concentraciones de n -C₂₃ y n -C₂₅ son bastante bajas.

Los coeficientes de correlación del par n -alcano/metil-cetona con similar número de átomos de carbonos son bastante elevados en la parte baja del perfil (0.86-0.97) y sólo significativos para compuestos con más de 27 átomos de

4.2 Turberas de la zona oriental

carbono en la parte alta del perfil (0.91-0.96). Estos resultados podrían indicar un origen común para los *n*-alcanos y metil-cetonas con números de carbono mayores de 27, mientras que las concentraciones de compuestos con menor número de carbonos requerirían un aporte adicional.

El aumento de metil-cetonas de medio peso molecular (K_{17} - K_{23}) con la profundidad, como se observa en el perfil de Pendueles, se ha observado en turberas suecas (Lehtonen y Ketola, 1990) y se ha atribuido su formación al efecto de la humificación.

Triterpenoides de plantas superiores

Los triterpenoides asociados a plantas superiores como lupanoides (lup-20(29)-en-3-ona y lupan-3-ona), ursanoides (α -amirinona, D:C-friedours-7-en-3-ona), oleanoides (β -amirinona), friedelina y taraxerona están presente en el perfil de Pendueles (Fig. 4.34). Además de la cetonas, también están presentes los derivados con función alcohol y acetato para la mayoría de los compuestos.

Los alcoholes se encuentran fundamentalmente en los 53 cm superiores, excepto el taraxerol, que está presente en todo el perfil. El friedelinol está ausente. Los alcoholes son los derivados más prominentes y los acetatos los menos abundantes, excepto en el caso de los ursanoides, cuyos acetatos son muy abundantes en la parte inferior del perfil. Los lupanoides predominan tanto sobre los ursanoides, como sobre los oleanoides (Fig. 4.36), y los oleanoides son ligeramente más abundantes que los ursanoides (Fig. 4.36). Característica común DE las turberas estudiadas en este trabajo.

Las concentraciones de α -amirinona y β -amirinona siguen una distribución similar en el perfil (Fig. 4.36), maximizando en los intervalos 49-69, 85-109 y 113-133 cm, dentro de los intervalos I y II. El intervalo a mayor profundidad tiene también elevada concentración de acetato de α -amirina. La concentración de lupan-3-ona es máxima en la parte central del perfil, en el intervalo II (Fig. 4.36), al igual que D:C-friedours-7-en-3-ona y sus derivados, que lo hacen en la parte alta del intervalo II. Estos últimos compuestos han sido detectados en plantas Asteraceae (Lavrieux et al., 2011), que son comunes en ambientes de

praderas. El derivado con función cetona se distribuye en un intervalo más amplio, aunque se encuentra en muy bajas concentraciones. Los derivados monoaromáticos con esqueleto de oleanano, lupano y ursano están concentrados fundamentalmente en los intervalos I y II. Friedelina y su acetato se concentran también en esos intervalos.

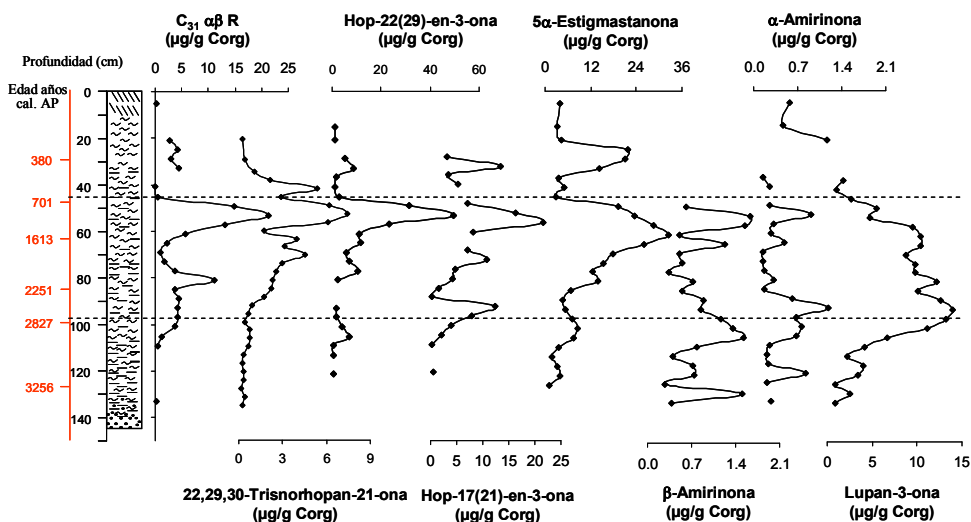


Fig. 4.36 Variación de los compuestos representativos de cada familia de hopanoides, triterpenoides de plantas superiores y esteroides a lo largo del perfil de la turbera de Pendueles.

Los intervalos con elevada concentración de triterpenoides de plantas superiores están asociados con elevadas concentraciones de metil-cetonas y *n*-alcanos de cadena larga.

En la parte superior las cetonas y acetatos no se pudieron cuantificar por la coelución con otros triterpenoides y esteroides. El acetato de β -amirina coeluye también con un compuesto con *m/z* 183 y sólo se pudo cuantificar en tres muestras.

De acuerdo con la ruta de transformación propuesta por Meyers e Ishiwatari (1993) los esteroides de las plantas pasarían a estanoles en un ambiente reductor. Si el mismo mecanismo operase en los triterpenoles, éstos podrían pasar a triterpanoles con varios intermedios de reacción. En un primer paso se produciría la oxidación a triterpenona, que posteriormente se reduciría a triterpanona, y ésta a triterpanol. Tanto las triterpenonas como las triterpanonas

4.2 Turberas de la zona oriental

están presentes en las muestras estudiadas. También son muy abundantes los acetatos, generalmente más que las cetonas, que podrían formarse a partir de los alcoholes en un ambiente rico en ácido acético.

Triterpenoides de origen bacteriano

La serie regular de hopanos se encuentra presente desde C_{27} a C_{31} (excepto C_{28}). El más abundante es el 17α , 21β -homohopano 22R (Fig. 4.36), habitual en ambientes de turberas (Van Dorsselaer et al., 1977), y presente en las turberas de Las Dueñas, Huelga de Bayas, Buelna y La Borbolla. Otros hopanoides identificados son hop-22(29)-eno (Diplopteno) y hop-21-eno que derivan de bacterias (Brassell et al., 1981) y pueden transformarse en 30-norhopan-22-ona y 22,29,30-trisnorhopan-21-ona por oxidación química y bioquímica. Se han identificado en el perfil de Pendueles series de hop-17(21)-eno y hop-22(29)-eno y también la 22,29,30-trisnorhopan-21-ona. Además de en bacterias, el diplopteno se ha detectado en algunos helechos (Ageta e Arai, 1983) y musgos (Toyota et al., 1998), incluyendo algunas especies comunes en las turberas, como *Polytrichum commune* y *Hypnum revolutum* (Huang et al., 2010).

Si las hopenonas y sus acetatos reaccionan como lo hacen los hopenos homólogos, hop-22(29)-en-3-ona y su acetato daría lugar a hop-17(21)-en-3-ona y su acetato por isomerización en ambientes ácidos. Los pares cetona/acetato para las series hop-17(21)-en-3-ona y hop-22(29)-en-3-ona están presentes en todo el perfil (Fig. 4.36), predominando los -22(29)- sobre los -17(21)-, a diferencia de lo observado en Buelna y La Borbolla. Esta diferencia podría explicarse por una menor acidez en la turbera de Pendueles (Fazakerley et al., 1959). Al contrario de lo que sucedía con los triterpenoides de plantas superiores, las hopenonas predominan sobre sus acetatos

La 22,29,30-trisnorhopan-21-ona, de origen bacteriano, está más concentrada en los intervalos II (parte alta) y III entre los centímetros 21-45. $C_{31}\alpha\beta$, cuyo origen es también bacteriano, maximiza sólo en el intervalo II, entre los cm 45-69 y 77-85. Los hopanoides funcionalizados varían de manera similar a lo largo del perfil. Estos compuestos tienen tres máximos: el primero, que coincide con un máximo en 22,29,30-trisnorhopan-21-ona y en n - C_{23} (III);

el segundo coincide con máximos en los demás hopanoides, *n*-alcanos de cadena larga, metil-cetonas y triterpenoides de plantas superiores, en el intervalo II (45-69 cm); y finalmente, el tercero en el intervalo II entre los cm 89-109, que coincide con máximos en *n*-alcanos de cadena larga, metil-cetonas y triterpenoides de plantas superiores, pero no con máximos en los demás hopanoides (Fig. 4.36). Los hopanoides están presentes en todo el perfil, al contrario que en otras turberas de la misma región que Pendueles (Huelga de Bayas, La Borbolla, Buelna) donde están sólo presentes en la parte superior del perfil. Sin embargo su concentración es muy baja en el intervalo I.

Esteroides

Los esteroides mayoritarios son 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (β -sitosterol), 24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol (estigmasterol), 24-metilcolest-5-en-3 β -ol (Campesterol), 24-etilcolest-3 β -ol (estigmastanol) y 24-metilcolest-3 β -ol (Campestanol), siendo el más abundante el β -sitosterol, que está presente en altas concentraciones en Ericaceae (Pancost et al., 2002). Los esteroides están sólo presentes en los 45 cm superiores, maximizando entre 21 y 37 cm, en el intervalo III. Los esteroides con doble enlace maximizan también en los 15 cm superiores. Estos dos máximos coinciden con máximos en triterpenoles derivados de plantas superiores.

Las esteroides más abundantes son la 24-etilcolest-4-en-3-ona (estigmast-4-en-3-ona) y la 24-5 α -etilcolest-3-ona (5- α -estigmastanona). Otras esteroides identificadas fueron: 24-metilcolest-4-en-3-ona (Ergost-4-en-3-ona), 24-metilcolest-3-one (Ergostanona) y 24-etilcolest-3,5-dien-7-ona. La Fig. 4.36 muestra la distribución de la 5 α -estigmastanona como ejemplo de la variación de esteroides a lo largo del perfil. Las cetonas tienen dos máximos, entre 21-37 y 45-85 cm, el primero coincide con un máximo de los alcoholes y también de *n*-C₂₃ y hopanoides funcionalizados, incluida la 22,29,30 trisnorhopan-21-ona y el segundo coincide con cantidades elevadas de *n*-alcanos de cadena larga, metil-cetonas y triterpenoides de plantas superiores y origen bacteriano.

El perfil muestra una cantidad elevada de esteroides y esteroides. Los últimos están presentes sólo en los 45 cm superiores. En los primeros cm la

4.2 Turberas de la zona oriental

concentración de esteroides con doble enlace es mayor que la de esteroides sin doble enlace y esa diferencia decrece con la profundidad. A más profundidad los esteroides desaparecen y solo se registran esteroides con y sin doble enlace, siendo más abundantes las que no tienen doble enlace. Podríamos suponer que el carácter reductor de la turbera aumenta con la profundidad (Meyers e Ishiwatari, 1993), a pesar de que en la parte de abajo no se encuentren los estanoles, y sólo se encuentren los intermedios de reacción (esteroides y estanoles) que podría deberse a una mayor susceptibilidad a la degradación de los alcoholes frente a las cetonas.

Implicaciones paleoambientales

Algunas relaciones tales como Paq y cocientes como $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ y $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$ permiten estimar la existencia de periodos húmedos cuando alcanzan mayores valores, ya que de alguna manera representan la abundancia relativa de *Sphagnum* frente a plantas vasculares. Otras relaciones como $n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{31}$ estiman las variaciones entre plantas leñosas y herbáceas, predominando las primeras en periodos más secos. Por otra parte el cociente $K_{19}/(K_{25}+K_{27}+K_{29})$ permite ver la variación relativa de K_{19} frente a las cetonas de mayor peso molecular. Estos parámetros están representados en la Fig. 4. 37 para el perfil de Pendueles. La relación Paq parece más sensible que $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ y $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$ permitiendo detectar un mayor número de intervalos con variaciones más importantes. Es además un parámetro más sólido, ya que incorpora la concentración de varios compuestos en el cálculo ($n\text{-C}_{23}$, $n\text{-C}_{25}$, $n\text{-C}_{29}$ y $n\text{-C}_{31}$).

Los periodos húmedos más marcados son: el más reciente, que corresponde a los últimos 30 cm del perfil (Fig. 4.37) y puede asociarse al calentamiento reciente y se extendería hasta unos 370 años atrás. Este periodo, también caracterizado por altos valores de la relaciones C/N y H/C y bajos rendimientos de extracción, ha sido detectado también en la turbera de Roñanzas (Ortíz et al., 2010). El segundo periodo, entre 2400 y 2050 años cal. AP se ha detectado en una turbera en Penido Vello (Martínez-Cortizas et al., 1999; Schellekens et al., 2011) y en el lago Enol (López Merino, 2010).

El tercer periodo húmedo se situaría a 1100-900 años cal. AP, y correspondería a los últimos siglos cálidos del Periodo Cálido Medieval, también detectado en otras turberas y estuarios (Desprat et al., 2003; Schellekens et al., 2011). Otros intervalos (600-450 y 1800-1600 años cal. AP) sólo aparecen indicados por la relación Paq.

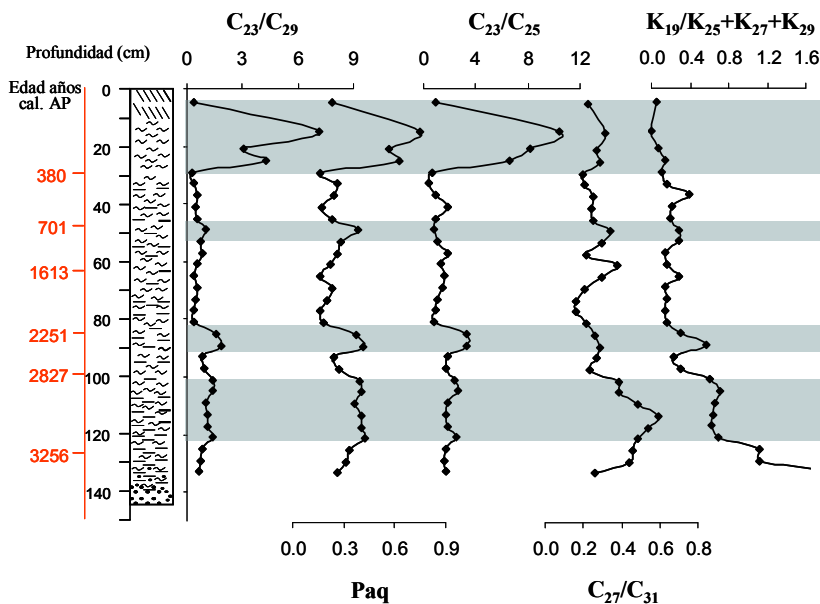


Fig. 4.37 Variación de algunas relaciones basadas en *n*-alcanos y metil-cetonas a lo largo del perfil de la turbera de Pendueles. En azul los periodos más húmedos.

El intervalo húmedo más antiguo registrado en este perfil (3350-2700 años cal. AP) se corresponde con el establecimiento de las condiciones idóneas para el crecimiento de la turbera y viene definido por un cambio en la vegetación leñosa a otra más herbácea ($n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{31}$) y coincide con elevadas concentraciones de *n*-alcanos de elevado y medio peso molecular, triterpenoides de plantas superiores y metil-cetonas. Este episodio coincidiría con el evento de mayor pluviosidad 2.8, que tuvo lugar en el Holoceno Tardío (2800 años cal. AP) y tiene una amplia distribución espacial (van Geel et al., 1996; van Geel y Berglund, 2000; Desprat et al., 2003; López Merino, 2010; Schellekens et al., 2011; Abel-Schaad y López-Sáez, 2013).

La relación $n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{31}$ es mayor en los intervalos donde son máximos los *n*-alcanos de elevado peso molecular, triterpenoides de plantas superiores y

4.2 Turberas de la zona oriental

metil-cetonas (Fig. 4.37) y además del enriquecimiento que se produce al inicio del perfil, se detecta otro a 800-1700 años cal. AP, coincidiendo con un periodo fundamentalmente seco, coincidente con las Edades Oscuras, excepto los el primer tramo del intervalo que corresponde a los últimos siglos del Periodo Cálido Medieval, como ya se ha mencionado.

La relación $K_{19}/(K_{25}+K_{27}+K_{29})$ aumenta en la parte inferior del perfil y tiene una distribución a lo largo del perfil similar a la relación $n-C_{27}/n-C_{31}$ (Fig. 4.37).

4.2.3 Turbera de Roñanzas

La turbera de Roñanzas es una turbera elevada situada sobre una superficie plana (Fig. 4.38) que cubre la transición entre el Holoceno Medio y el Holoceno Tardío.

Descripción del perfil

La turbera de Roñanzas se extiende sobre una superficie de 20 ha. La vegetación actual está dominada por *Sphagnum* con plantas herbáceas y está rodeada de brezos, tojales, helechos y plantaciones de eucaliptos (Fig. 4.39). Pertenece a las turberas cántabro-atlánticas, caracterizadas por briofitos (*Odontoschisma sphagni* y *Aulacomnium palustre*), *Sphagnum* (*S. papillosum* y *S. tenellum*), *Erica mackaiana*, *Erica ciliaris*, *Drosera rotundifolia*, *Molinia caerulea*, *Potentilla erecta*, *Arnica montana* subsp. atlántica (asociación *Erico mackaiana-Sphagnetum papillosum* de acuerdo con Fernandez Prieto et al., 1987).

El perfil de Roñanzas tiene una profundidad de 254 cm (Fig. 4.40). Los primeros 12 cm consisten en vegetación actual, seguidos de 210 cm de turba briofítica marrón rojiza, en la que van alternándose los colores 2.5YR 3/6-2.5YR 2.5/3 (claro-oscuro) a lo largo del perfil (Fig. 4.41), volviéndose más oscura hacia la base. Los siguientes 10 cm se componen de turba más oscura y evolucionada (2.5YR 3/1). Los últimos 14 cm consisten en limolita gris que se vuelve más clara con la profundidad (2.5YR 4/1, 2.5YR 5/1).



Fig. 4.38 Turbera elevada de Roñanzas situada en una superficie plana.

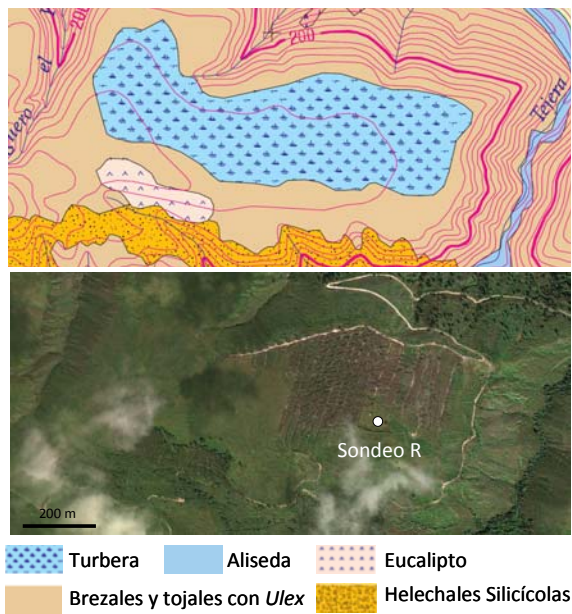


Fig. 4.39 Localización del punto de muestreo en la turbera de Roñanzas con el tipo de vegetación que le rodea (SIAPA).

4.2 Turberas de la zona oriental

La zona de muestreo se ha seleccionado en el centro de las zonas elevadas, y se ha obtenido un sondeo más largo que en otros estudios previos (Ortiz et al., 2010).



Fig. 4.40 Sondeo de la turbera de Roñanzas en el que pueden observarse todos los colores en húmedo. Arriba los 50 cm superiores. Abajo los 50 cm inferiores.

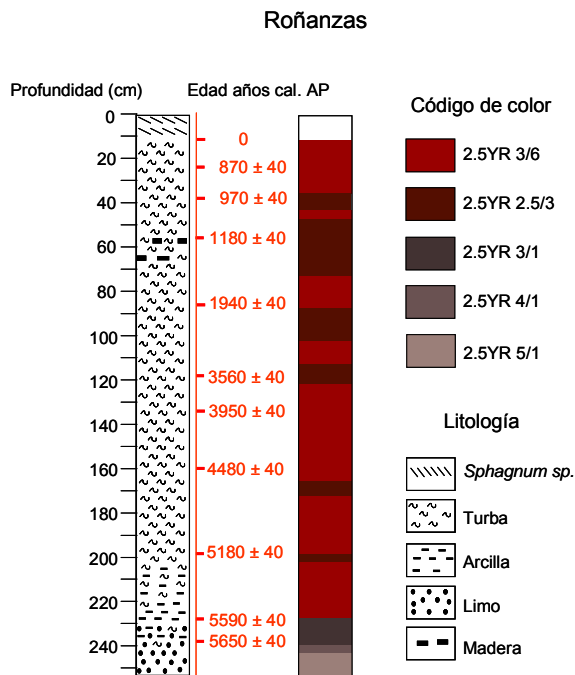


Fig. 4.41 Perfil del sondeo de la turbera de Roñanzas con los correspondientes códigos de colores definidos sobre el sedimento seco para cada zona del perfil.

Cronología

En la Tabla 4.11 se expresan los resultados de las dataciones de la turbera de Roñanzas.

Tabla 4.11: Resultados de las dataciones con análisis de radiocarbono AMS en Beta Analytic, Miami, Florida, de las muestras de Roñanzas. Intervalo de confianza 2σ .

Código de laboratorio	Profundidad (cm)	Muestra	Edad convencional ¹⁴ C age (Años AP)	Edad calibrated (2σ) Años AP	Intersección con la curva de calibración (Años AP)
Beta - 267151	11-12	Turba	100.3 ± 0.5 pCM		0
Beta - 290376	23-24	Turba	920 ± 40	930-740	900 870 800
Beta - 267152	37-38	Turba	1080 ± 40	1060-930	970
Beta - 267153	55-56	Turba	1250 ± 40	1280-1070	1180
Beta - 267154	85-86	Turba	1990 ± 40	2010-1870	1940
Beta - 267155	117-118	Turba	3310 ± 40	3640-3450	3560
Beta - 267156	133-134	Turba	3630 ± 40	4080-4030 4010-3840	3960 3950 3930
Beta - 267157	159-160	Turba	4010 ± 40	4570-4410	4510 4480 4440
Beta - 267158	197-198	Turba	4490 ± 40	5300-4970	5270 5180 5060
Beta - 267159	227-228	Turba	4840 ± 40	5640-5580 5530-5480	5590
Beta - 267160	237-238	Sedimento	4930 ± 40	5740-5590	5650

AP = antes del presente; pCM = porcentaje de carbono moderno; en negrita la intersección de mayor probabilidad

La representación de la edad frente a la profundidad (Fig. 4.42) muestra un ajuste excelente de los puntos a una tendencia lineal en la parte inferior del perfil ($R^2 = 0.99$). En la mitad superior del perfil, los datos indican una cierta ralentización del crecimiento de la turbera. La representación gráfica podría haberse ajustado por tramos más pequeños, asumiendo un periodo de ralentización muy marcado en el tramo 90-120 cm, y una aceleración del crecimiento posterior hasta los 24 cm, deteniéndose en torno a esa profundidad el crecimiento de la turbera. Sin embargo se optó por ajustar los datos a una regresión lineal ($R^2 = 0.94$) y asumir las desviaciones de edad asociadas. Esta decisión se tomó considerando datos previos en la misma turbera (Ortíz et al.,

4.2 Turberas de la zona oriental

2010), en los que tres determinaciones de edad se ajustan bien a una tendencia lineal, de la que se deduce una tasa de crecimiento de 0.3 mm/año, similar a la que sale del ajuste de la Fig. 4.42. Como ya se comentó las turberas de Huelga de Bayas y Pendueles, esta última muy próxima a Roñanzas, tienen modelos de edad profundidad que se ajustan a tendencias lineales con tasas de crecimiento entre 0.35 y 0.30 mm/año.

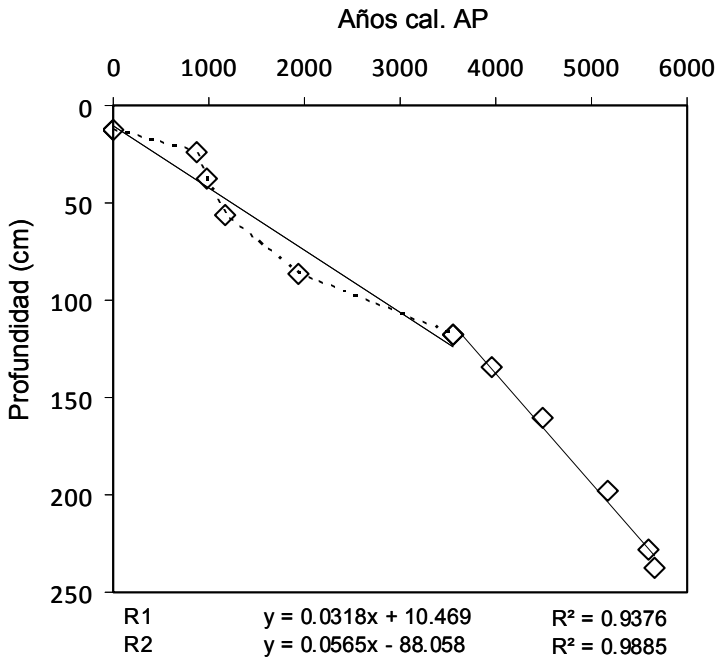


Fig. 4.42 Modelo edad-profundidad para los dos tramos del perfil de la turbera de Roñanzas con las correspondientes ecuaciones. R1 mitad superior, R2 mitad inferior.

Características de la turba

La mayor parte del perfil de Roñanzas, hasta el centímetro 227, tiene contenidos en cenizas menores del 10% (Fig. 4.43), que encaja con un régimen ombrotáfico, en el que la turbera se alimenta fundamentalmente de agua de lluvia con escasos aportes minerales. Hay un aumento brusco en el contenido en cenizas a 227-241 cm, en el que éste pasa de 6 a 85 % y que marca el tránsito de las condiciones minerotráficas a ombrotráficas, que reflejan, probablemente, el relleno de una charca superficial o una pequeña depresión inundada.

El contenido en carbono varía de forma contraria al contenido en cenizas (Fig. 4.43), como cabe esperar. Aunque si se representan los datos libres de cenizas (Fig. 4.43), considerando que el error cometido en la mayor parte del perfil es pequeño, dado el bajo contenido en cenizas, se pueden ver algunas variaciones en la composición elemental de la materia orgánica de la turbera. Debe considerarse excluida la parte del perfil por debajo de 230 cm, donde los contenidos en materia mineral llegan a valores superiores al 80 % y al expresarlos en base libre de cenizas los errores son muy grandes. En general, las concentraciones de C, H y N oscilan más en la mitad inferior del perfil, y tanto los contenidos en H, como más claramente los contenidos en N, tienden a ser más bajos en esa parte del perfil. Sin embargo el contenido en C apenas varía y sólo tiende a disminuir en los 30 cm más superficiales, coincidiendo con elevadas cantidades de H y N (Fig. 4.43). La relación atómica H/C aumenta en la mitad superior (Fig. 4.43). Una relación H/C más baja, en ausencia de diferencias de madurez, podría deberse a la presencia de plantas leñosas, ya que tienen una mayor cantidad de lignina, con estructuras más aromáticas enriquecidas en C (Talbot y Livingstone, 1989).

Los altos valores de N en los 40 cm superiores pueden atribuirse a un efecto de alteración de la materia orgánica. En esa parte se situaría el límite acrotelmo/catotelmo de una turbera, que separa la zona inferior, permanentemente inundada, de la zona superior, sometida a las oscilaciones del nivel freático. Además de esa variación, coincidiendo con el cambio de velocidad de crecimiento de la turbera, se observa un ligero aumento del contenido en H y un aumento significativo del contenido en N (Fig. 4.43) que pueden reflejar cambios en la vegetación. Esta subida del contenido en N se refleja también en una caída en la relación C/N (Fig. 4.43). La bajada de la relación C/N en la zona del catotelmo puede atribuirse a la pérdida de C debido a la oxidación de la materia orgánica (Sternberg et al., 2007). Sin embargo, por encima de esta zona, la bajada de C/N ha de tener otra causa. En general, las plantas vasculares sólo son capaces de aprovechar el N del subsuelo, que si no llega como aportes por corrientes de agua, como es el caso de las turberas ombrotáficas, ha de proceder de la descomposición de la materia orgánica de la turbera (Malmer et al., 2003). La presencia de *Sphagnum* tiende a acidificar el medio, ralentizando la descomposición de la materia orgánica (van Breemen,

4.2 Turberas de la zona oriental

1995). Por otra parte *Sphagnum* spp. son capaces de fijar N de la atmósfera (Rydin y Climo, 1989), lo que aumentaría la cantidad de N en la turba. Un aumento en el contenido en N de la turba podría explicarse por un cambio en la vegetación, que reflejaría el aumento en la vegetación de musgos, sustituyendo a la de plantas superiores.

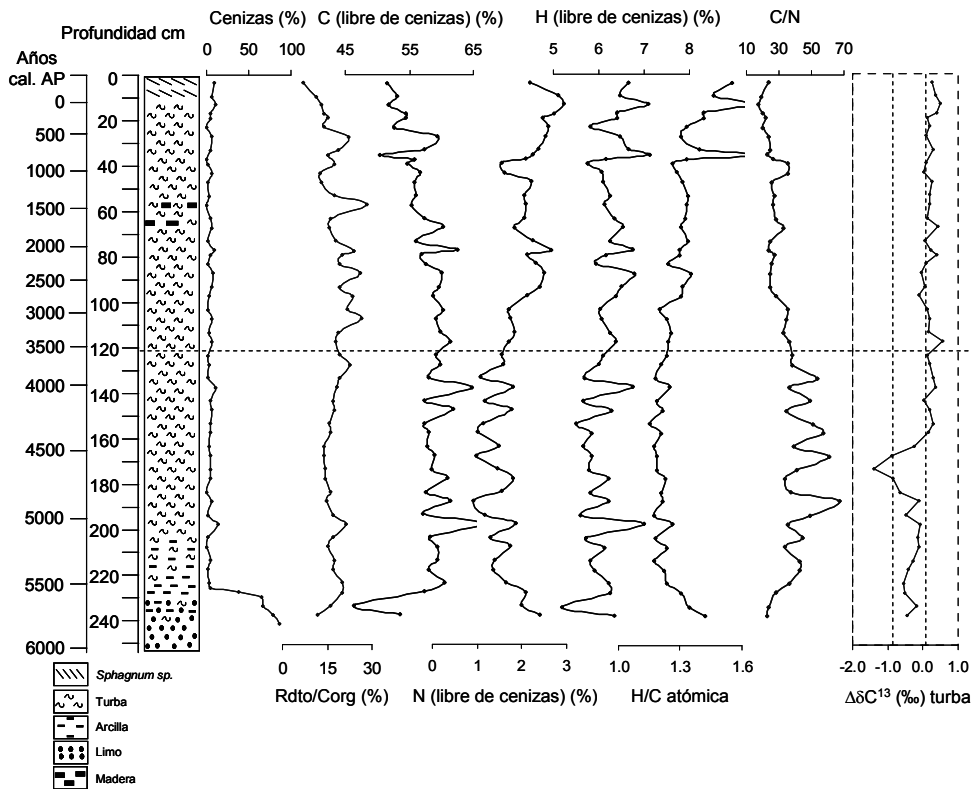


Fig. 4.43 Variación del rendimiento, cenizas y algunas relaciones relevantes basadas en el análisis elemental y la desviación de la media de la composición isotópica de la turba ($\Delta\delta^{13}C$) del perfil de la turbera de Roñanzas.

Composición isotópica de la turba

La composición isotópica de la turba puede reflejar cambios ambientales que afectan a la turbera. Esto es así, incluso si no hay cambios en la vegetación que tengan una huella isotópica muy marcada, como sería el cambio de vegetación dominada por plantas C3, empobrecidas en ^{13}C a plantas C4,

enriquecidas en ^{13}C . La mayor parte de las turberas que se han descrito en el norte de España están formadas por plantas C3, y por lo tanto cabe esperar valores de δC^{13} entre -25 y -30‰ de acuerdo con Galimov (1985). Los valores de δC^{13} para la turbera de Roñanzas varían entre -27.2 y -29.2‰ (Fig. 4.43 y Tabla 4.12) cifras similares a los descritos en otros estudios tales como los llevados a cabo por Hornibrook et al., 2000 en una turbera al suroeste de Canadá (-25 a -28); por Pancost et al. (2003) en una turbera de los Países Bajos (-25 a -30); por Huang et al. (1996) en turberas británicas (-23.4 a -28.1); por Ficken et al. (1998) en turberas escocesas (-23.4 a -27.7) y por Xie et al. (2004) en turberas inglesas (-24.6 a -28), por citar algunos ejemplos.

Tabla 4.12: Relación isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para la turbera de Roñanzas. Rn son las muestras, donde n se refiere a la profundidad en cm.

Código	$\delta^{13}\text{C}$ vs VPDB	Código	$\delta^{13}\text{C}$ vs VPDB
R0-7	-27,5	R117	-27,2
R8-11	-27,5	R123	-27,7
R13	-27,3	R127	-27,6
R17	-27,4	R133	-27,5
R19	-27,7	R137	-27,4
R23	-27,6	R143	-27,8
R27	-27,7	R147	-27,6
R33	-27,5	R153	-27,5
R39	-27,7	R157	-27,7
R43	-27,8	R163	-28,0
R47	-27,5	R167	-28,7
R53	-27,6	R173	-29,2
R57	-27,6	R177	-28,7
R63	-27,7	R183	-28,4
R67	-27,4	R187	-27,9
R73	-27,7	R193	-28,3
R77	-27,6	R197	-27,9
R79	-27,4	R203	-27,9
R83	-27,7	R207	-27,9
R87	-27,9	R213	-28,1
R93	-27,7	R217	-28,2
R97	-27,9	R223	-28,4
R103	-27,7	R227	-28,3
R107	-27,6	R233	-28,0
R113	-27,6	R237	-28,3

En general el empobrecimiento en el isótopo pesado ^{13}C se ha atribuido a causas antrópicas, como la quema masiva de combustibles fósiles, a partir de la

4.2 Turberas de la zona oriental

revolución industrial, que ha enriquecido la atmósfera en el isótopo ligero (Xie et al., 2004; Ficken et al., 1998; Huang et al., 1996), o a la descomposición de la materia orgánica en profundidad que empobrece también el sedimento en el isótopo pesado (Ficken et al., 1998). En cambio la conversión de plantas a turba supone un enriquecimiento en el isótopo pesado ^{13}C (Ficken et al., 1998). Cambios en el paleoclima y la vegetación se han propuesto también como explicación para las variaciones en la composición isotópica (Ficken et al., 1998; Huang et al., 1996; Pancost et al., 2003). El paso de la vegetación de tipo tundra al final del último periodo glacial a las herbáceas actuales supone un empobrecimiento en el isótopo pesado (Huang et al., 1996). Valores más enriquecidos en este isótopo han sido asociados con una transición de vegetación dominada por Ericaceae a dominada por *Sphagnum* (Pancost et al., 2003). Así mismo también asocian un enriquecimiento en el isótopo pesado con un aumento de la tasa de crecimiento que aumentaría también la demanda de carbono, lo que disminuiría la discriminación entre ambos isótopos.

En el perfil de Roñanzas se observa un ligero enriquecimiento en el isótopo pesado en la parte superior del perfil (Fig. 4.43). La zona superior del perfil, con valores más bajos para la relación C/N, se corresponde con la composición isotópica más pesada, mientras que en la parte inferior del perfil la relación isotópica δC^{13} es generalmente más baja, produciéndose una marcada excursión en el intervalo 157-187 cm. La tendencia general observada que indica que, cuanto mayor es el δC^{13} en la turbera, menor es la humedad del suelo o la precipitación, y viceversa (Hong et al., 2001; Yamamoto et al., 2010a, 2010b), nos lleva a pensar que en la parte alta del perfil las condiciones son de menor humedad si se mantuviera la vegetación, ya que las plantas C3 que crecen en condiciones de estrés hídrico están enriquecidas en ^{13}C (Ficken et al., 1998). Sin embargo, parece que son las plantas vasculares, que tienen estomas, las que acusan mayores diferencias en la composición isotópica ligadas a la humedad, ya que los estomas les permiten un mayor grado de selección. Los *Sphagnum*, menos selectivos, utilizarían tanto carbono pesado como carbono ligero en sus ciclos fotosintéticos. Aún así también se han descrito diferencias entre diferentes especies de *Sphagnum* dependiendo de su hábitat, así los *Sphagnum* que habitan en mamelones (zonas elevadas más secas) suelen tener una composición isotópica más ligera que los que habitan en depresiones

inundadas (Dilks y Proctor, 1979; Titus y Wagner, 1984). Estos últimos tendrán una composición isotópica variable dependiendo de si reciclan el CO₂ procedente de la descomposición de las plantas (ligero) o utilizan el disuelto en el agua enriquecido en los isótopos más pesados (pesado). La composición isotópica de la turba total refleja un cambio hacia la mitad del perfil, pero los datos son de momento insuficientes para aventurar una explicación.

Geoquímica orgánica

Los perfiles cromatográficos están dominados por triterpenoides (friedelina, 22,29,30-trisnorhopan-21-ona, 5 α -estigmastan-3-ona, 5 α -estigmast-4-en-3-ona, 17 α (H),21 β (H)-homohopano R, acetato de lup-20(29)-en-3 β -ol), *n*-alcanos, metil-cetonas y metil ésteres, generados en el proceso de extracción de la materia orgánica (Fig. 4.44). La metil-cetona K₁₉ es un pico prominente en el perfil, también registrado en la misma turbera por Ortíz et al. (2010, 2011).

n-Alcanos

Los *n*-alcanos de mayor concentración son *n*-C₃₁, *n*-C₃₃ y *n*-C₂₃ (Tabla 4.13), presentando una distribución similar a la encontrada por Ortíz et al. (2010) en la misma turbera. Cuando los *n*-alcanos de cadena larga son dominantes, típicamente la distribución tiene los máximos en *n*-C₃₁ o *n*-C₃₃ y *n*-C₂₉ es más abundante que *n*-C₂₇, excepto en el intervalo 140-150 cm (4050-4200 años cal. AP), donde sucede lo contrario (Fig.4.45). Se han identificado en el perfil de Roñanzas tres periodos con elevadas concentraciones de *n*-C₂₃ y moderadas de *n*-C₂₇₋₃₃ entre 120-140, 185-190 y 210-230 cm que corresponden con 3700-4200, 4850-4900 y 5300-5600 años cal. AP respectivamente. Otros dos periodos con elevadas concentraciones de *n*-C₂₃ coinciden también con elevadas concentraciones *n*-C₂₇₋₃₃ y se sitúan a 20-40 y 150-170 cm (300-950 y 4200-4550 años cal. AP, respectivamente). La distribución observada (Fig. 4.45) indicaría la existencia de periodos con dominio de *Sphagnum* ricos en *n*-C₂₃, que son los de mayor afinidad por hábitats húmedos (Bingham et al., 2010), en los que las plantas vasculares serían menos abundantes y otros, en que

4.2 Turberas de la zona oriental

coexistirían tanto estos *Sphagnum* como las plantas vasculares. Los periodos con elevadas concentraciones de *n*-alcanos de alto peso molecular, suelen tener elevadas concentraciones de *n*-C₂₅, también un indicador de *Sphagnum*, pero en este caso con afinidad por hábitats menos húmedos (Bingham et al., 2010). De hecho, estos *Sphagnum* tienen normalmente elevadas concentraciones de *n*-C₃₁ y, por tanto, el *n*-C₃₁ podría tener un origen mixto de herbáceas (Bi et al., 2005) y de *Sphagnum*.

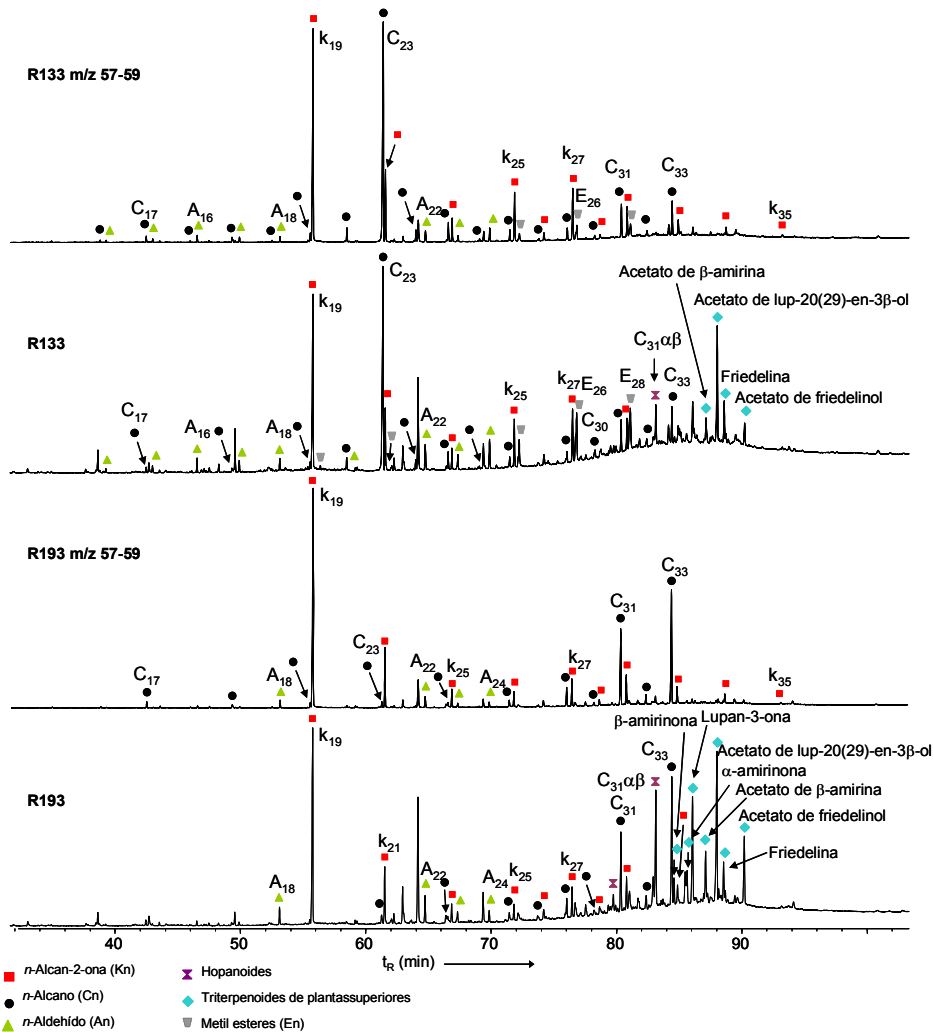


Fig. 4.44 Cromatogramas de dos muestras a diferentes profundidades del perfil de la turbera de Roñanzas (Rn) donde n es la profundidad en cm. Se muestra el cromatograma total y las trazas m/z 57-59.

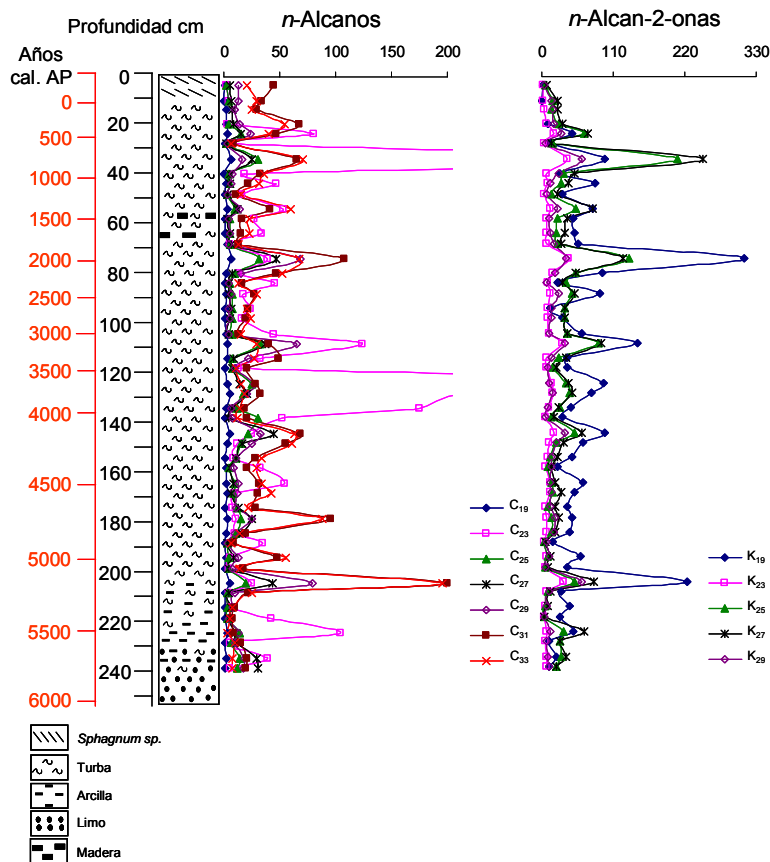


Fig. 4.45 Variación de la concentración en $\mu\text{g/g}$ Corg de los n -alcenos y metil-cetonas impares más relevantes a lo largo del perfil de la turbera de Roñanzas.

Los coeficientes de regresión de la matriz de correlación múltiple indican valores por encima de 0.80 para los pares de n -alcenos C_{27} - C_{29} , C_{29} - C_{31} y C_{31} - C_{33} , lo que se puede interpretar como que son compuestos que derivan de los mismos organismos o de organismos que comparten hábitat. Particularmente bajos son los coeficientes de regresión entre n - C_{23} y los demás n -alcenos, sugiriendo una fuente diferente, y también son bajos, aunque no tanto, los coeficientes de regresión de n - C_{25} con los homólogos de alto peso molecular, siendo el mejor el que corresponde al par C_{25} - C_{27} (0.73). La baja correlación de n - C_{25} con n - C_{31} (0.45) y n - C_{33} (0.34) sugiere que una buena parte de ellos derivan de una fuente alternativa a los *Sphagnum*, probablemente plantas herbáceas.

4.2 Turberas de la zona oriental

Table 4.13: Concentración ($\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) de los *n*-alcanos (C_{19} - C_{33}) y *n*-alcan-2-onas (K_{19} - K_{29}) impares más importantes en la turbera de Roñanzas. La concentración más elevada está en negrita.

Prof. cm	C_{19}	C_{23}	C_{25}	C_{27}	C_{29}	C_{31}	C_{33}	K_{19}	K_{23}	K_{25}	K_{27}	K_{29}
3.5	0.67	2.36	2.53	4.90	13.28	44.55	21.17	1.04	1.01	4.86	6.56	3.87
9.5	0.17	3.90	4.55	6.51	13.22	33.82	29.64	0.70	2.76	17.25	23.55	14.29
13	2.68			7.57	9.82	29.25	24.77		3.62	15.65	23.52	16.27
19	1.83	3.76	4.83	8.26	13.62	67.50	54.46	9.32	6.54	25.35	32.41	19.16
23	3.63	80.57	15.08	15.25	24.05	46.27	40.54	47.14	17.96	65.58	70.88	30.29
27	0.62	6.73	2.24	2.03	2.74	8.46	6.32	13.31	4.23	16.58	14.89	4.91
33	6.27	470.51	30.77	25.00	16.54	64.81	70.35	97.04	39.13	208.52	247.79	61.80
39	0.53	18.85	4.19	5.83	7.43	32.27	36.31	27.26	6.83	33.15	50.99	26.02
43	1.82	47.16	5.23	5.23	6.88	21.59	31.04	81.85	9.61	29.51	41.65	13.79
47	1.14	16.43	3.09	3.24	3.45	11.05	15.02	31.70	3.94	14.43	23.36	7.89
53	3.69	53.47	9.40	11.79	14.05	41.39	59.75	77.78	13.70	51.99	78.28	24.34
57	1.06	27.30	4.99	3.17	4.31	15.79	22.78	47.83	7.65	24.83	39.17	11.73
63	1.33	33.50	5.02	5.21	5.11	15.51	22.83	49.83	7.57	22.98	35.77	12.35
67	3.21	5.80	5.27	7.00	4.08	12.77	13.12	56.53	8.09	24.13	30.36	18.97
73	6.96	39.54	31.87	47.10	68.86	107.16	67.52	311.71	40.72	133.93	125.31	37.46
79	2.08	13.20	9.77	7.99	15.55	47.01	52.35	93.58	16.09	53.12	52.79	20.68
83	1.11	45.93	5.80	4.14	4.78	16.53	12.77	24.86	9.98	37.16	31.98	8.19
87	2.02	17.63	7.61	3.98	7.01	26.83	29.57	89.04	12.34	46.77	50.47	25.96
93	0.84	23.38	7.87	6.24	4.38	22.11	20.33	12.38	9.09	34.50	36.31	14.91
97	1.22	16.36	7.23	5.67	5.84	19.04	23.59	31.82	10.01	35.03	34.65	14.15
103	1.68	44.62	7.48	4.17	4.28	12.50	15.08	61.86	11.70	38.58	38.64	10.77
107	3.40	123.44	32.59	36.75	65.10	40.70	28.45	147.41	30.96	87.35	92.04	34.95
113	2.95	32.38	7.91	9.21	21.29	49.17	27.32	39.55	7.97	27.03	36.64	14.99
117	1.02	12.63	7.99	7.90	10.01	20.72	10.35	38.70	6.60	15.96	22.63	9.31
123	3.73	601.66	24.75	13.87	27.53	28.67	15.5	94.90	15.74	37.94	40.91	11.43
127	5.35	215.19	17.23	20.71	20.19	32.60	18.23	76.35	16.80	42.65	45.98	16.14
133	1.99	174.56	12.45	7.76	6.57	18.51	14.19	44.28	10.61	27.29	26.31	9.94
137	1.47	52.37	30.73	4.35	7.12	20.59	11.98	30.89	6.29	14.32	18.42	6.40
143	5.11	25.07	22.18	44.15	32.88	68.70	63.02	96.41	19.05	50.99	60.85	36.02
147	3.01	12.45	15.39	15.92	25.01	55.74	61.16	63.78	12.10	21.95	33.03	22.20
153	1.50	8.44	11.15	11.22	11.33	28.04	33.65	46.88	8.64	13.45	24.90	15.28
157	2.5	33.13	4.56	5.08	8.21	20.97	28.88	23.78	5.60	8.48	15.33	14.19
163	2.27	54.07	10.29	8.56	12.59	31.21	33.38	63.96	12.90	14.37	20.41	12.85
167	3.51	9.54	8.42	6.90	11.86	30.71	42.23	51.25	12.51	16.90	29.70	15.02
173	1.50	7.38	11.59	13.24	10.54	28.69	21.55	38.48	6.06	9.33	20.50	12.97
177	3.07	10.75	15.74	24.50	25.28	95.43	87.9	47.37	7.14	14.60	26.85	21.02
183	2.20	9.97	10.82	16.50	10.13	19.34	13.82	42.23	7.65	14.56	20.63	18.18
187	0.94	34.38	3.32	3.37	3.18	8.76	6.8	16.28	3.29	3.78	5.99	6.75
193	2.35	5.31	4.01	8.89	13.46	48.12	55.11	59.75	8.09	9.22	13.43	10.66
197	1.60	4.72	4.23	3.88	7.24	16.98	13.88	38.98	5.68	5.52	8.91	5.25
203	5.91	25.40	19.40	42.99	78.81	200.51	195.98	224.00	32.96	49.88	79.25	62.12
207	1.57	4.47	3.20	4.78	10.18	21.51	25.08	30.02	7.07	9.46	13.29	11.24
213	1.47	6.19	3.10	5.98	7.37	10.25	7.94	43.37	5.67	6.19	8.49	7.73
217	1.13	42.27	3.13	3.92	4.09	7.30	5.04	27.24	2.81	4.15	4.49	4.52
223	3.42	104.55	14.63	9.45	12.51	8.62	3.74	48.37	8.28	34.40	64.52	12.64
227	1.14	5.77	6.52	11.64	9.27	15.49	9.43	10.44	5.47	28.51	27.33	7.49
233	1.71	39.31	14.67	29.60	18.80	20.60	7.49	22.48	8.11	29.92	36.48	9.88
237	0.98	5.06	12.11	29.97	17.48	19.78	7.12	10.64	6.75	22.14	22.20	10.69

Table 4.14: Matriz de correlación par alas concentraciones de los *n*-alcanos (C) y *n*-alcan-2-onas (K) de la Tabla 4.12 de la turbera de Roñanzas.

	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉
C ₁₉	1.00											
C ₂₃	0.45	1.00										
C ₂₅	0.71	0.53	1.00									
C ₂₇	0.71	0.17	0.73	1.00								
C ₂₉	0.70	0.16	0.68	0.86	1.00							
C ₃₁	0.65	0.04	0.45	0.68	0.81	1.00						
C ₃₃	0.60	0.01	0.34	0.56	0.69	0.95	1.00					
K ₁₉	0.78	0.21	0.64	0.69	0.83	0.68	0.61	1.00				
K ₂₃	0.84	0.44	0.77	0.74	0.78	0.64	0.60	0.87	1.00			
K ₂₅	0.68	0.53	0.67	0.54	0.47	0.39	0.35	0.61	0.87	1.00		
K ₂₇	0.70	0.53	0.65	0.52	0.46	0.43	0.43	0.57	0.85	0.98	1.00	
K ₂₉	0.76	0.28	0.60	0.69	0.70	0.77	0.79	0.69	0.85	0.77	0.82	1.00

Metil-cetonas

La abundancia de las metil-cetonas en las muestras de la turbera de Roñanzas es mayor que la de los *n*-alcanos (Fig. 4.45 y Tabla 4.13) en la mayoría del perfil, de acuerdo con Ortíz et al. (2010). Las metil-cetonas mayoritarias son: K₁₉, en 33 de las 48 muestras analizadas, K₂₇ es la segunda más abundante (11 muestras), y K₂₅ es la mayoritaria en 4 muestras (Fig. 4.45 y Tabla 4.13). Se observan cuatro intervalos con elevadas concentraciones de metil-cetonas, que coinciden con los cuatro detectados para los *n*-alcanos de cadena larga, donde la cetona mayoritaria es K₁₉ y otro adicional entre 20-40 cm, que coincide con un máximo de *n*-C₂₃ y elevadas concentraciones de *n*-C₃₁ y *n*-C₃₃, donde maximiza K₂₇ seguida de K₂₅ (Fig. 4.45). Por otro lado, elevadas concentraciones de K₁₉ no están necesariamente relacionadas con una mayor concentración de *n*-alcanos de elevado peso molecular, porque altas concentraciones de esta cetona coinciden también con elevadas concentraciones de *n*-C₂₃.

Los coeficientes de correlación para el rango de cetonas entre K₂₃-K₂₉ son elevados (≥ 0.8) alcanzando 0.98 para el par K₂₃-K₂₅, pero K₁₉ sólo correlaciona bien con K₂₃ con un valor de 0.87 (Tabla 4.14). De los pares *n*-alcanos-metil-cetonas, sólo tiene elevados coeficientes de correlación el par C₁₉-K₁₉ con un valor de 0.78 (Tabla 4.14), pero la concentración de la

4.2 Turberas de la zona oriental

metil-cetona es mucho mayor que la del alcano, lo que hace improbable que ésta derive de la oxidación de n -C₁₉. De entre los n -alcanos, sólo la concentración de n -C₂₅ y n -C₁₉ varían de forma similar a las n -alcan-2-onas a lo largo del perfil (Fig. 4.45), lo que sugiere una fuente relacionada para estos compuestos.

Triterpenoides de plantas superiores

Al igual que en las otras turberas estudiadas los triterpenoides probablemente derivados de angiospermas presentes en el perfil de Roñanzas tienen esqueleto de lupano, ursano, oleanano, friedelano y taraxerano. Estos compuestos están generalmente funcionalizados y eluyen en la región de elevado punto de ebullición en los cromatogramas. Son muy abundantes desde el centímetro 100 hacia la base del perfil (Fig. 4.46) coincidiendo con los valores más bajos de % N y un cambio de tasa de crecimiento de la turbera.

Los oleanoides, taraxeroides y friedelanoides están representados por friedelina, taraxerona, β -amirinona y algunos derivados acetilados. Los ursanoides están dominados por α -amirinona y su acetato y D:C Friedo-urs-7-en-3-ona y su acetato. Los lupanoides más abundantes son: Lupan-3-ona y acetato de lup-20(29)-en-3 β -ol. En algunas muestras y generalmente en pequeñas concentraciones están presentes los derivados con función alcohol: β -amirina, α -amirina y lup-20(29)-en-3 β -ol y la cetona lup-20(29)-en-3-ona.

La concentración de los triterpenoides de plantas superiores es más elevada entre 140 y 205 cm de profundidad (4050-5200 años cal. AP; Fig. 4.46), coincidiendo con los valores más bajos de $\delta^{13}\text{C}$ de la turba y con bajas concentraciones de n -alcanos de medio peso molecular (Tabla 4.13). Dentro de este periodo se distinguen tres máximos a 140-170, 175-185 y 190-205 cm (4050-4550, 4650-4850 y 4900-5200 años cal. AP respectivamente; Fig. 4.46). En este periodo todos los triterpenoides de plantas superiores varían de manera similar, excepto el acetato de D:C-friedo-urs-7-en-3 β -ol que presenta las concentraciones más elevadas en el intervalo 205-240 cm (5200-5800 años cal. AP; Fig. 4.46) coincidiendo con un máximo en n -C₂₃ (5300-5600 años cal. AP) y especialmente a 65-90 cm (1700-2500 años cal. AP) coincidiendo con elevada concentración de n -alcanos de cadena larga y metil-cetonas (Fig. 4.46).

Friedelina también maximiza en cuatro intervalos en la parte superior del perfil: 0-20, 35-45, 85-100, 105-135 cm, (que se corresponden a intervalos de edad 0-300, 750-1100, 2350-2800; 2950-3950 años cal. AP respectivamente; Fig. 4.46). El segundo y último intervalo coinciden con máximos de acetato de lup-20(29)-en-3 β -ol y con elevadas cantidades de *n*-C₂₃ (Fig. 4.46).

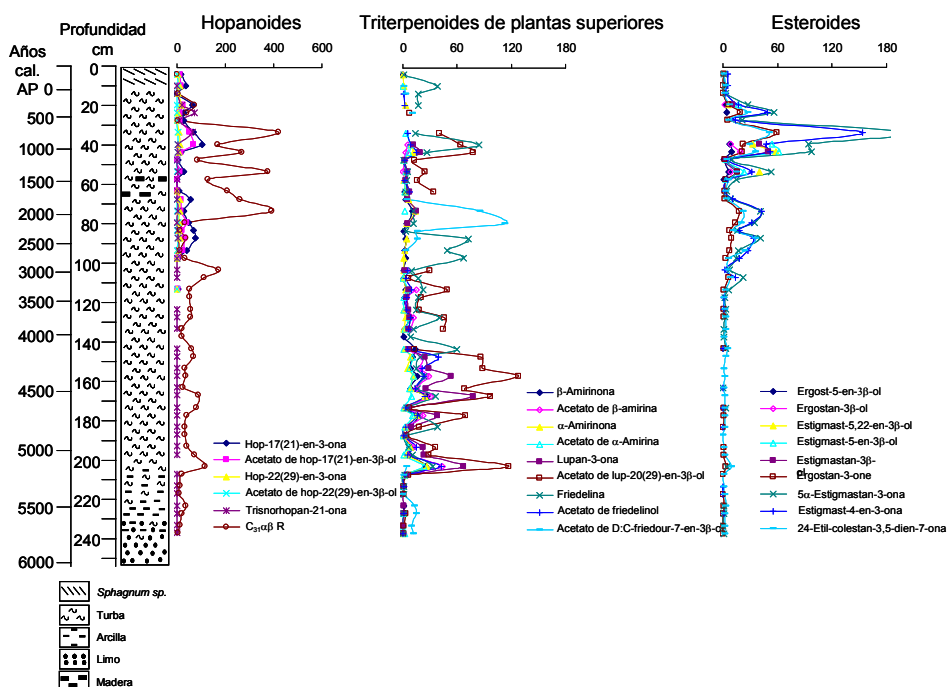


Fig. 4.46 Variación la concentración en $\mu\text{g/g}$ Corg de los triterpenoides de plantas superiores, hopanoides y esteroides más relevantes a lo largo del perfil de la turbera de Roñanzas.

En general, los acetatos de triterpenoides son más abundantes que las correspondientes cetonas, excepto en el caso de frieledina que es mucho más abundante que su acetato (Fig. 4.46). En la turberas de Roñanzas se observa el predominio de oleananoides sobre ursanoides, que ya se ha detectado en otras turberas (ver apartados 4.1.1, 4.1.2, 4.2.1 y 4.2.2).

Hopanoides

La asociación de hopanoides encontrada en Roñanzas es muy similar a la descrita en las otras turberas de la zona y comprende la serie de hopanos

4.2 Turberas de la zona oriental

regulares entre C_{27} y C_{31} (excepto C_{28}), con predominio de $17\alpha, 21\beta$ -homohopano R y las series de hopenoides con configuración hop-17(21)-eno y hop-22(29)-eno y diferentes funcionalidades. Varios compuestos de las series -17(21)- y -22(29)- tienen funcionalidades oxigenadas en posición C3, una situación bastante común en las turberas asturianas. La distribución de los hopenoides en el perfil de Roñanzas se diferencia bien de la de los triterpenoides de plantas superiores (Fig. 4.46). Los hopenoides funcionalizados en posición C3 se encuentran en la mitad superior del perfil, correspondiente a los últimos 3000 años cal. AP, presentando las mayores concentraciones a 15-45 cm (150-1100 años cal. AP) donde también se concentra la 22,29,30-trisnorhopan-21-ona y a 65-95cm (1700-2650 años cal. AP; Fig. 4.46). El hopano $C_{31}\alpha\beta$ alcanza su máxima concentración a 30-80 cm (600-2200 años cal. AP; Fig. 4.46), aunque tiene también altas concentraciones en los intervalos 100-130, 140-150, 165-175 y 195-205 cm (2800-3850, 4050-4200, 4500-4650 y 5000-5200 años cal. BP respectivamente; Fig. 4.46) coincidiendo con máximos de los *n*-alcanos de cadena larga, metil-cetonas y triterpenoides de plantas superiores. En el intervalo 35-50 (750-1250 años cal. AP; Fig. 4.46) los hopenoides coexisten con los triterpenoides de plantas superiores y en la mitad superior del perfil los máximos coinciden con elevadas concentraciones de *n*-alcanos de cadena larga y metil-cetonas unas veces y otras con máximos de *n*- C_{23} .

Esteroides

En el perfil de Roñanzas se detectan elevadas concentraciones de esteroides con función cetona y en menor cantidad los derivados con función alcohol. Los esteroides están presentes sólo en la parte superior, predominando los esteroides con doble enlace sobre esteroides saturados. Esa diferencia decrece con la profundidad (Fig. 4.46). Además se produce un reemplazo de los esteroides por esteronas y estanonas (Fig. 4.46), que son intermedios en la transformación de esteroides en estanoles (Meyers e Ishiwatari, 1993), con lo que puede inferirse que aumenta el carácter reductor de la turbera con la profundidad (Fig. 4.46).

Los esteroides mayoritarios son 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (γ -sitosterol), 24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol (estigmasterol), 24-metilcolest-5-en-3 β -ol (Campesterol), 24-etilcolest-3 β -ol (estigmastanol) y 24-metilcolest-3 β -ol (Campestanol), siendo el más abundante el γ -Sitosterol. Los derivados cetona más abundantes son la 24-etilcolest-4-en-3-ona (estigmast-4-en-3-ona) y 24-5 α -etilcolest-3-ona (5 α -estigmastanona). Otras cetonas identificadas fueron la 24-metilcolest-4-en-3-ona (Ergost-4-en-3-ona), 24-metilcolest-3-one (Ergostanona) y 24-etil-colest-3,5-dien-7-ona.

En general, todos los esteroides presentan concentraciones elevadas a 20-60 cm (300-1550 años cal. AP) y las esteroides también a 70-110 cm (1850-3100 años cal. AP; Fig. 4.46). El primer máximo coincide con un máximo en todos los compuestos previamente mencionados y el segundo con máximos en *n*-alcanos de cadena larga, metil-cetonas, hopanoides y triterpenoides de plantas superiores.

Implicaciones ambientales

El predominio relativo de los *n*-alcanos *vs.* metil-cetonas varía a lo largo del perfil con valores de la relación $\Sigma n-C_n/\Sigma K_n$ entre 0.17 y 3.68. El valor promedio de esta relación (0.69) indica que el dominio de las metil-cetonas sobre los *n*-alcanos está generalizado en el perfil. La longitud media de cadena de los *n*-alcanos (ACL₁₉₋₃₃) varía entre 24.6 y 30.8 y la de las metil-cetonas entre 22.3 y 27.6. En algunas zonas la ACL de las metil-cetonas y los *n*-alcanos siguen tendencias opuestas (alrededor del centímetro 80, el 190 y el 210), mientras que habitualmente siguen la misma tendencia (Fig. 4.47).

Basándose en la abundancia relativa de los *n*-alcanos se pueden calcular diferentes relaciones con significado paleoambiental. Valores elevados de las relaciones Paq, $n-C_{23}/n-C_{25}$ y $n-C_{23}/n-C_{29}$ podrían indicar la existencia de periodos más húmedos (Nott et al., 2000). Elevados valores de la relación $n-C_{27}/n-C_{31}$ se interpreta como predominio de plantas leñosas sobre herbáceas y musgos. Estas relaciones muestran seis periodos húmedos (Fig. 4.47) de entre los que los más prominentes corresponden a 300-1150 y 3350-4000 años cal. AP. Otros, menos intensos, corresponderían al calentamiento reciente (últimos

4.2 Turberas de la zona oriental

200 años cal. AP), y a los periodos 2150-3050, 4250-5000 y 5300-5600 años cal. AP.

Se ha detectado un cambio en la vegetación que se atribuye a una primera etapa dominada por plantas vasculares con predominio de leñosas y una segunda dominada por *Sphagnum* y herbáceas. El límite se sitúa hace unos 3000 años cal. AP. Esta diferencia viene apoyada por un cambio en el tipo de triterpenoides que en la parte inferior derivan de plantas vasculares y en la superior de biomasa microbiana fundamentalmente. También el contenido en N y la relación C/N apoyarían una vegetación de *Sphagnum* en la parte superior, capaz de fijar N atmosférico. Los valores isotópicos fuertemente empobrecidos en la parte inferior y la mayor tasa de crecimiento que podría resultar de una biomasa de mayor densidad, también apoyarían una vegetación de plantas superiores en este tramo.

Este cambio encajaría con un deterioro climático en torno a hace 3000 años cal. AP en el que se pasaría a un clima más frío y húmedo precedido de un retroceso del bosque y expansión de arbustos y herbáceas (Kaal et al., 2011). Este cambio parece estar retrasado en Roñanzas comparado con otros lugares de la zona norte (Kaal et al., 2011). Un cambio de estas características es el que marca el paso del Holoceno Medio al Holoceno Tardío (4200 años cal. AP). El Holoceno Medio se ha descrito generalmente como un periodo cálido y seco en el norte de España (Santos et al., 2000; Muñoz Sobrino et al., 2004; Muñoz Sobrino et al., 2005; Martínez-Cortizas et al., 2009d; Cacho et al., 2010; Moreno et al., 2011), y en Asturias, concretamente se ha registrado en el lago Enol (Moreno et al., 2011) y en la turbera de Roñanzas (Ortíz et al., 2010). Dentro del Holoceno Medio se distinguirían dos periodos más húmedos (Fig. 4.47): a 5350-5600 y 4250-5000 años cal. AP. El primero fue detectado en esta misma turbera (Ortíz et al., 2010) y se corresponde con el inicio de acumulación de turba, justo después de unas inundaciones detectadas por Muñoz Sobrino et al. (2012) en la turbera de Pena Velosa hace unos 5800 años. El segundo se registró también en la turbera de La Molina (Arbolea, 2011), en el lago Enol (López Merino, 2010; Moreno et al., 2011) y en sedimentos de lagos y turberas de Galicia (Martínez-Cortizas et al., 2009d).

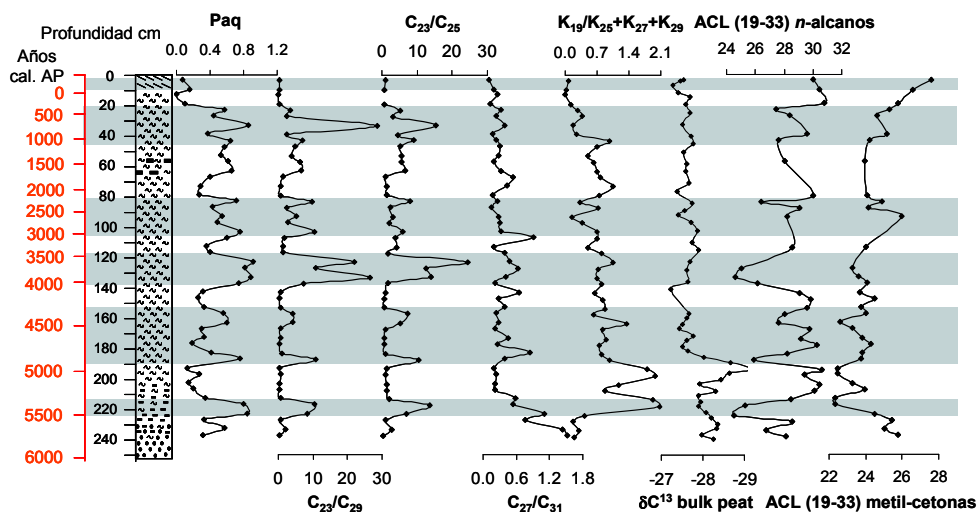


Fig. 4.47 Variación de algunas relaciones basadas en *n*-alcanos y metil-cetonas y los valores isotópicos de la turba a lo largo del perfil de la turbera de Pendueles. En azul los periodos más húmedos.

El Holoceno Tardío (4200-presente) se ha descrito en el norte de España como un periodo frío y húmedo (Fábregas Valcarce et al., 2003; Muñoz Sobrino et al., 2005; Magny et al., 2007). Este periodo empieza con un intervalo húmedo muy marcado en el perfil de la turbera de Roñanzas entre 4000 y 3350 años cal. AP (Fig. 4.47), donde se detectaron elevadas cantidades de *n*-C₂₃. Los oleanoides, ursanoides y lupanoides están presentes en bajas cantidades y empiezan a desaparecer. Este periodo coincide con el descenso de la tasa de crecimiento de la turbera, que puede deberse al menor aporte de biomasa que se produciría al pasar de una zona de la turbera dominada por plantas superiores a una zona dominada por *Sphagnum*. Este periodo húmedo se ha detectado también en la turbera de Penido Vello (Martínez-Cortizas et al., 1999; Shellekens et al., 2011), en la turberas de Roñanzas (Ortiz et al., 2010), en la turbera de La Molina (López Merino, 2010) y en el lago Enol (Moreno et al., 2011).

El segundo intervalo húmedo de este periodo se ha registrado en la turbera de Roñanzas entre 3050-2150 años cal. AP (Fig. 4.47). En este intervalo húmedo se incluye el evento frío y húmedo 2800 años cal. AP, que se caracteriza por elevada pluviosidad (van Geel et al., 1996; van Geel y Berglund, 2000).

4.2 Turberas de la zona oriental

El tercer periodo húmedo del Holoceno Tardío se registra en Roñanzas entre 1150-300 años cal. AP (Fig. 4.47). Este intervalo incluye el Periodo Cálido Medieval y la Pequeña Edad de Hielo.

Finalmente, desde 200 años cal. AP hasta el presente se registra otro periodo húmedo (Fig. 4.47) coincidiendo con el Calentamiento Reciente, detectado también en el estuario de Vigo (Desprat et al., 2003), en el lago Enol (López-Merino et al., 2011) y en estudios previos de la turbera de Roñanzas (Ortíz et al., 2010). Este periodo no está muy marcado, probablemente por las actividades de drenaje llevadas a cabo en esta turbera, restableciéndose sólo las condiciones de humedad en 2006. Aunque la edad para estos cm ha sido calculada siguiendo el modelo edad-profundidad construido para esta turbera, no podemos asegurar la existencia de sedimento después de 870 años cal. AP, porque esta edad corresponde a la obtenida para el cm 24, y la siguiente datación es para el cm 12 resultando ser vegetación actual, con lo que no podemos saber exactamente cuando se detuvo la acumulación de turba.

4.2.4 Conclusiones

El estudio de biomarcadores y algunos parámetros tales como el contenido en cenizas, relación C/N y valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ de la biomasa total de la turbera han permitido establecer una serie de características que se resumirán a continuación:

Las turberas estudiadas cubren prácticamente todo el Holoceno pero no permiten realizar estudios con la misma definición. Una precisión razonable puede alcanzarse en los últimos 6000 años que están cubiertos con detalle en el perfil de Roñanzas. Los resultados de los últimos 4000 años pueden contrastarse con los de Pendueles, con similar grado de definición y con los de Huelga de Bayas, aunque en este caso la influencia la humedad aportada por cursos de agua limita su utilidad paleoclimática. Las etapas correspondientes al final del Holoceno temprano y el principio del Holoceno medio están representadas en La Borbolla y Buelna, aunque desafortunadamente las turberas tienen una tasa de crecimiento muy baja que no permite un gran grado de detalle en el estudio. El conocimiento detallado de los diferentes perfiles permitirá realizar un intento de correlación entre ellos, cuyos resultados se discutirán en el apartado 4.4.

La caracterización de varios perfiles de turberas litorales en el norte de España ha puesto de manifiesto una serie de características comunes a todos ellos. En general los perfiles tienen una elevada concentración de metil-cetonas, aunque las diferencias entre unos y otros perfiles son significativas y el de Roñanzas es el que tiene una mayor proporción de metil-cetonas. Las turberas asturianas tienen elevadas concentraciones de metil-cetonas de medio peso molecular, específicamente K_{19} cuya distribución se asemeja a la del resto de las metil-cetonas, aunque su concentración sigue pautas diversas. En la turbera de Roñanzas las metil-cetonas correlacionan bien con la concentración de $n-C_{25}$, mientras que en otras turberas la correlación con $n-C_{31}$ es mejor. Por el momento se puede avanzar que los niveles ricos en metil-cetonas parecen ser ricos también en indicadores de *Sphagnum*, y en particular de los que habitan lugares de humedad moderada.

Las turberas asturianas tienen abundancia de triterpenoides de plantas superiores en los que los derivados del oleanano predominan sobre los del ursano, aunque ambos siguen una distribución similar. Las concentraciones de friedelanoides y lupanoides son diferentes, típicamente están presentes en los mismos niveles que los ursanoides y los oleanoides, pero también aparecen en algunos niveles específicos. Más peculiar es la distribución de los bauerenoides que se encuentran concentrados en niveles muy específicos.

En general los hopanoides se encuentran concentrados en la parte superior de los perfiles, especialmente aquellos con configuración hop-17(21)-eno y hop-22(29)-eno, en los que la mayoría de los derivados tienen una función oxigenada en la posición C3. Los hopanos regulares tienen una distribución más amplia, aunque tienden a concentrarse también en la parte superior. El origen de estas hopanonas merecerá atención en el capítulo 4.3.

Todas las turberas contienen cantidades significativas de acetatos de triterpenoides que no se describen habitualmente en turberas. El derivado acetato de la mayoría de los triterpenoides se ha identificado y cuantificado en las turberas, lo que parece indicar que éstas tienen unas cualidades especiales que favorecen la formación de estos compuestos. Las características de los derivados acetato y su distribución se estudiarán en detalle en el capítulo 4.3

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas.

En la descripción de los apartados anteriores se han puesto de manifiesto una serie de características comunes de las turberas asturianas estudiadas, y que las diferencian de otras turberas de otras localidades, sobre las que merece la pena profundizar. En este apartado se prestará atención a la abundancia de las metil-cetonas y a la presencia de acetatos de triterpenoides en los perfiles. En ambos casos se utilizará el perfil de Roñanzas como punto de partida, ya que es el perfil más largo y el que se ha estudiado con mayor detenimiento. Para ello se completaron los análisis de geoquímica orgánica con análisis isotópicos de carbono de compuestos específicos.

Las aplicaciones de los análisis de isótopos estables del carbono son muy numerosas. Entre sus utilidades están el estudio de la fisiología de las plantas (O'Leary, 1981) y la reconstrucción paleoclimática (Jasper y Hayes, 1990). La técnica mide la abundancia relativa de dos isótopos estables del carbono ^{13}C y ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$), que será diferente para cada organismo, y dependiendo de las condiciones ambientales, ya que las reacciones bioquímicas en los organismos discriminan el isótopo pesado de manera diferente (Tyson, 1995). El interés por este tipo de análisis ha ido creciendo en los últimos años (Ficken et al., 1998, Pancost et al., 2003; Xie et al., 2004, Seki et al., 2009; Yamamoto et al., 2010a; 2010b; Brader et al., 2010, Nichols et al., 2010). El cálculo de $\delta^{13}\text{C}$ se realiza mediante la ecuación:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C de la muestra}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C del estándar}} - 1 \right] * 1000$$

El conocimiento de la fisiología de las plantas es útil para saber el origen de los biomarcadores presentes en las turberas y reconstruir así las plantas que la formaron. Dependiendo del entorno en el que viven los organismos, éstos tienen relaciones isotópicas diferentes que se reflejan en los biomarcadores. Podemos distinguir entre tres tipos de plantas (C3, C4 y CAM) dependiendo de la forma en la que realizan la fotosíntesis, que a su vez va a condicionar su valor de $\delta^{13}\text{C}$. Las plantas C3, que abarcan la mayoría de la flora terrestre, más del

95% de la biomasa (Tyson, 1995), realizan la fotosíntesis mediante el ciclo de Calvin, que produce un primer compuesto de 3 carbonos, de ahí su nombre y tienen un $\delta^{13}\text{C}$ entre -22 y -32 ‰ (Galimov, 1985). Las plantas C4 realizan la fotosíntesis mediante la ruta de Hatch-Slack que produce un primer compuesto de 4 carbonos y tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -10 y -18 ‰ (Galimov, 1985). Este tipo de plantas se encuentra principalmente en climas tropicales. Las plantas CAM se encuentran generalmente en zonas desérticas o subdesérticas y tienen un mecanismo intermedio entre el de las plantas C3 y C4 con valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -20 y -10 ‰ (Osmond et al., 1982; Stenberg et al., 1984; Sheleser, 1995). Dentro de las plantas superiores C3 podemos diferenciar entre gimnospermas, como las coníferas, que tendrían valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -24 y -25 ‰ (Murray et al., 1998; Bechtel et al., 2007) y angiospermas que tendrían un valor medio de $\delta^{13}\text{C}$ -31 ‰ (Murray et al., 1998), un 5 ‰ empobrecidas en el isótopo pesado comparadas con las anteriores. Las plantas terrestres, excepto las de tipo C4, tienen valores menores de $\delta^{13}\text{C}$ que las algas que viven en un medio acuático ($\delta^{13}\text{C}$ entre -10 y -19 ‰; Baertschi, 1952). A su vez, el fitoplancton de agua dulce está empobrecido en el isótopo pesado con respecto al marino dando valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -20 y -30 ‰ y -17 y -22 ‰ respectivamente (Galimov, 1968). Las plantas formadoras de turberas son en la mayoría de los casos C3 y tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ que varían entre -24 y -29 ‰. Por ejemplo, se han descrito valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -28 y -29 ‰ en *Calluna vulgaris* y de -25,9 ‰ en *Erica tetralix* (Huang et al. 1997; Palmer et al. 2001; van Dongen et al. 2002), por mencionar algunos brezos habituales en turberas. Para los *Sphagnum* se han encontrado valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -25 y -27 ‰ (Loader et al., 2007; van Dongen et al., 2002), aunque también se han descrito intervalos más amplios de variación (entre -24.3 y 29.5 ‰) según de Vleeschouwer et al. (2012).

Los biomarcadores están generalmente empobrecidos en el isótopo pesado comparado con la composición total de la planta (3.0-4.6 ‰) debido a los mecanismos biosintéticos de cada uno de ellos (Rieley et al., 1993; Collister et al., 1994). A su vez, los compuestos derivados de una misma planta tendrán un valor $\delta^{13}\text{C}$ diferente dependiendo de su ruta de formación. Así pues, los poliisoprenoides procedentes de plantas superiores están enriquecidos un 1.5 ‰ con respecto a los lípidos *n*-alquil (Hayes, 1993). Al igual que la biomasa bacteriana y la derivada de plantas terrestres tienen diferente composición

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

isotópica, los biomarcadores derivados de bacterias tienen $\delta^{13}\text{C}$ enriquecidos un 4-5 ‰ comparados con los biomarcadores derivados de plantas superiores (Huang et al., 1996).

Otra utilidad de la relación de los isótopos estables del carbono ($\delta^{13}\text{C}$) es la reconstrucción del clima del pasado. Según Murray et al. (1998), entre los parámetros que pueden modificar ligeramente el valor de $\delta^{13}\text{C}$ de las plantas C3 figuran: el cambio temporal de la presión atmosférica y/o la composición isotópica del CO_2 ; las variaciones interespecies y su respuesta al estrés ambiental; el fraccionamiento bioquímico dentro de la planta; la morfología de las hojas y las variaciones de la temperatura y la humedad a través del ajuste de la conductancia estomática.

La única fuente de agua de las turberas elevadas es la precipitación, así pues las relaciones isotópicas de la turba se verán afectadas por la concentración de isótopos de la atmósfera (Rydin y Jeglum, 2006). A través de la fotosíntesis las plantas convierten CO_2 y H_2O en glucosa utilizando la luz del sol y desprenden oxígeno a la atmósfera. Las plantas, en general, tienen preferencia por $^{12}\text{CO}_2$, ya que al ser más ligero que $^{13}\text{CO}_2$, difunde más rápido en los cloroplastos, produciéndose una discriminación de la especie más pesada (Farquhar y Lloyd, 1993; Roeske y O'Leary, 1984; Guy et al., 1993). Esta discriminación disminuye con la sequía, por lo que las plantas que crecen en condiciones de estrés acuático tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ ligeramente enriquecidos en ^{13}C en relación con la media (Farquhar et al., 1982; William y Flanagan, 1996). Estas variaciones serán de utilidad para la interpretación de la evolución climática de las turberas.

4.3.1 Metil cetonas: posible origen y frecuencia de la metil cetona K_{19}

Se decidió profundizar en la distribución de las metil-cetonas al observar que en muchas de las turberas estudiadas las metil-cetonas eran muy abundantes, que su distribución no correspondía a la de los n-alcenos con el mismo número de carbonos, y que K_{19} y K_{23} (en el caso de Huelga de Bayas) tenían concentraciones muy elevadas para las que no se encontró ninguna explicación satisfactoria en la bibliografía.

4.3.1.1 La turbera de Roñanzas

Las *n*-alcan-2-onas de elevado peso molecular se han encontrado con frecuencia en turbas (Morisson y Bick, 1967; Lehtonen y Ketola, 1990; 1993, Xie et al 2004; Nichols y Huang, 2007; Zheng et al., 2007 y Ortiz et al., 2010) y en sedimentos recientes ricos en materia orgánica (Xie et al., 2003; Zeng et al., 2011, Xu et al., 2007; Hernandez et al., 2001). El origen de las metil-cetonas en sedimentos se atribuye a tres fuentes fundamentales que se mencionaron brevemente en la introducción y se verán ahora con un poco más de detalle:

i) Incorporación directa desde las plantas. Algunas especies de *Sphagnum* han mostrado concentraciones importantes de metil-cetonas con máximos en K_{25} y K_{27} , que ha llevado a sugerir estas cetonas como biomarcadores para este género (Nichols y Huang, 2007). Elevadas concentraciones de K_{25} se han encontrado también en las plantas que forman las praderas marinas en ambientes de estuario y en los sedimentos donde se acumulan (Hernandez et al., 2001). Un trabajo reciente cuestiona la especificidad de las metil-cetonas como indicadores de un género específico, ya que también se han detectado en plantas vasculares típicas de turberas, aunque normalmente en cantidades significativamente menores que las encontradas en *Sphagnum* (Ortiz et al., 2011). En cualquier caso, las cantidades de metilcetonas encontradas en las plantas vivas fue siempre mucho menor que las encontradas en las turbas (Lehtonen y Ketola, 1990; Nichols y Huang, 2007; Ortiz et al., 2010) lo que parece indicar que, o bien se produce en la turbera un enriquecimiento selectivo de estos compuestos, o bien existe una fuente adicional no identificada.

ii) La oxidación microbiana de los *n*-alcanos es el origen generalmente más asumido para las metil-cetonas en sedimentos (van Bergen et al., 1998). Este origen suele proponerse cuando las longitudes de cadena de *n*-alcanos y metil-cetonas tienen una distribución similar como la encontrada en los andosoles que se encuentran a elevadas altitudes en Ecuador (Jansesn y Nierop, 2009). En este caso las concentraciones de metil-cetonas fueron mucho menores que las de *n*-alcanos.

iii) La descarboxilación oxidativa de ácidos grasos es otro mecanismo propuesto para explicar la presencia de metil-cetonas en sedimentos. En este caso la hidrólisis de los ésteres de ácidos grasos iría seguida de una β -oxidación

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

de los ácidos grasos y de una descarboxilación de los β -cetoácidos para formar una metil-cetona más estable (Volkman et al., 1981). Este mecanismo se ha descrito tanto en sedimentos como en vertederos con materia orgánica (Püttmann and Bracke, 1995), y es el origen propuesto para las metil-cetonas de medio peso molecular de la turbera de Zoigê-Hongyuan (Zheng et al., 2007).

En concreto, la mención de elevadas concentraciones de metil-cetonas de peso molecular medio se restringe a unos pocos depósitos entre los que cabe mencionar la turbera de Norrbomuren, en Suecia (Lehtonen y Ketola, 1990), la de Zoigê-Hongyuan en el oeste de China (Zheng et al., 2007) y la de Hani en el noreste de China (Zheng et al., 2011a), además de las del norte de España (Schekellenes et al., 2009; Ortiz et al. 2010; López-Días et al., 2010a y López-Días et al., 2010b). En la turbera sueca se produce una elevada concentración de cetonas de medio peso molecular con predominio de K_{17} en las zonas dominadas por *Sphagnum* y K_{23} en las zonas dominadas por *Carex*. En ambos casos, la concentración de estas cetonas de longitud media de cadena aumentaba con la profundidad, lo que llevó a los autores a proponer como origen para su formación la degradación microbiana de homólogos de cadena más larga (Lehtonen y Ketola, 1990). En el caso de la turbera de Zoigê-Hongyuan, la cetona de media longitud de cadena más abundante es K_{23} , llegando a predominar en algunos tramos sobre el resto de los homólogos (Zheng et al., 2007). En este caso la elevada concentración de K_{23} se atribuyó a la descarboxilación oxidativa del ácido graso C_{24} , también muy abundante en la turbera. En el caso de la turbera de Hani, la metil-cetona más abundante en el perfil era K_{27} , pero K_{19} era muy abundante en algunos intervalos y, en particular, en aquellos que correspondían a los periodos climáticos Bølling–Allerød y Pre-Boreal, caracterizados por elevada humedad y bajas temperaturas, y en el periodo correspondiente al Holoceno Tardío, también húmedo pero más templado (Zheng et al., 2011a).

Una distribución con K_{27} y K_{19} como cetonas mayoritarias se observa en la turbera de Roñanzas (Tabla 4.13), predominando K_{19} en la mayor parte del perfil, excepto en la parte superior, y en un par de muestras de la parte inferior. Las mismas cetonas son dominantes en Pendueles (Tabla 4.8), aunque en este caso K_{19} es mayoritaria en la parte inferior del perfil y K_{27} en los tramos II y III. En Buelna las metil-cetonas mayoritarias son K_{27} , K_{29} o K_{31} dependiendo de la

zona del perfil, aunque las cantidades de K_{19} son significativas (Tabla 4.5). Finalmente en La Borbolla K_{27} o K_{31} predominan en la mayor parte del perfil, excepto en la base, donde K_{19} es dominante (Tabla 4.5). Aunque no se realizó un estudio sistemático de los ácidos grasos, algunas muestras de Roñanzas se sometieron a derivatización usando N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), incluyendo entre ellas muestras con elevada concentración de K_{19} . Esto se hizo con el fin de comprobar si la descarboxilación de ácidos grasos podía ser el principal mecanismo de formación de las metil cetonas. En todos los casos el ácido carboxílico C_{20} , del que derivaría la cetona K_{19} se encontró en pequeñas concentraciones y los homólogos más abundantes fueron C_{24} y C_{26} , como se ha citado frecuentemente en turberas (Ficken et al., 1998; Zheng et al., 2007). La distribución de la concentración de ácidos grasos no encaja con la de las cetonas, indicando que debe haber otra fuente para las metil-cetonas en las turberas asturianas.

La mención de lugares en los que los perfiles de distribución de las metil-cetonas no encajan con la distribución de los *n*-alcanos o ácidos carboxílicos se está incrementando en los últimos años y afecta a ambientes de depósito lacustres (Tuo et al., 2011), a secuencias de loess y paleosuelos (Xie et al., 2003; Zeng et al., 2011), a marismas con influencia marina (Hernández et al., 2001) y a turberas (Ortíz et al., 2010; López-Días 2010a; 2010b; Zheng et al., 2007; 2011a; 2011b; Xie et al., 2004). En algunos casos se han propuesto mecanismos mixtos en los que la β -oxidación de *n*-alcanos impares sensible a la humedad explicaba parte de las distribuciones, aunque se proponía la presencia de descarboxilación de ácidos grasos pares para explicar las distribuciones que no encajaban (Zheng et al., 2011b). En otros trabajos se propone una combinación de oxidación microbiana de *n*-alcanos posterior a la sedimentación y aporte directo de determinadas especies de plantas (Hernández et al., 2001; Zheng et al., 2011a). En algunas localidades se ha propuesto incluso una combinación de las tres rutas mencionadas, cada una específicamente asociada a compuestos de un determinado número de carbonos (Xie et al., 2004).

La investigación de las turberas de Asturias ha mostrado que en algunos casos, como en Roñanzas, la concentración de *n*-alcan-2-onas supera con mucho la de *n*-alcanos (Ortíz et al., 2010, López-Días et al., 2013a). Los *n*-alcanos más abundantes en esta turbera son *n*- C_{23} o *n*- C_{31} , mientras que las metil-cetonas

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

más abundantes son K₂₇ y sobre todo K₁₉ (Tabla 4.13). Ortiz et al. (2010) concluían que las metil-cetonas podrían originarse por biodegradación de *n*-alcanos o a partir de biomasa de hongos o bacterias ya que el análisis de la vegetación reciente, incluyendo plantas herbáceas, arbustos y musgos, descartaba un origen a partir de aporte directo de estas plantas (Ortiz et al., 2011). Por este motivo se decidió obtener los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *n*-alcanos y metil-cetonas en los extractos de Roñanzas con el fin de investigar si se podía proponer un origen diferente o similar para ambas familias de compuestos. Estos análisis, inicialmente realizados para la turbera de Roñanzas, se han ampliado a unas pocas muestras de las otras turberas de la zona oriental.

Como ya se mencionó en el Apartado 4.2.3 la tabla de concentraciones de *n*-alcanos y metil-cetonas de Roñanzas (Tabla 4.13) indica que K₁₉ es abundante en todo el perfil y no tiende a acumularse a mayor profundidad como se ha observado en la turbera de Norrbomuren (Lehtonen y Ketola, 1990). Por tanto en principio podría descartarse la formación de esta cetona a expensas de la degradación de cetonas de cadena más larga. La matriz de correlación entre *n*-alcanos y metil-cetonas refleja algunas correlaciones muy pobres (Tabla 4.14) para algunos compuestos importantes en este relato. Los coeficientes de correlación entre las diferentes cetonas en el rango K₂₃-K₂₉ son elevados (≥ 0.8), alcanzando 0.98 para el par K₂₃-K₂₅. Sin embargo K₁₉ sólo tiene un coeficiente de correlación aceptable con K₂₃ (0.87), mientras que con las otras metil-cetonas los coeficientes son muy bajos (Tabla 4.14). Además, entre los pares alcano/cetona con el mismo número de carbono, sólo el par C₁₉-K₁₉ tiene un coeficiente de correlación razonable (0.78), pero la metil-cetona es mucho más abundante, lo que hace improbable que derive de oxidación directa del *n*-alcano. De entre los *n*-alcanos, sólo la concentración de *n*-C₁₉ y *n*-C₂₅ varía siguiendo una evolución similar a la de las metil-cetonas a lo largo del perfil sugiriendo una fuente relacionada para estos compuestos.

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los *n*-alcanos y metil-cetonas en algunas muestras seleccionadas a lo largo del perfil se muestran en la Tabla 4.15. Las muestras seleccionadas incluyen algunas con elevada concentración de K₁₉ y otras con altas concentraciones de K₂₇ y están espaciadas razonablemente a lo largo del perfil. El valor de $\delta^{13}\text{C}$ para cada *n*-alcano impar promediado entre las muestras a distinta profundidad varía entre -32.6 ‰ y -33.1 ‰ y no muestra tendencias a

aumentar o disminuir con la longitud de cadena del compuesto. Así mismo los valores $\delta^{13}\text{C}$ promedio de los *n*-alcanos para muestras a distinta profundidad tienen valores promedio de -32.9 ‰ con muy poca dispersión. Los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los *n*-alcanos concuerda con lo esperado para compuestos derivados de plantas C3 (Rieley et al., 1991). Esto es así tanto para *n*-C₂₃ y *n*-C₂₅, probablemente derivados de *Sphagnum*, como para *n*-C₂₇-*n*-C₃₃, probablemente derivados de plantas superiores (Tabla 4.15). No se aprecian diferencias entre los valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ de *n*-alcanos de medio y alto peso molecular al igual que se ha observado en otros ambientes de turbera (Ficken et al., 1998; Pancost et al., 2003, Xie et al., 2004; Yamamoto et al., 2010).

Tabla 4.15: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para *n*-alcanos y *n*-alcan-2-onas en la muestras del perfil de Roñanzas a diferentes profundidades (código de la muestra, Rn, dónde n es la profundidad en cm; M, media; σ , desviación estándar; Cp, compuesto).

	R33	R73	R123	R127	R163	R203	R233	M Cp	σ Cp
<i>n</i>-Alcano									
C ₂₃	-32.5	-32.2	-32.8	-32.9	-34.1	-33.4	-33.0	-33.0	0.62
C ₂₅	-31.8	-31.7	-32.4	-32.2	-34.0	-33.5	-32.8	-32.6	0.86
C ₂₇	-32.2	-32.0	-32.7	-32.5	-33.1	-33.0	-32.7	-32.6	0.40
C ₂₉	-32.8	-32.5	-33.1	-33.3	-33.5	-33.3	-33.2	-33.1	0.34
C ₃₁	-33.0	-32.9	-33.0	-33.2	-32.4	-32.6	-32.9	-32.9	0.27
C ₃₃	-33.3	-32.6	-33.2	-33.5	-32.9	-32.9	-33.3	-33.1	0.31
<i>n</i>-Alcan-2-ona									
K ₁₉	-29.1	-28.9	-29.6	-29.5	-29.4	-29.7	-29.9	-29.4	0.35
K ₂₁	-	-29.2	-30.0	-29.7	-29.5	-30.2	-	-29.7	0.40
K ₂₃	-29.6	-29.9	-30.2	-29.7	-	-	-	-29.9	0.26
K ₂₅	-29.2	-29.5	-29.7	-28.9	-29.7	-29.9	-29.6	-29.5	0.34
K ₂₇	-29.0	-28.8	-29.4	-28.9	-29.1	-29.6	-29.0	-29.1	0.29
Hopano									
$\alpha\beta$ C ₃₁ hopano	-25.9	-25.4	-24.9	-26.6	-26.2	-25.7	-26.0	-25.8	0.55
$\beta\beta$ C ₃₁ hopano	-26.3	-26.0	-25.3	-	-	-26.3	-	-26.0	0.47
Triterpenoides									
Lupan-3-ona			-29.8		-30.0	-30.3		-30.0	0.25
Friedelina			-32.1	-31.8	-31.5			-31.8	0.32
M <i>n</i>-alcano	-32.6	-32.3	-32.9	-32.9	-33.3	-33.1	-33.0	-32.9	0.47
σ <i>n</i>-alcano	0.55	0.44	0.29	0.50	0.66	0.34	0.23		
M <i>n</i>-alcan-2-ona	-29.2	-29.3	-29.8	-29.3	-29.4	-29.9	-29.5	-29.5	0.33
σ <i>n</i>-alcan-2-onas	0.26	0.45	0.32	0.41	0.25	0.26	0.46		
M hopano	-26.1	-25.7	-25.1	-26.6	-26.2	-26.0	-26.0	-25.9	0.51
σ hopano	0.28	0.42	0.28			0.42			
M triterpenoides	-	-	-31.0	-31.8	-30.7	-30.3		-31.0	0.64
σ triterpenoides	-	-	1.63		1.07				

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las *n*-alcan-2-onas impares (K_{19} - K_{27}) varían muy poco entre las diferentes muestras y entre los diferentes homólogos (Tabla 4.15). Los valores oscilan entre -28.8 y -30.2 ‰, con un valor promedio de -29.5‰, un 3.5‰ enriquecido comparado con los valores de los *n*-alcanos (Tabla 4.15). Hay pocos datos isotópicos de metil-cetonas en turberas, pero los que existen indican que tienen valores similares a los *n*-alcanos cuando derivan de una fuente similar (Hernandez et al., 2001; Duan et al., 2005). Esto también se observa para otros compuestos lineales como *n*-alcanoles y ácidos *n*-alcanoicos (Ficken et al., 1998; Xie et al., 2004). La diferencia de 3.5 ‰ observada entre los *n*-alcanos y las metil-cetonas parece suficientemente grande como para proponer un origen a partir de diferentes tipos de organismos para ambas familias de compuestos, ya que de derivar de los mismos organismos tendrían rutas biosintéticas similares y no se esperarían diferencias tan acusadas en los valores isotópicos. Se descartan los líquenes como posible origen, ya que sus *n*-alcanos tienen valores similares a los *Sphagnum* en turberas (Ficken et al., 1998).

En cuanto a diferencias en los valores isotópicos a lo largo del perfil para los diferentes compuestos, las muestras analizadas son insuficientes para establecer conclusiones firmes. Si se observa sin embargo que la mayor dispersión en los valores se observa para *n*- C_{23} y *n*- C_{25} , cuyos valores isotópicos promedio para muestras a diferente profundidad tienen las mayores desviaciones estándar (0.62 y 0.86 ‰), comparado con las desviaciones estándar menores de 0.40 para los *n*-alcanos de elevado peso molecular (Tabla 4.15). Además, los valores $\delta^{13}\text{C}$ para estos compuestos son más bajos en la parte inferior del perfil coincidiendo con la zona de mayor aporte de plantas superiores, frente a la parte superior del perfil dominada por *Sphagnum* (ver Apartado 4.2.3). Las dispersiones de los valores $\delta^{13}\text{C}$ de las metil-cetonas comparadas con las de los *n*-alcanos son, en general menores, con desviaciones estándar que varían entre 0.26 y 0.40 ‰ (Tabla 4.15). Los valores isotópicos están enriquecidos en $\delta^{13}\text{C}$ para K_{19} , K_{25} y K_{27} comparadas con K_{21} y K_{23} , pero las diferencias son pequeñas (Tabla 4.15).

Los valores isotópicos de los hopanos analizados ($\text{C}_{31}\alpha\beta$ y $\text{C}_{31}\beta\beta$), a los que se atribuye un origen bacteriano inequívoco (Ourisson y Rohmer, 1992), varían entre -25.1 y -26.1 ‰ (Tabla 4.15), y están en el rango de los valores

para el C₃₁αβ-homopano publicados en la bibliografía que varían entre -23 y -27‰ (Pancost et al., 2000; 2003; Xie et al., 2004). Estos valores están enriquecidos un 3.6 ‰ comparados con los de la metil-cetonas, aunque en este caso los triterpenoides y los *n*-alquil lípidos podrían diferir en sus valores isotópicos ya que tienen rutas biosintéticas diferentes (Hayes, 1993). Los valores δ¹³C de isoprenoides ramificados y triterpenoides de plantas superiores están en promedio un 1.5 ‰ enriquecidos, comparados con los de los lípidos lineales derivados de la misma fuente (Pancost et al., 2003; Xie et al., 2004). En este estudio los valores isotópicos de Friedelina y Lupan-3-ona, ambos derivados de plantas superiores, están enriquecidos un 1.1 y un 2.9 ‰, respectivamente, comparados los *n*-alcanos del mismo origen. La diferencia en los valores isotópicos entre las metil-cetonas y los hopanoides varía en el mismo sentido, aunque es algo mayor que la encontrada entre los *n*-alcanos y los triterpenoides de plantas superiores.

A falta de más evidencias se postula que la diferencia encontrada entre los valores isotópicos de los *n*-alcanos y las metil-cetonas en la turbera de Roñanzas es suficiente para proponer una fuente diferente para ambos tipos de compuestos (López-Días et al., 2013a). Esta fuente podría ser microbiana. La distribución de las metil-cetonas a lo largo del perfil sugiere que siguen tendencias similares a la distribución de *n*-C₂₅, lo que permite especular que los organismos que originan las metil-cetonas comparten hábitat con *Sphagnum* ricos en *n*-C₂₅, particularmente abundantes en las turberas templadas del norte de España.

4.3.1.2 Las otras turberas de la zona oriental

En el caso de las turberas de La Borbolla, Buelna y Pendueles se dispone de un menor número de datos isotópicos que se analizarán de forma conjunta y en relación con los resultados obtenidos en Roñanzas. Las mismas metil-cetonas que dominan en Roñanzas (K₁₉ y K₂₇) son también dominantes en Pendueles (Tabla 4.8), aunque en este caso K₁₉ es mayoritaria en la parte inferior del perfil y K₂₇ en los tramos II y III. En cuanto a los *n*-alcanos dominantes, *n*-C₂₃ sólo es mayoritario en la parte alta del perfil, mientras que en el resto del mismo, el mayoritario es *n*-C₃₁. Los coeficientes de correlación indican una mala

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

correlación en la parte alta del perfil entre $n\text{-C}_{23}$ y $n\text{-C}_{25}$ con los n -alcanos de alto peso molecular, mientras en la parte baja del perfil todos los n -alcanos entre sí tienen elevados coeficientes de correlación (Tabla 4.9 y Tabla 4.10). En cuanto a las metil-cetonas todas tienen elevados coeficientes de correlación entre sí y también entre el par n -alcano/metil-cetona con el mismo número de carbonos excepto para $n\text{-C}_{19}/\text{K}_{19}$. La forma de la curva de concentración en función de la profundidad es bastante similar en el caso de las metil-cetonas y de $n\text{-C}_{31}$, indicando que las metil-cetonas tienden a concentrarse en los niveles ricos en $n\text{-C}_{31}$.

Al igual que se observaba en Roñanzas, los valores $\delta^{13}\text{C}$ para $n\text{-C}_{23}$ y $n\text{-C}_{25}$ están ligeramente enriquecidos comparados con los n -alcanos de mayor longitud de cadena (-32.6, -33.3 ‰, respectivamente en promedio). Las metil-cetonas K_{19} , K_{25} y K_{27} , las dos segundas atribuidas a *Sphagnum* y la primera de fuente indeterminada, también presentan valores $\delta^{13}\text{C}$ enriquecidos en el isótopo pesado (-30.1 ‰), comparados con los de las cetonas K_{21} , K_{23} , K_{29} , K_{31} y K_{33} (-30.6 ‰), aunque en este caso las diferencias son muy pequeñas. Las metil-cetonas K_{19} , K_{25} y K_{27} tienen un valor isotópico promedio enriquecido en 2.5 ‰ comparado con los n -alcanos $n\text{-C}_{23}$ y $n\text{-C}_{25}$, una diferencia muy similar a la observada entre los n -alcanos y metil-cetonas de mayor longitud de cadena (2.7 ‰). La diferencia promedio entre los $\delta^{13}\text{C}$ de los n -alcanos y las metil-cetonas en Pendueles es 2.7 ‰ a favor de las metilcetonas, una diferencia menor que la observada en Roñanzas, pero aún significativa, ya que la dispersión de los valores es muy baja. Los hopanoides de origen bacteriano tienen unos valores $\delta^{13}\text{C}$ enriquecidos comparados con los n -alcanos y las metil-cetonas, aunque son menores que los observados en Roñanzas. También están enriquecidos como cabe esperar los valores $\delta^{13}\text{C}$ de triterpenoides derivados de plantas superiores comparados con los de los n -alcanos (Tabla 4.16 y Tabla 4.17).

En Buelna las metil-cetonas mayoritarias son K_{27} , K_{29} o K_{31} dependiendo de la zona del perfil, aunque las cantidades de K_{19} son significativas (Tabla 4.5) y, en La Borbolla, K_{27} o K_{31} predominan en la mayor parte del perfil, excepto en la base, donde K_{19} es dominante (Tabla 4.5). Esta distribución es diferente a las observadas en Pendueles y Roñanzas. Como también se observó en Roñanzas, las metil-cetonas de Buelna tienen elevados coeficientes de

correlación entre sí en el rango K_{23-33} , y todas ellas los tienen bajos con K_{19} (Tabla 4.6). En la turbera de La Borbolla, no solo K_{19} , sino también K_{33} tienen coeficientes de correlación bajos con las demás metil-cetonas (Tabla 4.6), mientras que las comprendidas entre K_{23} y K_{27} correlacionan bien entre sí. Los *n*-alcanos que presentan menores coeficientes de correlación con los demás son *n*- C_{23} , *n*- C_{19} y *n*- C_{33} , mientras que los coeficientes de correlación son altos para los *n*-alcanos C_{25-31} (Tabla 4.6).

Tabla 4.16: Valores de $\delta^{13}C$ para *n*-alcanos, *n*-alcan-2-onas, hopanos y triterpenoides en muestras de Pendueles de diferentes profundidades (código de la muestra, PEn, donde n es la profundidad en cm; M, media; σ , desviación estándar; Cp, compuesto).

	PE25	PE53	PE77	PE105	PE121	M Cp	σ Cp
<i>n</i>-Alcano							
C_{23}	-33.3	-32.6	-31.8	-32.4	-32.9	-32.6	0.58
C_{25}	-32.5	-32.8	-31.5	-33.3	-32.6	-32.5	0.64
C_{27}	-32.3	-33.0	-32.5	-33.2	-33.4	-32.9	0.45
C_{29}	-33.2	-33.3	-32.9	-34.2	-34.1	-33.5	0.54
C_{31}	-32.9	-34.0	-33.4	-33.6	-33.8	-33.5	0.41
C_{33}	-32.7	-32.8	-33.2	-33.9	-33.2	-33.2	0.47
<i>n</i>-Alcan-2-ona							
K_{19}			-29.3	-29.6		-29.4	0.17
K_{21}				-29.5		-29.5	
K_{23}		-30.2		-30.3		-30.3	0.07
K_{25}	-29.6	-29.7	-30.4	-30.1	-30.7	-30.1	0.45
K_{27}	-29.8	-29.6	-30.2	-30.7	-31.1	-30.3	0.62
K_{29}		-30.3	-30.6	-30.9	-30.9	-30.7	0.32
K_{31}					-31.3	-31.3	
K_{33}					-31.4	-31.4	
Hopano							
β C_{27} hopano		-28.1	-27.9			-28.0	0.16
$\alpha\beta$ C_{31} hopano	-25.8	-27.9	-28.4	-26.3		-27.1	1.25
Hop-22(29)-eno	-26.1					-26.1	
Triterpenoide							
Lupan-3-ona			-29.8	-29.6		-29.7	0.19
Friedelina				-30.9		-30.9	
M <i>n</i>-alcano							
σ <i>n</i> -alcano	-32.8	-33.1	-32.6	-33.4	-33.3	-33.0	0.44
σ <i>n</i> -alcano	0.40	0.50	0.77	0.61	0.54		
M <i>n</i>-alcan-2-onas							
σ <i>n</i> -alcan-2-onas	-29.7	-29.9	-30.1	-30.2	-31.1	-30.4	0.74
σ <i>n</i> -alcan-2-onas	0.11	0.35	0.55	0.58	0.28		
M hopano							
σ hopano	-26.0	-28.0	-28.1	-26.3		-27.1	0.94
σ hopano	0.23	0.13	0.34				
M triterpenoide							
σ triterpenoide			-29.8	-30.2		-30.0	0.28
σ triterpenoide				0.94			

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

Los valores isotópicos promedio de los *n*-alcanos en Buelna y La Borbolla son -33.4 y -32.6 ‰, respectivamente, similares a los observados en Roñanzas y Pendueles (Tabla 4.18). Las diferencias entre los valores $\delta^{13}\text{C}$ de las metil-cetonas y de los *n*-alcanos son 1.9 ‰ en Buelna y 1.4 ‰ en La Borbolla a favor de las metil-cetonas. Es en estas dos turberas, de todas las estudiadas donde las metil-cetonas están menos enriquecidas en el isótopo pesado comparadas con los *n*-alcanos. En general, los valores $\delta^{13}\text{C}$ de estas dos turberas son los más bajos para todas las familias de compuestos.

Tabla 4.17: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para *n*-alcanos, *n*-alcan-2-onas, hopanos y triterpenoides en muestras de La Borbolla (B) y Buelna (BU) de diferentes profundidades (código de la muestra, Bn y BU_n, donde n es la profundidad en cm; M, media; σ , desviación estándar; Cp, compuesto).

	B16	B28	BU120	BU132	BU160	M Cp (B)	σ Cp (B)	M Cp (BU)	σ Cp (BU)
<i>n</i>-Alcano									
C ₂₃		-31.8	-32.1		-33.7	-31.8		-32.9	1.15
C ₂₅		-31.9	-31.7	-32.3	-34.3	-31.9		-32.8	1.36
C ₂₇		-32.3	-32.9	-32.6	-34.2	-32.3		-33.2	0.84
C ₂₉	-33.0	-32.7	-33.2	-32.6	-34.3	-32.8	0.25	-33.4	0.83
C ₃₁	-32.4	-33.1	-32.8	-33.9	-34.9	-32.7	0.52	-33.9	1.06
C ₃₃	-32.7	-33.2	-33.4	-33.8	-35.3	-33.0	0.31	-34.1	0.99
<i>n</i>-Alcan-2-ona									
K ₁₉			-30.5	-31.0	-32.0			-31.2	0.74
K ₂₁									
K ₂₃	-31.4					-31.4			
K ₂₅	-31.3	-30.8	-31.2	-31.2	-31.7	-31.0	0.37	-31.4	0.30
K ₂₇	-31.4	-31.3	-31.6	-30.8	-32.1	-31.4	0.06	-31.5	0.68
K ₂₉		-31.0	-30.9	-31.4	-32.3	-31.0		-31.5	0.69
K ₃₁				-31.7	-32.4			-32.0	0.52
K ₃₃				-31.4	-32.7			-32.0	0.90
Hopano									
β C ₂₇ hopano		-28.0	-27.6	-27.6	-26.3	-28.0		-28.7	-27.5
$\alpha\beta$ C ₃₁ hopano	-27.2	-27.4	-28.3	-28.3		-27.3	0.13	-28.8	-28.5
Triterpenoides									
Lupan-3-ona					-30.6			-30.6	
Friedelina			-31.9					-31.9	
M <i>n</i> -alcano	-32.7	-32.5	-32.7	-33.1	-34.4	-32.4	0.49	-33.4	0.54
σ <i>n</i> -alcano	0.33	0.58	0.63	0.74	0.56				
M <i>n</i> -alcan-2-ona	-31.4	-31.0	-31.1	-31.2	-32.2	-31.2	0.21	-31.6	0.35
σ <i>n</i> -alcan-2-onas	0.08	0.28	0.45	0.31	0.33				
M hopano	-27.2	-27.7	-28.0	-26.3	-28.7	-27.6	0.52	-28.0	0.72
σ hopano		0.45	0.44		0.11				
M triterpenoides			-31.9		-30.6			-31.3	0.92
σ triterpenoides									

Tabla 4.18: Valores promedio de $\delta^{13}\text{C}$ (*n*-alcanos, *n*-alcan-2-onas, hopanos y triterpenoides). La Borbolla (B) y Buelna (BU), Pendueles (PE) y Roñanzas (R). M, media; σ , desviación estándar.

	R	PE	BU	BO	
<i>n</i> -Alcanos	-32.9	-33.0	-33.4	-32.6	
σ		0.52	0.63	1.00	0.50
Metil-cetonas	-29.5	-30.3	-31.5	-31.2	
σ		0.40	0.63	0.60	0.26
Hopanoides	-25.9	-27.2	-27.9	-27.5	
σ		0.51	1.09	1.04	0.43
Triterpenoides plantas superiores	-30.7	-31.3	-32.2	-32.3	
σ		2.40	1.23	1.02	0.84
M <i>n</i> -C ₂₅	10.79	11.14	4.40	12.07	
<i>n</i> -C ₂₅		8.30	6.00	1.99	6.36
M <i>n</i> -C ₃₁	34.67	47.20	24.33	46.60	
σ <i>n</i> -C ₃₁		32.63	22.41	16.25	19.08
M K ₁₉	56.26	34.24	4.54	26.62	
σ K ₁₉		54.78	39.36	3.14	19.31
M K ₂₇	39.77	31.23	11.43	37.08	
σ K ₂₇		38.86	17.10	6.81	11.22

Las curvas de concentración de dos metil-cetonas representativas de medio y bajo peso molecular (K₁₉ y K₂₇) y de los *n*-alcanos con los que se ha observado que guardan una evolución más parecida (*n*-C₂₅ y *n*-C₃₁) para los distintos perfiles se muestra en la Fig. 4. 48. Se ha elegido *n*-C₂₅ como compuesto indicador de *Sphagnum* y *n*-C₃₁ como compuesto indicador de plantas superiores ya que en todas las turberas los coeficientes de correlación de los *n*-alcanos en el intervalo *n*-C₂₇₋₃₃ fueron muy elevados. La figura muestra la tendencia a concentrarse y disminuir estos compuestos en los mismos niveles, de lo que podría deducirse un cierto grado de asociación de los organismos de los que proceden. En la turbera de Roñanzas, en la que la diferencia isotópica entre las metil-cetonas y los *n*-alcanos es mayor (3.5‰), la mejor relación entre la concentración de las metil-cetonas y los *n*-alcanos se produce con el *n*-C₂₅. En Pendueles, con diferencias intermedias en $\delta^{13}\text{C}$ de *n*-alcanos y metil-cetonas, ambos *n*-alcanos (*n*-C₂₅ y *n*-C₃₁) siguen una evolución similar. En Buelna y La Borbolla, que presentan las menores diferencias en $\delta^{13}\text{C}$ entre *n*-alcanos y metil-cetonas, la similitud en la distribución entre las cetonas y *n*-C₃₁ es mayor. A partir de estas observaciones podría especularse que las metil-cetonas tienen un origen alternativo y diferente al de los *n*-alcanos en ambientes de turberas, y que estos organismos tienen una huella isotópica similar a la de los procariotas. Sin

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

embargo no es la fuente única de metil-cetonas en las mismas y, cuando los valores isotópicos de las metil-cetonas y los *n*-alcanos se aproximan podría proponerse un origen mixto (parcialmente oxidación directa de *n*-alcanos y parcialmente organismos procariontes). Estos organismos encontrarían un hábitat adecuado asociados a los *Sphagnum* con preferencia por zonas menos húmedas que suelen ser muy ricos en *n*-C₂₅ y *n*-C₃₁.

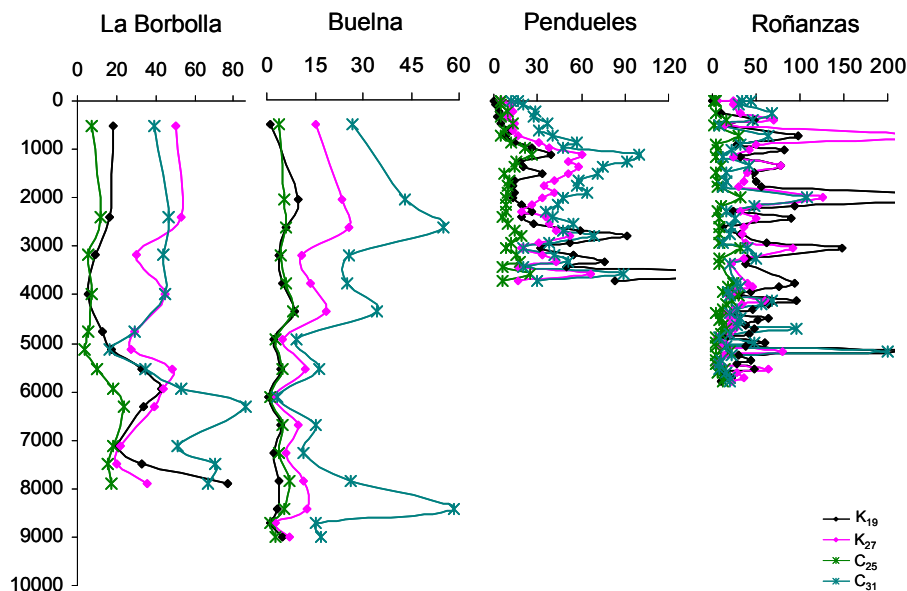


Fig. 4.48: Las curvas de concentración (µg/g Corg) de K₁₉, K₂₇, *n*-C₂₅ y *n*-C₃₁ para los perfiles de las distintas turberas .

Por otra parte, en las turberas en las que los organismos alternativos son la fuente dominante de las metil-cetonas (Roñanzas), las diferencias entre los valores $\delta^{13}\text{C}$ de las diferentes metil-cetonas son mínimas (Tabla 4.15), mientras que en las turberas con un origen mixto más evidente (Pendueles y Buelna), K₁₉ tiene valores isotópicos enriquecidos comparados con las cetonas de cadena más larga (Tabla 4.16 y Tabla 4.17), indicando que K₁₉ podría ser un marcador de este tipo de organismos.

En los casos en los que se puede proponer para las *n*-alcan-2-onas un origen mayoritariamente debido a la oxidación de *n*-alcanos, la relación $\Sigma n\text{-C}_n/\Sigma \text{K}_n$ es elevada, y la diferencia entre los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los *n*-alcanos y las metil-cetonas es menor (por ejemplo Buelna y La Borbolla), mientras que

cuando se puede proponer para las metil-cetonas un origen mayoritariamente debido a organismos procariotas la relación $\Sigma n\text{-Cn}/\Sigma \text{Kn}$ es mucho menor que 1 y la diferencia entre los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los *n*-alcanos y las metil-cetonas es significativa.

4.3.2 Abundancia de acetatos de triterpenoides

No es frecuente la mención de acetatos de triterpenoides en turberas, que se han detectado en cantidades significativas en todas las turberas estudiadas. El motivo puede ser la frecuente acetilación de los extractos en los análisis geoquímicos de estos sedimentos, que se realiza con el fin de derivatizar alcoholes y ácidos utilizando anhídrido acético/piridina, previo al análisis GC/MS. Aunque no hay que descartar que el acetato pueda haberse consumido en la metanogénesis acetoclástica, que utiliza acetato como precursor, y que es una de las principales vías de formación de metano en las turberas.

Las turberas y humedales ácidos se considera que contribuyen en un 50% a la producción total de metano (Mathews y Fung, 1987; Harris et al., 1993), un gas de potente efecto invernadero. El calentamiento global hace que aumente la producción de metano, lo que hace que se le preste mucha atención a los mecanismos de formación en las turberas (Limpens et al., 2008). La formación de metano puede producirse por metanogénesis hidrogenotrófica (H_2/CO_2), a través de la reducción de CO_2 usando hidrógeno molecular o por metanogénesis acetoclástica. Generalmente se considera que la primera representa un tercio de la generación de metano de las turberas y la segunda dos tercios (Jones y Simon, 1985; Zinder, 1993; Conrad, 1999). Sin embargo hay resultados contradictorios con respecto a la contribución de estos dos sustratos a la formación de CH_4 en las zonas anóxicas de las turberas. Experimentos con trazadores de radiocarbono ^{14}C han mostrado que la metanogénesis acetoclástica era dominante en zonas superficiales de turberas siberianas (Kotsyurbenko et al., 2004), pero su importancia variaba con la profundidad, llegando a representar entre el 50 y el 0 % en los sustratos anóxicos más profundos (Williams y Crawford, 1984; Nakagama et al., 2002). La ruta principal de formación de CH_4 en una turbera de acidez moderada en Alemania resultó ser la reducción de CO_2 , siendo estimulada por la adición de (H_2/CO_2), e inhibida con

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

exceso de acetato (Horn et al., 2003). Esto coincide con la observación de que en turberas ácidas de *Sphagnum*, desarrolladas a elevadas latitudes, se favorece la metanogénesis hidrogenotrófica, y por lo tanto la ausencia de metanogénesis acetoclástica, puede dar lugar a que el acetato se transforme en un producto final, que se acumula con el tiempo (Hines et al., 2001; Chasar et al., 2000; Duddlenston et al., 2002). También, la ruta metanogénica dominante parece estar relacionada con la vegetación, según se extrae de un estudio realizado en Alaska, donde se observó que las zonas dominadas por vegetación de *Sphagnum* tendían a estar enriquecidas en acetato, mientras los lugares con abundancia de plantas vasculares favorecían la metanogénesis acetoclástica (Hines et al., 2008).

Las turberas de *Sphagnum* del norte de España representan el límite sur de la presencia de este tipo de turberas en Europa, desarrolladas en un clima templado y húmedo. La presencia de triterpenoides acetilados en algunas turberas de la región (López-Días et al., 2010a, 2010b), lleva a pensar que este es un fenómeno bastante extendido. No cabe duda que los acetatos de las turberas asturianas se han generado en condiciones naturales, ya que las muestras nunca fueron tratadas con ácido acético u otros agentes acetilantes. El estudio se centra en la variación de los triterpenoides y acetatos de triterpenol en el perfil de la turbera de Roñanzas, con el fin de comprender su distribución y su origen en las turberas del norte de España.

4.3.2.1 Acetatos de triterpenoides de plantas superiores

La zona de elución de los compuestos de elevado peso molecular de los cromatogramas totales (TIC) de las muestras R39 y R163, representativas de la parte superior e inferior del perfil se muestran en la Fig. 4.49 y se caracterizan por la presencia de *n*-alcanos y metil-cetonas con fuerte predominio impar y cantidades significativas de derivados de hopanoides y triterpenoides en los que se centra este estudio.

En Roñanzas se han identificado triterpenoides con esqueleto de lupano, ursano y oleanano (Fig. 4.49), que se consideran marcadores de angiospermas (Cranwell, 1984; Simoneit 1986). Derivan de la ciclación encimática del 2,3-oxidoscualeno, presente en las plantas, dando lugar a diferentes estructuras

(Haralampidis et al. 2002). Los triterpenoides de plantas superiores que se registran en Roñanzas están generalmente funcionalizados en posición C-3 con grupos alcohol, cetona o acetyl. Los derivados de lupano están representados por lupan-3-one y acetato de lup-20(29)-en-3 β -ol, predominando el acetato sobre la cetona. Las plantas superiores pueden sintetizar friedelan-3-ona y lupen-3-ona que pueden transformarse en lupan-3-one por reducción biológica y bioquímica (ten Haven et al. 1992). La lupenona puede derivar también del correspondiente lupenol. Los lupanoides son generalmente más abundantes en las muestras de Roñanzas comparados con los oleanoides y ursanoides (Tabla 4.19).

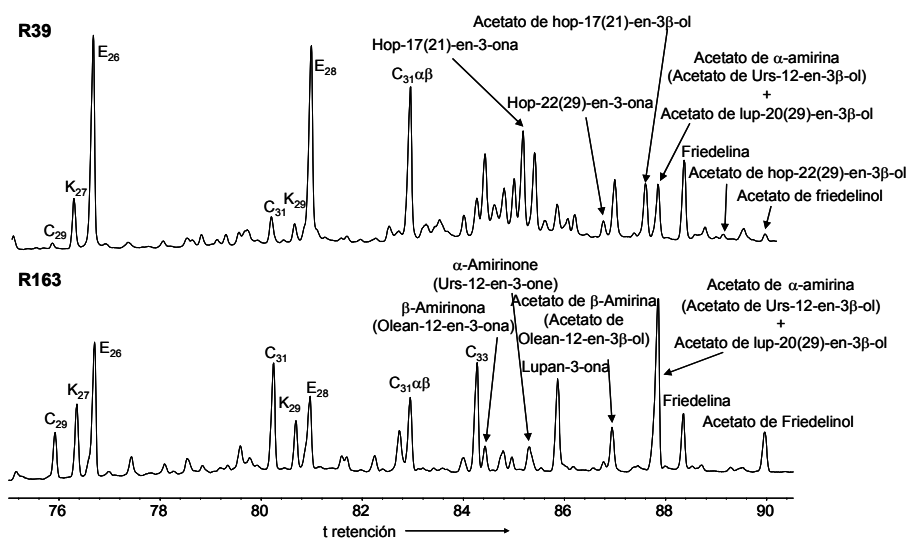


Fig. 4.49: Cromatograma total (TIC) del extracto en la zona de elevado punto de ebullición para las muestras R39 (39 cm) y R163 (163 cm) donde se aprecian diferentes derivados de triterpenoides, así como *n*-alcanos (C_n), metil-cetonas (K_n) y metil ésteres (E_n).

Los ursanoides están representados por α-amirirona y D:C-friedours-7-en-3-ona y sus acetatos. Las abundancias de α-amirirona y su acetato son del mismo orden, mientras que, generalmente, las cetonas predominan sobre los acetatos (Tabla 4.19). La concentración de D:C-Friedours-7-en-3-ona es muy baja en el perfil. El acetato de D:C-Friedours-7-en-3-ona se ha cuantificado en tres intervalos (alrededor de 20 cm de profundidad, a 60-90 cm y por debajo de 200 cm). El intervalo entre 60-90 cm es el que tiene mayor concentración de este compuesto (Tabla 4.19). El acetato de D:C-friedours-7-en-3β-ol se ha encontrado recientemente en

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

cantidades significativas en el lago de Aydat en el Macizo Central francés y se ha atribuido su presencia a especies de *Asteraceae* (Lavrieux et al., 2011). La distribución restringida de acetato de D:C-friedours-7-en-3 β -ol en el perfil de Roñanzas comparada con la de otros triterpenoides de plantas superiores sugiere una fuente específica para estos compuestos. *Asteraceae* podría ser la fuente de estos compuestos que son habituales en ambientes de pradera, aunque no se han descrito como componente mayoritario de la vegetación de la turbera de Roñanzas (Mary et al., 1973; Ortiz et al., 2011). El ácido ursólico y α -amirina se han encontrado en elevadas cantidades en las raíces de *Erica tetralix* y en hojas de *Calluna vulgaris* y en ambos casos los compuestos con esqueleto de ursano predominan sobre los de esqueleto de oleanano (Pancost et al., 2002). La concentración de estos compuestos en el perfil de la turbera de Bargerveen, en los Países Bajos, también indica un predominio de derivados del ursano sobre los del oleanano (Pancost et al., 2002). Ambos son particularmente abundantes en varios intervalos dentro de la sección dominada por *Sphagnum*, lo que indica que, además de la fuente de estos compuestos, otros factores influyen en sus concentraciones en el perfil de la turbera (Pancost et al., 2002).

Los oleanoides están representados en el perfil de Roñanzas por β -amirinona, friedelina, taraxerona, y algunos de sus acetatos. Las concentraciones del acetato de β -amirina duplican casi las de β -amirinona, mientras lo contrario ocurre en el caso de friedelina. Friedelina se ha registrado en hojas y corteza de numerosas angiospermas y se considera un biomarcador de estas especies (Karrer et al., 1981; Logan and Eglinton, 1994; Jaffé et al., 1996; Hanisch et al., 2003). La taraxerona no se ha cuantificado en este perfil debido a la coelución con el diplopteno, aunque se sabe que está presente. El taraxerol y la taraxerona se han descrito como los constituyentes mayoritarios de productos de pirólisis de raíces de *Ericaceae* (van Smeerdijk and Boon, 1987) y específicamente en los extractos de las raíces de *C. vulgaris* (Pancost et al., 2002). Los derivados de oleanano predominan sobre los de ursano (Tabla 4.19), una característica compartida con otras turberas de la región (López-Días, 2010; López-Días et al. 2010a; 2010b, Arboleya, 2011).

Tabla 4.19: Concentración de los derivados de triterpenoide (µg/g Corg) en el perfil de Roñanzas

Profundidad (cm)	C ₃₁ βR-Homopano	22,29,30-Trisnorhopan-21-ona	Hop-17(21)-en-3-ona	Acetato de hop-17(21)-en-3β-ol	Hop-22(29)en-3-ona	Acetato de hop-22(29)en-3β-ol	β-Amiririona (olean-12-en-3-ona)	Acetato de β-Amiririna (Acetato de olean-12-en-3β-ol)	Friedelina (D:A-Friedooleanan-3-ona)	Acetato de friedelinol (Acetato de D:A-friedooleanan-3β-ol)	α-Amiririona (urs-12-en-3-ona)	Acetato de α-amiririna (Acetato de urs-12-en-3β-ol)	Lupan-3-ona	Acetato de lup-20(29)-en-3β-ol	Isómero del acetato de D:C-Friedours-7-en-3β-ol (Acetato de Bauer-7-en-3b-ol)	Acetato de D:C-Friedours-7-en-3β-ol (Acetato de Bauer-7-en-3β-ol)
3.5	0.6		16.7	10.0	3.3	1.0	0.1				0.5					
9.5		0.4	34.6	17.2	11.9	2.3			1.3		0.8	0.5				0.6
13	2.7	1.7	1.6		3.6	0.8			17.5	0.8						2.8
19	70.6	18.5	64.0	25.5	15.3	1.9			17.1	1.6	2.7					
23	39.1	71.8	27.5	13.5	3.5	0.8								7.3		10.5
27	5.5	9.0	28.1	12.0	2.0	0.5										
33	420.1	62.6	67.2	50.9	8.4	2.7			14.3	5.1		3.0		40.0		
39	168.7	3.7	102.4	66.8	13.8	4.6		5.2	83.9	8.3	8.4	8.5	11.8	63.7		
43	269.4	3.3	15.8	16.9	6.3	2.9		2.9	26.5	15.4	11.2	6.3	18.9	78.0		
47	84.2	0.5	2.0	2.0		0.2		2.1	1.5	2.3	1.2	1.2	2.2	12.9		
53	376.9	2.5	27.1	13.3		0.8		0.5	5.3	4.0	3.6	2.9	5.6	24.4		
57	127.5	0.5	1.2	1.5				2.5	4.6	2.4	1.1	1.7	2.9	15.5		
63	207.1	0.7	6.3	1.2	1.3		2.3	5.9	2.7	7.2	3.2	1.9	7.7	33.7		
67	258.0	0.9	55.9	14.3	12.6	1.5	3.2				6.3		5.8			3.9
73	392.3	3.5	28.8	16.4	10.4	1.6	10.5		12.3		13.5	2.2	14.8			85.5
79	33.7	1.6	47.8	41.7	9.4	4.8	3.9		11.3		3.9		5.6			112.9
83	12.8	2.5	69.0	19.4	9.7	1.4	1.2		3.5							16.3
87	37.7	3.5	76.5	31.9	13.6	4.5	3.3		72.8		3.8					15.5
93	11.2	9.8	39.7	23.8	5.8	1.7	2.2		48.7	1.8	1.8					3.3
97	32.9	1.8	5.4	2.7	1.2	0.2	3.5		67.3		0.7					97
103	171.3	0.9					1.1	4.9	9.3	5.4	1.1	3.4	1.6	30.3		103
107	111.3	1.5					1.3		17.4	2.8	1.3	0.5		6.3		107
113	52.7		2.9	2.3	1.6	0.6	3.7	15.1	22.1	9.5	2.7	4.9	6.0	48.7		113
117	52.7						2.1	4.7	17.0	3.7		1.5	3.9	20.4		117
123	55.8	0.4					2.8	4.1	15.3	3.9	1.1	1.1	6.3	18.2		123
127	54.6	0.4					8.0	11.4	40.3	8.9	2.7	6.3	7.7	45.8		127
133	18.1	0.3					2.6	9.0	11.5	6.4	1.2	2.4	6.4	44.3		133
137	21.0						1.5		8.3							
143	61.4	0.8					13.9	3.1	60.0	5.7	2.6	1.2	5.9	12.3		
147	67.1	0.6					10.2	21.7	19.2	39.9	8.2	10.9	24.1	85.8		
153	32.1	0.3					9.0	18.9	14.6	21.5	5.5	7.6	28.7	88.1		
157	36.8	0.6					15.7	28.7	23.0	23.1	12.1	11.3	53.7	127.4		
163	23.0	0.3					9.0	14.7	15.5	13.4	8.3	7.7	25.2	68.6		
167	88.3	0.6					26.7	31.3	35.7	24.3	24.8	9.4	77.9	97.1		
173	80.2	0.8					3.2	2.6	4.5	3.5	2.3	0.8	7.6	7.1		

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

Tabla 4.19: Concentración de los derivados de triterpenoide ($\mu\text{g/g}$ Corg) en el perfil de Roñanzas (continuación)

Profundidad (cm)	C ₃₁ αβR-Homopano	22,29,30-Trisnorhopan-21-ona	Hop-17(21)-en-3-ona	Acetato de hop-17(21)-en-3β-ol	Hop-22(29)en-3-ona	Acetato de hop-22(29)en-3β-ol	β-Amirionona (olean-12-en-3-ona)	Acetato de β-Amirina (Acetato de olean-12-en-3β-ol)	Friedelinina (D:A-Friedooleanan-3-ona)	Acetato de friedelinol (Acetato de D:A-friedooleanan-3β-ol)	α-Amirionona (urs-12-en-3-ona)	Acetato de α-amirina (Acetato de urs-12-en-3β-ol)	Lupan-3-ona	Acetato de lup-20(29)-en-3β-ol	Isómero del acetato de D:C-Friedours-7-en-3β-ol (Acetato de Bauer-7-en-3b-ol)	Acetato de D:C-Friedours-7-en-3β-ol (Acetato de Bauer-7-en-3β-ol)
177	41.9	0.9					15.6	22.8	17.1	16.4	14.6	11.1	38.1	69.1		
183	33.9	0.2					8.4	4.6	38.2	3.3	2.9	1.7	9.4	18.5		
187	30.8	0.1					2.0	1.0	3.3	0.7	0.8	0.2	2.8	3.9		
193	41.7	0.2					7.3	11.5	6.7	15.3	8.8	6.4	22.2	36.6		
197	70.4	0.4					7.1	5.3	10.6	5.8	4.4	1.5	23.6	28.5		
203	114.1						26.0	43.3	32.7	42.2	26.9	23.5	67.6	117.2		4.1
207	21.9	0.3					2.0	2.4	2.6	2.3	1.5	0.7	4.7	6.6		1.4
213	10.9	0.3					0.6	0.3	1.1	0.6	0.4	0.1	1.5	1.0		
217	7.0	0.3							0.6				0.5	0.6		0.4
223	34.8	0.3					0.6						1.2		0.7	12.4
227	20.2	0.3					0.8		1.0	0.8	0.9	0.4	1.6	3.2	0.7	15.2
233	12.3	0.2					0.3					0.2	0.4	0.5	3.8	9.4
237	3.1	0.3					0.2	1.3	0.4	0.2	0.3	2.0	0.5	1.4	31.2	12.2

La concentración de triterpenoides de plantas superiores en el perfil de Roñanzas muestra una gran similitud independientemente del tipo de derivado del compuesto (lupanoide, ursanoide u oleanoide) y de la clase del compuesto (Fig. 4.50). Los triterpenoides se acumulan preferentemente en la parte inferior del perfil (desde el cm 120 hasta la base) y muestran máximos entre 120-130, 140-170, 175-185, 195-205 cm (Fig. 4.50). Estos máximos, a excepción del primero, corresponden a periodos de bajas relaciones Paq y otros indicadores de humedad basados en *n*-alcanos (Fig. 4.47) y corresponden también a periodos más secos según el trabajo de Ortíz et al. (2010). El intervalo 120-130 cm (Fig. 4.50), que presenta un aumento de triterpenoides de plantas superiores muy moderado, se encuentra en una zona de transición entre vegetación con abundancia de plantas leñosas y vegetación dominada por *Sphagnum*, y coincide con altos valores de indicadores de humedad (Fig. 4.47). En la parte superior del perfil estos compuestos se encuentran en bajas concentraciones,

excepto fridelina, con mayores concentraciones alrededor del centímetro 40 y entre 90 y 100 cm de profundidad. El acetato de D:C-fridours-7-en-3 β -ol se encuentra en concentraciones muy altas alrededor del centímetro 80 (Fig. 4.50). Considerando el perfil total, la distribución de fridelina es diferente a la de otros triterpenoides de plantas superiores. La concentración máxima de fridelina se encuentra en la parte inferior del perfil, con distribución similar a los otros triterpenoides de plantas superiores, y además en los intervalos a 30-40 y 80-90 cm de profundidad que no coincide con el aumento de los otros triterpenoides de plantas superiores (Fig. 4.50).

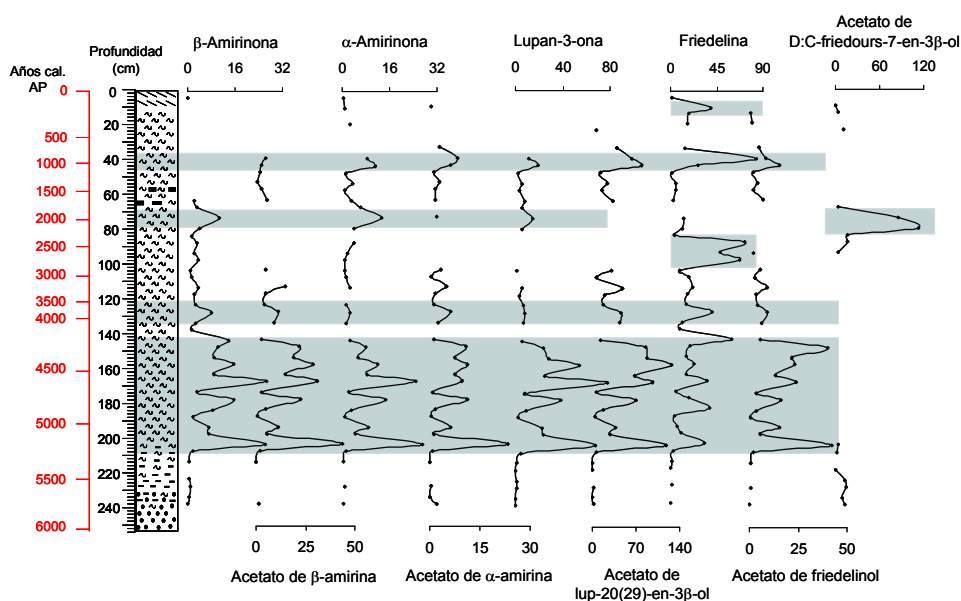


Fig. 4.50: Variación de la concentración ($\mu\text{g/g Corg}$) de los triterpenoides de plantas superiores a lo largo del perfil de Roñanzas. Las bandas grises representan altas concentraciones.

4.3.2.2 Acetatos de hopanoides

La Fig. 4.51 muestra el cromatograma de las trazas m/z 191 para las muestras R39 y R163, dónde se observa la presencia de los hopanos regulares. Se detectan en el perfil los hopanos regulares desde C_{27} hasta C_{31} , excepto el C_{28} . El más prominente, con diferencia es el C_{31} homopano con configuración $\alpha\beta R$ (Fig. 4.51), el isómero cuya formación de ve favorecida en las condiciones ácidas típicas de turberas (van Dorselaer et al., 1977). La síntesis microbiana también se considera un posible origen para cantidades

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

significativas de $\alpha\beta$ -homohopano R, ya que es frecuente que ocurra en la materia orgánica en descomposición de ambientes de turberas (Quirk et al., 1984). Algunas bacterias típicas de los suelos como *Frankia* spp. sintetizan hopanos con la configuración $\alpha\beta$, pudiendo significar un aporte directo de estos compuestos a la biomasa (Rosa-Putra et al., 2001).

El biohopanoide C_{30} hop-22(29)-eno (diplopteno), identificado en el perfil de Roñanzas, se asume que deriva fundamentalmente de microorganismos vivos o recientemente muertos (Ries-Kautt and Albrecht, 1989), aunque se ha fue identificado en algunos helechos (Ageta and Arai, 1983) y musgos (Toyota et al., 1998), incluyendo especies habituales en turberas como *Polytrichum commune* y *Hypnum revolutum* (Huang et al., 2010). El diplopteno en la turbera de Dajiuhu (China) está acompañado por el hop-21-eno y hop-17(21)-eno, que se considera que derivan del diplopteno mediante reacciones catalizadas por ácidos (Ageta et al., 1987). El perfil de Roñanzas contiene diplopteno (no cuantificado debido a su co-elución), hop-22(29)-en-3-ona y su correspondiente acetato. También contiene hop-17(21)-eno, hop-17(21)-en-3-ona y su acetato. Estos compuestos son particularmente abundantes en la primera mitad del perfil y ambas cetonas predominan sobre los acetatos con estructura similar (Tabla 4.19).

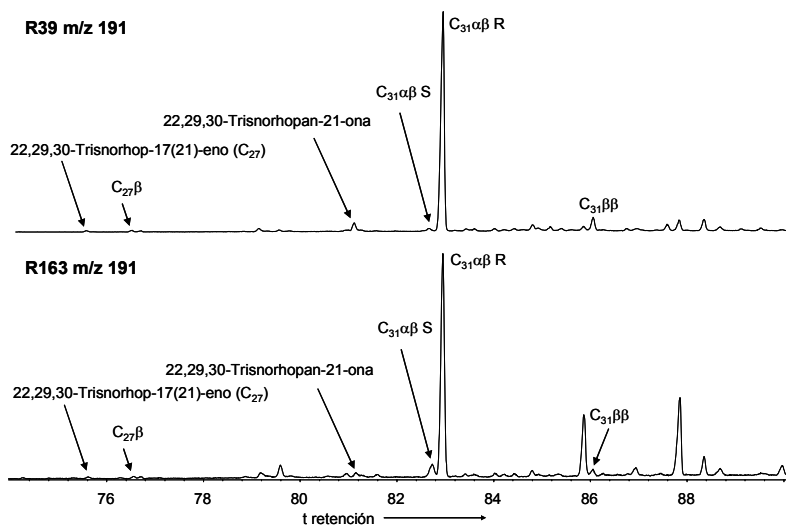


Fig. 4.51: Cromatograma de las trazas m/z 191 del extracto en la zona de elevado punto de ebullición para las muestras R39 (39 cm) y R163 (163 cm) que muestra los hopanos (C_n), donde n es el número de carbonos y x la configuración en las posiciones C17 y C21.

La concentración de los hopanoides a lo largo del perfil de Roñanzas (Fig. 4.52) muestra una tendencia inversa a la de los triterpenoides de plantas superiores. Los hopanoides con una función oxigenada en posición C3 se acumulan en los intervalos 20-45 y 65-95 cm y se presentan en concentraciones elevadas en los mismos intervalos que los hopanos regulares, aunque con una distribución ligeramente distinta (Fig. 4.52). También se encuentran concentraciones relativamente altas de hop-22(29)-en-3-ona en los 20 cm superiores del perfil.

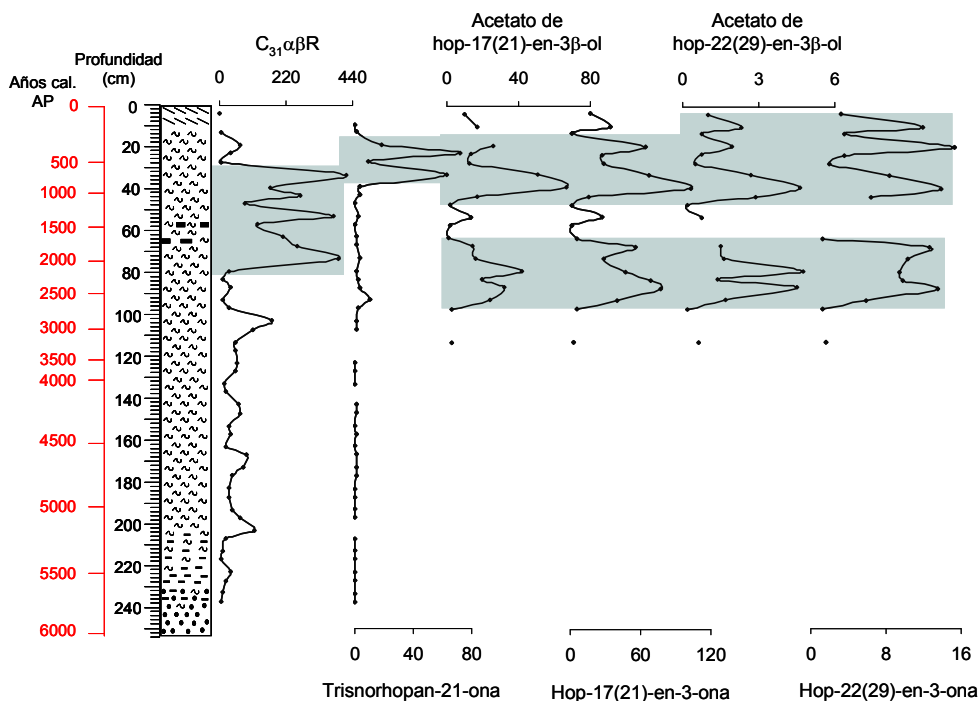


Fig. 4.52: Variación de la concentración (µg/g Corg) de los triterpenoides de origen bacteriano a lo largo del perfil de Roñanzas. Las bandas grises representan altas concentraciones.

La distribución de la trisnorhopan-21-ona y $C_{31}\alpha\beta$ -homohopano R es algo diferente (Fig. 4.52). El primer compuesto, sólo se encuentra en cantidades significativas a 15-40 cm, mientras que $C_{31}\alpha\beta$ -homohopano R está presente a lo largo de todo el perfil, aunque las concentraciones más elevadas se encuentran a 30-75 cm. La distribución de los triterpenoides pentacíclicos en el perfil de Roñanzas indica dos periodos bien definidos en los que predominan triterpenoides de plantas superiores (mitad inferior) o triterpenoides de origen bacteriano (mitad superior).

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

La presencia de la función oxigenada en posición C3 en hopanoides no es muy frecuente (Ourisson et al., 1987; Kannenberg and Poralla, 1999). Cuando se describe, se asocia a origen de plantas superiores (Fazakerley et al., 1959; Mitova et al., 2003), en las que el 2,3-oxido-escualeno, en vez del escualeno, es el precursor biosintético (Kannenberg y Poralla, 1999). La escualeno-hopano ciclasa, frecuente en procariotas, puede utilizar también como sustrato el 2,3-oxido-escualeno, dando lugar a 3-hidroxi-hopanoides (Fischer y Pearson 2007) que podría ser el precursor de los hopanoides funcionalizados en posición C3 encontrados en el perfil. Se han identificado también en el perfil otras hopanonas con función oxigenada en posiciones 21 ó 22 (22,29,30-trisnorhopan-21-ona y 30-norhopan-22-ona). La presencia de estas hopanonas se ha descrito en la turbera de Gannan en China (Yi, 2001).

4.3.2.3 Relación acetato/cetona

En general, en el caso de los hopanoides, las cetonas predominan sobre los acetatos, siendo la relación acetato/cetona < 1 en la mayoría de los casos. La relación acetato/cetona para el par -17(21)- es mayor que para el par -22(29)-a lo largo de todo el perfil, indicando la preferencia para formar acetato del hop-17(21)-en-3 β -ol comparado con el hop-22(29)-en-3 β -ol (Fig. 4.53).

En el caso de los triterpenoides de plantas superiores, se observa un comportamiento diferente entre los derivados del friedelano y del oleanano, ursano y lupano. La relación acetato/cetona es < 1 para los friedelanoides en la mayor parte del perfil, aunque aumenta en la mitad inferior. Por el contrario la relación acetato/cetona es > 1 en casi todo el perfil para ursanoides, oleanoides y, particularmente, lupanoides, que presentan los valores más elevados (Fig. 4.53). Generalmente la relación acetato/cetona es mayor para los lupanoides que para el resto de los triterpenoides de plantas superiores. La relación acetato/cetona en el caso del lupanoide no se refiere a la cetona homóloga insaturada, sino a la cetona saturada, por no poder cuantificar la insaturada como en los otros casos (Fig. 4.53). El predominio del acetato sobre la cetona parece acentuarse en la mitad del perfil inferior, sobre todo entre 100 y 170 cm y en la superior entre 33-63 cm y 75-85 cm, que coincide con un aumento en las relaciones de los hopanoides también, pudiendo indicar una menor conversión a

cetona por un ambiente más reductor (Meyers e Ishiwatari, 1993) o un menor consumo de ácido acético en la metanogénesis.

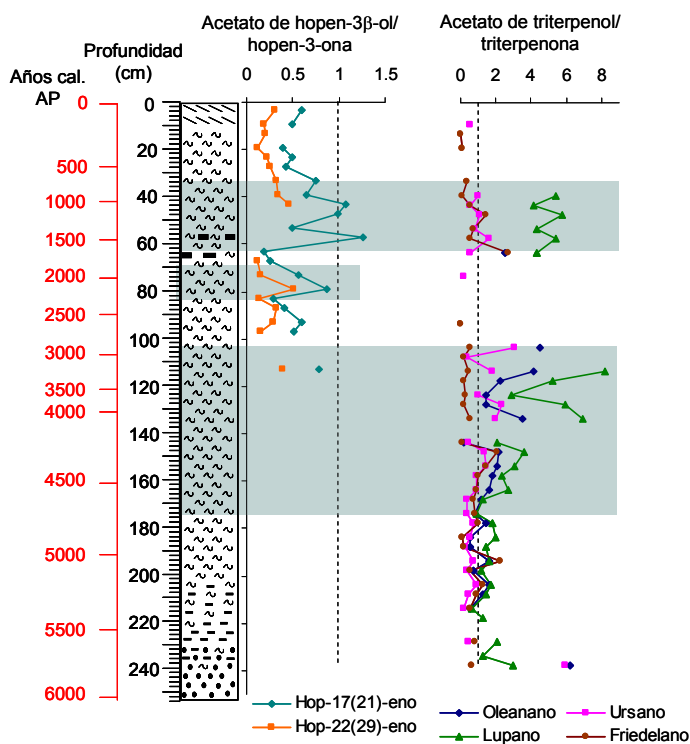


Fig. 4.53: Variación de la relación acetato/cetona para triterpenoides de origen bacteriano y de plantas superiores, donde ursano se refiere al par de α -amirnona, oleanano al de β -amirnona y lupano a la serie -20(29)- a lo largo del perfil de Roñanzas

Las elevadas concentraciones de acetato de lup-20(29)-en-3 β -ol podrían indicar una fuente adicional para este compuesto, al igual que se observa en el caso del acetato de D:C-friedours-7-en-3 β -ol para el que se ha propuesto una fuente directa de Asteraceae (Lavrieux et al., 2011). Alternativamente, una fuerte afinidad para la formación del acetato podría explicar sus elevadas concentraciones.

4.3.2.4 Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los triterpenoides

La Tabla 4.20 proporciona los valores de $\delta^{13}\text{C}$ para algunos compuestos específicos en el perfil de Roñanzas. Los valores medios de $\delta^{13}\text{C}$ de los

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

lupanoides, ursanoides y oleanoides varían entre -29.5 y -32.9 ‰ con valores medios de -30.1 ‰. Este valor está un 2.8 ‰ enriquecido comparado con los valores de los *n*-alcanos de plantas superiores (Tabla 4.15). Esta diferencia se atribuye a la diferente ruta biosintética de los triterpenoides comparados con los *n*-alquil lípidos (Hayes, 1993). A pesar de que hay pocos valores de $\delta^{13}\text{C}$ disponibles para los acetatos y cetonas equivalentes, los resultados indican valores similares para ambos compuestos en el caso de los lupanoides (-29.8 - -30.4 ‰) y friedelanoides (-29.5 - -32.1 ‰). El acetato de D:C-Friedours-7-en-3 β -ol y su isómero tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ empobrecidos comparados con los de los otros triterpenoides de plantas superiores (-32.5 ‰).

Tabla 4.20: Relación isotópica de los triterpenoides más abundantes en el perfil de Roñanzas. El código indica la profundidad de la muestra. Las muestras para análisis isotópico fueron seleccionadas considerando la abundancia de los compuestos analizados y fueron analizadas las fracciones polares.

Compuesto	R 33 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	R 93 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	R 123 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	R 127 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	R 163 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	R 203 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	R 233 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Acetato de olean-12-en-3 β -ol					-30.6		
Acetato de lup-20(29)-en-3 β -ol					-30.4		
Lupan-3-ona			-29.8		-30.0	-30.3	
Friedelinol					-30.9		
Friedelina			-32.1	-31.8	-31.5		
Acetato de friedelinol				-29.5	-30.1		
Acetato de bauer-7-en-3 β -ol							-32.3
Isómero de acetato de bauerenol							-32.9
$\alpha\beta$ C ₃₁ Hopano	-25.9	-25.4	-24.9	-26.6	-26.2	-25.7	-26.0
$\beta\beta$ C ₃₁ Hopano	-26.3	-26.0	-25.3			-26.3	
22,29,30-Trisnorhopan-21-ona	-27.8						
Acetato de hop-17(21)-en-3 β -ol		-26.5					

Como es de esperar valores de $\delta^{13}\text{C}$ enriquecidos se han obtenido para los hopanoides (-26.5 ‰) comparados con los triterpenoides de plantas superiores. Los valores son muy similares para los acetatos de los hopanoides insaturados (Tabla 2) y dentro del rango de valores publicados para compuestos derivados de microorganismos en suelos (Huang et al., 1996; Pancost et al., 2000). Estos

valores están enriquecidos comparados con los de las metil-cetonas (-29.4 ‰), para las que se ha propuesto un origen bacteriano basado en la diferencia de los valores isotópicos con respecto a los *n*-alcanos (López-Días et al., 2013a). El menor valor de $\delta^{13}\text{C}$ del acetato de hop-17(21)-en-3 β -ol (-26.5 ‰) comparado con los triterpenoides de plantas superiores y la similitud con los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de hopanos regulares (promedio -26.5‰) parece sugerir que derivan de una fuente microbiana, a pesar de tener una función oxigenada en posición C3. Sin embargo, esta afirmación está basada en un solo dato y debe considerarse con cautela.

4.3.2.5 Distribución de acetatos en otras turberas de oriente

Los triterpenoides presentes en Buelna, La Borbolla y Pendueles son esencialmente los mismos que se detectan en Roñanzas y también varían de forma similar en los perfiles (Fig. 4.54). Los derivados de bauerano tienen una evolución diferente en el perfil y en el caso de Pendueles también varían diferente los friedelanoides y lupan-3-ona (el acetato de lupenol no se ha podido cuantificar debido a su coelución).

En la turbera de Roñanzas los triterpenoides derivados de plantas superiores se concentran fundamentalmente en la parte inferior del perfil, mientras que en La Borbolla, lo hacen en la parte superior, en Pendueles en la parte inferior y central (tramos I y II) y en Buelna están presentes en la mayor parte del perfil, excepto en las muestras más superficiales (Fig. 4.54). En el perfil de la turbera de Buelna, la concentración de los triterpenoides de plantas superiores es menor, excepto el acetato de bauerenol.

Como ya se observó en Roñanzas, friedelina y lupan-3-ona son, en general, más abundantes que α -amirina y β -amirina (Fig. 4.54). En la turbera de La Borbolla esta diferencia cobra más importancia, siendo la concentración de friedelina superior, al menos 10 veces, que la de las otras cetonas. A su vez, las concentraciones de los oleanoides son ligeramente más altas que las de los ursanoides al igual que en la turbera de Roñanzas (Fig. 4.54), excepto en la parte inferior del perfil de la turbera de Pendueles, donde el acetato de α -amirina es más abundante que el de β -amirina. La bauerenona y su acetato tienen una distribución distinta a los demás triterpenoides de plantas superiores

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

y el acetato tiene concentraciones mucho más elevadas que el resto de los triterpenoides en todos los perfiles (Fig. 4.54). El acetato de bauerenol está presente a lo largo de todos los perfiles (Buelna, La Borbolla y Pendueles) con concentraciones importantes, mientras que en Roñanzas sólo se encuentra en intervalos muy concretos. Los derivados de bauerano están fundamentalmente asociados con periodos de elevado contenido en material mineral en La Borbolla y con el periodo inicial de las condiciones de acumulación de turba en Buelna.

En las turberas de Buelna y La Borbolla los hopanoides funcionalizados en posición C3 se concentran en la parte superior del perfil, al igual que en la de Roñanzas. En Pendueles están distribuidos a lo largo de todo el perfil, con máximos en 45-65 y 90-100 cm (Fig. 4.55). En La Borbolla los máximos de concentración parecen coincidir con un periodo seco (ver Paq Fig. 4.25), al igual que se observa en Pendueles (ver Paq Fig. 4.37), mientras que en Buelna coincidiría con el periodo reciente, que se asocia a condiciones más húmedas (ver $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ y $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$ Fig. 4.25). Los hopanoides de la serie -22(29)- predominan sobre los de la serie -17(21)- en Pendueles, mientras que lo contrario ocurre en Buelna y La Borbolla (Fig. 4.55), al igual que en Roñanzas (Fig. 4.52). Esta distribución podría deberse a una menor acidez, ya que en condiciones ácidas se favorece la isomerización -17(21)-.

La Fig 4.56 muestra las relaciones acetato/cetona para los diferentes pares de compuestos. En este caso se representan frente a la edad para poder visualizarlas todas simultáneamente. En el caso de los hopanoides se observan comportamientos muy similares. Los hopanoides tienden a concentrarse en la parte superior de los perfiles y, en general, la cetona predomina sobre el acetato en la mayor parte de los perfiles (acetato/cetona < 1). En todos los casos la relación acetato/cetona de la configuración -17(21)- es mayor que la de la configuración -22(29)-.

Más variada es la casuística de los triterpenoides de plantas superiores. En todos los perfiles la relación acetato/cetona de los friedelanoides es baja y, en la mayoría de los casos menor que 1, pese a que estos compuestos son abundantes en el perfil. Las relaciones acetato/cetona son muy altas para los lupanoides en Roñanzas y en algunas muestras de La Borbolla, mientras que en Pendueles y

Buelna las relaciones acetato/cetona más elevadas se obtienen para los ursanoides. En general las relaciones acetato/cetona son más elevadas en las zonas profundas de los perfiles, aunque en determinados niveles a cierta distancia de la superficie, también son muy elevadas para algunos compuestos.

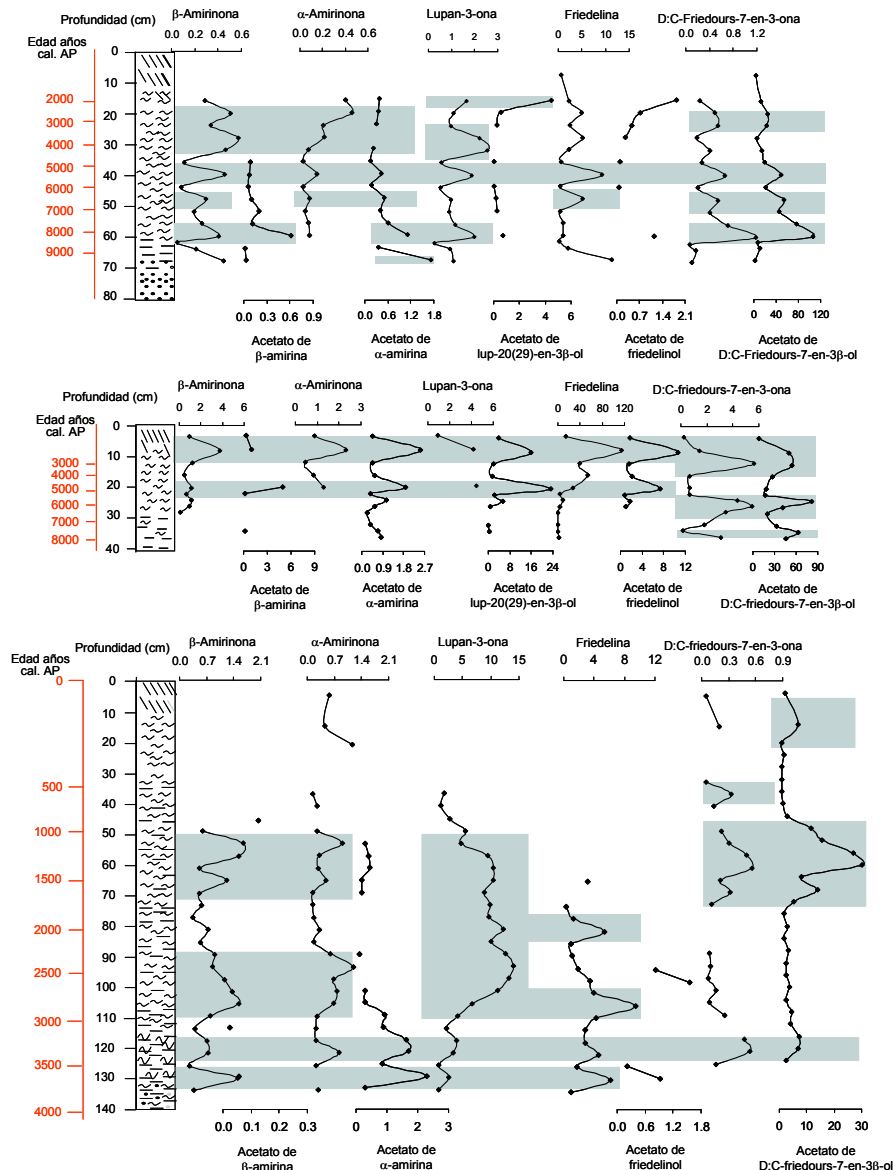


Fig. 4.54: Variación de la concentración ($\mu\text{g/g}$ Corg) de los triterpenoides de plantas superiores en los perfiles de Buelna, La Borbolla y Pendueles. Las bandas grises representan altas concentraciones.

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

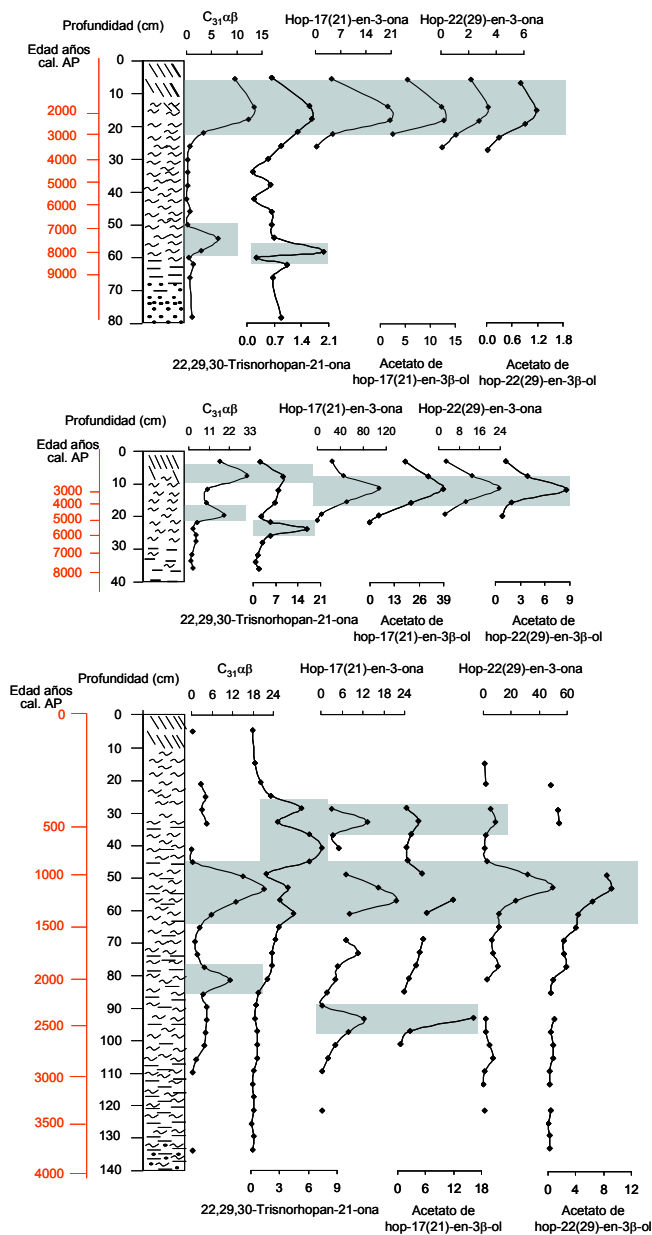


Fig. 4.55: Variación de la concentración ($\mu\text{g/g}$ Corg) de los triterpenoides de origen bacteriano en los perfiles de Buelna, La Borbolla y Pendueles. Las bandas grises representan altas concentraciones.

Los valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ de los triterpenoides en las turberas de Buelna, Pendueles y La Borbolla confirman lo descrito para la turbera de Roñanzas. Los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los hopanoides, tanto con función oxigenada en posición C3,

como hopanoides regulares son similares entre si (Tabla 4.20 y Tabla 4.21) y tiene unos valores promedio para las diferentes turberas que varían entre -25.9 y -27.9 ‰. Esta similitud en los valores isotópicos sugiere una fuente común probablemente procariota, para ambas familias de compuestos. Los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los hopanoides están sistemáticamente enriquecidos en el isótopo pesado comparados con los triterpenoides de plantas superiores, que oscilan entre -30.7 y -32.3 ‰ en promedio. Los bauerenoides tienen los valores más bajos y los lupanoides los más altos de entre los triterpenoides de plantas superiores y no se observan diferencias significativas entre los acetatos y cetonas de la misma familia, aunque rara vez se cuenta con el dato de ambos compuestos en la misma muestra.

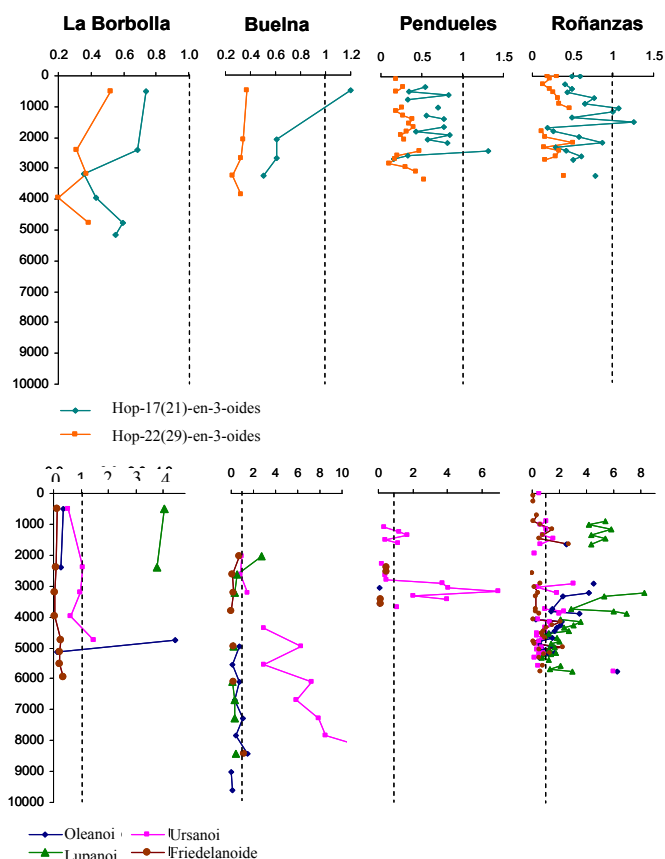


Fig. 4.56: Variación de la relación acetato/cetona para triterpenoides de origen bacteriano y de plantas superiores, donde ursano se refiere al par de α -amirinona, oleanano al de β -amirinona y lupano a la serie -20(29)- en los perfiles de La Borbolla, Buelna, Pendueles de Roñanzas.

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

Tabla 4.21: Relación isotópica de los triterpenoides más abundantes en el perfil de Pendueles (PE), La Borbolla (B) y Buelna (BU). El código indica la profundidad de la muestra. Las muestras para análisis isotópico fueron seleccionadas considerando la abundancia de los compuestos analizados en las fracciones polares y aromáticas.

	PE 25	PE 53	PE 77	PE 105	PE 121	B 216	B 228	BU 120	BU 132	BU 160	BU 160
Lupan-3-ona			-29.8	-29.6							-30.6
Friedelina				-30.9				-31.9			
Isómero del acetato de bauerenol					-31.5				-32.5		
Acetato de bauerenol					-32.2	-33.1			-32.6	-33.3	
Bauerenona							-31.4				
Acetato de α -Amirina					-30.8						
Simiarenona						-32.2					
Acetato de hop-17(21)-en-3 β -ol											
$\alpha\beta$ C ₂₇ Hopano		-28.1	-27.9				-28.0	-27.6	-26.3		
$\alpha\beta$ C ₃₁ Hopano	-25.8	-27.9	-28.4	-26.3		-27.2	-27.4	-28.3			
Trisnorhopan-21-ona							-27.1				
Hop-22(29)-en-3-ona		-26.4	-26.2	-27.7				-27.4			
Hop-22(29)-eno	-26.1										

4.3.2.6 Conclusiones

Las turberas asturianas contienen una elevada concentración de *n*-alcan-2-onas con preferencia impar que se caracterizan por tener valores de $\delta^{13}\text{C}$ enriquecidos comparados con los de los *n*-alcanos, típicos de plantas C3. Para estos compuestos se propone una fuente procariota no identificada.

En las turberas con mayor relación $\Sigma n\text{-C}_n/\Sigma \text{K}_n$ la fuente de las metil-cetonas puede ser mixta (oxidación de *n*-alcanos/origen procariota) y de hecho la diferencia entre los valores isotópicos de *n*-alcanos y metil-cetonas disminuye al aumentar la relación $\Sigma n\text{-C}_n/\Sigma \text{K}_n$.

En las turberas en las que se observa una menor contribución de la comunidad procariota, que se postula como responsable de la presencia de las metil-cetonas, la nonadecan-2-ona (K_{19}) tiene valores $\delta^{13}\text{C}$ enriquecidos comparados con las cetonas de cadena más larga, indicando que este compuesto puede ser marcador de estos organismos. De hecho K_{19} es muy abundante en las turberas que tienen relaciones $\Sigma n\text{-C}_n/\Sigma \text{K}_n$ muy bajas.

Los niveles enriquecidos en metil-cetonas se asocian a niveles enriquecidos en *n*-C₂₅ en la turbera en la que la fuente procariota está más clara y a niveles enriquecidos en *n*-C₃₁ en las demás, sugiriendo que el ambiente

adecuado para la proliferación de *Sphagnum* ricos en $n\text{-C}_{25}$, aquellos con afinidad por hábitats menos húmedos, son los más adecuados para la proliferación de los microorganismos productores de las metil-cetonas.

Se ha detectado una elevada concentración de acetatos en las turberas asturianas que amplía los tipos de sedimentos en los que éstos son frecuentes que estaban restringidos a ambientes de estuarios (Oyo-Ita et al., 2010) y de praderas (van Bergen et al., 1997; Trendel et al., 2010; Lavrieux et al., 2011).

En las turberas estudiadas se ha comprobado que la distribución de cetonas y acetatos de la misma familia en los perfiles es similar, aumentando y disminuyendo ambos tipos de compuestos en los mismos niveles. El predominio de uno o de otra irá ligado al exceso de ácido acético en el medio y a la relativa estabilidad de ambos compuestos.

La función oxigenada en la posición C-3 de los triterpenoides parece favorecer la formación de acetatos ya que todos los acetatos encontrados tienen el grupo acetil en posición C3. Se han detectado tanto acetatos de triterpenoides de una fuente procariota como de plantas superiores, lo que parece indicar que la formación de acetatos de triterpenoides se debe a las condiciones específicas del medio, rico en ácido acético.

El enriquecimiento de ácido acético en la turbera puede producirse por la inhibición de la metanogénesis acetoclástica y el favorecimiento de la metanogénesis hidrogenotrófica. Esta última se ha descrito como dominante en turberas de *Sphagnum* a elevadas latitudes y en las capas más profundas de las turberas. En las turberas asturianas la presencia de acetatos se produce a lo largo de todo el perfil, si bien los acetatos predominan sobre las cetonas a cierta profundidad o en determinados niveles, en los que se hayan podido producir condiciones particularmente favorables. Si bien cualquier triterpenoide con función C3 oxigenada puede formar acetatos en los ambientes de las turberas asturianas, los más favorecidos son los lupanoides y ursanoides.

Se requiere una fuente específica para el acetato de bauerenol que podrían ser plantas de la familia Asteraceae, ya que otros compuestos con la misma estructura que pudieran ser sus precursores no están presentes en las turberas.

La elevada concentración de acetatos en las turberas asturianas, a la vez que la elevada concentración de metil-cetonas, en particular de nonadecan-2-ona, podría apuntar hacia una comunidad de metanógenos como

4.3 Asociaciones de biomarcadores específicos de las turberas asturianas

generadores de las metil-cetonas. Esta suposición es por el momento meramente especulativa, aunque están en curso trabajos de microbiología en colaboración con la Universidad de Oporto que permitirán confirmar o desmentir esta hipótesis.

4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleoambientales

En este apartado se integran los resultados de las diferentes turberas asturianas estudiadas tanto a nivel de geoquímica orgánica como a nivel ambiental y se comparan con otros estudios paleoambientales. Estos resultados están recogidos en el artículo de López-Días et al. (2013b).

Como ya se ha mencionado, el clima en esta región es de tipo Atlántico, con inviernos templados y húmedos y sequías ocasionales en el verano. Los perfiles de las turberas de la zona central (Las Dueñas y Huelga de Bayas), son relativamente superficiales (30-60 cm) y tienen alto contenido en materia mineral (> 50 %), pudiéndose hablar de acumulación de turba sólo en los centímetros superiores del perfil. Las turberas de la zona oriental tienen profundidades que oscilan entre 56 cm (La Borbolla) y 254 cm (Roñanzas) y presentan cierta variedad de tipologías. Así puede hablarse de turberas confinadas con un límite lateral bien definido y con forma ligeramente abombada en la parte central en el caso de Roñanzas (254 cm) y La Borbolla (56 cm). La primera presenta un depósito de crecimiento moderadamente lento y sostenido en el tiempo, mientras que la segunda representa un perfil muy condensado. Las turberas de Pendueles y Buelna se desarrollaron sobre una ladera ligeramente inclinada, con mayor inclinación en el caso de Pendueles. Estas turberas no presentan límites bien definidos y encajarían en la definición de turberas de cobertor.

4.4.1 Intervalos de edad registrados en los perfiles

Aunque ya se ha hablado con detenimiento de las edades de las diferentes turberas en sus correspondientes apartados, la Fig. 4.57 muestra los modelos edad-profundidad de las diferentes turberas y sus correspondientes ajustes. De

la figura se excluye Las Dueñas ya que la existencia de retrabajamiento impide el establecimiento de un modelo edad-profundidad fiable (apartado 4.1.2) Las turberas que representan en sus perfiles un mayor intervalo de tiempo son las de Buelna y La Borbolla, en las que se está acumulando sedimento desde hace casi 10000 años cal. AP. En ambos casos los perfiles son poco profundos (La Borbolla 56 cm y Buelna 87 cm), resultando en tasas de crecimiento muy bajas, que generan un registro muy condensado. Estos registros tienen poca resolución para estudios paleoambientales y pueden producirse porque no se den condiciones adecuadas para el desarrollo de la vegetación, o porque el terreno no facilite la acumulación de turba. En este último caso, la mayoría de la turba que se desarrolla termina alterándose, preservándose solo una pequeña parte.

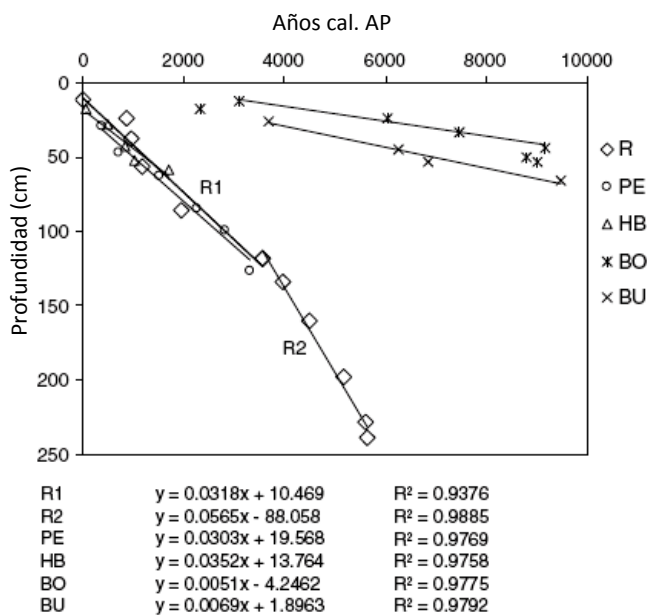


Fig. 4.57: Modelo edad-profundidad para las diferentes turberas asturianas. Las ecuaciones de las regresiones lineales y los coeficientes de regresión (R^2) se muestran en la parte inferior.

Una situación bien diferente se observa en Roñanzas, donde el registro empieza hace unos 6000 años cal. AP en la zona del sondeo (otros trabajos han encontrado sedimento en la base de hasta 8000 años cal. AP; Ortíz et al., 2010). La tasa de crecimiento de la turbera de Roñanzas en su etapa de desarrollo inicial es aproximadamente un orden de magnitud mayor (0.56 mm/año) que la

4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleoambientales

observada en Buena y La Borbolla (Fig.4.q.1). Además, como se mencionó en el apartado 4.2.3, hace unos 3400 años cal. AP se produce la ralentización en la velocidad de crecimiento, que se aproxima a 0.32 mm/año. Esta tasa es similar a las observadas en las turberas de Pendueles (0.30 mm/año) y Huelga de Bayas (0.35 mm/año) en intervalos de tiempo similares.

4.4.2. Variación de los parámetros geoquímicos de la turba

Pese a la edad máxima que se registra en los perfiles, la acumulación de turba en sentido estricto (contenidos en materia orgánica superior al 50 %) no se produce desde el principio y, en todos los perfiles, hay un intervalo inicial de limolita con escaso contenido en materia orgánica. En la Fig. 4.58 se muestran los contenidos en cenizas de los diferentes perfiles representados frente a la edad, junto con otros parámetros geoquímicos. En ellos se muestra que la acumulación de turba se inicia hace aproximadamente 8400 años cal. AP en Buelna y 7000 años cal. AP en La Borbolla. En ambas localidades el crecimiento se detiene entre 2000-2800 años cal. AP. En Roñanzas la acumulación de la turba ombrotrofica se inicia hace unos 5500 años cal. AP, edad que coincide con la aportada por Ortíz et al. (2010), pese a que la edad de la base de su perfil era más antigua que la del estudiado en este trabajo. En el caso de la turbera de Pendueles la acumulación de turba se inicia hace unos 2800 años cal. AP y la de Huelga de Bayas (no mostrada en la Fig. 4.58) hace unos 1000 años cal. AP. En general, las turberas desarrolladas en la rasa más elevada, inician la formación de turba a edades más tempranas que las situadas a menor altitud, excepto en el caso de Buelna, que cuenta con la turba más antigua en una superficie situada a tan solo 134 msnm.

En cuanto a la variación de la materia mineral en los perfiles, en Huelga de Bayas se produce un descenso brusco del contenido en material mineral entre los 1000 y 1300 años cal. AP, alcanzándose valores de 40-60 % en cenizas que se mantienen en el resto del perfil (no mostrado en la Fig. 4.58). En Buelna, el intervalo de descenso brusco de materia mineral se sitúa a 9600-8400 años cal. AP (Fig. 4.q.2). El tramo más reciente tiene contenidos en cenizas más bajos (~15 %). En La Borbolla el descenso rápido de materia mineral se produce en el intervalo 9000-5500 años cal. AP y, a partir de ese momento se instalan

condiciones de crecimiento de turba ombrotrófica con contenidos en material mineral inferiores al 10 %, que se mantienen hasta la actualidad. Una situación similar se observa en Roñanzas donde a partir de los 5500 años cal. AP imperan las condiciones ombrotróficas con contenidos en materia mineral alrededor del 3 %, que se elevan hasta el 10 % en zonas muy puntuales. En Pendueles la instalación de la turbera se produce entre 3400 y 2400 años cal. AP y en los siguientes 2000 años el contenido en materia mineral varía entre el 20 y el 50 %, finalmente desciende de forma considerable en los últimos 450 años hasta valores en cenizas en torno al 11 %, próximos a los de la parte más superficial de las turberas de Buena y La Borbolla.

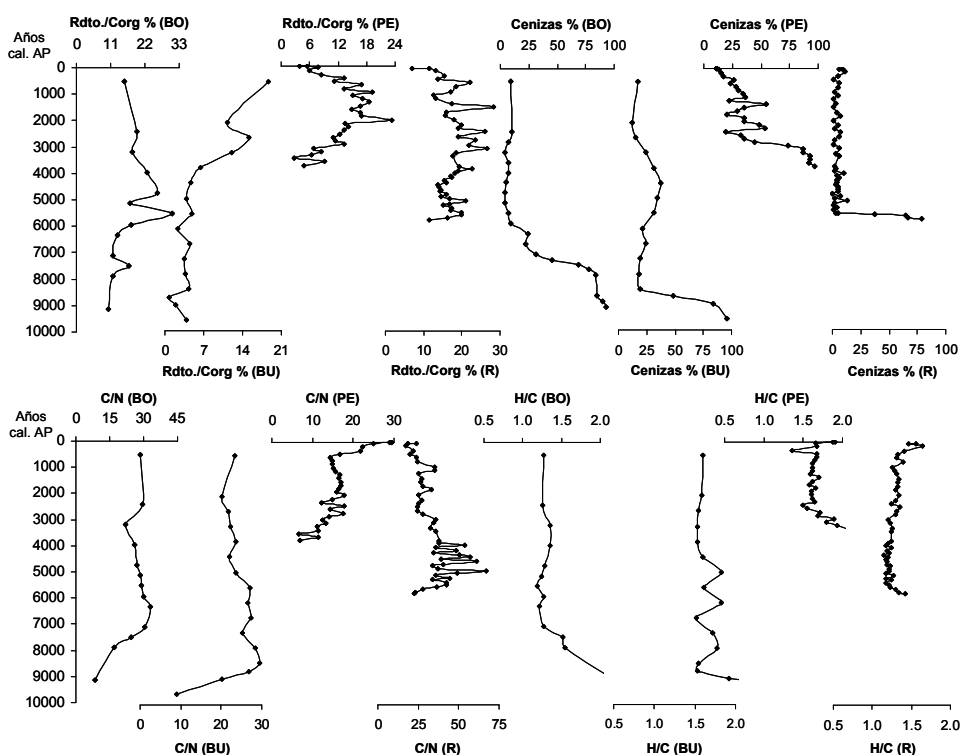


Fig. 4.58 Contenido en cenizas, rendimiento de extracción (Rdto.) y algunas relaciones basadas en el análisis elemental para las diferentes turberas.

La relación C/N aumenta en todos los perfiles durante el periodo de establecimiento de las condiciones de la turbera y varía en intervalos estrechos después. En Buena y La Borbolla C/N tiene valores alrededor de 30, con una tendencia ligera a decrecer hacia la superficie. En Roñanzas, la relación C/N

4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleoambientales

muestra dos modelos de variación. En el intervalo inferior (hasta 3000 años cal. AP) la relación C/N es generalmente alta y variable, y en el intervalo superior, los valores de C/N varían alrededor de 25 y sólo decrecen en la parte más superficial. Esta variación se debe a los valores del contenido en N, ya que el contenido en C permanece constante a lo largo de la mayor parte del perfil. El contenido medio de N en la parte superior es de 2.1%, mientras en la parte inferior es de 1.4%. Esta diferencia se atribuyó en el apartado 4.2.3 a un cambio en la vegetación, ya que los *Sphagnum* son capaces de fijar N de la atmósfera (Rydin and Clymo, 1989), mientras las plantas superiores sólo lo toman del subsuelo (Malmer et al., 2003). El cambio en la relación C/N coincide con el cambio en la tasa de crecimiento de la turbera de Roñanzas (Fig. 4.58). En Pendueles, la relación C/N es más baja (15) y sólo en la parte superior alcanza valores más elevados (25-30), similares a los observados en las otras turberas. Esto se debe principalmente a una disminución del contenido en N que varía desde valores medios de 2.3 % en la parte inferior hasta 1.5 % en la parte superior del perfil. Los valores de la relación C/N de las turberas estudiadas son consistentes con un origen ombrotáfico, al menos en algunos tramos de los perfiles, de acuerdo con Martínez Cortizas et al. (2009), que menciona valores de C/N de 28 ± 5 en turberas ombrotáficas de Galicia. Las turberas minerotáficas gallegas tienen generalmente valores más bajos de la relación C/N ($C/N = 18 \pm 5$ según Martínez Cortizas et al., 2009).

La relación atómica H/C se mantiene estable en todos los perfiles aunque pueden observarse algunas diferencias entre ellos (Fig. 4.58). En general H/C tiende a decrecer cuando aumenta C/N (Fig. 4.59) excepto para algunos valores que escapan de la tendencia (Pendueles y Buelna). En general la disminución de H/C se produce por un aumento de la humidificación o por un cambio del tipo de vegetación hacia plantas leñosas con un elevado contenido en lignina y por tanto en carbono más refractario. En Roñanzas (apartado 4.2.3) se observaron elevadas relaciones H/C y menores relaciones C/N en zonas consideradas enriquecidas en *Sphagnum*, mientras que lo contrario ocurría en la parte baja del perfil enriquecido en plantas superiores, según deriva de la concentración de triterpenoides. En la tendencia dibujada por la turbera de Roñanzas encaja bien la de La Borbolla y la mayoría de la de Pendueles, situada en la zona con mayores relaciones atómicas H/C y moderadas a bajas relaciones C/N. De esta

tendencia escapan algunas muestras de Pendueles, las más recientes del perfil, con elevadas relaciones C/N y bajos rendimientos de extracción. La mayoría de las muestras de Buelna mostraron relaciones atómicas H/C mayores que las deducidas de la tendencia. Estas muestras corresponden con la parte intermedia del perfil con moderado contenido en materia mineral y bajos rendimientos de extracción (Fig. 4.58). Las dos turberas de cobertor (Buelna y Pendueles) son las que se desvían más de esta tendencia.

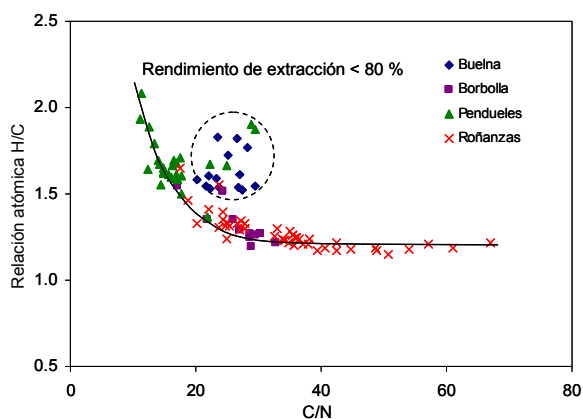


Fig. 4.59: Variación de la relación atómica H/C vs. C/N para los distintos perfiles. Las muestras que no siguen la tendencia se corresponden con rendimientos de extracción por debajo de 80 % en los perfiles de Pendueles y Buelna.

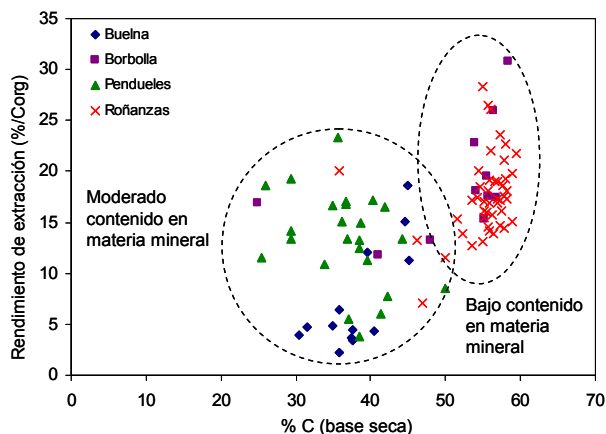


Fig. 4.60: Rendimientos de extracción vs. contenido en C en los perfiles de las turberas que muestra la división de las muestras en dos grupos que corresponden a bajos y moderados contenidos en materia mineral.

4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleoambientales

Los rendimientos de extracción (expresados en porcentaje del carbono orgánico) pueden ser utilizados también para establecer diferencias entre los aportes de materia orgánica (Fig. 4.60). La mayoría de las muestras de Roñanzas y La Borbolla se representan juntas en una región con alto contenido en C y con rendimientos de extracción de moderados a altos, mientras que las muestras de Buelna, Pendueles y la parte baja de los perfiles de Roñanzas y La Borbolla están en el área de contenido moderado en C y rendimientos de extracción de bajos a moderados. Los mayores rendimientos de extracción se obtienen en la parte de los perfiles correspondiente al tránsito Holoceno Medio-Holoceno Tardío.

4.4.3 Distribución de biomarcadores en las turberas asturianas

Los perfiles cromatográficos muestran los compuestos típicos que aparecen en las turberas asturianas y que ya se han mencionado repetidamente en este trabajo (Fig. 4.61). Sin embargo, la representación en una sola figura permite una comparación más fácil. En ella se observa el predominio de los *n*-alcanos de medio y alto peso molecular y las *n*-alcan-2-onas con una marcada preferencia impar. También se sitúan en los cromatogramas los hopanoides, esteroides y triterpenoides derivados de plantas superiores con esqueleto de oleanano, ursano, friedelano y lupano con diferentes funcionalidades. Los derivados con función alcohol se detectan en la parte superior del perfil de Roñanzas, Pendueles y Huelga de Bayas, mientras que las cetonas y acetatos predominan en el resto de los perfiles (Fig. 4.61).

Lípidos lineales

En los apartados 4.1.1, 4.1.2, 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3 se analizaron los resultados derivados de los cocientes con significado paleoambiental que permiten estimar las contribuciones de diversos tipos de plantas a la turbera. En esta ocasión estos mismos parámetros ($n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$, Paq, $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ y $n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{31}$) se muestran en la Fig. 4.61 frente a la edad, lo que permite una comparación directa de los perfiles.

También se representa la relación $K_{19}/(K_{25}+K_{27}+K_{29})$ que mide la relación de cetonas de medio peso molecular, características de las turberas asturianas, frente a las cetonas de elevado peso molecular.

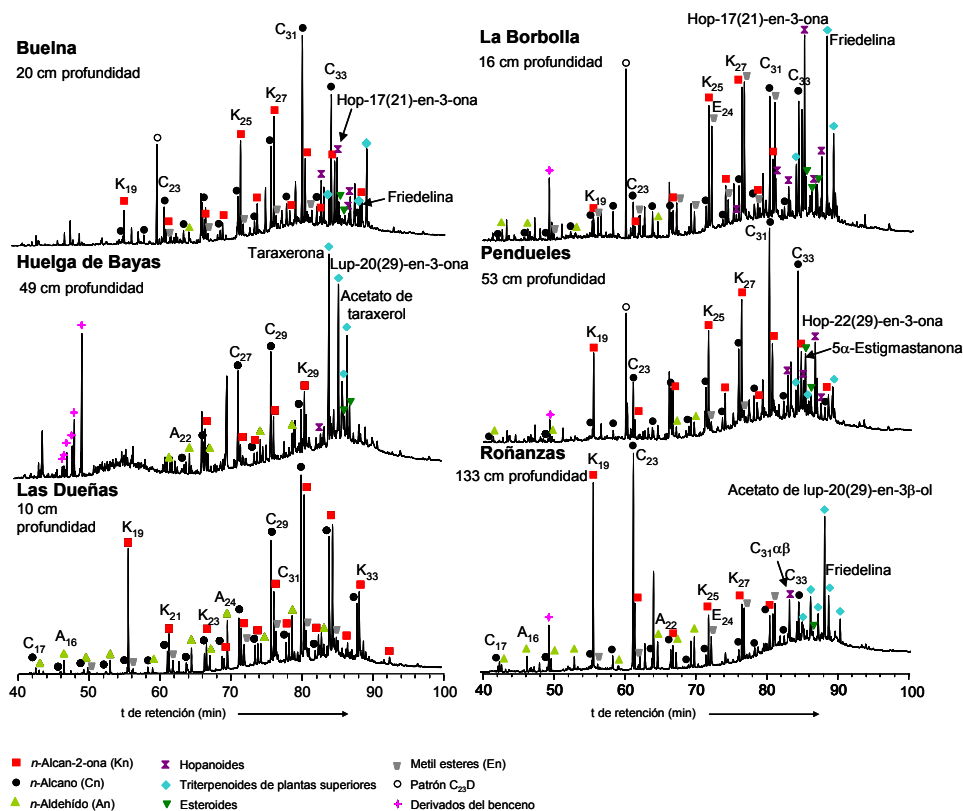


Fig. 4.61: Cromatogramas (TIC) de los extractos de muestras representativas de los diferentes perfiles de las turberas asturianas.

La Fig. 4.61 muestra indicadores que marcan un primer periodo húmedo anterior a los 8000 años cal. AP en Buelna, que aparece más marcado en la relación $n-C_{23}/n-C_{25}$, mientras que tanto $n-C_{23}/n-C_{29}$ como Paq presentan una discontinuidad intermedia que marcaría un periodo seco a 9000-8500 años cal. AP. La existencia de este periodo es incierta ya que es anterior a la acumulación de cantidad significativa de materia orgánica en la turbera y por tanto corresponde a muestras con menos de 5 % de materia orgánica.

A 5500 años cal. AP la turbera de Buelna registra mayores valores de Paq, que se corresponden con relaciones $n-C_{23}/n-C_{29}$ moderadamente elevadas y bajas relaciones $n-C_{23}/n-C_{25}$, mientras que para el mismo periodo en La Borbolla se detectan dos intervalos húmedos, uno a 6500-7500 años cal. AP y otro a 4500-6000 años cal. AP. El primer periodo es previo a las instalación de las condiciones ombrotóricas y aparece reflejado en la relación $n-C_{23}/n-C_{25}$, que reflejaría la presencia de diferentes tipos de *Sphagnum*. De hecho para ese periodo se registran elevados valores de $n-C_{27}/n-C_{31}$ que indicaría aumento de plantas leñosas frente a herbáceas. El segundo periodo (4500-600 años cal. AP) se refleja en todos los indicadores de humedad. En este mismo periodo Roñanzas registra dos periodos húmedos con máximos a 4800 y 5500 cal. AP, que queda reflejado en todos los indicadores de humedad ($n-C_{23}/n-C_{29}$, $n-C_{23}/n-C_{25}$ y Paq)

El periodo húmedo más marcado en Roñanzas corresponde a 3500-4000 años cal. AP, un periodo que tanto para Buelna como para La Borbolla presentan bajos todos los indicadores de humedad. En Pendueles el primer periodo húmedo que se detecta va de 2000-3300 años cal. AP, y se corresponde con la etapa de caída brusca del contenido en materia mineral y elevados valores en las relaciones que estiman contribuciones relativas de plantas leñosas/herbáceas. Todos los indicadores de humedad, marcan esta diferencia, aunque Paq parece dibujarlo mejor. Este mismo periodo aparece reflejado en la turbera de Roñanzas con moderadamente altos valores para todos los indicadores de humedad.

El siguiente periodo húmedo registrado en Roñanzas se corresponde con el intervalo 350-1800 años cal. AP. Esta amplitud en el intervalo la marca la relación Paq, mientras que tanto $n-C_{23}/n-C_{29}$ como $n-C_{23}/n-C_{25}$ indicarían un intervalo más estrecho con máximo a 700 años cal. AP. Salvo pequeñas oscilaciones puntuales este intervalo no aparece reflejado en Pendueles, y solo el periodo correspondiente al máximo de humedad aparece reflejado en Huelga de Bayas. Todos los indicadores de humedad tienen valores elevados en el tramo más superficial de Pendueles, lo que parece reflejar no solo la existencia de un periodo húmedo, si no también un cambio en la vegetación hacia una cubierta vegetal dominada por musgos.

4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleoambientales

La Tabla 4.22 muestra valores medios para los parámetros basados en *n*-alcanos y metil-cetonas en los perfiles estudiados que permiten una comparación de aspectos generales de los mismos. Por ejemplo, las relaciones $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$ y $n\text{-C}_{25}/n\text{-C}_{29}$ marcan ambas la contribución de *Sphagnum* frente a plantas vasculares, la primera aquellos *Sphagnum* con preferencia por hábitats más húmedos y la segunda *Sphagnum* con preferencia por hábitats menos húmedos. Ambos parámetros son los más altos en Roñanzas, seguidos de Pendueles y La Borbolla. Además, las diferencias entre ambos parámetros son muy acusadas en el caso de Roñanzas y Pendueles, turberas con periodos húmedos bien marcados, mientras que son menores en los demás perfiles. De acuerdo con esto, son también Roñanzas y Pendueles los perfiles con más elevada relación $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$. Las diferencias son menores entre unos perfiles y otros en el caso de la relación Paq, que sigue un orden decreciente Roñanzas > Pendueles > Huelga de Bayas.

Las relaciones que estiman la contribución relativa de plantas leñosas frente a herbáceas ($n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{31}$ y $n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{31}$) son las más elevadas en Huelga de Bayas. Sin embargo las diferencias entre las otras turberas son poco significativas, ya que en algunas de ellas, como Roñanzas y Pendueles hay diferencias muy significativas en estos parámetros entre la parte inferior (altos valores) y superior (bajos valores) de los perfiles.

En general $\sum n\text{-C}_n/\sum n\text{-K}_n$ que mide la contribución de *n*-alcanos frente a metil-cetonas es bastante baja en todos los perfiles indicando que las metil-cetonas son picos prominentes en todos los perfiles. Predominio de *n*-alcanos frente a cetonas se observa en Huelga de Bayas y Pendueles, mientras que en La Borbolla, Buena y Las Dueñas las proporciones de ambas clases de compuestos son similares y en Roñanzas las cetonas predominan claramente sobre *n*-alcanos. Una conclusión similar se extrae de los valores de la relación ($n\text{-C}_{29}/K_{29}$).

Tabla 4.22 Valores medios de algunos parámetros geoquímicos en los perfiles estudiados (C_n = *n*-alcano y K_n = metil-cetona).

Parámetro	Las Dueñas	Pendueles	Huelga de Bayas	Roñanzas	La Borbolla	Buelna
$\Sigma n-C_n/\Sigma n-K_n$	1.11	1.38	1.67	0.61	1.03	1.18
$n-C_{23}/n-C_{29}$	0.18	1.17	0.16	5.26	0.61	0.38
$n-C_{25}/n-C_{29}$	0.15	0.52	0.25	0.74	0.51	0.46
$n-C_{23}/n-C_{31}$	0.12	0.63	0.18	2.44	0.28	0.13
$n-C_{23}/n-C_{25}$	1.16	2.23	0.63	5.68	1.23	0.73
Paq	0.20	0.32	0.08	0.40	0.26	0.18
$n-C_{27}/n-C_{31}$	0.39	0.31	1.06	0.41	0.65	0.51
$n-C_{29}/n-C_{31}$	0.66	0.48	1.37	0.44	0.50	0.39
$n-C_{29}/K_{29}$	0.99	1.84	2.72	0.63	1.01	0.97
^a K_{19}/K_{29}	0.61	1.99	1.76	5.67	1.46	0.36
^a K_{19}/K_{27}	1.27	0.44	1.40	3.51	0.97	0.25
K_{27}/K_{29}	0.48	1.31	1.19	1.87	1.59	1.48
$K_{19}/(K_{25} + K_{27} + K_{29})$	0.33	0.46	0.53	0.72	0.39	0.17
Edad de la base (años cal. AP)	11,400	4024	2204	5650	9151	9483
Profundidad (cm)	49	142	60	252	56	87

^a K_{23} en vez de K_{19} en Huelga de Bayas

La importancia relativa de concentraciones de las cetonas de medio peso molecular frente a las de alto se refleja en los valores de los cocientes K_{19}/K_{29} , K_{19}/K_{27} y $K_{19}/(K_{25}+K_{27}+K_{29})$. Estos valores son relativamente altos en la mayoría de las turberas, excepto en Buelna, y son particularmente altos en el caso de Roñanzas. La Fig.4.61 muestra que los perfiles tienden a enriquecerse en cetonas de medio peso molecular hacia la base, aunque hay oscilaciones muy importantes, sobre todo en el caso de Roñanzas y Huelgas de Bayas, cuyos máximos parecen corresponder a periodos húmedos según se deduce de las relaciones de *n*-alcanos.

Triterpenoides derivados de plantas superiores

Como ya se ha mencionado, los triterpenoides derivados de plantas superiores en estas turberas tienen principalmente esqueleto de lupano, ursano, friedelano y oleanano y están generalmente funcionalizados con función de cetona y acetato en posición C-3. Los derivados más lábiles, los alcoholes, están

4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleoambientales

presentes sólo en la parte superior de los perfiles de Pendueles, Roñanzas y Huelga de Bayas, que son las turberas con tasa de crecimiento más elevada. Las cetonas con estructura de oleanoide (β -amirinona), ursanoide (α -amirinona) y lupanoide (lupan-3-ona) se han seleccionado para mostrar la abundancia relativa de estos compuestos a lo largo de los diferentes perfiles (Fig. 4.62). Los derivados de lupano predominan sobre los de oleanano y ursano en las turberas asturianas. Además los oleanoides predominan sobre los ursanoides, una característica que diferencia las turberas asturianas de las de latitudes más altas (Arboleya, 2011; López-Días, 2010; López-Días et al., 2010a,b; Pancost et al., 2002). La distribución de los triterpenoides con esqueleto oleanano, ursano y lupano en los perfiles sigue una evolución similar y son especialmente abundantes en la parte inferior del perfil de Roñanzas coincidiendo con elevadas relaciones $n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{31}$ y en distintos intervalos del de Pendueles, en este último perfil, no siempre se asocian a elevados valores de $n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{31}$. En el perfil de Buelna los tramos de concentración de triterpenoides derivados de plantas superiores se distribuyen a lo largo del perfil, mientras que en La Borbolla están concentrados principalmente en una muestra que marca una discontinuidad en el crecimiento de la turbera y puede no ser representativa. Los intervalos de abundancia de estos compuestos en los perfiles de La Borbolla y Buelna no son fáciles de identificar debido a su baja resolución.

Triterpenoides de origen bacteriano

Se han elegido para comparar la evolución de los hopanoides en los diferentes perfiles el $\text{C}_{31}\alpha\beta$ como representante de los hopanos regulares, que es muy abundante en las trazas m/z 191 y hop-17(21)-en-3-ona como representante de los hopanos funcionarizados en posición C3, también bastante abundante en los perfiles (Fig.4.62). Los hopanoides registran elevadas concentraciones en la parte superior de los perfiles (Fig.4.62). Este hecho está especialmente marcado en el perfil de Roñanzas, donde el predominio de estos compuestos en la mitad superior se contrarresta con el predominio de triterpenoides de plantas superiores en la mitad inferior (Fig.4.62). Sin embargo la distribución de hopanos regulares y hopanos funcionarizados en posición C3 no es exactamente la misma. Algo similar ocurre en Pendueles donde los hopanos funcionarizados en C3 tienen una distribución más amplia que los hopanos regulares en el perfil,

y sólo en algunos tramos los máximos de concentración de los hopanoides coinciden con los de los triterpenoides de plantas superiores.

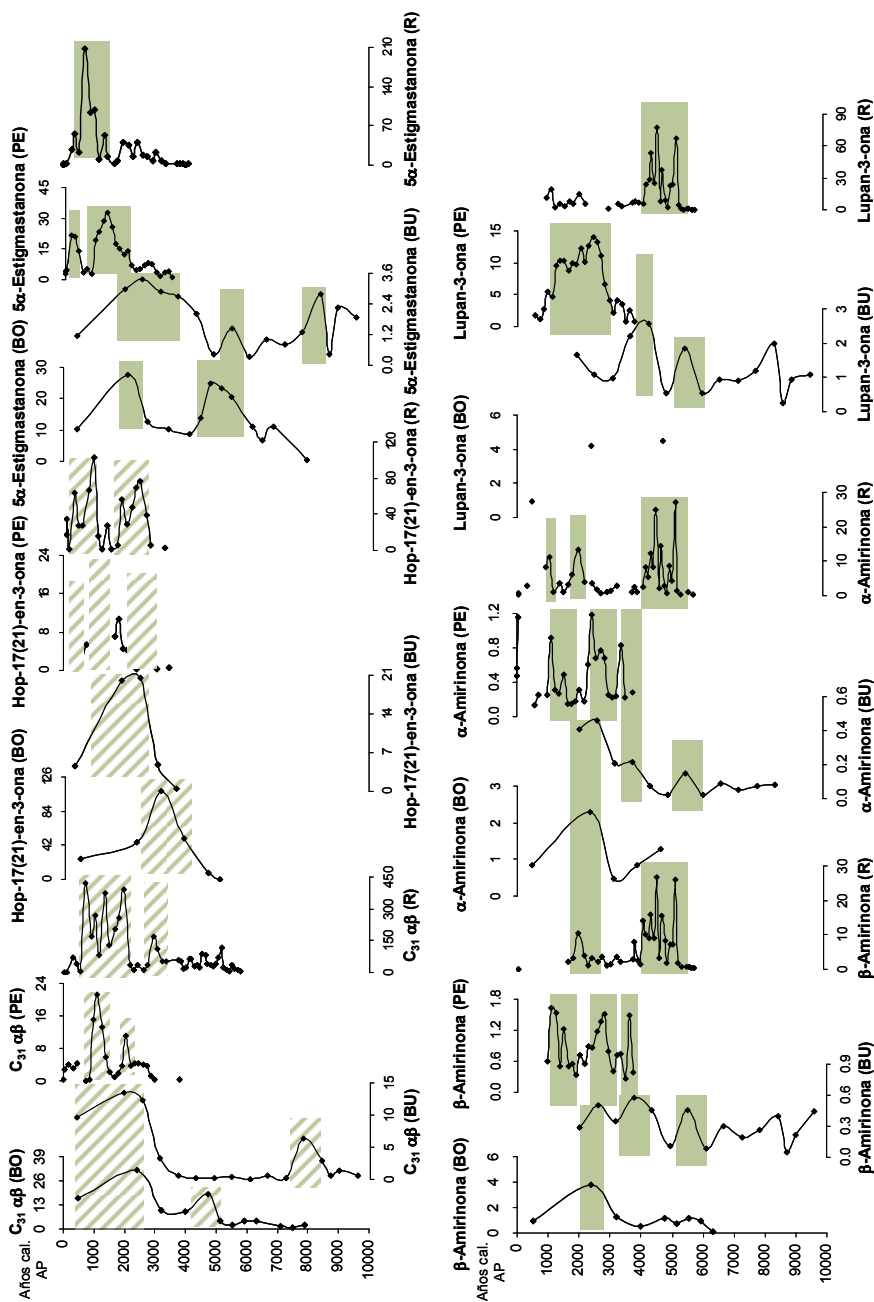


Fig. 4.62 Variación de la concentración ($\mu\text{g/g C}$) de los triterpenoides de plantas superiores (β -amiririna, α -amiririna, lupan-3-ona), hopanoides ($C_{31}\alpha\beta$ hopano y hop-17(21)-en-3-ona) y esteroides (5α -estigmastanona) representativos de cada familia de compuestos. Las bandas grises y las líneas indican zonas de elevada concentración de triterpenoides de plantas superiores y hopanoides

4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleoambientales

Esteroides

Los principales esteroides y estanoles son 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (β -sitosterol), 24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol (estigmasterol), 24-metilcolest-5-en-3 β -ol (Campesterol), 24-etilcolest-3 β -ol (estigmastanol) y 24-metilcolest-3 β -ol (Campestanol), siendo el más abundante el β -sitosterol, un compuesto particularmente abundante en Ericaceae (Pancost et al., 2002). Dentro de las cetonas, las más abundantes son la 24-etilcolest-4-en-3-ona (estigmast-4-en-3-ona) y 24-5 α -etilcolest-3-ona (5 α -estigmastanona), con una contribución menor de 24-metilcolest-4-en-3-ona (Ergost-4-en-3-ona), 24-metilcolest-3-ona (Ergostanona) y 24-etilcolest-3,5-dien-7-ona. Estas cetonas se concentran en los mismos intervalos que la 5 α -estigmastanona que ha sido seleccionada para seguir la evolución de las concentraciones de los esteroides en los perfiles (Fig.4.62).

4.4.4 Evolución paleoclimática derivada de los biomarcadores

Los perfiles de este estudio registran diferentes periodos de humedad con diferentes resoluciones. El inicio de la acumulación de turba refleja el primer cambio hacia condiciones más húmedas y empieza hace 8400 años cal. AP en Buelna, 7000 en La Borbolla y 5500 en Roñanzas. Esto indica una tendencia al retraso en el inicio de la acumulación de turba con el aumento de altitud (Buelna < Borbolla < Roñanzas). En el caso de Pendueles, de altitud similar a Buelna se inicia más tarde (2800 años cal. AP) probablemente debido a la inclinación del terreno. También podría deberse al hecho de que en Pendueles estamos probablemente en un lateral de la turbera, ya que las zonas de mayor profundidad de turba fueron explotadas para su aprovechamiento como combustible (Menéndez Amor, 1950). El Holoceno medio es el primer periodo representado por estos perfiles (8200-4200 años cal. AP de acuerdo con Walker et al., 2012), porque periodos anteriores están asociados con la acumulación de sedimento sin preservación significativa de la materia orgánica. En él se distinguen dos periodos húmedos, uno entre 6000 y 8000 años cal. AP para Buelna, más corto para La Borbolla (6500-7500 años cal. AP) que está a una mayor altitud, y el otro entre 4500 y 5500 años cal. AP en ambas turberas. Este último periodo se corresponde con tres máximos en el perfil de Roñanzas que

cuenta con mayor resolución (5400, 4800 y 4300 años cal. AP) y que está bien documentado con otros estudios de la zona. En un estudio previo de la turbera de Roñanzas, este intervalo se extiende desde 5100 hasta 5800 años cal. AP (Ortiz et al., 2010), mientras que en la turbera elevada situada en una zona submontana a 647 msnm (La Molina), este periodo húmedo ocurre ligeramente más tarde entre 4200 y 5100 años cal. AP (Arbolea, 2011).

Roñanzas muestra un predominio de plantas vasculares entre 4000 y 5500 años cal. AP que concuerda con un enriquecimiento en *Pinus*, *Tilia* y *Salix* en la parte inferior del perfil (Mary et al., 1973). Este enriquecimiento en plantas vasculares ocurre a una edad más temprana (5000-6000 años cal. AP) en Buelna y está dentro de un intervalo más amplio (3500-7500 años cal. AP) con predominio de plantas leñosas vs. herbáceas (Fig. 4.61). Un intervalo con incremento en plantas leñosas se ha registrado también en el intervalo 5500-7500 años cal. AP en el perfil de La Borbolla (Fig. 4.61). Estos periodos coinciden con un aumento en el pollen arboreo en el Holoceno Medio en la turbera de Monte Areo (López-Merino et al., 2010), también situada en Asturias. Los resultados descritos encajarían con el modelo climático del Holoceno Medio en Europa que indica inviernos más cálidos y condiciones más secas para el norte de España (Brewer et al., 2007), de acuerdo con los datos registrados en diferentes secuencias polínicas (Moreno et al., 2011; Muñoz-Sobrinó et al., 2004; Santos et al., 2000).

Una marcada tendencia hacia valores más elevados en los parámetros que indican humedad en el perfil de Roñanzas se observa entre 3400 y 4000 años cal. AP (Fig. 4.61), indicando que el Holoceno Tardío (4200 años cal. AP) comienza con episodios húmedos. Este periodo coincide con el descenso de la tasa de crecimiento de esta turbera, de la relación C/N y de la concentración de triterpenoides derivados de plantas superiores, lo que sugiere un cambio de vegetación de más arbórea a más rica en *Sphagnum*, mejor adaptada a las condiciones más húmedas y frías descritas para el norte de España (Fábregas Valcarce et al., 2003; Magny et al., 2007). Este episodio no se registra en Buelna y La Borbolla que tienen tasas de crecimiento menores y coincide con el inicio de la turbera de Pendueles (Fig. 4.61). Las condiciones más húmedas del Holoceno Tardío se registran también en otras turberas de la zona, en Penido Vello (Martínez-Cortizas y Pérez Alberti, 1999), Roñanzas (Ortiz et al., 2010),

4.4 Integración de los datos de las turberas asturianas e implicaciones paleoambientales

La Molina (Arboleya, 2011; López-Merino, 2010) y el lago Enol (Moreno et al., 2011).

Entre 2200 y 3000 años cal. AP se ha detectado un periodo húmedo en los perfiles de todas las turberas (Fig. 4.61). Este episodio se menciona también en estudios palinológicos de los sedimentos del lago Enol entre 2200 y 2700 años cal. AP (López-Merino, 2010). Un periodo menos representado en las turberas estudiadas es un periodo húmedo y cálido entre 1700 y 2000 años cal. AP, que se registró en la turbera de Penido Vello entre 1500 y 2100 años cal. AP (Martínez-Cortizas y Pérez Alberti, 1999), en la de Roñanzas (Ortiz et al., 2010) y en la de La Molina (López-Merino et al., 2011), y que en el presente trabajo marca en Roñanzas el inicio de un periodo húmedo que se prolonga 1500 años.

Coincidiendo con el Periodo Cálido Medieval, se ha detectado un periodo más húmedo en Huelga de Bayas, Roñanzas y Pendueles, que fue identificado también en estudios paleoclimáticos anteriores en el norte de España (Desprat et al., 2003; Martínez-Cortizas and Pérez Alberti, 1999; Ortiz et al., 2010). La evolución de las turberas en el periodo reciente es difícil de interpretar, puesto que las turberas de Buelna y La Borbolla pararon su crecimiento hace unos 2000 años y tanto en ellas como en Pendueles los datos indican alta contribución de *Sphagnum* en la vegetación más reciente asociado a condiciones más húmedas. Roñanzas ha sufrido un corto periodo de drenaje que probablemente ha acelerado la destrucción de los centímetros superiores. El Holoceno Tardío de condiciones más húmedas se caracteriza en los perfiles de las turberas estudiadas por un alto contenido en biomarcadores bacterianos (Fig. 9).

4.4.5 Conclusiones

El estudio geoquímico de las turberas de las rasas costeras del norte de España muestra diferentes grados de resolución, tasas de acumulación, aporte de materia orgánica y grado de correlación entre los perfiles. La turbera con el mayor contenido en materia mineral (Huelga de Bayas) es menos apropiada para estudios paleoclimáticos debido a la influencia de los aportes de las corrientes de agua. El resto de las turberas, esencialmente ombrotórficas, en

buena parte de su evolución serían adecuadas para estudios paleoambientales, tanto las de cobertor (Buelna y Pendueles), como las turberas elevadas (Roñanzas y La Borbolla). Ambos tipos con diferencias significativas en la flora que las constituye, según deriva de los biomarcadores.

Los diferentes perfiles proporcionan información de la acumulación de turba durante el Holoceno e Asturias. Los últimos 4000 años cal. AP están caracterizados por tasas de crecimiento moderadas en tres perfiles, mientras que periodos anteriores están representados con diferente resolución dependiendo de la localización.

Los perfiles de las turberas registran periodos húmedos-secos de diferentes extensiones. El más relevante supone un cambio de vegetación de más arbórea antes de 4000 años cal. AP en el seco y cálido Holoceno Medio con periodos húmedos limitados, a otra dominada por *Sphagnum* y herbáceas típica de condiciones más frías y húmedas. El episodio húmedo entre 2200 y 3000 años cal. AP está ampliamente representado en los perfiles estudiados sin depender de la vegetación dominante ni de la resolución de los perfiles. Otros episodios seco-húmedo están representados sólo en perfiles específicos y pueden responder a variaciones locales.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Del estudio geoquímico de la materia orgánica de las turberas situadas en las rasas costeras de Asturias con fines paleoambientales se derivan las siguientes conclusiones.

- ✚ Las turberas estudiadas cubren los últimos 10000 años del periodo Holoceno con diferente grado de resolución. La turbera de Las Dueñas se considera inadecuada para estudios paleoambientales pese a que en la zona se ha estado acumulando sedimento durante los últimos 11000 años cal. AP debido a la existencia de retrabajamiento. El Holoceno medio está en general representado con bajo grado de resolución en las turberas de La Borbolla y Buelna y solo los últimos 2000 años aparecen bien representados en Roñanzas. El Holoceno tardío está representado con un buen grado de resolución en Roñanzas y Pendueles, y los últimos 2000 años en el perfil de Huelga de Bayas también. Las turberas de la zona central son menos adecuadas para estudios paleoclimáticos por tener aportes significativos de cursos de agua, que elevan significativamente su contenido en materia mineral. Las de la zona oriental, tanto turberas elevadas, como turberas de cobertor tienen periodos largos en los que se han alimentado fundamentalmente de agua de lluvia y por tanto son adecuadas para estudiar la evolución paleoambiental. De ellas, las más adecuadas son las que tienen unas tasas de crecimiento más elevadas (Roñanzas y Pendueles).
- ✚ Las tasas de crecimiento de las turberas estudiadas varían desde 0.05 mm/año para Buelna y La Borbolla hasta 0.7 mm/año para el Holoceno Medio en la turbera de Roñanzas. En el Holoceno Tardío la tasa de crecimiento alcanzada por las turberas con un perfil menos condensado es de 0.3 mm/año.
- ✚ Los perfiles de las turberas registran periodos húmedos-secos de diferente duración e intensidad. El más importante va acompañado de

CONCLUSIONES

un cambio en la vegetación (en torno a 4000 años cal. AP) con el que se pasa de un periodo con presencia significativa de plantas leñosas en un Holoceno Medio seco y cálido reflejado en sus triterpenoides característicos, a un periodo con abundancia de *Sphagnum* y plantas herbáceas de características más frías. El episodio húmedo entre 2200 y 3000 años cal. AP está ampliamente representado en los perfiles estudiados sin depender de la vegetación dominante, ni de la resolución de los perfiles. Otros episodios seco-húmedo están representados sólo en perfiles específicos y pueden responder a variaciones locales.

- ✚ Las turberas asturianas son relativamente ricas en metil-cetonas de medio a alto peso molecular con preferencia impar, que tienen unos valores isotópicos enriquecidos en un 3.5‰ comparados con los *n*-alcanos derivados de plantas superiores, por lo que se propone un origen procariota para los organismos de los que derivan. En las turberas en las que el dominio de los *n*-alcanos sobre las metil-cetonas es muy elevado, las diferencias isotópicas entre alcanos y cetonas son menores indicando un origen mixto para las metil-cetonas. En estos casos la nonadecan-2-ona tiene valores isotópicos enriquecidos comparados con los de las cetonas de mayor peso molecular, por lo que se puede asumir un mayor grado de especificidad para este compuesto como indicador de los organismos generadores de metil-cetonas. Las relaciones entre las concentraciones de *n*-alcanos y metil-cetonas indica que los organismos generadores de metil-cetonas comparten hábitat con organismos ricos en *n*-C₂₅, que son generalmente los *Sphagnum* con preferencia por habitats menos húmedos.
- ✚ La presencia significativa de acetatos de triterpenoides tanto de plantas superiores como de origen bacteriano para los que no está descrita una fuente específica sugiere que se forman en las turberas

debido a condiciones ambientales específicas. Estas condiciones serían la persistencia de ácido acético en el perfil indicando el dominio de la metanogénesis hidrogenotrófica que genera acetato como producto final. Los acetatos predominan sobre las cetonas generalmente en la parte inferior de los perfiles donde se pueden asumir unas condiciones más anoxicas que favorecerían la metanogénesis hidrogenotrófica.

- ✚ La presencia destacada de hopanoides con función oxigenada en posición C-3 se atribuye tentativamente a una fuente procariota en base a los datos proporcionados por los isótopos de ^{13}C , pese a que la ruta biosintética que implica al 2,3 oxido de escualeno es muy frecuente y característica de las plantas superiores.
- ✚ Otras peculiaridades de las turberas Asturianas indican el predominio de los derivados del oleanano sobre los del ursano, a diferencia de lo que se ha observado en turberas de mayores latitudes.
- ✚ La elevada concentración de metil-cetonas de origen procariota y la elevada concentración de acetatos en las turberas asturianas, permite especular que sea una comunidad de metanógenos hidrogenotróficos la que genere las metil-cetonas, comunidad que encontraría un habitat adecuado en las templadas y húmedas turberas del norte de España.

BIBLIOGRAFÍA

- Aaby, B., 1986. Palaeoecological studies of mires. En: Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology, Berglund, B.E. (Ed.). Wiley, Chichester, Inglaterra. 145-164.
- Abel-Schaad, D. y Lopez-Saez, J.A., 2013. Vegetation changes in relation to fire history and human activities at the Pena Negra mire (Bejar Range, Iberian Central Mountain System, Spain) during the past 4,000 years. *Vegetation History and Archaeobotany* 22, 199-214.
- Ageta H. e Arai Y., 1983. Fern constituents: pentacyclic triterpenoids isolated from *Polypodium niponicum* and *P. Formosanum*. *Phytochemistry* 22, 1801-1808.
- Albaigés, J., Algeba, J., Clavell, E., Grimalt, J., 1986. Petroleum geochemistry of the Tarragona Basin (Spanish Mediterranean off-shore). *Organic Geochemistry* 16, 441-450.
- Aller, J., Bastida, F., Cabal, J., Perez-Estaún, A., 1989. Geología del sector Cabo-Vidio-San Juan de la Arena-Tineo (Zona Asturoccidental-Leonesa, NO de España). *Trabajos de Geología* 18, 95-111.
- Arboleya, M., 2011. Biomarcadores moleculares como indicadores paleoclimáticos en turberas asturianas de ambiente submontano. Tesina. Universidad de Oviedo, España. 30 pp.
- Armanios, C., Alexander, R., Kogi, R.I., Skelton B.W., While, A.H., 1995. Occurrence of 28-nor-18 α -oleanane in the hydrous pyrolysate of a lignite. *Organic Geochemistry* 23, 21-27.
- ASTM D2974-07a, 2007. Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils. ASTM International, West Conshohocken.
- ASTM D5373-08, 2008. Standard Test for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke.
- Atlas de los hábitats españoles, 2005.

BIBLIOGRAFÍA

- Avsejs, L.A., Nott, C.J., Xie, S., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2002. 5-*n*-Alkylresorcinols as biomarkers of sedges in an ombrotrophic peat section. *Organic Geochemistry* 33, 861-867.
- Backéus, I., 1990. The cyclic regeneration in bogs-a hipótesis that became an established truth. *Striae* 31, 5-33.
- Baertschi, P., 1952. The fractionation of carbon isotopes in the uptake of carbon dioxide. *Helv. Chim. Acta* 35, 1030.
- Baker, E.A., 1982. The plant cuticle. Cutler, D.F., Alvin, K.L., Price, C.E. (Eds.). *Linnean Society Symposium No 10*, Academic Press, London, 139 pp.
- Barber, K.E., 1981. Peat Stratigraphy and Climate Change: a Palaeoecological Test of the Theory of Cyclic Peat Bog Regeneration. Balkema, A.A., Rotterdam, Países Bajos. 219 pp.
- Barber, K.E., Chambers, F.M., Maddy, D., 2003. Holocene palaeoclimates from peat stratigraphy: macrofossil proxy climate records from three oceanic raised bogs in England and Ireland. *Quaternary Science Reviews* 22, 521-539.
- Baric, G., Maričvč, M., Radić, J., 1988. Geochemical characterization of organic facies in the Dugi Otok Basin, The Adratic sea (Yugoslavia). *Organic Geochemistry* 13, 343-349.
- Baas, M., Pancost, R., van Geel, B., Sinninghe Dansté, J.S., 2000. A comparative study of lipids in *Sphagnum* species. *Organic Geochemistry* 31, 535-541.
- Bechtel, A., Reichenbacher, D., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Lüke, A., Püttmann, W., 2007. Relations of petrographical and geochemical parameters in the middle Miocene Lavanttal lignite (Austria). *International Journal of Coal Geology* 70, 325-349.
- Belet, J.M., 1993. Etude palynologique de la turbiere de La Mata (Monts Cantabriques; Nord-Ouest de l'Espagne). DEA géographie et aménagement, option milieux naturels. Université Toulouse Le Mirail.

- Belyea, L.R. y Warner, B.G., 1994. Dating of the near-surface layer of a peatland in northwestern Ontario, Canada. *Boreas* 23, 259-69.
- Van Bergen, P.F., Nott, C.J., Bull, I.D., Poulton, P.R., Evershed, R.P., 1998. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments – IV. Preliminary results from a study of the effect of soil pH on the organic matter decay. *Organic Geochemistry* 29, 1779-1795.
- Berner, R.A., 1985. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. *Philosophical transactions of the Royal Society of London* A315, 25-38.
- Bi, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C., Fu, J., 2005. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes. *Organic Geochemistry* 36, 1405-1417.
- Bianchi, G., 1995. Plant waxes. En: *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions*. Hamilton, R.J. (Ed.). The Oily Press, Dundee. 175–222 pp.
- Biester, H., Selimovic, D., Hemmerich, S., Petri, M., 2006. Release of halogens from peat bogs-the role of peat decomposition and dissolved organic matter (DOM). *Biogeosciences* 3, 53-64.
- Bindler, R., 2006. Mired in the past-looking to the future: Geochemistry of peat and the analysis of past environmental changes. *Global Planet Change* 53, 209-221.
- Bingham, E.M., McClymont, E.L., Väiliranta, M., Mauquoy, D., Roberts, Z., Chambers, F.M., Pancost, R.D., Evershed, R.P., 2010. Conservative composition of *n*-alkane biomarkers in *Sphagnum* species: Implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Organic Geochemistry* 41, 214-220.
- Björck, S., Walker, M.J.C., Cwynar L.C., Johnsen, S., Knudsen, K-L., Lowe, J.J., Wohlfarth, B., 1998. An event stratigraphy for the Last Termination in the North Atlantic region based on the Greenland ice-core record: a proposal by the INTIMATE group. *Journal of Quaternary Science* 13, 283-292.
- Blackford, J.J. y Chambers F.M., 1993. Determining the degree of decomposition in peat-based palaeoclimatic studies. *International Peat Journal* 5, 7-24.

BIBLIOGRAFÍA

- Blanco, C.G., Blanco, J., Bernard P., Guillén M.D., 1991. Capillary gas chromatography and combined gas chromatography-mass spectrometric study of the volatile fraction of a coal tar pitch using OV-1701 stationary phase. *Journal of Chromatography* 539, 157-167 pp.
- Blyth, A.J., Baker, A., Collins, M.J., Penkman, K.E.H., Gilmour, M.A., Moss, J.S., Genty, D., Drysdale, R.N., 2008. Molecular organic matter in speleothems and its potential as an environmental proxy. *Quaternary Science Reviews* 27, 905-921.
- Blyth, A., 1876. Essay on the immigration of the Norwegian flora during alternating rainy and dry periods. Cammermayer, Kristiana, Oslo. 89 pp.
- Bojesen-Koefoed, J.A., Dam, G., Nytoft, H.P., Pedersen, G.K., Petersen, H.I., 2001. Drowning of a nearshore peat-forming environment, Atane Formation (Cretaceous) at Asuk, West Greenland: sedimentology, organic petrography and geochemistry. *Organic Geochemistry* 32, 967-980.
- Bolton, C.T., Stoll, H.M., Mendez-Vicente, A., 2012. Vital effects in coccolith calcite: Cenozoic climate- $p\text{CO}_2$ drove the diversity of carbon acquisition strategies in coccolithophores?. *Paleoceanography* 27, PA4204 1-16.
- Bordovskiy, O.K., 1965. Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments. *Marine Geology* 3, 3-114.
- Borgmark, A., 2005. Holocene climate variability and periodicities in south-central Sweden, as interpreted from peat humification analysis. *Holocene* 15, 387-395.
- Borrego, A.G., Blanco, C.G., Püttmann, W., 1997. Geochemical significance of the aromatic distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales. *Organic Geochemistry* 26, 219-228.
- Brader, A.V., van Winden, J.F., Bohncke, S.J.P., Beets, C.J., Reichart, G.J., de Leeuw, J.W., 2010. Fractionation of hydrogen, oxygen and carbon isotopes in *n*-alkanes and cellulose of three *Sphagnum* species. *Organic Geochemistry* 41, 1277-1284

- Brassell, S.C., Wardroper, A.M.K., Thomson, I.D., Maxwell, J.D., Eglinton, G., 1981. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature* 290, 693-696.
- Bray, E.E. y Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-parafins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- van Breemen, N., 1995. How *Sphagnum* bogs down other plants. *Trends in Ecology and Evolution* 10, 270-275.
- Brewer, S., Guiot, J., Torre, F., 2007. Mid-Holocene climate change in Europe: a data-model comparison. *Climate of the Past* 3, 499-512.
- Cacho, I., Valero Garcés, B., González Sampériz, P., 2010. Revisión de las reconstrucciones paleoclimáticas en la Península Ibérica desde el último periodo glacial. En: *Clima en España: pasado, presente y futuro*, Pérez, F.F. y Boscolo, R., (Eds.). Informe de evaluación del cambio climático regional, Clivar, España. 9-24 pp.
- Campbell, I.D., Campbell, C., Yu, Z.C., Vitt, D.H. y Apps, M.J., 2000. Millennial-scale rhythms in peatlands in the western interior of Canada and in the global carbon cycle. *Quaternary Research* 54, 155-158.
- Carruthers, W. y Watkins, D.A.M., 1964. The constituents of high boiling petroleum distillates. VIII. Identification of 1,2,3,4-tetrahydro-2,2,9-trimethylpicene in an American crude oil. *Journal of the Chemical Society of London* 1964, 724-729.
- Chaffee, A.L., Hoover, D.S., Johns, R.B., Schweighardt, F.K., 1986. Biological markers extractable from coal. En: *Biological Markers in the Sedimentary Record*, Johns, R.B. (Ed.). Elsevier, Amsterdam. 311-345 pp.
- Chaffee, A.L. y Fookes, C.J.R., 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals—III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Organic Geochemistry* 12, 261-271.
- Charman, D., 2002. *Peatlands and environmental change*. John Wiley y Sons, Sussex Occidental, Inglaterra. 301 pp.

BIBLIOGRAFÍA

- Clark, R.C. y Blumer, M., 1967. Distribution of *n*-parafins in marine organisms and sediments. *Limnology Oceanography* 12, 79-87.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B., 1994. Compound specific ¹³C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry* 91, 619-628.
- Corbet, B., 1980. Origine et transformation des triterpènes dans les sédiments récents. Tesis, Universidad Louis Pasteur, Strasbourg, Francia. 106 pp.
- Cranwell, P.A., 1984. Organic geochemistry of lacustrine sediments: triterpenoids of higher plants origin reflecting post-glacial vegetational succession. En: *Lakes Sediments and Environmental History*, Haworth, E.Y. y Lund, J.W.G. (Eds). University Press, Leicester, Inglaterra. 69-92 pp.
- Cranwell, P.A., 1986. Esters of acyclic and polycyclic isoprenoid alcohols: Biochemical markers in lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* 10, 891-896.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments 2. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.
- Dehmer, J., 1993. Petrology and organic geochemistry of peat samples from a raised bog in Kalimantan (Borneo). *Organic Geochemistry* 20, 349-362.
- Desprat, S., Goñi, M.F.S, Loutre, M.F., 2003. Revealing climatic variability of the last three millennia in northwestern Iberia using pollen influx data. *Earth and Planetary Science Letters* 213, 63-78.
- Díaz, T.E., Fernandez Casado, M.A., Gutierrez Villarías, M.I., Fernandez Ordoñez, M.C., 2013. Registro de Cambio Climático en Turberas 2. Estructura e indicadores fitoclimáticos, informe final proyecto CGL 2009-13990-CO2-02.
- Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Wing, S.L., Graham, H.V., 2011. Production of *n*-akyl lipids in living plants and implications for the geologic past. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 7472-7485.
- Dilks, T.J.K. y Proctor, M.C.F., 1979. Photosynthesis, respiration and water content in bryophytes. *New Phytologist* 82, 97-114.

- Dong, J., Vorkink, W. P. and Lee, M. L., 1993. Origin of long-chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 837-849.
- van Dongen, B.E., Schouten, S., Damsté, J.S.S., 2002. Carbon isotope variability in monosaccharides and lipids of aquatic algae and terrestrial plants. *Marine Ecology Progress Series* 232, 83-92.
- Van Dorsselaer, A., Albrecht, P., Connan, J., 1977. Changes in composition of polycyclic alkanes by thermal maturation (Yallourn Lignite, Australia). En: *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Campos, R. y Goñi, J. (Eds.). Enadimsa, Madrid. 53-59 pp.
- Duan, Y. y Ma, L., 2001. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruoergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet plateau, China). *Organic Geochemistry* 32, 1429-1442.
- Eganhouse, R.P., Blumfield, D.L., Kaplan, I.R., 1983. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environment Science and Technology* 17, 523-53
- Eglinton, G. y Hamilton, R.J., 1963. The distribution of *n*-alkanes. En: *Chemical Plant Taxonomy*, Swan, T. (Ed.). Academic Press, London. 187-217 pp.
- El-Daoussy, F., Tolonen, K., Rosenberg, R., 1982. Lead 210 and moss-increment dating of two Finnish *Sphagnum* hummocks. *Nature* 296, 429-31.
- Ensminger, A., van Dorsselaer, A., Spyckerell, C., Albrecht, P., Ourisson, G., 1974. Pentacyclotriterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers; origin and significance. En: *Advances in Organic Geochemistry*, Tissot, B. y Bienner, F. (Eds.). Editions Technip, Paris. 245-260 pp.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., Tissot, B., 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris basin). En: *Advances in Organic Geochemistry*, Campos, R. y Goñi, J. (Eds.). Enadimsa, Madrid. 45-52 pp.

BIBLIOGRAFÍA

- Faegri, K., 1940. Quartärgeologische Untersuchungen im westlichen Norwegen. II. Zur spätquartären Geschichte Jaerens. Bergerts Mus. Arbok 193940, Naturvitenskapelig rekke 7, 1-201.
- Fábregas Valcarce, R., Martínez Cortizas, A., Blanco Chao, R., Chesworth W., 2003. Environmental change and social dynamics in the 2nd–3rd millennium BC in NW Iberia. *Journal of Archaeological Sciences*, 30 859-871.
- Farquhar, G.D., O'Leary, M.H., Berry, J.A., 1982. On the relationship between carbon isotopic discrimination and intracellular CO₂ concentration in leaves. *Australian Journal of Plant Physiology* 9, 121-137.
- Farquhar, G.D. y Lloyd, J., 1993. Carbon and oxygen isotope effects in the exchange of carbon dioxide between terrestrial plants and the atmosphere. In: Ehleringer, J.R., Hall, A.E., Farquhar, G.D. (eds) *Stable isotopes and plant carbon-water relations*. Academic Press, San Diego, 47-70 pp.
- Fazakerley, H., Halsall, T.G., Jones, E.R.H., 1959. The chemistry of triterpenes and related compounds. Part XXXIV. The structure of Hydroxihopane. *Journal of the Chemical Society*, 1877-1883.
- Feakins, S.J., y Sessions, A.L., 2010. Crassulacean acid metabolism influences D/H ratio of leaf wax in succulent plants. *Organic Geochemistry* 41, 1269-1276.
- Fernández Ordoñez, M.C., Fernández Prieto, J.A., Collado Prieto, M.A., 1985. Sobre algunas plantas turfófilas asturianas. *Boletín de las Ciencias Naturales I.D.E.A.* 36, 163-164.
- Fernández Ordoñez, M.C, Fernández Prieto, J.A, García Rodríguez, A. y Collado Prieto, M.A., 2009. *Sphagnum pylaesii* en el Principado de Asturias. En *Botánica pirenaico-cantábrica en el siglo XXI*, Lanas García, F. y Acedo Casado, C. (Coord.). Universidad de León. 115 122 pp.
- Fernández Ordoñez, M.C y Collado Prieto, M.A., 2009. Flora briofítica de los Picos de Europa: pisos bioclimáticos orotemplado y criorotemplado. En: *Botánica pirenaico-*

- cantábrica en el siglo XXI, Lanas García, F. y Acedo Casado, C. (Coord.). Universidad de León. 97-114 pp.
- Fernández Prieto, JA., Fernández Ordóñez, M.C., Collado Prieto, M.A., 1987. Datos sobre la vegetación de las «turberas de esfagnos» galaico-asturianas y orocantábricas. *Lazaroa* 7, 443-447.
- Ficken, K.J., Barber, K.E., Eglinton, G., 1998. Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry* 28, 217-237.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary inputs of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745-749.
- Flensburg, T., 1965. Micro-vegetation of a mire. *Acta Phytogeographica Suecica* 50, 159-60.
- Flor, G., 1983. Las rasas asturianas: ensayo de correlación y emplazamiento. *Trabajos de Geología* 13, 65-81. Universidad de Oviedo.
- Fombella Blanco, M.A., Andrade Olalla, A., Puente García, E., Penas Merino, A., Alonso Herrero, E., Matías Rodríguez, R., García-Rovés, E., 2001. Primeros resultados sobre la dinámica de la vegetación en la turbera del puerto de San Isidro (León, España). En: *Palinología: Diversidad y Aplicaciones*, Fombella Blanco, M.A., Fernández González, D., Valencia Barrera, R.M. (Eds.). Secretariado de Publicaciones, Universidad de León, León. 79-86 pp.
- Fombella Blanco, M.A., García-Rovés, E., Puente García, E., 2003. Comparative palynological analysis between the San Isidro and Leitariégos. Holocene sequences, NW Spain. *Acta Palaeontologica Sinica*, 42, 1, 111-117.
- Fombella Blanco, M.A., García-Rovés, E., Puente García, E., 2004. Environmental and climatic changes inferred from the pollen sequence of San Isidro, León, NW Spain. *Polen* 14, 483-484.

BIBLIOGRAFÍA

- Forster, A., Sturt, H., Meyers, P.A., the Leg 207 Shipboard Scientific Party, 2004. Molecular biogeochemistry of Cretaceous black shales from the Demerara Rise: preliminary shipboard results from Sites 1257 and 1258, Leg 207. En Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, Erbacher J., Mosher D.C., Malone M.J. et al. (Eds.). 207, 1-22 pp.
- Fritz, S.C., 2008. Deciphering climatic history from lake sediments. *Journal of Paleolimnology* 39, 5-16.
- Galimov, E.M., 1968. *Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes*. Nedra, Moscow. 224pp.
- Galimov, E.M., 1985. Isotopic composition of the carbon of organisms. En: *The Biological Fractionation of Isotopes*. Academic press, 16-41 pp.
- Gallego, J.R., Ortíz, J.E., Sierra, C., Torres, T., Llamas, J.F., 2013. Multivariate study of trace element distribution in the geological record of Roñanzas Peat Bog (Asturias, N. Spain). *Paleoenvironmental evolution and human activities over the last 8000 cal yr BP*. *Science of the Total Environment* 454-455, 16-29.
- García, M.J.G., Zapata, M.B.R., Santisteban, J.I., Mediavilla, R., Lopez-Pamo, E., Dabrio, C.J., 2007. Late Holocene environments in Las Tablas de Daimiel (south central Iberian peninsula, Spain). *Vegetation History and Archaeobotany* 16, 241-250.
- García-Amorena, I., 2007. *Evolución de los bosques en la costa Atlántica ibérica durante el Cuaternario. Implicaciones paleoclimáticas*. Silvopascicultura, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes, Universidad Politécnica de Madrid. Tesis Doctoral.
- García-Amorena, I., Morla, C., Rubiales, J.M., Gómez Manzaneque, F., 2008. Taxonomic composition of the northern coast of Spain, as determined from their macroremains. *The Holocene* 18, 5, 819-829.
- García-Rovés, E., Puente García, E., Fombella Blanco, M.A., Ruiz Zapata, M.B., Marcos Varela, L., 2001. Primeros resultados palinológicos de la turbera del Puerto de Leitariegos, Provincia de León. En: XIII Simposio de la Asociación de Palinólogos

- en Lengua Española (A.P.L.E.), Moreno Grau, S., Elvira Rendueles, B., Moreno Angosto, J.M. (Eds.). Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena. 283-290 pp.
- García-Rovés, E. 2007. Dinámica de la Paleovegetación y cambios climáticos durante el Tardiglaciar y Holoceno en secuencias sedimentarias de la provincia de León. Universidad de León, Tesis Doctoral.
- van Geel, B., Buurman, J., Waterbolk, H.T., 1996. Archaeological and palaeoecological indications of an abrupt climate change in The Netherlands, and evidence for climatological teleconnections around 2650 BP. *Journal of Quaternary Science* 11, 451-460.
- van Geel, B. y Berglund, B.E., 2000. A causal link between a climatic deterioration around 850 cal BC and a subsequent rise in human population density in NW-Europe? *Terra Nostra* 7, 126-130.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mamm, J., Oro, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 9, 603-612.
- Global Peatland Initiative, 2002, World Peatland Map.
- González-Sampériz, P., Valero Garces, B.L., Moreno, A., Jalut, G., Garcia-Ruiz, J.M., Marti-Bono, G., Delgado-Huertas, A., Navas, A., Otto, T., Dedoubat, J.J., 2006. Climate variability in the Spanish Pyrenees during the last 30,000 yr revealed by the El Portalet sequence. *Quaternary Research* 66, 38-52.
- Gorham, E., 1991. Northern peatlands: role in the carbon cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological applications* 1, 182-195.
- Guy, R.D., Fogel, M.L., Berry, J.A., 1993. Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen. *Plant Physiology* 101, 37-47.
- Hajje, N., Jaffe, R., 2006. Molecular characterization of *Cladium* peat from the Florida Everglades: biomarker associations with humic fractions. *Hydrobiologia* 569, 99-112.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Scheneck, P.A., 1985. Organic geochemical studies of a Messinian evaporite basin, Northern Apennines (Italy). I. Hydrocarbon biological

BIBLIOGRAFÍA

- markers for a hypersaline environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2181-2191.
- ten Haven, H.L. y Rullkötter, J., 1988. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2543-2548.
- Hayes, J.M., 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Mar. Geol.* 113, 111-125.
- Hedges, J.I., Clark, W.A., Quay, P.D., Richey, J.E., Devl, U., De Santos, U., 1986. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography* 31, 717-738.
- Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25, 101-110.
- Hernandez, M.E, Mead, R., Peralba, M.C., Jaffé, R., 2001. Origin and transport of *n*-alkane-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass derived organic matter. *Organic Geochemistry* 32, 21-32.
- Hingley, M., 1993. Microscopy life in *Sphagnum*. En *Naturalists' Handbook* 20. Richmond Publishing, Slough, Reino Unido. 64 pp.
- Hinrichs K.-U. y Rullkötter J., 1997. Terrigenous and marine lipids in Amazon fan sediments: Implications for sedimentological reconstructions. En: *Proc. ODP, Sci. Res. 155 Flood R.D., Piper D.J.W., Klaus A. et al. (eds.), 539-553. Ocean Drilling Program, College Station (TX).*
- Holden, J., Shotbolt, L., Bonn, A., Burt, T.P., Chapman, P.J., Dougill, A.J., Fraser, E.D.G., Hubacek, K., Irvine, B., Kirkby, M.J., Reed, M.S., Prell, C., Stagl, S., Stringer, L.C., Turner, A., Worrall, F., 2007. Environmental change in moorland landscapes. *Earth-Science Reviews* 82, 75-100.
- Hornibrook, E.R.C., Longstaffe, F.J., Fyfe, W.S., Bloom, Y., 2000. Carbon-isotope ratios and carbon, nitrogen and sulphur abundances in flora and soil organic matter from a temperate-zone bog and marsh. *Geochemical Journal* 34, 237-245.

- Hong, Y.T., Wang, Z.G., Jiang, H.B., Lin, Q.H., Hong, B., Zhu, Y.X., Wang, Y., Xu, L.S., Leng, X.T. and Li, H.D., 2001. A 6000-year record of changes in drought and precipitation in northeastern China based on a $\delta^{13}\text{C}$ time series from peat cellulose. *Earth and Planetary Science Letters* 185, 111-119.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- Huang, Y., Bol, R., Harkness, D.D., Ineson, P., Eglinton, G., 1996. Post-glacial variations in distributions, ^{13}C and ^{14}C contents of aliphatic hydrocarbons and bulk organic matter in three types of British acid upland soils. *Organic Geochemistry* 24, 273-287.
- Huang, Y., Eglinton, G., Ineson, P., Latter, P.M., Bol, R., Harkness, D.D., 1997. Absence of carbon isotope fractionation of individual *n*-alkanes in a 23-year field decomposition experiment with *Culluna vulgaris*. *Organic Geochemistry* 26, 497-501.
- Huang X., Wang C., Xue J., Meyers P.H., Zhang Z., Tan K., Zhang Z., Xie S. 2010 Occurrence of diploptene in moss species from the Dajiuhu peatland in southern China. *Organic Geochemistry* 41, 321-324.
- Hughes, P.D.M, Mauquoy, D., Barber, K.E., Langdon, P.G., 2000. Mire-development pathways and palaeoclimatic records from a full Holocene peat archive at Walton Moss, Cumbria, England. *Holocene* 10, 465-479.
- Hulme, P.D., 1979. Peatland classification with special reference to Scotland. *Proc. Inter. Symp. Classification of Peat and Peatlands*. Hyytiälä, Finland. 17-21 pp.
- Innes, D.A.J., O'Neil, A.N., 1958a. The Chemistry of Peat II. The triterpenes of peat moss (*Sphagnum*). *Canadian Journal of Chemistry* 36, 926-930.
- Innes, D.A.J., O'Neil, A.N., 1958b. The Chemistry of Peat I. The sterols of peat moss (*Sphagnum*). *Canadian Journal of Chemistry* 36, 434-459.
- Immirzi, C.P. y Maltby, E., 1992. The Global Status of Peatlands and their Role in Carbon Cycling. A report for Friends of the Earth by the Wetland Ecosystems Research

BIBLIOGRAFÍA

- Group. Report 11, Department of Geography, University of Exeter, Exeter, UK. Friends of the Earth, London.
- Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC), 2001. Ecosystems and Their Goods and Services, en Impacts, Adaptation and Vulnerability. En IPCC Third Assessment Report: Climate Change 2001, McCarthy, J.J., Canziani, O.F., Leary, N.A., Dokken, D.J., White, K.S. (Eds.). Ginebra, Suiza. 235-342 pp.
- Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC), 2007. Synthesis Report. En IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007, Pachauri, R.K. y Reisinger, A., (Eds.). Ginebra, Suiza. 104 pp.
- Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A., Turcq, B., 2005. Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caçó, Brazil). *Organic Geochemistry* 36, 449-461.
- Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A., Turcq, B., 2007. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caçó reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. *Organic Geochemistry* 38, 180-197.
- Jaffé R., Rushdi A., Medeiros P.M., Simoneit B.R.T., 2006. Natural product biomarkers as indicators of sources and transport of sedimentary organic matter in a subtropical river. *Chemosphere* 64, 1870-1884.
- Jansen, B., Nierop, K.G.J., Hageman, J.A., Cleef, A.M., Verstraten, J.M., 2006. The straight-chain lipid biomarker composition of plant species responsible for the dominant biomass production along two altitudinal transects in the Ecuadorian Andes. *Organic Geochemistry* 37, 1514-1536.
- Jansen, B. y Nierop, K.G.J., 2009. Methyl ketones in high altitude Ecuadorian Andosols confirm excellent conservation of plant-specific *n*-alkane patterns. *Organic Geochemistry* 40, 61-69.
- Jarolim, V., Hejno, K., Hemmert, F., Sorm, F., 1965. Über die Zusammensetzung der Braunkohle, IX. Über einige aromatische Kohlenwasserstoffe des Harzanteils des

- Montanwachses. Collection of Czechoslovak Chemical Communications 30, 873-879.
- Jasper, J. P. y Hayes, J. M., 1990. A carbon isotope record of CO₂ records during the late Quaternary. *Nature* 347, 462-464.
- Jiménez Sánchez, M., Ruiz Zapata, M.B., Farias Arquer, P., Dorado Valiño, M., Gil García, M.J., Valdeolillos Rodríguez, A., 2003. Palaeoenvironmental research in Cantabrian Mountains: Redes Natural Park and Comella Basin. En: Quaternary climatic changes and environmental crises in the Mediterranean Region, Ruiz Zapata, M.B., Dorado Valiño, M., Valdeolillo Rodríguez, A., Gil García, M.J., Bardají Azcárate, T., Bustamante Gutiérrez, I., Martínez Mendizábal, I. (Eds.). Universidad de Alcalá de Henares – Ministerio de Ciencia y Tecnología – INQUA, Alcalá de Henares. 229-240 pp.
- Jouzel, J., Lorius, C., Raynaud, D., 2006. Quaternary climate and atmospheric composition: new ice cores. *Comptes Rendus Palevol* 5, 45-55.
- Kaal, J., Marco, Y.C., Asouti, E., Seijo, M.M., Cortizas, A.M., Casáis M.C., Boado, F.C., 2011. Long-term deforestation in NW Spain: linking the Holocene fire history to vegetation change and human activities. *Quaternary Science Reviews* 30, 161-175.
- Kannenbergh, E.L. y Poralla, K., 1999. Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften* 86, 168-176.
- Karrer, W., Cherbuliez, E., Eugster, C.H., 1977. Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. *Ergänzungsband I*, Birkhäuser, Basel, Stuttgart. 1038 pp.
- Killops, S.D. y Killops, V.J., 1993. An introduction to organic geochemistry. Longman Scientific and Technical, Essex, Inglaterra. 408 pp.
- Koops, A.J., Baas, W.J., Groeneveld, H.W., 1991. The composition of phytosterols, latex triterpenols and wax triterpenoids in the seedling of *Euphorbia lathyris* L. *Plant Science* 74, 185-191.

BIBLIOGRAFÍA

- van Krevelen, D.W., 1993. Coal: typology, physics, chemistry, constitution, 3rd completely revised edition. Elsevier, Amsterdam. 978 pp.
- Kuhn, T.K., Krull, E.S., Bowater, A., Grive, K., Gleixner, G., 2010. The occurrence of short chain *n*-alkanes with an even over odd predominance in higher plant and soils. *Organic Geochemistry* 41, 88-95.
- Lachance, D., Lavoie, C.V., 2004. Vegetation of *Sphagnum* bogs in highly disturbed landscapes: relative influence of abiotic and anthropogenic factors. *Applied Vegetation Science* 7, 183-192.
- Lappalainen, E., 1996. Global peat resources. International peat Society, Jyväskylä. Finland. 161 pp.
- Lavrieux, M., Jacob, J., LeMilbeau, C., Zocatelli, R., Masuda, K., Bréheret, J.G., Disnar, J.R., 2011. Occurrence of triterpenyl acetates in soil and their potential as chemotaxonomical markers of Asteraceae. *Organic Geochemistry* 42, 1315-1323.
- Lehtonen, K. y Ketola, M., 1990. Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in *Sphagnum* and *Carex* peats of various degrees of humification. *Organic Geochemistry* 15, 275-280.
- Lehtonen, K. y Ketola, M., 1993. Solvent-extractable lipids of *Sphagnum*, *Carex*, *bryales* and *Carex-bryales* peats – content and compositional features vs. peat humification. *Organic Geochemistry* 20, 363-380.
- Loader, N.J., McCarroll, D., van der Knaap, W.O., Robertson, I., Gagen, M., 2007. Characterizing carbon isotope variability in *Sphagnum*. *Holocene* 17, 3, 403-410.
- Logan, G.A., Smiley, C.J., Eglinton, G., 1995. Preservation of fossil leaf waxes in association with their source tissues, Clarkia, northern Idaho, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 751-763.
- López-Días, V., Borrego, Á.G., Blanco, C.G., Arboleya, M., López-Sáez, J.A., López-Merino, L., 2010a. Biomarkers in a peat deposit in Northern Spain (Huelga de Bayas, Asturias) as proxy for climate variation. *Journal of Chromatography A* 1217, 3538-3546.

- López-Días, V., Borrego, A.G., Blanco, C.G., 2010b. Vertical evolution of petrographic and organic geochemical parameters in Las Dueñas mire (Cantabrian Coast, North Spain). *International Journal of Coal Geology* 84, 179-189.
- Lopez-Días, V., Blanco, C.G., Bechtel, A., W., Püttmann, W., Borrego, A.G., 2013a. Different source of *n*-alkanes and *n*-alkane-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain). *Organic Geochemistry* 57, 7-10.
- López-Días, V., Urbanczyk, J., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2013b. Biomarkers as palaeoclimate proxies in peatlands in coastal high plains in Asturias, N Spain. *International Journal of Coal Geology* 116-117, 270-280.
- López-Días, V., Urbanczyk, J., Blanco C.G., Borrego A.G., 2013c. Raised vs. blanket bog records of the Middle-to-Late Holocene transition in North Spain based on a biomarkers study. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *envied*.
- López Merino, L., López-Sáez, A., López García, P., 2006. Estudio palinológico de la turbera litoral holocena de Las Dueñas (Cudillero, Asturias, España). *Revista Española de Micropaleontología* 38, 299-308.
- López-Merino, L., Martínez Cortizas, A., López-Sáez, J.A., 2010. Early agriculture and palaeoenvironmental history in the North of the Iberian Peninsula: a multi-proxy analysis of the Monte Areo Mire (Asturias, Spain). *Journal of Archaeological Science* 37, 1978-1988.
- López-Merino, 2010. *Paleoambiente y antropización en Asturias durante el Holoceno*. Tesis. Universidad de Madrid, España. 298 pp.
- López-Merino, L., Martínez Cortizas, A., López-Sáez, J.A., 2011a. Human-induced changes on wetlands: a study case from NW Iberia. *Quaternary Science Reviews* 30, 2745–2754.
- Lopez-Merino, L., Moreno, A., Leira, M., Sigro, J., Gonzalez-Samperiz, P., Valero-Garces, B.L., Lopez-Saez, J.A., Brunet, M., Aguilar, E., 2011b. Two hundred years of environmental change in Picos de Europa National Park inferred from sediments of Lago Enol, northern Iberia. *Journal of Paleolimnology* 46, 453-467.

BIBLIOGRAFÍA

- Mackenzie, A.S., Brassel, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science* 217, 491-504.
- Mackenzie, A.S., 1984. Organic reactions as indicators of the burial and temperature histories of the sedimentary sequences. *Clay Minerals* 19, 271-286.
- Magny, M., 2004. Holocene climate variability as reflected by mid-European lake-level fluctuations and its probable impact on prehistoric human settlements. *Quaternary International* 113, 65-79.
- Magny, M., de Beaulieu, J.L., Drescher-Schneider, R., Vanni re, B., Walter-Simonnet, A.V., Miras, Y., Millet, L., Bossuet, G., Peyron, O., Brugiapaglia, E., Leroux, A., 2007. Holocene climate changes in the central Mediterranean as recorded by lakelevel fluctuations at Lake Accesa (Tuscany, Italy). *Quaternary Science Reviews* 26, 1736-1758.
- Malmer, N., Albinsson, C., Svensson, B.M., Wallén, B., 2003. Interferences between *Sphagnum* and vascular plants: effects on plant community structure and peat formation. *Oikos* 100, 469-482.
- Mangerud, J., Andersen, S.T., Berglund, B.E., 1974. Quaternary stratigraphy of Norden, a proposal for terminology and classification. *Boreas* 3, 109-126.
- Martín-Puertas, C., Valero-Garcés, B.L., Brauer, A., Mata, M.P., Delgado-Huertas, A., Dulski, P., 2009. The Iberian-Roman Humid Period (2600-1600 cal yr BP) in the Zo nar Lake varve record (Andalucía, southern Spain). *Quaternary Research* 71, 108-120.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra Pombal, X., García Rodeja, E., Nov a Muñoz, J.C., Shotyk, W., 1999. Mercury in a Spanish Peat Bog: Archive of Climate Change and Atmospheric Metal Deposition. *Science* 284, 939-942.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra Pombal, X., Nov a Muñoz, J.C., García Rodeja, E., 2000. Turberas de montaña del noroeste de la Península Ibérica. *Edafolog a* 7, 1-29.
- Martínez Cortizas, A. y García Rodeja, E. (Coords), 2001. Turberas de montaña de Galicia. Colección Técnica Medio Ambiente, Xunta de Galicia. 254 pp.

- Martínez-Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra, X., Nóvoa, J.C., Weiss, D., Cheburkin, A., 2002. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *Science of the Total Environment* 292, 33-44.
- Martínez Cortizas, A. y García Rodeja, E., 2009. Turberas, Turberas bajas y áreas pantanosas. Grupo 7. En: Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, Madrid. 8 pp.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra Pombal, X., Novóa Muñoz, J.C., Rodríguez Fernández, R., López-Sáez, J.A., 2009a. 71 Turberas ácidas de esfagnos. En: Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, Madrid. 64 pp.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra Pombal, X., Novóa Muñoz, J.C., Rodríguez Fernández, R., López-Sáez, J.A., Rodríguez Racedo, J., Costa Casais, M., Ferro Vázquez, C. y Ferrín Prieto, C., 2009b. 7130 Turberas de cobertor (* para las turberas activas). En: Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, Madrid. 33 pp.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra Pombal, X., Novóa Muñoz, J.C., Rodríguez Fernández, R., López-Sáez, J.A., Rodríguez Racedo, J., Costa Casais, M., Ferro Vázquez, C. y Ferrín Prieto, C., 2009c. 7110 Turberas elevadas activas (*). En: Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, Madrid. 32 pp.
- Martínez-Cortizas, A., Costa-Casais, M., López-Sáez, J.A., 2009d. Environmental change in NW Iberia between 7000 and 500 cal BC. *Quaternary International* 200, 77-89.
- Martini, I.P., Martínez-Cortizas, A., Chesworth, W., 2006. Peatlands. Evolution and records of environmental and climate changes (vol 9). En: *Developments in Earth and Surface processes*. Elsevier, Amsterdam. 587 pp.

BIBLIOGRAFÍA

- Mary, G., Beaulieu, J.L., Medus, J., 1973. Un diagramme sporopollinique et des datations ^{14}C pour la tourbière de Llano Ronanzas (Asturies-Espagne). Bulletin de la Société Géologique de France 1830, 37-38.
- Mary, G., Medus, J., Delibrias, G., 1977. Documents sur l'évolution de la flore du littoral nord Espagnol au Würm. Recherches françaises sur le Quaternaire. Suppl. Bull. AFE Q 50, 23-31.
- Mary, G., 1983. Evolución del margen costero de la Cordillera Cantábrica en Asturias desde el Mioceno. Trabajos de Geología, 13, 3-35. Universidad de Oviedo.
- McKirdy, D.M., Thorpe, C.S., Haynes, D.E., Grice, K., Krull, E.S., Halverson, G.P., Webster, L.J., 2010. The biogeochemical evolution of the COORONG during the mid- to late Holocene: An elemental isotopic and biomarker perspective. Organic Geochemistry 41, 96-110.
- Menéndez Amor, J., 1950. Estudio de las turberas de la zona oriental asturiana. Anales de la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias 15, 801-816.
- Meyer, A.H., Penning, H., Lowaq, H., Elsner, M., 2008. Precise and accurate compound specific carbon and nitrogen isotope analysis of atrazine: critical role of combustion oven conditions. Environmental Science & Technology 42, 7757-7763.
- Meyers, P.A. e Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. Organic Geochemistry, 20, 867-900.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. Chemical Geology 144, 289-302.
- de Miguel, E., 2006. Manuales de Desarrollo Sostenible. 2. Conservación y restauración de turberas. Fundación Santander Central Hispano, España. 57 pp.
- Montanarella, L., Jones, R.J.A., Hiederer, R., 2006. The distribution of peatland in Europe. Mires and Peat 1, 1-11.
- Moore, P.D., 1982. Fire: catastrophic o creative force?. Impact of Science on Society 32, 5-14.

- Moore, P.D., 1993. The origin of blanket mire, revisited. En: *Climate Change and Human Impact on the Landscape*, Chambers, F.M. (Ed.). Chapman and Hall, London. 217-224 pp.
- Moreno, L., Gallego, J.R., Ortiz, J.E., Torres, T., Sierra, C., 2009. Distribución de elementos traça en el registro de la Turbera de Roñanzas (Asturias, España). *Geogaceta* 46, 123-126.
- Moreno, A., López-Merino, L., Leira, M., Marco-Barba, J., González-Sampériz, P., Valero-Garcés, B.L., López-Sáez, J.A., Santos, L., Mata, P., Ito, E., 2011. Revealing the last 13,500 years of environmental history from the multiproxy record of a mountain lake (Lago Enol, Northern Iberian Peninsula). *Journal of Paleolimnology* 46, 327-349.
- Murray, A.P., Edwards, D., Hope, J.M., Boreham, C.J., Booth, W.E., Alexander, R.A., Summons, R.E., 1998. Carbon isotope biogeochemistry of plant resins and derived hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 29, 1199-1214.
- Muñoz-Sobrino C, Ramil-Rego P, Gómez-Orellana L. 2004. Vegetation of the Pleistocene: a palaeoecological reconstruction on the basis of two new pollen sequences. *Vegetation History and Archaeobotany* 13, 1-22.
- Muñoz Sobrino, C., Ramil-Rego, P., Gómez-Orellana, L., Diaz Varela, R.A., 2005. Palynological data on major Holocene climatic events in NW Iberia. *Boreas* 34, 381-400.
- Muñoz Sobrino, C., Suárez Pérez, F.J., Nava Fernández, H.S., Fernández Casado, M.A., Gómez-Orellana, L., Rodríguez Guitián, M.A., Fernández Prieto, J.A., Ramil-Rego, P., 2012. Environmental changes in the westernmost cantabrian range during the post glacial period: the Pena Velosa (Muniellos, Asturias) pollen record. En: *Environmental changes and human interaction along the western atlantic edge*, Campar Almeida, A., Bettencourt, A.M.S., Monteiro-Rodrigues, D.M.S., Caetano Alves, M.I. (Eds). Sersilito-Empresa Gráfica, Lda., Coimbra. 79-94 pp.

BIBLIOGRAFÍA

- Naughton, F., Bourillet, J.F., Sánchez Goñi, M.F., Turon, J.L., Jouanneau, J.M., 2007. Long-term and millennial-scale climate variability in northwestern France during the last 8850 years. *The Holocene* 17, 939-953.
- Nichols, J.E., Booth, R.K., Jackson, S.T., Pendall, E.G., Huang, Y., 2006. Paleohydrologic reconstruction based on *n*-alkane distributions in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry* 37, 1505-1513.
- Nichols, J.E. y Huang, Y., 2007. C₂₃-C₃₁ *n*-alkan-2-ones are biomarkers for the genus *Sphagnum* in freshwater peatlands. *Organic Geochemistry* 38, 1972-1976.
- Nichols, J., Booth, R.K., Jackson, S.T., Pendall, E.G., Huang, Y., 2010. Differential hydrogen isotopic ratios of *Sphagnum* and vascular plant biomarkers in ombrotrophic peatlands as a quantitative proxy for precipitation-evaporation balance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1407-1416.
- Norma UNE 32-004-84. Combustible Minerales Sólidos. Determinación de Cenizas.
- Nott, C.J., Xie, S., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2000. *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry* 31, 231-235.
- Oldfield, F., Appelby, P., Cambray, R., Eakins, J.D., Barber, K.E., Battarbee, R.W., Pearson, G.R., Williams, J.M., 1979. ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs, and ²³⁹Pu profile in ombrotrophic peat. *Oikos* 33, 40-45.
- O'Leary, M. H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553-567
- Ortíz, J.E., Gallego, J.L.R., Torres, T., Moreno, L., Villa, R., 2008. Evolución paleoambiental del Norte de España durante los últimos 2500 años a partir del estudio de biomarcadores de la turbera de Roñanzas (Asturias). *Geogaceta* 44, 79-82.
- Ortíz, J.E., Gallego, J.L.R., Torres, T., Díaz-Bautista, A., Sierra, C., 2010. Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal. yr BP based on biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias). *Organic Geochemistry* 41, 454-466.

- Ortíz, J.E., Díaz-Bautista, A., Aldasoro, J.J., Torres, T., Gallego, J.L.R., Moreno, L. y Estébanez, B., 2011. *n*-Alkan-2-ones in peat-forming plants from the Roñanzas ombrotrophic bog (Asturias, northern Spain). *Organic Geochemistry* 42, 586-592.
- Osmond, C.B., Winter, K., Ziegler, H., 1982. Functional significance of different pathways of CO₂ fixation in photosynthesis, en: Lange, O.L., Nobel, P.S., Osmond, C.B., Ziegler, H. (Eds), *Physiological Plant Ecology II*, Springer, Berlín. 481-499 pp.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The hopanoids paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 51, 709-729.
- Ourisson, G., Rohmer, M., Poralla, K., 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Microbiology* 62, 301-333.
- Ourisson, G. y Albrecht, P., 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on earth? *Accounts of Chemical Research* 25, 398-402.
- Palmer, S.M., Hope, D., Billett, M.F., Dawson, J.J.C., Bryant, C.L., 2001. Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: Evidence from carbon isotope studies. *Biogeochemistry* 52, 321-338.
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry* 33, 675-690.
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Response of an ombrotrophic bog to a regional climate event revealed by macrofossil, molecular and carbon isotopic data. *The Holocene* 13, 6, 921-932.
- Peña, J.L., Sancho, C., Rubio, V., Longares, L.A., 2005. Aportaciones desde la geomorfología y la geoarqueología al conocimiento de los paleoambientes holocenos del NE de España. X Coloquio Ibérico de Geografía. *A Geografía ibérica no cotexto europeo*. Évora, 15 pp.
- Peñalba, M.C., 1994. The history of the Holocene vegetation in northern Spain from pollen analysis. *Journal of Ecology* 82, 815-832.

BIBLIOGRAFÍA

- Peters, K.E. y Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide-Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall, Nueva York. 363 pp.
- Philp, R.P., 1985. Biological markers in fossil fuel production. *Mass Spectrometry Reviews* 4, 1-54.
- Pontevedra-Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C., Gancía Rodeja, E. y Martínez Cortizas, A., 2006. Mountain mires from Galicia (NW Spain). En: *Peatlands: Evolution and Records of Environmental and Climate Changes*, Martini I.P., Martínez Cortizas A., Chesworth W. (Eds.). Elsevier, Oxford. 85-109 pp.
- von Post, L., 1924. Ur de sydsvenska skogarnas regionala historia under postarktisktid. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar* 46, 83-128.
- Prahl, F.G., Mix, A.C., Sparrow, M.A., 2006. Alkenone paleothermometry: Biological lessons from marine sediment records off western South America. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 101-117.
- Prahl, F.G. y Pinto, L.A., 2007. A geochemical study of long- chain *n*-aldehydes in Washington coastal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1573-1582.
- Püttmann, W. y Bracke, R., 1995. Extractable organic compounds in the clay mineral sealing of a waste disposal site. *Organic Geochemistry* 23, 43-54.
- Quirk, M.M., Wardroper, A.M.K., Weatley, R.E., Maxwell, J.R., 1984. Extended hopanoids in peat. *Chemical Geology* 42, 25-43.
- Ramil-Rego, P., Gómez-Orellana, L., Muñoz Sobrino, C., García Gil, S., Iglesias, J., Pérez Martínez, M., Martínez Carreño, N., de Nóvoa Fernández B., 2009. Cambio climático y dinámica del paisaje en Galicia. *Recursos Rurais* 5, 21-47.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J.,

- Weyhenmeyer, C.E., 2004. INTCAL04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP, *Radiocarbon* 46, 1029-1058.
- Reimer, P. J., Baillie, M. G. L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Bronk Ramsey, C., Buck, C. E., Burr, G. S., Edwards, R. L., Friedrich, M., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Hajdas, I., Heaton, T. J., Hogg, A. G., Hughen, K. A., Kaiser, K. F., Kromer, B., McCormac, F. G., Manning, S. W., Reimer, R. W., Richards, D. A., Southon, J. R., Talamo, S., Turney, C. S. M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C. E. (2009). IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 51, 4, 1111-1150.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E., 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature* 352, 425-427
- Rieley, G., Collister, J.W., Stern, B., Eglinton, G., 1993. Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry dioxide metabolisms. *Rapid Comm. Mass Spec.* 7, 488-491.
- del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Bautista, J.M., Martín, F., 1994 Identification of anthropogenic compounds in peat filters used for waste water depuration. *Fresenius Environmental Bulletin* 3, 540-545.
- del Rio, J.C., Olivella, M.A., Knicker, H., de las Heras, F.X.C., 2004. Preservation of peptide moieties in three Spanish sulfur-rich Tertiary kerogens. *Organic Geochemistry* 35, 993-999.
- Roeske, C.A. and O'Leary, M.H., 1984. Carbon isotope effects on the enzyme-catalyzed carboxylation of ribulose biphosphate. *Biochemistry* 23, 6275-6284.
- Rohmer, M., Bissleret, P., Neunlist, S., 1992. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. En: *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philip, R.P. (Eds.). Prentice-Hall, London. 1–17 pp.
- Roig, F.A., 2001. Climate variability 50,000 years ago in mid-latitude Chile as reconstructed from tree rings. *Nature* 410, 567-570.

BIBLIOGRAFÍA

- Ronkainen, T., McClymont, E.L., Väiliranta, M., Tuittila, E.S., 2013. The *n*-alkane and sterol composition of living fen plants as a potencial tool for palaeoecological Studies. *Organic Geochemistry* 59, 1-9.
- Rowan, D.D. y Russell G.B., 1992. 3/3-Methoxyhop-22(29)-ene from *Chionochloa Cheesemaniae*. *Phytochemistry* 31, 702-703.
- Rubiales, J.M., Ezquerro, J., Muñoz Sobrino, C., Génova, M.M., Gil, L., Ramil-Rego P., Gómez Manzanque, F., 2012 Holocene distribution of woody taxa at the westernmost limit of the Circumboreal/Mediterranean boundary: Evidence from wood remains. *Quaternary Science Reviews* 33, 74-86.
- Ruíz-Zapata, M.B., Farias, P., Jiménez Sánchez, M., Gil-García, M.J., Dorado-Valiño, M. y Valdeolmillos Rodríguez, A., 2001. Secuencia polínica de un depósito de la depresión de Comeya (Picos de Europa, Asturias): implicaciones paleoclimáticas. En: XIII Simposio de la Asociación de Palinólogos de Lengua Española (A.P.L.E.), Moreno Grau, S., Rendueles, B., Moreno Angosto, J.M. (Eds.). Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena. 379-389 pp.
- Rullkötter, J., Peakman, T.M., ten Haven, H.L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 21, 215-233.
- Rydin, H. y Clymo, R.S., 1989. Transport of carbon and phosphorus about *Sphagnum*. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 237, 63-84.
- Rydin, H. y Jeglum, J., 2006. *The biology of peatlands*. Oxford University Press, New York. 392 pp.
- Saito, S., 2004. Nakaikemi, a miraculous Japanese peatland – how has it been saved?. *Peatlands International* 1, 36-40.
- Santos, L., Vidal Romaní, J.R., Jalut, G., 2000. History of vegetation during the Holocene in the Courel and Queixa Sierras, Galicia, northwest Iberian peninsula. *Journal of Quaternary Sciences* 15, 621-32.

- Santos, L., 2004. Late Holocene forest history and deforestation dynamics in the Quixa Sierra, Galicia, Northwestern Iberian Peninsula. *Mountain Research and Development* 24, 251-257.
- Scheleser, G.H., 1995. Parameters determining carbon isotope ratios in plants, en: Frenzel, B., Stauffer, B., Weiss, M.M. (Eds), *Paläoklimaforschung* 15, Strasbourg. 71-96 pp.
- Schellekens, J., Buurman, P., Fraga, I., Martínez-Cortizas, A., 2011. Holocene vegetation and hydrologic changes inferred from molecular vegetation markers in peat, Penido Vello (Galicia, Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 299, 56-69.
- Seki, O., Meyers, P.A., Kawamura, K., Zheng, Y.H., Zhou, W.J., 2009. Hydrogen isotopic ratios of plant wax *n*-alkanes in a peat bog deposited in northeast China during the last 16 kyr. *Organic Geochemistry* 40, 671-677.
- Seki, O., Nakatsuka, T., Shibata, H., Kawamura, K., 2010. A compound-specific *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 599-613.
- Seifert, W.K. y Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpane and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.
- Serebrennikovaa, O.V., Preisb, Y.I., Kadychagova, P.B., Gulaya, E.V., 2010. Hydrocarbon Composition of the Organic Matter of Peats in the South of Western Siberia. *Solid Fuel Chemistry* 44, 324-334.
- Sernander, R., 1890. Om forekomsten af subfossila stubbar pa svnska insjours bottern. *Botaniska Notiser*, 10-20.
- Sheldon, N.D. y Tabor, N.J., 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Science Reviews* 95, 1-52.
- Simoneit, B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. En: *Biological markers in the sedimentary record*, Johns, R.B (Ed.). Elsevier, Amsterdam pp. 175-221.

BIBLIOGRAFÍA

- Simoneit, B.R.T., 2004. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* 33, 1255-1261.
- Simoneit, B.R.T., 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidation. *Mass Spectrometry Reviews* 24, 719-765.
- Stefanova, M., Magnier, C., Velinova, D., 1995. Biomarker assemblage of some Miocene-aged Bulgarian lignite lithotypes. *Organic Geochemistry* 23, 1067-1084.
- Stefanova, M., Kortenski, J., Zdravkov, A., Marinov, S., 2013. Paleoenvironmental setting of the Sofia lignite basin: Insights from coal petrography and molecular indicators. *International Journal of Coal Geology* 107, 45-61.
- Sternberg, L.S.L., Pinzon, M.C., Vendramini, P.F., Anderson, W.T., Hope Jahren, A., Beuning, K., 2007. Oxygen isotope ratios of cellulose-derived phenylglucosazone: an improved paleoclimate indicator of environmental water and relative humidity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2463-2473.
- Stoll, H.M., Moreno, A., Mendez-Vicente, A., Gonzalez-Lemos, S., Jimenez-Sanchez, M., Dominguez-Cuesta, M.J., Edwards, R.L., Cheng, H., Wang, X., 2013. Growth rates of speleothems in NW Iberian Peninsula over the last two glacial cycles and relationship with climate. *Quaternary Research*.
- Stout, S., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry* 18, 51-66.
- Stuiver M., Reimer P.J., Reimer R., 2005. CALIB Radiocarbon Calibration <http://radiocarbon.pa.qub.ac.uk/calib>. CALIB 6.0.
- Talbot, M.R., 1988. The origins of lacustrine oil source rocks: evidence from the lakes of tropical Africa. En: *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, 40, Fleet, A.J., Kelts, M.R., Talbot, M.R. (Eds.). Geological Society of London, Special Publication, Londres. 22-43 pp.
- Talbot, M.R. y Livingstone, D.A., 1989. Hydrogen index and carbon isotopes of lacustrine organic matter as lake level indicators. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 70, 121-137.

- Talma, A.S., Vogel, J.C., 1993. A simplified approach to calibrating ^{14}C dates. *Radiocarbon* 35, 317-322.
- Tareq., S.M., Tanoue, E., Tsuji, H., Tanaka, N., Ohta, K., 2005. Hydrocarbon and elemental carbon signatures in a tropical wetland: biogeochemical evidence of forest fire and vegetation changes. *Chemosphere* 59, 1655-1665.
- Tarnocai, C. y Stolbovoy, V., 2006. Northern Peatlands: their characteristics, development and sensitivity to climate change. En *Peatlands: Evolution and Records of Environmental and Climate Changes*, Martini, I.P., Martínez Cortizas, A., Chesworth, W. (Eds.). Elsevier, Amsterdam. 17-51 pp.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin. 704 pp.
- Titus, J.E. y Wagner, D.J., 1984. Carbon balance for two *Sphagnum* mosses: water balance resolves a physiological paradox. *Ecology* 65, 1765-74.
- Toyota, M., Masuda, K., Asakawa, Y., 1998. Triterpenoid constituents of the moss *Floribundaria aurea* subsp. *Nipponia*. *Phytochemistry* 48, 297-299.
- Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiaroni, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* 45, 4457-4470.
- Tulloch, A.P., 1976. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Kolattukudy, P.E. (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 235 pp.
- Tyson, R.V., 1995. Sedimentary organic matter. Organic facies and palynofacies. Chapman & Hall, Londres. 615 pp.
- de Vleeschouwer, F., Pazdur, A., Luthers, C., Streef, M., Mauquoy, D., Wastiaux, C., Le Roux, G., Moschen, R., Blaauw, M., Pawlyta, J., Sikorski, J., Piotrowska, N., 2012. A millennial record of environmental change in peat deposits from the Misten bog (East Belgium). *Quaternary International* 268, 44-57
- Volkman, J.K., Gillian, F.T., Johns, R.B., Eglinton, G., 1981. Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1817-1828.

BIBLIOGRAFÍA

- Walker, M.J.C., Berkelhammer, M., Björck, S., Cwynar, C., Fisher, D.A., Long, A.J., Lowe, J.J., Newnham, R.M., Rasmussen, S.O., Weiss, H., 2012. Formal subdivision of the Holocene Series/Epoch: a Discussion Paper by a Working Group of INTIMATE (Integration of ice-core, marine and terrestrial records) and the Subcommission on Quaternary Stratigraphy (International Commission on Stratigraphy). *Journal of Quaternary Science* 27, 649-659.
- Wanner, H., Beer, J., Bütikofer, J., Crowley, T.J., Cubasch, U., Flückiger, J., Goosse, H., Grosjean, M., Joos, F., Kaplan, J.O., Küttel, M., Müller, S.A., Prentice, C., Solomina, O., Stocker, T.F., Tarasov, P., Wagner, M., Widmann, M., 2008. Mid- to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews* 27, 1791-1828.
- Williams, T.G. y Flanagan, L.B., 1996. Effect of changes in water content on photosynthesis, transpiration and discrimination against ^{13}C and $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ in *Pleurozium* and *Sphagnum*. *Oecologia* 108, 38-46.
- Wolff, G.A., Trendel, J.M., Albrecht, P., 1989. Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. *Tetrahedron* 45, 6721-6728.
- Xie, S., Nott, C.J., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2004. Molecular and isotopic stratigraphy in a ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2849-2862.
- Yamamoto, S., Kawamura, K., Seki, O., Meyers, P.A., Zheng, Y., Zhou, W., 2010a. Paleoenvironmental significance of compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ variations in *n*-alkanes in the Hongyuan peat sequence from southwest China over the last 13 ka. *Organic Geochemistry* 41, 491-497.
- Yamamoto, S., Kawamura, K., Seki, O., Meyers, P.A., Zheng, Y., Zhou, W., 2010b. Environmental influences over the last 16 ka on compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ variations of leaf wax *n*-alkanes in the Hani peat deposit from northeast China. *Chemical Geology* 277, 261-268.
- Youngblood, W.W., Blumer, M., Guillard, R.L., Fiore, F., 1971. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Marine Biology* 8, 190-201.

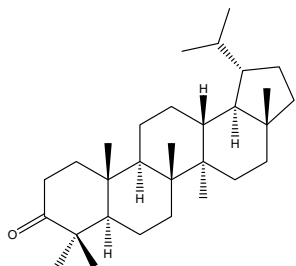
- Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P.A., Xie, S., 2007. Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. *Organic Geochemistry*. 38, 1927-1940.
- Zheng, Y., Zhou, W., Liu, X., Zhang, C.L., 2011. *n*-Alkan-2-one distribution in a northeastern China peat core spanning the last 16 kyr. *Organic Geochemistry* 42, 25-30.
- Zhou, W.J., Xie, S.C., Meyers, P.A., Zheng, Y.H., 2005. Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence. *Organic Geochemistry* 36, 1272-1284.

ANEXO I

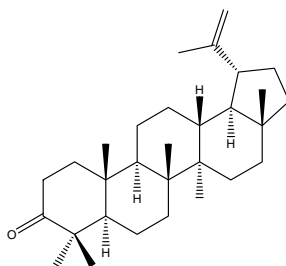
ESTRUCTURAS DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS IDENTIFICADOS

ESTRUCTURAS DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS IDENTIFICADOS

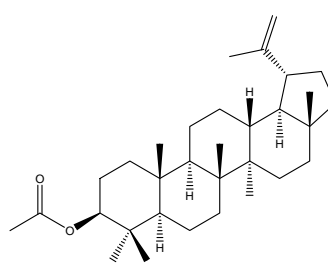
Triterpenoides de plantas superiores



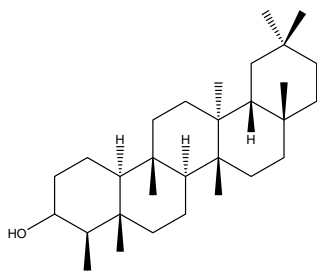
Lupan-3-one



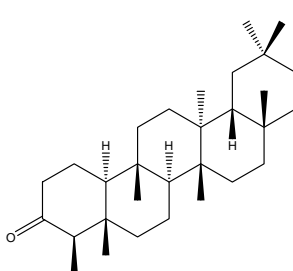
Lup-20(29)-en-3-one



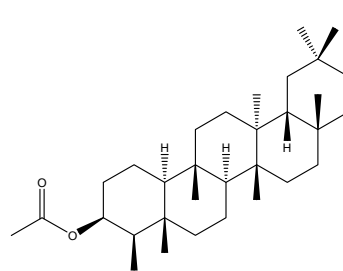
Lup-20(29)-en-3β-ol Acetate



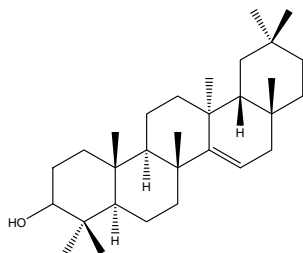
Friedelinol
D:A-Friedooleanan-3β-ol



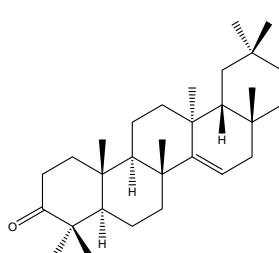
Friedelin
D:A-Friedooleanan-3-one



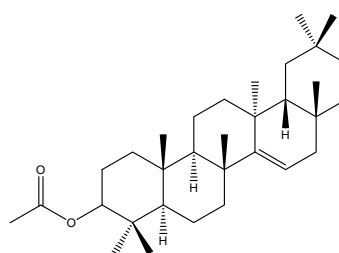
Friedelinol Acetate
D:A-Friedooleanan-3β-ol Acetate



Taraxerol
D-Friedoolean-14-en-3-(β)ol

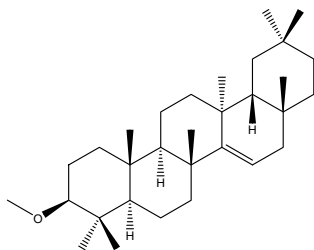


Taraxerone
D-Friedoolean-14-en-3-one

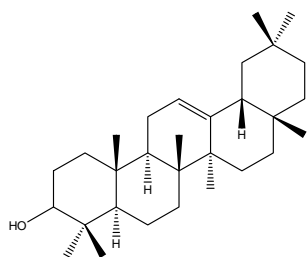


Taraxerol acetate
D-Friedoolean-14-en-3-(β)ol acetate

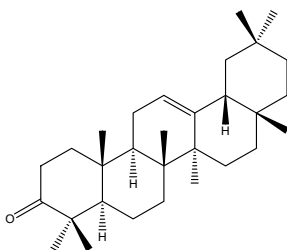
ESTRUCTURAS DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS IDENTIFICADOS



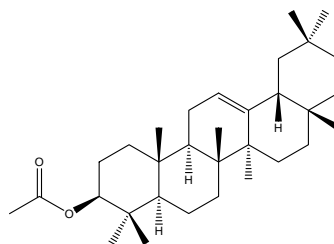
27-Norolean-14-ene,3-methoxy-13-methyl(3 β ,13 α)(9CI)
D-Friedoolean-14-ene,3-methoxy(3 β)



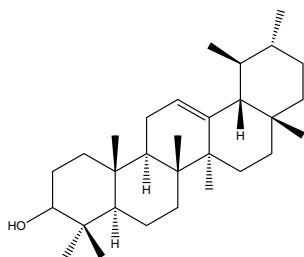
β -Amyrin
Olean-12-en-3- β -ol



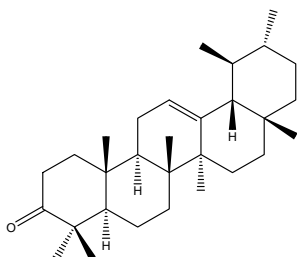
β -Amyrinone
Olean-12-en-3-one



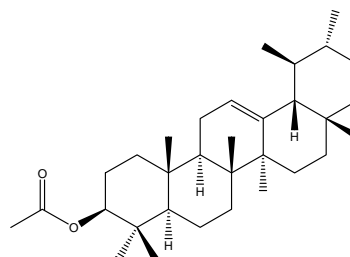
β -Amyrin acetate
Olean-12-en-3- β -ol acetate



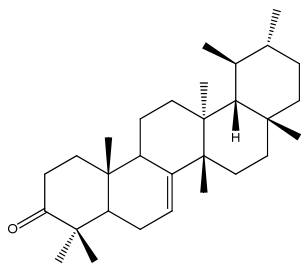
α -Amyrin
Urs-12-en-3- β -ol



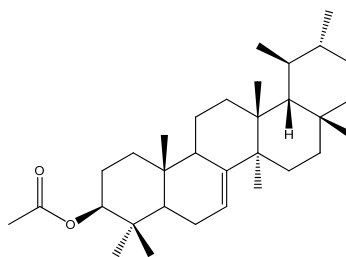
α -Amyrinone
Urs-12-en-3- β -ol



α -Amyrin acetate
Urs-12-en-3- β -ol acetate



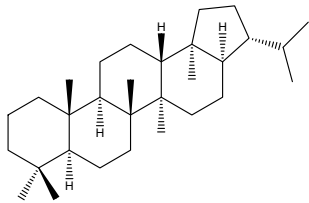
Bauer-7-en-3-one or
D:C-friedours-7-en-3-one



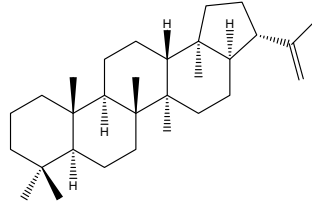
Bauer-7-en-3- β -yl acetate or
3 β -acetoxy-D:C-friedours-7-ene

ESTRUCTURAS DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS IDENTIFICADOS

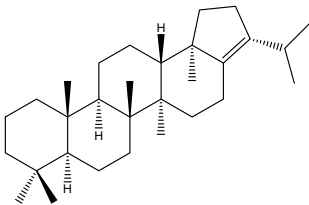
Hopanoídes



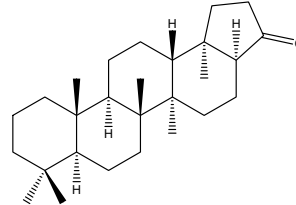
17 α (H), 21 β (H) Hopane



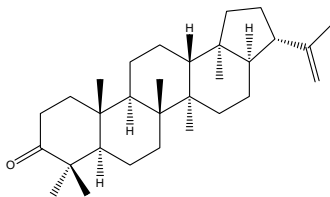
Hop-22(29)-ene



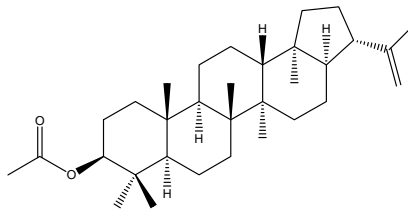
Hop-17(21)-ene



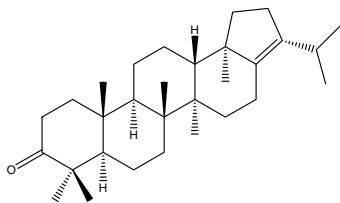
22,29,30-Trisnor-17 α (H)-hopan-21-one



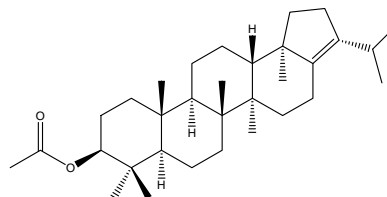
Hop-22(29)-en-3-one



Hop-22(29)-en-3 β -ol Acetate



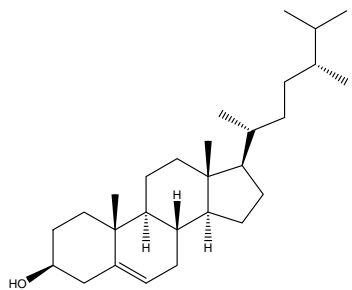
Hop-17(21)-en-3-one



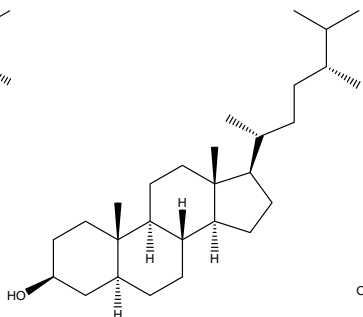
Hop-17(21)-en-3 β -ol Acetate

ESTRUCTURAS DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS IDENTIFICADOS

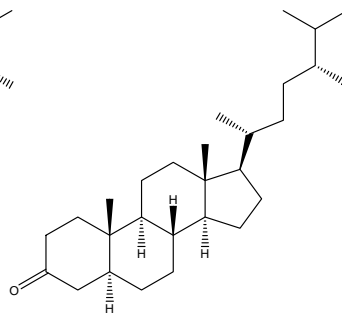
Esteroides



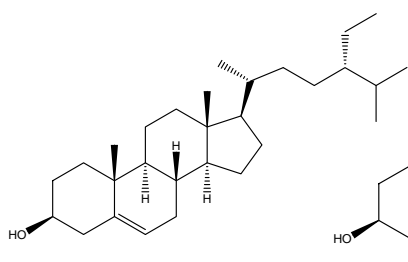
Campesterol
(24R)-ergost-5-en-3β-ol
(24R)24-Methylcholest-5-en-3β-ol



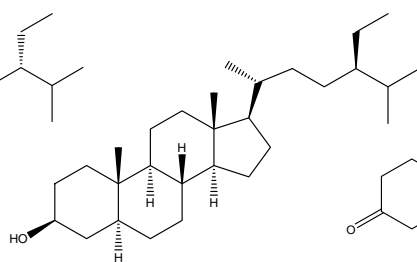
Campestan-3β-ol
Ergostan-3β-ol (5α)
(24R)24-Methylcholestan-3β-ol (5α)



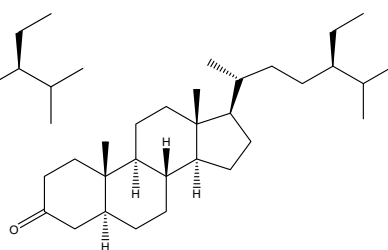
Ergostanone
Methylcholestan-3-one



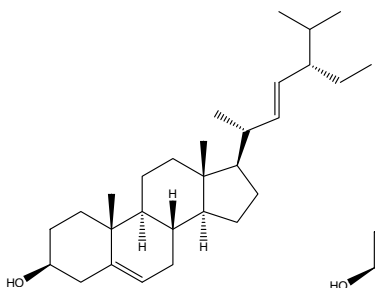
24S-Stigmast-5-en-3β-ol
24β-Ethyl-5-cholesten-3β-ol
γ-Sitosterol



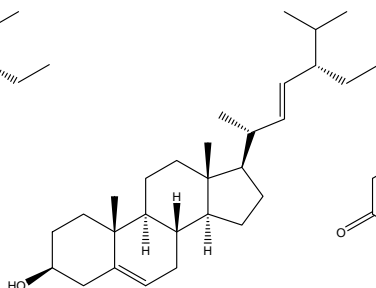
24α-Ethylcholestanol
3β-Stigmastanol



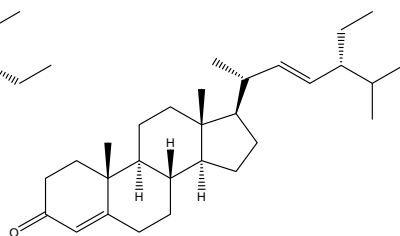
(5α) 24β-Ethylcholestan-3-one
5α-Stigmastanone



Stigmasterol
24-Ethyl-Cholesta-5,22-dien-3β-ol



24-Ethyl-Cholest-4-en-3-one
Stigmast-4-en-3-one



24-Ethyl-Cholesta-4,22-dien-3-one

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL

- López-Días, V., Borrego, A.G., Blanco, C.G., Arboleya, M., López Saez, J.A., López Merino, L., 2010a. Biomarkers in a peat deposit in Northern Spain (Huelga de Bayas, Asturias) as proxy for climate variation. *Journal of Chromatography A* 1217, 3538-3546.
- López-Días, V., Borrego, A.G., Blanco, C.G., 2010b. Petrographic and Organic Geochemistry study of Las Dueñas peatland (Cantabrian Coast, North Spain). *International Journal of Coal Geology* 84, 179-189.
- López-Días, V., Blanco, C.G., Bechtel, A., Püttmann, W., Borrego, A.G., 2013a. Different source of n-alkanes and n-alkane-2-ones in a 6000 cal. yr BP Sphagnum rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain). *Organic Geochemistry* 57, 7-10.
- López-Días, V., Urbanczyk, J., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2013b. Biomarkers as palaeoclimate proxies in peatlands in coastal high plains in Asturias, N Spain. *International Journal of Coal Geology* 116-117, 270-280.

COMUNICACIONES A CONGRESOS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL

Comunicaciones en panel

- López-Días, V., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2009. Petrology and Geochemistry of Las Dueñas Peatland (North Spain). 61st ICCP/26th TSOP Meeting Advances in Organic Petrology and Geochemistry, Gramado, Brasil.
- Borrego, A.G., Blanco, C.G., López Dias, V., Arboleya, M., López-Sáez, J.A., López-Merino, L., 2009. Characterization of molecular biomarkers in peat

samples by GC-MS. IX Reunión Científica de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas, San Sebastián, España.

- López-Días, V., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2010. Comparison of biomarker assemblage with potential for paleoclimate evolution in coastal peatlands from Asturias (North Spain). 28th International Symposium on Chromatography, Valencia, España.
- Borrego, A.G., López Dias, V., Blanco, C.G., 2010. Comparison of organic matter preservation level in the coastal peatlands from Asturias (North Spain) as seen by optical microscopy. 62nd Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Belgrado, Serbia.
- Arboleya, M., López Dias, V., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2011. Fast assessment of peat extracts by GC/MS for paleoclimate studies: a case study comparing littoral and submountainous locations in Asturias, North Spain. V Reunión de la Sociedad Española de Espectrometría de masas, Málaga, España.
- López-Días, V., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2011. Palaeohydrological evolution of the peat profile at Sierra de la Borbolla (North Spain) in relation to the organic matter input. 63rd Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Oporto, Portugal.
- Borrego, A.G., López Dias, V., Arboleya, M., Urbanczyk, J., de Luca, V., Blanco, C.G., 2011. Variation of organic matter input in peat as seen by combustion profiles. 63rd Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Oporto, Portugal.
- López-Días, V., Urbanczyk, J., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2012. Biomarkers as palaeoclimate proxies in peatlands from coastal high plains in Asturias, N Spain. 64th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Pekín, China.

- Urbanczyk, J., López-Días, V., Borrego, A.G., 2012. Infrared Spectra: an additional tool to study organic matter input in peat bogs. 64th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Pekín, China.
- López-Días, V., Urbanczyk, J., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2013. Organic petrology of two condensed middle holocene peat deposits in N Spain in relation to their origin. 65th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Sosnowiec, Polonia.
- Arboleya, M., Pellegrini, J., Urbanczyk, J., López-Días, V., Borrego, A.G., 2013. Palaeoenvironmental variations of a sub-mountainous holocene peat in North Spain based on biomarkers and FTIR proxies. 65th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Sosnowiec, Polonia.
- Borrego, A.G., López-Días, V., Urbanczyk, J., Díaz, T.E., Fernández Casado, M.A., Fernández Ordoñez, C., Gutierrez, I., Homet, J., Arboleya, M., Blanco, C.G., 2013. Relationship between the vegetation and the biomarkers and palynological assemblages in asturian mires. 26th International Meeting on Organic Geochemistry, Tenerife, España.
- López-Días, V., Püttmann, W., Fiebig, J., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2013. Palaeoenvironmental implications of the biomarkers distribution in a 6000 years BP peat bog in N Spain. 26th International Meeting on Organic Geochemistry, Tenerife, España.

Comunicaciones orales

- López-Días, V., Urbanczyk, J., Blanco, C.G., Borrego, A.G., 2012. Biomarcadores como indicadores paleoclimáticos en turberas de las Rasas Costeras de Asturias. VIII Congreso Geológico de España, Oviedo, España.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chroma



Biomarkers in a peat deposit in Northern Spain (Huelga de Bayas, Asturias) as proxy for climate variation[☆]

V. López-Días^a, Á.G. Borrego^{a,*}, C.G. Blanco^a, M. Arboleya^a, J.A. López-Sáez^b, L. López-Merino^b

^a Instituto Nacional del Carbón (CSIC), c/Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

^b Grupo de Investigación Arqueobiología, Instituto de Historia, Centro de Ciencias Humanas y Sociales (CSIC), c/Albasanz 26-28, 28037 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 December 2009
Received in revised form 17 March 2010
Accepted 23 March 2010
Available online 27 March 2010

Keywords:

Paleoclimate
Triterpenoids
GC/MS
Sphagnum
n-Alkane
Lipids

ABSTRACT

Peatlands are peculiar ecosystems in which well-adapted communities grow and develop, recording the variation in climate and hydrological conditions inland. In addition necromass is well preserved and therefore peatlands can be used as palaeo-archives for environmental variation. In this work a peat core of depth 60 cm dated at the bottom of the peat deposit as ca. 250 cal AD from Huelga de Bayas (Asturias, Northern Spain) was studied to a resolution of 2–4 cm to investigate the evolution of the environmental conditions in the area. Samples were extracted with a dichloromethane/methanol ratio of 3:1 and studied by means of gas chromatography (GC) and mass spectrometry (GC–MS) in order to identify possible biomarkers of climatic variation during the period of peat formation. Lipid biomarker study allows the identification of periods in which *Sphagnum* or higher plants preferentially contributed to the peat profile. The absolute dating of the profile combined with the *n*-alkane record displayed five episodes of wetter conditions around ca. 250 cal AD (Roman Warm Period), 1080 and 1270 cal AD (Medieval Warm Period), 1460 cal AD (Little Ice Age) and 1920 cal AD (Recent warming), which are consistent with climate evolution in the region. Pentacyclic triterpenoids with hopane skeleton derived from microorganisms and with oleanane skeleton derived from higher plants were identified. The presence of their ketone and acetyl-derivatives, along with the presence of unstable hopane configurations indicates a low maturity of the peat profile. A tendency for the functionalised triterpenoids to decrease with depth was observed in the profile.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Peatlands are peculiar environments in which highly specialized communities are able to grow and develop. Such ecosystems show low diversity and therefore plant communities are sensitive to environmental oscillations including climate [1]. This feature is important because it allows these systems to collect environmental signals. Some of the advantages of using peatlands as a record of climatic variation are related to the fact that organic matter is essentially autochthonous; where the variation of the climate inland is recorded. The peat may encompass a continuous record over a given time span, and it can therefore be subjected to high resolution studies [2,3].

Peatlands also offer the possibility of multi-proxy approach including palynological and macrophyte analyses, as well as chromatographic (GC–MS) analysis of biomarkers. However, the peat

may be too decomposed to allow the identification of macrofossils [4] and under certain conditions, molecular fossils, which persist in the sediment, may provide information about past peat-forming vegetation.

Significant advances have occurred in recent years in relation to the use of different families of compounds as indicators of climate change in peat environments. Parameters based on *n*-alkane distributions have been found valuable as biological markers for mosses that dominate in wet conditions vs. higher plant input, the latter being more productive in drier conditions [5,6].

On the basis of this premise ratios of different *n*-alkane have been used to estimate moisture variations in ombrotrophic peat deposits [7,8]. This has led to the recognition of alternating warm-humid periods and cold-dry ones during the Holocene [9]. Some examples of biomarker compounds associated to a specific genus (*Sphagnum*) are C₂₃–C₃₁ alkan-2-ones [10] and some triterpenoids are unequivocally associated to higher plants [4]. This type of approach is increasing in paleoclimatic studies and allows the comparison of results between different localities.

Peatlands in the Cantabrian Coast have received little attention from an organic geochemical point of view. In the vicinity of the studied area (Las Dueñas) a Holocene peat profile [11] has yielded

[☆] Presented at the 9th Scientific Meeting of the Spanish Society of Chromatography and Related Techniques, Donostia-San Sebastián, Spain, 28–30 October 2009.

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: angeles@incar.csic.es (Á.G. Borrego).

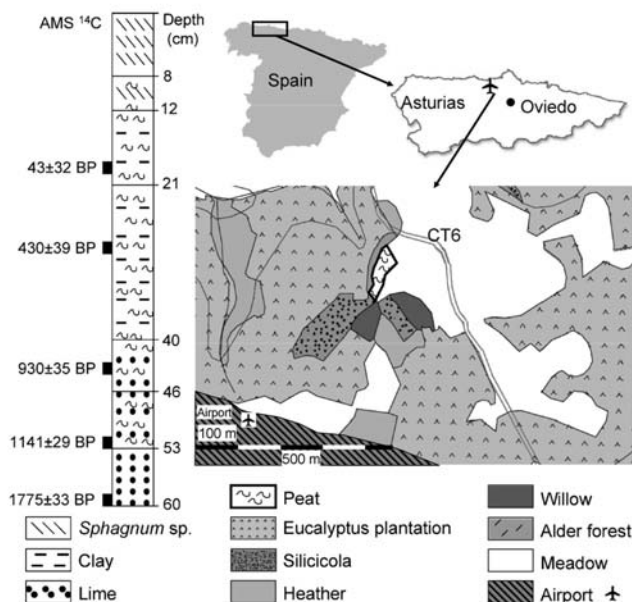


Fig. 1. Location of the studied site in Huelga de Bayas (Northern Spain) and lithology of the peat section.

a biomarker assemblage dominated by lipids which are probably derived from higher plants and mosses, and triterpenoids of bacterial origin [12]. Situated around 140 km to the East of the locality studied in this work, the Roñanzas peatland was studied showing a record of 5 dry-humid periods alternating over the last 2500 years identified using lipid-derived biomarkers approach [13]. The coastal peatlands in Asturias, located at the transition between the North Atlantic and Mediterranean climatic zones, are of particular interest to study climate variation. These can be considered as more sensitive to climate variation than other peat deposits far from the periphery of a climatic region.

2. Experimental

2.1. Location of the studied area and sample description

A peat core was taken from the Huelga de Bayas site in 2007 with a probe of 5 cm diameter. The peat is located on a high area close to the coastline (coordinates 43° 34' 8.91" N, 6° 01' 43.05" W) near the locality of Bayas, in the vicinity of Asturias airport (Fig. 1). The core which has a maximum thickness of 60 cm rests on a quartzitic substrate. The plane relief and the impermeable substrate have prevented drainage, thereby favouring hydromorphic conditions and the accumulation of peat. The uppermost interval is dominated by *Sphagnum* species and the profile is formed by bryophytic peat with a variable contribution of herbaceous fragments. The peat becomes darker and more humified towards the bottom. It represents a continuous record from 1775 BP (dated at the bottom by radiocarbon AMS; ca. 250 cal AD) to the present time, providing an opportunity to follow the biomarker assemblage through well-known climatic events, such as the Middle Age Optimum and the Little Ice Age [2,3,14].

2.2. Sample extraction and analysis conditions

To prevent peat alteration the peat core was kept moist at -18°C . Then, the core was cut into slices of ca. 1 cm thickness, freeze-dried and ground to a fine powder ($<200\ \mu\text{m}$) before extraction. One out of four samples was extracted with organic solvents, except in the span around centimetre 17, where a higher number of samples was analysed. The samples were denoted HBn where HB refers to the peat location (Huelga de Bayas) and 'n' to the depth in centimetres. Subsamples were embedded in a synthetic resin and mounted for incident light optical microscopy studies under both white and fluorescence light.

Around 0.5 g of each sample was ultrasonically extracted for 1 h in dichloromethane/methanol (3:1). The sample/solvent ratio was kept 1:10. Elemental sulphur was removed using activated copper. After extraction, the solvent solutions were filtered and evaporated under a nitrogen flow.

The extracts were analysed using a gas chromatographer (GC) Agilent 6890N equipped with a HP-5 capillary column and He as carrier gas. The GC oven temperature was programmed from 50 to 300°C at a rate of $4^{\circ}\text{C}\ \text{min}^{-1}$ followed by an isothermal period of 15 min at 300°C . A similar chromatographer coupled to an Agilent 5973 Network mass spectrometer was used for the GC/MS analyses. The capillary column was a HP-1 and the temperature and program conditions were similar to those of the GC analysis. Patterns of *n*-alkanes were identified and quantified in the GC traces by comparing the retention times with an external standard prepared for this purpose. Other compound classes were identified on the basis of their mass spectra and their retention times by comparison with previously published results. Relevant structures cited in the text are shown in Appendix A and referred to as A.n in tables and text.

Table 1
Results of the ^{14}C dating of Huelva de Bayas mire, showing calibrated age ranges (2σ) in cal AD.

Laboratory code	Depth	Sample	^{14}C age (years BP)	Calibrated ages (2σ range)	Calendar age
CNA098 (HB19)	18–19 cm	Peat, bulk	43 ± 32	AD 1694–1955	AD 1882
CNA099 (HB29)	28–29 cm	Peat, bulk	430 ± 39	AD 1414–1622	AD 1458
CNA100 (HB44)	43–44 cm	Peat, bulk	930 ± 35	AD 1023–1182	AD 1100
CNA101 (HB53)	52–53 cm	Peat, bulk	1141 ± 29	AD 782–981	AD 916
CNA102 (HB60)	59–60 cm	Peat, bulk	1775 ± 33	AD 135–343	AD 254

2.3. Chronology

The radiocarbon chronology is based on five AMS ^{14}C ages (National Accelerators Centre, Seville, Spain) on bulk organic sediment (Table 1). An age–depth model was constructed by means of linear interpolation (Fig. 2) taking into account the maximum probability intervals at 2 sigma ranges, which is considered to be a robust statistical value [15]. Calibrated dates (2σ) were calculated using CALIB v.5.0.2. program [16] with the INTCAL04 curve [17]. Except where radiocarbon dates are given, all ages quoted in the text are in calibrated years AD (cal AD).

3. Results and discussion

3.1. Description of the peat profile

The extraction yields were in the 0.26–2.35% range and were lower towards the bottom of the peat bog, coinciding with higher amounts of mineral matter. The organic matter of the section is extensively humified and extensive tissue destruction is observed. Most of the peat-forming organic material is seen through the optical microscope as densely packed homogeneous orange fluorescing material derived from lignocellulosic tissues (densinite) that acts as matrix for other components (spore, pollen and cuticle fragments). In the uppermost part of the section cellulose-rich tissue fragments of an intense green colour fluorescence were distinguishable and tended to disappear towards the bottom as shown in Fig. 3. Humification in the peat profile was associated with intense tissue destruction indicated by the abundance of unstructured huminite macerals.

3.2. n-Alkane and linear compounds

The chromatographic profiles of the total extracts were dominated by high molecular weight n-alkanes with major peaks at n-C₃₁ or n-C₂₉ and a marked odd predominance. The chromatograms of extracts HB19 and HB49 are shown in Fig. 4 as example. In the uppermost samples other compounds such as benzene derivatives were also prominent in the chromatographic

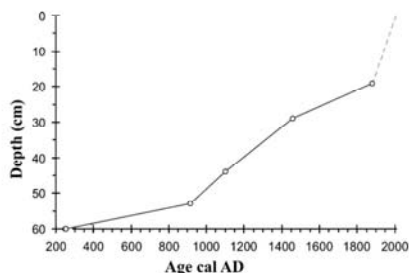


Fig. 2. Age–depth model for Huelva de Bayas.

profile. The *m/z* 85 fragmentogram of the GC/MS traces allowed direct identification of the n-alkane series which ranged from n-C₁₄ to n-C₃₄ (Fig. 5). Long-chain n-alkanes (n-C₂₇ to n-C₃₁) with a marked odd predominance are typically attributed to higher terrestrial plants [18]. This is the case of this peat profile, whose carbon preference index (CPI) was calculated in the n-C₂₄–n-C₃₂ range and varied for most of the samples between 3 and 5, the highest values being located towards the bottom of the profile. The major n-alkane from the top of the profile down to sample HB37 was n-C₃₁, and then from this point downwards the major peak was n-C₂₉ (Fig. 5).

Sample HB17 exhibited a very different chromatographic profile characterised by conspicuous medium molecular weight n-alkanes (n-C₂₁–n-C₂₅) with even predominance. The optical microscopy analysis did not reveal any significant differences in organic matter input between sample HB17 and the samples below and above it, which might explain the big difference in chromatographic profile. Therefore the ratios of sample HB17 will not be considered.

Although n-alkanes are easy to identify, quantification in whole extracts, in which no fractionation has been attempted due to the low amount of extract obtained, is not straight forward. Among the compounds with potential for source determination n-C₂₃ can

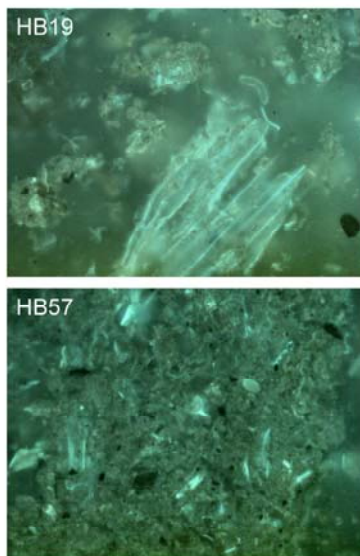


Fig. 3. View of the peat as seen through an incident light fluorescence optical microscope at the upper part (HB19) and lower part of the profile (HB57). HB57. The sample consisted of structureless material, whereas the HB19 sample retained highly fluorescence tissue fragments. Length of the field 240 μm.

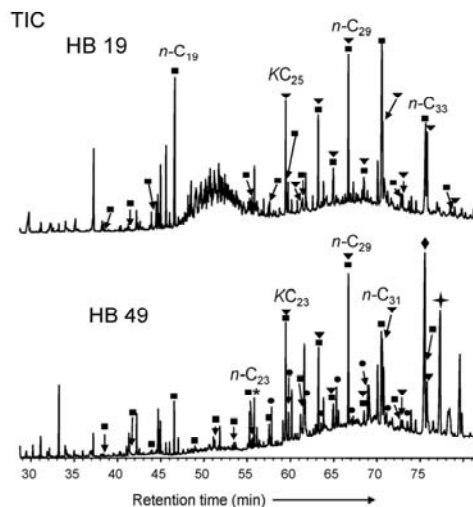


Fig. 4. Representative GC/MS total ion chromatogram (TIC) of two samples at different depths in the peat profile. (■) *n*-Alkane, (▼) *n*-alkan-2-one, (●) *n*-aldehyde, (◆) *D*-Friedooolan-14-en-3-one, (+) hopenone, and (*) benzene derivative.

only be readily quantified in the GC/MS traces (see sample HB49 in Fig. 4) because in the FID chromatogram this compound has co-eluted with a benzene derivative. Quantification of *n*-C₂₃ was therefore performed in the *m/z* 85 fragmentogram. Unfortunately, this ratio was also affected by co-elution under the present analytical conditions because high molecular weight *n*-alkan-2-ones (KCn in which 'n' is the number of carbons) co-eluted with *n*-alkane in the *n*-C₂₇–*n*-C₃₁ range in the GC/MS column (Fig. 4). Since high molecular weight *n*-alkane and ketone can be integrated separately in the FID chromatogram, both FID and GC/MS traces were used to calcu-

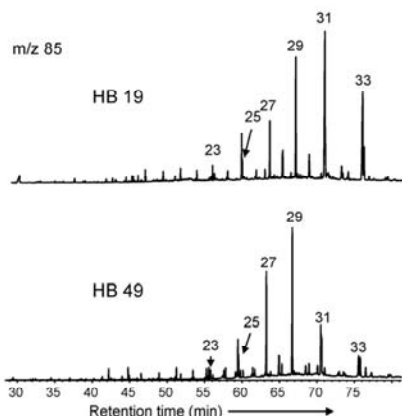


Fig. 5. *m/z* 85 traces of two samples at different depths showing *n*-alkane distribution. The labels refer to the number of carbons in the compound.

late the relevant ratios of *n*-alkane and *n*-alkan-2-one in the peat profile (Fig. 6).

The major *n*-alkanes in the chromatographic profiles of the samples studied were either *n*-C₃₁ or *n*-C₂₉ (Fig. 5). *Sphagnum* species are generally poor in *n*-C₂₉, whereas other terrestrial plant-derived materials are rich in this compound [8]. On the contrary *Sphagnum* species are rich in *n*-C₂₃ and *n*-C₃₁ and therefore the *n*-C₂₃/*n*-C₂₉ ratio (calculated on the *m/z* 85 traces) and *n*-C₃₁/*n*-C₂₉ ratio (calculated on the FID traces) can be used to estimate the relative contribution of *Sphagnum* to the peat which is related with wetter conditions. The KC₂₇/*n*-C₂₉ quotient calculated from the FID chromatogram made it possible to determine the relative contribution of both co-eluting compounds to the single peak observed in the *m/z* 85 traces. The ratio was low and rather constant in the lowest third part of the profile, slightly higher in the second third and increasing in the uppermost samples (Fig. 6). This indicates an underestimation of the *n*-C₂₃/*n*-C₂₉ quotient in those cases in which the KC₂₇/*n*-C₂₉ ratio was higher.

Although the utility of *n*-C₃₁ as source biomarker is limited because it is found both in *Sphagnum* species and in higher plant waxes the *n*-C₃₁/*n*-C₂₉ ratio (calculated in the FID traces) can be used to estimate the relative contribution of *Sphagnum* to the peat based on the principle that this quotient would be roughly similar for higher plant contributions whereas positive deviations could be related to additional *Sphagnum* contribution to the peat. The *n*-C₃₁/*n*-C₂₉ ratio showed significant variation throughout the profile, it being very low at the bottom but increasing sharply from HB37 towards the top (Fig. 6), which might indicate environmental conditions favouring *Sphagnum* development towards the surface [20].

A recent study of individual species abundance in peat ecosystems showed that most *Sphagnum* species have a predominance of medium molecular weight *n*-alkane (*n*-C₂₁–*n*-C₂₅) with a maximum at *n*-C₂₃. Only *Sphagnum magellanicum* and *S. capillifolium* had a maximum at *n*-C₃₁ although many *Sphagnum* species have high concentrations of *n*-C₃₁ [6,19]. Although the concentration of *n*-C₂₅ is not as high as that of *n*-C₂₃ in most *Sphagnum* species, it can be used as an alternative to account for the relative contribution of *Sphagnum* to the peat [4]. The concentration of *n*-C₂₃ and *n*-C₂₅ in *Sphagnum* has been further refined to account for different species of the genus [20] and for the variability of the species depending on the location.

Bingham et al. [20] have shown that the *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ ratio can be used to gather information about drier/wetter periods because the *Sphagnum* species with a predominance of *n*-C₂₃ had preference for humid zones, whereas the species with high *n*-C₂₅ have preference for drier locations. The *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ ratio (calculated on *m/z* 85 traces) would indicate a preference for *Sphagnum* wet-linking conditions towards the top [20], which generally coincide with a higher *Sphagnum* vs. higher plant contribution also observed for other ratios (i.e. *n*-C₃₁/*n*-C₂₉ and *n*-C₂₃/*n*-C₂₉ ratios) in the same interval (Fig. 6). A more detailed observation of the evolution of the *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ quotient throughout the profile (Fig. 6) indicated that it tended to move around higher values (≥ 1.0) in the lower and upper parts, coinciding with humid and warm periods such as the Roman Warm Period (RWP: 250 cal BC/450 cal AD) and the Recent warming (since 1850 cal AD). A value over 1.0 was also observed at the beginning of the first cold and humid episode, when there was low solar activity, i.e. the Little Ice Age (LIA: 1400–1850 cal AD), or the so called Spörer Minimum (ca. 1460 cal AD; Fig. 6) [2,21]. The other two maxima (>0.7) in the *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ quotient are related to the Medieval Warm Period (MWP: 950–1400 cal AD) at ca. 1080 and 1270 cal AD respectively [2]. These humid periods are supported by the *n*-C₂₃/*n*-C₂₉ quotient, whose higher values (>0.1) coincided with RWP, MWP at ca. 1080 and 1270 cal AD, LIA and the Recent warming. Values below 0.6 in the *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ quotient are related

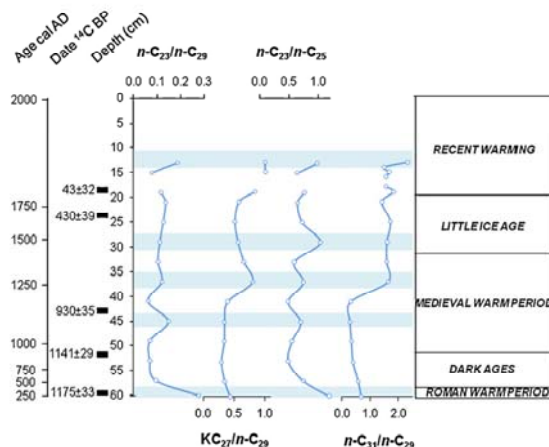


Fig. 6. Evolution of relevant parameters based on *n*-alkane and *n*-alkan-2-one plotted against depth and age (cal AD). Blue lines indicate wetter periods. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

to episodes with drier conditions during the MWP (ca. 1000, 1170 and 1360 cal AD respectively) and the Dark Ages (DA: 450–950 cal AD) [21].

A series of *n*-alkan-2-ones with a prominent mass fragment at *m/z* 59 was identified in the extracts. The members of the series ranged from KC₂₃ to KC₃₁ and exhibited a strong odd predominance. Odd carbon numbered long-chain *n*-alkan-2-ones are biomarkers for *Sphagnum* in freshwater peatland systems [10]. The most prominent member of the series is typically KC₂₇, KC₂₅ and KC₂₉ may also be abundant in some *Sphagnum* species. In this work either KC₂₉ or KC₂₇ predominated in the *m/z* 59 traces in the intervals below HB43 and above HB20, whereas in the interval in between the major peak corresponded to KC₂₃. The reason for this abundance remains unclear.

A series of aliphatic aldehydes in the C₂₂–C₃₀ range with a strong even predominance was also identified (Fig. 4). These compounds were present only in very low amounts in the uppermost part of the profile. From HB41 to the bottom these compounds peaked at C₂₈. In higher plants, *n*-aldehydes are known to be intermediates in the biosynthesis of *n*-alcohols from *n*-acids and can accumulate as components of cuticular wax [22]. Such compounds are prone to undergo diagenetic alteration [23] and are expected to be found only under favourable preservation conditions. Their presence in the lower part of the profile is coincident with drier conditions, as inferred from the *n*-alkane pattern distribution. These conditions are less favourable for aldehyde preservation and would suggest a significantly higher plant contribution in this part of the profile.

3.3. Pentacyclic triterpenoids

Hopanes are pentacyclic triterpanes ubiquitously found in sediments and petroleum and are readily identifiable in the *m/z* 191 mass chromatogram. Hopanes are believed to originate from bacteriohopanepolyols and/or diplopterol, which are found in bacterial membranes and cyanobacteria [24].

In the studied section regular hopanes from C₂₇ to C₃₁ have been identified corresponding to α and β configurations at the position C-17 and C-21, respectively (A.1). No C₂₈ homologues were found.

Hopanes are used as maturity indicators on the basis of the different thermal stabilities of the various configurations at the C-17 and C-21 positions. The ββ configuration is the most unstable one, changing to βα and αβ configurations with increasing maturity. The *m/z* 191 fragmentogram showed peaks corresponding to C₂₇β and C₂₉ and C₃₀ βα and to the C₂₉ and C₃₁ homologues with a βα configuration (Fig. 7), revealing the immaturity of the sediment. Nevertheless, the most prominent peaks were assigned to the αβ configurations (Fig. 7 and Table 2), which do not necessarily indi-

Table 2
List of compounds identified in Fig. 7.

Peak	Compound and corresponding structure in Appendix A
1	18α(H)-22,29,30-Trisnorhopane (Ts)
2	22,29,30-Trisnorhop-17(21)-ene
3	17α(H)-22,29,30-Trisnorhopane (Tm)
4	17β(H)-22,29,30-Trisnorhopane
5	γ-Tocopherol
6	30-Norhop-17(21)-ene
7	30-Norhop-13(18)-ene + 17α(H),21β(H)-30-Norhopane
8	18(H)-30-Norhopane (29 Ts)
9	α-Tocopherol (Vitamin E; A.9) + 17β(H),21α(H)-30-Normoretane
10	17α(H),21β(H)-Hopane (A.1) + 22,29,30-Trisnorhopan-21-one
11	Neohop-13(18)-ene
12	17β(H),21β(H)-30-Norhopane
13	17β(H),21α(H)-Moretane
14	D-Friedoolean-14-ene,3 Methoxy
15	17α(H),21β(H)-Homohopane (S)
16	17α(H),21β(H)-Homohopane (R) + oleanane/ursane derivative
17	D-Friedoolean-14-en-3-one (Taraxerone; A.6)
18	Hop-22(29)-ene (Diploptene; A.2)
19	3-Oxo-olean-12-ene (β-Amyreneone; A.4)
20	28-Norolean-17-en-3-one (A.5)
21	17β(H),21β(H)-Homohopane
22	Hop-22(29)-en-3-one (A.3) + D-Friedoolean-14-en-3-ol Acetate (3B) (Acetyl Taraxerol; A.7)
23	Stigmast-4-en-3-one (A.8)
24	28-Norolean-17-ene derivative

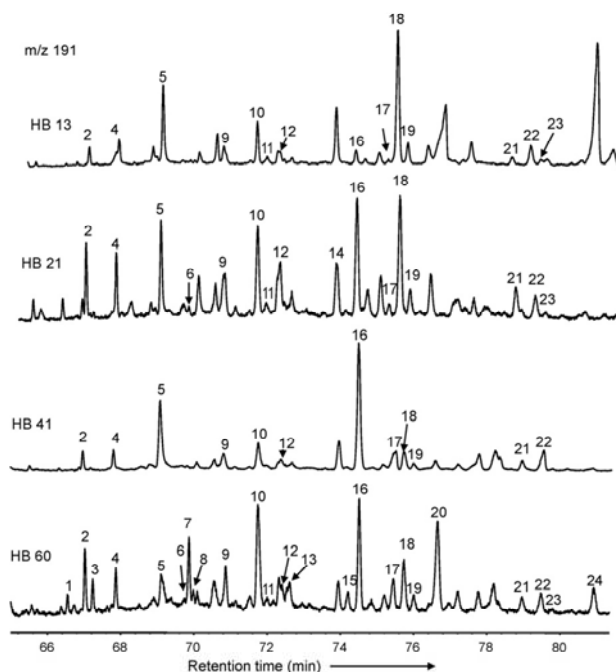


Fig. 7. Single ion chromatogram (m/z 191) in four depths showing the main triterpenoid biomarkers in the peat bog. Lettering corresponds to Table 2.

cate a high maturity because it is known that $\alpha\beta$ isomerization is also favoured under an acidic environment as that of peatlands [25]. Microbially mediated synthesis has also been considered a plausible origin for the significant amounts of the $\alpha\beta$ homohopane with an unstable R configuration at C-22, a phenomenon which is frequent in decaying organic matter in peat environments [26]. The most stable S epimer is only distinguishable in the lowest part of the profile suggesting a tendency for maturity to increase with depth.

The m/z 191 fragmentograms also revealed the presence of unsaturated hopenes, confirming the low maturity of the peat (Fig. 7 and Table 2). The biohopanoid C_{30} hop-22(29)-ene (diploptene; A.2) has also been identified in the profile and is considered to be directly inherited from living or recently decayed microorganisms [27]. This compound tends to transform into hop-21(22)-ene and hop-17(21)-ene in acid catalyzed reactions and into neohop-13(18)-ene and fernene when subjected to further acidic conditions [28]. The compounds identified in the HB profile were hop-17(21)-ene (C_{27} and C_{29}), neohop-13(18)-ene (C_{29} and C_{30}) and hop-22(29)-ene (diploptene). The abundance of last one decreased with increasing depth. In addition a hop-22(29)-en-3-one (A.3) has also been identified in the uppermost part of the profile.

Triterpenoids with ursane, oleanane, and lupane carbon skeletons are common in peatlands. In the profile studied, major peaks correspond to the oleanane skeleton (see Fig. 7 and Table 2 for assignments) such as β -amyrenone (A.4), 28-norolean-17-en-3-one (A.5) and a 28-norolean-17-ene derivative. Triterpenoids were more abundant towards the bottom of the peat bog. These compounds are particularly abundant in higher plants, although most

of the typical peat-forming genera have higher abundances of α - than β -amyrin and ursane vs. oleanane derivatives [4], unlike the abundances found in this profile.

Taraxerone (d-friedolean-14-en-3-one; A.6) and also derivatives with acetyl (A.7) and methoxy radicals were present, albeit in lower abundances and difficult to identify due to co-elution. Taraxerone was found throughout the profile with a slight trend to increase towards the bottom, whereas the acetyl taraxerol was only found from HB29 downwards. These compounds have been identified in the *Calluna vulgaris* roots [4], which is a common peat-forming plant.

3.4. Steroids and other isoprenoids

The most abundant steroids in the peat profile are sitosterol (24-Ethylcholesterol-5-en-3 β -ol) and stigmast-4-en-3-one (A.8). Although both compounds are found in mosses and higher plants, their abundance is higher in the latter and may indicate a selective preservation of these compounds. The presence of functionalised steroids in soils, such as the ones reported here, has been used as a diagnostic tool to differentiate original from contaminated soils [29].

The isoprenoids α -tocopherol (vitamin E; A.9) and γ -lactone (4,8,12,16-tetramethylheptadecan-4-olide; A.10), which is considered to be the selfoxidation product of vitamin E [30] were identified throughout the peat profile using the m/z 99 and m/z 430 traces (Fig. 8). Vitamin E is relatively abundant in most photosynthetic organisms where it plays an essential role in the removal of toxic forms of oxygen and it has also been found

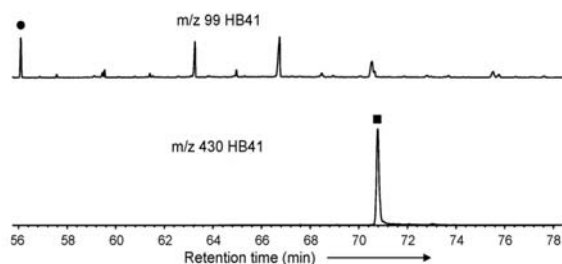


Fig. 8. Single ion chromatograms m/z 99 and m/z 430 showing the presence of α -tocopherol (■, A.9) and γ -lactone (●, A.10) in the extract of sample HB41.

in peat and estuarine sediments [31]. The presence of γ -lactone is typically considered as indicative of oxic diagenesis. The signal for α -tocopherol is always higher than that of γ -lactone, although their relative proportions varied throughout the profile. The highest γ -lactone/ α -tocopherol ratio was found at a depth of 17–34 cm, which might reflect a change in oxidation conditions.

4. Conclusions

Biomarkers preserved in Huelga de Bayas peatland in Asturias (Northern Spain) were found informative about the relative contributions of peat-forming vegetation to the peat profile during the last ca. 1800 years.

Alkanes n -C₂₃ and n -C₂₅ were used to qualitatively track *Sphagnum* inputs, whereas n -C₂₉ was useful in identifying higher plant leaf inputs, associated with relatively wetter and drier periods, respectively. The precise dating of the profile combined with the n -alkane record indicate five significant changes to wetter conditions: from ca. 250 cal AD (RWP), 1080 and 1270 cal AD (MWP),

1460 cal AD (LIA) and 1920 cal AD (Recent warming). This is consistent with climate evolution in the region based on pollen [21,32] and geochemical indicators [2,3].

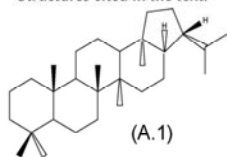
The peat profile has been shown to be strongly humified with abundant structureless organic matter and very immature biomarker assemblage both in the bacterial-derived and higher plant-derived triterpenoids. Triterpenoid derivatives related to higher plants tended to be more abundant towards the bottom in agreement with the information obtained from n -alkane. Ongoing work on palynological profiles will allow the reconstruction of the evolution of the peat profile in relation to vegetation change and the hydrological regime.

Acknowledgements

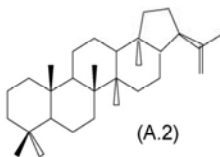
This study was funded by projects IB08-072C2 (PCTI of the Principality of Asturias), HAR2008-06477-C03-03/HIST (Plan Nacional I+D+i, Ministry of Education and Science, Spain) and CSD2007-00058 (Consolider Program, CSIC, Spain). Their financial support is gratefully acknowledged.

Appendix A.

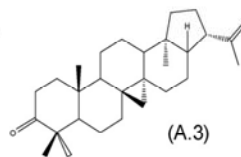
Structures cited in the text.



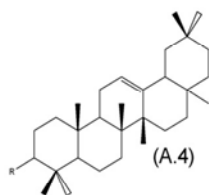
17 α (H), 21 β (H)-Hopane



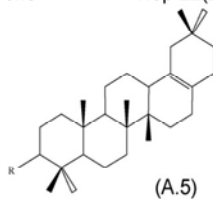
Hop-22(29)-ene



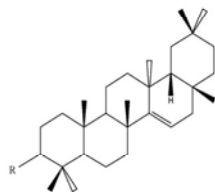
Hop-22(29)-en-3-one



R = :O \rightarrow β -Amyrenone

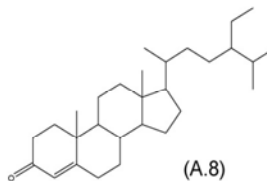


R = :O; \rightarrow 28-Norolean-17-en-3-one

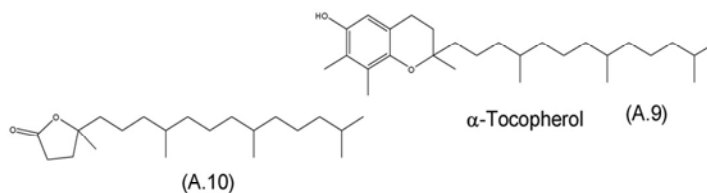


(A.6) R = :O \rightarrow Taraxerone

(A.7) R = OCOCH₃ \rightarrow Acetyl taraxerol



Stigmast-4-en-3-one



α -Tocopherol

(A.10)
4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide

References

- [1] K.E. Barber, F.M. Chambers, D. Maddy, *Quat. Sci. Rev.* 22 (2003) 521.
- [2] A. Martínez-Cortizas, X. Pontevedra, E. García-Rodeja, J.C. Nóvoa, W. Shotyk, *Science* 284 (1999) 939.
- [3] A. Martínez-Cortizas, E. García-Rodeja, X. Pontevedra, J.C. Nóvoa, D. Weiss, A. Cheburkin, *Sci. Total Environ.* (2002) 33.
- [4] R.D. Pancost, M. Baas, B. van Geel, J.S. Sinninghe-Damsté, *Org. Geochem.* 33 (2002) 675.
- [5] D.J. Charman, *Peatlands and Environmental Change*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2002.
- [6] C.J. Nott, S. Xie, L.A. Avsejs, D. Maddy, F.M. Chambers, R.P. Evershed, *Org. Geochem.* 31 (2000) 231.
- [7] K. Lehtonen, M. Ketola, *Org. Geochem.* 20 (1993) 363.
- [8] J.E. Nichols, R.K. Booth, S.T. Jackson, E.G. Pendall, Y. Huang, *Org. Geochem.* 37 (2006) 1505.
- [9] Y. Zheng, W. Zhou, P.A. Meyers, S. Xie, *Org. Geochem.* 38 (2007) 1927.
- [10] J.E. Nichols, Y. Huang, *Org. Geochem.* 38 (2007) 1972.
- [11] L. López-Merino, J.A. López-Sáez, P. López García, *Rev. Esp. Micropal.* 38 (2006) 299.
- [12] V. López Díaz, C.G. Blanco, Á.G. Borrego, *Proc. ICCP-TSOP Joint Meeting, Gramado-Porto Alegre, Brazil*, 2009.
- [13] J.E. Ortiz, J.R. Gallego, T. Torres, L. Moreno, R. Villa, *Geogaceta* 44 (2008) 79.
- [14] Á.G. Borrego, C.G. Blanco, V. López Díaz, M. Arboleya, J.A. López-Sáez, L. López-Merino, *Proc IX Reunión Científica de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines*, San Sebastián, Spain, 2009.
- [15] R.J. Telford, E. Heegaard, H.J.B. Birks, *Holocene* 14 (2004) 296.
- [16] M. Stuiver, P.J. Reimer, E. Bard, J.W. Beck, G.S. Burr, K.A. Hughen, B. Kromer, G. McCormac, J. van der Plicht, M. Spurk, *Radiocarbon* 40 (1998) 1041.
- [17] P.J. Reimer, M.G.L. Baillie, E. Bard, A. Bayliss, J.W. Beck, C.J.H. Bertrand, P.G. Blackwell, C.E. Buck, G.S. Burr, K.B. Cutler, P.E. Damon, R.L. Edwards, R.G. Fairbanks, M. Friedrich, T.P. Guilderson, A.G. Hogg, K.A. Hughen, B. Kromer, G. McCormac, S. Manning, C.B. Ramsey, R.W. Reimer, S. Remmele, J.R. Southon, M. Stuiver, S. Talamo, F.W. Taylor, J. van der Plicht, C.E. Weyhenmeyer, *Radiocarbon* 46 (2004) 1029.
- [18] E.E. Bray, E.D. Evans, *Geochim. Cosmochim. Acta* 22 (1961) 2.
- [19] M. Bass, R. Pancost, B. van Geel, J. Sinninghe-Damsté, *Org. Geochem.* 31 (2000) 535.
- [20] E.M. Bingham, E.L. McClymont, M. Väliranta, D. Mauquoy, Z. Roberts, F.M. Chambers, R.D. Pancost, R.P. Evershed, *Org. Geochem.* 41 (2010) 214.
- [21] S. Desprat, M.F. Sánchez-Góñi, M.F. Loutre, *Earth Planet. Sci. Lett.* (2003) 63.
- [22] F.G. Prahl, L.A. Pinto, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (2007) 1573.
- [23] K. Lehtonen, M. Ketola, *Org. Geochem.* 15 (1990) 275.
- [24] G. Ourisson, M. Rohmer, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 403.
- [25] A. van Dorsselaer, P. Albrecht, J. Connan, *Adv. Org. Geochem.* (1975) 53.
- [26] M.M. Quirk, A.M.K. Wardroper, R.E. Weatley, J.R. Maxwell, *Chem. Geol.* 42 (1984) 25.
- [27] M. Ries-Kautt, P. Albrecht, *Chem. Geol.* 76 (1989) 143.
- [28] H. Ageta, K. Shijima, Y. Arai, *Chem. Pharm. Bull.* 35 (1987) 2705.
- [29] Z. Wang, C. Yang, F. Kelly-Hooper, B.P. Hollebone, X. Pen, C.E. Brown, M. Landriault, J. Sun, Z. Yang, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 1174.
- [30] J.F. Rotani, M. Nassiry, A. Mouzdahir, *Org. Geochem.* 38 (2007) 37.
- [31] R. Jaffé, A. Rushdi, P.M. Medeiros, B.R.T. Simoneit, *Chemosphere* 64 (2006) 1870.
- [32] C. Muñoz Sobrino, P. Ramil-Rego, L. Gómez-Orellana, R.A. Díaz Varela, *Boreas* 34 (2005) 381.



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Coal Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijcoalgeo

Vertical evolution of petrographic and organic geochemical parameters in Las Dueñas mire (Cantabrian Coast, North Spain)

V. López-Días, Á.G. Borrego*, C.G. Blanco

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), c/Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 March 2010

Received in revised form 9 August 2010

Accepted 10 August 2010

Available online 26 August 2010

Keywords:

n-alkane
Sphagnum
Biomarkers
Mire
Huminite
Palaeoenvironment

ABSTRACT

Las Dueñas mire has developed on a flat siliceous substrate over the Holocene. The sedimentary cover has a thickness of around 50 cm and the mire comprises a surface area of 27 ha. A core sample obtained using a manual probe was split into sub-samples of around 3–4 cm thickness for petrographic and organic geochemical analysis. The fen originated by minerogenesis and contains a high concentration of mineral matter throughout its profile which decreases towards the top. The present day vegetation is dominated by *Sphagnum*. A variety of transparent textinite with intense fluorescence is evidence of the low maturity of the profile, which is also confirmed by the presence of low reflecting huminite of the A variety (Hr–0.15%). The fluorescence spectra of sporinite and cutinite are similar and, compared with those of transparent textinite, they have a lower intensity and are shifted to higher wavelengths. The low maturity of the organic matter is also confirmed by the presence of unstable $\beta\beta$ hopane configurations, the abundance of hopene, and the presence of functionalized hopanoids, steroids and other triterpenoids.

The evolution of the geochemical parameters in the peat profile indicates the presence of more humid conditions in the top 4 cm and at a depth of 11–15 cm. These periods are characterized by a high *Sphagnum*/higher plant contribution as deduced from the *n*-alkane ratios. The low reflectance of huminite at the depth of 11–15 cm could also support less oxidizing condition.

The sediment at a depth of 22 cm where peaty matter starts to accumulate has been dated as 9603 cal BC, whereas the plant fraction at the same depth dates back to a maximum of 200 years. Sediment reworking derived from radiocarbon dates indicates that this fen is not suitable for palaeoenvironmental studies.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Mires are peculiar environments in which highly specialized vegetal communities grow and develop. Such ecosystems are sensitive to environmental oscillations including climate (Barber et al., 2003). Interest in peatlands as a record of climate evolution has significantly increased over recent years (Charman, 2002; Bindler, 2006; Holden et al., 2007), due to certain specific characteristics of peatlands. The organic matter in peat is essentially autochthonous and it records the variation of climate inland. In addition, peat may provide a continuous record with paleoclimatic information about time spans within the Holocene datable by radiocarbon analysis (Martini et al., 2006). In favourable cases high resolution studies can be carried out on peat deposits.

Despite the advantages that peatlands offer as archives for climate change there are a number of difficulties inherent in this type of record. From the very moment organic matter dies a process of decomposition and alteration starts, known as humification. This is

favoured by a relatively high pH and oxygen concentration, the action of microorganisms and temperature (Taylor et al., 1998 Chapter 2). Humification superimposes itself upon the palaeoclimatic record and is itself related to the paleoclimate at the time of deposition. Although peat has been commonly studied using transmitted light (Cohen and Spackman, 1972; Cohen, 1982), reflected light microscopy offers a number of procedures that are very useful for investigating the degree of humification. Esterle (1994) distinguished different types of peat at megascopic and microscopic scale accompanied by chemical signature and Koch (1969) distinguished five degrees of humification which can be identified on the basis of their appearance under reflected light microscopy. Spectral analysis of the fluorescing components (cellulose tissues, some huminites and liptinite components) may provide valuable information not only about the degree of humification but also about the alteration and oxidation processes prior to burial (Hagemann and Dehmer, 1991; Dehmer, 1993). This approach may also be followed in order to estimate differences in humification.

Only a few studies with a very specific focus have dealt with Asturian mires. These include a description of the vegetal communities that form the mires (Menéndez Amor, 1950), which are described as dominated by *Sphagnum* and belonging to a mountainous or sub-

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: angeles@incar.csic.es (Á.G. Borrego).

mountainous environment, similar to the Galician mires located towards the west (Pontevedra-Pombal et al., 2006). The coastal mires in Asturias rest typically on impermeable quartzitic substrates which have favoured the conservation of organic matter. They are situated in littoral locations, less than 200 m above sea level (asl) in the flat reliefs on top of coastal cliffs. Studies covering the coastal peatlands have followed a palynological approach and have focused on the eastern part of the coast (Mary et al., 1975) and on the location known as Las Dueñas (López-Merino et al., 2006) where the present study was also carried out. A systematic study is currently being conducted to cover the organic petrological and organic geochemical aspects of these peatlands and to evaluate their quality as a record for climate change. The preliminary organic geochemistry results (Ortiz et al., 2008; López-Días et al., 2009, 2010) have identified alternating wet and dry periods in relation to the relative contributions of *Sphagnum* and higher plant biomarkers and it is the work of López-Días et al. (2009) that forms the basis of the present paper.

2. Experimental

2.1. Description of Las Dueñas mire

Las Dueñas mire is located on a high area (120 m asl) close to the coastline (UTM 29T X:728445, Y:4827133) to the west of Valledemar Village close to the crossroads formed by the N-632 (Asturias-Galicia) and CU-3 (Cudillero Village; Fig. 1). The climate in this region is of the Atlantic type with humid temperate winters and occasional droughts in the summer. The mire extends over an area of 27 ha and it is the largest among the littoral peat and mire sites in Asturias. The area was declared a Natural Heritage in 2002 by the regional government,

which places it under the European norms of environmental protection and conservation.

The impermeable substrate which has allowed the mire to develop is formed by the quartzitic rocks of the Cándama Group of Lower Cambrian age (Aller et al., 1989), which form a plane relief that has prevented drainage and allowed the organic matter to accumulate. The trophic regime has been described as minerothrophic type (López-Merino et al., 2006), receiving inputs from the Piñera river and Las Muelas and San Roque brooks. The present day vegetation as described by López-Merino et al. (2006) is dominated by different *Sphagnum* species and *Drosera rotundifolia* and common pteridophytes such as *Osmunda regalis*, *Pteridium aquilinum* and *Equisetum ramosissimum*, the latter mainly around the edge of the mire. In the higher areas of the mire the main heather species are *Erica mackaiana* and *E. tetralix*, the former being an endemic specie of the Cantabrian area (Fernández Prieto et al., 1987). *Calluna vulgaris* and *Molinia caerulea* are also frequently found. A few dispersed alder (*Alnus glutinosa*), willow (*Salix* sp.) and pine (*Pinus pinaster*) trees are found in the mire.

A semi-cylindrical peat core sample was taken from the Las Dueñas site with a probe 5 cm in diameter. The sampling spot (UTM 29T X:728445, Y:4827133) is situated in the centre of the mire and was selected after having made sure that no greater depth had been reached in other areas. A depth of 50 cm had been reported in a previous work comprising mineral and peaty layers (López-Merino et al., 2006).

2.2. Chronology

Radiocarbon chronology based on Accelerator-Mass-Spectrometry (AMS) ¹⁴C dating (Beta analytic Inc.) was used to study two samples

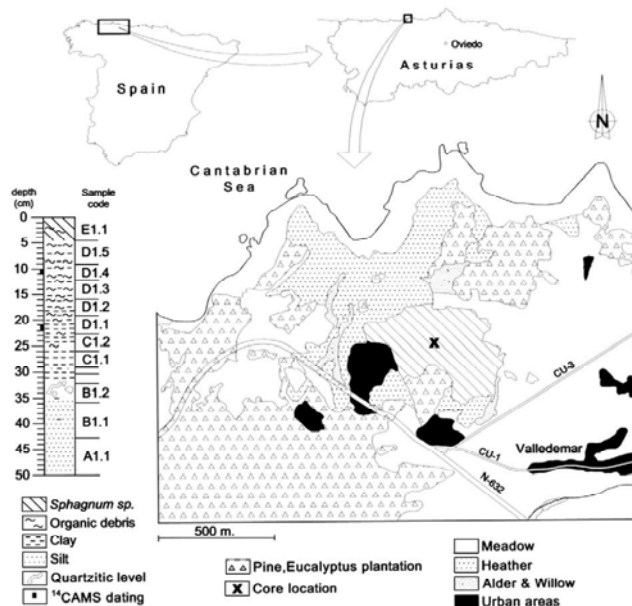


Fig. 1. Location of Las Dueñas mire and sampling site (X). Lithology of the collected core. Vegetation map simplified from SIAPA (Environmental service of the Principality of Asturias).

Table 1
Results of the ¹⁴C dating of Las Dueñas sedimentary profile, showing calibrated age ranges (2σ).

Laboratory code	Dept (cm)	Sample	¹⁴ C age (yr BP)	Calibrated ages (2σ range)	Calendar age
Beta-276431	10–11	Plant material	107.0 ± 0.4 pMC	AD 1700–1720	AD 1960
Beta-276432	21–22	Plant material	30 ± 40 BP	AD 1820–1840 AD 1880–1920 AD 1950–beyond 1960	
Beta-277980	10–11	Sediment	10010 ± 60 BP	BC 9810–9310	BC 9450
Beta-277700	21–22	Sediment	9860 ± 65 BP	BC 9440–9240	BC 9300

pMC = percent modern carbon; BP = before present; AD = Anno Domini; BC = before Christ.

in which the plant materials and sediments were dated (Table 1). During the course of sample preparation the samples were sieved to 180 μm. The fraction greater than 180 μm contained plant debris, whereas the fraction below that size contained mainly silt and associated organics. The plant fraction was treated with HCl to eliminate carbonates, NaOH to remove secondary organic acids and finally acid rinsed to neutralize the solution prior to drying. Only acid treatment was applied to the sediment fraction. AMS results were obtained by reducing the carbon sample to graphite (100%¹³C) with the corresponding standards and backgrounds. The conventional radiocarbon age (Table 1) represents the measured radiocarbon age corrected for isotopic fractionation, calculated using the δ¹³C. The methodology employed to calibrate the radiocarbon dates was that of Talma and Vogel (1993) using the intercept method and the calibration curve INTCAL04 (Reimer et al., 2004).

2.3. Sample preparation and optical microscopy analyses

To prevent the organic material from undergoing alteration the peat core was kept moist at -18 °C. The core was then cut into portions approximately 3–4 cm thick and freeze-dried. This procedure had been previously used by Esterle et al. (1991), Hagemann and Dehmer (1991) and Moore and Hilbert (1992) to mention only a few of the initial users. A representative part of the sample was disaggregated and embedded in epoxy resin for microscopic analysis. The rest of the sample was ground to <200 μm for ultimate (ISO, 17247:2005) and proximate (ISO, 17246:2010) analysis following standards normally used for coal chemical analysis. This involves high temperature ashing, which is considered to give a good estimate of the mineral matter content in these samples due to the absence of

carbonates. However low temperature ashing is recommended for peat and soils (Heiri et al., 2001; ASTM D2974-07a), which may contain carbonates.

Petrographic analyses were performed under white light for huminite reflectance following the ISO 7404-5:2009 standard. The samples were examined under both white and blue-violet incident light in order to study the organic components. Fluorescence spectra from UV light excitation were recorded using a Leica DM 4500 P in the range of 420–750 nm with band width of 5 nm. For each sample spectra were taken on different fluorescing components. At least 5 spectra were recorded and averaged for each component.

2.4. Organic geochemical analyses

Samples were ultrasonically extracted for 1 h in dichloromethane. The sample/solvent ratio was kept at 1:10. Elemental sulphur was removed using activated copper. After extraction, the solvent solutions were filtered and then evaporated under a nitrogen flow. To fractionate the extracts, 10 mg of extract was placed in a chromatographic column filled with silica gel G60 and separated into aliphatic (eluted with 5 ml n-hexane), aromatic (eluted with 5 ml dichloromethane) and polar compounds (eluted with 5 ml methanol). The extracts and fractions were analysed using a gas chromatographer (GC) Agilent 7890A attached to a mass spectrometer (MS) Agilent 5975C equipped with a HP-5 capillary column with He as carrier gas. The GC oven temperature was programmed to rise from 50 to 90 °C at a rate of 4 °C min⁻¹. This temperature was then increased to 300 °C at a rate of 3 °C min⁻¹, followed by an isothermal period of 10 min at 300 °C. Patterns of n-alkanes were identified and quantified in the GC traces by comparing

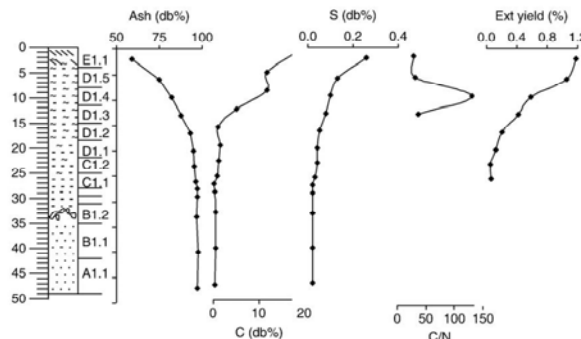


Fig. 2. Distribution of some chemical parameters with depth.

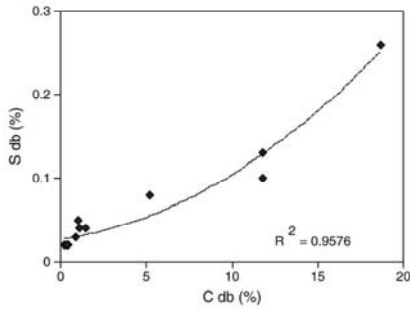


Fig. 3. Variation of carbon and sulphur contents throughout the profile.

the retention times with an external standard prepared for this purpose. Other classes of compounds were identified on the basis of their mass spectra and their retention times by comparing them with previously published results (Philp, 1985; Peters et al., 2005).

3. Results and discussion

3.1. Description of the profile

The core had reached a maximum depth of 49 cm. Five intervals could be distinguished in the profile (Fig. 1): A light grey siltstone darkening upwards (A and B), a clay-rich interval (C), the peaty sediment (D) and the uppermost part with live vegetation (E). A level with unclassified quartzitic pebbles was found within the B interval. The lithology of the fen at different locations did not vary significantly, the main difference affecting the thickness of the A–B intervals. Indeed, similar intervals A to E were visually identified at the sampling site of the work of López Merino et al. (UTM 29T X:0728448 Y:4827288), although no ash or mineral matter data were reported there. A core in a hummock area close to the position of the core studied in this work only reached the C interval, and the peaty D interval had a thickness of 19 instead of 18 cm (López-Días et al., 2009). The ash content of both profiles followed similar trends (López-Días et al., 2009). It is the sample taken from the hollow that will be considered in detail in the present work.

The whole profile showed high ash yields with a clear trend to increasing ash content towards the bottom (Fig. 2). The C and S contents accordingly decreased. A 2nd degree polynomial curve fitted the data points with a regression coefficient of 0.96 (Fig. 3), indicating the association of sulphur with organic matter. The C/N ratio is

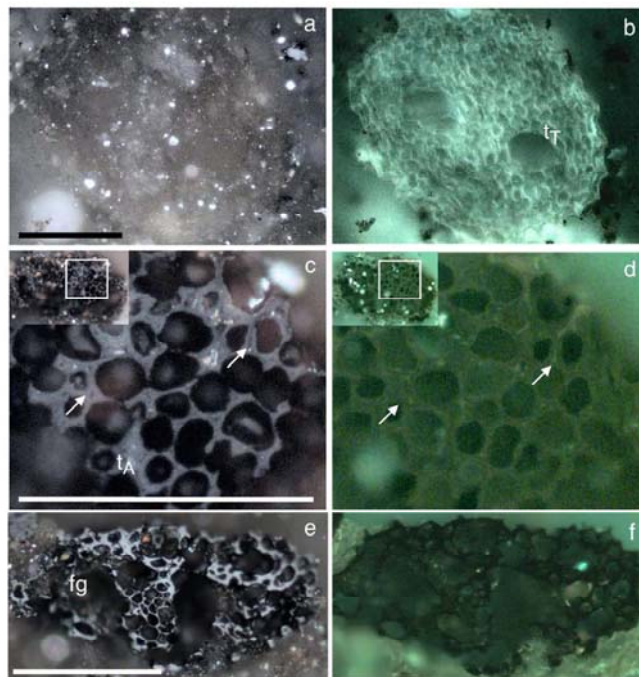


Fig. 4. Incident light optical microscopy images of huminite and inertinite components in Las Dueñas profile. Left white light and right blue-violet excitation. Length of the scale bar 50 µm. a,b) transparent textinite (t_1) showing ungelified cell walls in sample E1.1 (0–4 cm depth); c,d) textinite A (t_a) showing partially gelified poorly deformed fluorescent cell walls in sample D1.4 (8–11.5 cm depth), arrows indicating places in which internal wall structure is distinguishable; e,f) non-fluorescing funginite (fg) in sample D1.1 (18.5–22 cm depth).

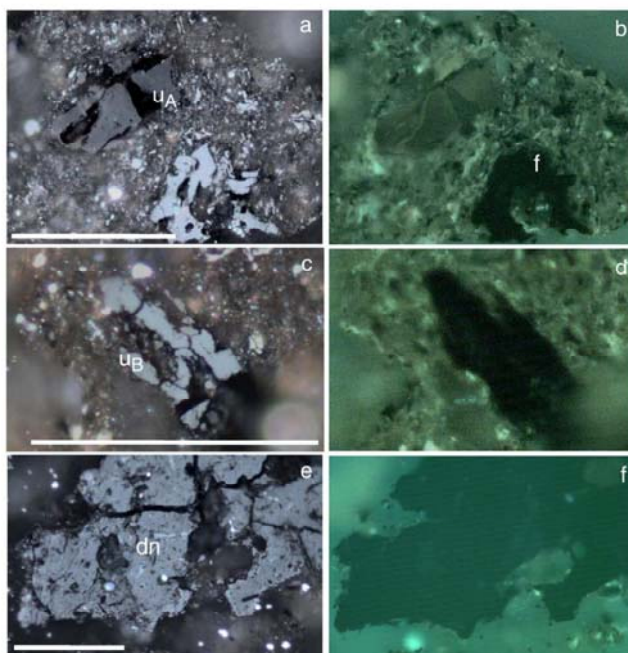


Fig 5. Incident light optical microscopy images of huminite and inertinite components in Las Dueñas profile. Left white light and right blue-violet excitation. Length of the scale bar 50 μm . a,b) Fluorescing ulminite A (u_A) and fusinite (f) both dispersed in a mineral-organic groundmass in sample E1.1 (0–4 cm depth); c,d) non-fluorescing ulminite B (u_B) in sample D1.1 (18.5–22 cm depth); e,f) homogeneous densinite (dn) without fluorescence in sample E1.1 (0–4 cm depth).

typically used in peat studies to estimate the decomposition of organic matter on the assumption that organic carbon decreases but N remains unaffected when the organic matter is oxidized (Sternberg et al., 2007). In the present work the C/N ratio could only be calculated for the organic-rich intervals where it increased significantly at a depth of 12 cm. Extraction yields also increased towards the top, coinciding with a higher C content.

3.2. Chronology

Two samples were subjected to AMS radiocarbon analysis in order to obtain an absolute dating of the sample and to be able to compare the results with the palynological profiles of López-Merino et al. (2006). The lower sample was taken from the bottom of the D interval where the sediment becomes significantly darker and the upper sample from within the D interval at a depth where apparently there was no recent plant material. As the samples have a very high mineral matter content two fractions containing organic material were separated during the process of sample preparation: the larger size fraction containing the plant remains and the smaller size fraction, consisting of mineral matter and associated organic sediment. Initially only the plant material was dated and the results are shown in Table 1. In the case of the sample taken at a depth of 10–11 cm the results (107.0 ± 0.4 percent of modern carbon-pMC) indicate that the plant material had been alive within the previous 50 years. The

conventional radiocarbon age of the plant material in the lowermost sample (21–22 cm depth) was 30 ± 40 BP. This result yielded four possibilities for 2σ calibrated intervals, 1700 AD being the maximum age (Table 1). These results were in disagreement with previously published results (López-Merino et al., 2006) which indicated an age of 9958–9248 2σ cal BC for a sample at 48 cm depth and an age of 2030–1772 2σ cal BC for a sample at 24 cm depth. In view of this discrepancy the sediment fractions ($< 180 \mu\text{m}$) of the same samples were also dated. They yielded a calibrated age of 9450 BC for the uppermost sample and 9300 BC for the lowermost sample with significant overlapping when the 2σ calibration intervals are taken into account (Table 1). These data support a maximum age of around 9500 BC for the sediment in this mire, whereas the organic matter typical of this environment apparently grew in more recent times. The fact that the uppermost sample yielded an older age for the sediment could be evidence of some sediment reworking. This could have been induced by the water flows feeding the fen or by anthropogenic sources, since the removal of layers of peat to plant pine and eucalyptus seems to have been a common practice in the area, the latter subsequently dying due to lack of drainage. Modern reforestation in the area began 200 years ago (Santos, 2004), which is consistent with the 2σ calibration intervals for the plant material of the lowermost sample. The pollen diagrams of López-Merino et al. (2006) also indicated a sharp increase in pine pollen in the top 22 cm of Las Dueñas profile.

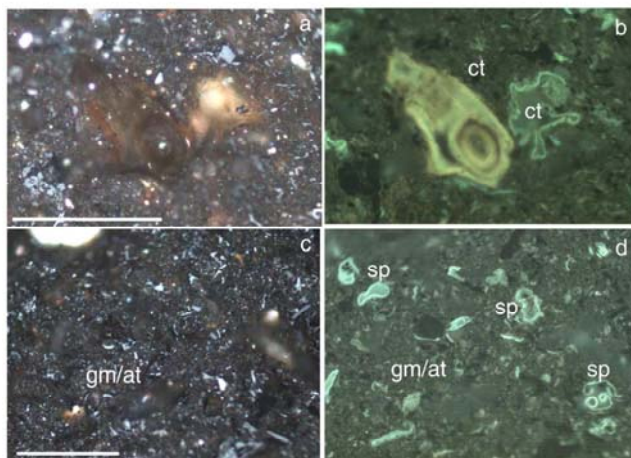


Fig. 6. Incident light optical microscopy images of liptinite components in Las Dueñas profile. Left white light and right blue-violet excitation. Length of the scale bar 50 μm . a,b) two examples of cutinite (ct), a thick cuticle with a stoma exhibiting yellow fluorescence and a thin cuticle with serrated edge and green fluorescence in sample E1.1 (0–4 cm depth); c,d) mineral-organic groundmass (gm) or attrinite (at) in which sporinite (sp) components are dispersed in sample D1.1 (18.5–22 cm depth).

3.3. Petrographic description of the profile

The high mineral matter content of the peat profile made a quantitative account of the organic components very difficult because most of the samples were lean in organic matter. The uppermost sub-recent sample, which was the one with the highest organic matter content, had large huminite macerals. Well-preserved tissues transparent in white light and exhibiting an intense green-yellow fluorescence were also commonly identified (Fig. 4a,b). These tissues, whose ungelified cell walls still retained their delicate internal structure, would be the precursors of textinite at higher humification levels. Gelified textinite was also present as textinite of the A variety (Fig. 4c,d) dark in colour in white light and with an intense yellow-to-pale orange fluorescence and also as textinite of the B variety, with a slightly higher reflectance and without fluorescence. Occasionally the textinite tissues exhibited a similar appearance to funginite (Fig. 4e,f), it being possible to recognise the difference from the relics of a multilayered structure in the cell walls that characterizes higher plants (Fig. 4c,d) and occasionally from fluorescing cell walls (ICCP, 2001). It has been particularly difficult to distinguish between gelified non-fluorescing textinite B and low reflecting fungal tissues, as has been reported in previous studies (Taylor and Taylor, 1993; Scott and Glasspool, 2007).

Ulmite was rarely found common in these samples, occurring as dispersed particles in the groundmass formed mainly by mineral matter and structureless material. As in the case of textinite, a dark and fluorescing variety of ulminite (Fig. 5a,b) and a light non-fluorescing variety (Fig. 5c,d) were identified in the samples. The different contributions of these two varieties to huminite reflectance explain the scattering in huminite reflectance results, as will be discussed later.

Identification of detrohuminite macerals was impeded by the presence of large amounts of mineral matter intimately associated to the organic matter. In these cases it was difficult to distinguish between attrinite and mixtures of organic-mineral matter, which commonly exhibited fluorescence (Fig. 6c,d). Only occasionally were pure densinite areas identified (Fig. 5e,f).

Liptinite macerals mainly occurred as sporinite (Fig. 6c,d) and cutinite (Fig. 6a,b), the former being very abundant throughout the profile (Fig. 6d). As described by López-Merino et al. (2006) the herbaceous palynomorphs (Poaceae) were dominant at the bottom of the profile decreasing along with the shrub palynomorphs towards the top, as the tree pollens increased. Among the trees *Betula* and *Quercus* were abundant throughout the profile with *Pinus* predominating in the top half of the profile. Of the numerous shrubs *Erica* and *Fabaceae* were the main contributors to the palynological assemblage. Cutinite varied significantly in optical properties from yellow to orange fluorescence in the thick specimens to yellow greenish fluorescence in the thin ones (Fig. 6a,b).

Inertinite macerals subordinate to vitrinite and liptinite maceral groups were also found in the samples. The main inertinite macerals identified were fusinite (Fig. 5a), semifusinite, funginite (Fig. 4e,f) and inertodetrinite dispersed throughout the mineral-organic groundmass. Among these fusinite of the pyrofusinite variety and funginite exhibiting a wide range of reflectances from that of huminite to that of fusinite were the most common.

Huminite reflectance was measured in all the samples. In general, as the organic content was low, only a few huminite particles were suitable for measuring. Both the dark A and light B varieties were measured, the variation in the mean values reflecting the relative contributions of the dark and light populations rather than any variation in huminite reflectance with depth (Fig. 7). Only the light population was present at the bottom of the profile (Sample B1.1) with reflectances ranging between 0.2 and 0.6%. Such a wide interval may indicate the presence of recycled particles, which may have been transported along with the mineral matter. Alternatively the variation in huminite reflectance could reflect a variation of humification and/or oxidizing conditions, which could indicate the start of a fusinization process. The dark population had modal values of around 0.15% huminite reflectance, whereas the light population did not have a well defined maximum (Fig. 7).

Spectral fluorescence measurements of the different components were also recorded. As can be seen in Fig. 8a for various fluorescing

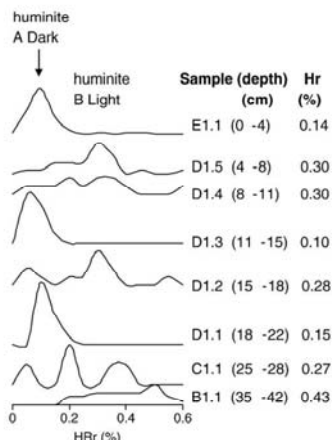


Fig. 7. Huminite reflectance (HRr) histograms for different samples in the peat profile showing the presence of two huminite populations. The sample code, depth and mean huminite reflectance are also indicated.

components of sample D1.4 (8–11 cm depth), the component with the highest fluorescence intensity was textinite which appeared as transparent under white light as in Fig. 4a,b. Sporinite and cutinite exhibited a less intense fluorescence and spectra were shifted to slightly higher wavelengths, whereas dark huminite exhibited a fluorescence of low intensity shifted to higher wavelength. These trends were maintained throughout the profile, as can be seen in Fig. 8b. In general transparent textinite exhibited a fluorescence of shorter wavelengths than cutinite and sporinite, which presented similar spectra. The red/green quotient ($Q = I_{650}/I_{500}$) of the transparent textinites remained below 0.34 throughout the profile, this component having the lowest Q values of all the components recorded. The Q values together with those of huminite reflectance indicate that this profile has a very low maturity.

3.4. Organic geochemistry results

Extraction yields were in the range of 0.05–1.2% (Fig. 2) decreasing with depth as the organic carbon content decreased. In all the samples the polar fraction was the most abundant, followed by the aromatic and aliphatic ones. The aliphatic fraction was dominated by *n*-alkane which ranged from *n*-C₁₄ to *n*-C₃₄ with a maximum at *n*-C₃₁. Long-chain *n*-alkanes (*n*-C₂₇ to *n*-C₃₁) with a marked odd predominance (CPI = 2.85–5.29; Bray and Evans, 1961) were the dominant peaks in the chromatographic profile (Fig. 9). This distribution is typical of higher plants (Eglinton and Hamilton, 1963). The dominance of medium molecular weight *n*-alkane (*n*-C₂₁–*n*-C₂₅) is commonly attributed to contributions of *Sphagnum* or aquatic macrophytes (Bechtel et al., 2007). In a detailed study of the *n*-alkane profiles of certain *Sphagnum* species Nichols et al. (2006) found that most *Sphagnum* species have a maximum at *n*-C₂₃, whereas *Sphagnum magellanicum* and *Sphagnum capillifolium* produce a greater abundance of *n*-C₂₁. In an extended study of the *n*-alkane distribution of 40 *Sphagnum* occurrences from 16 different species from different geographic locations Bingham et al. (2010) observed that *Sphagnum* tended to be conservative in their *n*-alkane distribution peaking at *n*-C₂₃, *n*-C₂₅ or *n*-C₃₁. In general species that occupy the relatively drier hummock habitats have lower values of *n*-C₂₃ and are dominated by the C₂₅ homologue and/or C₃₁. However, species that occupy the wetter hollow habitats are dominated by C₂₃ and display higher *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ ratios. Whereas *n*-C₂₉ is relatively rare in *Sphagnum*, it is abundant in terrestrial higher plants. Consequently the *n*-C₂₃/*n*-C₂₉ (Fig. 10) and *n*-C₂₅/*n*-C₂₉ ratios or P₂₉ which involves C₂₃, C₂₅, C₂₉ and C₃₁ homologues in the calculations (Zheng et al., 2007), can be used to estimate the relative contribution of *Sphagnum* to the peatland (Nott et al., 2000; Bass et al., 2000; Pancost et al., 2002). These ratios were generally low throughout the profile with the exception of sample D1.3 and the uppermost sub-recent sample (Fig. 10). The *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ ratio paralleled the variation in the previously mentioned ratios throughout the profile, reaching a value of 3 in the E1.1 and D1.3 samples. Values as high as 3 have been reported for *Sphagnum* with an affinity for wet environments (Bingham et al., 2010) and this would appear to indicate wetter environments in these parts of the profile. At the same depth, there is also a sharp increment in the low and medium boiling point *n*-alkanes. As *n*-C₃₁, which was the major *n*-alkane in the profile, may be derived from higher plants and

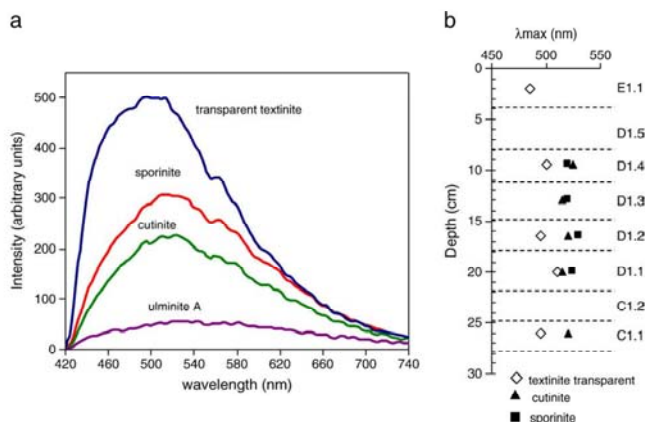


Fig. 8. a) Fluorescence spectra of different components in sample D1.4 (8–11 cm depth) showing differences in intensity and position; b) λmax of the spectra of different samples throughout the peat profile.

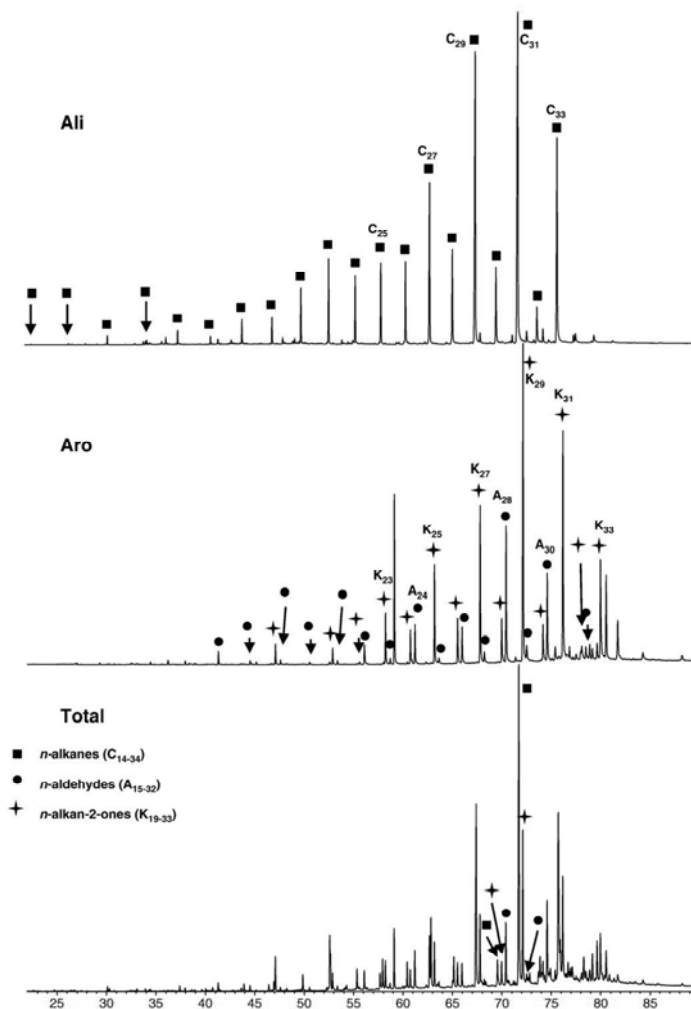


Fig. 9. Chromatograms of the total extract, the aliphatic fraction eluted with *n*-hexane and the aromatic fraction eluted with dichloromethane of sample D1.2 as an example to show the dominance of *n*-alkane (C_n), aliphatic aldehydes (A_n) and methyl ketones (K_n) where the subscripts indicate the number of carbons in the compound.

Sphagnum species, the $n\text{-}C_{29}/n\text{-}C_{31}$ ratio may help to determine the relative contribution of *Sphagnum* to $n\text{-}C_{31}$. The $n\text{-}C_{29}/n\text{-}C_{31}$ ratio can be expected to be constant for higher plants and indeed little variation was observed in the profile except for the sub-recent uppermost sample, where this ratio showed remarkably low values. It is only in the uppermost part of the profile where an additional source of $n\text{-}C_{31}$, different from higher plants, is thought to have existed.

Aliphatic aldehydes with an even predominance and *n*-alkan-2-ones with an odd predominance were also prominent peaks in the

chromatographic profile of the total extracts and the aromatic fractions (Fig. 9). *n*-aldehydes are typically associated with higher land plants where they serve as intermediates in the biosynthesis of *n*-alcohols from *n*-acids and can accumulate as components of cuticular wax (Prah and Pinto, 2007). They are readily diagenetically altered (Lehtonen and Ketola, 1990) and can be expected to be found only if conditions of preservation are favourable. The concentration of *n*-aldehydes was significantly lower in sample D1.3 and below a depth of 22 cm, where there was an increase in the *n*-alkane/*n*-aldehyde

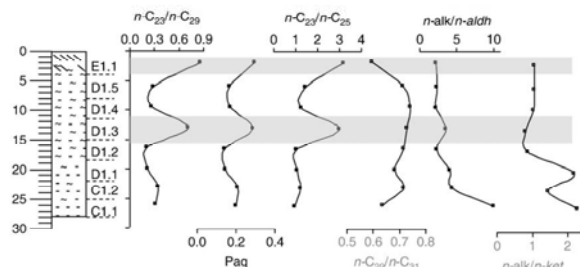


Fig. 10. Evolution of relevant parameters based on biomarkers with depth. $P_{ar} = [(\Sigma C_{23}, C_{25}) / (\Sigma C_{23}, C_{25}, C_{29}, C_{31})]$ Zheng et al. (2007).

ratio (Fig. 10). This increase can be attributed to the lower contribution of higher land plants in sample D1.3. However the reason for the increase must be different at the bottom of the profile. In this case, alteration of the *n*-aldehydes, which are relatively labile compounds, is proposed as the reason for the increase in the *n*-alkane/*n*-aldehyde ratio towards the bottom. Both faster alteration of *n*-aldehydes and greater higher plants contribution can be expected to occur under comparatively drier conditions.

A series of *n*-alkan-2-ones in the aromatic fraction was identified as having a prominent mass fragment at *m/z* 59. The members of the series ranged from KC_{19} to KC_{33} and exhibited a strong odd predominance (Fig. 9) with a CPI of 3.1–4.2. Long chain *n*-alkan-2-ones can be considered as biomarkers for *Sphagnum* in freshwater peatland systems (Nichols and Huang, 2007). The most prominent member of the series is typically KC_{27} with a significant contribution of KC_{25} and KC_{29} depending on the species. The ketone profiles peaked at KC_{29} except for the uppermost sample E1.1, which had its maximum at KC_{19} . The

lowest *n*-alkane/*n*-alkan-2-one ratio corresponded to sample D1.3, which may have found in *Sphagnum* an additional source of ketone. In the lower part of the profile, either an increase in land plants (a lower concentration of ketone) or a higher rate of diagenetic destruction of ketone (the possibly hostile conditions preventing its preservation) might explain the increase in the *n*-alkane/*n*-alkan-2-one ratio. The latter explanation appears to be more consistent with the low *n*- C_{23}/n - C_{29} ratios.

A number of parameters based on linear compounds derived from lipids appear to indicate wetter conditions at a depth of 11–15 cm (sample D1.3). This is coincident with the recording of only a low reflecting huminite population at this depth. The lack of more humified huminites possibly indicates more humid conditions during this period.

Hopanes are pentacyclic triterpanes ubiquitously found in sediments and petroleum and are readily identified in the *m/z* 191 mass chromatogram. Hopanes are believed to originate from bacteriohopanepolyols and/or diploterol, which are found in bacterial membranes

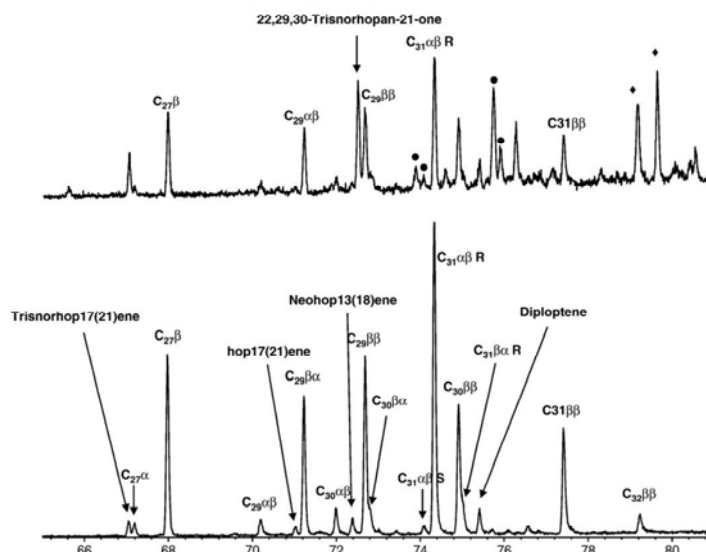


Fig. 11. GC/MS *m/z* 191 fragmentograms of the total extract and the aliphatic fraction of sample D1.2 showing the distribution of hopanoid derivatives and the presence of steroid (●) and oleanoid (♦) derivatives in the total extract.

and cyanobacteria (Ourrison and Rohmer, 1992). In the section studied, regular hopanes from C₂₇ to C₃₁ were identified corresponding to the α and β configurations at positions C-17 and C-21, respectively. No C₂₈ homologues were found. Hopanes are used as maturity indicators on the basis of the different thermal stabilities of the various configurations at positions C-17 and C-21. The $\beta\beta$ configurations are the most unstable, changing to $\beta\alpha$ and $\alpha\beta$ with increasing maturity. The m/z 191 fragmentogram (Fig. 11) shows peaks corresponding to C₂₇ β and C₂₉ and C₃₀ $\beta\alpha$ and to C₂₉–C₃₂ homologues with a $\beta\beta$ configuration, revealing the immaturity of the sediment. Nevertheless, the most prominent peak in the profile is the C₃₁ homopane with an $\alpha\beta$ configuration (Fig. 11). This does not necessarily indicate a high maturity because it is known that $\alpha\beta$ isomerization is also favoured under the acidic environment typical of peatlands (Van Dorsselaer et al., 1977). Microbially mediated synthesis has also been considered as a plausible origin for the significant amounts of $\alpha\beta$ homopane with an unstable R configuration at C-22, a phenomenon which frequently occurs in decaying organic matter in peat environments (Quirk et al., 1984). The most stable S epimer was found in very small amounts throughout the profile without any clear tendency to increase with depth.

The m/z 191 fragmentograms also revealed the presence of unsaturated hopenes confirming the low maturity of the peat. The biohopanoid C₃₀ hop-22(29)-ene (diploptene) was identified in the studied profile and is considered to be directly inherited from living or recently decayed microorganisms (Ries-Kautt and Albrecht, 1989). This compound tends to transform into hop-21(22)-ene and hop-17(21)-ene in acid catalyzed reactions and into neohop-13(18)-ene and fernene under more drastic acidic conditions (Ageta et al., 1987). Of these compounds, the C₂₇ and C₃₀ homologues with a double bond at the 17–21 position and C₃₀ with unsaturation at the 13–18 position were identified in the peat profile in small amounts (Fig. 11).

Functionalized hopanoids such as 22,29,30-trisnorhopan-21-one and 30-norhopan-22-one were also identified. The chromatogram of the total extract also showed steroid alcohols, probably derived from higher plants (Hinrichs and Rullkötter, 1997) and functionalized compounds, some having an oleanane/ursane skeleton such as D:A-Friedoolean-3 β -ol, D:A-Friedoolean-3-one, α - and β -amyrin and some having a lupane skeleton such as lupen-3-one. Oleanane and ursane derivatives are particularly abundant in higher plants, although most of the typical peat-forming genera have higher abundances of α - than β -amyrin and more ursane than oleanane derivatives (Pancost et al., 2002), unlike the abundances found in this profile. This abundance of oleanane derivatives has also been reported for a younger fen (1775 BP) situated around 30 km to the east of the studied site (López-Días et al., 2010).

4. Conclusions

Our study of a 49-cm thick core obtained from Las Dueñas mire in Asturias (Northern Spain) has focused on its organic petrology and geochemistry characteristics. The site can be described as a minerotrophic fen with a high concentration of mineral matter throughout the profile which decreases towards the top. A variety of transparent textinite with an intense fluorescence indicates the low maturity of the profile, which is also confirmed by the presence of a low reflecting huminite of the A variety (Hr–0.15%). The Fluorescence spectra of sporinite and cutinite are similar and, compared to those of transparent textinite, they have a lower intensity and are shifted to higher wavelengths. The low maturity of the peat was also confirmed by the presence of unstable $\beta\beta$ hopane configurations and the abundance of hopene and functionalized hopanoids and other triterpenoids.

The various huminite populations reflect differences in the degree of humification and may also indicate the existence of an incipient inertization process affecting the highest reflecting huminites. The lack of a clear mode in all the samples for the B variety of huminite

complicates the assessment of the maturity of the peat by means of huminite reflectance measurements.

The evolution of the geochemical parameters in the peat profile indicates the presence of more humid conditions at a depth of 11–15 cm and in the topmost 4 cm.

These periods are characterized by a high *Sphagnum*/higher plant contribution, as deduced from the *n*-alkane ratios.

The AMS ¹⁴C dating of both sediment and plant material on two samples taken at a depth of 10–11 cm and 21–22 cm provided relevant data about the development of this fen which show that it is unsuitable for palaeoclimate studies. The sediment fraction dates back to around 9500 cal. BC in agreement with López-Merino et al. (2006), whereas the plant fraction dates back a maximum of 200 years, indicating a certain reworking of the sediment in the profile due to either natural or anthropogenic causes.

Acknowledgements

The financial support provided by the Principality of Asturias through project PCTI IB08-072 C2 is gratefully acknowledged. We are also grateful to the environmental office of the Asturian Government (Consejería de Medio Ambiente y Medio Rural), for providing permission for sampling. Diego Alvarez is thanked for his support in the field work. The paper strongly benefited from the input of two anonymous referees.

References

- Ageta, H., Shiojima, K., Arai, Y., 1987. Acid-induced rearrangement of triterpenoid hydrocarbons belonging to the hopane and migrated hopane series. *Chem. Pharm. Bull.* 35, 2705–2716.
- Aller, J., Bastida, F., Cabal, J., Perez-Estaún, A., 1989. Geología del sector Cabo-Vidio-San Juan de la Arena-Tineo (Zona Asturoccidental-Leonesa, NO de España). *Trab. Geol.* 18, 95–111.
- ASTM D2974-07a, 2007. Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils. ASTM International, West Conshohocken.
- Barber, K.E., Chambers, F.M., Maddy, D., 2003. Holocene palaeoclimates from peat stratigraphy: macrofossil proxy climate records from three oceanic raised bogs in England and Ireland. *Quat. Sci. Rev.* 22, 521–539.
- Bass, M., Pancost, R., van Geel, B., Sinnighe-Damsté, J., 2000. A comparative study of lipids in *Sphagnum* species. *Org. Geochem.* 31, 535–541.
- Bechtel, A., Reichenbacher, D., Sachsenhofer, R.F., Grätzer, R., Lücke, A., Pittmann, W., 2007. Relations of petrographical and geochemical parameters in the middle Miocene Lavanttal lignite (Austria). *Int. J. Coal Geol.* 70, 325–349.
- Bindler, R., 2006. Mired in the past-looking to the future: geochemistry of peat and the analysis of past environmental changes. *Glob. Planet. Change* 53, 209–221.
- Bingham, E.M., McClymont, E.L., Valiranta, M., Mauquoy, D., Roberts, Z., Chambers, F.M., Pancost, R.D., Evershed, R.P., 2010. Conservative composition of *n*-alkane biomarkers in *Sphagnum* species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Org. Geochem.* 41, 214–220.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2–15.
- Charman, D.J., 2002. *Peatlands and Environmental Change*. John Wiley and Sons, West Sussex.
- Cohen, A.D., 1982. Obtaining more precise description of peat by use of oriented microtome sections. In: Jarrett, P. (Ed.), *Testing of Peats and Organic Soils*: Am. Soc. for testing and materials, STP, 820, pp. 21–36.
- Cohen, A.D., Spackman, W., 1972. Methods in peat petrology and their application to reconstruction of paleoenvironments. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83, 129–142.
- Dehmer, J., 1993. Petrology and organic geochemistry of peat samples from a raised bog in Kalimantan (Borneo). *Org. Geochem.* 20, 349–362.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1963. The distribution of *n*-alkanes. In: Swan, T. (Ed.), *Chemical Plant Taxonomy*. Academic Press, London, pp. 187–217.
- Esterle, J., 1994. Spatial variability in modern tropical peat deposits from Sarawak, Malaysia and Sumatra, Indonesia: analogues for coal. *Int. J. Coal Geol.* 25, 1–42.
- Esterle, J., Moore, T.A., Hower, J., 1991. A reflected-light petrographic technique for peats. *Sediment. Petrol.* 61, 614–616.
- Fernández Prieto, J.A., Fernández Ordóñez, M.C., Collado Prieto, M.A., 1987. Datos sobre la vegetación de las «turberas de eslagños» galaico-asturianas y orocantábricas. *Lazarus* 7, 443–447.
- Hagemann, H.W., Dehmer, J., 1991. Spectrophotometric lightness and chromaticity measurements on absorbing peat and brown coal surfaces: Part I – method and evaluation. *Int. J. Coal Geol.* 19, 163–183.
- Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* 25, 101–110.
- Hinrichs, K.-U., Rullkötter, J., 1997. Triterpenous and marine lipids in amazon fan sediments: implications for sedimentological reconstructions. In: Flood, R.D., Piper,

- DJ.W., Klaus, A., Peterson, L.C. (Eds.), Proc. ODP Sc.: Results, 155. Ocean Drilling Program, College Station TX, pp. 539–553.
- Holden, J., Shotbolt, L., Bonn, A., Burt, T.P., Chapman, P.J., Dougill, A.J., Fraser, E.D.G., Hubacek, K., Irvine, B., Kirkby, M.J., Reed, M.S., Prell, C., Stagl, S., Stringer, L.C., Turner, A., Worrall, F., 2007. Environmental change in moorland landscapes. *Earth Sci. Rev.* 82, 75–100.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459–471.
- ISO 17246, 2010. Coal – Proximate Analysis. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 17247, 2005. Coal – Ultimate Analysis. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 7404-5, 2009. Methods for the petrographic analysis of coals – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization, Geneva.
- Koch, J., 1989. Mikropetrographische Untersuchungen an einigen Organischen Komponenten jungpleistozäner um holozäner Torfe Süddeutschlands und der Schweiz. *Geol. Jahrb.* 87, 333–360.
- Lehtonen, K., Ketola, M., 1990. Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in *Sphagnum* and *Carex* peats of various degrees of humification. *Org. Geochem.* 15, 275–280.
- López-Días, V., Blanco, C.G., Borrego, Á.G., 2009. Organic Petrology and Geochemistry of Las Dueñas coastal peatland (North Spain). Proc. ICCP-TSOP Joint Meeting, Gramado-Porto Alegre, p. 55.
- López-Días, V., Borrego, Á.G., Blanco, C.G., Arbolea, M., López-Sáez, J.A., López-Merino, L., 2010. Biomarkers in a peat deposit in Northern Spain (Huelga de Bayas, Asturias) as proxy for climate variation. *J. Chromatogr. A* 1217, 3538–3546.
- López-Merino, L., López-Sáez, A., López García, P., 2006. Estudio palinológico de la turbera litoral holocena de Las Dueñas (Cudillero, Asturias, España). *Rev. Esp. Micropaleontol.* 38, 299–308.
- Martini, I.P., Martínez-Cortizas, A., Chesworth, W., 2006. Peatlands. Evolution and records of environmental and climate changes. *Developments in Earth and Surface Processes*, 9. Elsevier, Amsterdam.
- Mary, G., Medus, J., Delibrias, G., 1975. Le Quaternaire de la cote Asturienne (Espagne). *Bull. Assoc. Fr. Etud. Quat.* 42, 1–13.
- Menéndez Amor, J., 1950. Estudio de las turberas de la zona oriental asturiana. *An. Asoc. Esp. Prog. Cienc.* 15, 801–816.
- Moore, T.A., Hilbert, R.E., 1992. Petrographic and anatomical characteristics of plant material from two peat deposits of Holocene and Miocene age, Kalimantan, Indonesia. *Rev. Palaeobot. Polynol.* 72, 199–227.
- Nichols, J.E., Huang, Y., 2007. C23–C31 n-alkane-2-ones are biomarkers for the genus *Sphagnum* in freshwater peatlands. *Org. Geochem.* 38, 1972–1976.
- Nichols, J.E., Booth, R.K., Jackson, S.T., Pendall, E.G., Huang, Y., 2006. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat. *Org. Geochem.* 37, 1505–1513.
- Nott, C.J., Xie, S., Awejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2000. n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Org. Geochem.* 31, 231–235.
- Ortiz, J.E., Gallego, J.R., Torres, T., Moreno, L., Villa, R., 2008. Evolución paleoambiental del Norte de España durante los últimos 2500 años a partir del estudio de biomarcadores de la turbera de Roñanzas (Asturias). *Geogaceta* 44, 79–82.
- Ourrison, G., Rohmer, M., 1992. Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids. *Acc. Chem. Res.* 25, 403–408.
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Org. Geochem.* 33, 675–690.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldovan, J.M., 2005. The Biomarker Guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, second ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- Philp, R.P., 1985. Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra.: Methods in geochemistry and geophysics, 23. Elsevier, Amsterdam.
- Pontevedra-Pembal, X., Novoa Muñoz, J.C., García-Rodeja, E., Martínez-Cortizas, A., 2006. Mountain mires from Galicia (NW Spain). In: Martini, I.P., Martínez-Cortizas, A., Chesworth, W. (Eds.), *Peatlands, Evolution and Records of Environmental and Climate Changes*.: Developments in Earth and Surface Processes, 9. Elsevier, Amsterdam, pp. 85–109.
- Prahl, F.G., Pinto, L.A., 2007. A geochemical study of long-chain n-aldehydes in Washington coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1573–1582.
- Quirk, M.M., Wardroper, A.M.K., Weatley, R.E., Maxwell, J.R., 1984. Extended hopanoids in peat. *Chem. Geol.* 42, 25–43.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2004. INTCAL04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP. *Radiocarbon* 46, 1029–1058.
- Ries-Kautt, M., Albrecht, P., 1989. Hopane derived triterpenoids in soils. *Chem. Geol.* 76, 143–151.
- Santos, L., 2004. Late Holocene forest history and deforestation dynamics in the Quixa Sierra, Galicia, Northwestern Iberian Peninsula. *Mt. Res. Dev.* 24, 251–257.
- Scott, A.C., Glasspool, I.J., 2007. Observations and experiments on the origin and formation of inertinite group macerals. *Int. J. Coal Geol.* 70, 53–66.
- Sternberg, L.S.L., Pinzon, M.C., Vendramini, P.F., Anderson, W.T., Hope Jahren, A., Beuning, K., 2007. Oxygen isotope ratios of cellulose-derived phenylglucosazone: an improved paleoclimate indicator of environmental water and relative humidity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2463–2473.
- Talma, A.S., Vogel, J.C., 1993. A simplified approach to calibrating ¹⁴C dates. *Radiocarbon* 35, 317–322.
- Taylor, T.N., Taylor, E.L., 1993. *The Biology and Evolution of Plants*. Prentice Hall, New Jersey.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. Organic petrology, Chapter 2. The Origin of Organic Matter in Sedimentary Rocks. Gebrüder Borntraeger, Berlin, pp. 6–82.
- Van Dorsselaer, A., Albrecht, P., Connan, J., 1977. Changes in composition of polycyclic alkanes by thermal maturation (Yalloum Lignite, Australia). In: Campos, R., Goñi, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1975*. Enadimsa, Madrid, pp. 53–59.
- Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P.A., Xie, S., 2007. Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: indicators of Holocene climate changes in West China. *Org. Geochem.* 38, 1927–1940.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Organic Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orggeochem

Note

Different source of *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain)Veneranda López-Días^{a,c}, Carlos G. Blanco^a, Achim Bechtel^b, Wilhelm Püttmann^c, Angeles G. Borrego^{a,*}^a Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Aptdo. 73, 33080 Oviedo, Spain^b Department of Applied Geosciences and Geophysics, University of Leoben, Peter Tunner Strasse 5, A-8700 Leoben, Austria^c Institute of Atmospheric and Environmental Sciences, Department of Environmental Analytical Chemistry, J.W. Goethe University Frankfurt am Main, Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt am Main, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 November 2012

Received in revised form 15 January 2013

Accepted 15 January 2013

Available online 27 January 2013

ABSTRACT

The most widely accepted origin of *n*-alkan-2-ones in peats is the microbial oxidation of the related *n*-alkanes and/or oxidative decarboxylation of fatty acids derived from plant input. The distributions of *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones in 48 samples from the Roñanzas 6000 cal. yr BP peat bog profile (N Spain) do not justify a single source. The *n*-alkan-2-ones typically dominate the *n*-alkanes, maximizing at C₁₉ or C₂₅/C₂₇, whereas the *n*-alkanes maximized either at C₂₃ or at C₃₁/C₃₃. The averaged δ¹³C values of the *n*-alkanes ranged from −32.3‰ to −33.1‰, but those of the *n*-alkan-2-ones were consistently higher (−29.2‰ to −29.9‰), suggesting a different, probably bacterial, source for the ketones.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

High molecular weight *n*-alkan-2-ones (Ks) have often been reported to occur in peat extracts (Lehtonen and Ketola, 1993; Hernandez et al., 2001; Xie et al., 2004; Nichols and Huang, 2007; Zheng et al., 2007; Ortiz et al., 2010). Three possible sources are currently under discussion:

- (i) Direct input from peat-forming plants. A high concentration of pentacosan-2-one (K₂₅) has been reported in fresh sea-grass and associated estuarine sediments (Hernandez et al., 2001) and both K₂₅ and K₂₇ homologues have been suggested as biomarkers for *Sphagnum* spp. (Nichols and Huang, 2007), although they have also been detected in lower amount in vascular peat-forming plants (Ortiz et al., 2011). The concentration of these compounds in living plants was significantly lower than in peat, suggesting either an additional source for the Ks or an enrichment process in the peat.
- (ii) Microbial oxidation of the related *n*-alkanes (van Bergen et al., 1998) is the most widely suggested origin for Ks in sediments, supported by similar chain length distribution profiles of both compound classes and lower abundance of the Ks, as observed in Ecuadorian Andosols (Jansen and Nierop, 2009).

- (iii) Oxidative decarboxylation of fatty acids (FAs), when a dominance of FAs of even chain length with one additional carbon vs. the associated ketones occurs (Püttmann and Bracke, 1995).

The record of sites in which the K distribution patterns do not match those of *n*-alkanes or *n*-alkanoic acids is increasing and affects marine-influenced marsh environments (Hernandez et al., 2001) and peat bogs (Xie et al., 2004; Zheng et al., 2007, 2011; López-Días, 2010a,b; Ortiz et al., 2010). In this study, the concentrations of Ks and *n*-alkanes and the δ¹³C values of individual compounds in selected samples from a peat bog have been determined to investigate whether or not there is a similar source for both compound classes.

2. Samples and methods

The vegetation of the Roñanzas peat bog in Asturias (UTM coordinates 30 T 365083, 4803428; 256 m above sea level) is dominated by *Sphagnum* spp., with subordinate herbaceous plants and heather, and occurs in a region of Atlantic climate with humid temperate winters and occasional droughts in the summer. A semi-cylindrical core (254 cm) was taken with a manual probe 5 cm in diameter. The profile consisted of 225 cm of reddish-brown bryophytic peat becoming darker towards the bottom, an interval enriched in mineral matter (225–241 cm) followed by 14 cm of grey organic-lean siltstone. The bottom of the profile corresponded to an age of 5954 ± 40 cal. yr BP. Core material was sliced into 1 cm aliquots and freeze dried. Samples were ultrasonically extracted

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: angeles@incarc.csic.es (A.G. Borrego).

for 1 h in dichloromethane (DCM)/MeOH (3/1; sample/solvent ratio 1:20) and the extracts analyzed using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) with an Agilent 7890A-5975C instrument, a HP-5 GC column and He as carrier gas; the GC oven programme was 35–300 °C (held 15 min) at 3 °C min⁻¹, with d48-*n*-tricosane as internal standard. Carbonate-free samples were analyzed for organic carbon content (C_{org}) with a LECO CHN-2000 instrument. Compound-specific isotope analysis (CSIA) was applied to selected fractionated samples using a Thermo Fisher Delta V MS instrument connected to an Ultra series GC instrument, run as for GC–MS. Samples were selected to cover depths from top to bottom and the main occurrences regarding concentrations of *n*-alkanes (major C₂₃ and C₃₁) and Ks (major K₁₉ and K₂₇) in the profile. Fractionation was performed via column chromatography on silica gel G60, and the first (*n*-hexane) and last (MeOH) fractions were used for δ¹³C analysis of *n*-alkanes/hopanes and 2-methyl ketones, respectively. The standard was an external mixture of *n*-C₁₅, *n*-C₂₀ and *n*-C₂₅ and values are reported relative to Peedee Belemnite (PDB). Extraction and GC–MS analysis were performed at INCAR-CSIC, fractionation at IAU-Frankfurt and CSIA analysis at DAGG-Leoben.

3. Results and discussion

3.1. Distribution of *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones

All 48 samples showed *n*-alkanes from C₁₄ to C₃₅ (dominant C₂₃ or C₃₁) and *n*-alkan-2-ones (Ks) from C₁₉ to C₃₃ (with dominant K₁₉ or K₂₇) with a strong odd predominance (Table 1). A high concentration of high molecular weight (MW) odd *n*-alkanes is generally attributed to a higher plant wax origin (Eglinton and Hamilton, 1963), with peat-forming grass peaking at *n*-C₃₁ (Bi et al., 2005) and trees and shrubs at *n*-C₂₇ (Rieley et al., 1991). Both *n*-C₂₇ and *n*-C₂₉ are low in *Sphagnum* spp. and can be more securely attributed to plant wax (Nichols et al., 2006). In addition, *n*-C₂₃ is abundant in *Sphagnum* spp. preferring a wet habitat, whereas those from a drier hummock habitat are rich in *n*-C₂₅ or *n*-C₃₁ (Bingham et al., 2010). The regression coefficient matrix derived from multiple correlations indicates values ≥0.8 for the *n*-alkane pairs C₃₁–C₃₃, C₂₉–C₃₁ and C₂₇–C₂₉, other combinations yielding very low regression coefficients, in particular C₂₃ and C₂₅ with the higher MW homologues (Table 2).

Table 1
Concentration (μg/g C_{org}) of most important odd *n*-alkanes (C₁₉–C₃₃) and *n*-alkan-2-ones (K₁₉–K₂₉). Highest concentration in each sample in bold.

Depth (cm)	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉
3.5	0.67	2.36	2.53	4.90	13.28	44.55	21.17	1.04	1.01	4.86	6.56	3.87
9.5	0.17	3.90	4.55	6.51	13.22	33.82	29.64	0.70	2.76	17.25	23.55	14.29
13	2.68	-	-	7.57	9.82	29.25	24.77	-	3.62	15.65	23.52	16.27
19	1.83	3.76	4.83	8.26	13.62	67.50	54.46	9.32	6.54	25.35	32.41	19.16
23	3.63	80.57	15.08	15.25	24.05	46.27	40.54	47.14	17.96	65.58	70.88	30.29
27	0.62	6.73	2.24	2.03	2.74	8.46	6.32	13.31	4.23	16.58	14.89	4.91
33	6.27	470.51	30.77	25.00	16.54	64.81	70.35	97.04	39.13	208.52	247.79	61.80
39	0.53	18.85	4.19	5.83	7.43	32.27	36.31	27.26	6.83	33.15	50.99	26.02
43	1.82	47.16	5.23	5.23	6.88	21.59	31.04	81.85	9.61	29.51	41.65	13.79
47	1.14	16.43	3.09	3.24	3.45	11.05	15.02	31.70	3.94	14.43	23.36	7.89
53	3.69	53.47	9.40	11.79	14.05	41.39	59.75	77.78	13.70	51.99	78.28	24.34
57	1.06	27.30	4.99	3.17	4.31	15.79	22.78	47.83	7.65	24.83	39.17	11.73
63	1.33	33.50	5.02	5.21	5.11	15.51	22.83	49.83	7.57	22.98	35.77	12.35
67	3.21	5.80	5.27	7.00	4.08	12.77	13.12	56.53	8.09	24.13	30.36	18.97
73	6.96	39.54	31.87	47.10	68.86	107.16	67.52	311.71	40.72	133.93	125.31	37.46
79	2.08	13.20	9.77	7.99	15.55	47.01	52.35	93.58	16.09	53.12	52.79	20.68
83	1.11	45.93	5.80	4.14	4.78	16.53	12.77	24.86	9.98	37.16	31.98	8.19
87	2.02	17.63	7.61	3.98	7.01	26.83	29.57	89.04	12.34	46.77	50.47	25.96
93	0.84	23.38	7.87	6.24	4.38	22.11	20.33	12.38	9.09	34.50	36.31	14.91
97	1.22	16.36	7.23	5.67	5.84	19.04	23.59	31.82	10.01	35.03	34.65	14.15
103	1.68	44.62	7.48	4.17	4.28	12.50	15.08	61.86	11.70	38.58	38.64	10.77
107	3.40	123.44	32.59	36.75	65.10	40.70	29.42	147.41	30.96	87.35	92.04	34.95
113	2.95	32.38	7.91	9.21	21.29	49.17	27.32	39.55	7.97	27.03	36.64	14.99
117	1.02	12.63	7.99	7.90	10.01	20.72	10.35	38.70	6.60	15.96	22.63	9.31
123	3.73	601.66	24.75	13.87	27.53	28.67	15.50	94.90	15.74	37.94	40.91	11.43
127	5.35	215.19	17.23	20.71	20.19	32.60	18.23	76.35	16.80	42.65	45.98	16.14
133	1.99	174.56	12.45	7.76	6.57	18.51	14.19	44.28	10.61	27.29	26.31	9.94
137	1.47	52.37	30.73	4.35	7.12	20.59	11.98	30.89	6.29	14.32	18.42	6.40
143	5.11	25.07	22.18	44.15	32.88	68.70	63.02	96.41	19.05	50.99	60.85	36.02
147	3.01	12.45	15.39	15.92	25.01	55.74	61.16	63.78	12.10	21.95	33.03	22.20
153	1.50	8.44	11.15	11.22	11.33	28.04	33.65	46.88	8.64	13.45	24.90	15.28
157	2.50	33.13	4.56	5.08	8.21	20.97	28.88	23.78	5.60	8.48	15.33	14.19
163	2.27	54.07	10.29	8.56	12.59	31.21	33.38	63.96	12.90	14.37	20.41	12.85
167	3.51	9.54	8.42	6.90	11.86	30.71	42.23	51.25	12.51	16.90	29.70	15.02
173	1.50	7.38	11.59	13.24	10.54	28.69	21.55	38.48	6.06	9.33	20.50	12.97
177	3.07	10.75	15.74	24.50	25.28	95.43	87.90	47.37	7.14	14.60	26.85	21.02
183	2.20	9.97	10.82	16.50	10.13	19.34	13.82	42.23	7.65	14.56	20.63	18.18
187	0.94	34.38	3.32	3.37	3.18	8.76	6.80	16.28	3.29	3.78	5.99	6.75
193	2.35	5.31	4.01	8.89	13.46	48.12	55.11	59.75	8.09	9.22	13.43	10.66
197	1.67	4.72	4.23	3.88	7.24	16.98	13.88	38.98	5.68	5.52	8.91	5.25
203	5.91	25.40	19.40	42.99	78.81	200.51	195.98	224.00	32.96	49.88	79.25	62.12
207	1.57	4.47	3.20	4.78	10.18	21.51	25.08	30.02	7.07	9.46	13.29	11.24
213	1.47	6.19	3.10	5.98	7.37	10.25	7.94	43.37	5.67	6.19	8.49	7.73
217	1.13	42.27	3.13	3.92	4.09	7.30	5.04	27.24	2.81	4.15	4.49	4.52
223	3.42	104.55	14.63	9.45	12.51	8.62	3.74	48.37	8.28	34.40	64.52	12.64
227	1.14	5.77	6.52	11.64	9.27	15.49	9.43	10.44	5.27	28.51	27.33	7.49
233	1.71	39.31	14.67	29.60	18.80	20.60	7.49	22.48	8.11	29.92	36.48	9.88
237	0.98	5.06	12.11	29.97	17.48	19.78	7.12	10.64	6.75	22.14	22.20	10.69

Table 2
Correlation matrix for concentration (Table 1) of *n*-alkanes (C) and *n*-alkan-2-ones (K) in Roñanzas bog.

	C ₁₉	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₇	K ₂₉
C ₁₉	1.00											
C ₂₃	0.45	1.00										
C ₂₅	0.71	0.53	1.00									
C ₂₇	0.71	0.17	0.73	1.00								
C ₂₉	0.70	0.16	0.68	0.86	1.00							
C ₃₁	0.65	0.04	0.45	0.68	0.81	1.00						
C ₃₃	0.60	0.01	0.34	0.56	0.69	0.95	1.00					
K ₁₉	0.78	0.21	0.64	0.69	0.83	0.68	0.61	1.00				
K ₂₃	0.84	0.44	0.77	0.74	0.78	0.64	0.60	0.87	1.00			
K ₂₅	0.68	0.53	0.67	0.54	0.47	0.39	0.35	0.61	0.87	1.00		
K ₂₇	0.70	0.53	0.65	0.52	0.46	0.43	0.43	0.57	0.85	0.98	1.00	
K ₂₉	0.76	0.28	0.60	0.69	0.70	0.77	0.79	0.69	0.85	0.77	0.82	1.00

The most prominent Ks in the profile were K₁₉ or K₂₇ (Table 1). Among the few records of a high concentration of medium MW homologues (K₁₇–K₂₃) are the most humified intervals of *Sphagnum* spp. and *Carex* spp. peats from Sweden (K₁₇ and K₂₃; Lehtonen and Kotela, 1990), the Zoigê-Hongyuan peat in West China (K₂₃; Zheng et al., 2007). Hani mire in north eastern China (K₁₉; Zheng et al., 2011) with a high concentration associated with wet periods, and mires from the north of Spain (K₁₉ and K₂₃; López-Días et al., 2010a,b; Ortiz et al., 2010). In the present case, the concentration variation in high and medium chain length Ks with depth does not support the formation of K₁₉ at the expense of the longer homologues with increasing humification. Only K₂₃ shows a significant concentration correlation with K₁₉ ($R = 0.87$), whereas the regression coefficients for the Ks in the range K₂₃–K₂₉ are generally ≥ 0.8 , reaching 0.98 for the K₂₃–K₂₅ pair (Table 2). The correlation coefficients of the *n*-alkanes and the Ks with the same carbon number were generally low (Table 2) except for C₁₉–K₁₉ ($R = 0.78$), but in this case the concentration of the ketone was by far higher than that of the *n*-alkane and does not support formation from *n*-alkane oxidation. Of the *n*-alkanes, only the concentrations of *n*-C₂₅ and *n*-C₁₉ appear to vary similarly with those of the related Ks, suggesting an associated source for the compounds.

A few extracts (samples R19, R39 and R87) with a variable concentration of K₁₉ were silylated to test the possibility of its formation via β -oxidation and decarboxylation of the C₂₀ FA. In all cases, the concentration of C₂₀-FA was very low, the most abundant

homologues being C₂₄ and C₂₆, as frequently reported for other peat bogs (Ficken et al., 1998; Zheng et al., 2007).

3.2. Carbon isotopic composition of *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones

The average $\delta^{13}C$ values of the odd *n*-alkanes ranged between -32.3‰ and -33.3‰ for samples from different depths (Table 3), consistent with an origin from plants using the C₃ pathway (Rieley et al., 1991). Medium (*Sphagnum*-derived) and high MW (vascular plant-derived) homologues have similar $\delta^{13}C$ values, as reported for other localities (Ficken et al., 1998; Pancost et al., 2003; Xie et al., 2004; Yamamoto et al., 2010). The values for the odd Ks (K₁₉–K₂₇) were systematically higher (ca. 3.5‰ on average) than those of *n*-alkanes and had little scatter (-29.2‰ to -29.9‰) between samples and between different homologues (Table 3), suggesting the same precursor for all the Ks. There are few records of $\delta^{13}C$ values of *n*-Ks in peat and they show values similar to the related *n*-alkanes when they derive from a similar source (Hernandez et al., 2001; Duan et al., 2005). This was also observed for other linear compounds such as *n*-alkanols and *n*-alkanoic acids (Ficken et al., 1998; Xie et al., 2004). This is not the case for compounds following a different biosynthetic route, such as isoprenoids and triterpenoids, for which heavier isotopic values have been recorded (Hayes, 1993). The ca. 3.5‰ difference for the $\delta^{13}C$ values between *n*-alkane and Ks here provides a strong argument for different sources for both classes. Lichens as a source for the

Table 3
 $\delta^{13}C$ values for *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones in samples from Roñanzas profile from different depth (sample code, Rn, where n is depth in cm; STD, standard deviation; Cp, compound).

	R33	R73	R123	R127	R163	R203	R233	Avg. Cp	STD Cp
<i>n</i> -Alkane									
C ₂₃	-32.5	-32.2	-32.8	-32.9	-34.1	-33.4	-33.0	-33.0	0.62
C ₂₅	-31.8	-31.7	-32.4	-32.2	-34.0	-33.5	-32.8	-32.6	0.86
C ₂₇	-32.2	-32.0	-32.7	-32.5	-33.1	-33.0	-32.7	-32.6	0.40
C ₂₉	-32.8	-32.5	-33.1	-33.3	-33.5	-33.3	-33.2	-33.1	0.34
C ₃₁	-33.0	-32.9	-33.0	-33.2	-32.4	-32.6	-32.9	-32.9	0.27
C ₃₃	-33.3	-32.6	-33.2	-33.5	-32.9	-32.9	-33.3	-33.1	0.31
<i>n</i> -Alkan-2-one									
K ₁₉	-29.1	-28.9	-29.6	-29.5	-29.4	-29.7	-29.9	-29.4	0.35
K ₂₁	-	-29.2	-30.0	-29.7	-29.5	-30.2	-	-29.7	0.40
K ₂₃	-29.6	-29.9	-30.2	-29.7	-	-	-	-29.9	0.26
K ₂₅	-29.2	-29.5	-29.7	-28.9	-29.7	-29.9	-29.6	-29.5	0.34
K ₂₇	-29.0	-28.8	-29.4	-28.9	-29.1	-29.6	-29.0	-29.1	0.29
Hopane									
$\alpha\beta$ C ₃₁ hopane	-25.9	-25.4	-24.9	-26.6	-26.2	-25.7	-26.0	-25.8	0.55
$\beta\beta$ C ₃₁ hopane	-26.3	-26.0	-25.3	-	-	-26.3	-	-26.0	0.47
Avg. <i>n</i> -alkanes	-32.6	-32.3	-32.9	-32.9	-33.3	-33.1	-33.0	-32.9	0.47
STD <i>n</i> -alkane	0.55	0.44	0.29	0.50	0.66	0.34	0.23		
Avg. <i>n</i> -alkan-2-ones	-29.2	-29.3	-29.8	-29.3	-29.4	-29.9	-29.5	-29.5	0.33
STD <i>n</i> -alkan-2-ones	0.26	0.45	0.32	0.41	0.25	0.26	0.46		
Avg. hopane	-26.1	-25.7	-25.1	-26.6	-26.2	-26.0	-26.0	-25.9	0.51
STD hopane	0.28	0.42	0.28			0.42			

Ks are unlikely because their n -alkane $\delta^{13}\text{C}$ values are similar to those of *Sphagnum* spp. in peat (Ficken et al., 1998). The values for $\text{C}_{31}\alpha\beta$ - and $\text{C}_{31}\beta\beta$ -homopanes, both unequivocally attributed to a prokaryotic source (Ourisson and Rohmer, 1992), were on average -25.9% in our samples (Table 3), consistent with reported values (-23% to -27%) for $\text{C}_{31}\alpha\beta$ -homopane in peat (Pancost et al., 2000, 2003; Xie et al., 2004). The values are heavier than those of the n -alkane-2-ones but could be consistent with the differences expected for cyclic compounds and alkyl lipids from a single source (Hayes, 1993).

4. Conclusions

The consistently heavier $\delta^{13}\text{C}$ values (ca. 3.5%) of n -alkane-2-ones in samples from a peat bog in North Spain suggest that they derive from a microbial source different from that of the dominant long chain n -alkanes. The concentrations of n -alkane-2-ones and n - C_{25} alkane correlate well, suggesting that *Sphagnum* spp. rich in n - C_{25} alkane share a habitat with the organisms generating the n -alkane-2-ones, which have been shown to be particularly abundant in the temperate *Sphagnum*-dominated peats of N Spain. Further studies are required to identify a specific source for the n -alkane-2-ones in this depositional setting.

Acknowledgements

Financial support from MICINN-DAAD through a bilateral Research Project (DE2009-0055) and MICINN (CGL2009-13990-C02-01) is gratefully acknowledged. J. Nichols and J.E. Ortiz are thanked for helpful comments.

Associate Editor—K.G.J. Nierop

References

- Bi, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C., Fu, J., 2005. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of n -alkanes in plant leaf waxes. *Organic Geochemistry* 36, 1405–1417.
- Bingham, E.M., McClymont, E.L., Valiranta, M., Mauquoy, D., Roberts, Z., Chambers, F.M., Pancost, R.D., Evershed, R.P., 2010. Conservative composition of n -alkane biomarkers in *Sphagnum* species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Organic Geochemistry* 41, 214–220.
- Duan, Y., Zhang, H., Zheng, C., Wu, B., Zheng, G., 2005. Carbon isotopic characteristics and their genetic relationships for individual lipids in plants and sediments from a marsh sedimentary environment. *Science in China Series D: Earth Sciences* 48, 1203–1210.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1963. The distribution of n -alkanes. In: Swan, T. (Ed.), *Chemical Plant Taxonomy*. Academic Press, London, pp. 187–217.
- Ficken, K.J., Barber, K.E., Eglinton, G., 1998. Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry* 28, 217–237.
- Hayes, J.M., 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology* 113, 111–125.
- Hernandez, M.E., Mead, R., Peralba, M.C., Jaffé, R., 2001. Origin and transport of n -alkane-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass-derived organic matter. *Organic Geochemistry* 32, 21–32.
- Jansen, B., Nierop, K.G.J., 2009. Methyl ketones in high altitude Ecuadorian Andosols confirm excellent conservation of plant-specific n -alkane patterns. *Organic Geochemistry* 40, 61–69.
- Lehtonen, K., Ketola, M., 1990. Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in *Sphagnum* and *Carex* peats of various degrees of humification. *Organic Geochemistry* 15, 275–280.
- Lehtonen, K., Ketola, M., 1993. Solvent-extractable lipids of *Sphagnum*, *Carex*, *Bryales* and *Carex-Bryales* peats: content and compositional features vs. peat humification. *Organic Geochemistry* 20, 363–380.
- López-Días, V., Borrego, A.G., Blanco, C.G., 2010a. Vertical evolution of petrographic and organic geochemical parameters in Las Dueñas mire (Cantabrian Coast, North Spain). *International Journal of Coal Geology* 84, 179–189.
- López-Días, V., Borrego, A.G., Blanco, C.G., Arboleya, M., López-Sáez, J.A., López-Merino, L., 2010b. Biomarkers in a peat deposit in Northern Spain (Huelga de Bayas, Asturias) as proxy for climate variation. *Journal of Chromatography A* 1217, 3538–3546.
- Nichols, J.E., Booth, R.K., Jackson, S.T., Pendall, E.G., Huang, Y., 2006. Paleohydrologic reconstruction based on n -alkane distributions in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry* 37, 1505–1513.
- Nichols, J.E., Huang, Y., 2007. C_{21} – C_{31} n -alkane-2-ones are biomarkers for the genus *Sphagnum* in freshwater peatlands. *Organic Geochemistry* 38, 1972–1976.
- Ortiz, J.E., Díaz-Bautista, A., Aldasoro, J.J., Torres, T., Gallego, J.L.R., Moreno, L., Estébanez, B., 2011. n -Alkan-2-ones in peat-forming plants from the Roñanzas ombrotrophic bog (Asturias, northern Spain). *Organic Geochemistry* 42, 586–592.
- Ortiz, J.E., Gallego, J.L.R., Torres, T., Díaz-Bautista, A., Sierra, C., 2010. Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal yr BP based on biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias). *Organic Geochemistry* 41, 454–466.
- Ourisson, G., Rohmer, M., 1992. Hopanoids. 2. Bihopanoids: a novel class of bacterial lipids. *Accounts of Chemical Research* 25, 403–408.
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Response of an ombrotrophic bog to a regional climate event revealed by macrofossil, molecular and carbon isotopic data. *The Holocene* 13, 921–932.
- Pancost, R.D., van Geel, B., Baas, M., Sinninghe Damsté, J.S., 2000. $\delta^{13}\text{C}$ values and radiocarbon dates of microbial biomarkers as tracers for carbon recycling in peat deposits. *Geology* 28, 663–666.
- Püttmann, W., Bracke, R., 1995. Extractable organic compounds in the clay mineral sealing of a waste disposal site. *Organic Geochemistry* 23, 43–54.
- Rieley, C., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Fakin, P.A., Fallick, A.E., 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature* 352, 425–427.
- Van Bergen, P.F., Nott, C.J., Bull, I.D., Poulton, P.R., Evershed, R.P., 1998. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments – IV. Preliminary results from a study of the effect of soil pH on the organic matter decay. *Organic Geochemistry* 29, 1779–1795.
- Xie, S., Nott, C.J., Avejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2004. Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2849–2862.
- Yamamoto, S., Kawamura, K., Seki, O., Meyers, P.A., Zheng, Y., Zhou, W., 2010. Environmental influences over the last 16 ka on compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ variations of leaf wax n -alkanes in the Hani peat deposit from northeast China. *Chemical Geology* 277, 261–268.
- Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P.A., Xie, S., 2007. Lipid biomarkers in the Zoige-Hongyuan peat deposit: indicators of Holocene climate change in West China. *Organic Geochemistry* 38, 1927–1940.
- Zheng, Y., Zhou, W., Liu, X., Zhang, C.L., 2011. n -Alkan-2-one distribution in a northeastern China peat core spanning the last 16 kyr. *Organic Geochemistry* 42, 25–30.



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Coal Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijcoalgeo



Biomarkers as paleoclimate proxies in peatlands in coastal high plains in Asturias, N Spain

V. López-Días, J. Urbanczyk, C.G. Blanco, A.G. Borrego*

Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Aptdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 January 2013
Received in revised form 21 April 2013
Accepted 22 April 2013
Available online 29 April 2013

Keywords:
Biomarker
Peatland
Holocene
Paleoclimate
Sphagnum
Cantabrian Coast

ABSTRACT

This study represents an attempt to correlate wet and dry episodes as defined by biomarker parameters in peat profiles of Asturias (North Spain). The peats developed in a coastal location on high plains at heights ranging between 115 and 256 m above sea level. The peat profiles which cover different Holocene intervals exhibit growth rates ranging from 0.05 to 0.56 mm/yr and so provide records of different resolution. Biomarkers have revealed the widespread occurrence of nonadecan-2-one (K_{19}), a characteristic of Cantabrian peatlands, different periods of dominance by higher plants and bacterial triterpenoids and an alternance of humid and dry periods as reflected in the *n*-alkane ratios. A change from a more arboreous vegetation before 4000 cal. yr BP in the relatively dry warm climate of the Middle Holocene to a *Sphagnum*-herbaceous dominant vegetation typical of cooler wetter conditions is observed. The wet episode between 2200 and 3000 cal. yr BP has a widespread occurrence in the studied profiles, whereas other dry-wet episodes are only recorded in some peat deposits and may be associated with local conditions.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Interest in peat bogs as paleoenvironmental archives has increased in recent years because they represent a record of vegetation change in the Holocene epoch (Barber et al., 2003). The high preservation rate of organic matter formed “in situ”, in particular in raised bogs, fed only by rainfall (ombrotrophic peats), makes peat profiles appropriate for the study of paleo-humidity conditions. The northwest of Spain represents the southernmost area of blanket bog occurrence in Europe coinciding with the southern limit of the Atlantic biogeographic region (European Environmental Agency, 2012). This region is in contact with the drier and warmer Mediterranean region and its peats may be sensitive not only to climate variations within the climatic region but also to boundary displacement between the Atlantic and Mediterranean regions. The peatlands in Asturias have a limited areal extension and occur in three main areas: mountainous locations, typically over 1500 m above sea level (masl), described as temperate raised orocantabrian mires and characterized by the association *Calluna vulgaris*-*Sphagnum capillifolii* (Fernández Prieto et al., 1987), and Cantabro-Atlantic mires located in the interior valleys of the region at an intermediate altitude (600–900 masl) and in the littoral high plains at 100–300 masl (Díaz González and Fernández Prieto, 1994) characterized by the association *Erica mackayanae*-*Sphagnum papillosum* (Fernández Prieto et al., 1987). This region lacks a systematic study dealing with geomorphology, evolution of vegetal associations, age,

trophic regime and accumulation rate of its mires, although studies with paleoenvironmental focus have increased in recent years.

An early description of the vegetal communities that form the mires in the oriental part of Asturias, their extension and depth of the profiles was performed by Menéndez Amor (1950) who indicated that they were dominated by *Sphagnum* like the Galician mires located towards the west (Pontevedra-Pombal et al., 2006). Most of the studies to date have been essentially based on palynology (López-Merino et al., 2006, 2010, 2011; Mary et al., 1975) and have made it possible to detect major vegetation changes and the anthropogenic influences on vegetation. The study of biomarkers has been carried out in only a small number of profiles (López-Días et al., 2010a,b; Ortiz et al., 2010) without attempting to correlate the geochemical information obtained from the different locations. In this study geochemical parameters based on concentrations of linear lipids predominating in either vascular plants or mosses (Bass et al., 2000; Bingham et al., 2010; Pancost et al., 2002) have been selected to correlate dry-wet episodes. In addition the concentration of various triterpenoids with hopane skeletons that are generally accepted as markers of prokaryotes (Ourisson and Albrecht, 1992), and with oleanane, ursane, friedelane and lupane skeletons, considered markers of angiosperms (Cranwell, 1984; Simoneit, 1986) have been used to identify characteristic plant inputs.

2. Experimental

2.1. Description of the sampling sites and sampling procedure

The mires considered in this study are located in coastal high plains of Asturias and developed on top of quartzitic impermeable

* Corresponding author at: Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Aptdo. 73, 33080 Oviedo, Spain. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: angeles@incarcscic.es (A.G. Borrego).

substrates at heights ranging from 115 to 256 m above sea level (masl) in a strictly continental setting (Fig. 1). The flat coastal surfaces of Asturias known as “Rasas” are considered to represent ancient coastlines that have been uplifted to their present-day position by tectonic forces. Various surfaces at different heights are easily identifiable in the area (Flor, 1983), the highest one (around 260 m) being dated back to the Early Miocene and the intermediate one (140–155 m) to the Early Pliocene according to Mary (1983). Quite often, especially towards the east, the “Rasas” hold mires of variable extension. The Roñanzas and La Borbolla mires developed over the first “Rasa” whereas the others (Buelna, Pendueles, Huelga de Bayas and Las Dueñas) correspond to the intermediate one. The climate in this region is of the Atlantic type with humid temperate winters and occasional droughts in the summer. The mire vegetation is dominated by *Sphagnum*, with some subordinate herbaceous plants and heather. The profiles of Central Asturias–Huelga de Bayas (UTM 29T; 739836; 4828402) and Las Dueñas (UTM 29T; 728445; 4827133) are relatively shallow (30–60 cm depth). They have a high mineral matter content, with peat accumulating only in the uppermost centimeters of the profile. Las Dueñas mire is the largest in the region (27 ha) and was declared a Natural Heritage in 2002 by the regional government. In the eastern part of the region a higher density of mires is described (Menéndez Amor, 1950), some of which have been exploited in the past. The ones considered in this study have a small areal distribution (2–9 ha), most of them around 8 ha, with depths ranging from 56 (La Borbolla) to 254 cm (Roñanzas). All the eastern profiles have distinct intervals which are very rich in organic matter, typical of accumulation under an ombrotrophic peat environment. The Roñanzas (UTM 30T; 365083; 4803428) and La Borbolla (UTM 30 T 365314 4803546) mires, having a confined boundary and domed shape can be classified as raised bogs, whereas the Buelna (UTM 30 T 369898 4805333) and Pendueles (UTM 30 T 368243 4805879) mires do not have well-defined boundaries

and have developed over a gentle slope, more inclined in the case of Pendueles. These two mires fit into the definition of blanket bog (Fig. 1).

Samples were taken with a manual probe (5 cm diameter, 50 cm length) and sliced into portions 1 cm thick after the profile has been described. This was done within 24 h after arrival at the laboratory. Then samples were freeze-dried at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ by means of a lyophilizer (Esterle and Ferm, 1994; Moore and Hilbert, 1992) before analysis to prevent any alteration of organic matter.

2.2. Chronology

Radiocarbon chronology based on accelerator-mass-spectrometry (AMS) ^{14}C dating was applied in this study. The analyses were carried out by Beta Analytic Inc. (Roñanzas and Las Dueñas) and CNA-Seville (Huelga de Bayas, La Borbolla, Buelna and Pendueles). The samples were treated with HCl to eliminate carbonates, NaOH to remove secondary organic acids and finally they were acid rinsed to neutralize the solution prior to drying. The next step was to reduce the carbon sample to graphite. The sediment ($<180\text{ }\mu\text{m}$) and plant fractions were separately dated in Las Dueñas and the results shown in Fig. 2 correspond to the comminute organic material associated to the sediment. The method used to calibrate the conventional radiocarbon age was that of Talma and Vogel (1993) using the intercept method and the INTCAL04 calibration curve (Reimer et al., 2004) for the Beta Analytic results and the CALIB 6.0 program (Stuiver et al., 2005) with the INTCAL09 calibration curve (Reimer et al., 2009) for the CNA results. Previous versions of the programs (CALIB v.5.0.2. program with INTCAL04 curve) were applied in the case of Huelga de Bayas (López-Díaz et al., 2010a). The number of samples analyzed in the various profiles is indicated in brackets: Roñanzas (11), La Borbolla (7), Pendueles (6), Huelga de Bayas (5), Buelna (4) and Las

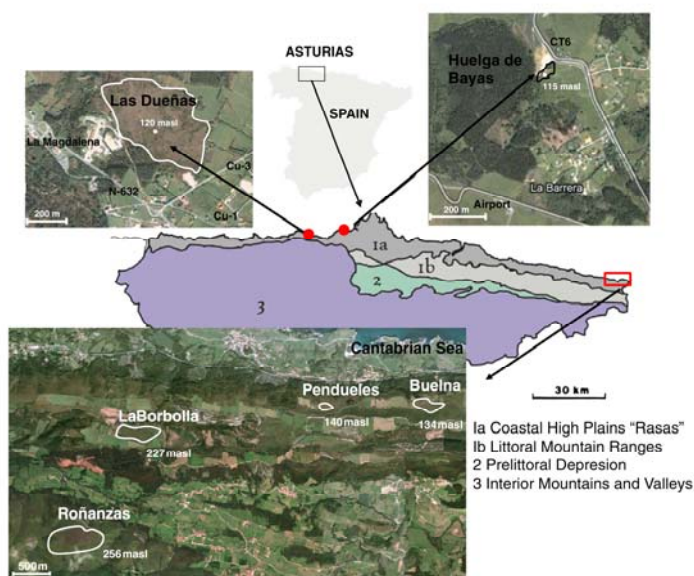


Fig. 1. Location of mire sites in a map showing the main geomorphological units in Asturias (according to Díaz González and Fernández Prieto, 1994).

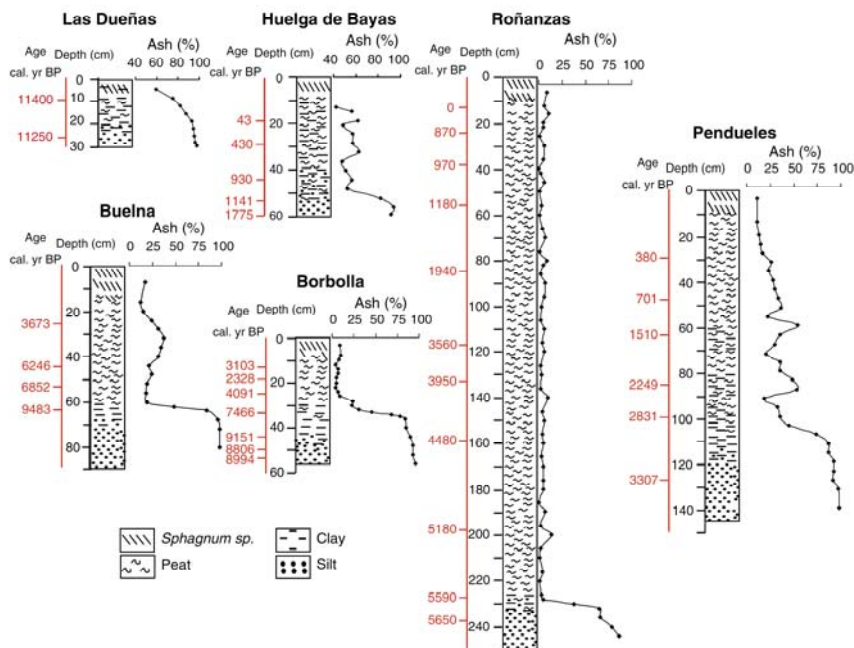


Fig. 2. Lithology of the peat cores collected in Asturian mires. The age in cal. yrs BP corresponds to the middle point of the 2 σ interval obtained for samples at the indicated position. These values are used to produce the age-depth models of Fig. 3. Variation of ash content in the profiles is also provided.

Dueñas (4). The age value used in the correlations was the midpoint of the 2 standard deviation interval yielded by the calibration curves.

2.3. Geochemical analysis

The mineral matter content was calculated as loss of ignition at 600 °C on a dry basis after confirming the total absence of carbonates throughout the profiles. Samples spaced 2 or 4 cm apart depending on the profile were analyzed in a thermobalance. Around 13 mg of sample was heated to 600 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ using an air flow rate of 100 mL min⁻¹. The carbon, nitrogen and hydrogen contents were determined on a LECO CHN-2000 apparatus.

For the biomarker analyses the samples were ultrasonically extracted for 1 h in dichloromethane/methanol (3/1) at a sample/solvent ratio of 1/20. Elemental sulfur was removed using activated copper. By means of this procedure it is possible to extract most of extractable lipids and polar compounds which are relevant as source biomarkers (Blanco et al., 1992). After extraction, the solvent solutions were filtered and the solvent was removed by means of a rotary evaporator. The extracts were then dried under a flow of nitrogen and analyzed using a gas chromatographer (GC) Agilent 7890A attached to a mass spectrometer (MS) Agilent 5975C equipped with a HP-5 capillary column with He as carrier gas. The GC oven temperature was programmed to rise from 35 to 300 °C at a rate of 3 °C min⁻¹, followed by an isothermal period of 15 min at 300 °C. The internal standard was *n*-Tricosane-d⁴⁸. Patterns of *n*-alkanes were identified and quantified in the GC traces by comparing the retention times with an external standard prepared for this purpose. Some triterpenoids were identified by comparison with authentic

standards (α -amyrenone, α -amyrin, β -amyrenone, β -amyrin, lup-20(29)-en-3 β -ol). Other compounds were identified on the basis of their mass spectra and their retention times by comparing them with published mass spectra (Peters et al., 2005; Philp, 1985). Integration of the chromatographic peaks was generally performed using the Total Ion Current (TIC) traces except in the case of some triterpenoids where integration was performed using the corresponding *m/z* fragmentograms and the peak area was converted to TIC using a factor based on the standard of each compound.

3. Results and discussion

3.1. The distribution of organic matter in the profiles

The lithological descriptions of the profiles and their mineral matter contents are shown in Fig. 2. Overall the bottoms of the all profiles are characterized by an interval of light gray limolite with a high mineral matter content (typically an ash percentage of over 80%). The transition to significant organic preservation occurs at different depths in the profiles. In Las Dueñas, most of the profile consists of mineral matter and significant organic preservation occurs only in the topmost 10 cm where the present-day vegetation has accumulated (Fig. 2). A significant decrease in mineral matter occurs at a depth of 50–55 cm in Huelga de Bayas with ash contents decreasing to values of 40–60%. These values are then maintained right up to the top (Fig. 2). In the case of Roñanzas and La Borbolla profiles the sharp decrease in mineral matter leads to the installation of peat accumulation conditions characterized by low input of mineral matter (<10%). A

similar situation is observed in Buelna, although in this case the mineral matter content is generally higher (ca. 20%), reaching a value of 40% at 30 cm from the top (Fig. 2). The amount of mineral matter in these three bogs varies within narrow limits for the major part of the sections. Particularly suitable for paleoenvironmental studies is the Roñanzas profile, which allows high resolution studies. In Pendueles three intervals of different mineral matter content can be distinguished. The first mineral rich-period (>110 cm depth) is followed by an interval (100–50 cm) in which there is significant variation in ash content (between 20 and 50% ash) with maxima at depths of 60 and 80–90 cm. In the topmost 50 cm a slow decrease in mineral matter occurs towards the top to values of around 10%, close to those observed in the upper part of the other bogs. The intervals rich in organic matter in Roñanzas, La Borbolla and Buelna are mainly formed by reddish bryophytic peat dominated by *Sphagnum* species, whereas herbaceous plants dominate in Pendueles, especially between depths of 10 and 70 cm. The distribution of organic-mineral matter throughout the profiles indicates that the Las Dueñas and Huelga de Bayas mires experienced a significant mineral matter input during the course of their entire development. The Buelna and Pendueles bogs have moderate and variable mineral matter contents, whereas the Roñanzas and La Borbolla bogs experienced very low mineral matter input once the conditions for peat accumulation had stabilized. This period probably coincides with the raised bog conditions and occurs at different depths depending on the location of the cores (Ortiz et al., 2010).

3.2. Age intervals recorded in the profiles

Significant differences were observed in the depths of the profiles and in the age interval covered by the different peats (Fig. 2). As indicated in the Experimental section, samples at two different depths (11 and 22 cm) were dated in Las Dueñas profile from which the plant fractions and associated sediments were separately analyzed. The ages shown in Fig. 2 correspond to the sediment because in both samples the plant material proved to be modern (López-Días et al., 2010b). The fact that the sample at greater depth is younger than the overlying one was interpreted as being the result of the reworking of organic matter, invalidating the profile for paleoenvironmental studies. Fig. 3 shows the plot of the age in cal. yr BP vs. depth for the different profiles and the fitting line selected in each case. The regression equations were used to calculate the age axis in Figs. 4, 8 and 9. Although the assumption of linear regression in the profiles might be considered an over-simplification it is supported by regression coefficients (R^2) in the range 0.94–0.99. The Huelga de Bayas profile is of very recent origin, representing only the last two millennia. Peat accumulation initiated at around the year 1000 cal. BP with a rate of accumulation of 0.35 mm/year. The Pendueles profile covers the last 4000 cal. yr BP, significant organic matter accumulation starting at 2800 cal. yr BP and continuing at a growth rate of 0.30 mm/year. The organic-rich peat interval in Roñanzas began at around 5500 cal. yr BP, the accumulation rate showing two intervals with an inflexion point at around 3400 cal. yr BP. The older and faster interval has a growth rate of 0.56 mm/year, whereas the most recent one shows a rate of 0.32 mm/year. Despite the differences in the location and characteristics of the profiles discussed up to this point, the growth rate in the time span covered by Roñanzas, Huelga de Bayas and Pendueles was similar ranging between 0.30 and 0.35 mm/yr. These values are in the range recorded for the nearby Galician mires (0.2–0.7 mm/yr- Pontevedra-Pombal et al., 2006) and in agreement with values expected for peats of similar latitudes (Diessel et al., 2000). A different situation is observed in the case of La Borbolla and Buelna profiles, both of which are close to those of Pendueles and Roñanzas. Sediment accumulation in La Borbolla and Buelna locations initiated at around 9100 and 9600 cal. yr BP, whereas the peat started to develop at 7000 and 8400 cal. yr BP, respectively. The accumulation of peat stopped at around 3000 cal. yr BP. An alternative explanation may be that the topmost part of the peat has been altered or removed.

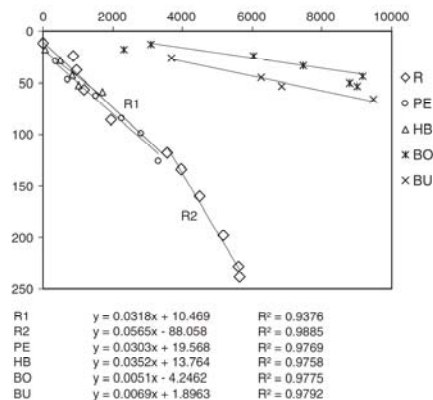


Fig. 3. Age-depth models for different Asturian peats. The equations of the regression lines and regression coefficients (R^2) are also shown.

The accumulation rates in these profiles (0.05 mm/year in La Borbolla and 0.07 mm/year in Buelna) are close to one order of magnitude slower than in the case of the older interval of Roñanzas, indicating a more condensed record compared to this profile. This is probably due to the lack of space for accommodating the peat in these specific locations since no drastic climate differences could have occurred within the distance that separates the bog locations.

3.3. Evolution of geochemical parameters in Asturian peats

A more direct comparison between the profiles is possible if age instead of depth is plotted on the vertical axis. Fig. 4 shows the bulk chemical parameters indicating the different resolutions achieved in the various profiles. Those of Buelna and La Borbolla, which have a very low accumulation rate allow less resolution in the age intervals than those of Roñanzas and Pendueles. Peat accumulation begins at different ages in the various profiles. In La Borbolla and Buelna it occurs at around 7000–8400 cal. yr BP whereas in Roñanzas it starts at 5500 and in Pendueles at around 3000 cal. yr BP. An independent study performed in Roñanzas (Ortiz et al., 2010) gives a similar age for the initiation of peat accumulation, although the sediment at the bottom of the profile was older (8000 cal. yr BP) than that of this study.

The C/N ratio is typically used in peat studies to estimate the decomposition of organic matter on the assumption that organic carbon decreases whereas N remains unaffected when organic matter is oxidized (Sternberg et al., 2007). Typically the C/N ratio increases in all the profiles during the period leading up to the establishment of bog conditions and varies within narrow limits afterwards. In Buelna and La Borbolla the C/N ratio remains around 30, with a slight decreasing trend towards the top. In Roñanzas, the C/N ratio shows two modes of variation. There is a lower interval (up to 3000 cal. yr BP) in which the C/N ratios are generally high with a large variation in the values. In the upper interval, the C/N ratio is stabilized at around a value of 25 and only decreases in the topmost part. This behavior must be due to the change in N content because the C content remains rather constant throughout the profile. The average N content in the upper half of the profile is 2.1%, whereas in the lower part it is 1.4%. This difference could also be related to a change in the vegetation because mosses such as *Sphagnum* are able to fixate nitrogen from the atmosphere (Rydin and Clymo, 1989), while higher plants require N from the subsoil (Malmer et al., 2003). The change in

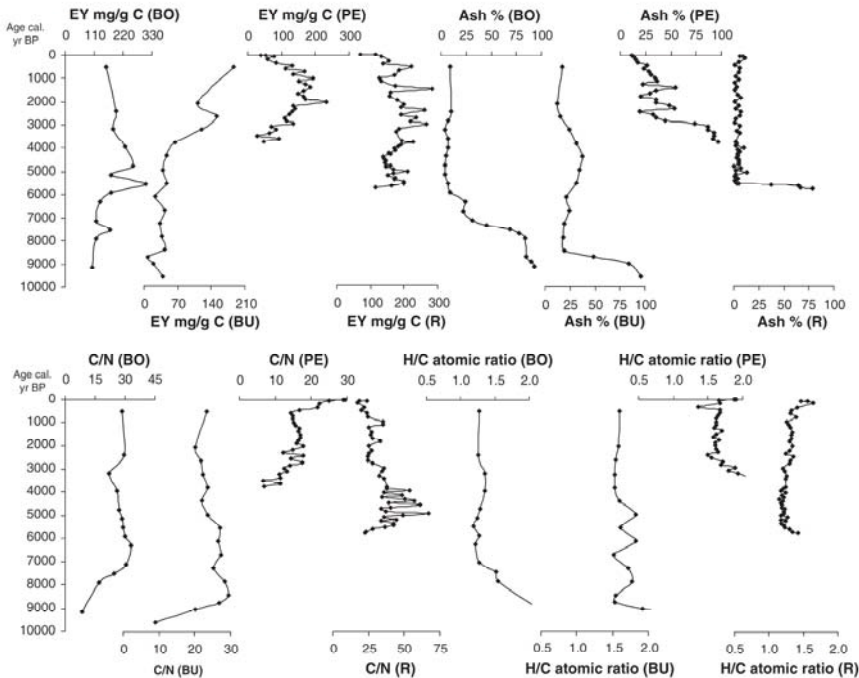


Fig. 4. Ash content, extraction yields (EY) and some relevant ratios based on elemental analyses for the different peat profiles.

the C/N ratio coincides with the change in the accumulation rate in the Roñanzas peat (Fig. 3). In Pendueles, the C/N ratios are generally lower (15) and only in the uppermost part come near to the values (25–30) observed in the other profiles. This is mainly due to a decrease in the N content which changes from average values of 2.25 to 1.54% in the upper part of the profile. Average C/N ratios of 28 ± 5 and 18 ± 5 have been recorded for ombrotrophic and minerotrophic mires in Galicia, respectively (Martínez Cortizas et al., 2009).

The H/C atomic ratio provides information on the type of organic matter because lignin-rich vascular plants will have higher C content than cellulose- or lipid-rich material. The overall H/C atomic ratio is stable throughout the profiles, but differences between them might be significant. Generally the highest ratios are observed in Pendueles, followed by Buelna, La Borbola and Roñanzas (Fig. 4). The H/C atomic ratio vs. C/N ratio plot corresponding to the intervals of peat growth allows the relative position of the peat profiles to be compared (Fig. 5). Overall, the H/C atomic ratio follows a decreasing trend as the C/N ratio increases, except for some results in the case of Pendueles and Buelna. This trend could represent normal evolution when there is an increase in humification and enrichment in carbon contents. In this case Pendueles would be the less humified profile and Roñanzas, particularly the lower part, the most humified one. Most of the values departing from the decreasing trend correspond to Buelna that exhibits higher H/C atomic ratios than one would expect for the C/N values and the topmost part samples of Pendueles which not only have high H/C atomic ratios but also higher C/N ratios

than expected (Fig. 5). These samples have moderate mineral matter contents and relatively low extraction yields (<80 mg/g C). Their differences in bulk results could be explained by differences in organic matter input which are otherwise not supported by the macroscopic appearance of the peat core.

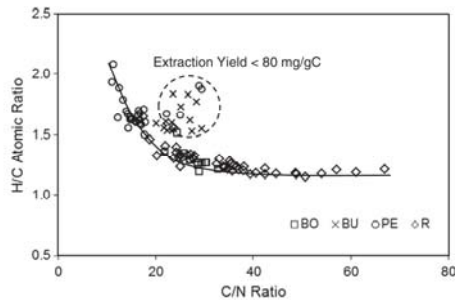


Fig. 5. Variation of H/C atomic ratio vs. C/N ratio for the different profiles. The samples departing from the trend correspond to those with extraction yields below 80 mg/g C in the Pendueles and Buelna profiles.

The extraction yields expressed in mg of extract per gram of organic carbon can also be used to establish differences between the sources of organic matter in the different peats (Fig. 6). Most of the samples from Roñanzas and La Borbolla plot together in a region of high carbon content and moderate-to-high extraction yields whereas the samples from the Buelna, Pendueles and the lowest part of Roñanzas and La Borbolla profiles plot in an area of moderate carbon content and low-to-moderate extraction yields. Overall higher extraction yields are obtained in the part of the profile corresponding to the Middle–Late Holocene (Fig. 4).

3.4. Biomarkers distribution in Asturian peat profiles

Chromatographic profiles show the typical compounds that appear in Asturian peat extracts (Fig. 7). Of the identifiable compounds in all of the extracts the most abundant ones are mid- to long-chain *n*-alkanes and *n*-alkane-2-ones with a strong odd dominance. Hopanoids, steroids and higher plant-derived triterpenoids with oleanane, ursane, friedelane and lupane skeletons are also found with different functionalities. Alcohol derivatives are found in the upper part of Roñanzas, Pendueles and Huelga de Bayas, whereas ketone and acetyl functionalities dominate in the rest of the profiles (Fig. 7).

3.4.1. Linear lipids

Mid-chain *n*-alkanes (*n*-C₂₃ and *n*-C₂₅) are considered as biomarkers for *Sphagnum* (Bass et al., 2000) with *n*-C₂₃ being most abundant in species with an affinity for wetter habitats, whereas either *n*-C₂₅ or *n*-C₃₁ homologues predominate in *Sphagnum* from relatively drier hummock habitats (Bingham et al., 2010). Long-chain *n*-alkanes are typically found in higher plants (Bray and Evans, 1961) and further differentiation might be possible with peat-forming grasses where there is an abundance of *n*-C₃₁ (Bi et al., 2005; Seki et al., 2010) and trees and shrubs that yield higher concentrations of *n*-C₂₇ in relation to the other *n*-alkanes (Bi et al., 2005; Ficken et al., 2000; Rieley et al., 1991). Both, *n*-C₂₇ and *n*-C₂₉ can be more certainly attributed to plant waxes because they are low in *Sphagnum* sp. (Bingham et al., 2010), whereas high concentrations of *n*-C₃₁ and *n*-C₃₃ have also been reported in some *Sphagnum* species (Bingham et al., 2010; Nichols et al., 2006). On the basis of the predominance of *n*-alkane with different carbon atoms in peat forming plants different ratios with paleoenvironmental significance can be calculated (Nott et al., 2000). Ratios like *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ and Paq (Ficken et al., 2000) can be used to estimate the relative contributions of mosses vs. higher plants, the former predominating in humid periods. *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ would also be higher in humid periods (Pancost et al., 2002) as a consequence of the predominance of hollow habitats. In addition *n*-C₂₇/*n*-C₃₁ could be used to estimate the relative

contributions of shrubs and trees vs. herbaceous plants. The evolution of these parameters throughout the profiles is shown in Fig. 8.

Long-chain methyl-ketones (K_n) have been considered as biomarkers for *Sphagnum*, especially K₂₇ and K₂₅ (Nichols and Huang, 2007; Zheng et al., 2011), although they have also been detected in lower amounts in vascular peat-forming plants (Ortiz et al., 2011). A high abundance of K₂₅ has been reported in fresh seagrass and associated estuarine sediments (Hernandez et al., 2001). High concentrations of K₁₉ have been reported in Asturian peats (Arbolea, 2011; López-Días et al., 2010b, 2013; Ortiz et al., 2010) and also in a peat bog located in the nearby Galician region (Schellekens et al., 2011). Relatively high concentrations of mid-chain methyl-ketones (K₁₇–K₂₃) have been reported in *Sphagnum* and *Carex* peats from Sweden showing different degrees of humification (Lehtonen and Ketola, 1990). The predominance of K₂₃ over any other methyl ketone has been reported in the Zoigè-Hongyuan peat in West China (Zheng et al., 2007) and a relatively high abundance of K₁₉ has been reported from Hani peat in northeastern China (Zheng et al., 2011). The intervals with an abundance of K₁₉ corresponded to the relatively cool and wet Bølling-Allerød and Pre-Boreal periods and to the somewhat warmer but wet Late Holocene period (Zheng et al., 2011). A recent study of methyl ketones in Roñanzas has shown that they can have a microbial origin on the basis of their isotopic signature (López-Días et al., 2013) and therefore the origin of *n*-alkane and methyl ketone of a similar carbon number is not necessarily related as previously assumed (van Bergen et al., 1998). The ratio of medium vs. long-chain methyl ketones provides one way to follow their distribution throughout the profiles and as shown in Fig. 8. This ratio shows significant variation in Roñanzas and Huelga de Bayas. The intervals in which it increases are generally associated to humid periods as identified by the *n*-alkane ratios (Fig. 8) and in particular to high concentrations of *n*-C₂₅ (López-Días et al., 2013).

Table 1 shows average values for some of the *n*-alkane and methyl ketone parameters in the studied profiles. Average values are necessarily an over-simplification but allow comparisons between the different profiles. The ratios involving medium (*n*-C₂₃ and *n*-C₂₅) and long-chain *n*-alkanes show a comparatively higher *Sphagnum* spp. contribution in Roñanzas compared to the other peat profiles and a predominance of herbaceous vs. shrubs and trees in Roñanzas, Pendueles, Borbolla and Buelna. Huelga de Bayas shows the highest relative contribution of woody plants. A relatively high proportion of methyl ketone is found in Asturian peats. The $\Sigma n-C_n/\Sigma K_n$ ratio indicates a balanced contribution of *n*-alkane and methyl ketone in most of the profiles except in Roñanzas where methyl ketones predominate and Huelga de Bayas where *n*-alkanes are predominant. Fig. 8 shows that the most humid periods within the profiles coincide with periods of enrichment in mid-chain methyl ketones.

3.4.2. Higher plant triterpenoids

Triterpenoids associated with higher plant input are derivatives with lupane, ursane, friedelane and oleanane skeletons which are generally functionalized and elute in the high boiling point region of the chromatograms (Fig. 7). Typically triterpenoids with ketone and acetate functionalities in the carbon C-3 position are present. Labile alcohol derivatives are also present, but only in the upper part of Pendueles, Roñanzas and Huelga de Bayas profiles, which are the peats with fastest growth rate. Triterpenoids with an oxygen functionality at C-3 are typical for higher plants (Pant and Rastogi, 1979). Ketones with oleanoid (β -amyrenone), ursanoid (α -amyrenone) and lupanoid (lupan-3-one) skeletons have been selected to follow their relative abundances throughout the profiles (Fig. 9). Lupane derivatives predominate over both oleanane and ursane derivatives in Asturian peats and oleanoids predominate over ursanoids, a characteristic which differentiates Asturian peats (Arbolea, 2011; López-Días, 2010; López-Días et al., 2010a,b) from north European deposits (Pancost et al., 2002). The distribution of higher plant triterpenoids in the profiles is consistent

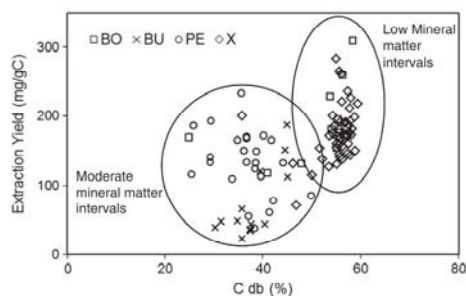


Fig. 6. Extraction yield vs. C content in the peat profiles showing the samples split into two groups corresponding to low mineral matter intervals and moderate mineral matter intervals.

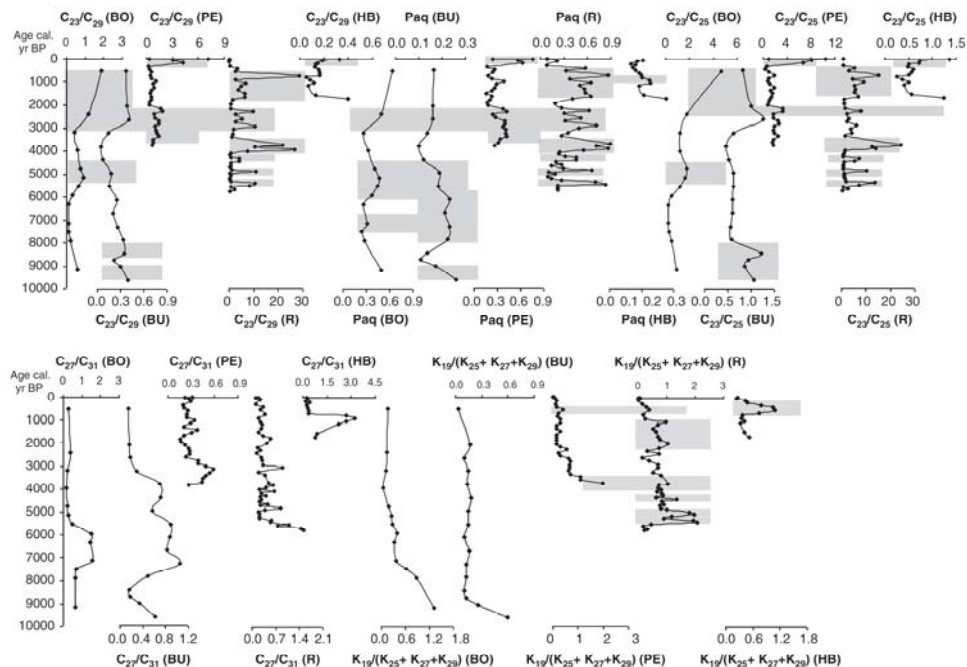


Fig. 8. Variation of some ratios based on n-alkanes (C_n) and methyl ketones (K_n) with age in the different profiles. $Paq = \frac{\sum(C_{23}, C_{25})}{\sum(C_{23}, C_{25}, C_{29}, C_{31})}$, C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} and $K_{19}/(K_{25} + K_{27} + K_{29})$ increase in humid periods, C_{27}/C_{31} refers to woody vs. herbaceous plants. Shadow areas mark humid periods.

3.5. Paleoclimate evolution as derived from biomarkers

The peat profiles of this study record different periods of high humidity with different lateral continuities. The initiation of peat accumulation may reflect the first change to more humid conditions and started at 8400 in Buelna, 7000 in La Borbolla and 5500 cal. yr BP in Roñanzas. This indicates a trend towards a delay in the initiation of peat accumulation as the altitude increases (Buelna < Borbolla < Roñanzas). In the case of Pendueles, which has an altitude close to that of Buelna,

its inclined substrate probably prevented an earlier development of peat which initiated in 2800 cal. yr BP. Therefore the Middle Holocene (8200–4200 cal. yr BP according to Walker et al., 2012) can be considered as the first period represented in the studied profiles, because earlier periods were associated with accumulation of sediment without significant preservation of organic matter. The Buelna profile shows a period with consistently higher Paq (6000–8000 cal. yr BP). This period is shorter (6500–7500 cal. yr BP) in the nearby La Borbolla peat, which developed at a higher altitude (227 masl). In both profiles a humid period is

Table 1

Average values for some organic geochemical parameters in the studied profiles (C_n = n-alkane and K_n = methyl ketone).

Parameter	Las Dueñas	Pendueles	Huelga de Bayas	Roñanzas	La Borbolla	Buelna
$\Sigma n-C_n/\Sigma K_n$	1.11	1.38	1.67	0.61	1.03	1.18
$n-C_{27}/n-C_{29}$	0.18	1.17	0.16	5.26	0.61	0.38
$n-C_{25}/n-C_{29}$	0.15	0.52	0.25	0.74	0.51	0.46
$n-C_{23}/n-C_{31}$	0.12	0.63	0.18	2.44	0.28	0.13
$n-C_{23}/n-C_{25}$	1.16	2.23	0.63	5.68	1.23	0.73
$n-C_{27}/n-C_{31}$	0.39	0.31	1.06	0.41	0.65	0.51
$n-C_{29}/n-C_{31}$	0.66	0.48	1.37	0.44	0.50	0.39
P_{21} (Ficken et al., 2000)	0.20	0.32	0.08	0.40	0.26	0.18
$n-C_{29}/K_{29}$	0.99	1.84	2.72	0.63	1.01	0.97
^a K_{19}/K_{29}	0.61	1.99	1.76	5.67	1.46	0.36
^a K_{19}/K_{27}	1.27	0.44	1.40	3.51	0.97	0.25
K_{27}/K_{29}	0.48	1.31	1.19	1.87	1.59	1.48
$K_{19}/(K_{25} + K_{27} + K_{29})$	0.33	0.46	0.53	0.72	0.39	0.17
Age of the bottom (cal. yr BP)	11,400	4024	2204	5650	9151	9483
Profile depth (cm)	49	142	60	252	56	87

^a K_{23} instead of K_{19} in Huelga de Bayas.

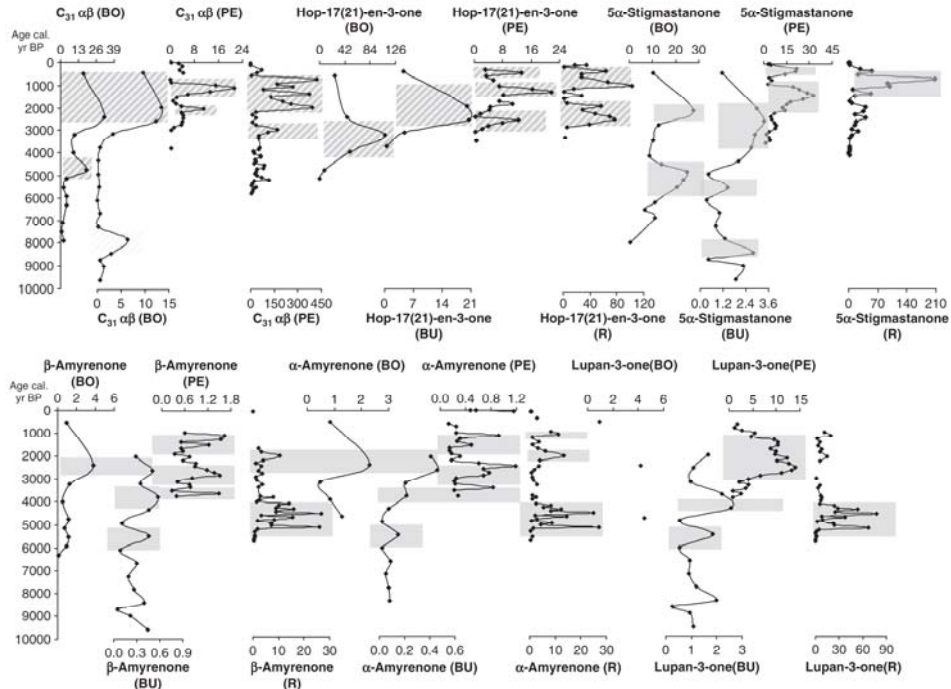


Fig. 9. Variation of the concentration ($\mu\text{g/g C}$) of higher plant triterpenoids (β -amyrenone, α -amyrenone, lupan-3-one), hopanoids ($C_{31}\alpha\beta$, hopane and hop-17(21)-en-3-one) and higher plant steroid (5 α -stigmastanone) representatives of each compound family. Shadow areas and lines indicate higher plant-marker abundances and hopanoid abundances respectively.

represented at 4500–5500 cal. yr BP, which in the higher resolution profile of Roñanzas has maxima at 5400, 4800 and 4300 cal. yr BP. In an independent study of Roñanzas peat, this interval extends from 5100 to 5800 cal. yr BP (Ortiz et al., 2010), whereas in a raised bog of submountainous location at 647 masl (La Molina), the humid period occurs slightly later and extends from 4200 to 5100 cal. yr BP (Arboleaya, 2011). The Roñanzas profile records between 4000 and 5500 cal. yr BP a period of vascular plant abundance with significant concentration of higher plant triterpenoids, consistent with higher $n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{31}$ ratios and enrichment in *Pinus*, *Tilia* and *Salix* in the lower part of the profile (Mary et al., 1973). Triterpenoid enrichment occurs at an earlier age (5000–6000 cal. yr BP) in Buelna and it is located within a wider interval (3500–7500 cal. yr BP) with high $n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{31}$ ratios, indicating an increase in woody vs. herbaceous input (Fig. 8). A woody plant-rich interval is also clearly identified at 5500–7500 cal. yr BP in La Borbolla profile (Fig. 8). These episodes coincide with the increase in arboreous pollens in the Middle Holocene of Monte Aréo peat (López-Merino et al., 2010), also located in Asturias. A model of the Middle Holocene climate in Europe indicates that warmer winters and drier conditions are expected for this period in the North of Spain (Brewer et al., 2007), according to data recorded from different pollen sequences (Moreno et al., 2011; Muñoz-Sobrinó et al., 2004; Santos et al., 2000).

A sharp excursion to higher values is observed between 3400 and 4000 cal. yr BP in the parameters which estimate humidity in Roñanzas profile (Fig. 8), indicating that the Late Holocene (4200 cal. yr BP)

begins with a wetter period. This period coincides with a sharp decrease in the growth rate and in the C/N values and with a decrease in the concentration of higher plant triterpenoids. The concentration of biomarkers and other bulk geochemical parameters suggests a change from a more arboreous vegetation to a *Sphagnum*-rich vegetation better adapted to cooler and wetter conditions as described in the North of Spain (Fábregas Valcarce et al., 2003; Magny et al., 2007). This episode is not recorded in the profiles with the lowest growth rate (Buelna and La Borbolla) and coincides in Pendueles with the initiation of peat deposition (Fig. 8). Humid Late Holocene conditions have been reported in other peat studies in Penido Vello (Martínez-Cortizas and Pérez Alberti, 1999), Roñanzas (Ortiz et al., 2010), La Molina (Arboleaya, 2011; López-Merino, 2010) and lake Enol (Moreno et al., 2011).

Between 2200 and 3000 cal. yr BP a widespread wetter episode has been detected which is apparent in all the peat profiles (Fig. 8). This episode has also been detected in palynological studies of the lake Enol sediments between 2200 and 2700 cal. yr BP (López-Merino, 2010). Less widely represented in the studied mires is a wet warm period between 1700 and 2000 cal. yr BP, which is thought to have occurred in Penido Vello bog between 1500 and 2100 cal. yr BP (Martínez-Cortizas and Pérez Alberti, 1999) and also in the Roñanzas (Ortiz et al., 2010) and La Molina bogs (López-Merino et al., 2011).

Coinciding with the Warm Medieval Optimum a wetter episode has been detected in Huelga de Bayas, Roñanzas and Pendueles, which was also identified in previous paleoclimate studies in the

North of Spain (Desprat et al., 2003; Martínez-Cortizas and Pérez Alberti, 1999; Ortiz et al., 2010). The evolution of the peats in recent periods makes it difficult to determine paleoclimatic conditions. Peat deposition stopped around 2000 years ago in Buelna and La Borbolla and in both their profiles and also in Pendueles the ratios indicate high *Sphagnum* spp. contribution in most recent vegetation, associated to more humid conditions. Roñanzas suffered a short period of drainage that probably accelerated the destruction of the uppermost centimeters. Typically the more humid Late Holocene peat is also enriched in bacterially-derived biomarkers (Fig. 9).

The Pendueles peat profile, characterized by more herbaceous organic matter, shows lower variation of the ratios involving mid- and long-chain *n*-alkanes, whereas different episodes with higher plant triterpenoid abundances alternate with those of hopanoid abundances.

4. Conclusions

A geochemical study of mire profiles in the North of Spain has shown different degrees of resolution, accumulation rates, organic matter input and correlation between the profiles. The mineral matter-rich Huelga de Bayas profile is less appropriate for biomarkers analysis due to the influence of mineral deposition. The blanket bogs of Pendueles and Buelna have a moderate mineral matter content but also an organic content that makes them suitable for biomarker paleoenvironmental studies. The most appropriate peats are those of Roñanzas and La Borbolla that have experienced large periods of raised bog deposition with a very low mineral matter content.

The different profiles provide information on the accumulation of the peat in Asturias during the Holocene. The last 4000 cal. yr BP are characterized by moderate growth rates in three profiles, whereas earlier periods are represented at different resolutions depending on the location.

The peat profiles record wet-dry periods of different extents. The most relevant findings are a change from a more arboreous vegetation before 4000 cal. yr BP in a drier warmer Middle Holocene with limited wet episodes to a *Sphagnum*-herbaceous dominated vegetation typical of cooler wetter conditions. The wet episode between 2200 and 3000 cal. yr BP is widely represented in the studied profiles regardless of the vegetation dominant in the profiles and the resolution achieved. Other dry-wet episodes are only recorded in specific peat deposits and can be attributed to local conditions.

A relatively high concentration of methyl ketones can be considered a characteristic specific of North Spain peats and has been recently associated with a microbial origin. A high concentration of mid-chain methyl ketones (K_{19} and K_{23}) is associated with humid periods as defined by *n*-alkane ratios.

Acknowledgments

The financial support provided by the Spanish Ministry for Science and Innovation (CGL2009-13990-C02-01) and ERDF is gratefully acknowledged. We are also grateful to the environmental office of the Asturian Government (Consejería de Medio Ambiente y Medio Rural), for providing permission for sampling. Diego Alvarez is thanked for his support in the field work. This paper benefited from the revision of T. Moore and an anonymous referee.

References

Arboleya, M., 2011. Biomarcadores moleculares como indicadores paleoclimáticos en turberas asturianas de ambiente submontano. MSc Thesis University of Oviedo, Spain 30.

Barber, K.E., Chambers, F.M., Maddy, D., 2003. Holocene palaeoclimates from peat stratigraphy: macrofossil proxy climate records from three oceanic raised bogs in England and Ireland. *Quaternary Science Reviews* 22, 521–539.

Bass, M., Pancost, R., van Geel, B., Sinninghe-Damsté, J., 2000. A comparative study of lipids in *Sphagnum* species. *Organic Geochemistry* 31, 535–541.

Di, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C., Fu, J., 2005. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes. *Organic Geochemistry* 36, 1405–1417.

Bingham, E.M., McClymont, E.L., Valliranta, M., Mauquoy, D., Roberts, Z., Chambers, F.M., Pancost, R.D., Evershed, R.P., 2010. Conservative composition of *n*-alkane biomarkers in *Sphagnum* species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Organic Geochemistry* 41, 214–220.

Blanco, C.G., Prado, J.G., Guillén, M.D., Borrego, A.G., 1992. Preliminary results of extraction techniques in an oil shale. *Organic Geochemistry* 18, 313–316.

Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2–15.

Brewer, S., Guiot, J., Torre, F., 2007. Mid-Holocene climate change in Europe: a data-model comparison. *Climate of the Past* 3, 499–512.

Cranwell, P.A., 1984. Organic geochemistry of lacustrine sediments: triterpenoids of higher plants origin reflecting post-glacial vegetational succession. In: Haworth, E.Y., Lund, J.W.G. (Eds.), *Lakes Sediments and Environmental History*. University Press, Leicester, pp. 69–92.

Desprat, S., Gohli, M.F.S., Loure, M.F., 2003. Revealing climatic variability of the last three millennia in northwestern Iberia using pollen influx data. *Earth and Planetary Science Letters* 213, 63–78.

Díaz González, T.E., Fernández Prieto, J.A., 1994. El paisaje vegetal de Asturias: Guía de la excursión (IX Excursión Internacional de Fitosociología). *Itineraria Geobotánica* 8, 5–242.

Esterle, J.S., Fern, J.C., 1994. Spatial variability in modern tropical peat deposits from Sarawak, Malaysia and Sumatra, Indonesia: analogues for coal. *International Journal of Coal Geology* 26, 1–4.

European Environmental Agency, 2012. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/biogeographical-regions-in-europe-1> (Last updated Oct 22, 2012. Accessed 1st April 2013).

Fábregas Valcarce, R., Martínez Cortizas, A., Blanco Chao, R., Chesworth, W., 2003. Environmental change and social dynamics in the 2nd–3rd millennium BC in NW Iberia. *Journal of Archaeological Sciences* 30, 859–871.

Fernández Prieto, J.A., Fernández Ordóñez, M.C., Collado Prieto, M.A., 1987. Datos sobre la vegetación de las "turberas de esfagnos" galaico-asturianas y orocantábricas. *Lazarro* 7, 443–447.

Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary inputs of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745–749.

Flor, G., 1983. Las rasas asturianas: ensayo de correlación y emplazamiento. *Trabajos de Geología*, 13. Universidad de Oviedo, pp. 65–81.

Hernandez, M.E., Mead, R., Peralba, M.C., Jaffé, R., 2001. Origin and transport of *n*-alkane-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass-derived organic matter. *Organic Geochemistry* 32, 21–32.

Lehtonen, K., Kietala, M., 1990. Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in *Sphagnum* and *Carex* peats of various degrees of humification. *Organic Geochemistry* 15, 275–280.

López-Días, V., 2010. Las turberas como registro de la variación climática en el Holoceno del Norte de la Península. MSc Thesis University of Oviedo, Spain 110.

López-Días, V., Borrego, Á.G., Blanco, C.G., Arboleya, M., López-Sáez, J.A., López-Merino, L., 2010a. Biomarkers in a peat deposit in Northern Spain (Huelga de Bayas, Asturias) as proxy for climate variation. *Journal of Chromatography A* 1217, 3538–3546.

López-Días, V., Borrego, A.G., y Blanco, C.G., 2010b. Vertical evolution of petrographic and organic geochemical parameters in Las Dueñas mire (Cantabrian Coast, North Spain). *International Journal of Coal Geology* 84, 179–189.

López-Días, V., Blanco, C.G., Bechtel, A., Pittmann, W., Borrego, A.G., 2013. Different source of *n*-alkanes and *n*-alkane-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain). *Organic Geochemistry* 57, 7–10.

López-Merino, 2010. Paleoclima y antropización en Asturias durante el Holoceno. (Thesis) University of Madrid, Spain (208 pp.).

López-Merino, L., López-Sáez, A., López García, P., 2006. Estudio palinológico de la turbera litoral holocena de Las Dueñas (Cudillero, Asturias, España). *Revista Española de Micropaleontología* 38, 299–308.

López-Merino, L., Martínez Cortizas, A., López Sáez, J.A., 2010. Early agriculture and palaeoenvironmental history in the North of the Iberian Peninsula: a multi-proxy analysis of the Monte Arco mire (Asturias, Spain). *Journal of Archaeological Science* 37, 1978–1988.

López-Merino, L., Martínez Cortizas, A., López-Sáez, J.A., 2011. Human-induced changes on wetlands: a study case from NW Iberia. *Quaternary Science Reviews* 30, 2745–2754.

Magny, M., de Beaulieu, J.L., Drescher-Schneider, R., Vannière, B., Walter-Simonnet, A.V., Miras, Y., Millet, L., Bossuet, G., Peyron, O., Brugiapaglia, E., Leroux, A., 2007. Holocene climate changes in the central Mediterranean as recorded by lake-level fluctuations at Lake Accesa (Tuscany, Italy). *Quaternary Science Reviews* 26, 1736–1758.

Malmer, N., Albinsson, C., Svensson, B.M., Wallén, B., 2003. Interferences between *Sphagnum* and vascular plants: effects on plant community structure and peat formation. *Oikos* 100, 469–482.

Martínez Cortizas, A., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C., Rodríguez Fernández, R., López-Sáez, J.A., 2009. Turberas ácidas de esfagnos. En: VV.AA., Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, Madrid (64 pp.).

Martínez-Cortizas, A., Pérez Alberti, A., 1999. Atlas climático de Galicia. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela (250 pp.).

Mary, G., 1983. Evolución del margen costero de la Cordillera Cantábrica en Asturias desde el Mioceno. *Trabajos de Geología*, 13. Univ. de Oviedo, pp. 3–35.

Mary, G., de Beaulieu, J.L., Medus, J., 1973. Un diagramme sporepollinique et des datations 14C pour la tourbière du Llano Ronanzas (Asturies-Espagne). *Bulletin de la Société Géologique de France* 7, 37–38.

Mary, G., Medus, J., y Delibrias, G., 1975. Le Quaternaire de la cote Asturienne (Espagne). *Bulletin de l'Association française pour l'Etude du Quaternaire* 42, 1–13.

- Menéndez Amor, J., 1950. Estudio de las turberas de la zona oriental asturiana. *Anales de la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias* 15, 801–816.
- Moore, T.A., Hilbert, R.E., 1992. Petrographic and anatomical characteristics of plant material from two peat deposits of Holocene and Miocene age, Kalimantan, Indonesia. *Review of Palaeobotany and Palynology* 72, 199–227.
- Moreno, A., López-Merino, L., Leira, M., Marco-Barba, J., González-Sampériz, P., Valero-Garcés, B.L., López-Siez, J.A., Santos, L., Mata, P., Ito, E., 2011. Revealing the last 13,500 years of environmental history from the multiproxy record of a mountain lake (Lago Enol, northern Iberian Peninsula). *Journal of Paleolimnology* 46, 327–349.
- Muñoz-Sobrino, C., Ramiel-Rego, P., Gómez-Orellana, L., 2004. Vegetation of the Pleistocene: a palaeoecological reconstruction on the basis of two new pollen sequences. *Vegetation History and Archaeobotany* 13, 1–22.
- Nichols, J.E., Huang, Y., 2007. C_{27} – C_{31} *n*-alkane-2-ones are biomarkers for the genus *Sphagnum* in freshwater peatlands. *Organic Geochemistry* 38, 1972–1976.
- Nichols, J.E., Booth, R.K., Jackson, S.T., Pindall, E.G., Huang, Y., 2006. Paleohydrologic reconstruction based on *n*-alkane distributions in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry* 37, 1505–1513.
- Nott, C.J., Xie, S., Avesje, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2000. *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry* 31, 231–235.
- Ortiz, J.E., Gallego, J.L.R., Torres, T., Díaz-Bautista, A., Sierra, C., 2010. Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal yr BP based on biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias). *Organic Geochemistry* 41, 454–466.
- Ortiz, J.E., Díaz-Bautista, A., Aldasoro, J.J., Torres, T., Gallego, J.L.R., Moreno, L., Estébanez, B., 2011. *n*-Alkan-2-ones in peat-forming plants from the Roñanzas ombrotrophic bog (Asturias, northern Spain). *Organic Geochemistry* 42, 586–592.
- Ourisson, G., Albrecht, P., 1992. Hopanoids. I. Geohoponoids: the most abundant natural products on earth? *Accounts of Chemical Research* 25, 398–402.
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinnighe Damsté, J.S., 2002. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry* 33, 675–690.
- Pant, P., Rastogi, R.P., 1979. The triterpenoids. *Phytochemistry* 18, 1095–1108.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, second ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- Philp, R.P., 1985. Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra. *Geochemistry and Geophysics*, 23. Elsevier, Amsterdam.
- Pontevedra-Pombal, X., Novúa Muñoz, J.C., García-Rodeja, E., Martínez-Cortizas, A., 2006. Mountain mires from Galicia (NW Spain). In: Martini, L.P., Martínez-Cortizas, A., Chesworth, W. (Eds.), *Peatlands. Evolution and Records of Environmental and Climate Changes: Developments in Earth and Surface Processes*, 9. Elsevier, Amsterdam, pp. 85–109.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2004. *INTCAL04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP*. *Radiocarbon* 46, 1029–1058.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2009. *IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP*. *Radiocarbon* 51 (4), 1111–1150.
- Riele, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E., 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature* 352, 425–427.
- Rydin, H., Clymo, R.S., 1989. Transport of carbon and phosphorus about *Sphagnum*. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 237, 63–84.
- Santos, L., Vidal Romani, J.R., Jalut, G., 2000. History of vegetation during the Holocene in the Courel and Queixa Sierras, Galicia, northwest Iberian peninsula. *Journal of Quaternary Sciences* 15, 621–632.
- Schellekens, J., Buurman, P., Fraga, I., Martínez-Cortizas, A., 2011. Holocene vegetation and hydrologic changes inferred from molecular vegetation markers in peat, Penido Vello (Galicia, Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 299, 56–69.
- Seki, O., Nakatsuka, T., Shibata, H., Kawamura, K., 2010. A compound-specific *n*-alkane $\delta^{13}C$ and δD approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 599–613.
- Simoneit, B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johnson, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, pp. 175–221 (ed.).
- Sternberg, L.S.L., Pinzon, M.C., Vendramini, P.F., Anderson, W.T., Hope Jahren, A., Beuning, K., 2007. Oxygen isotope ratios of cellulose-derived phenylglucosazone: an improved paleoclimate indicator of environmental water and relative humidity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2463–2473.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Reimer, R., 2005. CALIB radiocarbon calibration. (<http://radiocarbon.pa.qub.ac.uk/calib>) CALIB 6.0. (Available online at <http://calib.qub.ac.uk/calib> (accessed January 17, 2012)).
- Talma, A.S., Vogel, J.C., 1993. A simplified approach to calibrating ^{14}C dates. *Radiocarbon* 35, 317–322.
- Van Bergen, P.F., Nott, C.J., Bull, I.D., Poulton, P.R., Evershed, R.P., 1998. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments – IV. Preliminary results from a study of the effect of soil pH on the organic matter decay. *Organic Geochemistry* 29, 1779–1795.
- Van Dorsselaer, A., Albrecht, P., Connan, J., 1977. Changes in composition of polycyclic alkanes by thermal maturation (Yallourn Lignite, Australia). In: Campos, R., Gohli, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1975*. Enadmas, Madrid, pp. 53–59.
- Walker, M.J.C., Berkelhammer, M., Björck, S., Cwynar, L.C., Fisher, D.A., Long, A.J., Lowe, J.J., Newnham, R.M., Rasmussen, S.O., Weiss, H., 2012. Formal subdivision of the Holocene Series/Epoch: a discussion paper by a working group of INTIMATE (integration of ice-core, marine and terrestrial records) and the subcommission on Quaternary stratigraphy (International Commission on Stratigraphy). *Journal of Quaternary Science* 27, 649–659.
- Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P.A., Xie, S., 2007. Lipid biomarkers in the Zoige-Hongyuan peat deposit: indicators of Holocene climate change in West China. *Organic Geochemistry* 38, 1927–1940.
- Zheng, Y., Zhou, W., Liu, X., Zhang, C.L., 2011. *n*-Alkan-2-one distribution in a north-eastern China peat core spanning the last 16 kyr. *Organic Geochemistry* 42, 25–30.