



Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

Trabajo Fin de Máster

Lázaro J. Pérez Fonseca

Máster en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica

Facultad de Geología. Universidad de Oviedo.

Enero 2015

Agradecimientos.....	4
Resumen.....	5
Abstract.....	6
1. Introducción.....	7
1.1. Indicadores paleoclimáticos en estalagmitas.....	7
1.1.1. Cronología de estalagmitas.....	8
1.1.2. Controles de $\delta^{18}\text{O}$ en estalagmitas.....	8
1.1.3. Controles de $\delta^{13}\text{C}$ en estalagmitas.....	9
1.1.4. Controles de elementos traza en estalagmitas.....	10
1.2. Objetivos.....	11
2. Zona de estudio.....	13
2.1. Geográfica y entorno de la cueva.....	13
2.2. Clima.....	14
2.3. Marco geológico.....	16
3. Metodología.....	18
3.1. Datación de la estalagmita Sarla.....	18
3.2. Muestreo de la estalagmita.....	19
3.3. Análisis de isótopos estables.....	20
3.4. Análisis de elementos traza.....	21
3.5. Análisis de ciclos anuales.....	22
4. Resultados y discusión: Origen de variaciones geoquímicas.....	24
4.1. Relación de elementos traza con indicadores de presencia detríticos.....	24
4.1.1. Análisis global de correlación entre elementos traza.....	24
4.1.2. Identificación de intervalos con capas detríticas.....	25
4.1.3. Registro de inundaciones: evidencias de sedimentos detríticos.....	35
4.2. Modelo de edad de Sarla.....	43
4.3. Variaciones en $\delta^{18}\text{O}$	44
4.4. Variaciones en $\delta^{13}\text{C}$	48
4.5. Análisis de ciclicidad con técnicas wavelet.....	51
5. Interpretaciones paleoclimáticas.....	56
5.1. Evidencias de paleoinundaciones: elementos traza.....	56
5.1.1. Aluminio.....	56
5.1.2. Mg-Sr-Ba-Fe.....	57
5.1.3. U-Y-Mn.....	57
5.2. Factores que controlan los isótopos estables.....	58
5.2.1. Temperatura.....	58
5.2.2. Lluvias y CO_2	59
5.2.3. Vulcanismo.....	59
5.3. Modelo paleoclimático regional.....	60
6. Conclusiones.....	61
7. Referencias.....	62

Agradecimientos.

Me gustaría dar las gracias a la directora de esta tesis de master, Dra. Heather M. Stoll, por su excelente supervisión a lo largo de este proyecto. Sus consejos y disponibilidad en todo momento para resolver mis dudas ha sido clave en el éxito de este proyecto. Estoy muy agradecido de haber trabajado junto a una persona excepcional y gran profesional, cuyas palabras siempre me motivaron para dar lo mejor de mi y querer dedicarme al mundo de la investigación. Por todo ello, y mucho más, gracias Heather.

Agradecer también a Jorge Pisonero, de la Unidad de Ensayos Medioambientales del Campus de Mieres por su ayuda con la técnica LA-ICP-MS. Además, dar las gracias a Ana Méndez, de la Facultad de Geología, todas las explicaciones sobre el DI-IRMS. También me gustaría agradecer a Carlos López Fernández, director del Departamento de Geología, por sus singulares charlas motivacionales sobre mis capacidades y su ánimo a estudiar el master en Oviedo durante mi graduación de Licenciatura.

Mi más sincero agradecimiento a Alejandra Rúa porque tu amor, amistad, y gran paciencia conmigo, ha sido el mejor regalo de 2014. Tu apoyo y fe incondicional en mi son parte de esta tesis. Gracias por sacarme una sonrisa en los momento más difíciles (“Never Fade”), y por poner cordura en los más inverosímiles (“Precious Little Diamond”). Gracias y un millón de gracias.

Esta tesis de máster está dedicada a mis padres y mi hermano, sus esfuerzos en mi educación, y protección es un honor demasiado grande que no he pedido ni buscado, pero solo tengo sentimientos de agradecimiento por su amor y apoyo a lo largo de toda mi vida. Gracias papá por ser un ejemplo. Gracias mamá por darme la vida.

Resumen.

Esta tesis de máster se centra en el análisis geoquímico de una estalagmita y la reconstrucción paleoclimática de Cueva Fría, en el occidente de Asturias durante los últimos 800 años.

Se han utilizado análisis específicos para la reconstrucción paleoclimática de la cueva que incluye técnicas analíticas de caracterización química y técnicas informáticas. Los análisis de LA-ICP-MS y wavelet han demostrado ser potentes herramientas en el estudio de estalagmitas.

Los datos analíticos han permitido identificar períodos de inundación ocurridos en Cueva Fría que coinciden con épocas frías y de lluvias muy importantes. Se han registrado cuatro paleoinundaciones importantes en los resultados hace 646 años A.P., 622 años A.P., 511 años A.P., y 127 años A.P. Además se ha podido demostrar que algunos factores climáticos, como temperatura, lluvias, CO_2 , y eventos volcánicos explosivos, tienen una influencia muy clara sobre isótopos estables en la estalagmita.

Abstract.

This master's thesis focuses on geochemical analysis of a stalagmite and paleoclimatic reconstruction of Cueva Fría, in western Asturias, for the past 800 years.

Specific analysis have been used for paleoclimatic reconstruction of the cave including analytical techniques like chemical characterization and computer techniques. LA-ICP-MS and wavelet analysis have proven to be powerful tools in the study of stalagmites.

The analytical data have identified periods of looking occurred in Cueva Fría matching cold and rainy periods. In the results there have been four major floods registered 646 years B.P., 622 years B.P., 511 years B.P., and 127 years B.P. Furthermore, it has been demonstrated that some climatic factors such as temperature, rainfall, CO_2 , and explosive volcanic events, have a clear influence on stable isotopes in the stalagmite.

1. Introducción.

1.1. Indicadores paleoclimáticos en estalagmitas.

Los isótopos estables de carbono y oxígeno en estalagmitas, formaciones minerales en cavidades calcáreas, proporcionan la base principal para la reconstrucciones paleoclimáticas que a diferentes escalas, son vitales en la comprensión de los futuros sistemas climáticos y sus cambios.

Las estalagmitas son depósitos minerales secundarios que se forman en cuevas tras la génesis de éstas. Están compuestas principalmente de carbonato cálcico (CaCO_3) a raíz de la percolación de aguas subterráneas en los sistemas kársticos (Figura 1), y son capaces de registrar variaciones ambientales porque a menudo crecen de manera continua, revelando datos del clima en una alta resolución temporal sufriendo pocas alteraciones secundarias (Tan et al., 2014). La tasa de crecimiento de una estalagmita depende de la temperatura, la velocidad de goteo y la concentración de Ca^{2+} en el agua de goteo (Linge et al., 2009), y se relaciona con el clima regional por la temperatura de la cueva, la precipitación meteórica y la actividad del suelo.

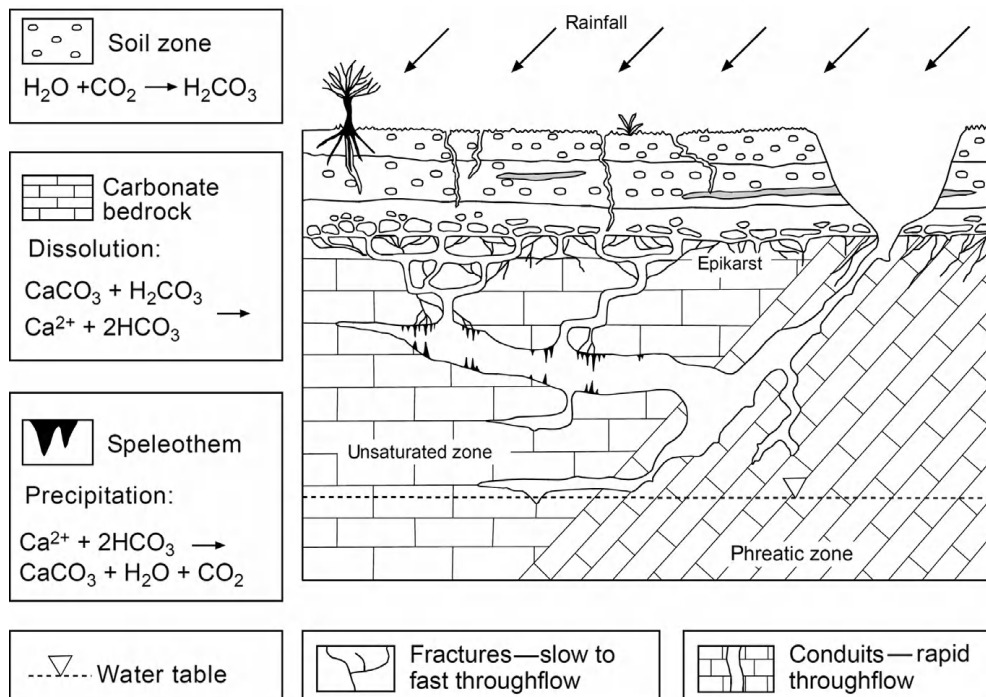


Figura 1. Diagrama esquemático de un sistema de cuevas y formación de estalagmitas y estalactitas. Figura tomada de Fairchild et al., 2006.

1.1.1. Cronología de estalagmitas.

El crecimiento de estalagmitas ocurre normalmente como laminación orgánica, variaciones en la textura o fábrica calcítica, o alternancia calcita-aragonito (Linge et al., 2009), estos modos de desarrollo permiten la determinación precisa de la tasa de crecimiento.

Las variaciones de crecimiento anuales o variaciones en la frecuencia de las láminas pueden registrar cambios en las condiciones ambientales; por ejemplo: Baker et al., (1999) demostró que la doble laminación se produce en años de alta precipitación media mensual o diaria.

Las estalagmitas son datadas a través del método uranio y torio ($^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$). Durante la formación de la estalagmita los isótopos de uranio (U) lixiviados de la roca carbonatada del techo coprecipitan como carbonato de uranilo (UO_2CO_3) con la calcita (Bradley, 2014). La solución resultante no contiene torio (Th) porque los iones de torio son absorbidos por minerales de arcillas o bien se mantienen como insolubles. Por lo tanto la estalagmita no contiene arcillas o materiales insolubles, portadores de torio detrítico, y la edad de la estalagmita resulta de la tasa de actividad del ^{234}U y su relación con su producto de desintegración, ^{230}Th (Richards y Dorale, 2003). Este método es útil en el rango de tiempo $\approx 500.000 - 100$ años AP.

1.1.2. Controles de $\delta^{18}\text{O}$ en estalagmitas.

Los isótopos estables de oxígeno y carbono, ^{18}O y ^{13}C , proporcionan la base principal para las reconstrucciones paleoclimáticas de una zona. Cuando el movimiento de aire y agua en una cueva es relativamente lento se alcanza un equilibrio térmico entre la temperatura de la roca y la del aire de la cueva, aproximándose a la temperatura media anual superficial (Bradley, 2014).

Durante la deposición de la calcita procedente del agua de goteo, mientras se pierde CO_2 , ocurre el fraccionamiento de ^{18}O a una velocidad que depende la temperatura de deposición ($-0,24 \text{‰ } ^\circ\text{C}^{-1}$; O'Neill, 1969). Entonces, en teoría, las variaciones isotópicas del oxígeno en estalagmitas debería proporcionar una representación de las variaciones de temperaturas en el tiempo. Sin embargo, hay que considerar otros factores que intervienen. Por ejemplo, el registro de temperaturas isotópicas solo queda registrado si la calcita (o aragonito) se deposita en equilibrio isotópico con el agua de goteo (Bradley, 2014).

La variabilidad en la relación de los isótopos de oxígeno en registros continentales, como son las estalagmitas de cuevas, depende de la variabilidad de composición isotópica de la precipitación (Krklec y Domínguez-Villar, 2014).

Los mecanismos que relacionan el clima y los isótopos de oxígenos en la precipitación y determinan la variabilidad isotópica del oxígeno son procesos complejos como el fraccionamiento Rayleigh, el intercambio difusivo de isótopos entre gotas de lluvia y vapor (Krklec y Domínguez-Villar, 2014; Field et al., 2010), y la evapotranspiración. Existen otros factores que son estables e intervienen en esta variabilidad si se consideran escalas geológicas cortas como pueden ser la altitud, latitud, o efectos continentales. En estudios paleoclimáticos como Darling et al., (2006) se utilizó la correlación empírica de estos factores para interpretar la variabilidad de isótopos estables en el agua. Existen otros factores que cambian en temporalidad y afectan a la variabilidad isotópica como son el efecto de volumen de hielo y las fuentes de modificación de humedad, estos efectos han sido estudiados por Duplessy et al., (1992) y Charles et al., (1994).

La composición del oxígeno en el agua de lluvia facilita información sobre los tipos de lluvias ocurridas en el pasado y su origen. La relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$), isótopo pesado frente a isótopo ligero, en el agua de lluvia es diferente según el origen de las precipitaciones. Las precipitaciones invernales en el sector occidental de la península son de origen atlántico, que pueden provenir de masas de aguas que se evaporaron muy lejos en el Atlántico y han sido transportadas largas distancias. Este tipo de precipitaciones invernales presenta una relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ menor. En cambio, las precipitaciones estivales provenientes de aguas más cercanas a la Península como las del Mar Mediterráneo, o cuando la precipitación ocurre en épocas calurosas como lo son las tormentas de verano, presentan una relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ mayor (Gimeno et al., 2010).

La relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ queda registrada en la estalagmita mediante el goteo que obtiene esta información a través del agua lluvia que se infiltra en la cueva. De esta manera es posible conocer si en un período determinado del pasado dominaron lluvias de origen en el Atlántico cercano o en el Atlántico lejano.

1.1.3. Controles de $\delta^{13}\text{C}$ en estalagmitas.

El ^{13}C en estalagmitas proviene principalmente de dos fuentes: (1) disolución de la roca carbonatada y (2) del CO_2 generado por las plantas y la materia orgánica del suelo. Y su estudio proporciona información sobre épocas más o menos lluviosas.

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

La relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) en el goteo es un indicador de humedad/aridez que queda registrado en las estalagmitas. Cuando el goteo queda suspendido en el techo de la cueva, el ^{12}C tiende a evaporarse con mayor rapidez que el isótopo ^{13}C .

En un período muy seco, transcurre generalmente varios minutos entre gotas sucesivas, y queda registrado en las estalagmitas debido a mayor relación entre los isótopos $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Esto ocurre porque cuando una gota queda suspendida en el techo de la cueva mayor es la pérdida de ^{12}C frente a ^{13}C .

La interpretación paleoclimática de $\delta^{13}\text{C}$ no es tan simple como parece y el significado de la composición isotópica del carbono se relaciona con la fuente de la que proviene el carbono disuelto en el agua de goteo.

Los procesos que gobiernan que controlan el $\delta^{13}\text{C}$ en las estalagmitas son complejos. Entre estos procesos se incluyen los cambios en la vegetación de tipo C3 (Duan et al., 2013), tipos de plantas que realizan la fotosíntesis de diferente manera, que provocan cambios en el $\delta^{13}\text{C}$ que proviene del CO_2 del suelo (Deniston et al., 2000), las variaciones de $p\text{CO}_2$ del suelo debido a la densidad de la cubierta vegetal y biomasa (Genty et al., 2003; Amundson et al., 1998), el grado de mezcla entre el CO_2 atmosférico y el derivado de la respiración de las raíces de la vegetación y actividad microbial (Baker et al., 1997), variaciones en la cantidad de degasificación debido a cambios en la $p\text{CO}_2$ del aire de la cueva (Dreybrodt y Scholsz, 2011; Deininger et al., 2012), y la cantidad de precipitación anterior de calcita (PCP, siglas en inglés) en la zona no saturada de los acuíferos kársticos (Baker et al., 1997).

1.1.4. Controles de elementos traza en estalagmitas.

Los elementos traza registrados en estalagmitas es otro tipo de procedimiento, menos común, usado en interpretaciones paleoclimáticas y que ha recibido menos atención que los métodos usados con isótopos estables. Fairchild y Treble (2009) demostraron que la matriz de carbonatos incorpora elementos traza (Mg, Sr, Ba, Y, P, y U) que reflejan la variabilidad climática en el pasado. Por ejemplo, Treble et al., (2003) observó las variaciones de Mg en una estalagmita moderna del suroeste de Australia y demostraron ser un excelente indicador paleohidrológico. Y Stoll et al., (2012) demostró que la concentración de Sr y Ba en una estalagmita depende de la tasa de crecimiento.

Las precipitaciones, vía el agua de goteo de una cueva se relacionan con la proporción de metales alcalinos (Mg/Ca, Ba/Ca, y Sr/Ca) (Fairchild et al., 2000) durante períodos de bajo flujo la precipitación de calcita (PCP) eliminaría preferentemente Ca del agua de goteo

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

elevando la relación de elementos quedando registrado en las estalagmitas altas concentraciones de Mg, Ba, y S debido al mayor tiempo de contacto entre el agua de infiltración-suelo, y agua de infiltración-roca (Tooth y Fairchild, 2003; Fairchild et al., 2006; Stoll et al., 2012).

La cueva de donde se recogió el material tratado en esta tesis ha sido objeto de estudio en González-Lemos et al., (2015) centrado en Cueva Fría, publicado en *Geomorphology*, estudia el transporte de sedimentos durante eventos de inundación recientes y como estos sedimentos registran eventos pasados ocurridos en la cueva. Este estudio reconstruye eventos de inundaciones pasadas usando dataciones de U/Th y ^{14}C como método.

En otro estudio de González-Lemos y Stoll (2013) se identifican eventos de inundación en cavidades kársticas, usando como ejemplo Cueva Fría. En este trabajo se propone que los eventos de máximas precipitaciones depósitos de inundaciones en el suelo y las paredes de la cueva y que quedan registrado en el carbonato cálcico de las estalagmitas de la cueva. Utilizando dataciones de ^{14}C y U/Th en la estalagmita, los materiales fluviales revelan períodos de alto y bajo flujo en la cueva durante el Holoceno.

1.2. Objetivos.

El objetivo principal de esta tesis es la reconstrucción paleoclimática completa de la cueva a través del estudio de la estalagmita Sarla recogida en Cueva Fría en los últimos 600 años debido a que el entorno de la cueva no ha estado sujeto a cambios antropogénicos. Además de registrar y conocer en profundidad posibles cambios regionales que han tenido gran impacto en Europa, como la pequeña edad de hielo, el impacto de la revolución industrial en el clima regional, y la evolución climática en el siglo 20. La estalagmita fue recuperada en 2012 y su datación inicial aporta una edad aproximada de 600 años (Stoll et al., 2013), y su estudio nos permitirá conocer con más detalle el clima en el pasado. Para llevar a cabo estos objetivos es necesario un estudio geoquímico detallado de la estalagmita Sarla recogida en la cueva que se centrará en:

- Identificar la fuente de la que provienen las variaciones en $\delta^{18}\text{O}$ en la estalagmita y evaluar su relación con el clima.

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

- Identificar la fuente de la que provienen las variaciones en $\delta^{13}\text{C}$ en la estalagmita y evaluar su relación con el clima.
- Desarrollar un nuevo método de identificación de ciclos anuales en elementos trazas dada la dificultad de la datación de $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ en estalagmitas.
- Analizar las variabilidades en elementos trazas y determinar si es posible usarlos como indicadores de paleoclima e identificar los procesos que controlan estas variaciones.

2. Zona de estudio.

2.1. Geográfica y entorno de la cueva.

Cueva Fría se encuentra a unos 100 metros de la confluencia del reguero Foceyo y el río Color (~ 43°17' N., 5°16' W.) (Figura 2), en el Concejo de Parres limítrofe con el Concejo de Cangas de Onís, en el Principado de Asturias.

El Concejo de Parres está localizado en el oriente del Principado de Asturias, a 65 km de la capital, Oviedo. Este concejo está situado en la cara norte del Parque Natural Ponga y Parque Natural de Redes, pertenecientes a la cordillera Cantábrica, que discurre paralela a la línea de costa y presenta una longitud aproximada de 480 km de este a oeste, y unos 100 km de norte a sur.

La cueva de estudio presenta una altitud de 514 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m.), y está situada en la orilla norte del reguero Foceyo mientras discurre entre los picos de Peña Barovena (787 m.s.n.m) y La Vela (846 m.s.n.m.). El pico Aves (1420 m.s.n.m.) es el punto más alto que se sitúa dentro de la cuenca del reguero Foceyo. La extensión de la cueva es de 360 m desde su entrada a la orilla del reguero Foceyo hasta su terminación en un pequeño arroyo que fluye en la cueva de 0,15 m de profundidad y 1,10 m de ancho. La cuenca hidrográfica de Foceyo ocupa una área de 4,52 km² e incluye el 75,4% de la litología de la cuenca de drenaje (González-Lemos et al., 2015).

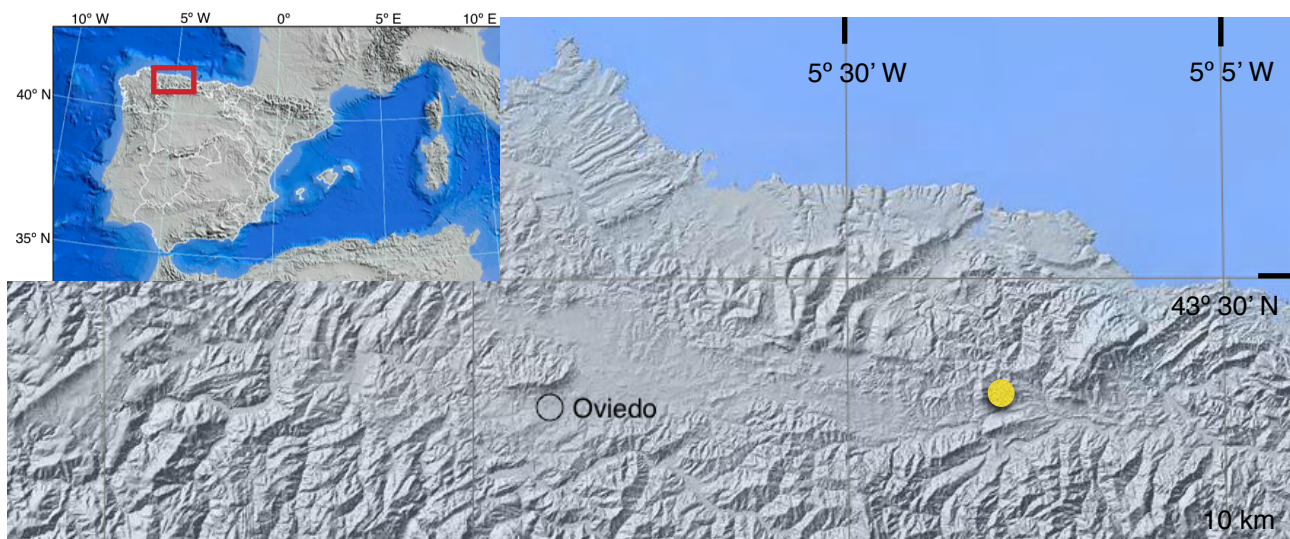


Figura 2. Localización geográfica de la cueva. La cueva aparece señalizada por un punto amarillo. Imagen de www.ign.es

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

Todo el sistema está incluido en la cuenca del río Sella, que ocupa un área de 1284 km². A 100 metros más arriba de la cueva el reguero Foceyo confluye con el río Color, que a unos 7 km al norte de la zona, pasa a ser un afluente del río Piloña en las cercanías de Sebares. El río Piloña presenta una longitud de 43 km y 512 km² superficie de cuenca, constituyendo el 40% de la cuenca del Sella. En toda la unidad hidrológica hay una extensión de 542 km de ríos. Es reseñable el importante aprovechamiento recreativo que tiene el río Sella debido a que su descenso en canoa atrae el turismo a la zona. La vegetación que rodea a Cueva Fría es un bosque de flora abundante donde predominan hayedos (*Fagus sylvatica*), laureles (*Laurus nobilis*) y vegetación caducifolia. El sustrato calcáreo, unido a la complejidad del relieve, proporciona una cubierta vegetal rica.

2.2. Clima.

La climatología de la región está caracterizada por una clara temporalidad, con altas precipitaciones en otoño e invierno, y mínimas en los meses de verano. La precipitación en la cara norte de la cordillera se intensifica debido al efecto orográfico, o sombra de lluvia (Felicísimo, 1992).

Las estaciones meteorológicas cercanas al entorno de la cueva indican una temperatura media anual de 12,9 °C y una precipitación media anual de 1200 mm/año aproximadamente para el período de 1950-2009 (<http://idebos.bio.uniovi.es/GeoPortal/Atlas/PrecipitationStations.html>, último acceso 25 de Noviembre de 2014).

En la figura 3 se pueden observar los valores de precipitación media anual de una estación meteorológica situada en San Martín de Bada (~ 43°35' N., 5°16' W.) cercana a la zona de la cueva. Y en la figura 4 aparecen los datos de precipitación y temperatura media anual en Cangas de Onís (~ 43°34' N., 5°13' W.), población cercana a los límites de la zona de estudio de la cueva. En el caso de San Martín de Bada, población más cercana a la zona de estudio, no hay datos de temperatura media anual disponibles, por lo que es necesario realizar una comparación con Cangas de Onís.

Las precipitaciones se concentran en otoño e invierno, siendo la primavera algo menos lluviosa y los meses de verano los más secos, aunque no se puede hablar de sequía estival. Respecto a las temperaturas, los meses de invierno demuestran ser los más fríos con temperaturas medias inferiores a los 10 °C. Los meses de otoño y primavera muestran valores intermedios de temperaturas; y la época de verano es la más calurosa.

San Martín de Bada

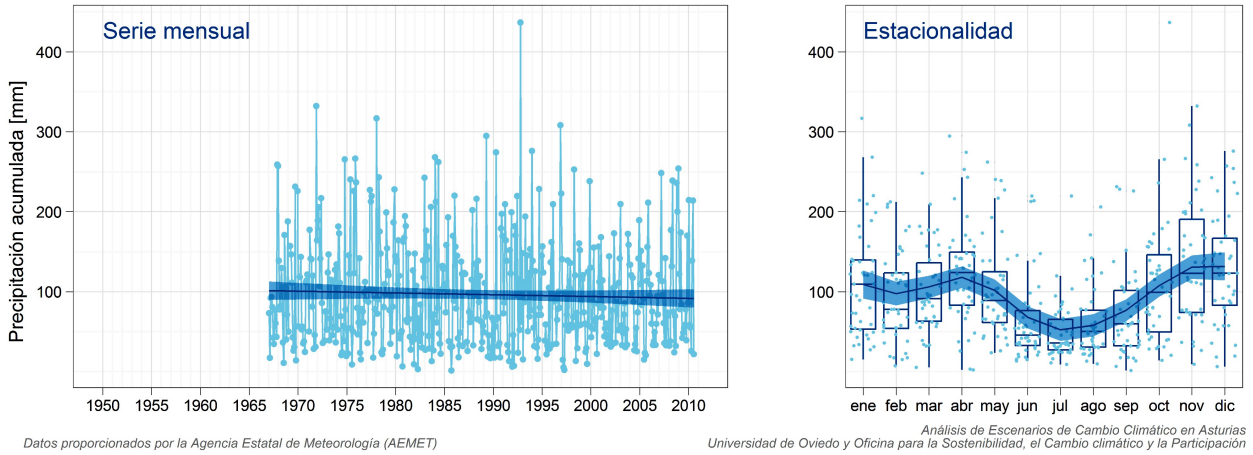
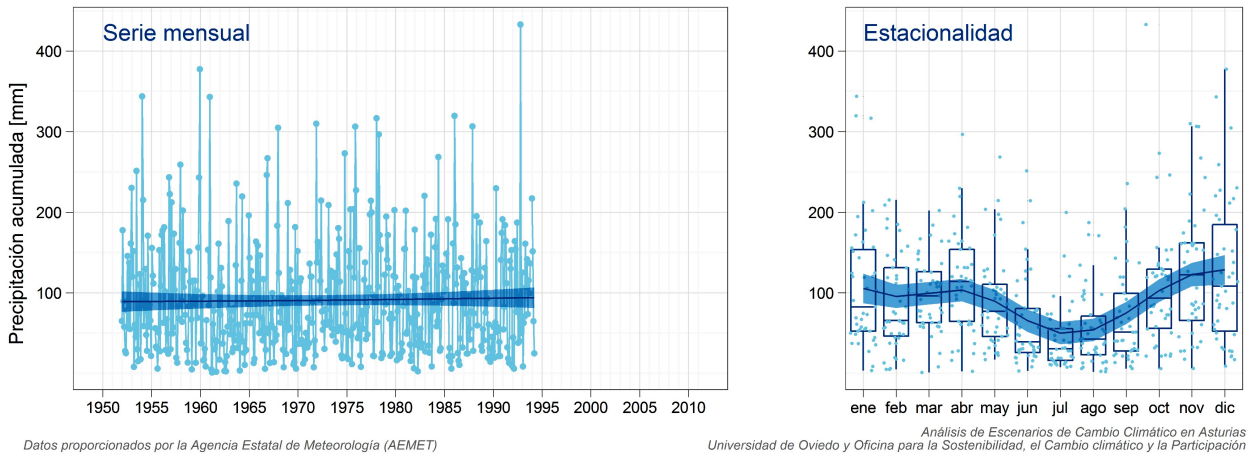


Figura 3. Precipitación media anual acumulada en San Martín de Bada. Datos tomados de <http://idebos.bio.uniovi.es/GeoPortal/Atlas/PrecipitationStations.html>

Cangas de Onís



Cangas de Onís



Figura 4. Precipitación y temperatura media anual en Cangas de Onís. Datos tomados de <http://idebos.bio.uniovi.es/GeoPortal/Atlas/PrecipitationStations.html>

2.3. Marco geológico.

El concejo de Parres desde el punto de vista geológico se encuentra situado en el Macizo Ibérico que fue dividido por Lotze (1945) en varias zonas diferenciadas por sus características paleogeográficas y estructurales. Más tarde, esta división se modificó por Julivert et al., (1972), siendo la división propuesta la siguiente:

- Zona Asturoccidental-leonesa
- Zona Cantábrica
- Zona Centroibérica
- Zona de Ossa Morena
- Zona Subportuguesa

La zona de estudio se encuentra en la Zona Cantábrica, que junto a la Zona Centroibérica y Asturoccidental-leonesa constituye la rama norte del Macizo Ibérico (Figura 5).

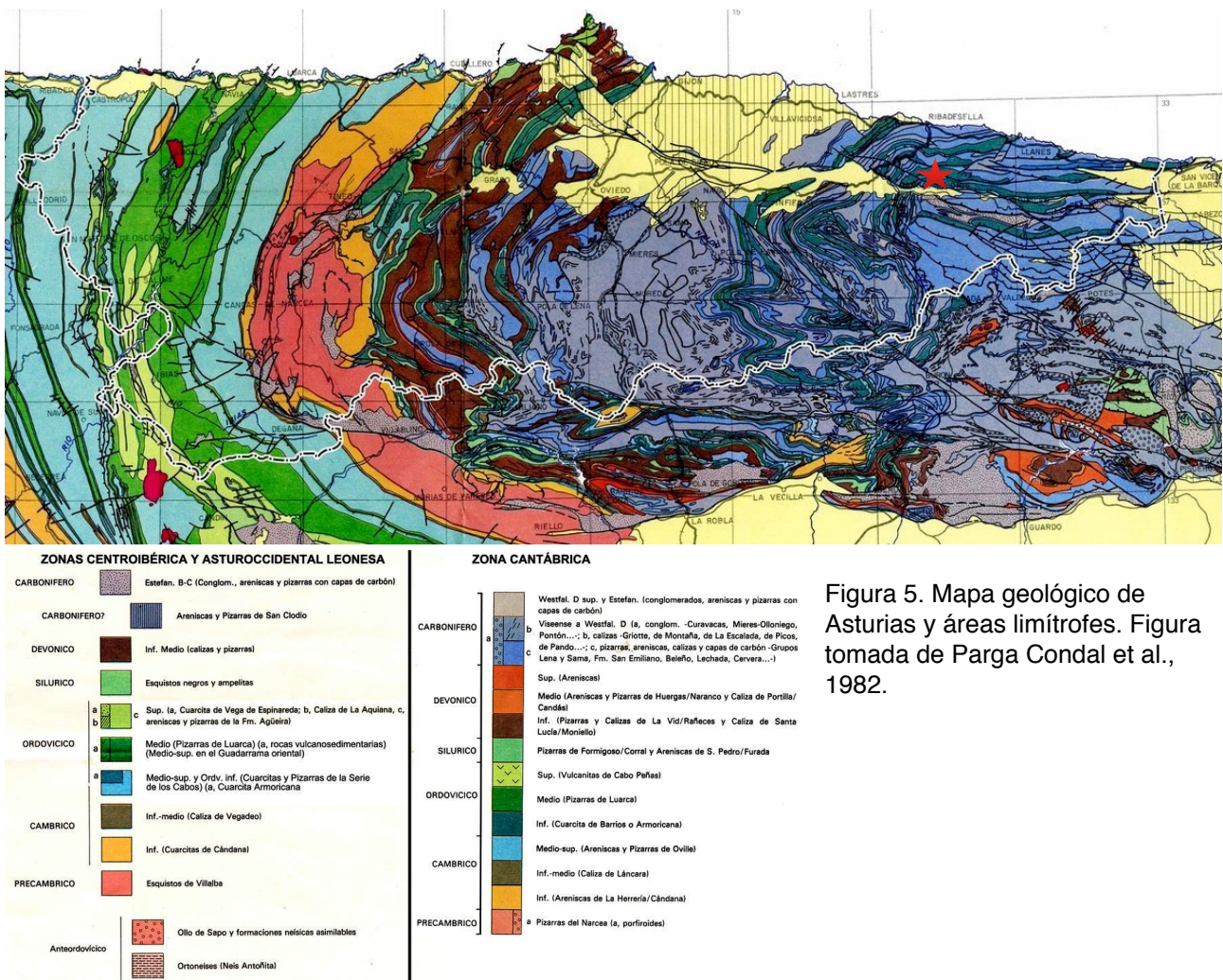
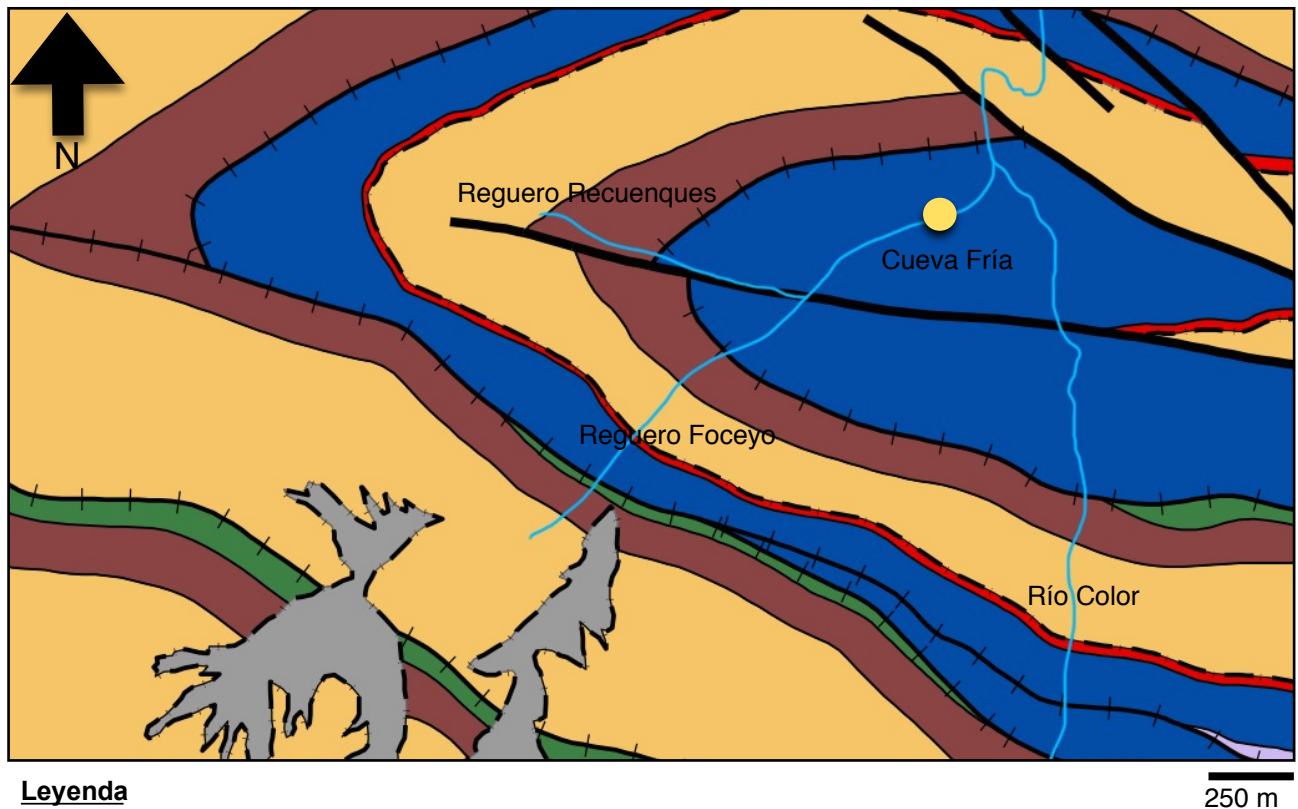


Figura 5. Mapa geológico de Asturias y áreas limítrofes. Figura tomada de Parga Condal et al., 1982.

La Zona Cantábrica se encuentra dividida en varias regiones (Julivert, 1971) que son: Región de Pliegues y Mantos, Cuenca Carbonífera Central, Región del Manto del Ponga, Picos de Europa y Región del Pisuerga-Carrión.

Cueva Fría está situada en la Región del Manto del Ponga, que destaca porque el Carbonífero Medio y Superior están intensamente deformados y se apoyan concordantemente sobre un sustrato muy homogéneo e isocrono constituido por la Formación Barcaliente (Bahamonde y Colmenero, 1993), cuyo depósito se realizó en el Serpukhoviense más bajo (Martínez-Chacón et al., 1985).

La cueva se encuentra en una potente sucesión del Carbonífero medio (Figura 6), caliza micrítica de color gris de la Formación Barcaliente con 15-30 cm de potentes secuencias laminadas (González-Lemos et al., 2015).



Leyenda

Geología

- + Cabalgamiento
- + Cabalgamiento supuesto
- - - Contacto discordante
- - - Contacto discordante supuesto
- Contacto normal o concordante
- Contacto supuesto
- Falla

Unidades geológicas

- Derrubios de ladera y canchales
- Fm. Alba: calizas nodulosas rojas y rosadas, margas y cherts rojos
- Fm. Barcaliente: calizas micríticas y microesparíticas negras y finamente laminadas
- Fm. Barrios: cuarzoarenitas y areniscas blancas, y pizarras
- Fm. Ermita: areniscas cuaríticas, areniscas ferruginosas, y microconglomerados con limolitas, lutitas y calizas bioclásticas
- Fm. Oville: pizarras y areniscas glauconíticas y cuaríticas
- Fms. Ermita y Alba
- Fondo de valle y depósitos aluviales
- Formación Láncara: calizas grises con porosidad fenestral, dolomías, margas y calizas nodulosas rojas
- Llanura de inundación
- Lutitas grises y conglomerados (Fm Barrios; Mb. Liguera)
- Masa de Agua

Figura 6. Mapa geológico de Cueva Fría (Cartografía Geológica Continúa GEODE E: 50 000. IGME).

3. Metodología.

3.1. Datación de la estalagmita Sarla.

La estalagmita Sarla (Figura 7) fue recogida en Cueva Fría en Julio de 2011. Y posteriormente fue datada en Stoll et al., (2013) (Tabla 1) usando el método de U/Th. La datación se realizó en la Universidad de Minnesota (Minneapolis, Estados Unidos).



Figura 7. Imagen de la estalagmita Sarla cortada a la mitad según su eje de crecimiento y pulida. Además aparecen las marcas de las muestras usadas para su datación; y también para el análisis de los isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$.

Cada muestra analizada se procesó químicamente para separar el U del Th siguiendo una metodología semejante a Moreno et al., (2010).

Datación U/Th en Sarla

Cave	In Situ	Inst	Chem Date	Sample ID	^{238}U (ppb)	^{232}Th (ppb)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (atomic $\times 10^4$)	$d^{234}\text{U}^*$ (measured)	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (activity)	^{230}Th Age (yr) (uncorrected)	^{230}Th Age (yr) (corrected)	$d^{234}\text{U}$ initial** (corrected)	cm from tip
PIL	y	N	2012	SAR-1.0	316 ± 1	307 ± 6	16.5 ± 1.5	214.4 ± 2.4	0.0010 ± 0.00009	87 ± 8	64 ± 18	214 ± 2.4	1.00
PIL	y	N	2012	SAR-5.7	185 ± 0	404 ± 8	30.2 ± 1.4	218.3 ± 2.5	0.0040 ± 0.00017	358 ± 15	306 ± 40	219 ± 2.5	5.70

Tabla 1. Datación de U/Th en la estalagmita Sarla. Modificado de Stoll et al., 2013.

Como se hace patente en la Tabla 1 existe una gran variabilidad del error en la datación de Sarla debido probablemente a la influencia de detríticos. Debido a esto en esta tesis se plantea desarrollar un método alternativo en el que se puedan identificar ciclos anuales en elementos traza.

Se realizó una interpolación de la edad de la estalagmita en función datos aportados en Stoll et al., (2013) para ser utilizada en las variaciones de isótopos estables y aportar un modelo de edad preciso.

3.2. Muestreo de la estalagmita.

El muestreo de la estalagmita para los análisis geoquímicos se realizó siguiendo el eje de crecimiento donde existe una mayor resolución temporal. Se utilizó un microtaladro (Figura 8) fijado a una mesa, que dispone de un sistema de fijación para la estalagmita que permite moverla a lo largo de dos ejes (X e Y). Cuando la base de la estalagmita queda fijada, la broca, equipada con una corona de carburo de wolframio de 0,9 mm de diámetro, es capaz de moverse en el eje vertical (eje Z). Este movimiento a lo largo del eje Z permite recoger las muestras de polvo generadas por las perforaciones realizadas de 1 mm de profundidad. La separación y profundidad de las perforaciones hechas se controlan con un contador digital que está conectado al taladro, y que proporciona la posición de la perforación en los tres ejes (X, Y, Z).

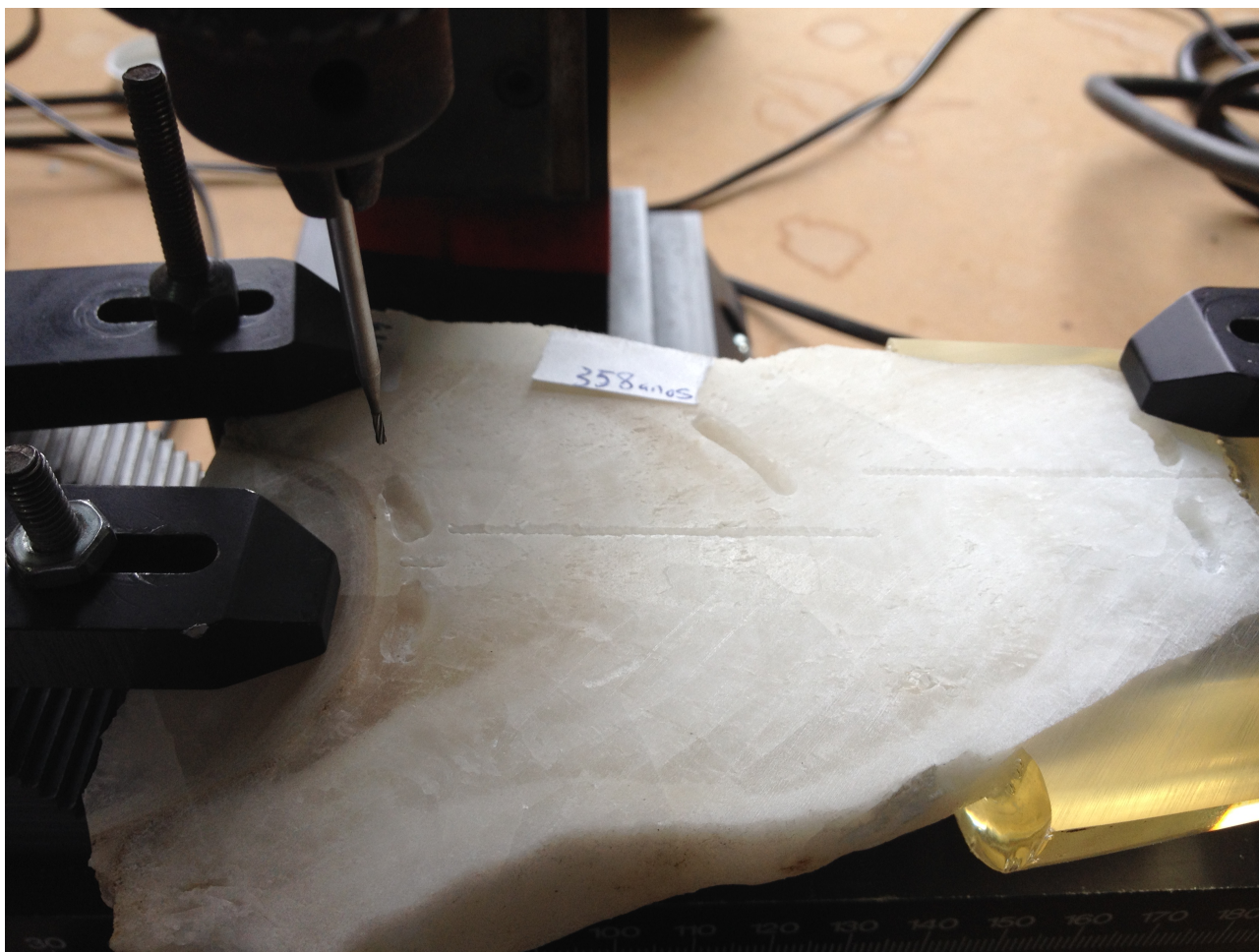


Figura 8. Microtaladro y sistema de fijación utilizado para el muestreo de la estalagmita Sarla.

El polvo de calcita resultante de la perforación se recoge con ayuda de espátulas y papel de aluminio y se introduce en viales de cristal de LabCo con tapón hermético y se etiqueta para un posterior pesado para el análisis de isótopos estables en el Dual-Inlet. Las muestras de las perforaciones se tomaron a cada milímetro, y en total se perforó una distancia de 10 cm a lo largo del eje de crecimiento de la estalagmita evitando perforar los horizontes estratigráficos usados para la datación.

3.3. Análisis de isótopos estables.

Las muestras de polvo de calcita recogido de la estalagmita deben pesar en un rango de 50 a 80 mg para ser analizadas en DI-IRMS.

Una vez las muestras están etiquetadas debidamente en los viales LabCo se procede a procesarlas para su análisis en un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas dual-inlet (DI-IRMS) conectado a un sistema de preparación de carbonato NuCarb con una precisión analítica de 0,06 ‰ para el $\delta^{18}\text{O}$ y 0,05 ‰ para el $\delta^{13}\text{C}$ (1σ).

3.4. Análisis de elementos traza.

Los datos de elementos traza fueron analizados por ablación láser-plasma inductivamente acoplado-espectrómetro de masas (LA-ICP-MS) en pequeñas losas de la estalagmita. Las losas (Figura 9), de varios tamaños, se corresponden a una única losa que ha sido cortada paralela al eje de crecimiento de la estalagmita y que se ha dividido en trozos para mejorar su procesamiento. La losa mide 129,6 mm de largo, 25 mm de ancho y 10 mm de espesor. Además fue pulida con un micropulido de diamante para evitar la contaminación de Al a través del pulido de corindón. Los análisis se realizaron en el Edificio Científico-Tecnológico de Mieres de la Universidad de Oviedo.



Figura 9. Losa dividida en trozos de la estalagmita que fue analizada por ablación láser.

El método LA-ICP-MS se divide en tres partes, la primera parte es la ablación láser (LA) que consiste en un láser con óptica asociada, una celda hermética apropiada para la muestra, y una tubería para transportar la muestra a la segunda parte, el plasma inductivamente acoplado (ICP) por medio de un flujo de gas. La tercera parte se corresponde al espectrómetro de masas, que opera en el vacío, y separa los iones según su masa. La intensidad de estos iones se convierte en una señal eléctrica que queda registrada. La relación entre la masa y la carga identifica los elementos presentes en la

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

muestra; y la intensidad es relacionada con la concentración de los elementos (Longerich, 2008). El láser incorpora una apertura rotatoria para hacer cortes rectangulares de diferentes tamaños y cuyos ejes se pueden hacer coincidir con la orientación de la capa de la muestra. Esto garantiza una máxima resolución espacial a lo largo del eje de crecimiento (Stoll et al., 2012).

Para el análisis de elementos traza de Sarla, se eligió un corte rectangular de $175 \times 10 \mu\text{m}$, con una potencia del 100% de su capacidad, que se corresponde con una fluencia de $6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$; una frecuencia de 15 Hz y una velocidad de $17 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Las losas fueron analizadas en tramos de 3 mm hasta completar su análisis. Para calibrar las medidas y mejorar la precisión del análisis se utilizan dos estándares para la cuantificación en ppm de elementos trazas, NIST (Longerich et al., 1996) y USGS MACS-3, aunque en esta tesis se ha preferido trabajar en cuentas por segundo (cps). La ablación ocurre en una atmósfera de helio (He) ($850 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), argón (Ar) ($500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) e hidrógeno (H_2) ($5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

En este trabajo se utilizó una nueva forma de análisis en cada losa sugerida por los administradores del instrumento diferente a estudios anteriores (Stoll et al., 2012; Moreno et al., 2010). Cada losa fue analizada en tramos de 3 mm para asegurar la calibración correcta de los resultados. Este método es más estable pero generó una cantidad de 45 archivos a tratar que debieron ser revisados manualmente. Cada archivo analizado consta de 5000 datos de los cuales se eligió el ^{43}Ca como indicador de datos válidos, y solo aquellos que coincidieran con una intensidad de 1.000.000 de cps de ^{43}Ca fueron tomados como válidos.

Se analizaron ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{43}Ca , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{138}Ba y ^{238}U para los que se obtuvieron un total de 17235 datos válidos que fueron normalizados a ^{43}Ca y examinados en Excel, además se estudiaron tendencias similares entre ellos.

3.5. Análisis de ciclos anuales.

Dada la dificultad de la datación de $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ en estalagmitas en esta tesis se propone desarrollar un nuevo método de identificación de ciclos anuales en elementos trazas usando los datos de ^{89}Y generados en el LA-ICP-MS.

El estudio de ondas continuas transformadas (CWT, siglas en inglés) se utiliza para detectar cambios en los ciclos anuales a través de variaciones temporales en el tiempo y periodicidades de muy alta frecuencia. El análisis de CWT es una herramienta útil en el

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática. estudio de oscilaciones intermitentes en series de tiempo, como se describe en estudios anteriores (Grinsted et al., 2004). Este análisis se llevó a cabo en MATLAB™ para analizar las oscilaciones en el ^{89}Y .

Se utilizó una Morlet wavelet, también ondícula Morlet, que es una onda modulada de la función seno Gausiana porque es una función consistente y simétrica en forma, similar a la asumida en Smith et al., (2009) y proporciona un buen equilibrio entre tiempo y localización de frecuencia (Grinsted et al., 2004).

4. Resultados y discusión: Origen de variaciones geoquímicas.

4.1. Relación de elementos traza con indicadores de presencia detríticos.

Se examinaron los resultados de elementos traza en la estalagmita con el fin de determinar si es posible usarlos como indicadores de paleoclima e identificar los procesos que controlan estas variaciones. Además se evaluó en que casos son indicadores de minerales detríticos con el fin de identificar posibles paleoinundaciones en la cueva y que serían reflejo del clima en el pasado.

Los resultados obtenidos para el ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{138}Ba y ^{238}U analizados reflejan patrones de periodicidad y tendencias similares, que junto a los datos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ adquiridos, nos ayudan a conocer los cambios y patrones del clima regional en el pasado.

4.1.1. Análisis global de correlación entre elementos traza.

Se realizó una tabla de correlación entre los elementos traza para conocer el grado de correlación entre los elementos analizados (Tabla 2).

Coeficientes de correlación entre elementos traza

	Mg/Ca	Al/Ca	Mn/Ca	Fe/Ca	Sr/Ca	Y/Ca	Ba/Ca	U/Ca
Mg/Ca	1							
Al/Ca	0,60	1						
Mn/Ca	0,10	0,13	1					
Fe/Ca	0,40	0,36	0,09	1				
Sr/Ca	0,16	0,30	0,03	0,18	1			
Y/Ca	0,18	0,28	0,04	0,25	0,30	1		
Ba/Ca	0,10	0,12	0,02	0,08	0,10	0,09	1	
U/Ca	0,19	0,33	0,04	0,18	0,67	0,48	0,09	1

Tabla 2. Correlación entre los elementos traza analizados en el LA-ICP-MS.

En algunos casos existe un nivel de correlación importante que implica el nexo entre ciertos elementos y la variabilidad en su concentración en estalagmitas debido a factores

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

de control comunes. Las mejores correlaciones calculadas aparecen entre el Sr y el U ($r = 0,67$); y también entre el Mg y el Al ($r = 0,60$), y el Y el U ($r = 0,48$).

El Mg y el Al son los elementos que presentan los mejores valores de correlación frente a los demás elementos analizados en la estalagmita. Ambos presentan una correlación con el Fe bastante similar; $r = 0,40$ y $r = 0,36$ para el Mg y el Al respectivamente.

En cambio el Mn presentan los valores más bajos de correlación con todos los elementos analizados, siendo el caso del Ba el valor más bajo; $0,02$.

4.1.2. Identificación de intervalos con capas detríticas.

El aluminio es un elemento formador de los filosilicatos, al igual que el Mg, y las arenas de origen fluviokársticas. Los resultados del aluminio son bastante positivos en Sarla, y se correlacionan bastante bien con todos los elementos analizados; su representación frente al resto de elementos proporciona un posible origen de la concentración de esos elementos en la estalagmita.

El aluminio se correlaciona muy bien con los resultados del magnesio, especialmente en su base. La intensidad de Al, normalizada a Ca, varía entre $0,004$ y $22,47$ cps, presentando sus máximos valores a 105 mm del techo de la estalagmita. Se ha

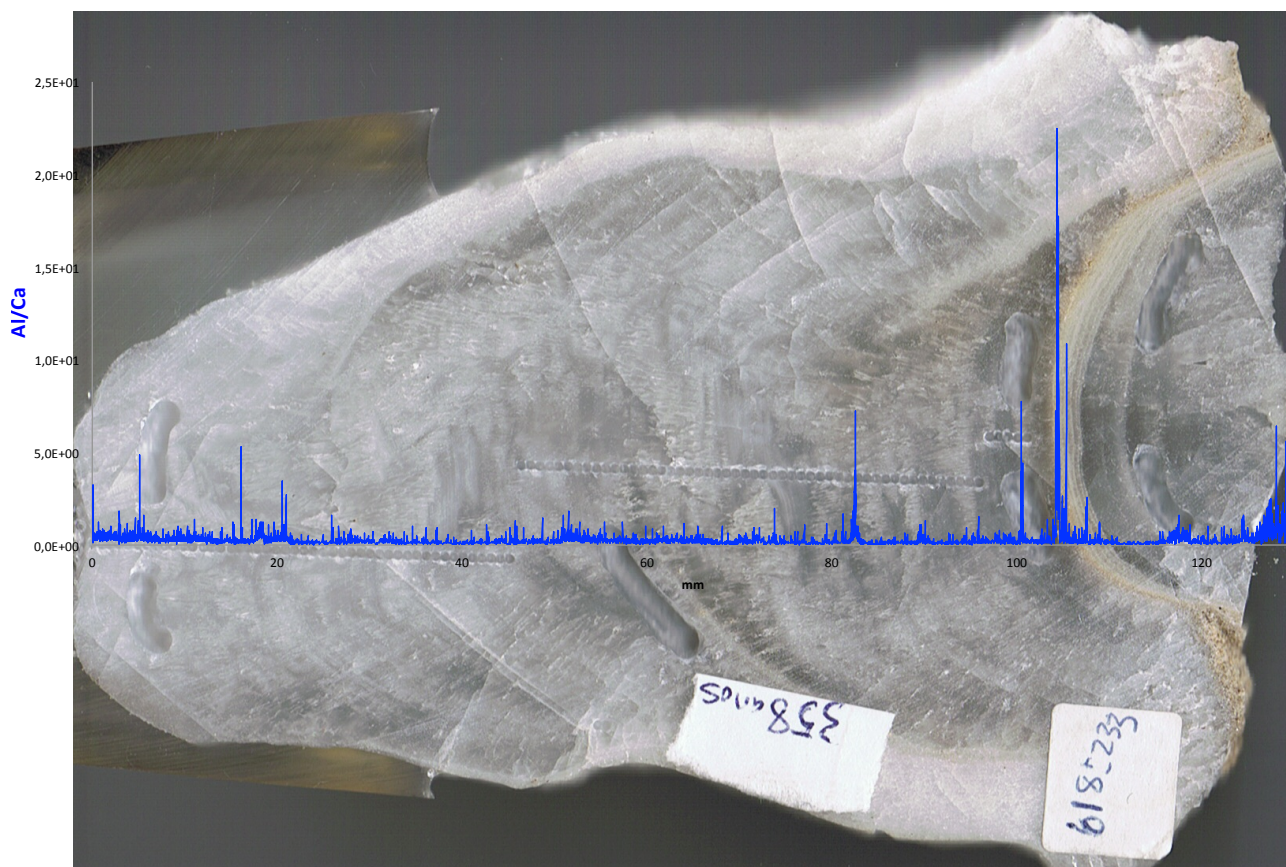


Figura 10. Variaciones de Al sobrepuesta en la estalagmita Sarla.

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

representado la superposición de los resultados del Al sobre la imagen de la estalagmita (Figura 10) con el fin de comprobar que los picos de Al se corresponden con las capas oscuras en Sarla, y así poder determinar que los picos de intensidad de Al se deben a arcillas y posibles paleoinundaciones ocurridas en la cueva.

La relación Mg/Ca (Figura 11 B) en los resultados de LA-ICP-MS sugiere la influencia de la temperatura. La interpretación de los resultados de Mg han de realizarse teniendo en cuenta que el Mg es un elemento muy influido por detríticos.

La sustitución de Mg^{2+} por Ca^{2+} en la formación de carbonato cálcico es un proceso dependiente de la temperatura, y también altos valores de cps en la relación Mg/Ca son característicos de épocas secas.

Los valores de Mg/Ca varían entre 0,003 cps y 0,53 cps, con picos altos de intensidad en los primeros milímetros cercanos al techo de la estalagmita; y también en los últimos milímetros cercanos a la base.

Para conocer el posible origen del Mg y la influencia de las paleotemperaturas se ha representado el Al (Figura 11 B) y comparar tendencias similares. El Fe (Figura 11 C) varía entre 0,009 y 2,11 cps y tiene un buen grado de correlación con el Mg y Al, $r=0,40$ y $r=0,36$ respectivamente. Los resultados del hierro muestran diferentes picos a lo largo de toda la estalagmita, los mayores aparecen en el techo de la estalagmita (primeros 20 mm) y en la parte final de la estalagmita (últimos 30 mm).

Los resultados del Al y el Mg (Figura 11 A-B) se correlacionan muy bien $r=0,60$; y ambos presentan tendencias similares cercanas a la base, donde se observan que varios picos de intensidad coinciden. En otros puntos de la estalagmita también aparecen coincidencias de picos de intensidad de ambos elementos.

El grado de correlación en las tres tendencias es menor en los primeros 20 mm de la estalagmita. Donde coinciden los mayores valores de intensidad de Mg con los menores valores de intensidad en el Al. Este hecho es bastante significativo en el posible origen del Mg y su relación con las temperaturas y las lluvias.

En la parte central de la estalagmita, entre 20 y 100 mm, se observa menor coincidencia de picos, además de tendencias diferentes. Solo se ha podido distinguir como coincidencia D2 situado a unos 80 mm. En el caso del Al y el Mg este pico se corresponde con un pico de alta intensidad en sus análisis; pero no en el Fe, donde D2 parece que se agrupan varios picos de menor concentración en la tendencia general.

En la parte final sí se ha podido distinguir varios picos que coinciden claramente, como es el caso de D4, que se observa en los tres análisis. D3 es más difícil de ver en los

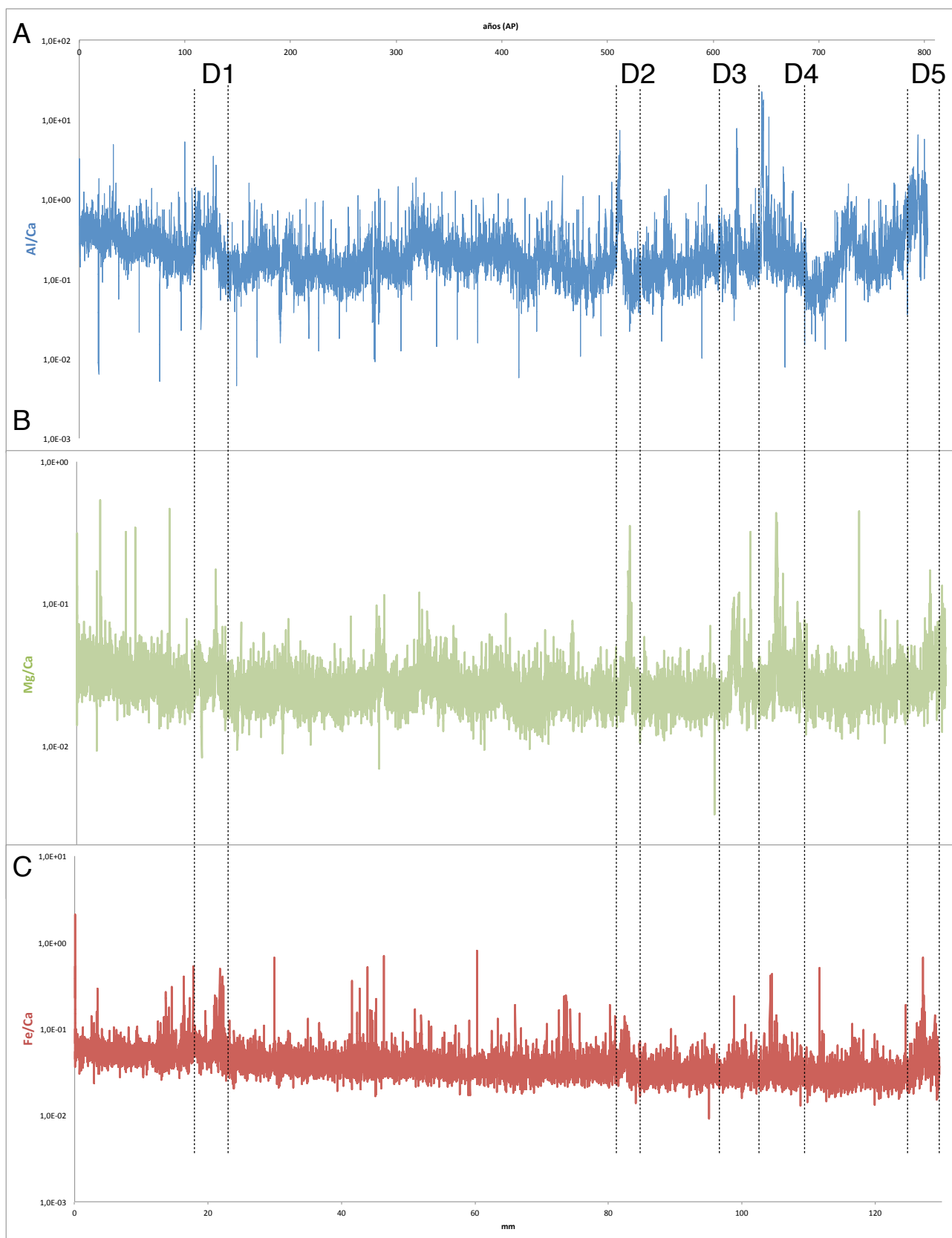


Figura 11. A) Variaciones de Al/Ca en la estalagmita Sarla. B) Variaciones de Mg/Ca en la estalagmita Sarla. C) Variaciones de Fe/Ca en la estalagmita Sarla.

resultados del Fe, pues ocurre lo mismo que en D2. Por último, D5 está situado al final de los análisis y se observa muy bien en los tres elementos

Las variaciones de concentración de Ba y Sr (Figura 12 B-C) reflejan normalmente, a escala temporal o miles de años, la influencia de factores comunes (Fairchild y Treble, 2009), como épocas lluviosas o secas, o tipos de flujo (Tan et al., 2014). El Sr y el Ba también se han representado frente a los resultados de Al.

Existe una correlación baja entre los valores de Ba/Ca y Sr/Ca, $r=0,10$; aunque se pueden observar tendencias y picos similares en ciertas partes de la estalagmita. Es significativo el pico de intensidad que que las tres concentraciones comparten situado a unos 105 mm del techo de la estalagmita, D2. Otros picos similares en ambos elementos son de menor concentración y su relación no está tan clara.

Existe una correlación baja entre los valores de Ba/Ca y Sr/Ca, $r=0,10$; aunque se pueden observar tendencias y picos similares en ciertas partes de la estalagmita. Es significativo el pico que que las tres concentraciones comparten situado a unos 105 mm del techo de la estalagmita, D2. Otros picos similares en ambos elementos son de menor concentración y su relación no está tan clara.

La intensidad del Ba varía entre 0,0003 y 2,24 cps (Figura 12 B), teniendo picos a lo largo de toda la estalagmita. Mientras que la intensidad del Sr (Figura 12 C) varía entre 0,01 y 3,64 cps, y los picos están localizados más en las cercanías del techo (< 20 mm) y en las cercanías de la base de la estalagmita (> 100 mm).

En la parte central de los análisis, cercana a los 80 mm se puede reconocer D1, donde los tres análisis coinciden. En el caso del Ba se trata de un pico de intensidad intermedia, mientras que en el Sr se corresponde con un pico de intensidad baja, y en el Al es de alta intensidad.

El pico D2, es un pico de alta concentración en los tres análisis, siendo en el Sr el de mayor intensidad a lo largo de todo el análisis de la estalagmita. Este pico es muy significativo pues como se ha podido ver en los resultados de la figura 11 para el Al, Mg y Fe se corresponde con el pico D4.

El uranio y el estroncio (Figura 13 B-C) son los dos elementos que mayor coeficiente de correlación comparten entre sí, $r = 0,67$. Esta relación es significativa puesto que los análisis de ambos elementos comparten tendencias similares, aunque el uranio presenta en las cercanías de la base un patrón muy diferente al que aparece en el estroncio.

Los valores de intensidad del uranio (Figura 13 B), varían entre 0,000004 y 0,028 cps; en general es una tendencia de valores bajos excepto por un valor de concentración que

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

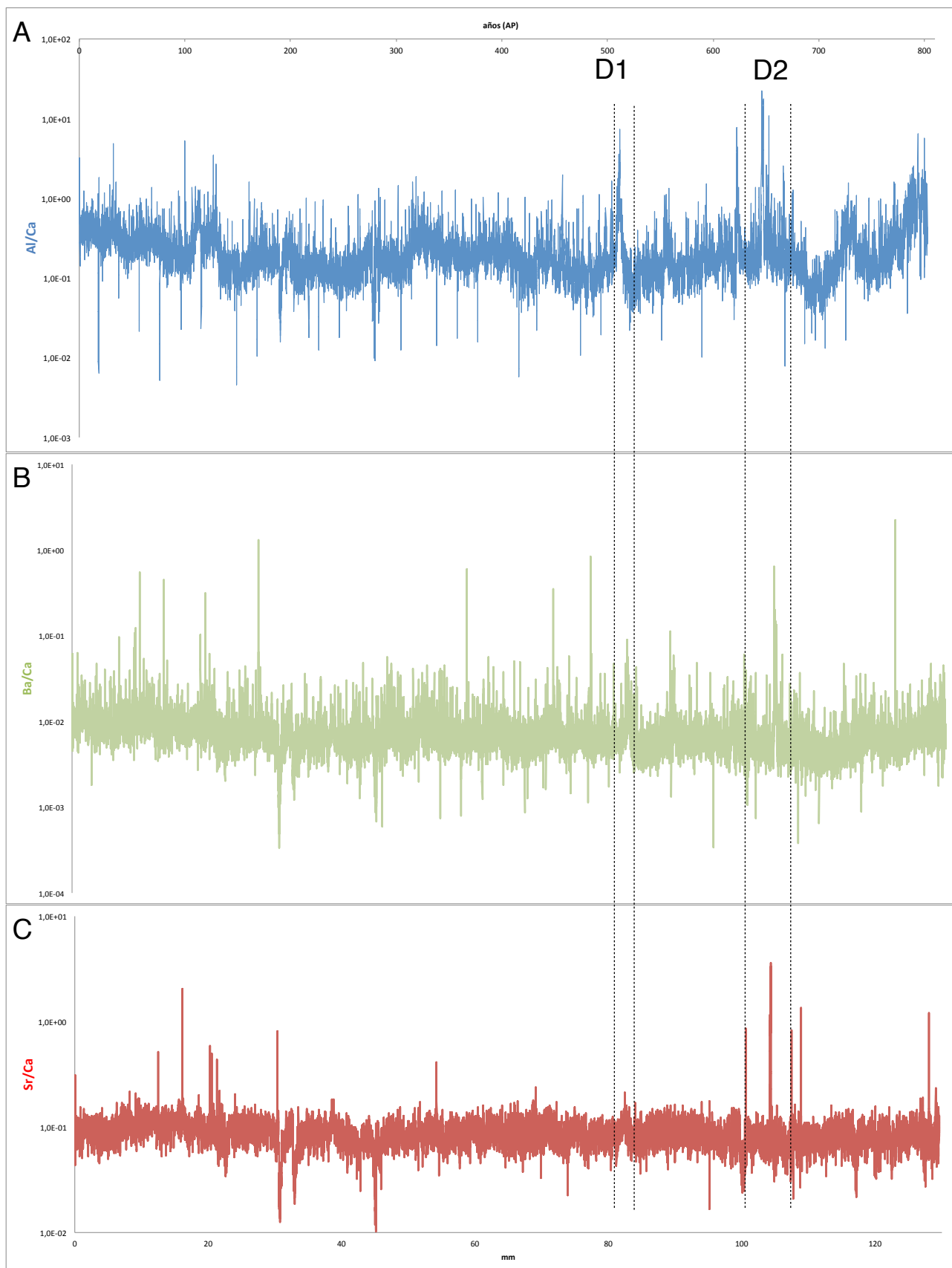


Figura 12. A) Variaciones de Al/Ca en la estalagmita Sarla. B) Variaciones de Ba/Ca en la estalagmita Sarla. C) Variaciones de Sr/Ca en la estalagmita Sarla.

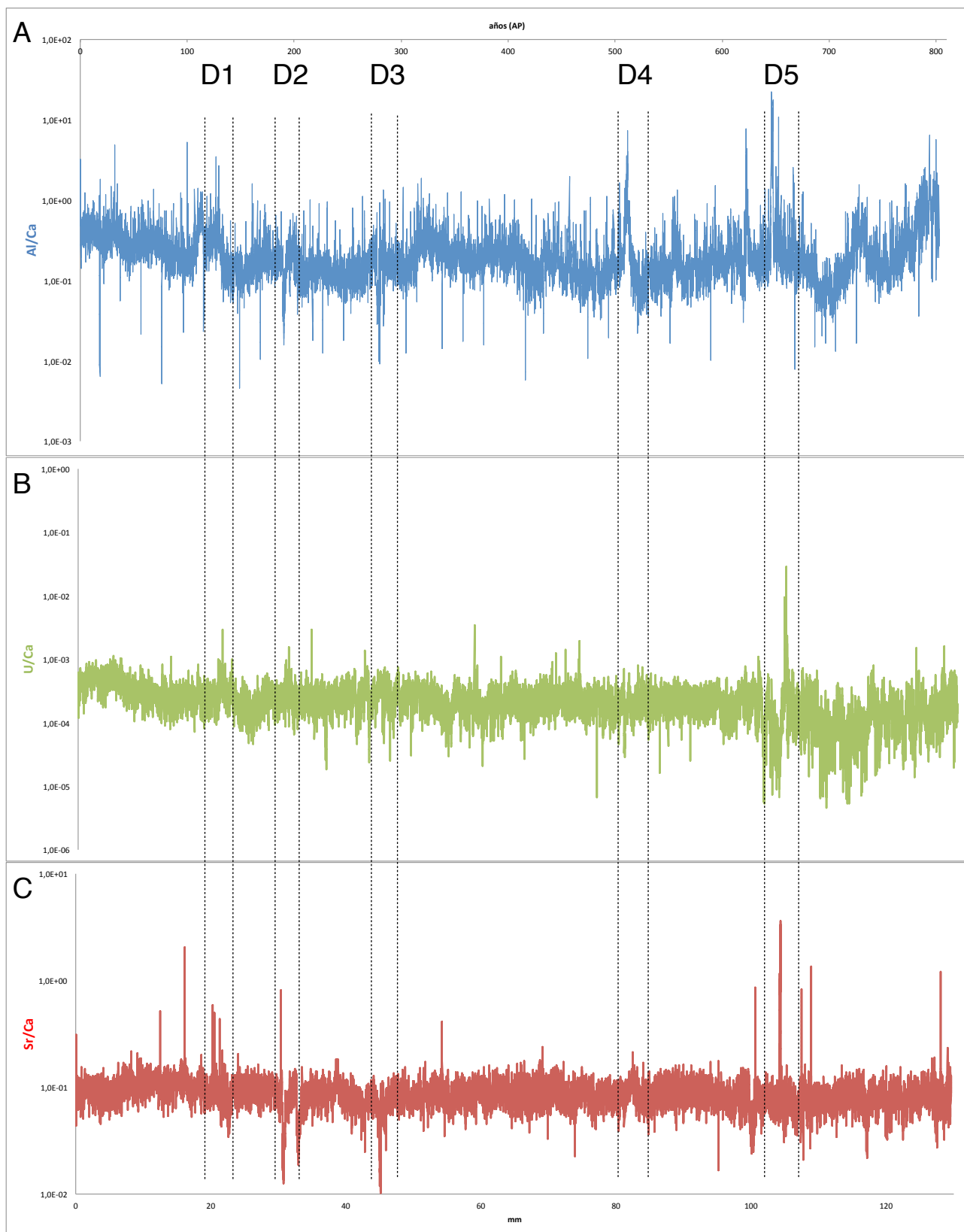


Figura 13. A) Variaciones de Al/Ca en la estalagmita Sarla. B) Variaciones de U/Ca en la estalagmita Sarla. C) Variaciones de Sr/Ca en la estalagmita Sarla.

destaca en los resultados de los análisis de 0,028 cps situado a unos 105 mm del techo de la estalagmita.

Los análisis de uranio y estroncio revelan una tendencia parecida, además ambos análisis presentan picos de intensidad coincidentes que pueden observarse en los resultados del aluminio también (Figura 13 A).

La mayor coincidencia de picos en los análisis de Al-U-Sr se encuentra en la parte central, también puede observarse un pico coincidente en los tres análisis al principio de la estalagmita, y otro en la parte final más cercana a la base de Sarla.

El pico D1 (Figura 13 A-B-C) es el primer pico en los resultados de estos tres elementos que se observa claramente. D1 aparece al principio de la estalagmita, está situado a 20 mm del techo. Es un pico de concentración que en el caso del U destaca en su tendencia inicial pues se corresponde con uno de los que mayor intensidad representa. En el Al y el Sr, D1 se corresponde con un valor de intensidad intermedia, en el que parece que varios picos se han unido y forman un único pico.

El pico D2 es un pico de difícil relación porque en los análisis de Al y Sr se trata de un pico de concentración de menor intensidad que la tendencia general. En cambio, D2 en los análisis del U es un pico de intensidad algo mayor a la tendencia general de los análisis.

En la parte central, a 45 mm del techo de Sarla aparece el pico D3 que para el caso del U y el Sr se trata de un pico de mas baja intensidad que destaca en la tendencia general de ambos elementos. En cambio, D3 en los análisis de Al donde parecen coincidir picos de mayor y menor intensidad agrupados que destacan en la tendencia general de este elemento.

El pico D4, situado a 83 mm del techo de la estalagmita, es un pico de concentración que en los análisis de Al se fácilmente observable, siendo más difícil para el caso del U donde apenas destaca en la tendencia general. En el caso del Sr sí que se puede reconocer donde aparece este pico en la tendencia general.

Por último, D5 es un pico fácilmente reconocible en todos los resultados, está situado a 105 mm del techo de Sarla, más cercano a la base. En los análisis de los tres elementos coincide con el mayor pico de concentración y su relación está muy clara.

El uranio y el itrio presentan un coeficiente de correlación bueno en los análisis de LA-ICP-MS en esta estalagmita, $r = 0,48$; y son muy útiles en la elaboración del modelo de edad de estalagmitas. La intensidad de U varía entre 0,0001 y 0,02 cps, mientras el Y varía entre 0,007 y 129,6 cps. Ambos elementos han sido representados frente al aluminio para analizar sus tendencias (Figura 14 A-B-C). En esta figura se puede observar la coincidencia de cuatro picos de concentración en las tendencias generales de los

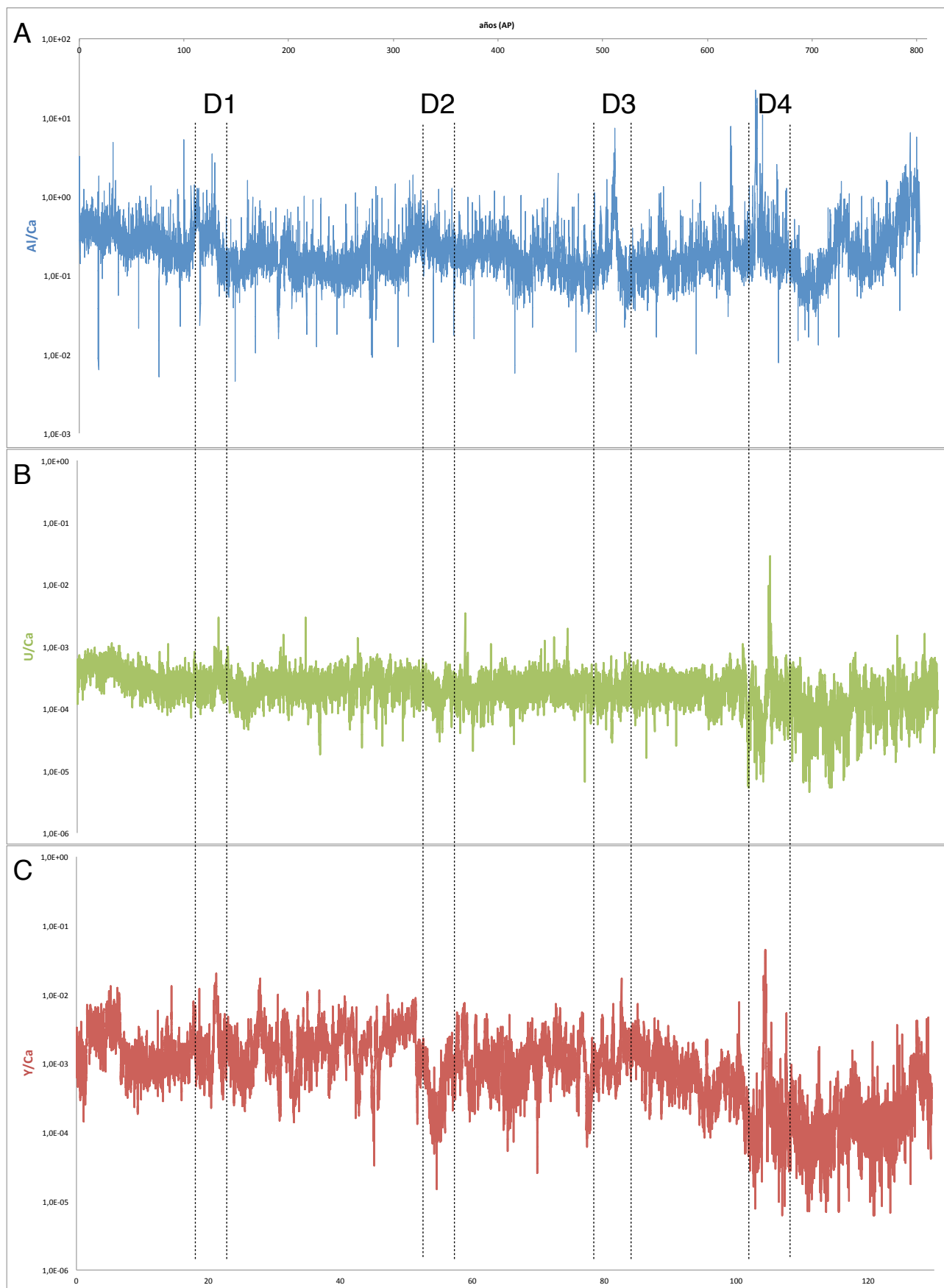


Figura 14. A) Variaciones de Al/Ca en la estalagmita Sarla. B) Variaciones de U/Ca en la estalagmita Sarla. C) Variaciones de Y/Ca en la estalagmita Sarla.

resultados de cada uno de los elementos. Uno en las cercanías del techo, otro en la parte central de la estalagmita, y el último dos situados más cerca de la base.

El pico D1, situado a 20 mm del techo de Sarla, es fácilmente reconocible en los análisis de los tres elementos. En el Al (Figura 14 A) representa una intensidad intermedia, mientras que en el U (Figura 14 B) y el Y (Figura 14 C) se trata de intensidad alta. D1 aparece como un grupo de picos unidos en el caso del U, mientras que en el Al y el Y no. Este pico es coincidente en los resultados de los análisis para el Mg y el Fe (Figura 11 D1), y también para el U y el Sr (Figura 12 D1).

En la parte central, aparece el pico D2 a 51 mm del techo. Este pico es fácilmente reconocible en los análisis de U e Y donde representa una intensidad más baja que la tendencia general en ambos elementos. En cambio, este pico es más difícil de ver en el Al donde aparece como un grupo de picos de intensidad ligeramente superior a la tendencia general en los resultados de este elemento.

El pico D3, situado a 83 mm del techo, es un pico de alta intensidad en el Al y el Y, mientras que en el U es un pico muy ligeramente superior a la tendencia general. Este pico es reconocible en otros análisis como en el el Mg y el Fe (Figura 11 D2), para el Ba y el Sr (Figura 12 D1), y también para el U y el Sr (Figura 13 D4).

Por último, el pico D4, situado a 105 mm del techo de la estalagmita, es fácilmente reconocible en los análisis puesto que representa el pico de mayor intensidad en los resultados de los tres elementos. D4 en el U y el Y viene precedido de un grupo de picos de intensidad más baja a la tendencia general, mientras que en el Al no es observable esto. Así mismo, el pico D4 para el U y el Y coincide en los análisis realizados para el Mg y el Fe (Figura 11 D4), para el Ba y el Sr (Figura 12 D2), y también para el U y el Sr (Figura 13 D5).

El aluminio y el manganeso presentan un coeficiente de correlación bajo, $r = 0,13$; sin embargo sus resultados muestran una tendencia general muy similar. En la figura 15 A-B se ha representado los resultados del Al y Mn para ser analizados.

El Mn varía entre 0,002 y 21,16 cps de intensidad y el Al presenta una intensidad entre 0,004 y 22,47 cps. En los resultados de estos elementos se puede ver la coincidencia de 6 picos de concentración, uno cercano al techo, dos en la parte central y tres en la base. El pico D1 situado a 20,6 mm del techo de Sarla es reconocible en los resultados del Al y Mn. En ambos casos se trata de un pico de intensidad superior a la tendencia general de los análisis y va seguido de un descenso en la intensidad de ambos elementos.

En la parte central de la estalagmita aparecen D2 y D3, situados a 51,3 mm y 80,4 mm del techo respectivamente. D2 es un pico de intensidad que destaca en la tendencia general

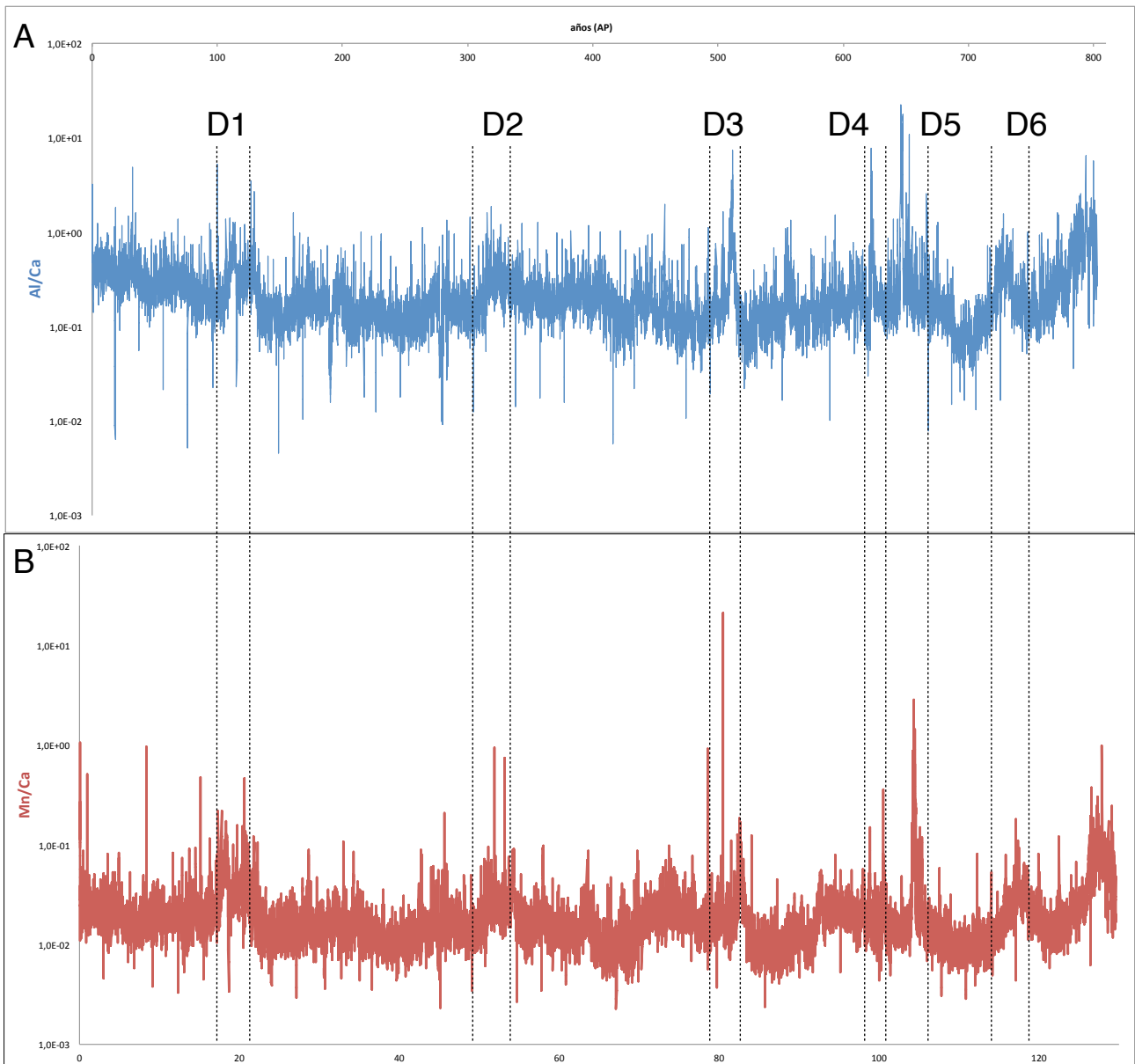


Figura 15. A) Variaciones de Al/Ca en la estalagmita Sarla. B) Variaciones de Mn/Ca en la estalagmita Sarla.

del Mn pero en el Al es ligeramente superior a la tendencia general. Mientras que D3 en el Mn representa el pico de mayor intensidad y en el Al no. Y va seguido de un grupo de picos que coincide perfectamente con el Al.

En la base de la estalagmita, se distinguen tres picos coincidentes D4, D5 y D6. El primero, D4 a 100,4 mm del techo, representa una de las mayores concentraciones de Al y Mn en los resultados. D5 está situado a 105 mm es el mayor pico de intensidad de Al, y el segundo mayor en el Mn. Este pico coincide con el pico D4 para el Mg y el Fe (Figura 11 D4), para el Ba y el Sr (Figura 12 D2), y también para el U y el Sr (Figura 13 D5), y el U y el Y (Figura 14 D4). Por último, D6 situado a 117,04 mm que se encuentra entre dos descensos de intensidad que parecen formar dos u.

Los diagramas de dispersión de todos los elementos frente al aluminio muestran una clara relación de este último con las capas de arcillas en los picos de máximas concentraciones.

4.1.3. Registro de inundaciones: evidencias de sedimentos detríticos.

Para el análisis de los componentes detríticos se examinaron los máximos valores de intensidad del Al y se asumió un valor de 2 cps como posible evidencia de minerales detríticos. La dispersión de estos valores frente a otros elementos podría revelar la efectividad en la identificación de los intervalos con capas detríticas estudiados en el apartado 4.1.2. Se representaron gráficamente todos los elementos frente al Al antes y después de filtrar los valores correspondientes asumidos a minerales detríticos y se compararon los resultados.

La dispersión de los datos del Mg frente al Al (Figura 16 A), donde el grueso de los datos aparecen cercanos al origen. Los mayores valores de intensidad aparecen dispersos y separados, estos valores podrían representar las capas de arcillas y aparecen fuera del círculo representado en el gráfico.

Al realizar el filtrado de los mayores valores del Al (Figura 16 B) que se corresponderían con las capas de arcillas se puede apreciar que la correlación entre estos dos elementos aumenta debido a que los mayores valores dispersos en la figura 16 A no aparecen, quedando los valores no influenciados por capas de arcillas dentro de la figura señalada en el gráfico.

Realizando el mismo procedimiento para la relación Al y Fe sin filtrar (Figura 17 A) se puede apreciar como los datos se concentran en valores menores de 3 cps para el Al y menores de 0,2 cps para el Fe, quedando fuera los valores posiblemente influenciados por arcillas.

En la figura 17 B se muestran los datos tras producirse el filtrado de los mayores valores de intensidad, donde los mejores valores quedan entre 1,5 cps para el Al y 0,15 cps para el Fe. Los valores fuera de la figura que aparecen dispersos son mucho menores que los que quedan en la figura 17 A, siendo la correlación entonces mucho mejor al quedar fuera las posibles influencias de detríticos.

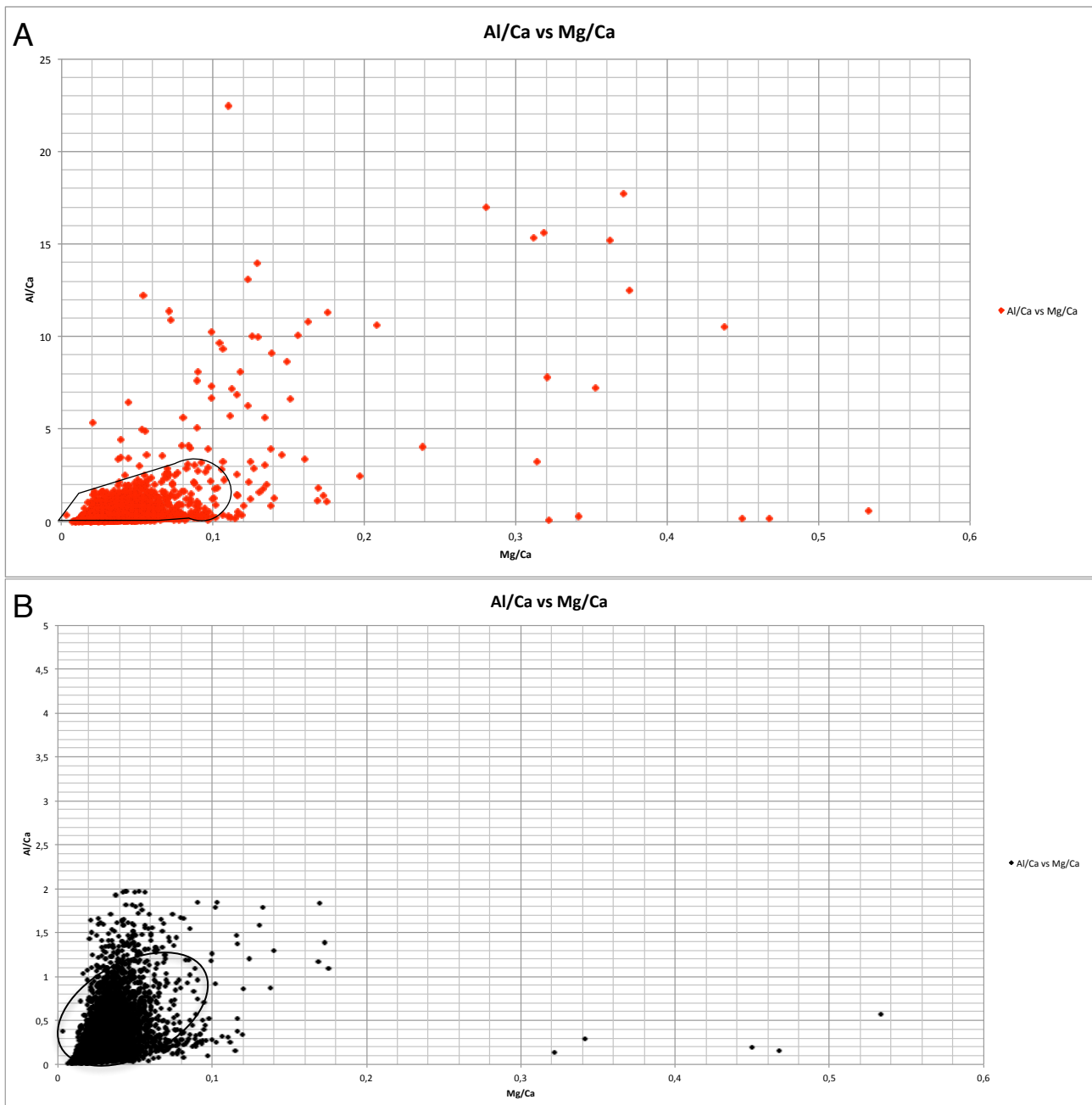


Figura 16. A) Relación de valores entre Al y Mg sin filtrar los máximos valores del Al. B) Relación de valores entre Al y Mg tras el filtrado los máximos valores del Al.

Los resultados para el Al y el Ba (Figura 18 A-B) son claros y el gráfico de dispersión de los datos demuestra el aumento en la correlación de ambos elementos tras el filtrado de los valores máximos de Al posiblemente correspondientes a detríticos.

En el caso de los valores sin filtrar para el Al y el Ba (Figura 18 A), la mayoría de valores quedan entre 4 cps para el Al y 0,1 cps para el Ba. En la figura 18 B, producida tras el filtrado de los valores mayores del Al, se observa como el grueso de valores dentro de la figura se encuentran entre 2 cps de Al y 0,1 cps de Ba.

El hecho de que para ambos gráficos los mejores valores, aquellos posiblemente no afectados por detríticos, se encuentren por debajo de 0,1 cps en el Ba podría sugerir que

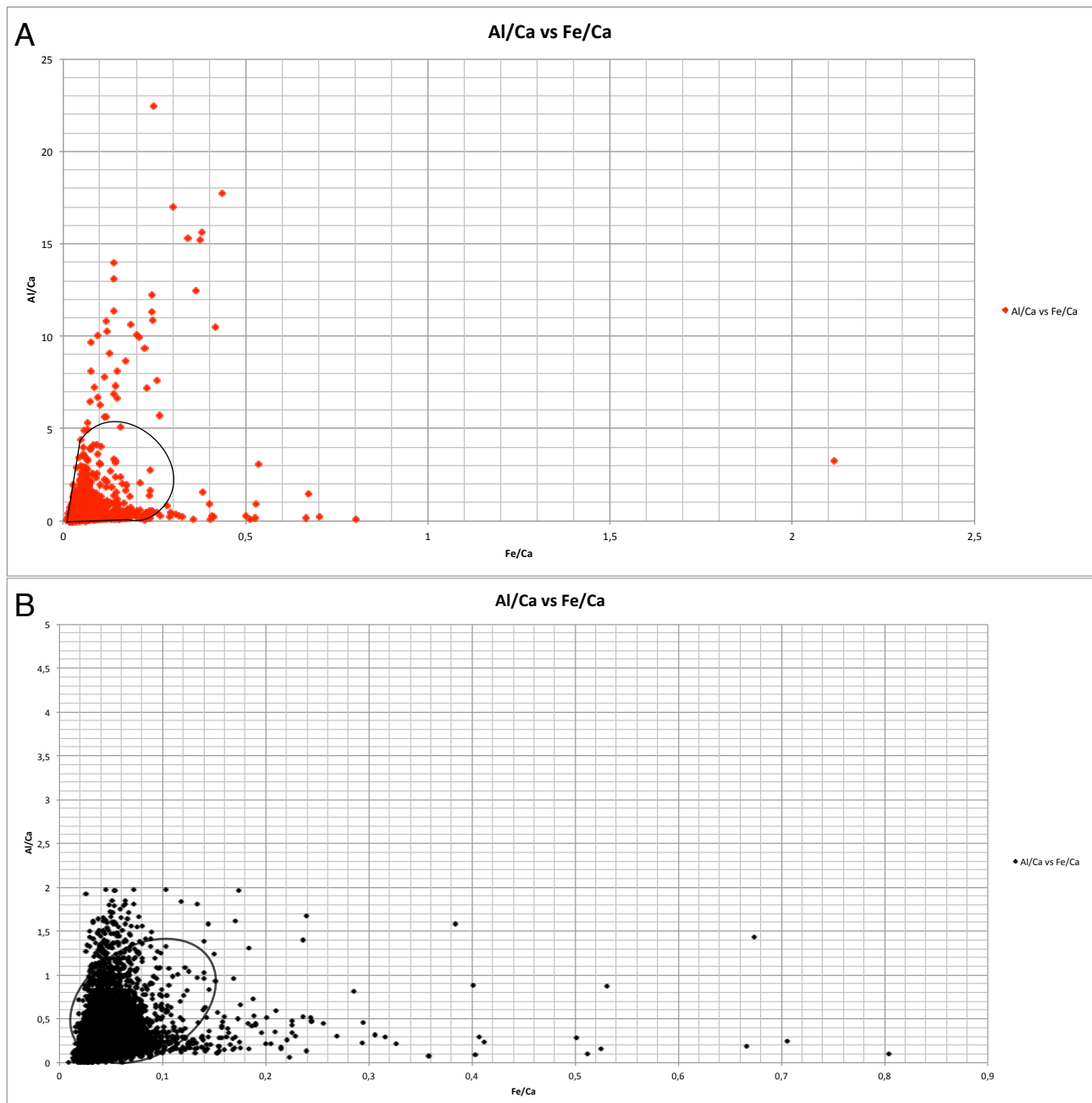


Figura 17. A) Relación de valores entre Al y Fe sin filtrar los máximos valores del Al. B) Relación de valores entre Al y Fe tras el filtrado los máximos valores del Al.

el Ba no está muy influenciado por detríticos y su fuente podría ser otra. Existen algunos valores dispersos superiores a 0,1 cps que su origen no estaría claro y también se encuentran por debajo de las 2 cps en el Al, siendo el máximo exponente el situado a 2,24 cps en el Ba.

La relación entre el Al y Sr aparece en la figura 19 A-B. En el caso del Al (Figura 19 A) los mejores valores se encuentran entre 4 cps para el Al y 0,4 para el Sr, quedando los valores más altos dispersos en el gráfico. Tras el filtrado (Figura 19 B) es posible apreciar como la relación entre ambos elementos aumenta debido a que no aparecen esos valores máximos que están dispersos en la figura 19 A. En este caso, el grueso de valores se

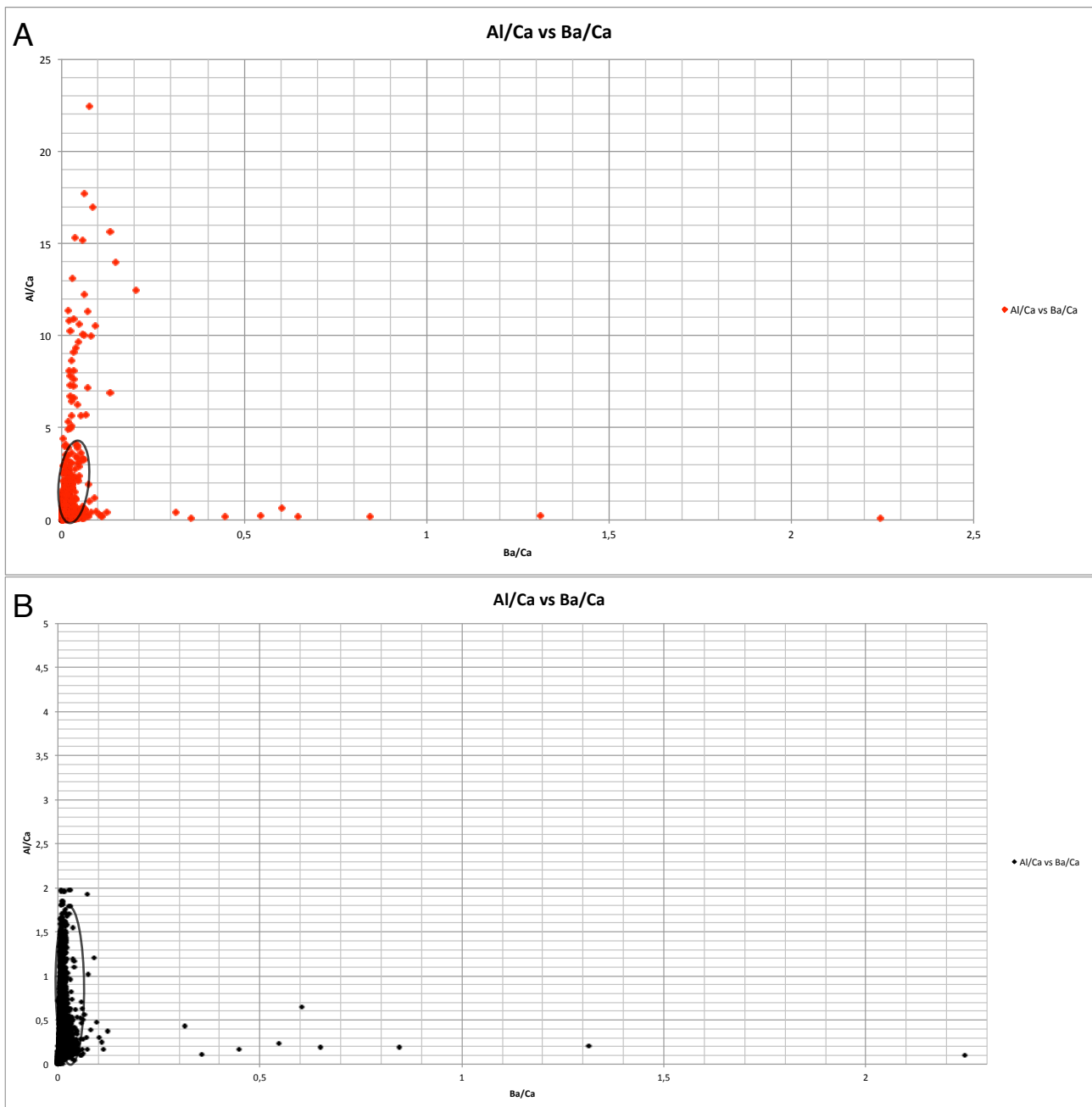


Figura 18. A) Relación de valores entre Al y Ba sin filtrar los máximos valores del Al. B) Relación de valores entre Al y Ba tras el filtrado los máximos valores del Al.

sitúan por debajo de 1,7 cps en el caso del Al y 0,24 para el caso del Sr. Esto demuestra la efectividad que produce el filtrado de los valores mayores en el Al y como esta acción aumenta la relación con otros elementos traza.

Los resultados para el Al y el U (Figura 20 A-B) donde es posible la relación de estos dos elementos antes y después de producirse el filtrado de los valores mayores en el Al.

En la figura 20 A la mayoría de los valores aparecen entre 4 cps de Al y 0,003 de U, quedando muchos valores dispersos fuera de estos límites. En cambio en la figura 20 B, tras producirse el filtrado, apenas quedan valores dispersos a excepción de algunos.

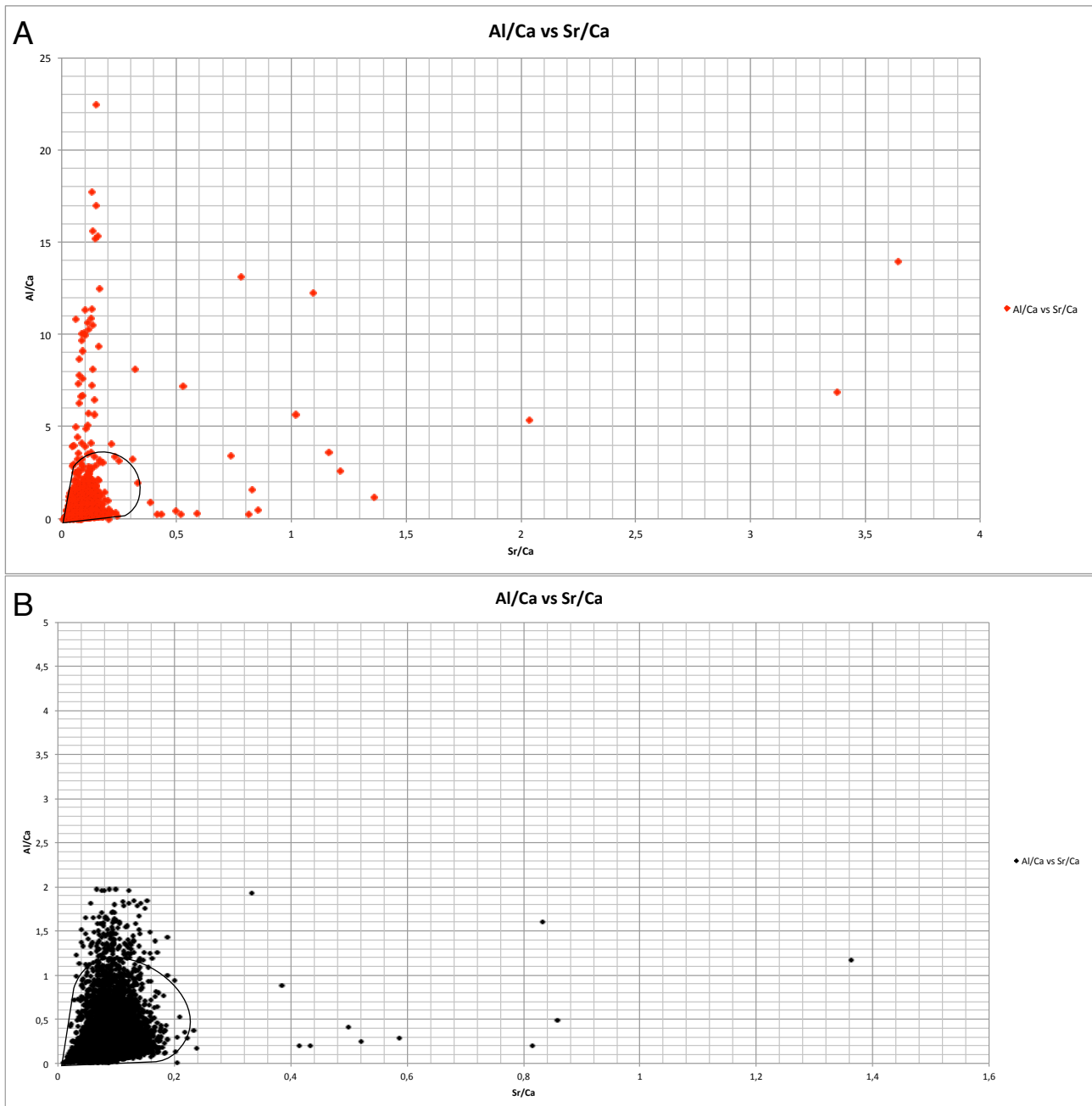


Figura 19. A) Relación de valores entre Al y Sr sin filtrar los máximos valores del Al. B) Relación de valores entre Al y Sr tras el filtrado los máximos valores del Al.

En este caso el grueso de los valores se encuentran por debajo de 2 cps de Al y 0,001 cps de U. Queda claro el aumento en la relación de estos dos elementos.

Para el caso del Al y el Y (Figura 21 A-B) el aumento de la relación entre estos elementos es claro debido a que no está tan clara la relación de ambos elementos con los valores sin filtrar (Figura 21 A). En la figura 21 A existen muchos valores dispersos, y la mayoría de valores se encuentran entre 4 cps para el Al y 0,013 cps para el Y.

Tras el filtrado, en la figura 21 B, se observa como la relación entre ambos elementos aumenta quedando apenas valores dispersos en el gráfico. La mayoría se encuentra entre 2 cps de Al y 0,011 cps de Y.

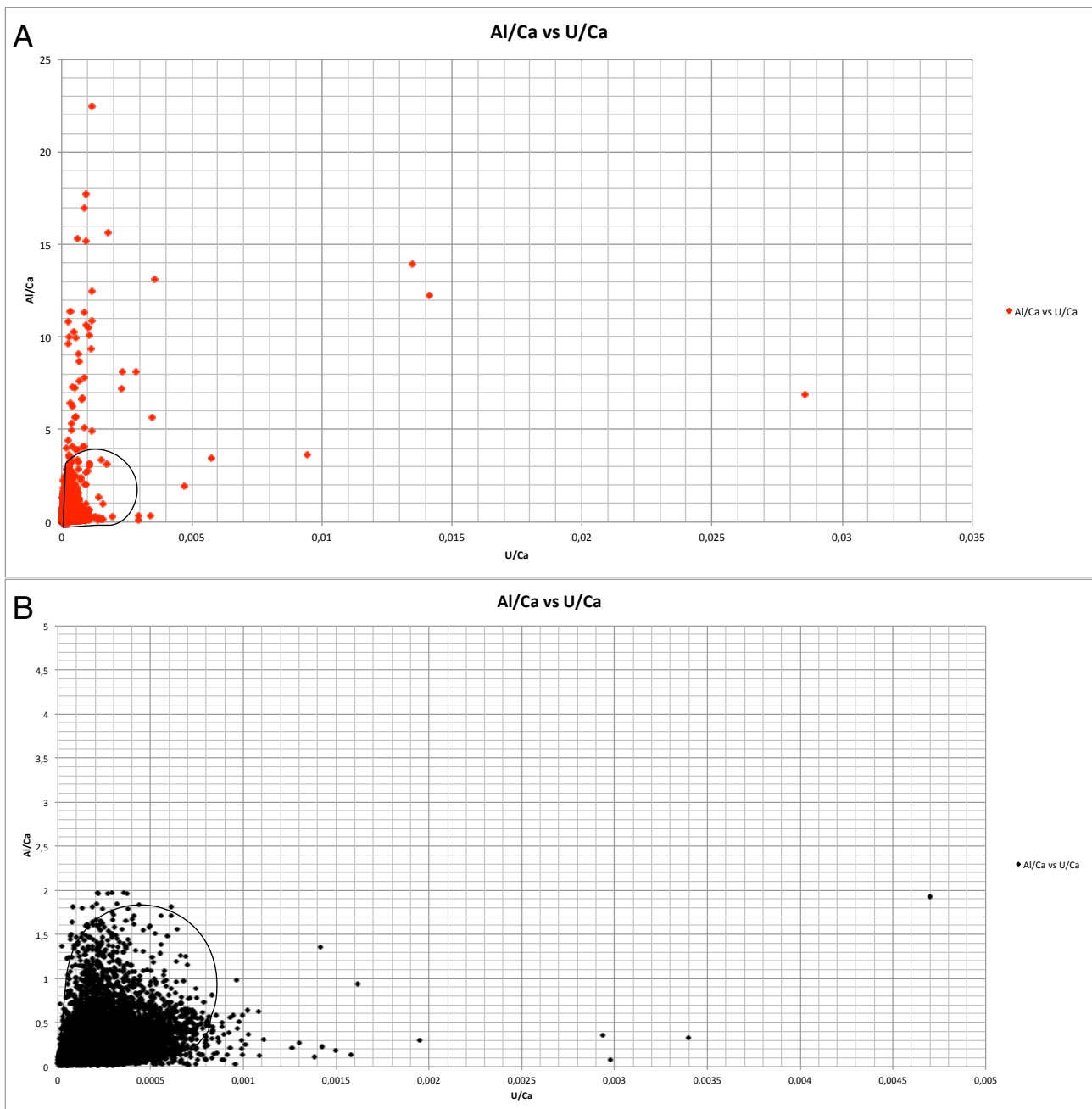


Figura 20. A) Relación de valores entre Al y U sin filtrar los máximos valores del Al. B) Relación de valores entre Al y U tras el filtrado los máximos valores del Al.

El aumento de relación entre el Al y el Mn queda claro en la figura 22 A-B. En el caso de los valores sin filtrar (Figura 22 A) se observa como la mayoría de valores se encuentran por debajo de 6 cps de Al y 1 cps de Mn.

Tras el filtrado, en la figura 22 B, es posible apreciar como la relación de ambos elementos crece quedando el grueso de valores por debajo de 1,7 cps para el Al y 0,14 cps para el Mn.

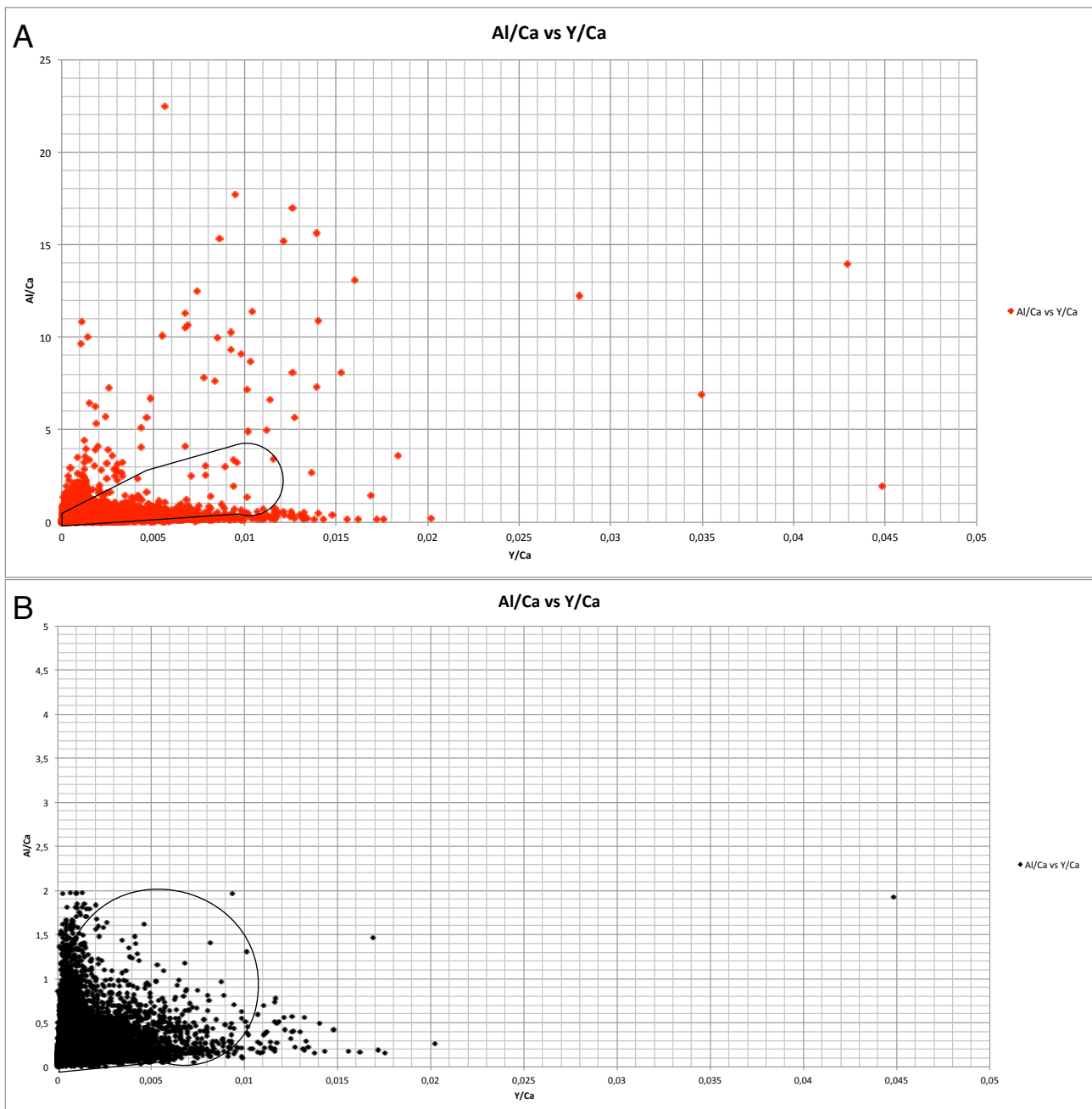


Figura 21. A) Relación de valores entre Al e Y sin filtrar los máximos valores del Al. B) Relación de valores entre Al e Y tras el filtrado los máximos valores del Al.

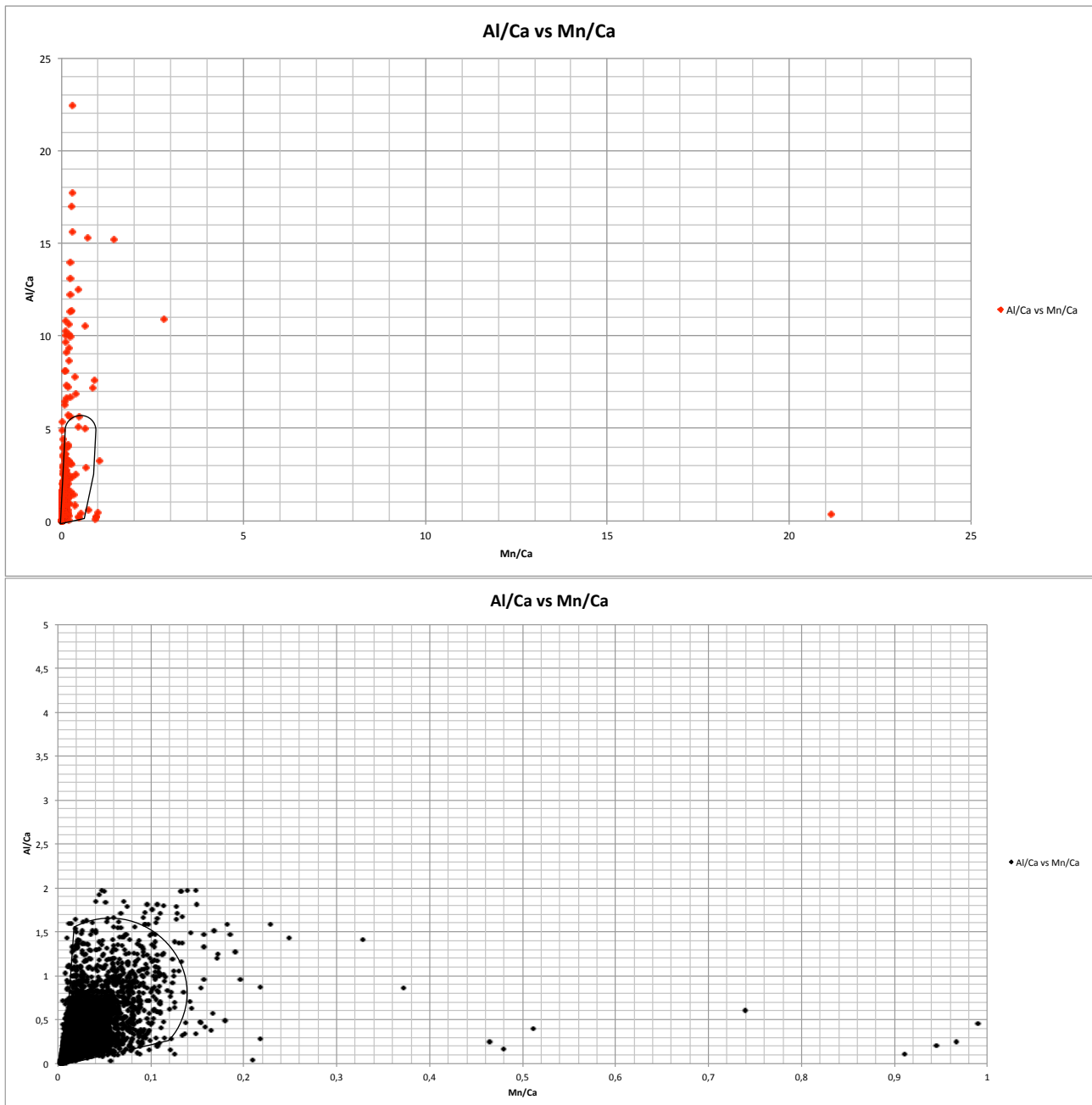


Figura 22. A) Relación de valores entre Al y Mn sin filtrar los máximos valores del Al. B) Relación de valores entre Al y Mn tras el filtrado los máximos valores del Al.

4.2. Modelo de edad de Sarla.

Uno de los objetivos de esta tesis es proponer un método alternativo identificación de ciclos anuales en elementos trazas dada la dificultad de la datación de $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ en estalagmitas. Para realizar esto fue preciso realizar un modelo de edad de la estalagmita interpolando los datos aportados por la datación realizada en Stoll et al., (2013) para ser utilizada en las variaciones de isótopos estables y en la identificación de ciclos anuales de $\delta^{18}\text{O}$ e Y .

El modelo de edad resultante (Figura 23), es preciso con los datos aportados por la datación de U/Th realizada en la estalagmita. Este modelo se ha realizado tomando como punto de origen el techo de la estalagmita hasta 100 mm debido a que los resultados de DI-IRMS para las variaciones en $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ medidas en la estalagmita fueron medidos de manera similar.

Partiendo como origen, año 0, en el techo, a los 100 mm la estalagmita presenta una

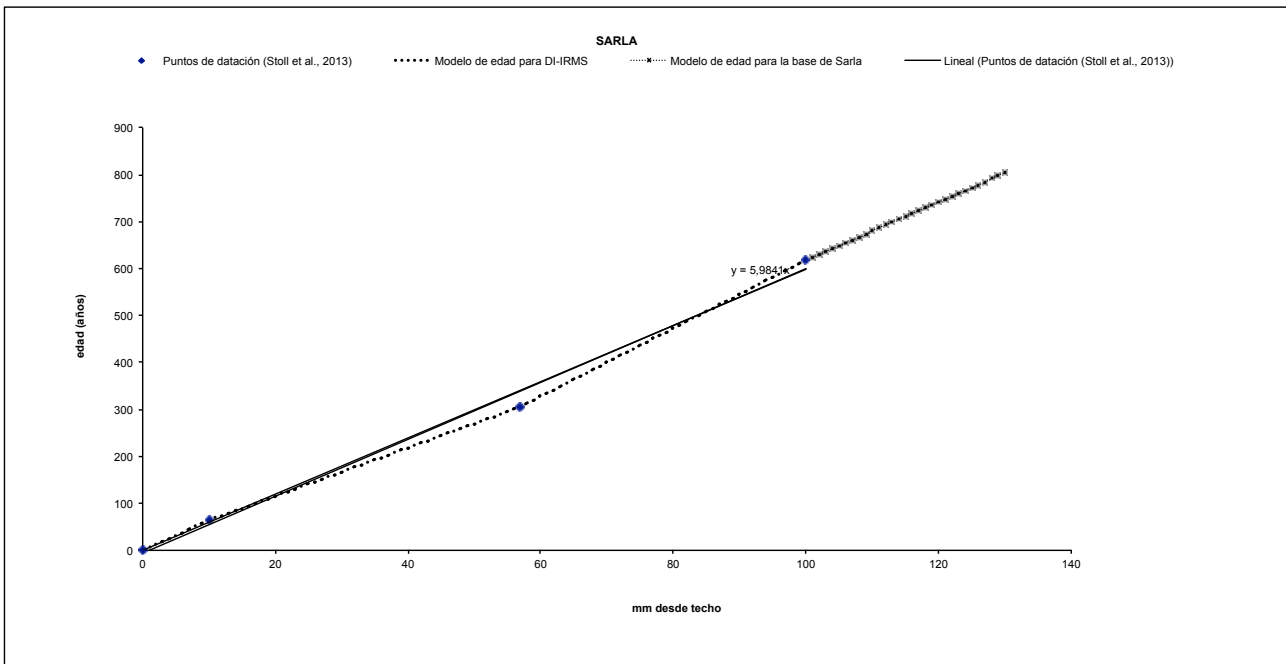


Figura 23. Modelo de edad de Sarla resultado de la interpolación de los datos aportados por la datación de la estalagmita en Stoll et al., (2013).

edad de 618 años antes del presente (A.P.). (Figura 23). La línea de tendencia realizada tomando como puntos de referencia las dataciones demuestra que el desvío resultado de la interpolación es mínimo; y por tanto es preciso.

El modelo determina que la base de la estalagmita a 130 mm del techo tiene una edad de 803 años.

4.3. Variaciones en $\delta^{18}\text{O}$.

Las variaciones isotópicas del oxígeno en estalagmitas deberían proporcionar una representación de las variaciones de temperaturas en el tiempo, el descenso de 1 °C de temperatura se traduce en un ascenso de 0,24 ‰ en el registro del $\delta^{18}\text{O}$ (O'Neill, 1969). Esto significa que la relación del $\delta^{18}\text{O}$ con la temperatura es clara, un descenso de la concentración de $\delta^{18}\text{O}$ coincide con un ascenso de temperaturas; y viceversa.

Sin embargo, hay que considerar otros factores que podrían intervenir debido a la variabilidad en los resultados obtenidos en este trabajo para el $\delta^{18}\text{O}$ que podrían depender de la composición isotópica de las lluvias, la distancia además de otros factores.

El $\delta^{18}\text{O}$ en la estalagmita varía entre -5,26 y -6,52 ‰ (Figura 24 A) con una tendencia variable marcada por picos de ascensos y descensos a partir de los 100 años A.P., donde la mayor concentración, -5,26 ‰ $\delta^{18}\text{O}$, aparece a 271 años A.P., a 51 mm del techo; y la menor -6,52 ‰ $\delta^{18}\text{O}$, aparece a 568 años A.P.

En la figura 24 A-B aparece señalado el período cálido actual (CWP) que se considera desde 1850 A.D. (Anno Dómini) hasta la actualidad, y también la pequeña edad de hielo (LIA) que se considera desde 1350 A.D. (Zhang et al. 2008).

El $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 24 A) se ha comparado con la figura 24 B que muestra las variaciones de temperatura en Groenlandia durante los últimos 620 años tomando como punto de inicio el año 1993 A.D. (Kobashi et al., 2010) para entender su relación con las tendencias globales del clima en el pasado. En la figura 24 B se puede apreciar una serie de ascensos y descensos de la temperatura a lo largo de los años. Pero es reconocible una tendencia general que se divide en dos partes, una primera desde el final, 620 años A.P., hasta 285 años A.P. que se puede intuir como un descenso en general de las temperaturas. Entonces la tendencia empieza a cambiar y existe un ascenso ligero de las temperaturas hasta el presente.

La tendencia del $\delta^{18}\text{O}$ se correlaciona muy bien con las temperaturas en Groenlandia (Figura 24 A-B). Es posible señalar que los máximos de concentración de $\delta^{18}\text{O}$ en ‰ coinciden con descensos en la temperatura en Groenlandia. Aunque algunos picos menores en los resultados del $\delta^{18}\text{O}$ no se relacionan con los cambios de temperatura en Groenlandia.

El pico C1, situado a 543 años A.P., donde un aumento en la concentración de $\delta^{18}\text{O}$ en Sarla va acompañado de un descenso de las temperaturas en Groenlandia podría reflejar la relación entre el $\delta^{18}\text{O}$ y las temperaturas. Esta coincidencia en los datos ocurre también en C2.

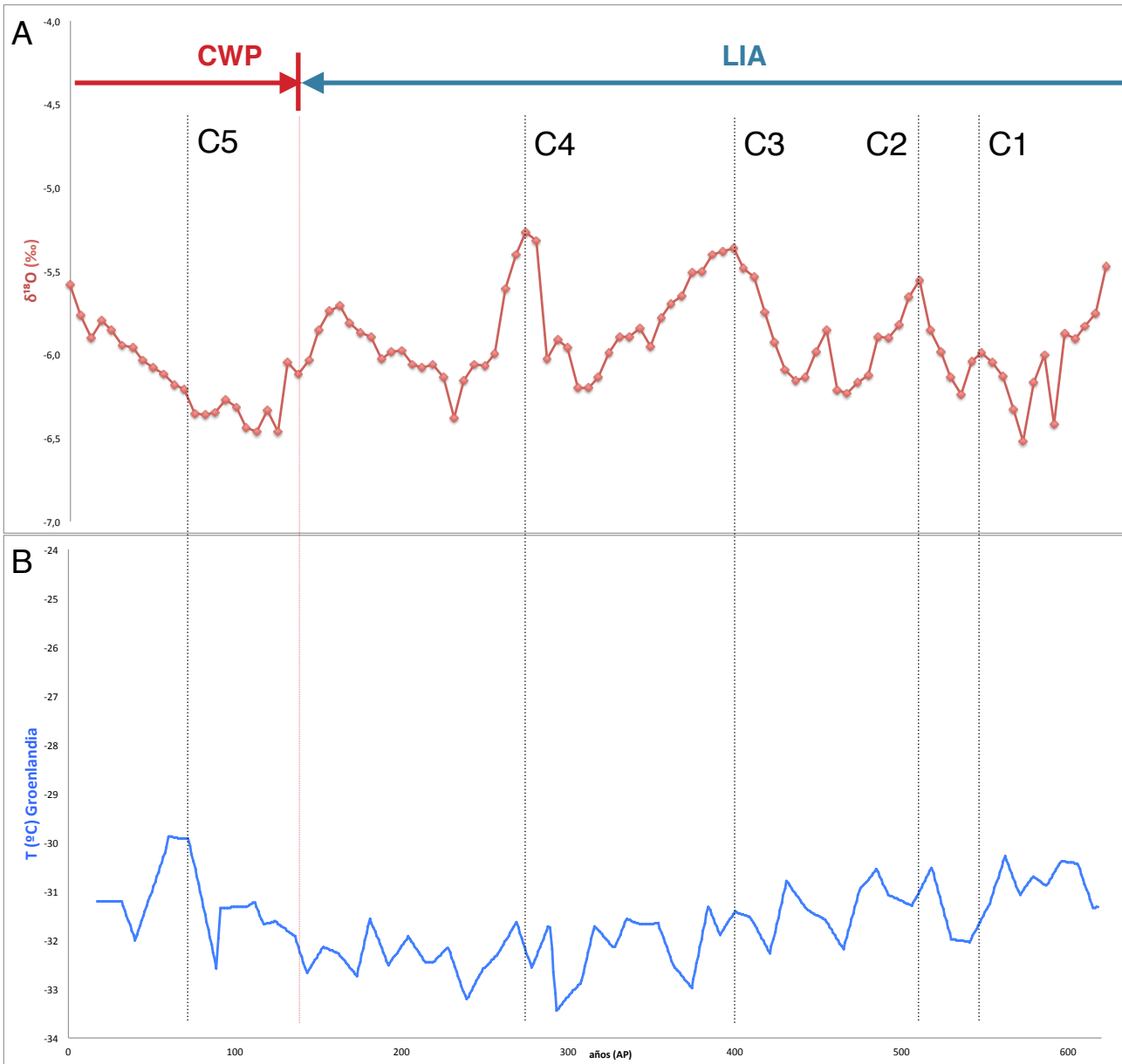


Figura 24. A) Variaciones de $\delta^{18}\text{O}$ en Sarla. LIA: Little Ice Age (*Pequeña edad de hielo*, en inglés). CWP: Current Warm Period (*Período cálido actual*, en inglés). B) Variaciones de temperatura para los últimos 620 años en Groenlandia (datos de Kobashi et al., 2010).

En C3, a 395 años A.P., se aprecia como una alta concentración de $\delta^{18}\text{O}$ es coincidente con un ligero ascenso de temperaturas en Groenlandia pero en general la tendencia es de descenso de la temperatura.

La mayor concentración de $\delta^{18}\text{O}$ aparece en C4, donde es posible apreciar como coincide un descenso de las temperaturas en Groenlandia. Sin embargo, C5, muestra una relación contraria a los puntos anteriormente citados. C5, situado a 74 años A.P., se trata de una baja concentración de $\delta^{18}\text{O}$ que es coincidente con ascenso de la temperatura en Groenlandia.

En los resultados del $\delta^{18}\text{O}$ es posible observar una gran variabilidad en los datos en poco tiempo, por ejemplo, existe un descenso en la concentración de $-5,27\text{‰}$ a $-6,38\text{‰}$ entre 271 años A.P. a 228 A.P. Este descenso de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ equivaldría a un ascenso de $\sim 4,5\text{ °C}$ en un período de 43 años. Este ascenso de temperaturas no aparece reflejado en las variaciones de temperaturas de Groenlandia (Figura 24 B) para esos años. Sin embargo existe un ascenso de la concentración de $-6,52\text{‰}$ a $-5,99\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ entre 568 años A.P. y 543 A.P. Este ascenso en los valores del $\delta^{18}\text{O}$ equivaldría a un descenso de las temperaturas de $\sim 2,2\text{ °C}$ en un período de 25 años que sí se ve reflejado en un descenso de las temperaturas en Groenlandia de $-30,39\text{ °C}$ a $-32,02\text{ °C}$ (Figura 24 C1). Para comprobar si entonces toda la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ se debe a la temperatura se compararon los resultados de $\delta^{18}\text{O}$ con las variaciones de temperatura en el Hemisferio Norte para los últimos 600 años (Mann et al., 1998) (Figura 25 A-B). La línea de valor 0 (Figura 25 B) se corresponde con la calibración de las temperaturas media entre 1902 A.D. y 1980 A.D. Los resultados de esta comparación reflejan que entre 1730 A.D. y 1790 A.D., existió un ascenso de las temperaturas de aproximadamente $0,1\text{ °C}$ (Figura 25 C1) que no es concordante con los resultados que aparecen en la tendencia del $\delta^{18}\text{O}$ que indican un descenso en la concentración del $\delta^{18}\text{O}$ en el que si todo el $\delta^{18}\text{O}$ fuera dependiente de la temperatura entonces debería existir un ascenso de $\sim 4,5\text{ °C}$ en esa época en el pasado.

El ascenso de la concentración de $-6,52\text{‰}$ a $-5,99\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ entre 568 años A.P. y 543 A.P. (Figura 25 C2) coincide con un descenso de las temperaturas en el Hemisferio Norte de $\sim 0,1\text{ °C}$ para esa época en el pasado. Este descenso de las temperaturas en el Hemisferio Norte no es tan fuerte como el que reflejan los datos de $\delta^{18}\text{O}$ que supondrían un descenso de $\sim 2,2\text{ °C}$ regional (Figura 24 A) y $\sim 1,6\text{ °C}$ en Groenlandia (Figura 24 B) lo cual podría significar que no todo el $\delta^{18}\text{O}$ en la estalagmita es dependiente de las temperaturas y existen otros mecanismos que podrían controlar su concentración en la precipitación del CaCO_3 de la estalagmita.

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

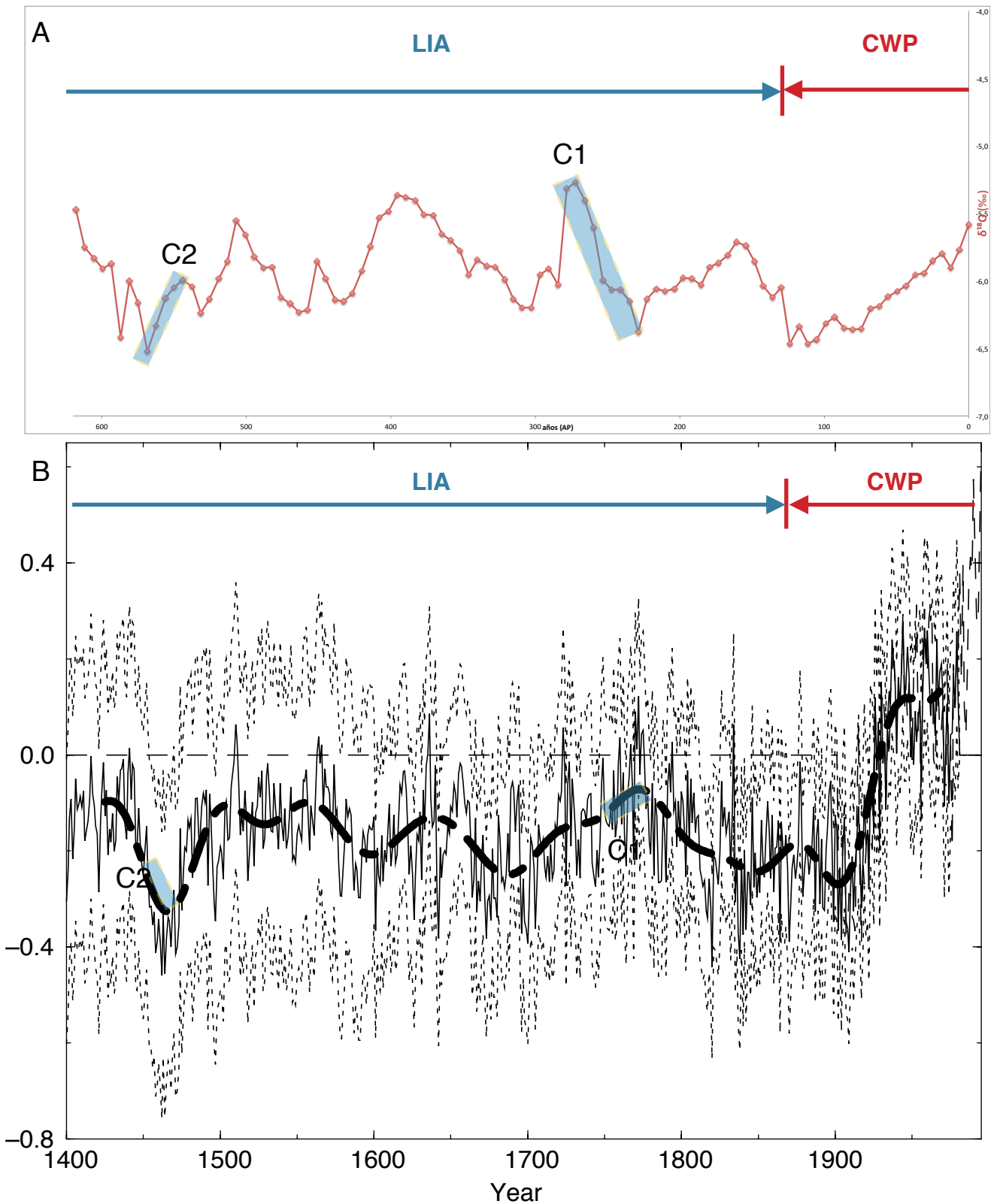


Figura 25. A) Variaciones de $\delta^{18}\text{O}$ en Sarla. LIA: Little Ice Age (*Pequeña edad de hielo, en inglés*). CWP: Current Warm Period (*Período cálido actual, en inglés*). B) Variaciones de temperatura para los últimos 620 años en el Hemisferio Norte (Figura obtenida de Mann et al., 1998).

4.4. Variaciones en $\delta^{13}\text{C}$.

Los procesos que gobiernan que controlan el $\delta^{13}\text{C}$ en las estalagmitas son complejos y su interpretación paleoclimática no es tan simple como parece. El significado de la composición isotópica del carbono se relaciona con la fuente de la que proviene el carbono disuelto en el agua de goteo. La temperatura y el pCO_2 son factores que pueden controlar las variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ en el sistema de precipitación de CaCO_3 en una estalagmita. Ascensos de temperatura y pCO_2 en una cueva aparecen reflejados como descensos en la concentración de $\delta^{13}\text{C}$ en las estalagmitas. En cambio, otros factores como eventos volcánicos, por ejemplo, aparecen reflejados como ascensos en la concentración de $\delta^{13}\text{C}$ (Baker et al., 2011; Dreybrodt y Scholz, 2011; Deininger et al., 2012).

Los resultados del $\delta^{13}\text{C}$ medido en Sarla mediante DI-IRMS (Figura 26) se muestran frente a la edad modelada de la estalagmita. En esta figura es posible apreciar como en los últimos 100 años A.P. se ha producido un descenso en la concentración del $\delta^{13}\text{C}$, ocurriendo un ligero ascenso hace 12 años A.P. Además es posible observar mucha variabilidad en la concentración en ‰ del $\delta^{13}\text{C}$ en la parte central de la estalagmita con diversos picos de concentración, alcanzando la máxima concentración de $\delta^{13}\text{C}$ a los 296

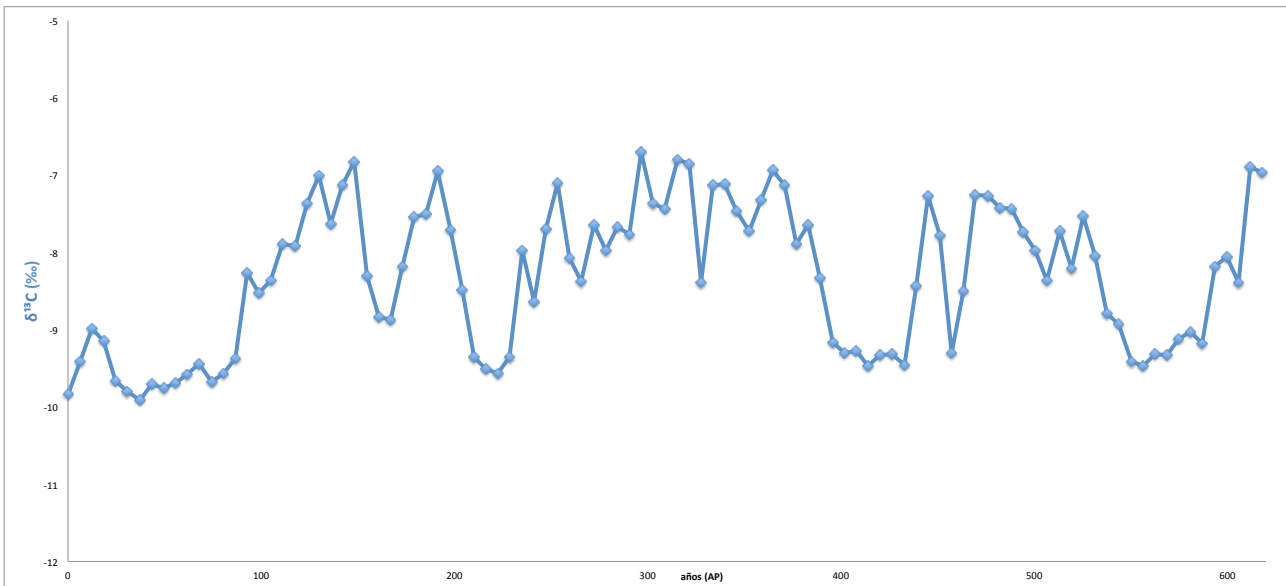


Figura 26. Variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ medido en Sarla mediante DI-IRMS.

años A.P. de -6,70 ‰. En la última parte del gráfico, a partir de 400 años A.P., el comportamiento es muy variable con ascensos y descensos de concentración aparentemente temporales llegando a una concentración de -6,97 ‰ a los 618 años A.P.

De la tendencia general se puede observar que se trata de una tendencia en la que el $\delta^{13}\text{C}$ va descendiendo desde $-6,97\text{‰}$ a los 618 años A.P. hasta la actualidad que presenta una concentración de $-9,83\text{‰}$.

Una evaluación del Mg/Ca nos daría evidencias del origen del $\delta^{13}\text{C}$ en la estalagmita pero no existen indicios de Mg^{+2} sustituyendo a Ca^{+2} en el CaCO_3 debido a la precipitación de Mg procedente del goteo, sino que el Mg presente se encuentra en detríticos. Entonces es posible que el $\delta^{13}\text{C}$ no dependa del PCP en la estalagmita y que otros factores pudieran estar implicados en la variabilidad de su concentración.

Se analizaron las variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 27 A) frente a las variaciones de temperatura (Figura 27 B), CO_2 (Figura 27 C) y eventos volcánicos (Figura 27 D), entre 1610 A.D. y 1995 A.D. (Mann et al., 1998), con el fin de evaluar la implicación de estos factores como posibles catalizadores de las variaciones en la tendencia del $\delta^{13}\text{C}$ en Sarla. El descenso en la concentración de $\delta^{13}\text{C}$ de $-7,01\text{‰}$ a $-9,91\text{‰}$ entre 130 años A.P. y 30 años A.P. (Figura 27 E1) coincide un ascenso de las temperaturas desde 1880 A.D.; y también coincide con un ascenso pronunciado en el CO_2 en esa época en el pasado. Los mayores picos de concentración de $\delta^{13}\text{C}$ son coincidentes con picos del índice de polvo procedente de vulcanismo explosivo en el Hemisferio Norte. El pico en la concentración de $\delta^{13}\text{C}$ de $-6,83\text{‰}$ situado a ~ 150 años A.P. (Figura 27 E2) coincide con un pico de polvo procedente de vulcanismo explosivo en el año ~ 1840 A.D. Además los picos de $\delta^{13}\text{C}$ de $-6,95\text{‰}$ situado a ~ 190 años A.P. (Figura 27 E3), y de $-6,70\text{‰}$ situado a ~ 290 años A.P. (Figura 27 E4) también son coincidentes con picos de polvo procedente de vulcanismo explosivo en los años ~ 1810 A.D. y ~ 1710 A.D. respectivamente. En este último caso (Figura 27 E4), el pico del índice de polvo procedente de vulcanismo explosivo puede no ser el único factor que influencia el pico en la concentración de $\delta^{13}\text{C}$. Se realizó una comparación entre los resultados de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 28) para conocer si existe relación entre ambas tendencias. No es posible observar un comportamiento similar en los resultados de DI-IRMS de los dos isótopos. La tendencia general de las concentraciones de ambos isótopos disminuye desde el año 618 A.P. hasta la actualidad de manera muy gradual con ascensos y descensos de concentración muy variables. Aunque en el caso del $\delta^{18}\text{O}$ la tendencia es mucho más suave que en el caso del $\delta^{13}\text{C}$ donde hay muchos ascensos y descensos concentrados en la parte central y final de la estalagmita.

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

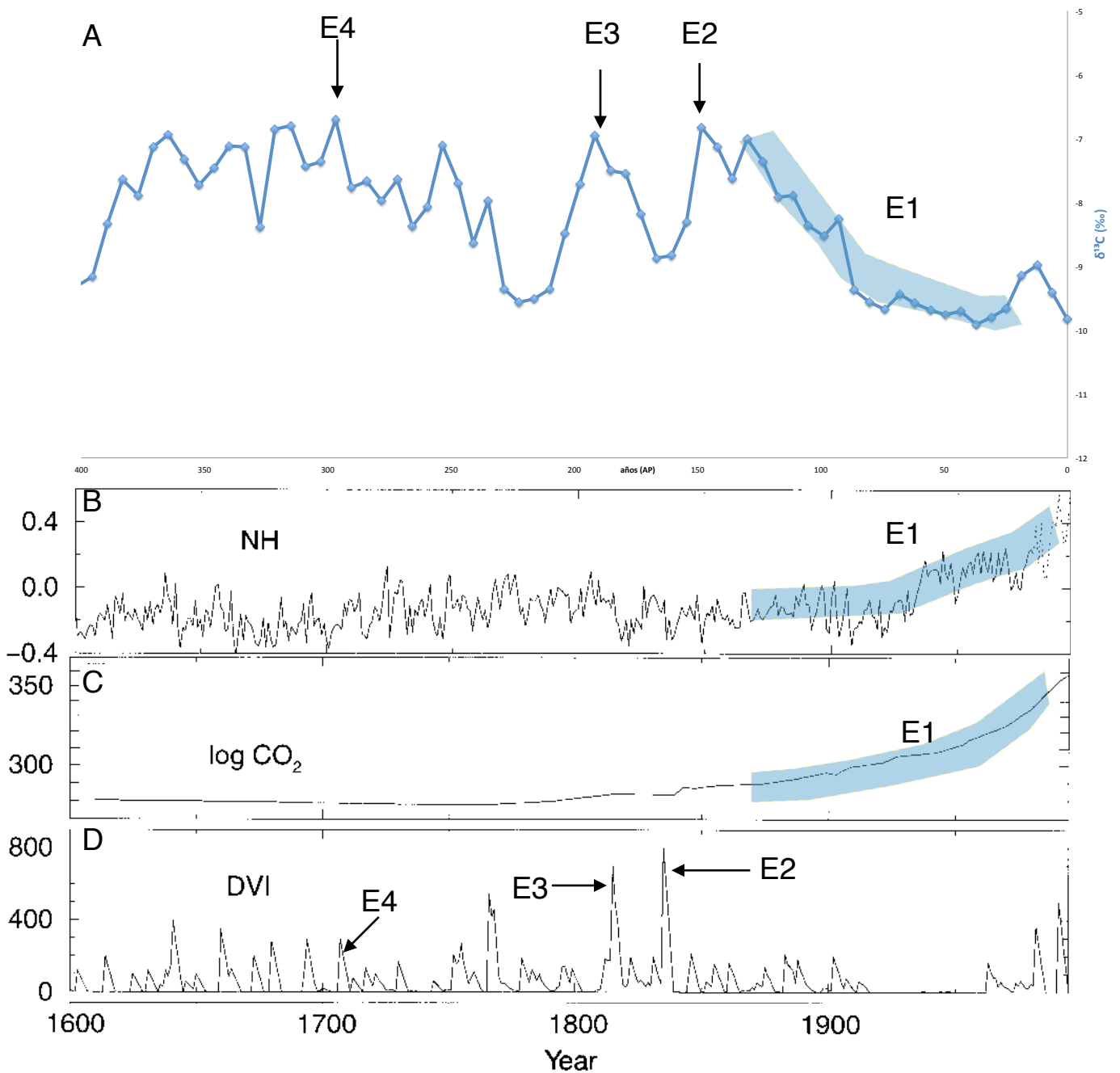


Figura 27. A) Variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ en Sarla. B) Variaciones en $^{\circ}\text{C}$ de temperatura para los últimos 400 años en el Hemisferio Norte. C) Variaciones de CO_2 en el Hemisferio Norte entre 1600 A.D. y 1995. D) Media ponderada histórica del índice de polvo procedente de vulcanismo explosivo en el Hemisferio Norte entre 1600 A.D. y 1995 A.D. (Figuras B, C y D obtenidas de Mann et al., 1998).

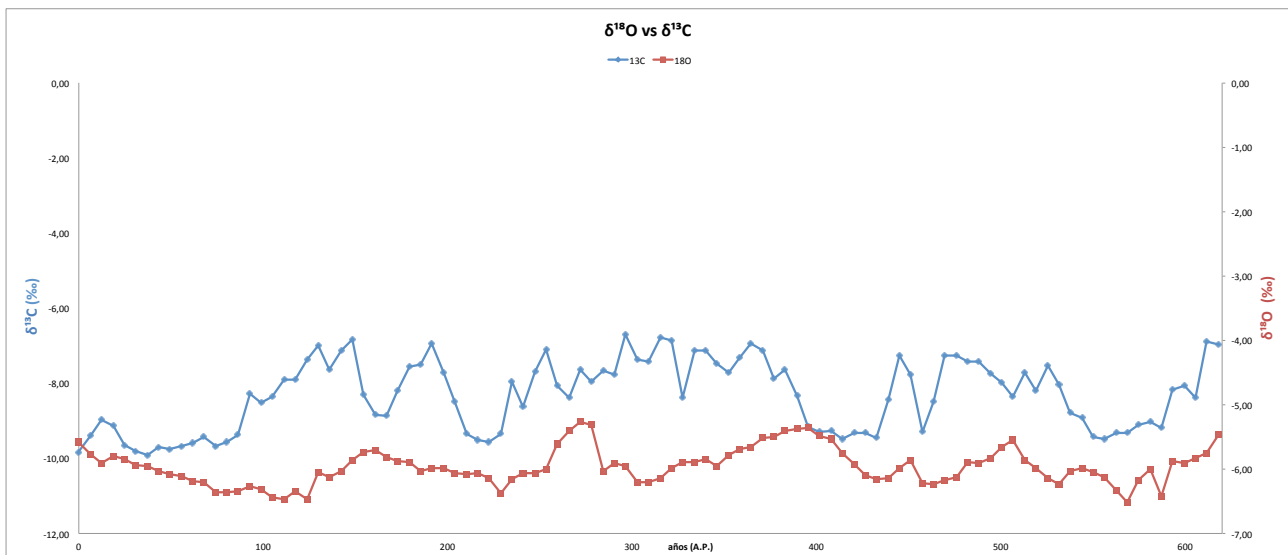


Figura 28. Variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ (en azul) y variaciones de $\delta^{18}\text{O}$ (en rojo) medidas en Sarla mediante DI-IRMS

4.5. Análisis de ciclicidad con técnicas wavelet.

El análisis de los ciclos anuales permite detectar cambios en los ciclos anuales a través de variaciones temporales en el tiempo y periodicidades de muy alta frecuencia. Y es una alternativa a la datación de $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ en estalagmitas debido a la dificultad de este método. Los resultados del wavelet del $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 29) y del Y (Figura 30) en Sarla revelan varios ciclos de potencias diferentes presentando cada uno una ciclicidad diferente.

Los resultados del análisis wavelet realizado para el $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 29) reflejan la existencia de dos ciclos, uno menor y otro mucho más marcado. Ninguno de los ciclos observados para esta tendencia se corresponde con un ciclo anual debido a que cada punto examinado representa un período de ~ 6 años. De modo que no se ha podido evaluar la existencia de un ciclo anual en el $\delta^{18}\text{O}$. En esta figura, además del análisis de wavelet, aparecen los resultados del $\delta^{18}\text{O}$ medidos en DI-IRMS en Sarla.

El primer ciclo observado es de carácter más débil tiene un período entre $\sim 0,8$ y $1,2$ cm que según el modelo de edad de la estalagmita esto equivale a $\sim 61,8$ años, y aparece entre los 40 y 50 mm ($\sim 250 - 310$ años A.P.) de la tendencia del $\delta^{18}\text{O}$. El segundo, aparece debajo del primero y es mucho más fuerte que el primero, presenta una ciclicidad de ~ 2 cm, que equivale a ~ 120 años situado entre los 25 y los 70 mm ($\sim 150 - 430$ años A.P.).

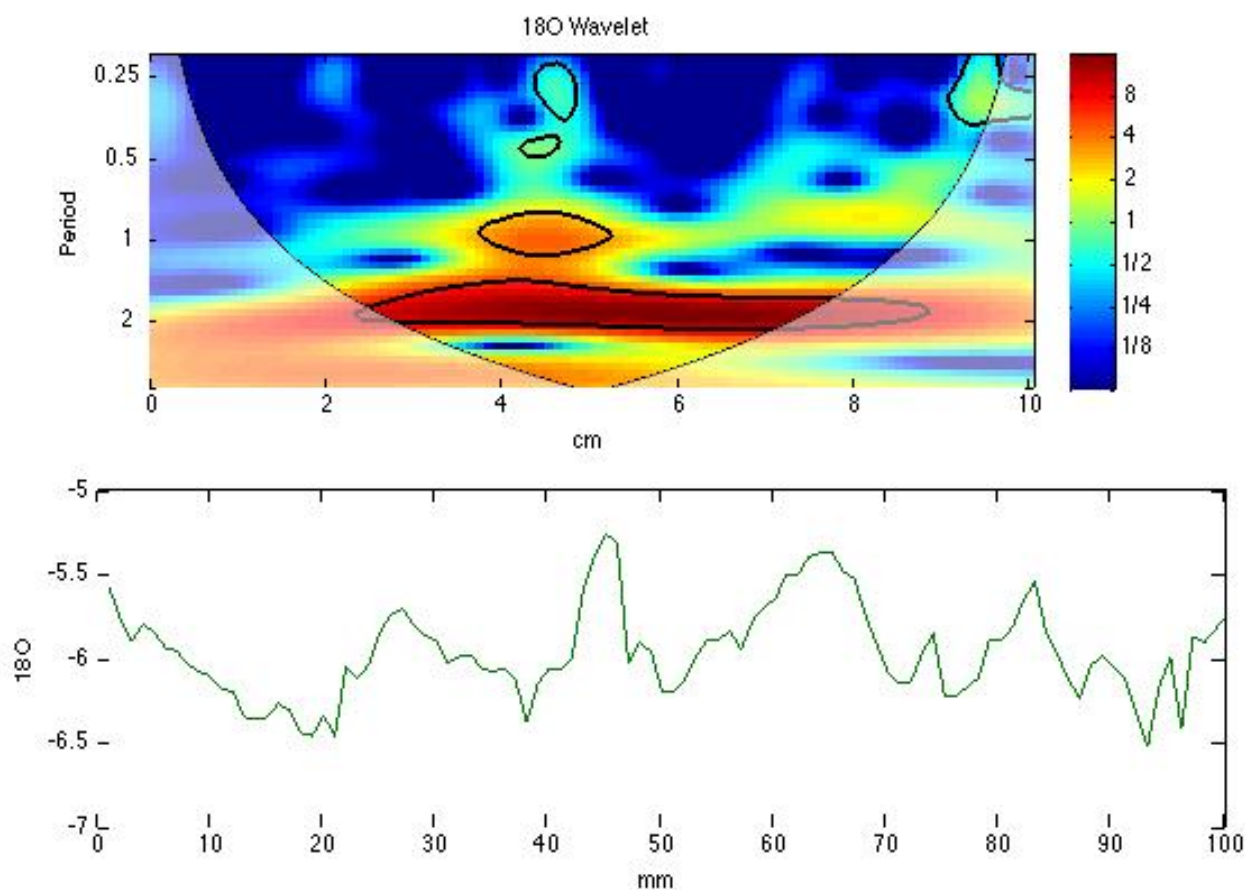


Figura 29. Arriba: Análisis de wavelet para el $\delta^{18}\text{O}$ (escala de eje x en cm, y período en cm). Abajo: Resultados de $\delta^{18}\text{O}$ medidos en DI-IRMS (escala de eje x en mm, y período en mm).

Los resultados para el Y (Figura 30) en Sarla son diferentes a los observados en el $\delta^{18}\text{O}$, el análisis wavelet realizado revela hasta cuatro ciclos diferentes en la estalagmita para este elemento. Los ciclos estudiados que aparecen en los resultados son de un carácter bastante marcado y bastante reconocible en el análisis.

El primero que se ha podido reconocer tiene un período entre ~1 y 1,2 mm, que equivale a un período de ~90 años, se trata de un ciclo situado hace ~60 - 70 años A.P., es un ciclo pequeño y relativamente actual. El segundo ciclo que podemos ver en la figura 30, es un ciclo persistente entre ~4 y 8 mm que equivale a ~300 - 350 años que aparece entre 20 y 80 mm en la estalagmita (~120 años A.P. y los 500 años A.P.). Este ciclo es el más fuerte que se ha podido observar en el análisis de wavelet para el Y. Además se ha examinado un tercer ciclo de ciclicidad muy variable debido a que su potencia no está muy clara en los análisis. Se trata de un ciclo de potencia entre ~0,5 y 4 mm que equivale a una media de ~135 años A.P. en la estalagmita y aparece entre los 20 - 30 mm (~120 años A.P. y los 180 años A.P.).

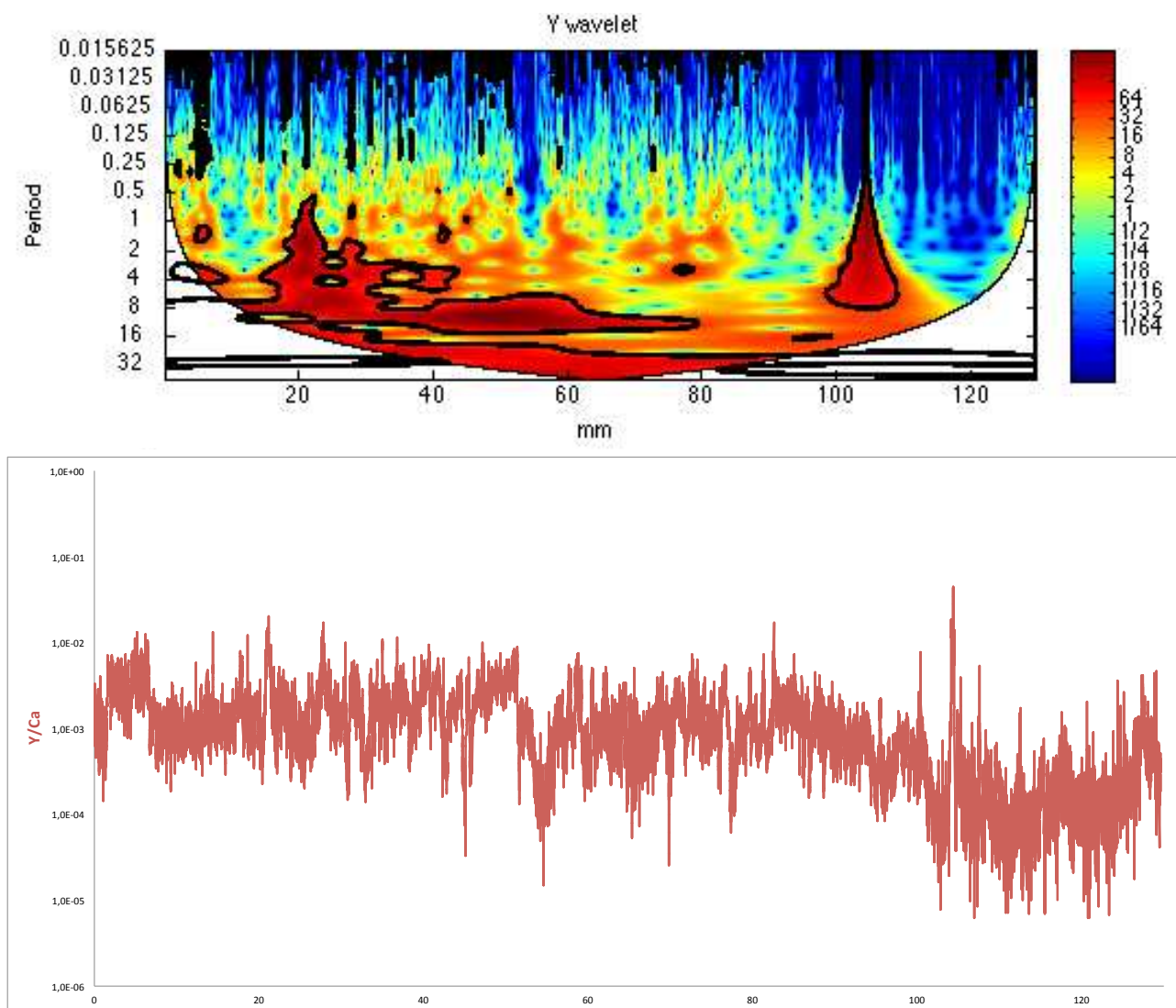


Figura 30. Arriba: Análisis de wavelet para el Y. Abajo: Resultados de Y medidos en LA-ICP-MS.

Por último, aparece un cuarto ciclo más separado de los otros tres ciclos ya citados, que aparece a 100 mm de la tendencia general del Y. Se trata de un ciclo que según el modelo de edad equivale a ~ 105 años y que en la estalagmita aparece entre los 600 - 680 años A.P. Este ciclo coincide con la máxima concentración de Y en Sarla y podría coincidir con la posible influencia de capas detríticas que revelan los picos de concentración de los elementos traza (Figura 11 D4, Figura 12 D2, Figura 13 D5, Figura 14 D4, y Figura 15 D5).

El segundo ciclo examinado para el Y (entre ~ 4 y 8 mm que equivale a ~ 300 - 350 años) es el más fuerte y persistente. El estudio más detallado de este ciclo (Figura 31) ha permitido conocer la tasa media de crecimiento de la estalagmita que es de 0,161 mm.

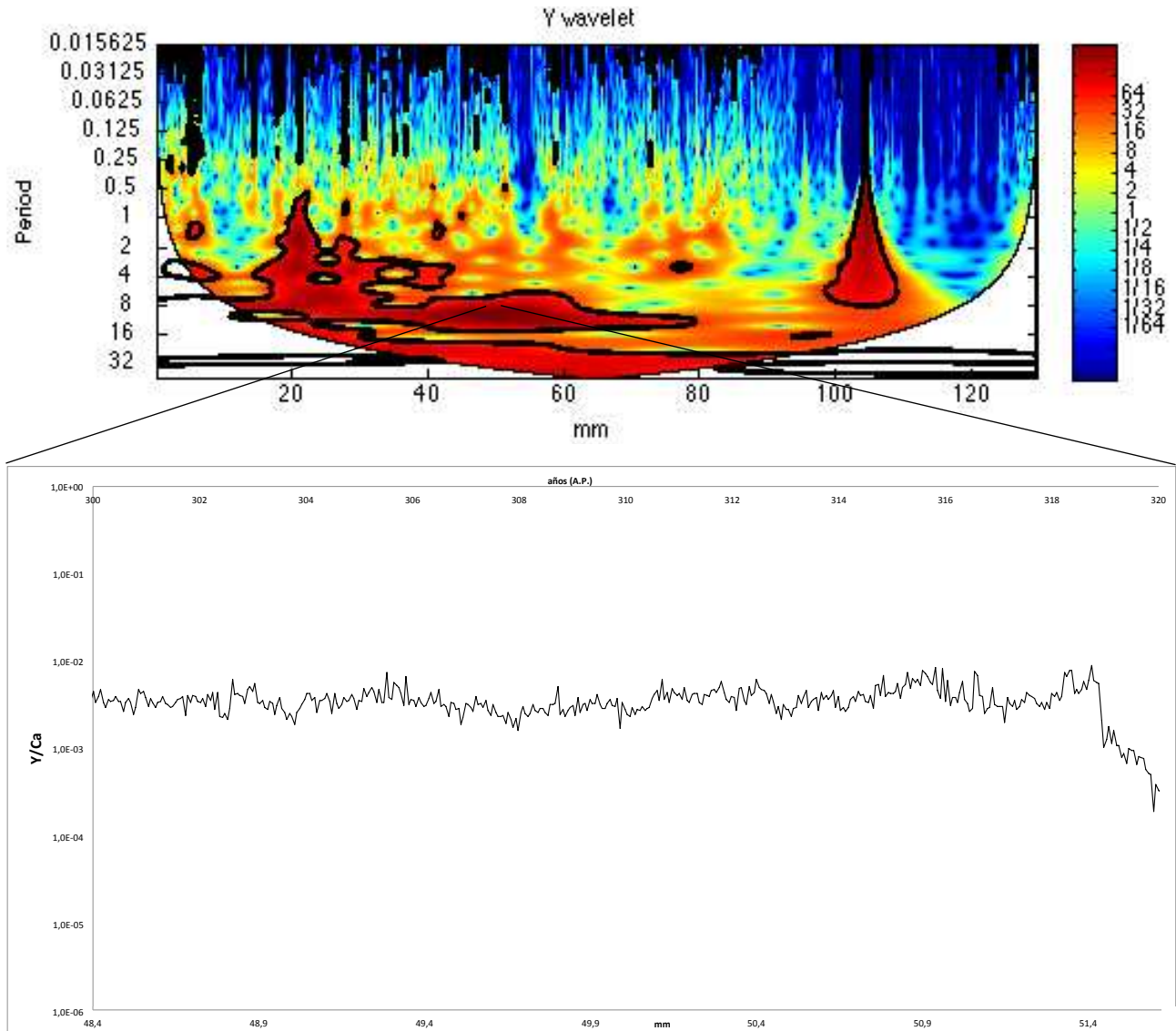


Figura 31. Arriba: Análisis de wavelet para el Y. Abajo: Resultados de Y medidos en LA-ICP-MS centrados entre los años 300 - 320 A.P.

Además se pudo comprobar que el cuarto ciclo coincide con el pico de Y situado a 104,4 mm que podría ser indicador de minerales detríticos tal como apunta la intensidad medida del Al (Figura 10) coincidiendo con las capas más oscuras en la estalagmita, y los resultados de los análisis LA-ICP-MS para elementos traza (Figura 11 D4, Figura 12 D2, Figura 13 D5, Figura 14 D4, y Figura 15 D5).

En este trabajo se ha podido demostrar la validez del estudio de ciclos anuales en estalagmitas mediante análisis de wavelet. Se trata de un método con gran nivel de precisión en el estudio de oscilaciones intermitentes localizadas en series de tiempo. Y puede ser un método alternativo de estudios de estalagmitas frente a los métodos de datación cuando estos presentan gran variabilidad de error en la edad de la estalagmita.

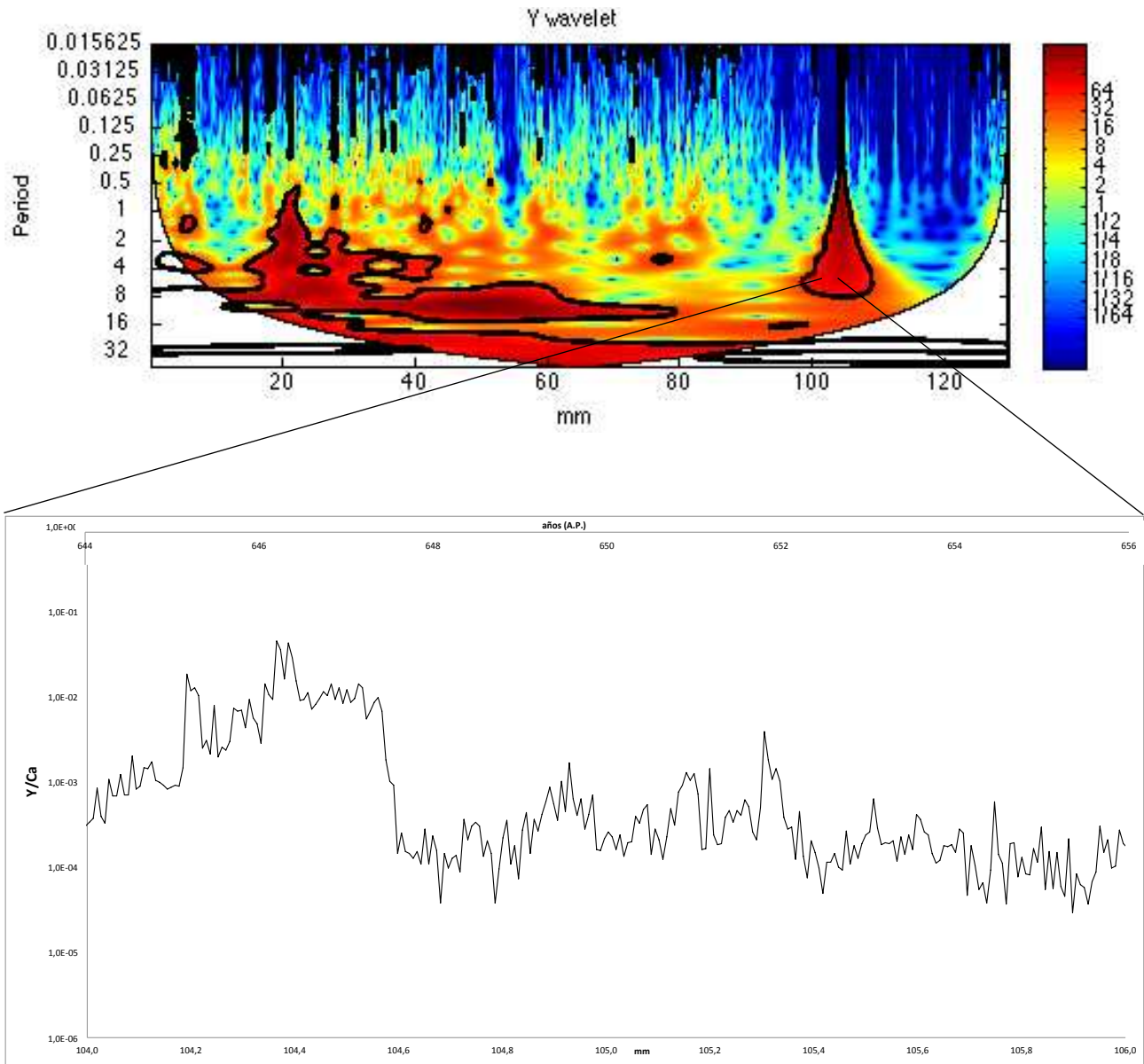


Figura 32. Arriba: Análisis de wavelet para el Y. Abajo: Resultados de Y medidos en LA-ICP-MS centrados entre los años 644 - 656 A.P.

Esta técnica ofrece algunas ventajas para el análisis de ciclos anuales, ya que el análisis wavelet expande las series de tiempo en un espacio de frecuencia de tiempo donde las oscilaciones pueden interpretarse de una manera muy intuitiva. Sin embargo, este método presenta desventajas debido a que no puede aplicarse a cualquier tipo de conjunto de datos en estalagmitas debido a que, al igual que otros métodos estadísticos, algunos conjuntos de datos relaciones estadísticamente muy significativas simplemente por casualidad.

5. Interpretaciones paleoclimáticas.

En este apartado se realiza, en primer lugar, un análisis de los resultados obtenidos en este trabajo para los elementos traza como evidencias de paleoinundaciones. A continuación, se examinan los resultados de los isótopos estables y se analizan los principales procesos climáticos y posibles factores que, de modo general, posiblemente los controlan. Y finalmente, se propone un modelo paleoclimático regional basado tanto en los resultados de este trabajo, como en los obtenidos previamente por otros autores en la Península Ibérica.

5.1. Evidencias de paleoinundaciones: elementos traza.

5.1.1. Aluminio.

Como se ha descrito en detalle previamente, el aluminio es un elemento formador de filosilicatos y arenas de origen potencialmente fluviokárstico; y su estudio fue muy positivo y de gran ayuda en la identificación de capas detríticas apenas visibles. Estas capas son evidencias de paleoinundaciones de la galería y conductos de la cueva que quedan registradas en la estalagmita a través del Al y también por otros elementos traza.

Los mayores picos de Al observado en los resultados de Sarla se corresponden con capas detríticas relacionados con paleoinundaciones que han podido ser identificadas mediante el análisis LA-ICP-MS. Esta técnica ofrece muchas ventajas en el análisis de componentes detríticos debido a que cuenta con una sensibilidad lo suficientemente alta como para analizar los niveles en los que la concentración de minerales detríticos es muy baja, siendo una de los mejores técnicas de medir la presencia de capas detríticas cuando son más difíciles de detectar por otras técnicas.

Se identificaron cuatro picos mayores de alta intensidad en los resultados de Al que revelan importantes paleoinundaciones en la cueva ocurridas hace 127 años A.P., la más actual; 511 años A.P., 622 años A.P., y 646 años A.P., esta última la más importante.

Existen otros picos menores que probablemente también reflejen paleoinundaciones en la cueva, aunque estas son posiblemente de menor importancia.

La correlación del Al con otros elementos traza es buena, por ejemplo con el Mg ($r = 0,60$) o el Fe ($r = 0,36$) y sugiere que estos también registran las paleoinundaciones ocurridas en la cueva.

5.1.2. Mg-Sr-Ba-Fe.

El magnesio es otro elemento que aparece en filosilicatos y arenas de origen potencialmente fluviokárstico; y su correlación con el Al indica en los resultados de LA-ICP-MS indican que también registran las paleoinundaciones en la cueva. Algunos de sus mayores picos de intensidad medidos coinciden con los mayores picos de intensidad en el Al. Otros factores climáticos podrían influir en los resultados del Mg es el aumento de la temperatura en la cueva que resulta en un aumento del coeficiente de partición de Mg en calcita (Stoll et al., 2012). La precipitación anterior de calcita es frecuentemente nombrada como la causa de las variaciones de Mg/Ca, y también de Sr/Ca en estalagmitas, pero no existen evidencias de precipitación de Mg en el goteo en esta cueva sino que el Mg presente se encuentra en detríticos.

La relación entre Sr y Ba en estalagmitas se ve afectada por factores comunes (Fairchild y Treble, 2009), y refleja cantidad de lluvias, tipos de flujo, cantidad de interacción roca-agua, además de la cantidad de precipitación anterior de calcita (Tan et al. 2014).

Los resultados de Ba en Sarla son los que menor correlación con Al presentan, $r = 0,12$. Además después del filtrado de los mayores valores de Al, los valores de Ba apenas se muestran dispersos en el gráfico de relación entre estos dos elementos (Figura 18) esto sugiere que el Ba no sólo aparece en las capas detríticos sino que también podría estar afectados por factores como épocas lluviosas. Este factor explicaría posibles picos de Ba seguidos de picos en el Al, aunque la comprobación de esto no se ha podido realizar y requeriría un análisis más detallado de estos dos elementos.

La correlación del Fe con el Al ($r = 0,36$) es buena y consistente con los resultados de los elementos traza. Los mayores valores de Fe en los resultados indicarían paleoinundaciones producidas en épocas lluviosas.

5.1.3. U-Y-Mn.

La variabilidad de U presente y su correlación con Al en minerales detríticos, $r = 0,33$, ha sido importante para detectar paleoinundaciones en esta cueva. El U es un elemento susceptible y es un método frecuente en la datación de estalagmitas debido a que en un sistema que contiene U, y que está en reposo durante un largo período de tiempo ($\sim 10^6$ años) entonces un equilibrio dinámico prevalecerá en el que cada producto hijo estará presente en una tal que irá decayendo a la misma velocidad ya que está formado por su isótopo padre (Broecker y Bender, 1972). La relación de un isótopo con otro será esencialmente constante. Sin embargo, si el sistema se altera, por ejemplo por

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

inundaciones, este equilibrio de la producción y el decaimiento ya no prevalecen, y las proporciones relativas de los diferentes isótopos estarán en desequilibrio.

El Y en estalagmitas es un elemento que se deposita en épocas frías y húmedas y su variabilidad se puede ver afectada por épocas lluviosas, fuente y transporte de aguas subterráneas, además de por la precipitación anterior de calcita (Zhou et al., 2008).

Debido a que en los resultados del análisis de Sarla no existen evidencias de la influencia en elementos traza por precipitación anterior de calcita, el factor gobernante en la variabilidad de Y en Sarla es probable que sea épocas lluviosas probablemente durante épocas frías, esto es consistente con la relación entre el Y y el Al, y su presencia en capas detríticas. Los resultados sugieren que los mayores picos de Y coinciden con épocas lluviosas y con evidencias de capas detríticas que reflejan paleoinundaciones en la cueva. Los resultados de Mn son consistentes con los resultados anteriores para otros elementos traza. Las épocas de otoño e invierno pueden ser correlacionadas con el enriquecimiento en Mn y otros elementos traza (Richter et al., 2004). Los picos mayores de Mn reflejan épocas lluviosas y capas detríticas por paleoinundaciones.

5.2. Factores que controlan los isótopos estables.

5.2.1. Temperatura.

Uno de los factores con influencia clara en la variabilidad de los isótopos estables en estalagmitas es la temperatura, los ascensos y descensos de temperatura en el clima se ven reflejados en las concentraciones de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$. Esto es posible observarlo en los resultados de este trabajo aunque estos revelan que no es el único factor que interviene en la concentración final de los isótopos estables en Sarla.

El $\delta^{18}\text{O}$ refleja grandes cambios de temperaturas de hasta $\sim 4,5$ °C en períodos de tiempo relativamente cortos que no se corresponden completamente con los cambios de temperaturas observados en otros estudios (Mann et al., 1998; Kobashi et al. 2010), pero sí coinciden con sus tendencias. Siendo posible que el origen de lluvias y cantidad de lluvias expliquen la variabilidad en la relación $\delta^{18}\text{O}$.

Los resultados de $\delta^{13}\text{C}$ en Sarla permiten conocer su relación con la temperatura y en zonas donde su variabilidad es menor se correlaciona muy bien con la tendencia de las temperaturas. En cambio, en otras zonas donde su variabilidad es mayor es muy difícil establece una relación.

La resolución y escala obtenida en el análisis de los isótopos estables no puede relacionarse con los resultados de elementos traza debido a que cada punto medido para isótopos estables representa un período de ~6 años, mientras que cada punto medido en elementos traza representa un período menor a 1 año. Por lo tanto, no es posible relacionar las tendencias de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ y las temperaturas de las paleoinundaciones que revelan los datos de los isótopos estables.

5.2.2. Lluvias y CO_2 .

Los resultados obtenidos para la relación isotópica $\delta^{18}\text{O}$ en la estalagmita evidencian mínimos entorno a ~100 años A.P., y ~520 años A.P. que no están completamente influenciados por la temperatura y su explicación tendría más relación con un período de humedad conocido como “amount effect” o bien una concentración muy importante de lluvias en esa época en el pasado.

Las épocas de muchas lluvias y rapidez en el goteo de la cueva, la temperatura controla la cantidad de CO_2 en el suelo por respiración, y cuanto más CO_2 se produce en el suelo, menor es la composición del CO_2 y por tanto también es menor la composición isotópica en la estalagmita. Esto es concordante con los resultados de $\delta^{13}\text{C}$ donde se observa una tendencia de descenso en el $\delta^{13}\text{C}$ entre 130 años A.P. y 30 años A.P. (Figura 27 E1) que coincide con el ascenso de CO_2 entre ese período y que continúa en la actualidad.

La procedencia del C en la estalagmita puede provenir de la disolución de la roca encajante por parte de las aguas subterráneas debido a que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ son más próximos a los de la caliza (~0 ‰) y no a los de C procedente de la vegetación que presentan valores muy negativos (~-25 ‰).

5.2.3. Vulcanismo.

Los períodos de vulcanismo se relacionan con épocas frías y reflejan máximos en el $\delta^{13}\text{C}$ en estalagmitas (Mann et al., 1998). En Sarla se ha podido determinar que los máximos de concentración de $\delta^{13}\text{C}$ a ~150 años A.P., ~190 años A.P., y 290 años A.P. son coincidentes con períodos de máximas concentraciones de polvo volcánico procedentes de erupciones explosivas en el Hemisferio Norte.

5.3. Modelo paleoclimático regional.

Registros seleccionados procedentes de la Península Ibérica, incluyendo secuencias marinas y terrestres, han proporcionado una reconstrucción paleoclimática coherente para los últimos 2000 años, principalmente en términos de variaciones de humedad. Estos estudios se centran, principalmente, en la cuenca Mediterránea (Moreno et al., 2012) y NE de la península (Corella et al., 2014).

La variabilidad climática durante el último milenio ha sido atribuida a fluctuaciones en la radiación solar y erupciones volcánicas (Wanner et al., 2008), y el rol de las oscilaciones del Atlántico norte explican las variaciones de humedad durante la pequeña edad de hielo (LIA) (Trouet et al., 2012).

En este trabajo se ha podido demostrar la existencia de épocas de lluvias muy importantes durante la pequeña edad de hielo entre ~600 años A.P., y ~300 años A.P., con indicios de paleoinundaciones registrados en la estalagmita estudiada. Estos resultados coinciden con los de Roberts et al., (2012); que basándose en la correlación entre lagos de la Península Ibérica y el lago Nar, en Turquía, observó condiciones húmedas durante la pequeña edad de hielo. Además en zonas del Golfo de Lyon, la pequeña edad de hielo se caracterizó por incremento en épocas lluviosas y tormentas (Dezileau et al., 2011). Otros estudios basados en registros marinos y lacustres demuestran que las condiciones durante la pequeña edad de hielo fueron más secas (Moreno et al., 2012; Jones et al., 2006) que las que se demuestran en este trabajo.

Además existe un aumento de las temperaturas desde ~280 años A.P. hasta la actualidad, que marca la última parte de la pequeña edad de hielo y el inicio del período cálido actual que va acompañado de épocas húmedas. Estudios de sedimentos lacustres en el Lago de Montcortés, al NE de la península demuestran un ascenso de humedad entre 1960 A.D. y 2000 A.D. (Moreno et al., 2012.), que coinciden con esta tendencia.

6. Conclusiones.

Se ha realizado un análisis geoquímico detallado de una estalagmita recogida en Cueva Fría, situada en el oriente de Asturias, que ha permitido desarrollar una reconstrucción paleoclimática de la zona. Se ha aplicado una metodología de análisis específica para la reconstrucción paleoclimática de la cueva que incluye técnicas analíticas de caracterización química y técnicas informáticas.

Establecer una cronología U/Th en estalagmitas con contenido detrítico resulta complicado debido a la aportación de ^{232}Th en estalagmitas jóvenes con arenas de origen fluviokárstico. El uso de técnicas de análisis wavelet ha demostrado ser un método válido y alternativo en estalagmitas.

La estalagmita estudiada ha revelado una edad de 803 años A.P. Los datos analíticos han permitido identificar períodos de inundación ocurridos en Cueva Fría que coinciden con épocas frías y de lluvias muy importantes. Se han registrado cuatro paleoinundaciones importantes en los resultados, una primera hace 646 años A.P., y la más importante; otras hace 622 años A.P., 511 años A.P., y la más actual hace 127 años A.P.

A la vista de los resultados obtenidos, se concluye que las mejores técnicas en el estudio de paleoinundaciones en estalagmitas serán aquellas que integren los datos de medida LA-ICP-MS.

El análisis de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) en la estalagmita ha revelado una relación muy clara con el clima. Y se ha podido identificar la fuente de la que provienen las variaciones de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$. Factores climáticos como temperatura, lluvias, CO_2 , y eventos volcánicos explosivos controlan la variabilidad de estos isótopos estables.

En esta tesis de master se ha propuesto un modelo paleoclimático regional basado en el estudio de isótopos estables y elementos traza en la estalagmita estudiada que podría ser útil para entender la evolución climática actual y futura. Serían necesarios más estudios paleoclimáticos, especialmente en la región occidental y central de la Península Ibérica, que mejorarían y aclararían la variabilidad espacial de las fluctuaciones climáticas en esta región.

7. Referencias.

- Amundson, R., Stern, L., Baisden, T. & Wang, Y. 1998: The isotopic composition of soil and soil-respired CO_2 . *Geoderma* 82, 83–114.
- Bahamonde, J.R., Colmenero, J.R. 1993. Análisis estratigráfico del Carbonífero Medio y Superior del Manto del Ponga (Zona Cantábrica). *Trabajos de Geología. Univ. de Oviedo*, 19, 155-193.
- Baker, A., Ito, E., Smart, P. L. & McEwan, R. F. 1997: Elevated and variable values of $\delta^{13}\text{C}$ in speleothems in a British cave system. *Chemical Geology* 136, 263–270.
- Baker, A., Proctor, C.J., Barnes, W.L., 1999. Variations in stalagmite luminescence laminae structure at Poole's Cavern, England, AD 1910–1996: calibration of a palaeoprecipitation proxy. *The Holocene* 9, 683–688.
- Bradley, R. 2014. *Paleoclimatology: Reconstructing climates of the Quaternary*. Academic Press (Elsevier); 677 p.
- Broecker, W.S., Bender, M.L., 1972. Age determinations on marine strandlines. In: Bishop, W.W., Miller, J.A. (Eds.), *Calibration of Hominoid Evolution*. Scottish Academic Press, Edinburgh, pp. 19–38.
- Corella, J. P., Benito, G., Rodríguez-Lloveras, X., Brauer, A., Valero-Garcés, B. L., 2014. Annually-resolved lake record of extreme hydro-meteorological events since AD 1347 in NE Iberian Peninsula. *Quaternary Science Reviews*, 93, 77-90.
- Charles C. D., Rind D., Jouzel J., Koster R. D. and Fairbanks R. G. 1994. Glacial–Interglacial changes in moisture sources for Greenland: influences on the Ice core record of Climate. *Science* 263, 508–511.
- Darling W. G., Bath A. H., Gibson J. J. and Rozanski K., 2006. Isotopes in water. In *Isotopes in Palaeoenvironmental Research* (ed. M. J. Leng). Springer, Dordrecht (NL), pp. 1–66.
- Deininger, M., Fohlmeister, J., Scholz, D. Mangini, A., 2012. Isotope disequilibrium effects: the influence of evaporation effects on the carbon and oxygen isotope composition of speleothems – a model approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 96, 57 – 79.
- Denniston, R.F., González, L.A., Asmerom, Y., Sharma, R.H., Reagan, M.K., 2000. Speleothem evidence for changes in Indian summer monsoon precipitation over the last 2300 years. *Quaternary Research* 53, 196–202.
- Dezileau, L., Sabatier, P., Blanchemanche, P., Joly, B., Swingedouw, D., Cassou, C., Castaings, J., Martinez, P., Von Grafenstein, U., 2011. Intense storm activity during the

little Ice Age on the French Mediterranean coast. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 299, 289-297.

- Dreybrodt, W. & Scholz, D., 2011. Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: from soil water to speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 734–752.
- Duan, W., Tan, M., Ma, Z. & Cheng, H., 2014. The palaeoenvironmental significance of $\delta^{13}\text{C}$ of stalagmite BW-1 from Beijing, China during Younger Dryas intervals inferred from the grey level profile. *Boreas*, Vol. 43, pp. 243–250.
- Duplessy J. C., Labeyrie L., Arnold M., Paterne M., Duprat J. and Van Weering T. C. E. . 1992. Changes in surface salinity of North Atlantic Ocean during the last deglaciation. *Nature* 358, 485–488.
- Fairchild, I. J., A. Borsato, A. F. Tooth, S. Frisia, C. J. Hawkesworth, Y. M. Huang, F. McDermott, Spiro, B., 2000. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records, *Chem. Geol.*, 166(3–4), 255–269.
- Fairchild, I. J., G. W. Tuckwell, A. Baker, and A. F. Tooth .2006. Modelling of dripwater hydrology and hydrogeo- chemistry in a weakly karstified aquifer (Bath, UK): Implications for climate change studies, *J. Hydrol.*, 321(1–4), 213–231.
- Fairchild, I.J., Treble, P.C., 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews* 28, 449–468.
- Felicísimo, A. M. (1994). Modelos digitales del terreno. Oviedo: Pentalfa.
- Field R. D., Jones D. B. A. and Brown D. P. 2010. Effects of postcondensation exchange on the isotopic composition of water in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 115, D24305.
- Genty, D., Blamart, D., Ouhadi, R., Gilmour, M.A., Baker, A., Jouzel, A., Van-Exter, S., 2003. Greenland ice core chronologies constrained by Dansgaard-Oeschger events preserved in a SW-France stalagmite (32–83 ka). *Nature* 421, 833–836.
- Gimeno L, Nieto R, Trigo RM, Vicente-Serrano SM, Lopez-Moreno J. 2010. Where does the Iberian Peninsula moisture come from? An answer based on a Lagrangian approach. *J Hydrometeorol* 11:421–436
- Gonzalez Lemos, S., & Stoll, H. 2013. Identification of flood events inside karst cavities: Fria Cave (Asturias-NW Spain). En: EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 15, p. 6004).
- González-Lemos, S., Jiménez-Sánchez, M., Stoll, H. M. 2015. Sediment transport during recent cave flooding events and characterization of speleothem archives of past flooding. *Geomorphology*, 228, 87-100.

Registro de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de alta resolución en una estalagmita y reconstrucción paleoclimática.

- Grinsted, A., Moore, J. C., & Jevrejeva, S. 2004. Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series. *Nonlinear processes in geophysics*, 11(5/6), 561-566.
- <http://idebos.bio.uniovi.es/GeoPortal/Atlas/PrecipitationStations.html> Último acceso 13/11/2014.
- Jones, M.D., Roberts, C.N., Leng, M.J., Türkeş, M., 2006. A high-resolution late Holocene lake isotope record from Turkey and links to North Atlantic and monsoon climate. *Geology* 343, 361-364.
- Julivert, M. 1971. Décollement tectonics in the Hercynian cordillera of northwest Spain. *American Journal of Science*, 270, 1-29.
- Julivert, M., Fontbotr, J. M., Ribeiro, A., Conde, L. 1972. Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E. 1:1,000,000. I.G.M.E. Madrid.
- Kobashi, T., Severinghaus, J. P., Barnola, J. M., Kawamura, K., Carter, T., Nakaegawa, T. 2010. Persistent multi-decadal Greenland temperature fluctuation through the last millennium. *Climatic change*, 100(3-4), 733-756.
- Krklec, K., Domínguez-Villar, D., 2014. Quantification of the impact of moisture source regions on the oxygen isotope composition of precipitation over Eagle Cave, central Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 134, 39-54.
- Linge, H., Baker, A., Anderson, C., Lauritzen, S. 2009. Variability in luminescent lamination and initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios in a late Holocene stalagmite from northern Norway. *Quaternary Geochronology* 4, 181-192.
- Longerich, H. P., S. E. Jackson, and D. Gunther 1996, Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11(9), 899–904
- Longerich, H. 2008. Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (LA–ICP–MS): an introduction. En: *Short Course Volume 40 Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*
- Lotze, F. 1945. Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Mesetas. *Geoth. Forsch.* 6, 78-92.
- Mann, M. E., Bradley, R. S., Hughes, M. K. 1998. Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries. *Nature*, 392(6678), 779-787.
- Mapa Geológico Digital continuo de España [en línea]. Sistema de Información Geológica Continua: SIGECO. IGME. Editor: J. Navas [Fecha de consulta: 19/11/2014]. Disponible en: <http://cuarzo.igme.es/sigeco/default.htm>

- Martínez Chacón, M.L., Menéndez Alvarez, J. R., Sánchez de Posada, L. C., Truyols, J. 1985. Aportaciones al conocimiento de la Formación Ricacabiello (Carbonífero de la Zona Cantábrica, N. de España) y su contenido paleontológico. Trabajos de Geología. Univ. de Oviedo, 15, 53-65.
- Moreno, A., Stoll, H., Jimenez-Sanchez, M., Cacho, I., Valero-Garces, B., Ito, E., Edwards, R.L., 2010. A speleothem record of glacial (25–11.6 kyr BP) rapid climatic changes from northern Iberian Peninsula. *Global and Planetary Change* 71, 218–231.
- Moreno, A., Pérez, A., Frigola, J., Nieto-Moreno, V., Rodrigo-Gámiz, M., Martrat, B., Valero-Garcés, B. L. 2012. The Medieval Climate Anomaly in the Iberian Peninsula reconstructed from marine and lake records. *Quaternary Science Reviews*, 43, 16-32.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547–5558.
- Parga Pondal, I.; Vegas, R. y Marcos, A. 1982. Mapa Xeolóxico do Macizo Hespérico , Escala 1: 500.000. Laboratorio Xeoloxico de Laxe (Publicacións da Área de Xeoloxía e Minería do Seminario de Estudos Gallegos).
- Richards, D.A., Dorale, J.A., 2003. Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. *Rev. Mineral. Geochem.* 52, 407–460.
- Richter, D. K., Gotte, T., Niggemann, S., & Wurth, G. 2004. REE³⁺ and Mn²⁺ activated cathodoluminescence in lateglacial and Holocene stalagmites of central Europe: evidence for climatic processes?. *The Holocene*, 14(5), 759-768.
- Roberts, N., Moreno, A., Valero-Garcés, B.L., Corella, J.P., Jones, M., Allcock, S., Woodbridge, J., Morellón, M., Luterbacher, J., 2012. Palaeolimnological evidence for a bipolar climate see-saw in the Mediterranean since AD900. *Global and Planetary Change* 84-85, 23-34.
- Smith, C.L., Baker, A., Fairchild, I.J., Frisia, S., Borsato, A., 2006. Reconstructing hemispheric scale climates from multiple stalagmite records. *International Journal of Climatology* 26, 1417–1424.
- Stoll, H., Muller, W., Prieto, M., 2012. I-STAL, a model for interpretation of Mg/Ca, Sr/Ca and Ba/Ca variations in speleothems and its forward and inverse application on seasonal to millennial scales. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 13.
- Stoll, H. M., Moreno, A., Mendez-Vicente, A., Gonzalez-Lemos, S., Jimenez-Sanchez, M., Dominguez-Cuesta, M. J., Wang, X. 2013. Paleoclimate and growth rates of speleothems in the northwestern Iberian Peninsula over the last two glacial cycles. *Quaternary Research*, 80 (2), 284-290.

- Tan, L., Shen, C., Cai, Y., Lo, L., Cheng, H., An, Z. 2014. Trace-element variations in an annually layered stalagmite as recorders of climatic changes and anthropogenic pollution in Central China. *Quaternary Research* 81, 181-188.
- Tooth, A. F., Fairchild, I. J. 2003. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland, *J. Hydrol.*, 273(1-4), 51-68.
- Treble, P., Shelley, J.M.G., Chappell, J., 2003. Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911-1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters* 216, 141-153.
- Trouet, V., Scourse, J.D., Raible, C.C., 2012. North Atlantic storminess and Atlantic meridional overturning circulation during the last millennium: reconciling contradictory proxy records of NAO variability. *Global and Planetary Change* 84-85, 48-55.
- 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, I.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.
- Zhou, H., Wang, Q., Zhao, J., Zheng, L., Guan, H., Feng, Y., & Greig, A. 2008. Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 270(1), 128-138.