



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

Climate Variability of the Northwest Iberian Peninsula during the last 1500 years, described by speleothems of several caves in the Principado de Asturias.

Variabilidad Climática del Noroeste de la Península Ibérica durante los últimos 1500 años, descrita por espeleotemas de diversas cuevas del Principado de Asturias.

**Doctorando:** Miguel Iglesias González

**Directores:** Jorge Pisonero Castro

Heather Marie Stoll Donath

Departamento de Geología, Área de Petrología y Geoquímica.

Programa de Doctorado de Biogeociencias

Oviedo 2019





Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

PROGRAMA DE DOCTORADO: Biogeociencias

Departamento de Geología

Climate Variability of the Northwest Iberian Peninsula during the last 1500 years, described by speleothems of several caves in the Principado de Asturias.

Variabilidad Climática del Noroeste de la Península Ibérica durante los últimos 1500 años, descrita por espeleotemas de diversas cuevas del Principado de Asturias.

TESIS

DOCTORAL

Miguel Iglesias González

Oviedo, 2019





## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Variabilidad Climática del Noroeste de la Península Ibérica durante los últimos 1500 años, descrita por espeleotemas de diversas cuevas del Principado de Asturias.	Inglés: Climate Variability of the Northwest Iberian Peninsula during the last 1500 years, described by speleothems of several caves in the Principado de Asturias.
2.- Autor	
Nombre: MIGUEL IGLESIAS GONZÁLEZ	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: BIOGEOCIENCIAS	
Órgano responsable: CENTRO INTERNACIONAL DE POSTGRADO	

### RESUMEN (en español)

Como consecuencia del contexto climático actual, cuya variabilidad está dominada por el incremento de las temperaturas a escala global durante los últimos 25 años, la caracterización de los escenarios climáticos futuros supone uno de los mayores retos para la comunidad científica. Para mejorar dichas proyecciones, resulta indispensable conocer qué porcentaje del calentamiento actual se debe a factores antropogénicos, y qué porcentaje se debe a componentes naturales. Para poder caracterizar la variabilidad natural del sistema climático, es necesario conocer con exactitud la evolución climática ocurrida durante aquellos periodos de tiempo en los que la influencia antropogénica era inapreciable. Dado que en el periodo instrumental (últimos 150 años) su influencia ya era importante, el análisis y creación de diferentes reconstrucciones paleoclimáticas de una zona concreta, constituye una de las principales herramientas con las que cuentan los investigadores para caracterizar dicha componente natural. La presente Tesis Doctoral aborda un estudio exhaustivo de la variabilidad climática ocurrida durante los últimos 1500 años, en un entorno geográfico que destaca precisamente por ser uno de los puntos del hemisferio norte más importantes a la hora de caracterizar su clima: la Península Ibérica. Para ello, se han realizado dos reconstrucciones paleoclimáticas mediante la utilización de diversos proxies contenidos en dos espeleotemas pertenecientes a dos cuevas localizadas en el Principado de Asturias (Noroeste de la Península Ibérica): Cueva Fría, localizada en el concejo de Piloña, y Cueva Vallina, localizada en el concejo de Llanes.

La primera reconstrucción paleoclimática se ha realizado utilizando la variabilidad de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$ , el  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  a lo largo de los 129.2mm de crecimiento de la estalagmita Sarla en Cueva Fría. Esta reconstrucción nos ha permitido obtener información de la variabilidad de las precipitaciones en el Principado de Asturias durante los últimos 500 años, así como determinar la mayor o menor ocurrencia de fenómenos extremos de precipitación en el entorno de la cueva durante este periodo. En base a la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  se ha construido un índice de aridez que ha permitido identificar 9 periodos muy húmedos y 7 periodos muy áridos. El evento climático más extremo y duradero en el periodo de estudio es un periodo muy árido ocurrido en el intervalo de tiempo entre el año 1700 A.D. y el 1800 A.D. que parece haberse manifestado además en la totalidad de la Península Ibérica. En base a la variabilidad conjunta del  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{29}\text{Si}$  se ha podido constatar como el periodo de mayor ocurrencia de fenómenos extremos de precipitación se produce en el intervalo de 50 años ocurrido entre 1525 A.D. y 1575 A.D., el de menor ocurrencia durante el periodo muy árido ocurrido entre el año 1700 A.D. y el año 1800 A.D., sin observarse ningún incremento significativo de este tipo de eventos durante el periodo instrumental.

Como consecuencia de la dificultad encontrada a la hora de interpretar los resultados obtenidos de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en la estalagmita, y dado que la principal fuente de la variabilidad isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en las estalagmitas proviene de las aguas de lluvia, se realizó la monitorización exhaustiva de 106 eventos de precipitación durante los años 2015 y 2016, para poder determinar qué tipo de parámetros climáticos son los que condicionan la variabilidad de



este tipo de isótopos en los eventos de precipitación, y así facilitar la interpretación de este mismo proxy en los espeleotemas. Numerosos factores meteorológicos y alguno oceánico han sido analizados con ese fin. Destaca la importancia de la zona de recarga de humedad de las masas de aire, su procedencia, el patrón sinóptico que caracteriza las precipitaciones y el tipo de nube que las genera.

Finalmente, como consecuencia de la cronología imprecisa que se generó a partir de 17 dataciones realizadas por el método U/Th en Guillermina, una estalagmita de 300 mm perteneciente a Cueva Vallina, y dada la presencia de variabilidad estacional en el proxy de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$ , se diseñó una nueva metodología de cálculo de un modelo de edad con resolución anual, mediante la utilización de una herramienta matemática conocida con el nombre de transformada Wavelet continua. Con la ayuda de esta nueva metodología y teniendo en cuenta que el  $\delta^{18}\text{O}$  y la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  nos aportaban información de la temperatura, se ha podido reconstruir su evolución durante los últimos 1500 años en donde se observan periodos puntuales más calidos que el actual en el Óptimo Medieval, y en donde las temperaturas en el máximo de la Pequeña Edad de Hielo y la Época Oscura son equiparables.

### RESUMEN (en Inglés)

As a consequence of the current climate context, whose variability is dominated by the global temperature increase during the last 25 years, characterization and forecasting of future climate scenarios is one of the most important challenges for scientific community. To improve these projections, it is essential to know what percentage of current warming is due to anthropogenic factors, and what percentage is due to natural components. In order to characterize natural variability of climate system, it is necessary to know which climatic evolution occurred during those periods where anthropogenic influence was negligible. As during instrumental period (last 150 years) anthropogenic influence was very important, analysis and development of different paleoclimate reconstructions of a specific area, is one of the main tools researchers have today to characterize this natural component. This dissertation deals with an exhaustive study of the climatic variability during the last 1500 years, in a geographical environment which is one of the most important locations in the Northern Hemisphere when characterize and identify its climate variability is needed: Iberian Peninsula. To characterize it, two paleoclimate reconstructions have been carried out using different proxies contained in two speleothems from two caves located in Principado de Asturias (Northwest of the Iberian Peninsula): Cueva Fría (Cold Cave), located in Piloña, and Cueva Vallina (Vallina Cave), located in Llanes.

First paleoclimatic reconstruction has been performed using  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  concentration variability along the 129.2mm Sarla stalagmite of Cueva Fría. This reconstruction has allowed us to obtain information about precipitation variability in Principality of Asturias during the last 500 years, as well as determine the greater or lesser occurrence of extreme precipitation events close to the cave during this period. Taking into account  $^{88}\text{Sr}$  concentration, a pluviometry index has been built, with which 9 very humid periods and 7 very arid periods have been identified. The most extreme and long-lasting climatic event identified in the period studied is a huge drought occurring between 1700 A.D. and 1800 A.D., which also has been identified in the whole of the Iberian Peninsula in other paleoclimate reconstruction, and without any evidence of an increment during instrumental period.

Taking into account difficulties detected when  $\delta^{18}\text{O}$  variability in stalagmite was analyzed and characterized, together with the fact that the main source of  $\delta^{18}\text{O}$  variability in stalagmites comes from rainwater, an exhaustive monitoring of 106 precipitation events during 2015 and 2016 was carried out in order to determine what kind of climatic parameters condition  $\delta^{18}\text{O}$  variability in precipitation events, so the interpretation of  $\delta^{18}\text{O}$  proxy in speleothems would be easier. Several meteorological and some oceanic factors have been analyzed for this purpose. Moisture uptake regions of airmasses, source of this airmasses, synoptic patterns and type of clouds producing precipitations must be highlighted as important factors.

Finally, As a consequence of the imprecise chronology generated with 17 U/Th datings along Guillermina, a 300 mm speleothem from Vallina Cave, and using seasonal variability of  $^{88}\text{Sr}$  concentration proxy, a new methodology to calculate an age model and its chronology with



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

annual resolution was designed in this dissertation, using a mathematical tool known as the Continuous Wavelet Transform. Taking into account this new methodology, together with  $^{88}\text{Sr}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variability which is related with temperature, its variability during the last 1500 years has been possible to reconstruct, with special attention to specific periods warmer than recent global warming during Medieval Warm Period, and comparable cold temperatures during the coldest period of the Little Ice Age and Dark Ages.

**SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO**  
EN \_\_\_\_\_





A mis padres Carmen y Miguel,  
y a mi hermana Clara.



# Agradecimientos

*Corría una tarde calurosa de primeros de Septiembre, ideal para disfrutar de una buena ruta de montaña en la Cordillera Cantábrica asturiana. El día había sido espléndido, con unos colores tanto de cielo como de vegetación, que ya presagiaban la llegada de la estación de la caída de las hojas, la elaboración de la sidra y el amagüestu de les castañes. Tras haber ascendido el Tiatorodos y el Maciédome en pleno Parque Natural de Redes, llegaba cansado pero satisfecho a Pendones, el primer núcleo de civilización después de un día totalmente desconectado de la tecnología. Tras los primeros pasos en el pueblo, comenzó a llegar el aluvión tecnológico al teléfono, que nos suele atosigar a todos después de varias horas de desconexión. Nada destacable como casi siempre. Pero de repente, algo inusual: 3 sms. Al abrirlos, observo con nerviosismo que se trata del aviso de tres llamadas perdidas de la misma fuente. Una fuente que podría ser la condicionante de mi futuro los siguientes 5 años de mi vida. Tengo que llamar, no puedo esperar. Nervios. De repente la cobertura telefónica con la que contaba, desaparece. Cosas de la España rural. Vuelvo sobre mis pasos rápido, como si no llevara sobre mis piernas más de 22 km y 1400 m de desnivel positivo. Ya vuelve por fin. Una llamada, una confirmación. Así comenzó una aventura de 5 años por los intrincados recovecos de la ciencia, que ha dado como colofón la tesis doctoral que se presenta a continuación.*

\*\*\*

La verdad es que para estas cosas suelo ser bastante despistado, por lo que ya desde un principio quiero pedir disculpas a aquellas personas que probablemente se me olvide citar aquí, y sin cuya inestimable ayuda habría sido imposible poder finalizar estos cinco años de trabajo de forma tan satisfactoria, gracias. Por supuesto quiero comenzar agradeciendo especialmente todo su trabajo, su inestimable ayuda, su paciencia y su buen hacer durante estos 5 años a mis directores Heather y Jorge. Sin toda su labor habría sido imposible llegar a donde he llegado. ¡Muchísimas Gracias! Gracias también a todo el grupo de investigación en el que desarrollé mi trabajo durante todo este tiempo. Ana y Lore, las jefas del laboratorio. Gracias a ellas supe cómo debe funcionar un buen laboratorio, y me di cuenta de lo importante que es tener un laboratorio limpio y ordenado. A pesar de que en algunas ocasiones se me iba

un poco de las manos, dejando escenas dignas de “Heisemberg” en Breaking Bad, durante alguna de las tardes tórridas de calor húmedo que nos tocó trabajar intensamente en los laboratorios en Oviedo...¿Verdad Lore?. Que decir de Ana y esos momentos de risa contagiosa totalmente aleatorios, generalmente asociados a algún meme que con mano experta lograba entresacar de cualquier foto con las que todos contamos en las redes sociales. Que habría sido de mi durante la fase final de la tesis doctoral si no hubieran existido. Gracias a Ana también conseguí quitarme el miedo escénico a trabajar con los aparatos con los que hemos pasado muchas horas de estos últimos 5 años. Ese vértigo a poder fastidiar algo en aparatos que cuestan más de lo que yo ganaré en media vida fue muy duro al principio, pero poco a poco fue desapareciendo gracias a su trabajo.

Gracias también a Saúl, a punto de acabar su tesis doctoral cuando yo comencé a trabajar en el grupo. Gracias a sus consejos, pude abordar de la mejor manera posible los diferentes problemas que fueron surgiendo a lo largo de la tesis, y pude entrar por primera vez en una cueva no turística sin riesgo de que el 112 tuviera que ir a sacarme de allí, por no hablar de los interesantes debates en el café sobre fútbol al que siempre aportabas una visión de portero veterano diferente. No quiero pasar sin agradecer también a él y a Laura la jornada tan especial que tuvimos hace ya 5 años en la Collada de Arnicio todo el grupo en su cabaña, no se me olvidará jamás.

No quiero olvidarme tampoco de Luzma y su ardua lucha constante con sus plantas, tanto en Oviedo como en Zürich, nunca he conocido a nadie que luchara tanto por sacar adelante a una planta carnívora o esas papas que plantaste en esa maceta tan enorme en el ETH. Es broma, siempre daba gusto llegar a trabajar y escuchar ese acento colombiano dándome consejos de que hacer y como en los cinco años que me esperaban, y más en Suiza que con tanto vocablo suizo-alemán rodeándonos aquello llegaba a ser casi insostenible en los Friday Beer.

Pepín, la última de las incorporaciones, pero no por ello menos importante ni mucho menos. Compañero de andadura tanto en Oviedo como especialmente en Suiza. Que habría sido de mí en las estancias en Zürich si no hubiera sido por las rutas estratosféricas por los Alpes Suizos profundos que hicimos cada fin de semana, o por Acebedo y su base de operaciones. Las tesis no solo son trabajo de laboratorio, trabajo de campo, escritura, papers...Las experiencias son muy importantes, y si son en Airolo, bajando San Gotardo por la carretera de adoquines antigua y con 20 cm de nieve polvo recién caída mucho mejor, ¿no Pepe?.

Quintelaaaaaaaa!!!! Ya solo escribiendo estos agradecimientos sonrío recordando el primer día que te pedí el correo para enviarte alguna historia relacionada con la tesis jajajajajaja. Celia, como no agradecerte esa lucha diaria codo con codo durante 4 años por sacar adelante la tesis. Esas bajadas al vicerrectorado de investigación a lidiar con el peso de la burocracia donde siempre me tenías que serenar, esas jornadas de caligrafía exhaustiva en folios en blanco (ella me entiende), las estancias en Zurich que siempre suplían las expectativas de escritura que teníamos prefijadas ¿Verdad Celia?, ese momento en el ETH donde de repente decidiste que había que probar la experiencia del vuelo acrobático sin motor para sorpresa mía, o esos viajes esporádicos en plena faena a mundos paralelos para intentar capturar un 100...Imaginaros lo que dan de sí 4 años de compañeros. Ya solo le queda un año más y estará como yo estoy ahora escribiendo los agradecimientos, ¡ánimo! Gracias Celia, por todo.

Infinitas gracias a todo el comando Ernesto. Los cafés y las comidas de “tuper” los dos primeros años de tesis no habrían sido lo mismo. Bea, Carlos, Dani, Enma, Fede, Fulvio, Indira, Irene, Isa, Jesus, Gito, Joanna, Rosita, Ana, David, Iker, Manu, Marco, Patri, Pedro, Pei, Chavha...Me dejaré a gente en el tintero seguramente, pero no por ello han sido menos importantes para mí. Gracias a todos por estar ahí en las trincheras, siempre a pie de cañón. Rutas, por la montaña y por los bares de Oviedo, libretas varias (ellos me entienden), cuevas, termómetros en Picos, experiencias y peripecias del doctorando...¡Gracias!

Pablo, el hombre que susurraba a los argayos, mi primer colaborador científico, el amigo que me dio a conocer la geomorfología por primera vez, y que me enseñó que la meteorología también puede ser importante en la geología. Gran compañero de trabajo y amigo, para que luego digan que las amistades solo se pueden hacer en la niñez. No puedo estar más en desacuerdo. Pocos montes y valles nos quedan ya por andar en la Cordillera Cantábrica, y pocos cuevachos nos quedan por otear. Bueno si, nos queda el de Valverde con subida al Bodón, acuérdate. Y si pueden ser en las fiestas de Valverde mucho mejor, tu ya me entiendes. Que se preparen los suizos, que entre Pepe, Pablo y un servidor no va a haber marmota alpina que no se entere de nuestra presencia.

Qué decir del IPE en territorio maño. Gracias a Ana Moreno por su inestimable ayuda a lo largo de toda la tesis y por compartir su sabiduría con todo el grupo en todo momento. Poca gente en España puede saber más sobre paleoclimatología en estos momentos, por no decir nadie. Quiero recordar también a Carlos Sancho que en paz descanse. Nunca olvidaré la conversación que tuvimos en petit comité tu y yo en

la salida de campo a la Cueva de Sesó en una jornada de campo preciosa que tuvimos en el pre-pirineo oscense. De estas personas que interaccionan poco contigo por una razón o por otra, pero que te marcan para siempre. Descansa en paz Carlos. Carlitos, ese chico fabuloso alicantino pero medio maño ya, que se ha hecho un Marco Polo recientemente y que es un Doctor en paleoclimatología como la copa de un pino, no te puedes ni imaginar lo que pude aprender de los años que dedicaste a esto de las cuevas y el clima, de verdad, gracias por todo. Y que os voy a contar de Miguelín, mi tocayo. El terror de las cuevas, yo creo que en España hay pocas ya que queden sin haber sido muestreadas por este tío, y si tienen hielo y están a temperaturas negativas mejor. Crak a todos os niveles, y el tío con el que querrías irte al fin del mundo, porque sabes que va a estar ahí siempre.

Gracias al sector del grupo de la Universidad de Barcelona. Empezando por Isa a la que debo casi todo lo que conozco de registros paleo de origen oceánico, y acabando por Mercé, Albert, Jose...Esos workshops en Barcelona y esos congresos en Viena con vosotros no los olvidaré jamás y lo sabéis. Quiero pararme un poco más con Judit. La verdad es que no sé qué habría pasado conmigo en Minneapolis si no llega a ser por ella. Como decía Carlos y me enseñó ella, y refutamos todos los que fuimos a Minneapolis: “La vida es lo que hay entre las muestras de Uranio”. Cuanto trabajé ese mes y medio, pero que bien nos lo pasamos gracias especialmente a ti Judit. Esos paseos en bici por las mañanas cerca de los 0°C, la mejor tarta de zanahoria de la historia de la humanidad, esas Guinness al final de las arduas jornadas de químicas en el laboratorio en el bareto rollo ruta 66 que había pasadas las vías del tren, esas reuniones de doctorandos anónimos (“Hola soy Miguel y soy doctorando”) que nos marcábamos cuando el trabajo ahogaba junto con Carlitos. Hay tantas cosas que contar que no acabaría nunca, pero se pueden resumir en un ¡gracias! gigante.

Tengo que acordarme también de GELP, que a pesar de estar presentes solo al final, lo estuvieron en la parte más ardua para mí como es la escritura de la tesis. Quiero empezar por Jonatan, que el pobre está igual que yo. Aunque creas que no, el tener a alguien que está trabajando tanto o más que uno mismo en los momentos más duros ayuda que no veas, y si encima lo condimentas con esos lanzamientos de quarterback presionado aleatorios para desestresar, es impagable. Gracias también a Cris y sus troleos. Sin ti no habría odiado tanto como odio a Leticia Sabater y a los videos interminables de Trump o de gatitos, pero gracias sobre todo por tus controles de calidad infalibles, donde no hay o 0 que se te escape. Y acabando por Luis y sus LEL inconfundibles, los Oh Mama de las tardes y el exhaustivo timeline con todas las

fiestas de prao de Asturias. No existe manera en este mundo de poder cuantificar el valor de estas cosas cuando estás hasta el cuello de trabajo.

My first experience with an international investigation group was in Minneapolis. It was my first time in USA, and I must say that it was one of the best experience I have had in my PhD. Thank Larry Edwards and Hai Cheng so much for allow me to work in your laboratorios in the University of Minnesota. Thanks to Mathieu, Julia and Akemi for your attention during the month and a half I spent with you and for the beers we had in the Library it was great to work with all of you and I wish you the best in the future!.

This work in Minneapolis have been more special for me because of Phyllis and Laurie. Phyllis, I can't find enough words to acknowledge you for making me the life easier in MN. I will never forget squirrels and turkeys in your garden and big storms we could see during my first week there. Thanks a lot also for that travel to the north of Minnesota, close to Duluth to have a look to the lakes there or the roadtrip to Wisconsin, that was so special.

Y ya para acabar no puedo olvidarme tampoco de la tropa sexy team. Que sería de mi sin esos partidos grand slam de paddle a últimas horas de la tarde, o esas arduas tardes de champions donde no quedaba títere con cabeza. Fanhulk, La semilla que encima se nos casa, Potrollo, Wiskas, Los Gemeliers, Jorgen...Gracias por aguantarme,sobre todo cuando hay mar o barcos de por medio, que ya soy pesado de por sí, imaginaros cuando ando estresado por el trabajo o escribiendo una tesis...

\*\*\*

*“Voy decivos una cosina...”*

*“Voy a contaros una cosa...”*

*“I'm going to tell you something...”*





# Índice

## Resumen

## Abstract

## 1.Introducción.

1.1 Motivación.....	1
1.2 Planteamiento de la tesis .....	7
1.3 Estructura de la tesis .....	10
1.4 La variabilidad climática y el cambio climático actual .....	12
1.4.1 Contexto climático actual y escenarios futuros.....	12
1.4.2 La paleoclimatología. Fuentes de información, ventajas e inconvenientes ...	21
1.4.3 El Holoceno. Variabilidad climática interglaciar en la península ibérica .....	26
1.5 Los espeleotemas como registros paleoclimáticos .....	38
1.5.1 Ventajas e inconvenientes.....	38
1.5.2 La geoquímica de los espeleotemas .....	47
1.5.2.1 Elementos traza.....	47
1.5.2.2 Isótopos estables.....	51
I. el $d^{13}C$ .....	53
II. el $d^{18}O$ .....	55
1.5.3 Los registros de espeleotemas en la Península Iberica .....	61

## 2.Zona de estudio.

2.1 Localización y marco general .....	69
2.2 Características climáticas.....	72
2.2.1 Temperaturas.....	72
2.2.2 Precipitaciones .....	74
2.2.3 Clasificación de Köppen-Geiger .....	77
2.3 Vegetación y suelos.....	80
2.4 Descripción geológica general.....	89
2.5 Las cuevas y su entorno .....	93
2.5.1 Cueva Fría.....	93

2.5.2 Cueva Vallina .....	99
---------------------------	----

### **3. Metodología.**

<b>3.1 Trabajo de Campo</b> .....	109
3.1.1 Reconocimiento y caracterización de la zona de estudio .....	109
3.1.2 Muestreo y monitorización de eventos de precipitación.....	111
3.1.3 Muestreo y monitorización de cuevas .....	119
<b>3.2 Trabajo de laboratorio</b> .....	121
3.2.1 Toma de muestras en los espeleotemas .....	121
3.2.2 Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) .....	125
3.2.3 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS-QQQ).....	127
3.2.4 Espectrometría de masas con ablación láser y plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS).....	128
3.2.5 Espectrometría de masas de relaciones isotópicas en gases (GP-IRMS, GB-IRMS).....	131
3.2.6 Espectrometría de absorción CDRS.....	133
3.2.7 Dataciones de U/Th mediante espectrometría de masas multi-colector con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS-MC) .....	135
3.2.8 Dataciones de <sup>14</sup> C mediante el sistema experimental EA-IRMS-AMS.....	140
<b>3.3 Tratamiento de datos</b> .....	143
3.3.1 Análisis por componentes principales (PCA) y de correlación .....	143
3.3.2 Análisis wavelet .....	145
3.3.3 Modelos de edad. Behrom .....	148

### **4. Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el noroeste de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de cueva fría.**

4.1 Introducción .....	155
4.2 Zona de estudio .....	156
4.3 Metodología.....	157

<b>4.4 Resultados y discusiones</b> .....	158
4.4.1 La estalagmita Sarla y su cronología.....	158
4.4.2 Los detríticos y la variabilidad de los elementos traza.....	164
4.4.3 Caracterización de la periodicidad geoquímica en Sarla.....	180
4.4.4 Control climático de la variabilidad geoquímica. Del periodo instrumental a los últimos 500 años.....	184
4.4.5 Reconstrucción de los eventos extremos de precipitación durante los últimos 500 años.....	201

## **5. Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica.**

<b>5.1 Introducción</b> .....	211
<b>5.2 Zona de estudio</b> .....	212
<b>5.3 Metodología</b> .....	213
<b>5.4 Resultados y discusiones</b> .....	215
5.4.1 Variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ y del $\delta\text{D}_p$ en función de la temperatura y la cantidad de precipitación .....	215
5.4.2 Caracterización e influencia de la procedencia de las masas de aire en la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ .....	227
5.4.3 Caracterización e influencia de los patrones sinópticos en la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ .....	242
5.4.4 Caracterización e influencia de las zonas de captación de humedad en la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ .....	256
5.4.5 Caracterización e influencia del tipo de nubosidad y el perfil vertical de la atmósfera en la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ .....	269

## **6. Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.**

<b>6.1</b>	<b>Introducción</b> .....	285
<b>6.2</b>	<b>Zona de estudio</b> .....	286
<b>6.3</b>	<b>Medotología</b> .....	287
<b>6.4</b>	<b>Resultados y discusiones</b> .....	288
6.4.1	La estalagmita Guillermina y su cronología inicial.....	288
6.4.2	La incógnita del <sup>88</sup> Sr y el planteamiento del nuevo método cronológico espectral wavelet .....	293
6.4.3	Caracterización de la variabilidad de los elementos traza en Guillermina.....	307
6.4.4	La variabilidad climática del periodo instrumental en Guillermina.....	314
6.4.5	Caracterización de la variabilidad climática de los últimos 1500 años .....	320
<b>7.</b>	<b>Epílogo.</b>	
7.1	Conclusiones.....	335
7.2	Perspectivas futuras .....	350
	<b>Referencias</b> .....	353

## Resumen

Como consecuencia del contexto climático actual, cuya variabilidad está dominada por el incremento de las temperaturas a escala global durante los últimos 25 años, la caracterización y previsión de los escenarios climáticos futuros supone uno de los mayores retos para la comunidad científica. El incremento constante de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero hasta alcanzar concentraciones atmosféricas características de hace millones de años, junto con otro tipo de intervenciones como por ejemplo la deforestación, o la influencia directa e indirecta en el ciclo del agua o del carbono, generan perturbaciones en las diferentes componentes del sistema climático muy difíciles de cuantificar y de caracterizar. Para poder discernir hasta qué punto la variabilidad climática actual está relacionada con dicha influencia antropogénica, resulta imprescindible conocer con precisión su componente natural para extraerla de la variabilidad total observada durante los últimos 50 años. De esta manera, una vez aislada la componente antropogénica, y dados los escenarios de emisiones que se barajan para el futuro, se obtendrán unas proyecciones climáticas mucho más precisas y cercanas a la realidad. Para poder identificar y caracterizar la variabilidad natural del sistema climático, es necesario conocer con exactitud la evolución climática ocurrida durante aquellos periodos de tiempo en los que la influencia antropogénica era inapreciable. Dado que en el periodo instrumental (últimos 150 años) su influencia ya era importante, el análisis y creación de diferentes reconstrucciones paleoclimáticas de una zona concreta, constituye una de las principales herramientas con las que cuentan los investigadores en la actualidad, para caracterizar dicha componente natural.

La presente Tesis Doctoral aborda un estudio exhaustivo de la variabilidad climática ocurrida durante los últimos 1500 años, en un entorno geográfico que destaca precisamente por ser uno de los puntos del hemisferio norte más importantes a la hora de caracterizar su clima: la Península Ibérica. Para esta caracterización, se han realizado dos reconstrucciones paleoclimáticas mediante la utilización de diversos *proxies* contenidos en dos espeleotemas pertenecientes a sendas cuevas localizadas en el Principado de Asturias (Noroeste de la Península Ibérica): Cueva Fría y Cueva Vallina. Cueva Fría se trata de una cueva localizada en el interior de la cara norte de la Cordillera Cantábrica a 22 km en línea recta de la costa del Mar Cantábrico. Con un desarrollo de 360 m y la presencia de un río activo al final de la misma, la cavidad permanece con una concentración de CO<sub>2</sub> prácticamente constante a lo largo del año

y con valores cercanos a las concentraciones atmosféricas (500-600 ppm). Enclavada a los pies del Pico Vizcares de 1421 msnm, la cueva se encuentra localizada en una zona con nula influencia antropogénica en la superficie, y con una climatología caracterizada por no presentar estación seca en el periodo estival (clima Cfb), con precipitaciones anuales entorno a los 1200-1400 mm; y por contar con una temperatura media anual interior aproximada de 12°C. Otro de los aspectos característicos de esta cavidad son los fenómenos de inundación que tienen lugar cuando se supera un umbral determinado de precipitaciones, generalmente de carácter torrencial. Estas inundaciones parecen condicionar no solo la geomorfología de su interior, sino también la variabilidad geoquímica del endokarst sobre el que se asienta la cueva, factor que ha sido clave a la hora de interpretar los *proxies* contenidos en el espeleotema recogido en su interior. Sarla es una estalagmita de 129.2 mm de longitud y forma ligeramente cónica, que permanecía con un crecimiento activo en el momento de su recolección en el año 2012. Sin presencia de parones identificables en su crecimiento, ni visibles ni mediante la elaboración de su cronología con 8 dataciones por el método U/Th, la estalagmita nos ha permitido obtener información sobre el periodo de tiempo que va desde el año 1500 A.D. hasta el momento de su recolección.

El análisis de esta estalagmita nos ha permitido realizar una caracterización del régimen pluviométrico (húmedo, muy húmedo, árido, muy árido) ocurrido en el entorno de la cueva durante ese periodo. Para ello en primer lugar se ha tenido que identificar los patrones y procesos que condicionan la evolución de los diferentes *proxies* presentes (elementos traza e isótopos estables). Este procedimiento se ha desarrollado en el periodo instrumental (últimos 150 años) comparando los datos obtenidos mediante diferentes análisis geoquímicos, con los datos meteorológicos instrumentales obtenidos en el entorno de la cavidad. La identificación de estos procesos, nos ha permitido establecer que técnicas de análisis geoquímico son las más adecuadas para caracterizar cada uno de ellos. Si la información paleoclimática que se quiere extraer está relacionada con elementos traza de origen detrítico, la mejor técnica analítica que se puede usar es la ablación laser (LA-ICP-MS). Si por el contrario lo que se quiere analizar es la variabilidad de elementos traza cuyo comportamiento nada tiene que ver con los detríticos, la técnica ICP-MS-QQQ es la más adecuada. Una vez completada la identificación, gracias al análisis de los elementos traza del espeleotema con la técnica LA-ICP-MS, con especial atención al estroncio ( $^{88}\text{Sr}$ ), el ytrio ( $^{89}\text{Y}$ ), y a aquellos elementos más relacionados con detríticos, como son el aluminio ( $^{27}\text{Al}$ ) y el silicio ( $^{29}\text{Si}$ ); se ha podido realizar la reconstrucción del régimen pluviométrico de los

512 años contenidos en el registro paleoclimático. Esta reconstrucción ha dado como resultado la identificación de varios periodos áridos, húmedos, muy áridos o muy húmedos, algunos de los cuales coinciden con periodos similares en otros puntos de la geografía peninsular, destacando la gran sequía del siglo XVIII de casi 80 años de duración que tuvo lugar en prácticamente toda la Península Ibérica. También se ha podido observar como la variabilidad climática ocurrida durante el periodo instrumental, nada tiene que ver con la variabilidad existente en el resto de la reconstrucción, siendo mucho más extrema en los primeros 350 años del registro. Además, gracias al análisis de alta resolución de la variabilidad de los elementos traza más directamente relacionados con los detríticos ( $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ ), y su posterior comparación con el registro pluviométrico diario de los últimos 62 años de la serie climatológica de la estación de Amieva próxima a la zona de estudio, se ha podido establecer una reconstrucción de eventos extremos de precipitación durante los últimos 512 años, pudiendo caracterizar las condiciones meteorológicas que generan estos fenómenos en la cueva así como su evolución a lo largo de todo el registro paleoclimático. De esta reconstrucción merece la pena destacar el evento de 1856 que ha sido el evento más destacado registrado por la reconstrucción, y que no solo afectó a la zona de estudio, sino prácticamente a toda la Península Ibérica. Esta reconstrucción, nos ha permitido comparar el periodo de ocurrencia de este tipo de fenómenos entre la fase de calentamiento global de los últimos 50 años y lo acontecido en el resto del registro paleoclimático. Comparativa que resulta clave a la hora de caracterizar la evolución futura de este tipo de fenomenología climática extrema, en los diferentes escenarios climáticos de la Península Ibérica propuestos por las proyecciones climáticas futuras.

Además de los elementos traza, los isótopos estables de carbono y el oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ ), son otra de las fuentes de información climática con las que cuentan las estalagmitas. En el caso del  $\delta^{13}\text{C}$  se ha podido verificar como indicador de la mayor o menor productividad vegetal existente en la superficie de Cueva Fría, con un claro decrecimiento de la misma en periodos fríos y secos, y un aumento considerable en los periodos cálidos y húmedos, lo que ha complementado la información aportada por los elementos traza. Sin embargo, en el caso de del  $\delta^{18}\text{O}$ , no se ha observado ningún tipo de correlación con variables de tipo atmosférico como la temperatura o el régimen pluviométrico. Ante estos resultados, y dado que la principal fuente de la variabilidad isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en las estalagmitas proviene de las aguas de lluvia, se realizó la monitorización exhaustiva de 106 eventos de precipitación durante los años 2015 y

2016, para poder determinar qué tipo de parámetros climáticos son los que condicionan la variabilidad de este tipo de isótopos en los eventos de precipitación, y así facilitar la interpretación de este mismo *proxy* en los espeleotemas. Numerosos factores meteorológicos y alguno oceánico han sido analizados con ese fin: temperatura en el evento de precipitación y temperatura diaria, cantidad de lluvia precipitada en el evento y en la jornada completa, caracterización de la relación  $^{18}\text{O} - \text{D}$  junto con el exceso de deuterio, identificación de la procedencia de las masas de aire (HYSPLIT) que dieron lugar a las precipitaciones 120 h y 24 h antes de que se produjeran las lluvias en tres niveles atmosféricos de referencia (850 hPa, 700 hPa y 500 hPa), identificación de las zonas de recarga de humedad de las masas de aire que dieron lugar a las precipitaciones en tres niveles atmosféricos de referencia (850 hPa, 700 hPa, 500 hPa), caracterización de la temperatura superficial oceánica y terrestre de las zonas de recarga de cada uno de los eventos de precipitación analizados y en los tres niveles ya comentados anteriormente, caracterización de la situación sinóptica que generó cada uno de los eventos de precipitación analizados según una clasificación sinóptica creada específicamente para la zona de estudio (Noroeste de la Península Ibérica), e identificación del tipo de nubes generadoras de cada evento de precipitación muestreado, con una estimación aproximada de la mayor o menor evaporación que sufrió la lluvia antes de ser muestreada, creada mediante la interpretación de los sondeos verticales atmosféricos proporcionados por un modelo numérico meteorológico hidrostático (HIRLAM).

Tras este análisis se ha podido ver como efectivamente la variabilidad isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  no depende de la temperatura ni de la cantidad de precipitación de manera directa, como ocurre en otros puntos del planeta (zonas polares y zonas tropicales espacialmente), sino que existen un buen número de factores que parecen condicionar parcialmente su evolución a lo largo de los diferentes eventos monitorizados. Principalmente destacan tres factores, el patrón sinóptico que caracteriza al evento de precipitación, la zona en la que se produce la recarga de humedad de la masa de aire que genera esa precipitación, y el tipo de nube que produce la precipitación en el punto en el que se realiza el muestreo. Los valores más positivos se generan en situaciones en las que la recarga de humedad se realiza en puntos del atlántico central, lejos de la localización del muestreo, con patrones sinópticos de tipo anticiclónico subtropical (AR). Los valores más negativos, se dan para situaciones de origen ciclónico en el entorno de la península, aislados de la corriente en chorro extratropical, y cuya recarga de humedad se produce en el entorno de la Península Ibérica (CL). Esta



caracterización sinóptica coincide lógicamente con la climatología del origen de las masas de aire que afectan a la zona de estudio, y que proceden en su mayor parte del oeste-noroeste de la franja latitudinal en la que se encuentra la Península Ibérica (más de un 75% del total). Respecto a la zonificación de la recarga de humedad de las masas de aire que dan lugar a las precipitaciones en la zona de estudio, se ha podido constatar como la mayor parte de ella se produce en las cercanías de la Península Ibérica, reduciéndose su densidad conforme nos alejamos en dirección oeste. Dentro del entorno peninsular, se han identificado tres zonas diferentes de recarga bien marcadas: la primera es en la zona costera atlántica gallega, caracterizada por masas de aire cuyas precipitaciones se caracterizaron por presentar valores isotópicos del  $\delta^{18}\text{O}$  bajos. La segunda zona es en la zona costera occidental asturiana, con unas características isotópicas similares en las precipitaciones. Y finalmente la última de las zonas de recarga se da en la Cordillera Cantábrica y la zona mesetaria, cuyas masas de aire que se recargaron de humedad se caracterizaron por proporcionar precipitaciones con una carga isotópica con tendencia a valores positivos. En base a estos resultados obtenidos, y teniendo en cuenta que la mayor parte de los eventos de recarga de humedad cuya señal era menos negativa se dieron con condiciones en las que se produjeron fenómenos convectivos, se decidió analizar el tipo de nube generadora de la precipitación de cada evento, y estimar mediante la utilización de sondeos verticales del modelo HIRLAM corregidos con observaciones de radiosondeos del aeropuerto de Santander, la mayor o menor evaporación sufrida por las precipitaciones antes de ser recolectadas. Los resultados obtenidos sugieren que la mayor evaporación sufrida por las gotas se produce en eventos en los que aparecen fenómenos convectivos, junto con eventos en los que se producen precipitaciones débiles de gota muy fina producidas por nubes de tipo medio bajo.

Tras este análisis de la variabilidad isotópica observada en los eventos de precipitación de la zona de estudio, la interpretación de la variabilidad observada en los diferentes registros paleoclimáticos obtenidos en espeleotemas de la zona resulta mucho más preciso, siendo más fácil asociar cambios en la variabilidad isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  de los espeleotemas, con cambios en la circulación atmosférica predominante en la península y en las zonas de recarga de humedad, así como en el tipo de nube predominante en las precipitaciones. La segunda de las reconstrucciones desarrolladas en esta Tesis Doctoral se obtiene de un espeleotema recolectado de Cueva Vallina. Localizada en la rasa costera de Llanes, al norte de la Sierra del Cuera con el Pico Turbina como máxima altitud (1317 msnm), Cueva Vallina es una cavidad localizada

a escasos 2 km de la costa oriental del Principado de Asturias. Con más de 2 km de desarrollo dividido en dos niveles bien diferenciados, la entrada de la cavidad se encuentra a escasos 80 msnm. En el nivel inferior, la cueva presenta un cauce estacional que puede llegar incluso a alcanzar profundidades de más de 1 m en periodos en los que el régimen pluviométrico del exterior es húmedo o muy húmedo. No obstante, la respuesta de la cavidad ante este tipo de eventos nada tiene que ver con Cueva Fría. En cuanto a las precipitaciones anuales, suelen rondar los 800-1000 mm con una temperatura media en el interior de unos 14°C. La concentración de CO<sub>2</sub> en el interior de la cueva presenta una variabilidad estacional que oscila entre concentraciones típicamente atmosféricas (~ 500ppm) y concentraciones superiores a los 3000 ppm en el piso inferior. Esta ventilación estacional parece ser uno de los principales factores condicionantes de la variabilidad geoquímica observada en los *proxies* contenidos en el espeleotema analizado en esta cavidad. Guillermina es una estalagmita de 300 mm de longitud que cubre un periodo de tiempo aproximado de 1500 años. En su parte más antigua presenta un hiato que comprende desde el año -3000 A.D. y el 350 A.D., y en la cronología se han observado varias regiones en las que se han obtenido dataciones más jóvenes de lo que cabría esperar dada su posición en el desarrollo del crecimiento del espeleotema (“*reversals*”).

Como consecuencia de la cronología imprecisa que se generó a partir de 17 dataciones realizadas por el método U/Th, y dada la presencia de variabilidad estacional en el *proxy* de la concentración de <sup>88</sup>Sr, se diseñó una nueva metodología de cálculo de un modelo de edad con resolución anual, mediante la utilización de una herramienta matemática conocida con el nombre de transformada Wavelet continua. Esta herramienta matemática, similar a los análisis de Fourier, genera un mapa de frecuencias en dos dimensiones, en donde se detalla no solo las diferentes periodicidades que pueden existir en una determinada serie de datos (en este caso los de concentración de <sup>88</sup>Sr) sino su posición a lo largo de la serie. Con esta herramienta se pudo analizar la variabilidad estacional del espeleotema en toda su extensión (prácticamente 300 mm), y elaborar una cronología en base a la tasa de crecimiento anual calculada por este método. Esta nueva metodología, es totalmente implementable en cualquier tipo de registro paleoclimático en el que se produzca una variabilidad estacional matemáticamente significativa. Para confirmar el funcionamiento de este nuevo método cronológico, se realizó un análisis para la detección del “*Bomb Spike*”, fenómeno de incremento de la fracción moderna del <sup>14</sup>C como consecuencia de los ensayos nucleares en la superficie terrestre ocurridos durante los años 1955 A.D.-1956

A.D. en adelante. Este análisis consistió en la realización de más de 19 análisis por el método de  $^{14}\text{C}$  durante el periodo instrumental, detectándose fácilmente su posición. Aplicando la cronología realizado con la nueva metodología de cálculo, la posición del evento se encajó perfectamente entorno al año 1960 A.D. Un resultado que teniendo en cuenta el tiempo de demora entre la generación de la señal atmosférica y su transmisión al subsuelo, encaja perfectamente en lo esperado. Una vez confirmada su efectividad, se realiza la cronología de todo el espeleotema y se observa en el periodo instrumental como la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  parece estar condicionada por la temperatura y la tasa de crecimiento, de tal manera que en los periodos cálidos se produce un incremento de la concentración de este elemento traza, y un aumento de la tasa de crecimiento del espeleotema. Este comportamiento nos permite elaborar una reconstrucción de las fases cálidas de los últimos 1500 años, pudiéndose identificar tanto el periodo óptimo medieval como el calentamiento global reciente junto con la pequeña edad de hielo y la época oscura usando este *proxy* en conjunción con el  $\delta^{18}\text{O}$ , que parece estar más influenciado por la temperatura en este espeleotema dado que Cueva Vallina se encuentra en una zona próxima al nivel del mar, mucho más cálida que la zona de Cueva Fría. Según estos resultados, el óptimo medieval ha sido puntualmente más cálido que el reciente calentamiento global producido durante los últimos 50 años, aparte de tener una duración muy superior de cerca de 200 años, divididos en dos intervalos de unos 125 y 70 años respectivamente. Los periodos fríos por el contrario están mejor representados por el *proxy* del  $\delta^{18}\text{O}$ , siendo más fría y duradera la Pequeña Edad de Hielo que la época oscura, por lo menos en su fase inicial que es la que es recogida por la reconstrucción.

El desarrollo de esta Tesis Doctoral ha permitido poder caracterizar la variabilidad climática del Principado de Asturias en los últimos 1500 años, en base a la variabilidad observada durante el periodo instrumental. Además de ello, gracias a la utilización de diversas técnicas analíticas se ha podido comprobar su utilidad en función de la información que se quiera extraer de cada *proxy*, y se han diseñado una nueva metodología matemática para la elaboración de cronologías en aquellos *proxies* en los que se cuenta con variabilidad estacional, de tal manera que complementándolo con la utilización de dataciones de  $^{14}\text{C}$  o por el método U/Th, se puede llegar a alcanzar incertidumbres inferiores a los 10 años a lo largo de toda la reconstrucción. Junto a ello, se ha podido caracterizar la variabilidad isotópica de los eventos de precipitación en el entorno de la zona de estudio, facilitando así la posterior interpretación de los datos de los *proxies* del  $\delta^{18}\text{O}$  contenidos en los registros paleoclimáticos de la zona.

## Abstract

As a consequence of the current climate context, whose variability is dominated by the global temperature increase during the last 25 years, characterization and forecasting of future climate scenarios is one of the most important challenges for scientific community. The constant increase in anthropogenic emissions of greenhouse gases, where atmospheric concentrations characteristic of millions of years ago are reached, together with other influences such as deforestation, or direct and indirect influence on water and carbon cycle, generate important disturbances in the different climate system components very difficult to identify and quantify. In order to determinate which current climate variability is related with anthropogenic influence, it is essential to extract its natural component from the total variability observed over the last 50 years. In this way, once the anthropogenic component has been isolated, and taking into account the emission scenarios considered in the future, much more accurate and realistic climate projections will be obtained. In order to identify and characterize the natural variability of the climate system, it is necessary to know exactly the climatic evolution occurred during the past, where anthropogenic influence was negligible. As during instrumental period (last 150 years) anthropogenic influence was very important, analysis and development of different paleoclimate reconstructions of a specific area, is one of the main tools researchers have today to characterize this natural component.

This dissertation deals with an exhaustive study of the climatic variability during the last 1500 years, in a geographical environment which is one of the most important locations in the Northern Hemisphere when characterize and identify its climate variability is needed: Iberian Peninsula. To characterize it, two paleoclimate reconstructions have been carried out using different proxies contained in two speleothems from two caves located in Principado de Asturias (Northwest of the Iberian Peninsula): Cueva Fría (Cold Cave) and Cueva Vallina (Vallina Cave).

Cueva Fría is a cave located in the middle of the north face of the Cantabrian Mountains, 22 km far away from the Cantabrian Sea coastline. With 360 m length and the presence of an active river at its deepest part, cave remains with a constant CO<sub>2</sub> concentration throughout the year close to atmospheric concentrations (500-600 ppm). Located closed of Pico Vizcares with 1421 masl, the cave is located in an area with no anthropogenic influence and with a Cfb climate, without dry season during summer period, annual rainfall around 1200-1400 mm, and an average annual cave

temperature close to 12°C. Another important point characterizing this cave are flood events which take place when a precipitation threshold is reached, associated with extreme precipitations. These floods seem to influence not only the cave geomorphology, but also karst geochemical variability located over the cave, a very important factor when interpreting the proxies contained in the speleothems collected is needed. Sarla is a 129.2 mm length stalagmite with slightly conical in shape, and presented an active growth when it was collected from the cave (2012 A.D.). Without the presence of hiatus in its growth, neither visible nor its chronology created by using 8 datings by the U/Th method, stalagmite gives us information about climate variability during the last 500 yr.

Sarla analysis allowed us to identify and characterize pluviometry (humid, very humid, arid, very arid) around the cave during this period. In order to get it, we first had to identify patterns and processes which condition the evolution of the different proxies contained in the stalagmite (trace elements and stable isotopes). This procedure has been developed during instrumental period (last 150 years) comparing geochemical proxies with instrumental meteorological data from cave surroundings. Identification of these patterns and processes controlling proxies variability allowed us to determinate which analytical techniques is the most appropriate to characterize each one. If paleoclimate information is related with detrital trace elements, the best analytical technique is laser ablation (LA-ICP-MS). On the other hand, if not detrital trace elements have to be analyzed to extract information, ICP-MS-QQQ technique is the most appropriate. Once the identification is complete, using LA-ICP-MS technique with special attention to strontium ( $^{88}\text{Sr}$ ), yttrium ( $^{89}\text{Y}$ ), and detrital elements such as aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ) and silicon ( $^{29}\text{Si}$ ) concentrations variability; it has been possible to reconstruct precipitation variability during the last 512 years.

This reconstruction allowed us to identify several arid, humid, very arid or very humid periods, most of them coincide with similar periods identified in other parts of the Iberian Peninsula, with special attention in the severe drought which took place during the eighteenth century in virtually the whole Iberian Peninsula with almost 80 yr duration. It has also been possible to check how climatic variability along instrumental period was less extreme than in the rest of the reconstruction, finding 350 years of the record much more extreme. In addition, analyzing detrital trace elements variability ( $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$ ), and its subsequent comparison with daily precipitation data of the last 62 years from Amieva weather station located in the middle of study area, it has been able to develop a reconstruction of extreme

precipitation events during the last 512 yr, characterizing which meteorological conditions generate flood events in the cave as well as their occurrence evolution throughout the paleoclimate record. In this reconstruction, it must be highlighted 1856 A.D. event, which was the most outstanding event recorded by the reconstruction, and which affected not only the study area, but practically the entire Iberian Peninsula. This reconstruction allowed us to compare occurrence of this kind of extreme precipitation events between the current global and what happened in the rest of the paleoclimate record. Comparison which is very important when the future evolution of this kind of extreme climatic phenomenology is characterized in the different climatic scenarios of the Iberian Peninsula proposed by the future climatic projections.

Together with trace elements, stable isotopes of carbon and oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) are another important proxies which can be analyzed from the stalagmites.  $\delta^{13}\text{C}$  has been identified as an indicator of greater or lesser vegetation productivity existing over Cueva Fría, with an important increase during cold and dry periods, and a considerable decrease in hot and humid periods, phenomenology which has complemented information provided by trace elements. However, no significant correlation between atmospheric variables such as temperature or rainfall and  $\delta^{18}\text{O}$  has been observed. Taking it into account, together with the fact that the main source of  $\delta^{18}\text{O}$  variability in stalagmites comes from rainwater, an exhaustive monitoring of 106 precipitation events during 2015 and 2016 was carried out in order to determine what kind of climatic parameters condition  $\delta^{18}\text{O}$  variability in precipitation events, so the interpretation of  $\delta^{18}\text{O}$  proxy in speleothems would be easier. Several meteorological and some oceanic factors have been analyzed for this purpose: temperature during precipitation event and daily temperature, amount of precipitation during the event and during the whole day, characterization of the relation between  $\delta^{18}\text{O}$  -  $\delta\text{D}$  along all events studied together with deuterium excess, identification and characterization of air masses (HYSPLIT) which generated precipitations, 120 h and 24 h before rainfall event and at three reference atmospheric levels (850 hPa, 700 hPa and 500 hPa); identification and location of moisture uptake regions of air masses which generated precipitations, at three reference atmospheric levels (850 hPa, 700 hPa, 500 hPa); characterization of the oceanic and terrestrial surface temperature of each moisture uptake region analyzed and in the three levels already commented previously, classification and characterization of synoptic patterns related with precipitation events analyzed, according to a synoptic model created specifically for the study zone

(northwest of Iberian Peninsula); identification of cloud type generating each precipitation event sampled, calculating an approximation of the greater or lesser evaporation produced in the rain water from the rain is produced in the cloud to the rain is sampled, by the interpretation of the vertical atmospheric soundings provided by an hydrostatic meteorological numerical model (HIRLAM).

After this exhaustive analysis, it has been checked no evidence of any relationship or correlation between  $\delta^{18}\text{O}$  variability and temperature, or precipitation amount as it is usual in other points of the planet (polar and tropical locations). But exist an important number of factors that seem to control and influence  $\delta^{18}\text{O}$  variability in the different monitored events. Three different factors stand out: synoptic pattern which characterizes precipitation events, location of moisture uptake regions of the air masses which generate each precipitation event, and the cloud type which produces the precipitation at the point where the sampling was carried out. Highest values are generated by air masses whose moisture uptake is carried out at central Atlantic, far away from the sampling location, with Anticyclone Ridge pattern (AR). Lowest values are related with cyclonic patterns close to the Iberian Peninsula, isolated from extratropical jet stream, and whose moisture uptake occurs close to the Iberian Peninsula (CL). This synoptic characterization is agreeing with climatology of the air masses source affecting the study area, and coming from the west/northwest of the latitudinal band where Iberian Peninsula is located (more than 75% of the total). Focusing on the moisture uptake locations of the air masses analyzed in this dissertation, most of them took place close or even over the Iberian Peninsula, reducing its density as we move away to the west. In the Iberian Peninsula, three different moisture uptake regions have been identified: the first one is located in Galician Atlantic coastline, characterized by low  $\delta^{18}\text{O}$  values. The second one is located in Asturias coastline, with similar  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic signal. And finally, the last one is located in the middle of Cantabrian Mountains, with high  $\delta^{18}\text{O}$  values even positive in several events. Taking into account that most of the moisture uptake regions whose  $\delta^{18}\text{O}$  values were close to positive values, took place during convection processes, analyze cloud types of each event monitored and estimate evaporation in the rain water by using vertical HIRLAM model data corrected with radio soundings from Santander airport, was prioritized. Results suggest that highest evaporation processes took place in events where convection appeared, together with events where weak precipitations characterized by fine droplets are produced by medium-low clouds.

After  $\delta^{18}\text{O}$  variability analysis carried out in the whole precipitation events monitored in the study zone, interpretation of speleothem proxies variability is much more precise, being easier to associate  $\delta^{18}\text{O}$  changes in the speleothems, with changes in atmospheric circulation patterns in the Iberian Peninsula or in moisture uptake regions, as well as in the predominant cloud type.

The second paleoclimate reconstruction developed in this thesis has been achieved using a speleothem from Cueva Vallina. Located in the coastal plain of Llanes, in the north of Sierra del Cuera with Pico Turbina as the highest mountain (1317 masl), Cueva Vallina is a cave located just 2 km from the eastern coastline of Principado de Asturias. With more than 2 km long divided into two well-defined levels, the entrance of the cavity is only 80 m above sea level. At the deepest level, the cave has a seasonal river which can reach 1 m depth in periods when outside pluviometry is humid or very humid. However, cave's response to this kind of pluviometry is very different compared with Cueva Fría response. Climate variability is defined by an annual pluviometry between 800-1000 mm with an average cave temperature close to 14°C.  $\text{CO}_2$  concentration inside the cave presents seasonal variability oscillating between typically atmospheric concentrations ( $\sim 500\text{ppm}$ ) and 3000 ppm on the deepest floor during summer. This seasonal ventilation seems to be one of the main factors controlling seasonal geochemical variability in proxies analyzed in the speleothem of this cave. Guillermina is a 300 mm length stalagmite covering at least the last 1500 yr. In the oldest part of the speleothem an important hiatus in the growth is identified with a temporal transition from -3000 A.D. to 350 A.D., and several regions with younger dates than expected taking into account its position inside the speleothem have been identified ("reversals").

As a consequence of the imprecise chronology generated with 17 U/Th datings, and using seasonal variability of  $^{88}\text{Sr}$  concentration proxy, a new methodology to calculate an age model and its chronology with annual resolution was designed in this dissertation, using a mathematical tool known as the Continuous Wavelet Transform. This spectral analysis tool, similar to Fourier's analysis, generates a two-dimensional frequency map, which detect not only different periodicities that may exist in any data (in this case  $^{88}\text{Sr}$  concentration) but also their location throughout the speleothem and of course the time. With this tool seasonal variability of the whole speleothem (300 mm) was analyzed, and a seasonal-solved chronology based on annual growth-rate was calculated. This new methodology can be implemented in any kind of paleoclimate record with significant seasonal variability. To confirm if the new method is well-



defined and its correct functioning, "Bomb Peak" detection was implemented to try to detect modern fraction of the  $^{14}\text{C}$  increase because of nuclear tests which took place during 1955 A.D. and 1956 A.D. This detection consisted on more than 19  $^{14}\text{C}$  analyses during instrumental period, so its position was easily detected. Using chronology carried out with the new spectral methodology, Bomb Peak temporal location fit perfectly close to 1960 A.D. As a result, taking into account time delay between atmospheric signal and its transmission to the cave, 5 years fits perfectly with the temporal range expected. After its effectiveness was confirmed and Guillermina chronology was developed, comparing instrumental period data with speleothem proxies allow to identify  $^{88}\text{Sr}$  concentration as a temperature and growth rate index, with highest concentration values during warm periods and fast growth-rate sectors of the speleothem. This  $^{88}\text{Sr}$  proxy allows to elaborate a reconstruction of the warm phases during the last 1500 years, so Medieval Warm Period and recent Global Warming are detected and characterized, together with the Little Ice Age and the Dark Ages using  $^{88}\text{Sr}$ , and  $\delta^{18}\text{O}$  variability which seems to be controlled by surface temperature in this speleothem (Cueva Vallina is located close to sea level, much warmer than Cueva Fría). According to these results, Medieval Warm Period has been punctually warmer than recent Global Warming and 150 yr longer, with two intervals of about 125 and 70 years identified. On the other hand, cold periods are better defined and characterized by  $\delta^{18}\text{O}$  proxy, with Little Ice Age colder and longer than Dark Ages at least in its initial phase.

This thesis has allowed to characterize Principado de Asturias climate variability during the last 1500 years, using climate variability observed during instrumental period as a control factor. In addition, several analytical techniques have been used depending on the information to be extracted from each proxy, with a new mathematical methodology designed to elaborate seasonal solved chronologies in proxies with seasonal variability, as a complement of  $^{14}\text{C}$  and U/Th age models, with uncertainties lower than 10 yr. Together with these results, precipitation isotopic variability have been exhaustive studied during two, making easier subsequent interpretation of  $\delta^{18}\text{O}$  proxies in the speleothems.



*“Si no sabes a dónde vas, acabarás en otra parte”.*

Laurence J. Peter.

# Capítulo

# 1

## Introducción





## 1.1. Motivación.

El escenario climático actual en el que nos encontramos inmersos el conjunto de la sociedad del siglo XXI, plantea una serie de incógnitas tanto a nivel científico como a nivel social de una complejidad elevada. Su resolución probablemente constituirá uno de los factores condicionantes más importantes en el futuro próximo de nuestra sociedad. Afrontar este acontecimiento, ha suscitado en los últimos años un gran esfuerzo por parte de todos los sectores de la ciencia para intentar comprender, predecir y paliar, los efectos asociados a esta variabilidad que hemos venido observando desde el inicio de la revolución industrial allá por el año 1840 AD. Pero cuya manifestación más abrupta se ha venido produciendo desde los inicios de la década de los años 60 con incrementos de temperatura media a nivel planetario superiores incluso a 1°C (Jones et al., 2012; Kosaka & Xie, 2013).

Dado que nos encontramos en un periodo climático interglaciar conocido con el nombre de Holoceno, cuyo comienzo se produjo aproximadamente hace unos 11.700 BP, su variabilidad climática siempre se ha caracterizado por apenas presentar variaciones extremas en los principales parámetros que la constituyen (temperatura, precipitación, actividad solar, concentraciones de gases de efecto invernadero...)(Mayewski et al., 2004).

Sin embargo, el aumento exponencial que ha sufrido la población mundial en los últimos años, que ha producido un aumento de la necesidad y consumo de recursos naturales, unido a un desarrollo tecnológico e industrial de idénticas características (Cohen, 1994; Ehrlich & Holdren, 1971), ha generado un nuevo escenario climático en el que por primera vez ha aparecido un factor no asociado a la variabilidad natural climática: La influencia antropogénica. Este nuevo elemento, del que carecemos de precedente alguno en lo que a su influencia en el clima se refiere, y teniendo en cuenta que se trata de un factor que afecta de manera directa a la mayor parte de los componentes que constituyen nuestro sistema climático (aumento exponencial de la concentración de gases de efecto invernadero, deforestación, cambios sustanciales en el ciclo del agua...), constituye uno de los factores que más aumenta la dificultad a la hora de entender y describir la evolución, tanto en el presente como en el futuro, de los diferentes escenarios climáticos.

Como consecuencia de la complejidad de nuestro sistema climático, constituido por la interacción de cinco componentes diferentes: atmósfera, hidrosfera, criósfera,

litosfera y biosfera, conectados todos ellos entre si formando una red de sistemas caóticos (**Figura 1.1**); su predictibilidad depende directamente de la resolución de ecuaciones diferenciales no lineales de gran complejidad, cuya resolución exacta aún no ha sido posible alcanzar.

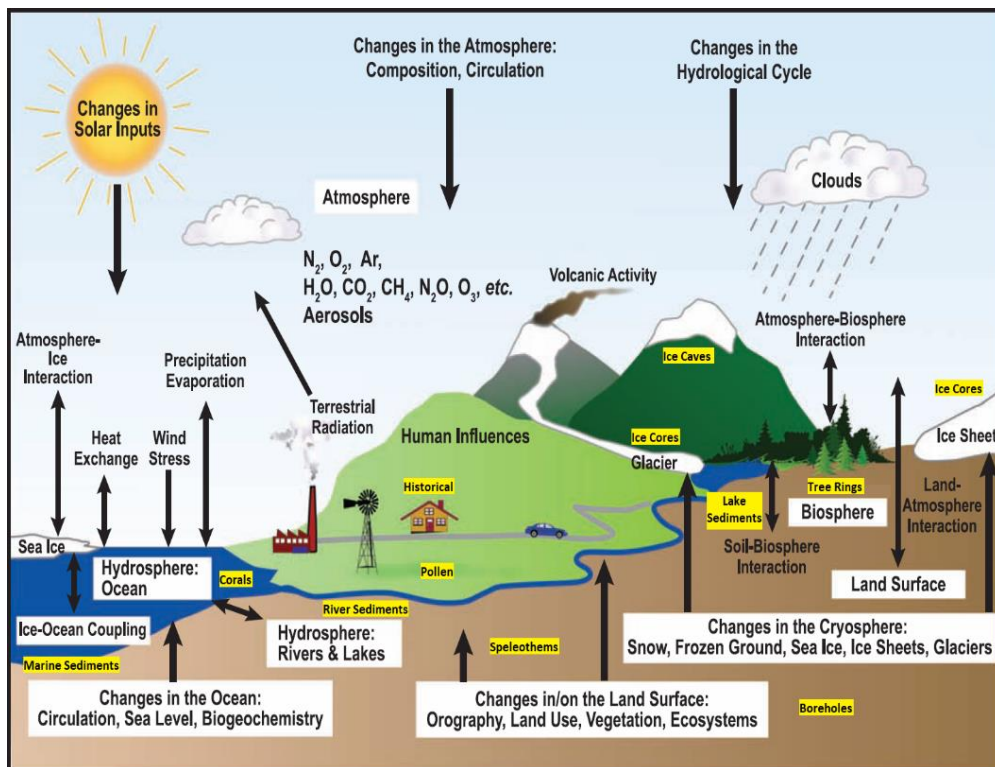
Por tanto, para verificar y testear la mayor o menor fiabilidad y precisión de las modelizaciones llevadas a cabo por los diferentes modelos climáticos conocidos hasta el momento, y generar proyecciones climáticas futuras con el mayor nivel de rigurosidad posible teniendo en cuenta la influencia antropogénica anteriormente comentada, resulta indispensable conocer la evolución que ha sufrido el clima durante el pasado, y en especial en el periodo interglaciar en el que nos encontramos.

Así, conociendo la respuesta y evolución que el sistema climático ha tenido a lo largo del tiempo bajo diferentes condiciones naturales, seremos capaces de reproducir la variabilidad natural con la máxima precisión y rigurosidad posible. Por tanto, podremos identificar y aislar con mayor facilidad las consecuencias que nos pueden traer de cara al futuro la intrusión de los elementos antropogénicos, y de esta manera resultará mucho más sencillo solucionarlas y paliarlas, generando el menor impacto posible tanto en la naturaleza como en la sociedad futura.

Para poder adquirir información e intentar reproducir la variabilidad que ha tenido el clima a lo largo de la historia del planeta, existen numerosas fuentes de información, en su mayor parte de naturaleza geológica, con unas propiedades físicas, químicas y/o biológicas susceptibles de ser analizadas y correlacionadas con una determinada variable ambiental o climatológica a lo largo de un periodo de tiempo concreto. A este tipo de propiedades se las conocen con el nombre de *proxies*, y su procedencia puede ser muy variada: desde las acumulaciones de hielo terrestre (S. Olander Rasmussen et al., 2006; Steffensen et al., 2008), a la acumulación de sedimentos marinos en los fondos oceánicos (Cacho et al., 2000), pasando por acumulaciones de sedimentos lacustres (Ana Moreno et al., 2012), o los espeleotemas en las cuevas (Stoll et al., 2013). A todas estas fuentes de información y otras muchas más con los que contamos en la actualidad se les conoce con el nombre de registros paleoclimáticos (**Figura 1.1**).

La utilización de uno u otro registro paleoclimático depende de diversos factores importantes. En primer lugar, la localización en la que se quiera obtener la información. No siempre existen todos los registros oceánicos o terrestres a disposición

del investigador. Dependerá de las características oceanográficas, geológicas y geomorfológicas del punto en el que se quiere obtener la información.



**Figura 1.1.** Visión esquemática de los diferentes componentes del sistema climático con sus principales procesos e interacciones, y los principales registros paleoclimáticos existentes en la actualidad (cuadros amarillos). Modificación de la versión original de *IPCC*. (2013).

Posteriormente, otro factor primordial es el periodo de tiempo que se necesita que el registro paleoclimatológico cubra. No es lo mismo un registro que cubra un millón de años, que otro que apenas recopile información sobre los últimos 2000 años. La resolución temporal variará dependiendo de este factor, así como las propiedades del *proxy* contenido en el registro. Encontrándonos en un periodo interglaciar, aquellos registros con una mayor resolución temporal y cuyo modelo de edad sea capaz de proporcionar una cronología más precisa, adquieren mayor relevancia en los estudios paleoclimatológicos actuales. Estas características en un registro concreto, aportan las condiciones perfectas para poder ser interpretado y simulado por los diferentes modelos climáticos existentes. Teniendo en cuenta estos factores, los espeleotemas localizados en las diversas cuevas existentes alrededor del planeta, son uno de los registros

paleoclimáticos más destacados dentro del grupo de registros continentales junto con los anillos de árboles.

La existencia y posterior desarrollo en los últimos años, de diversos métodos de datación con unas características geoquímicas y tecnológicas que aportan una precisión y exactitud notable ( $^{14}\text{C}$  y U-Th), ha supuesto para los espeleotemas un aumento exponencial de su uso como registro paleoclimático. Con resoluciones temporales que pueden llegar incluso a proporcionar información sobre variabilidad climática estacional, su estudio se ha extendido por buena parte del planeta, con amplia presencia en los 5 continentes. Su distribución uniforme por todo el planeta, permite extraer información clave para poder entender la evolución en el pasado de índices climáticos como la NAO (*del inglés: North Atlántic Oscillation*)(Proctor et al., 2000), la PDO (*del inglés: Pacific Decadal Oscillation*)(Wong et al., 2015), el ENSO (*del inglés: El Niño-Southern Oscillation*)(Lachniet et al., 2004) o El Monzón (Cosford et al., 2008).

La Península Ibérica, dada su posición geográfica en la costa oeste del continente europeo a una latitud entre los  $35^{\circ}\text{N}$  y los  $44^{\circ}\text{N}$ , constituye uno de los puntos más relevantes de todo el hemisferio norte para el estudio de cualquier tipo de variabilidad climática asociada al Atlántico Norte. Dado el rango latitudinal que ocupa y teniendo en cuenta las características climáticas que imperan en la actualidad, las masas de aire que afectan a la región pueden ser de naturaleza muy diferente dependiendo de la época del año. Encontrándose por tanto en una zona de transición entre climas de características subtropicales y climas de características extratropicales. Este hecho caracteriza a la región como una zona crítica a la hora de interpretar los posibles impactos asociados al cambio climático abrupto que estamos teniendo en la actualidad.

A pesar de ello, los primeros estudios de registros paleoclimáticos de espeleotemas en la Península Ibérica no aparecen hasta finales del siglo XX (Durán et al., 1999). Y se mantuvieron en fases de desarrollo hasta bien entrado el siglo XXI, en donde ya empezaron a aparecer investigaciones sobre espeleotemas en diferentes localizaciones por toda la península (Sistema Ibérico, Sistema Bético, Pirineos, Cordillera Cantábrica...). Estas investigaciones utilizaron como fuente de información diversos *proxies* que cubren diferentes periodos del clima del pasado, con especial interés en el análisis de la variabilidad paleoclimática de baja frecuencia usando *proxies* de naturaleza geoquímica. No obstante, al igual que ha ocurrido con las técnicas de datación para la elaboración de cronologías, el desarrollo de las técnicas analíticas usadas para los análisis de los diferentes *proxies* contenidos en las estalagmitas, está



permitiendo aumentar la resolución tanto espacial como temporal. De tal manera que, en los últimos años, se pueden llegar a analizar eventos extremos puntuales de carácter térmico o pluviométrico. El poder definir el periodo de ocurrencia climática de cualquier tipo de evento extremo dado el contexto climático actual, resulta de gran ayuda tanto para el desarrollo de las proyecciones climáticas actuales como para la propia sociedad, pudiendo perfeccionar una mejora clara de la estrategia a seguir ante este tipo de eventos que generan un mayor impacto social y económico.

La Tesis doctoral que se presenta a continuación, trata de aportar un análisis exhaustivo tanto de la variabilidad climática de baja frecuencia como de los eventos extremos, producidos en el noroeste de la Península Ibérica a lo largo de los últimos 1500 años. La mayor parte del trabajo se ha desarrollado sobre dos espeleotemas diferentes, pertenecientes a dos cuevas diferentes, localizadas en la cara norte de la zona central de la Cordillera Cantábrica: Cueva Vallina, localizada a escasos 3km en línea recta de la primera línea de costa en la Concejo de Llanes (Principado de Asturias); y Cueva Fría, situada en la zona interior montañosa del Concejo de Infiesto (Principado de Asturias). Además, una de las principales ventajas que tienen los espeleotemas extraídos de estas cuevas para este estudio, es que se encontraban en una fase activa de crecimiento durante su recolección. Esto ha permitido establecer comparativas con datos meteorológicos instrumentales de la zona, e identificar así aquellas variables climatológicas que condicionan cada *proxy*. Pudiendo posteriormente extender esa interpretación del *proxy* en el periodo instrumental, a la totalidad del registro paleoclimático recogido por cada espeleotema.

En su conjunto, el desarrollo de esta tesis doctoral pretende completar los siguientes objetivos:

1. Obtención una reconstrucción de eventos extremos de precipitación de los últimos 500 años en el este del Principado de Asturias, mediante la realización de análisis de alta resolución de elementos traza de carácter detrítico (aluminio y silicio).
2. Análisis de otros *proxies* geoquímicos que permitan establecer los diferentes regímenes pluviométricos existentes en el mismo rango temporal, lo que permite establecer una relación directa entre la climatología promedio del lugar y los eventos extremos de precipitación.
3. Monitorización exhaustiva de las características isotópicas de las aguas de lluvia recogidas en todos los eventos de precipitación producidos durante dos años seguidos.

4. Análisis de los factores meteorológicos y oceánicos que condicionan la variabilidad isotópica observada en las precipitaciones, para así poder interpretar correctamente la señal climática que aporta este *proxy* en los espeleotemas.
5. Reconstrucción de la evolución paleoclimatológica promedio de las temperaturas en el Principado de Asturias durante los últimos 1500 años, con especial atención en el óptimo climático medieval, la pequeña edad de hielo y el calentamiento global actual de los últimos 30 años.
6. Desarrollo e implementación de nuevas técnicas analíticas y matemáticas para la elaboración de cronologías y modelos de edad más precisos en espeleotemas activos en el presente y con variabilidad estacional identificable.

## 1.2. Planteamiento de la tesis.

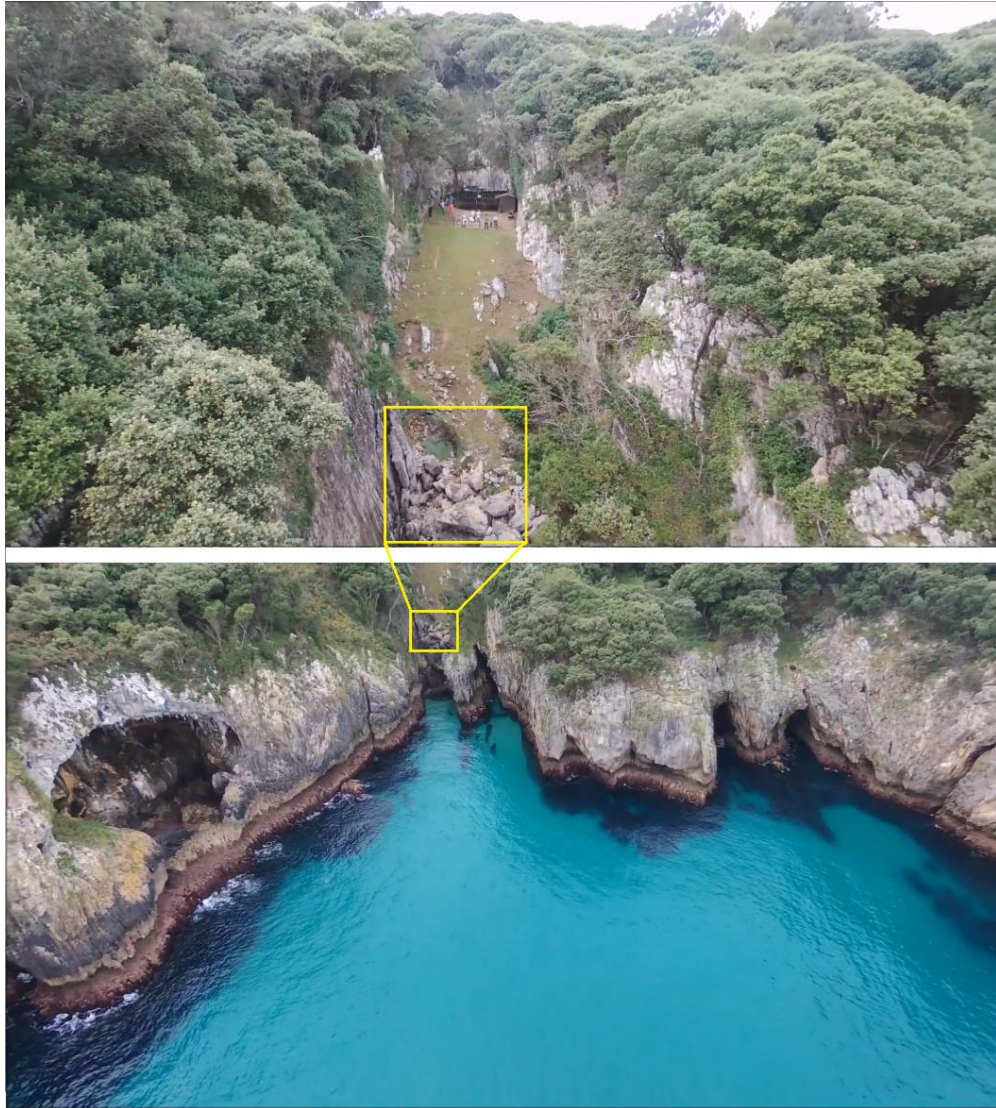
Los primeros estudios de las cuevas del Principado de Asturias como fuente de registros paleoclimáticos por parte del departamento de geología de la Universidad de Oviedo se remontan al año 2002. Hasta ese momento se conocía la existencia de numerosas cuevas en la zona, pero nunca se había planteado su estudio desde un punto de vista paleoclimatológico. En esta primera fase, dado el abundante número de cavidades existentes como consecuencia de la presencia de relieve kárstico de la mayoría de la región, los esfuerzos se centraron en la localización de aquellas cuevas que por su entorno y sus características podían contar en su interior con espeleotemas susceptibles de poder ser analizados como registro paleoclimático.

Tras esta primera etapa de reconocimiento, se identificaron diversas cuevas tanto en la zona costera como en la montañosa, en donde se observaron desde un primer momento la abundancia de espeleotemas. Además, las características de estas cuevas divergían notablemente unas de otras, lo que sugería la posibilidad de que existieran más de un *proxy* que aportaran información paleoclimática de relevancia.

A partir de ese momento, comienzan a realizarse diversas campañas de monitorización tanto en el interior de las cuevas como en el exterior. Comenzando en el año 2003 y continuando durante tres años más se realizaron monitorizaciones de aguas de goteo en la Cueva del Pindal, famosa también por la abundancia de pinturas rupestres del paleolítico que hace que esté incluida en la lista del Patrimonio de la Humanidad de la UNESCO (**Figura 1.2**). Además, también se fue recopilando datos puntuales de parámetros como la temperatura interior de la cueva o la concentración de CO<sub>2</sub>, claves a la hora de interpretar la información proporcionada por los *proxies*. Esta serie de muestreos junto con la monitorización de elementos traza en las lluvias que se produjeron en el entorno de la cavidad durante los años 2006 y 2007 supuso el desarrollo de la primera Tesis doctoral con esta temática ([Banasiak, 2008](#)).

A partir de ese momento comienza a considerarse el Principado de Asturias como una región de la Península Ibérica proclive a la realización de investigaciones relacionadas con registros paleoclimáticos de espeleotemas. Durante los siguientes años se siguen recolectando nuevos ejemplares, que sirven para la elaboración de las primeras publicaciones científicas en colaboración con otros organismos científicos, como por ejemplo el Instituto Pirenaico de Ecología del CSIC. En estos estudios se analizan periodos paleoclimáticos de suma relevancia como la última deglaciación

(Moreno et al., 2010). Y además, se comienzan nuevas líneas de investigación en las que mejorar la interpretación de los diferentes *proxies* geoquímicos encontrados en los espeleotemas de la zona, mediante el desarrollo de un modelo geoquímico propio (Stoll et al., 2012).



**Figura 1.2.** Imagen de la zona de entrada (superior), y el entorno costero que circunda a la Cueva del Pindal (inferior). Recuadrada en amarillo aparece la misma zona para detallar el re-escalamiento de la imagen.

A lo largo de estos años y durante los siguientes comienzan las primeras investigaciones en las cuevas que se han utilizado para el desarrollo de esta Tesis

doctoral (Cueva Vallina y Cueva Fría). Merece especial atención el trabajo desarrollado por Stoll et al. (2013), en donde se hace una recopilación de 21 estalagmitas con un total de 283 dataciones diferentes, y se analizan la tasa de crecimiento y otros parámetros geoquímicos. También la Tesis doctoral desarrollada por González-Lemos (2016), que dio lugar a sendas publicaciones (González-Lemos et al., 2014; González-Lemos et al., 2015). En ellas, se realizaron estudios detallados de cómo puede afectar un evento extremo de precipitación a la geomorfología interior de varias cuevas (Cueva Fría, Cueva Vallina, Cueva Rosa y Cueva Trapa), así como el desarrollo inicial de una metodología de estudio que permitiera caracterizar este tipo de eventos en las estalagmitas. También se desarrollaban paralelamente, pequeños trabajos fin de grado y fin de máster relacionados con los espeleotemas que se iban recopilando en estas cuevas. Y nuevas investigaciones en donde se comenzó a trabajar por primera vez en la zona, con el *proxy* de isótopos estables de oxígeno como fuente de información paleoclimática (Stoll et al., 2015).

Es en este mismo año (abril del 2015) en donde, siguiendo con las líneas de investigación abiertas por los anteriores trabajos citados, y con el objetivo de perfeccionarlas y desarrollarlas, da comienzo el trabajo que va a ser presentado a continuación en este manuscrito. Toda esta actividad científica fue desarrollada en el marco de un proyecto de investigación concedido por el Ministerio de Economía y Competitividad a la Universidad de Oviedo y la Universidad de Barcelona, en colaboración con el Instituto Pirenaico de Ecología (CSIC), la Universidad de Zaragoza y la Universidad del País Vasco (OPERA. *Ocean forcing of Iberian Precipitation variability and Marine Ecosystem Response to Anthropogenic CO<sub>2</sub>*. CTM2013-48639-C2-1-R). Además, toda esta Tesis doctoral ha sido financiada por este mismo proyecto, a través de la concesión al interesado de una beca de formación de personal investigador (FPI) a desarrollar en el departamento de Geología de la Universidad de Oviedo en su convocatoria del año 2014.

## 1.3. Estructura de la tesis.

La estructura planteada en esta Tesis comienza con una **introducción** (*Capítulo 1*), en cuya primera sección se incluyen dos puntos a destacar: por un lado, una motivación con la que hacer hincapié en la importancia y el contexto de esta tesis doctoral tanto en la climatología como la paleoclimatología actual; y por el otro, los objetivos a completar en este trabajo. A continuación, dentro de la segunda sección, se expone brevemente la cronología de investigaciones realizadas en la zona de estudio hasta el momento, que dio como resultado el planteamiento de este trabajo. Posteriormente y tras describir en esta sección la estructura de este manuscrito, se expone en una cuarta sección, el contexto climático necesario presente y futuro para la correcta interpretación de los resultados expuestos en este trabajo, poniendo especial énfasis en la variabilidad climática del holoceno y el estado del arte de la paleoclimatología en la Península Ibérica. Finalmente, en la quinta sección, se realiza un análisis exhaustivo de como los espeleotemas pueden utilizarse como registros paleoclimáticos, haciendo hincapié en los distintos *proxies* con los que cuentan este tipo de registros geológicos, y en las ventajas e inconvenientes que nos encontramos a la hora de su interpretación.

En el *Capítulo 2* se exponen todas las características sobre el clima, la geología y la vegetación de la **zona de estudio**, relevantes para una correcta interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo. También se describirán las cuevas en las que se realizaron las investigaciones y de las que se obtuvieron los espeleotemas que posteriormente han sido utilizados en esta Tesis doctoral.

La totalidad de la **metodología** llevada a cabo, está descrita en el *Capítulo 3*. En ella se describen por un lado las monitorizaciones realizadas tanto en superficie como en el interior de las cuevas, y por el otro los diferentes procesos analíticos desarrollados en el laboratorio para la obtención de los diferentes *proxies* analizados en esta memoria. Además, también se enumerarán y describen las características principales los diferentes análisis estadísticos de relevancia llevados a cabo para la obtención de resultados.

Los resultados y discusiones planteados en esta tesis doctoral se presentan en los *Capítulos 4, 5 y 6* separados en función del bloque de objetivos que cada uno de ellos resuelve. El primero de ellos (*Capítulo 4*) se centra en la resolución de los objetivos 1 y 2 (*Sección 1.1*): **Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación del**

noroeste de la península ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría. En el segundo bloque (*Capítulo 5*) se exponen y se discuten los objetivos 3 y 4 (*Sección 1.1*): **Parámetros meteorológicos condicionantes de la variabilidad de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste peninsular**. Y ya para finalizar, un tercer bloque (*Capítulo 6*) en el que se desarrollan los objetivos 5 y 6 (*Sección 1.1*): **Reconstrucción de la variabilidad de la temperatura del noroeste de la Península Ibérica durante los últimos 1500 años mediante el uso de una estalagmita de Cueva Vallina con variabilidad estacional**.

Con el *Capítulo 7* finaliza la tesis doctoral, en donde se expone un **epílogo** en el que se detallan las conclusiones del trabajo y las perspectivas de futuro que surgen a partir de los resultados obtenidos.

## 1.4. La variabilidad climática y el cambio climático actual.

Dada la repercusión mediática que hoy en día engloba a cualquier aspecto relacionado con el clima, es primordial partir de unos conceptos claros. De esta manera, resulta mucho más fácil hacer una correcta interpretación de todos los resultados que día a día nos llegan de las diversas investigaciones climáticas activas actualmente. Así, se podrá contextualizar el estado actual del clima en comparación con su variabilidad reciente, y se podrá establecer la repercusión y el impacto social que supondrían los escenarios climáticos actuales para los próximos 100 años.

### 1.4.1. Contexto climático actual y escenarios futuros.

Antes de ahondar en cualquiera de los términos que acompañan al clima en sus diferentes facetas, conviene tener claro su concepto y separarlo claramente de la meteorología y los meteoros, que están íntimamente ligados a su definición, pero que constituyen conceptos diferentes. El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, *del inglés: Intergovernmental Panel on Climate Change*), en su último informe del año 2013, define el **clima** como el estado promedio del tiempo meteorológico. Para definir este estado promedio se utilizan términos estadísticos, como los valores medios o la variabilidad, de las diferentes magnitudes que componen el tiempo meteorológico. Y el punto más importante de la definición que plantean: el periodo de tiempo utilizado para la definición del clima. Este puede ir desde uno o varios meses, hasta millones de años. Las condiciones climáticas de una región concreta, no son las mismas que las condiciones meteorológicas, pero son estas condiciones meteorológicas las que definen con el paso del tiempo, las condiciones climáticas. Aunque en general en la definición de clima se consideran periodos temporales de como mínimo un mes, y es cierto que en la mayor parte de los servicios meteorológicos se analizan la climatología mensual de las diversas localizaciones monitorizadas, en general la transición entre condiciones meteorológicas o climatológicas se puede considerar a partir de los 7 días. Estos 7 días es el rango temporal en el que los diferentes modelos meteorológicos suelen aportar resultados con unas garantías mínimas de predictibilidad. El promedio temporal más utilizado para la definición del clima en un punto concreto, y respaldado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM), es de 30 años. Y las variables meteorológicas más



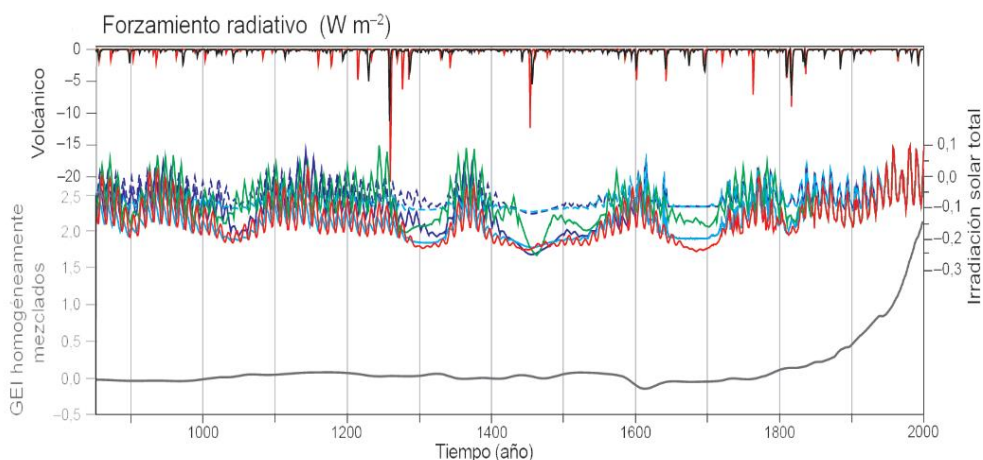
utilizadas son la temperatura, la precipitación y el régimen de vientos. No obstante, existen muchas más variables que pueden utilizarse para la caracterización del clima de una zona, dependiendo del componente del sistema climático en la que nos encontremos. Es por ello que otra de las definiciones que se puede aplicar al clima es: el estado, tanto en términos clásicos como estadísticos, del sistema climático. Un sistema que como ya vimos en la *sección 1.1 (Figura 1.1)*, está compuesto por cinco componentes diferentes.

Teniendo en cuenta la primera definición planteada, en la que aparecen dos términos estadísticos claves como son promedio y variabilidad, implícitamente ya podemos deducir que el clima es cambiante, y lo ha sido desde que tenemos conocimiento de su origen hace millones de años. Como consecuencia de ello, surgen dos términos que significan prácticamente lo mismo si atendemos a sus definiciones, pero cuyo uso en general se suele hacer de manera diferente.

El término **variabilidad climática** se suele definir como aquellas variaciones que sufre el estado promedio que define un clima concreto, para cualquiera de los rangos temporales y las variables que lo definen. A todos aquellos procesos que pueden dar lugar a estas oscilaciones climáticas se les conoce con el nombre de forzamientos, y existen dos tipos diferentes: **forzamientos internos**, asociados a procesos siempre de origen natural, que tienen lugar en las diferentes componentes del sistema climático (variabilidad interna); y **forzamientos externos**, que como su nombre indica son procesos que tienen lugar fuera del sistema (variabilidad externa). Dentro de la variabilidad externa asociada a este tipo de forzamientos, existe una nueva subdivisión que se ha creado recientemente, como consecuencia de la irrupción del ser humano en el panorama climatológico actual: **forzamientos naturales**, asociados a procesos tanto externos como internos de origen natural; y **forzamientos antropogénicos**, que como su nombre indica, están directamente producidos por la acción del ser humano sobre cualquiera de los componentes del sistema climático.

El segundo concepto, cuyo significado es prácticamente el mismo anteriormente citado, es el de **cambio climático**. De hecho, si acudimos a la definición propuesta por el IPCC, (2013) “*Variación del estado del clima identificable (por ejemplo, mediante pruebas estadísticas) en las variaciones del valor medio y/o en la variabilidad de sus propiedades, que persiste durante largos períodos de tiempo, generalmente decenios o períodos más largos*”, vemos como variabilidad climática y cambio climático son dos términos análogos. A pesar de ello, en la sociedad actual se suele relacionar el concepto de cambio climático con aquellas alteraciones que sufre el clima sobre su estado

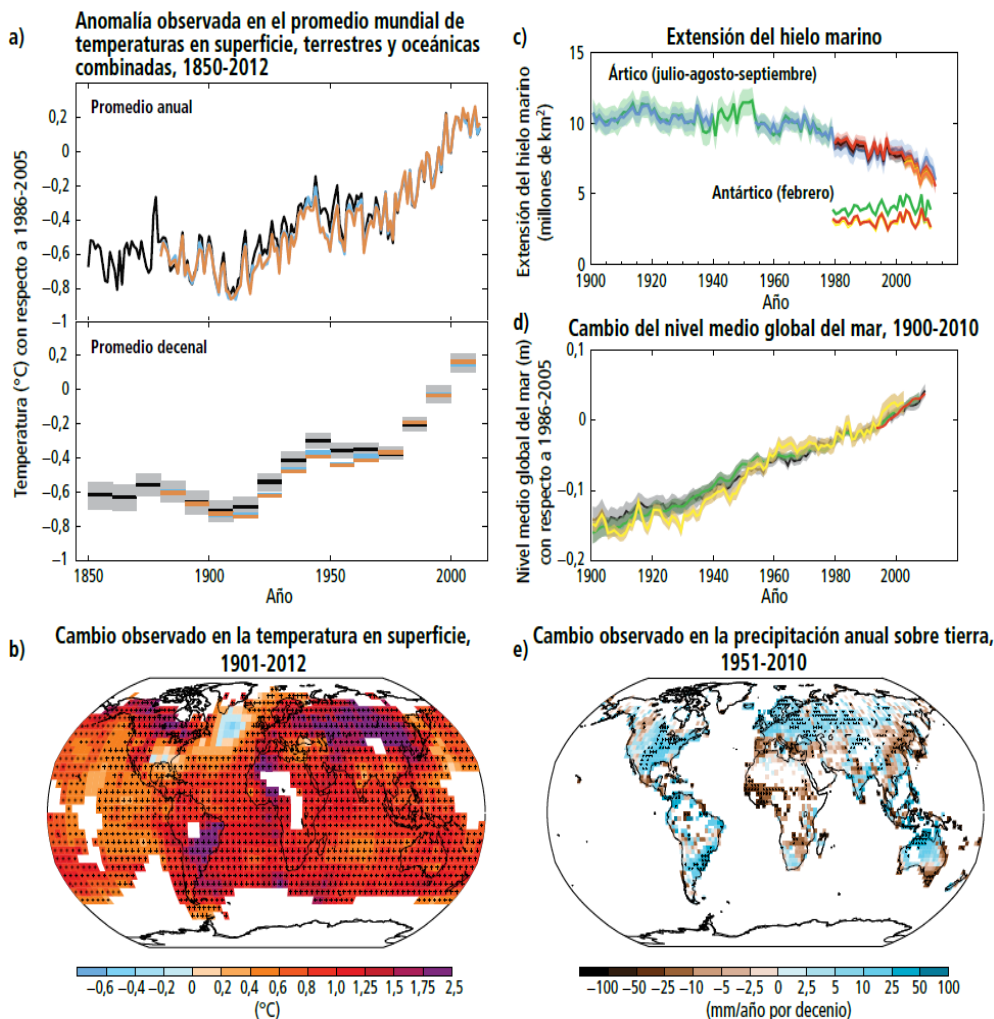
promedio, cuando éstas son debidas a la acción del ser humano. Esta focalización del concepto surge probablemente como consecuencia de la definición que plantea en su artículo 1 la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) “*Cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera global y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante periodos de tiempo comparables*”.



**Figura 1.3.** Compendio de simulaciones (irradiación solar total y gases de efecto invernadero) y de reconstrucciones (vulcanismo) de los principales forzamientos externos e internos que han intervenido en el balance radiativo terrestre durante los últimos 1150 años. Modificación de la versión publicada por el IPCC (2013).

Esta definición, se centra exclusivamente en aquellos forzamientos antropogénicos cuya influencia altera la composición de la atmósfera como consecuencia del aumento de las emisiones antropogénicas a la atmósfera ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NO_x$ ...) (**Figura 1.3**). Prestando especial atención al  $CO_2$ , que está adquiriendo concentraciones en la atmósfera actual que no parecen tener precedentes en los últimos 4 millones de años (Pagani et al., 2010; Pagani et al., 2005); o a los aerosoles (PM10, PM2.5...), cuyo aumento parece estar teniendo influencia notoria en las latitudes tropicales en ambos hemisferios (Ramanathan et al., 2001). Sin embargo, no tiene en cuenta otros como puede ser la deforestación o los cambios en los usos del suelo, que están relacionados con variaciones en el ciclo del agua y cambios sustanciales en el balance radiativo terrestre como consecuencia de la alteración del albedo (Strandberg et al., 2014).

Aunque el número de forzamientos antropogénicos es grande, si nos centramos en los forzamientos naturales, su número aumenta exponencialmente. En el caso de



**Figura 1.4.** Principales indicadores de la variabilidad climática del periodo observacional extraídos del IPCC (2013). a) Anomalia del promedio global de temperatura en superficie (oceánica y terrestre), calculada sobre el periodo temporal comprendido entre 1986 y 2005 tanto anual (superior) como decenal (inferior), con su rango de incertidumbre calculado con las bases de datos HadCRUT4, GISS y MLOST. b) Variación de la temperatura en superficie en el intervalo de tiempo 1901-2012 (MLOST) señalando con un + aquellos puntos cuya tendencia es significativa al nivel de confianza del 10%. c) Reconstrucción de la evolución en la extensión en millones de km<sup>2</sup> de la extensión de hielo marino en los veranos Ártico y Antártico con datos satelitales a partir de 1980. d) Evolución del nivel medio global anual del mar, respecto del valor promedio del periodo 1986-2005, usando como alineación los valores de 1993 correspondientes al primer año con datos de altimetrías satelitales. e) Variación decenal del promedio de precipitación anual del periodo 1951-2010, en aquellas cuadrículas con más del 70% de registros completos.

los forzamientos externos, su número es menor ya que su origen es externo al planeta, y hay pocos factores que pueden intervenir en el clima. Esto no impide que su complejidad sea igual o superior que en el caso de sus homólogos internos, ya que la mayor parte de ellos están directamente relacionados con el sol y su dinámica, y aún en la actualidad existen muchas incógnitas al respecto. Es el caso de los ciclos de actividad solar que, con un periodo aproximado de 11 años, pueden sufrir parones significativos cuya periodicidad es desconocida hasta el momento (**Figura 1.3**). Dentro de estos parones identificados en el pasado destacan: el Mínimo de Maunder (Eddy, 1976) por ser el mayor; y el Mínimo de Dalton, por ser el más cercano en el tiempo. Su relevancia en las investigaciones climáticas actuales se ha visto incrementada como consecuencia de lo que parece ser el inicio de un periodo de disminución de la actividad solar durante los últimos 10 años, que podría ser similar a los anteriormente comentados (Russell et al., 2010). Y es que su influencia sobre el clima no está clara. Parece existir una relación directa entre una disminución de la actividad solar y una reducción de la temperatura media planetaria, como se ha observado en el Mínimo de Maunder y la Pequeña edad de Hielo (Shindell et al., 2001). Pero solo parece ser significativa en aquellos mínimos de actividad solar más duraderos.

Otro de los forzamientos externos más importantes son los Ciclos de Milankovitch, asociados a diversas variaciones orbitales del planeta, y cuya repercusión climática es muy notoria en forma de alteraciones significativas de la radiación solar incidente (Berger, 1988; Imbrie et al., 1992). Son estos ciclos orbitales, los principales causantes de la variabilidad climática más abrupta registrada por las reconstrucciones paleoclimáticas actuales: los ciclos glaciares-interglaciares.

Dadas las innumerables y complejas teleconexiones existentes entre los diversos componentes del clima (Alexander et al., 2002; Zhengyu Liu & Alexander, 2007; Markle et al., 2017), aún hoy en día se trabaja intensamente en reproducir lo mejor posible la física existente detrás de los procesos que intervienen en ellas. De esta manera, se intenta optimizar y perfeccionar al máximo su posterior modelización y obtener así resultados que se ajusten lo mejor posible a la realidad.

Una realidad que en el periodo observacional (periodo temporal que comienza con las primeras mediciones meteorológicas instrumentales en la superficie del planeta), se ha caracterizado por el aumento de hasta 1°C de la temperatura media anual superficial a escala global (**Figura 1.4 A**). Actualmente, esta es la variable climatológica que ha experimentado el cambio más abrupto si tenemos en cuenta su evolución en los últimos 150 años. A pesar de que este incremento podría tener cierta

influencia de carácter natural, como consecuencia de haber salido de un periodo frío caracterizado por una baja actividad solar (Mann et al., 2009), su evolución en los últimos 50 años ha seguido un patrón similar al descrito en la concentración de gases de efecto invernadero (**Figura 1.3**). Además, a pesar de que la distribución espacial de esta variabilidad de temperatura no es uniforme en todo el planeta (**Figura 1.4 B**), sí que se observa un ascenso significativo en su mayor parte, salvo en zonas del Atlántico Norte y el Océano Pacífico. Este aspecto es muy importante a la hora de trabajar con reconstrucciones paleoclimáticas de una zona puntual del planeta. Las particularidades de una localización pueden producir una variabilidad climática que no se ajuste a los patrones observados a nivel hemisférico o planetario, y no por ello el análisis del *proxy* que se esté realizando es incorrecto.

Esta evolución de la temperatura ha traído consigo cambios sustanciales en otros componentes del sistema climático. Estos cambios, han sido especialmente drásticos en las regiones polares del hemisferio norte, donde se ha podido identificar con el paso de las últimas décadas, una sensibilidad especialmente alta ante alteraciones térmicas a escala planetaria (Walsh et al., 2017), con una reducción paulatina de la extensión de hielo marino sobre todo en verano (**Figura 1.4 C**). En el caso de la banquisa austral, la variabilidad observada es mucho más aleatoria. Hasta el momento no se ha podido describir patrón alguno que pudiera estar relacionado directamente con alguno de los forzamientos antropogénicos conocidos, aunque sí que se está observando cierto balance negativo de la masa de hielo marino en la zona dirigido por la zona de la Península Antártica (Rignot et al., 2008). Y es que dada la presencia de una plataforma continental de la magnitud que tiene el continente Antártico, el número de factores que pueden afectar su variabilidad climática crecen exponencialmente, de tal manera que un mismo factor como la temperatura, puede generar diversos procesos de retroalimentación. Por un lado, su aumento puede generar pérdidas de hielo marino, sin embargo, por el otro, puede producir un aumento de las precipitaciones en forma de nieve en la superficie continental. Este proceso puede provocar a su vez, un aumento del volumen de los glaciares, y desencadenar así, un aumento del volumen de hielo descargado al océano, lo que interviene en el balance neto global de hielo en la zona (Davis et al., 2005; Thomas et al., 2015).

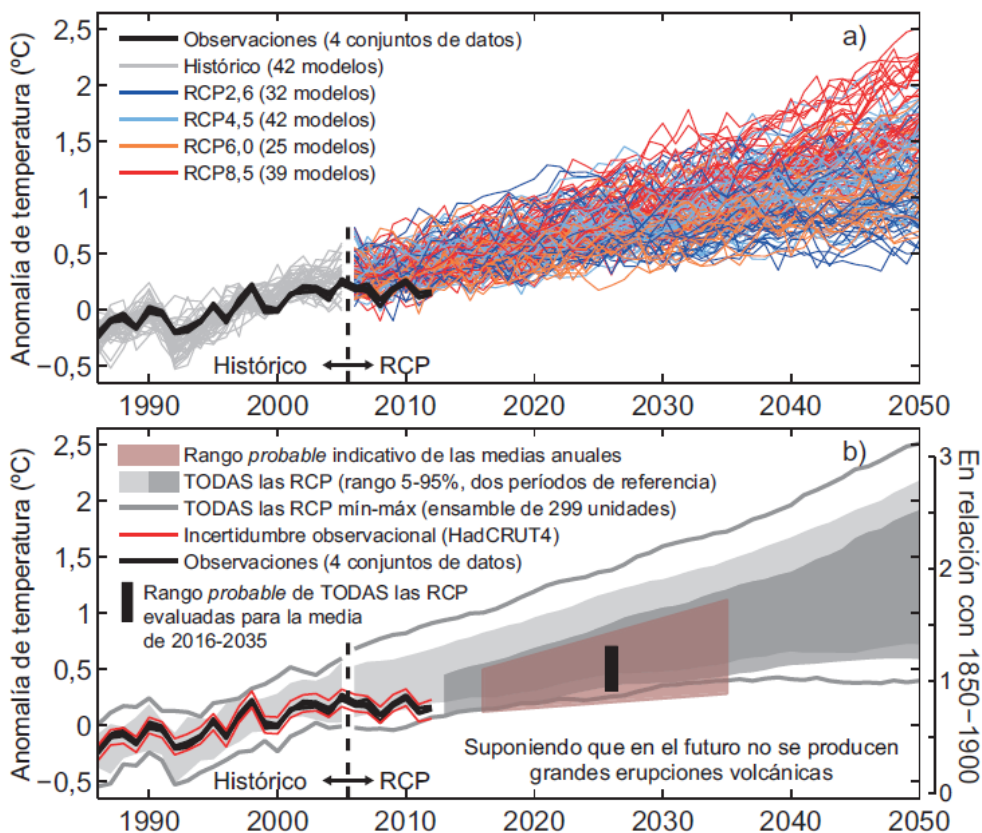
Esta variabilidad en los diferentes componentes de la criósfera, tienen también su repercusión en el comportamiento del principal componente de la hidrosfera, que cubre más del 71% de la superficie total del planeta: Los océanos (Alley et al., 2005 ; Sheperd, H. & Wingham, 2007). Uno de los principales *proxies* contenido en los

océanos es su nivel, cuyo valor se ha visto incrementado en el periodo observacional en unos 10cm a escala planetaria (**Figura 1.4 D**). Una reducción de la masa de hielo planetaria a nivel global, genera una descarga de agua dulce a los océanos que se ve reflejada en el incremento de su nivel. Si esta descarga llegara a ser lo suficientemente grande, podría incluso repercutir en la dinámica global de los océanos, generando cambios climáticos abruptos (Broecker et al., 1992; Hemming, 2004). No obstante, en el periodo observacional, el volumen de agua descargado ni tan siquiera se ha acercado a los mínimos necesarios para generar este tipo de eventos, fenómeno no descartable si tenemos en cuenta las proyecciones climáticas futuras. Además, se ha visto como este incremento de las temperaturas en el periodo observacional, ha intervenido en otros factores relacionados con el ciclo del agua como puede ser por ejemplo el aumento del vapor de agua atmosférico.

La inclusión del ciclo del agua en cualquiera de los forzamientos y/o procesos que tienen lugar en la dinámica climática actual, añade siempre un factor de incertidumbre alto, dada la dificultad a la hora de reproducir sus diferentes fases con los modelos actuales. Esta dificultad se ve muy bien reflejada a la hora de caracterizar la variabilidad de las precipitaciones en los últimos años (**Figura 1.4 E**). Desde un punto de vista espacial, es difícil identificar un patrón que pueda definir algún cambio sustancial en la distribución de las precipitaciones a escala global. En general la tendencia es a un aumento de las precipitaciones promedio anuales en la mayor parte de las regiones. Salvo en las zonas desérticas, en cuyas localizaciones circundantes se está produciendo una disminución de las mismas. Podría resumirse como una tendencia del régimen de precipitaciones a nivel global hacia valores extremos que hace que se estén produciendo expansiones de las zonas climáticas caracterizadas por estos patrones de precipitación (Dore, 2005). Pero es una tendencia que, si se analiza a escala local, pierde significación como consecuencia de los innumerables factores que pueden condicionar las precipitaciones de un lugar puntual. Un ejemplo cercano lo podemos encontrar en la Península Ibérica, donde encontramos regiones con tendencias opuestas incluso en zonas en donde el clima es el mismo (De Luis et al., 2010).

Una vez caracterizada la evolución del clima durante el periodo observacional, y teniendo en cuenta la dificultad que tiene poder reproducir los distintos procesos e interacciones que sufren los diferentes componentes del sistema climático, el siguiente paso es determinar lo que nos espera en el futuro próximo. Dado que la variabilidad natural observada se ha mantenido dentro de unos límites bien definidos, salvo en aquellas ocasiones en las que se han producido eventos naturales que han derivado en

forzamientos radiativos extremos (Figura 1.3), las proyecciones climáticas futuras se han centrado en intentar reproducir la variabilidad climática, suponiendo una serie de escenarios diferentes. Cada uno de estos escenarios están caracterizados por la mayor o menor concentración de gases de efecto invernadero de origen antropogénico en la atmósfera.



**Figura 1.5.** Resumen del compendio de proyecciones de la anomalía de la temperatura global en superficie, para los diferentes escenarios RCP de los modelos del CMIP-5, junto con el promedio de los valores observacionales recogidos por 4 bases de datos diferentes (HadCRUT4, ERA-Interim, GISTEMP y NOAA) hasta el año 2050, desarrollado por el IPCC, (2013). a) Ensemble en el que se presentan todas las proyecciones por separado. b) Mismos datos que a) pero realzando los valores comprendidos entre el 5% y el 95% de los escenarios, y señalando el rango más probable en base a la evolución de las observaciones en los últimos años.

En total se han definido 4 escenarios diferentes que van desde el escenario RCP 2.6, en el que las emisiones se reducirían de manera sustancial desde el presente; hasta el escenario RCP 8.5, en donde se iría produciendo un incremento de las emisiones antropogénicas igual al actual. Esta reducción o ampliación queda

reflejada en las estimaciones de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera para el año 2100, que irían desde las 421 ppm supuestas en el escenario más optimista, hasta las 1313 ppm que los modelos suponen el escenario contrario. El IAMC (*del inglés: Integrated Assessment Modeling Consortium*) a través de su CMIP (*del inglés: Climate Model Intercomparison Project*) número 5, ha logrado generar una proyección climática para cada uno de estos escenarios que en total suman un *ensemble* de 299 modelizaciones diferentes para la variable de la temperatura media planetaria (**Figura 1.5**).

A pesar de que los datos de inicialización de los modelos son diferentes dependiendo del escenario que reproducen, y que la física que hay detrás de cada uno de ellos no es exactamente la misma, todos los escenarios apuntan a una tendencia ascendente en las temperaturas, más acentuada cuanto mayor es el incremento de gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera (**Figura 1.5 A**). Los escenarios más conservadores apuntan a incrementos de temperatura de en torno a 0.5°C. Sin embargo, éstos se encuentran ya prácticamente obsoletos dado que las concentraciones que tenemos de CO<sub>2</sub> actualmente con 415ppm (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html>), se acercan ya a los valores que deberíamos tener al final del periodo proyectado por los modelos. El otro extremo lo encontramos en el escenario RCP 8.5 en donde las anomalías de temperatura podrían incluso superar los 2°C a mitad del periodo modelizado (**Figura 1.5 A**), y alcanzar o superar los 4°C al final del siglo XXI.

Tal como hemos observado en la evolución climática en los últimos años, las consecuencias derivadas de estas proyecciones en lo que a temperatura se refiere, generarían un impacto en el resto de componentes del sistema climático, cuya magnitud dependería del escenario planteado: una clara disminución del volumen de hielo en las zonas polares y la práctica desaparición de las masas de hielo glaciares en latitudes extratropicales, un incremento notable del nivel de los océanos, el aumento de los fenómenos meteorológicos extremos... Estos impactos solo son algunos de los efectos más importantes que podrían tener lugar según el último informe publicado por el IPCC, (2013).

A pesar de ello, conviene seguir considerando la variabilidad interna del sistema como un factor muy importante a tener en cuenta, tanto en el presente como en el futuro del clima. Un ejemplo muy importante lo hemos tenido recientemente con la evolución de las temperaturas en superficie del planeta en los últimos 15 años (**Figura 1.5**). La estabilización que ha experimentado en este periodo de tiempo (*hiatus*), que



ha llevado su evolución hasta los límites inferiores de las proyecciones del CMIP a pesar de encontrarnos en periodo reciente de la proyección, ha generado una controversia destacada en toda la comunidad científica. Aunque existen algunos trabajos que relacionan esta estabilización de las temperaturas con posibles *artifacts* de origen estadístico (Karl et al., 2015), la mayor parte de los estudios barajan diversos forzamientos naturales de carácter interno, como probables causantes de este pequeño parón puntual en la evolución ascendente de las temperaturas (Huber & Knutti, 2014; Kaufmann et al., 2011; Kosaka & Xie, 2013; Meehl et al., 2011). Lo que da lugar de la importancia que puede tener esta variabilidad en la evolución futura del clima y sus consecuencias.

### 1.4.2. La paleoclimatología. Fuentes de información, ventajas e inconvenientes.

La evolución de la variabilidad climática que hemos venido observando durante los últimos años, unida a las proyecciones climáticas futuras obtenidas para el futuro próximo, pone de manifiesto el dominio de los forzamientos antropogénicos en su comportamiento. Sin embargo, como acabamos de ver, la respuesta del sistema ante forzamientos naturales constituye un factor muy importante capaz de cambiar el curso de dicha evolución. Por ello, conocer con la mayor precisión posible la respuesta del sistema climático ante este tipo de forzamientos a lo largo del pasado, constituye uno de los factores indispensables en la climatología actual. **La paleoclimatología** es la disciplina de la climatología encargada de resolver todas estas cuestiones. Se trata de una ciencia interdisciplinaria encargada de describir la variabilidad climática acontecida antes de que se iniciaran las primeras mediciones instrumentales de variables meteorológicas (periodo instrumental u observacional, 1850AD en adelante). Para extraer esta información, se pueden utilizar cualquiera de los *proxies* que estén relacionados con alguna de las variables que describen el clima, y tras su interpretación, elaborar un registro paleoclimático.

Dado que el planeta que habitamos tiene una edad aproximada de 4.600 millones de años (Allègre et al., 1995), la mayor parte de los *proxies* analizados proceden del registro geológico del planeta, que es el único capaz de cubrir todo el rango temporal de su existencia. Dependiendo del periodo de tiempo que se quiera analizar, estos *proxies* pueden ser analizados en diferentes tipos de registros paleoclimáticos (**Figura 1.1**). La precisión de sus cronologías varía dependiendo de la antigüedad del registro que se esté analizando. A medida que el registro se hace más antiguo, la precisión

disminuye. No obstante, permite localizar en el tiempo periodos climáticos cuyas características eran muy diferentes a las que tenemos en la actualidad (Hoffman & Schrag, 2002; Svenson et al., 2004), tanto a nivel climatológico como temporal. A medida que nos vamos trasladando a periodos más recientes, los registros paleoclimáticos son cada vez más precisos. Este hecho se magnifica a medida que nos acercamos al último millón de años por dos factores fundamentalmente: el primero es el momento en el que empezaron a formarse los casquetes de hielo en la zona interior de Groenlandia y del continente Antártico (~800ka, aunque en la actualidad se encuentra en curso una nueva campaña de medidas en una zona Antártica donde el registro podría llegar hasta los 1500ka)(Jouzel et al., 2007); y el segundo es el desarrollo de los métodos de datación usados en los espeleotemas, que permiten construir cronologías más precisas en un mayor rango temporal (~600ky) (Edwards et al., 1987).

En el caso de los registros de hielo, los *proxies* que se analizan están en su mayor parte relacionados con el análisis de la concentración de isótopos estables, tanto del oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) como del hidrógeno ( $\delta\text{D}$ ). Junto a ellos, también se analiza la mayor o menor concentración de diversos gases que pueden estar contenidos en las burbujas de aire del interior del hielo ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ...), así como el análisis de la deposición estratificada de diversos tipos de iones sobre el hielo, que permite reconstruir eventos en los que se produjeron una mayor o menor deposición de aerosoles atmosféricos (Rasmussen et al., 2014), e incluso aportar información sobre erupciones volcánicas (Svensson et al., 2013) (**Figura 1.6 A**). No obstante, la mayor parte de estos *proxies* proporcionan información relacionada sobre todo con la temperatura (Dansgaard et al., 1993; Jouzel et al., 1997), y el origen de las precipitaciones de la zona en la que se obtiene el registro paleoclimático (Vimeux et al., 2005; Vimeux et al., 2009). También sobre la composición de la atmósfera primitiva en el caso de los gases contenidos en las burbujas (Veres et al., 2013). Precisamente con este tipo de análisis de la composición de los gases de las burbujas del hielo, en combinación con complejos análisis de flujos de hielo, se elaboran las cronologías que permiten datar las diferentes partes del registro de hielo (Andersen et al., 2006; Svensson et al., 2008).

Los espeleotemas constituyen otro de los registros continentales más importantes en la actualidad, tanto por su precisión cronológica como por la disponibilidad de *proxies* que se pueden analizar en ellas (**Figura 1.6 C**). Dado que se trata del registro paleoclimático que va a ser utilizado en esta tesis, se analizará con más detalle en la *Sección 1.5* de esta introducción.

En un punto intermedio en la precisión de las cronologías y cubriendo un rango de tiempo mayor, se encuentran los sedimentos marinos y lacustres. Existen un buen número de *proxies* diferentes que pueden ser analizados en los sedimentos marinos. En general los más importantes son aquellos de naturaleza geoquímica, destacando las ratios de elementos traza (Ba/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca...), las concentraciones y las ratios de isótopos ( $^{87}\text{Sr}$ , Nd...), o la presencia de biomarcadores (BHT, N...). Sin embargo, también se pueden analizar la mineralogía encontrada en los sedimentos, los microfósiles existentes, o la granulometría de las arenas. En general todos estos *proxies* son excelentes indicadores de cambios de temperatura en los océanos, cambios en la dinámica de las corrientes oceánicas, marcadores de descargas de hielo glaciario, PH del agua oceánica o incluso concentración de  $\text{CO}_2$  (Hönisch et al., 2012; Martínez-García et al., 2011; Meyers, 1997; Seki et al., 2010; Tripathi et al., 2009) (**Figura 1.6 B**). La precisión de las cronologías y modelos de edad asociados a este tipo de registros marinos, dependen del método de datación usado en cada caso. En general para los registros más antiguos se utilizan técnicas de magnetoestratigrafía o de bioestratigrafía. Estas técnicas consisten en establecer la edad del sedimento, o bien en función de las características magnéticas de los minerales encontrados, o bien en función de las especies fósiles encontradas respectivamente (Berggren & Van Couvering, 1974). En los registros más jóvenes (~35ky), se pueden aplicar las técnicas de datación de  $^{14}\text{C}$  que son mucho más precisas, siempre que exista suficiente materia orgánica para su elaboración.

Algo parecido ocurre con los sedimentos lacustres. En este caso, el rango temporal que suelen cubrir sus registros es significativamente menor que sus homólogos marinos (~5ky). También cuentan con un buen número de *proxies* susceptibles de analizar como por ejemplo la composición geoquímica y mineralógica de las facies, la laminación en aquellos sedimentos en los que se manifieste, o la presencia de pólenes (**Figura 1.6 D**). Los registros paleoclimáticos asociados suelen proporcionar información relacionada con la hidrología de la zona en la que se encuentran los lagos. En aquellos casos en los que existe laminación de los sedimentos, se puede obtener información incluso resolución estacional sobre el régimen de precipitaciones de la zona, pudiendo identificar incluso eventos extremos de precipitación. Si disponemos de un *proxy* de pólenes, analizando las especies vegetales que los producen y la mayor o menor cantidad presente, se puede analizar parámetros climáticos relacionados con la temperatura y/o la precipitación en aquel periodo del año en el que la especie vegetal



**Figura 1.6.** Ejemplo de los diferentes registros paleoclimáticos analizados. a) Registro de hielo de Groenlandia con laminación y restos de tefras volcánicas (Svensson et al., 2013). b) Registro de sedimentos marinos de la zona S de Islandia. c) Espeleotema de la cueva de Soreq. d) Sedimentos lacustres del devónico en Escocia. e) Contaje de anillos de árboles en el laboratorio del ETH. f) Exoesqueleto de carbonato cálcico de un coral.

produce el polen (Barreiro-Lostreset et al., 2014; Corella et al., 2014; Corella et al., 2013; Moreno et al., 2012; Valero-Garcés et al., 2014). Pero su principal limitación se encuentra a la hora de elaborar las cronologías. La presencia de materia orgánica permite realizar dataciones con  $^{14}\text{C}$ . Sin embargo, esta materia orgánica no siempre se presenta con la suficiente abundancia como para realizarlas. En esos casos, existe otro método para datar las muestras que consiste en analizar la relación del  $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$  presente en el sedimento. En algunos casos especiales, los sedimentos cuentan con laminación que permite hacer una cronología estacional precisa complementada siempre con los métodos citados anteriormente (Doran et al., 1999; Long et al., 2011; Meyers & Ishiwatari, 1993).

Dentro de los registros continentales, también hay que destacar los registros de anillos de árboles como fuente de información paleoclimática. Los anillos de árboles son unas estructuras circulares que se encuentran en el interior de sus troncos, y cuyas características dependen directamente del crecimiento del árbol cada año (**Figura 1.6 E**). La principal dificultad que tienen los *proxies* contenidos en estos registros, es que el mayor o menor crecimiento de una determinada especie arbórea depende de un buen número de factores. Estos factores no siempre tienen que estar relacionados con la variabilidad climatológica, y en ocasiones pueden ocultar dicha información. Enfermedades asociadas a hongos o a bacterias, aparición de otros individuos en el entorno con más desarrollo que limita los nutrientes al individuo analizado, heridas ocasionadas por incendios o por otros seres vivos... Son factores susceptibles de aparecer y difíciles de cuantificar. En general para poder mitigar estos efectos, los análisis de los *proxies* se suelen realizarse a una misma especie, y extendido a una población con el mayor número de individuos posible. A partir de los datos obtenidos para cada individuo, se calcula una estadística compleja que mitiga los efectos de factores no climatológicos que pudieran afectar al desarrollo de cada árbol analizado. Una vez realizada, se elabora la reconstrucción paleoclimática en función de los datos obtenidos a escala poblacional (Fritts, 2012). Los datos paleoclimáticos que pueden aportar dependerá de que especie arbórea se utilice. En general suelen ser datos relacionados con anomalías de temperaturas y de precipitaciones de un periodo del año concreto, que condicionan el desarrollo de la población de árboles (Briffa et al., 2004; Gou et al., 2015; Wilson et al., 2016; Yang et al., 2014). Su cronología es anual, ya que incluso a pesar de que las condiciones climáticas sean muy restrictivas, el árbol siempre crece todos los años. Y en el caso de que el análisis se haga de alguna población de árboles ya sin vida, se realizan dataciones de la parte más joven y más vieja de

cada individuo, usando la técnica de datación por  $^{14}\text{C}$ . En estos casos, contar con una cronología anual es más difícil, ya que el estado de los árboles puede estar tan deteriorado que el conteo de anillos puede hacerse complicado en algunos puntos.

Finalmente, y para acabar con esta sección, conviene detallar la existencia de otro tipo de registros paleoclimáticos marinos cuyo comportamiento es similar al que tienen los espeleotemas en las zonas continentales, pues están formados también por carbonato cálcico: los corales (**Figura 1.6 F**). El término coral es muy genérico ya que no todas las especies desarrollan la capacidad de fijar en su exoesqueleto el carbonato cálcico que posteriormente se analiza para obtener un registro. Este carbonato cálcico se deposita en forma de aragonito y generalmente tiene un crecimiento anual, lo que ayuda a establecer una buena cronología. Al igual que ocurre con otros registros, los *proxies* que se pueden analizar son de origen geoquímico, con especial atención a los isótopos estables y a los elementos traza. Su variabilidad, está condicionada de forma directa o indirecta por el mayor o menor desarrollo de la especie de coral que se estudie. Este crecimiento puede depender de la temperatura del mar, la salinidad o la mayor o menor luminosidad que afecte al coral, que depende a su vez de la distancia existente entre el coral y la superficie del mar (Corrège, 2006; Evans et al., 2002; Hoegh-Guldberg et al., 2007). Es por ello que uno de los principales registros paleoclimáticos que pueden aportar los corales es el del nivel del mar. El hecho de que en ocasiones presente un crecimiento anual identificable, y que a su vez se pueda aplicar el mismo método de datación que se usa en los espeleotemas (Edwards et al., 1987), suele hacer que las cronologías que presentan sean precisas. Sin embargo, dada su naturaleza biológica, al igual que ocurre con los árboles, existen múltiples factores que pueden afectar tanto al crecimiento del coral como a sus características geoquímicas, que no son de índole paleoclimática, y que puede dificultar enormemente su interpretación.

### 1.4.3. El Holoceno. Variabilidad climática interglaciar en la Península Ibérica.

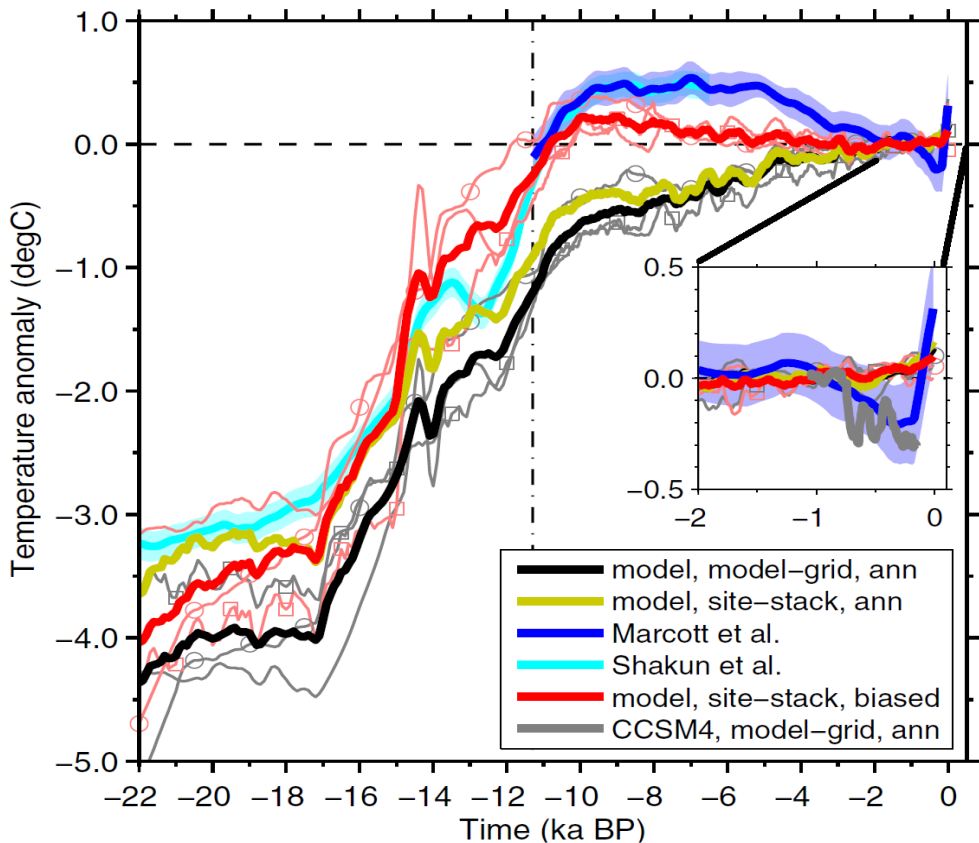
**El Holoceno** es el nombre con que se conoce a la última época geológica del Cuaternario, cuyo comienzo ha tenido lugar hace 11.700 años, y dura hasta el presente (Walker et al., 2009). Este periodo de tiempo coincide también con la última fase interglaciar del planeta, denominada Flandriense o Postglacial. Su comienzo se produjo tras haberse superado la última fase glacial, cuya terminación se produjo al acabar uno de los eventos climáticos abruptos más conocidos en medio de la deglaciación: el *Younger Dryas*. Una **época interglaciar**, desde un punto de vista climático, se puede

definir de diferentes formas dependiendo del parámetro que se use para su definición. Usando el nivel del mar, una fase interglaciar se define como aquellas fases del clima del planeta en el que el nivel del mar se acerca a los valores actuales ( $\pm 65\text{msnm}$ ), y por tanto la temperatura media del planeta adquiere valores cercanos a los  $15^{\circ}\text{C}$ . Otra forma de definir un periodo interglaciar, es usando los registros paleoclimáticos de isótopos de oxígeno. Así, se define como el intervalo de tiempo existente entre el valor medio del  $\delta^{18}\text{O}$  existente en la deglaciación predecesora y el valor medio del  $\delta^{18}\text{O}$  en el comienzo de la siguiente glaciación. Dada la inercia termodinámica con la que cuentan los océanos, que hace que sus respuestas ante alteraciones climáticas sean más lentas, los niveles del mar actuales que caracterizan a este periodo interglaciar no se alcanzaron hasta llegar a los 7000 años antes del presente. Por lo que, siguiendo esta definición, el periodo interglaciar del Holoceno comenzaría en este momento. Sin embargo, normalmente en la comunidad climática se usa la definición aportada por Walker et al. (2009) en su estudio, que se aproxima a la definición ofrecida por los isótopos de oxígeno.

En general, los periodos interglaciares se caracterizan por presentar una variabilidad climática mucho más estable. En estas fases climáticas, los cambios climáticos abruptos característicos de las fases glaciares tales como los eventos Heinrich (Broecker et al., 1992) o los Dansgaard-Oeschger (Bond et al., 1999), no se producen. Además, en el caso del Holoceno, contamos con numerosos registros paleoclimáticos que lo describen, fruto de la cercanía temporal. La abundancia de estos registros hace que esta fase interglaciar en la que nos encontramos, sea uno de los periodos climáticos más utilizado por los modelos climáticos actuales, para la realización de simulaciones comparativas. Su principal finalidad es la de comparar y testear las diferencias existentes entre sus resultados generados por el modelo, y la variabilidad descrita por las reconstrucciones (**Figura 1.7**).

No obstante, a pesar de la estabilidad que caracteriza a los periodos interglaciares, sí que es posible encontrar variaciones climáticas susceptibles de clasificarlas como cambios climáticos rápidos según los definición de Mayewski et al. (2004). En su trabajo destacan 4 eventos: el evento 8.2ky, el evento 4.2ky, el óptimo climático medieval y la pequeña edad de hielo. Dependiendo de la región del planeta, las características de estos cambios climáticos rápidos varían. En ocasiones, la mayor señal paleoclimática a veces se manifiesta con una variación de temperatura. En otras regiones, sin embargo, puede aparecer como una variación del régimen pluviométrico, o incluso una mezcla de ambas a la vez. Estos eventos climáticos, parecen haber

generado una variabilidad climática similar a los que se están produciendo en la actualidad en los últimos 50 años en lo que a rapidez se refiere. No obstante, la tendencia de la variabilidad climática global del Holoceno se caracteriza por un decrecimiento de las temperaturas. Este decrecimiento empieza en el momento más cálido del periodo interglaciario, alcanzado entorno a los 7000 años BP tras la estabilización post-deglaciación (**Figura 1.7**), y dura hasta el presente, con la excepción del calentamiento sufrido durante los últimos 50 años.



**Figura 1.7.** Evolución de la temperatura global en superficie durante los últimos 22ka, descrito mediante dos reconstrucciones (Marcott et al., 2013; Shakun et al., 2012) y mediante tres modelos (CCSM3, FAMOUS y LOVECLIM), con los últimos 2000 años aumentados en el recuadro de la derecha de la imagen. Modificación de la versión original publicada por Liu et al. (2014).

La parte más antigua del Holoceno, también denominado Holoceno temprano, se caracteriza por un incremento inicial de la temperatura a escala planetaria hasta alcanzar valores típicos de una etapa interglaciaria. Sin embargo, es justo después de



estos primeros 1000 años (10.000-9.000 BP), cuando se produce el primero de los cambios climáticos rápidos descritos por Mayewski et al. (2004). Un evento que destaca por ser significativamente frío en el Atlántico norte: el evento 8.2ka (Alley & Ágústsdóttir, 2005; Barber et al., 1999; Estrella-Martínez et al., 2019). Existen también evidencias de ser especialmente frío en prácticamente todo el hemisferio norte, con abundancia de registros de descargas de sedimentos glaciares en los océanos, signos de fortalecimiento de la circulación meridiana en toda la zona del Atlántico y Eurasia, aumento y avance de los glaciares en Norteamérica y el Norte de Europa, y disminución de su volumen en la zona alpina, probablemente debido a la aridez que condiciona los vientos continentales del primer y segundo cuadrante en esa zona. En las zonas tropicales y subtropicales, el Holoceno temprano tiene un comportamiento similar, pero la señal climática principal se manifiesta en las precipitaciones. Inicialmente el periodo comienza siendo húmedo, pero con la llegada del evento 8.2ka, las condiciones climáticas se vuelven áridas en toda la zona (deMenorcal et al., 2000). Además, este evento climático se caracteriza por un cambio hacia regímenes de lluvias más estacionales y torrenciales en toda el África tropical (Gasse, 2000), un debilitamiento de los monzones de verano sobre el Mar Arábigo, y una fluctuación extrema de la fuerza de los vientos alisios y las precipitaciones sobre la zona ecuatorial, lo que hace que se manifieste una sequía generalizada y persistente en Haití, la cuenca del Amazonas o Pakistán.

En lo que a la Península Ibérica se refiere, la variabilidad climática observada en el Holoceno temprano está más en la línea de lo observado en la zona extratropical que en la subtropical. Probablemente la criósfera presente en el hemisferio norte en este periodo, aún contaba con un volumen de hielo muy superior al actual por la cercanía temporal de la deglaciación. Esto produciría un volumen de masas de aire de naturaleza polar-extratropical mucho mayor que el actual, lo que desplazaría el límite extratropical-subtropical (corriente en chorro) varios grados más al sur de su climatología en el periodo instrumental actual. Por tanto, tanto a nivel oceánico (Cacho et al., 2001) como terrestre (Jalut et al., 2000), en sus primeros 1000 años se observa uno de los periodos más cálidos de todo el holoceno. En cuanto a las precipitaciones, destaca por ser un periodo húmedo sobretodo en la zona norte peninsular entorno al 9500 BP (Mario Morellón et al., 2009). Sin embargo, en la zona sur peninsular y en la fachada mediterránea, parece haber sido un periodo árido en general (Morellón et al., 2018). Una vez transcurrido ese periodo inicial, es cuando llega el evento 8.2ka, cuya señal en la península ibérica es bastante difusa como

consecuencia de la resolución de los registros que existen en ese periodo. En general, la tendencia de todos ellos es a mostrar unas condiciones áridas y frías. Con especial relevancia en la zona pirenaica y el sur peninsular en cuanto a la aridez, y el norte peninsular en cuanto a frío (Domínguez-villar et al., 2009; González-sampérez et al., 2009; Morellón et al., 2018, Morellón et al., 2009; Pérez-sanz et al., 2013).

Tras este cambio climático rápido, se instaura una situación de mayor estabilidad climática que se conoce con el nombre de Holoceno medio. Este periodo que comienza entorno al año 7000 BP, se caracteriza por un claro patrón de temperaturas más frías de lo normal en la zona polar, y de aridez en la zona tropical y subtropical. El volumen de los glaciares volvió a crecer después de la normalización de las temperaturas acontecidas tras el evento 8.2ka. La fuerza de los *westerlies* en todo el hemisferio norte se vio notablemente incrementada. Y en la zona alpina, se produce también un incremento del volumen de su criósfera, dado que parece que el patrón de vientos esta vez no era tan meridiano sino más bien atlántico (Meeker & Mayewski, 2002). Este patrón parece cambiar drásticamente entorno al año 4500 BP, cuando se produce otro evento climático rápido: el evento 4.2ka. En general este evento se manifiesta de manera mucho más variable en el hemisferio norte, de tal manera que los patrones climáticos no parecen tan bien definidos como en la primera parte del Holoceno medio. De hecho, el número de registros paleoclimáticos que describen la existencia de este evento es menor que en los otros casos probablemente por la aridez que lo caracteriza. En este periodo, se produce una clara disminución de la potencia de los *westerlies* sobretodo en el Atlántico norte y en Asia, las temperaturas en Norteamérica y Asia parecen disminuir algo con respecto a los valores iniciales del Holoceno medio, y los glaciares parecen aumentar su volumen en américa, pero disminuir drásticamente en Europa. Esto en general produce una clara señal de aridez en toda la zona mediterránea, y en general en las latitudes que se encuentran al límite en la zona subtropical y la zona extratropical (Mayewski et al., 2004). En las zonas tropicales y subtropicales, la característica predominante es la aridez (Gasse, 2000), que se agudiza aún más en algunas zonas con la llegada del evento 4.2ka. No obstante, existen algunas zonas en las que el patrón es diferente, de tal manera que el periodo del Holoceno medio se manifiesta como un periodo húmedo, como por ejemplo el sudeste asiático (Zhang et al., 2000).

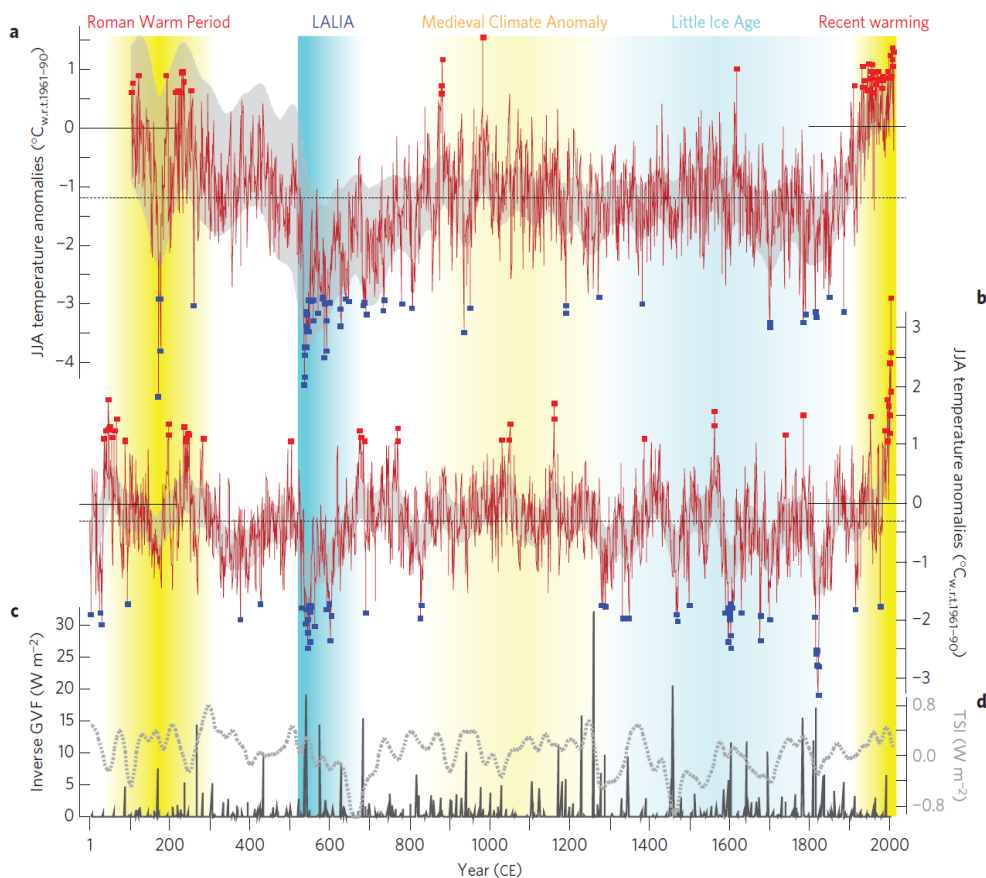
En la Península Ibérica, el Holoceno medio se caracteriza por ser un periodo árido o muy árido en su totalidad. No obstante, el punto álgido de estas condiciones más secas cambia en función de la zona de la península que se esté analizando

(deMenorcal et al., 2000). En la zona noroeste de la Península Ibérica, el momento más árido parece producirse durante el evento 4.2ka, momento en el que tenemos un gran número de espeleotemas de diversas cuevas del Cantábrico que dejaron de crecer por cambios en el régimen de precipitaciones de la zona. En el Mediterráneo y zona noreste, parece que las condiciones fueron áridas ya desde los inicios del Holoceno medio, y se mantuvieron así prácticamente hasta que finaliza el periodo entorno al año 3500 BP (Corella et al., 2011; González-sampérez, et al., 2006; González-sampérez et al., 2008).

Una vez acabado el Holoceno medio, éste desemboca en la fase conocida como Holoceno tardío alrededor del año 3500 BP. Este periodo, que llega hasta el presente, se caracteriza por contar por primera vez con registros históricos de carácter climatológico, y por realizarse desde hace 150 años medidas instrumentales en superficie de variables climatológicas. Gracias al inicio y posterior desarrollo de las primeras técnicas de escritura, la cultura humana que hasta ese momento dependía de la agricultura, empezó a dejar constancia de los diferentes sucesos que condicionaban el desarrollo de sus actividades. Esto permitió en muchos casos poder usar esa información como un *proxy*, con el que reconstruir incluso fenómenos climáticos extremos como sequías o periodos fríos. De entre toda la variabilidad climática acontecida en este intervalo, merece la pena destacar cuatro cambios climáticos rápidos: el periodo cálido romano, la época oscura o pequeña edad de hielo tardía, el óptimo medieval y la pequeña edad de hielo (Büntgen et al., 2016). Su disposición temporal es bastante cíclica, con el intercalado de un periodo cálido y frío prácticamente durante los últimos 2000 años. Sin embargo, los forzamientos naturales que pudieron generar este tipo de variabilidad aún se desconocen, existiendo varias hipótesis centradas sobre todo en el caso de los eventos fríos.

Tras un periodo estable de unos 1000 años aproximadamente, después de que el evento 4.2ka trajera unas condiciones de aridez bastante generales a todo el hemisferio norte, y tras el descenso paulatino de la temperatura que ya se venía dando desde el Holoceno temprano (**Figura 1.7**), hacia el año 2000 BP se manifiesta un periodo conocido con el nombre de Periodo Cálido Romano (**Figura 1.8**). Su nombre viene como consecuencia del desarrollo de la cultura romana, condicionada en parte por la climatología cálida y húmeda que se manifestó en buena parte del mediterráneo en esa época. Esta variabilidad climatológica no solo se manifestó en la zona mediterránea, sino que se extendieron a prácticamente todo el hemisferio norte

(Aichner et al., 2015; McDermott et al., 2005; Wang et al., 2012; Wang et al., 2013; Yan et al., 2015).



**Figura 1.8.** Reconstrucción de la evolución de la anomalía de temperatura de los meses del verano de los últimos 2000 años, junto con la de dos de los principales forzamientos naturales, publicada por (Büntgen et al., 2016). a) Reconstrucción de la zona de Altai (Rusia), utilizando anillos de árboles. b) Reconstrucción de la zona alpina, utilizando anillos de árboles (Büntgen et al., 2011). c) Reconstrucción mediante el uso de testigos de hielo, del forzamiento volcánico (Sigl et al., 2015). d) Reconstrucción mediante el uso de testigos de hielo, de la irradiancia total (Steinhilber et al., 2009).

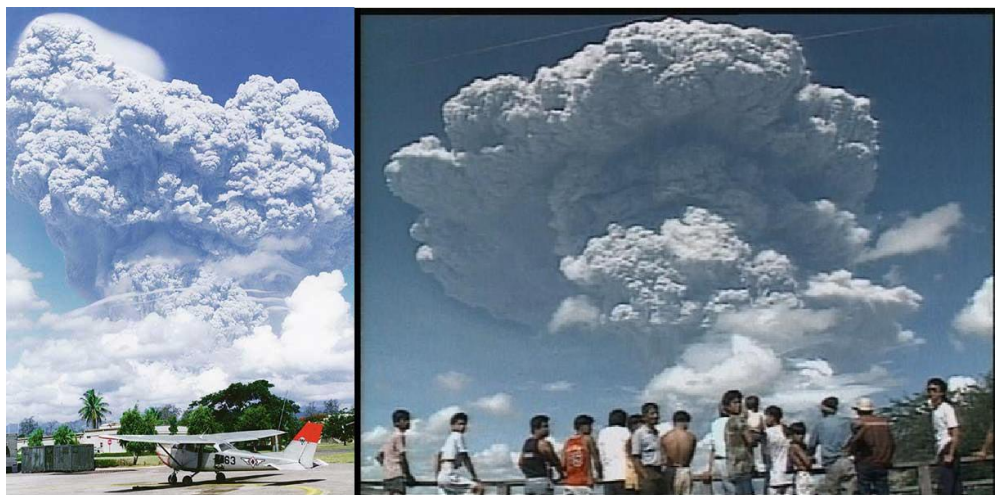
Durante este periodo, la variabilidad climática en la Península Ibérica sigue los mismos patrones observados en prácticamente todo el hemisferio norte a latitudes extratropicales. Observándose un claro patrón de temperaturas cálidas en conjunción con un periodo húmedo, tanto en la zona mediterránea como en su zona opuesta en el noroeste. Diversos estudios en ambientes continentales (Corella et al., 2011; De la Rosa et al., 2012; Desprat et al., 2003; Martín-Puertas et al., 2009; Muñoz et al., 2005),

demuestran un incremento de los sedimentos lacustres con características típicas de periodos húmedos. Además, se observa un aumento notable de pólenes de diversas especies vegetales ibéricas, cuyos ambientes más favorables para su desarrollo son precisamente la calidez y la humedad. Este incremento de las temperaturas en esta época del Holoceno tardío también se refleja en diversos registros marinos en el entorno de la península: tanto en el Mediterráneo (M. Cisneros et al., 2016; Nieto-Moreno et al., 2011) como en la zona atlántica (Bernárdez et al., 2008).

Tras el Periodo Cálido Romano, se produce uno de los eventos climáticos menos documentados hasta la fecha de los que se tiene constancia en la actualidad: La Edad de Hielo Tardía o Época Oscura. Se trata de uno de los eventos más fríos de los que se tiene constancia en todo el Holoceno. Probablemente con unas características muy similares al evento 8.2ka, y con una duración bastante aproximada de unos 200 años. La falta de documentación de este periodo se produce por dos aspectos fundamentales: el primero tiene que ver con su corta duración, que hace que muy pocos registros paleoclimáticos tengan la resolución temporal suficiente como para poder tener constancia de su existencia. El segundo, tiene que ver con el final de varias culturas que hasta ese momento se habían desarrollado por toda Europa y Asia, y que constituían una fuente de información histórica de suma relevancia. La característica principal de este periodo es el frío, que prácticamente se instauró en la totalidad del hemisferio norte (Büntgen et al., 2016, Büntgen et al., 2011). Además, también produjo cambios sustanciales en la dinámica atmosférica, generando cambios importantes en los patrones de precipitación (Bakke et al., 2008; McGregor & Gagan, 2004; Rein et al., 2004; Wanner et al., 2011). Parece que la conjunción de varios eventos volcánicos de grandes proporciones en un corto espacio de tiempo, fue el principal desencadenante de este cambio climático rápido (Büntgen et al., 2016; Sigl et al., 2015). Varias crónicas de la época, como por ejemplo la proporcionada por el cronista bizantino Procopius en su obra *Históricas de la Guerra*, hablan de un presagio terrible durante el año 484 BP: *“Y fue durante este año cuando se produjo un presagio de lo más terrible. Porque el sol emitió su luz sin brillo, como la luna, durante todo este año. Y como si de un eclipse se tratara perduró durante días, con los rayos ni tan claros ni tan vigorosos como nos tenía acostumbrados a alumbrar.”* Estos relatos concuerdan con lo esperado en la atmósfera cuando se suceden erupciones VEI 6 o superiores que producen descargas masivas de aerosoles volcánicos y gases en las capas altas de la troposfera y la estratosfera (**Figura 1.9**), y cuyos efectos concuerdan con

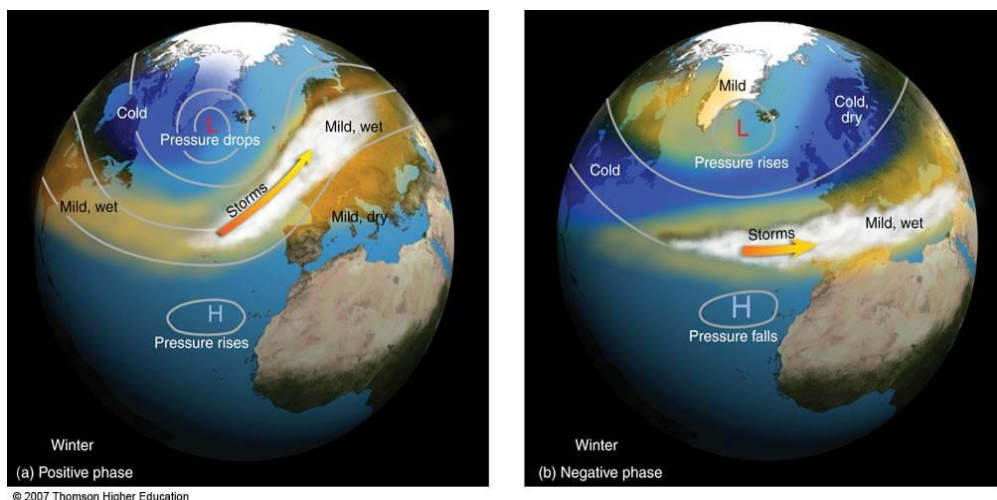
una bajada de temperatura drástica en el hemisferio norte (Churakova (Sidorova) et al., 2019).

En la Península Ibérica, existen pocos registros que sean capaces con su cronología de notar algún tipo de señal en este periodo concreto. Los registros de sedimentos lacustres o marinos con los que contamos en la península, no permiten registrar eventos climáticos rápidos cuya duración sea de en torno a los 100 años. Sí que parece observarse una tendencia hacia un régimen pluviométrico más árido que en el periodo cálido romano, pero en general no se puede asociar directamente con este periodo frío, sino más bien con la llegada del óptimo climático medieval (Gil García et al., 2007; Martín-Puertas et al., 2008). En el caso de los registros de espeleotemas, sí que existen algunos trabajos en los que mediante el análisis de isótopos estables de carbono y oxígeno se aprecia claramente como en este periodo existe una clara bajada de las temperaturas hacia valores mínimos en los últimos 2000 años, superando incluso los valores mínimos alcanzados en la pequeña edad de hielo posterior (David Domínguez-Villar et al., 2008; Martín-Chivelet et al., 2011).



**Figura 1.9.** *Secuencia la erupción del Monte Pinatubo en 1991, la última erupción VEI 6 documentada. En la primera imagen (izda.) se aprecia un Pileus en la parte superior de la columna eruptiva, indicativo de las potentes y energéticas corrientes de aire ascendentes llegando a la estratosfera. En la segunda imagen (dcha.), posterior a la primera, se observa una estructura de yunque en la parte superior con una clara estratificación, lo que indica que la columna eruptiva ha sobrepasado la tropopausa y sigue camino hacia las capas medias de la estratosfera, facilitando la dispersión de los aerosoles a escala global.*

Tras Unos 150 años aproximadamente, comienza la recuperación de las temperaturas hacia valores similares a los alcanzados en el Periodo Cálido Romano, aunque en general quedándose siempre algo por debajo (**Figura 1.8**). Este periodo se le conoce con el nombre de Óptimo Climático Medieval. Dependiendo de la zona del planeta, la subida de las temperaturas es más o menos pronunciada. La principal característica que se observa en las diferentes reconstrucciones y modelizaciones realizadas de este periodo, es la existencia de una anomalía cálida de temperatura en la superficie del Atlántico norte localizada al sur de Groenlandia. Junto a ella, aparece una anomalía de presión positiva en toda la zona ártica. Esto se traduce en un patrón anticiclónico estacionario en esa zona, que desaloja el aire frío polar a latitudes más bajas. Este contraste termodinámico entre el aire frío de las capas medias-altas de la atmósfera y el aire cálido y húmedo de las capas bajas, fomenta el aumento de la frecuencia de ciclones extratropicales. Como consecuencia de ello, se produce un aumento de la pluviometría en toda la zona del noroeste europeo, y un régimen seco o muy seco en Norteamérica. A estos cambios en la circulación atmosférica, hay que añadir otro tipo de anomalías de temperatura, tanto oceánicas como continentales, en zonas del océano Pacífico, con una tendencia a valores más fríos en la zona centro-oriental (Niña persistente). Dichos patrones coinciden con una clara tendencia a la aridez en las zonas subtropicales tanto de Europa como en Asia, y cambios en la posición de la climatología monzónica en África y Asia (Bradley et al., 2003; Cronin et al., 2010; Goosse et al., 2012; Graham et al., 2011; Mann et al., 2009).



**Figura 1.10.** Esquema de la posición de los centros de acción meteorológicos en una fase positiva de la NAO(a), y una fase negativa (b), en invierno.

Esos cambios en la circulación atmosférica en el Atlántico norte, junto con lo que parece un traslado hacia el norte de la ITCZ (*del inglés: Inter-Tropical Convergence Zone*), supondría un refuerzo y traslado de los centros de presión subtropicales (anticiclones) al norte. Este mecanismo es el que parece haber generado un periodo seco o muy seco en toda la Península Ibérica durante Óptimo Climático Medieval, con especial relevancia en la zona mediterránea. En contraposición se encontraría el extremo noroeste, donde los registros paleoclimáticos sugieren un periodo más húmedo de lo normal (Moreno et al., 2012). Esta variabilidad climatológica es la típica variabilidad característica de periodos con una fase positiva de la Oscilación del Atlántico norte (**Figura 1.10**). En este tipo de configuración atmosférica, el desalojo del aire frío de la zona polar hacia latitudes bajas, hace que la baja extratropical característica de la zona de Islandia se vea reforzada. Esto hace que el aire subtropical asociado a las altas presiones posicionadas en las Azores ascienda a latitudes más altas, de tal manera que la Península Ibérica se ve afectada por su radio de influencia. Esto trae consigo un tiempo más estable de lo normal, lo que se traduce en anomalías cálidas de temperatura en superficie, y una clara tendencia a la disminución de las precipitaciones en prácticamente toda la península. Solo existe una zona, que por la orografía existente y por su climatología claramente oceánica, los vientos de componente norte de carácter anticiclónico son capaces de generar precipitaciones lo suficientemente abundantes como para poder generar una climatología húmeda. Esa zona es Galicia y la zona Cantábrica, que coincide precisamente con aquellas zonas cuyos registros paleoclimáticos indican ambientes anormalmente húmedos (Moreno et al., 2012).

Finalmente, entorno al año 1300 BP, se produce el último de los cambios climáticos rápidos descritos por Mayewski et al. (2004), caracterizado por una disminución de la temperatura a escala planetaria hasta alcanzar valores cercanos al evento 8.2ka y la Época Oscura: La Pequeña Edad de Hielo. Salvo casos puntuales, las temperaturas no llegaron a bajar hasta los valores de estos dos eventos predecesores. Sin embargo, lo que diferencia este evento climático, sobre el resto de eventos fríos del Holoceno, es su duración cercana a los 500 años (**Figura 1.8**). Un valor mucho mayor que cualquiera de sus predecesores. Dada su extensión en el tiempo, la variabilidad climática dio lugar a diferentes fases sobre todo en lo que al régimen pluviométrico se refiere, siempre con las anomalías de temperatura negativa como característica común (Grove, 2012). Mientras que en la zona continental eurosiberiana y norteamericana, esas temperaturas frías fueron acompañadas con un



incremento significativo de las precipitaciones. Lo que generó un aumento significativo de las masas de hielo glacial continental en todas estas áreas, hasta alcanzar niveles del inicio del Holoceno temprano tras la deglaciación. En zonas del Caribe y del África central, la climatología se caracterizó por ser más árida de lo normal. Además, también se apreciaron cambios sustanciales en el régimen de precipitaciones en las zonas de influencia directa del Monzón o el Niño, con una variabilidad significativa dependiendo de la fase de la Pequeña Edad de Hielo en la que nos encontremos (Bradley & Jones, 1993; Mann et al., 2009; Mayewski et al., 2004; Meeker & Mayewski, 2002; Nesje & Dahl, 2003). Otro punto importante que destaca sobre el resto de variabilidad climática observada a lo largo del todo el Holoceno es que, durante la Pequeña Edad de Hielo, el enfriamiento se produjo de manera similar en ambos hemisferios. En base a esta variabilidad climática observada a escala global, y teniendo en cuenta las reconstrucciones de actividad solar y de actividad volcánica existentes (Sigl et al., 2015; Steinhilber et al., 2009), la principal hipótesis que se baraja como causa de este cambio climático rápido es una conjunción de uno de los mínimos solares más profundos de los que se tiene constancia en la actualidad (Mínimo de Maunder), junto con un repunte en la actividad volcánica (**Figura 1.8**).

Esa variabilidad en el régimen pluviométrico con la anomalía negativa de temperatura como factor común, también se reproduce en la Península Ibérica. Las fases más frías están siempre acompañadas de anomalías negativas en precipitaciones, mientras que las fases menos frías en general están asociadas a momentos más húmedos. A todo esto, hay que sumar la mayor ocurrencia de más eventos extremos, sobre todo en aquellas fases de temperaturas menos frías. Al igual que ocurre en el resto de eventos climáticos rápidos del Holoceno en la península, las consecuencias climáticas de una y otra fase de la Pequeña Edad de Hielo son muy variables dependiendo de la localización el registro paleoclimático que analicemos (Oliva et al., 2018). No obstante, las temperaturas anormalmente frías y el aumento de la criósfera peninsular en los sistemas montañosos son dos factores comunes en toda la zona (Morellón et al., 2012; Morellón et al., 2011; Moreno et al., 2008; Oliva et al., 2018).

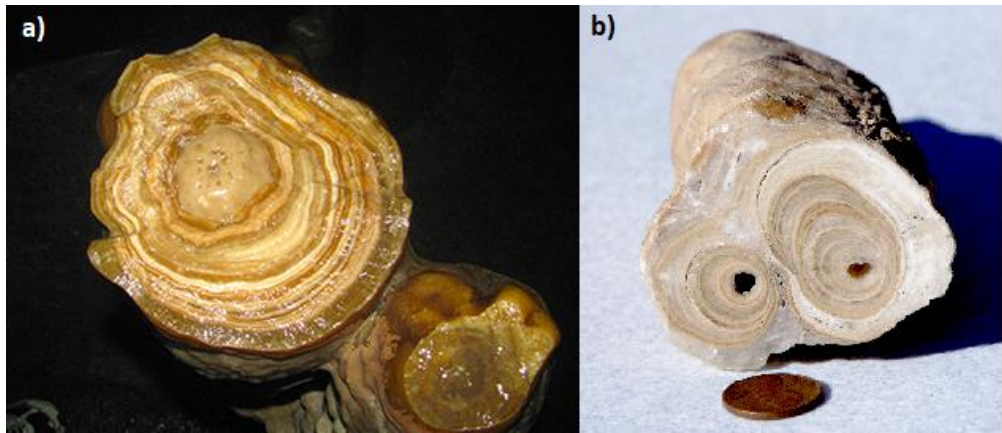
## 1.5. Los espeleotemas como registros paleoclimáticos.

Como ya hemos podido ver en la *Sección 1.4.2*, existen un gran número de registros geológicos capaces de proporcionar información sobre la variabilidad climática de la historia del planeta. Esta información se extrae a partir del análisis de diferentes *proxies*, cada uno de los cuales cuenta con ventajas e inconvenientes a la hora de su interpretación. Los espeleotemas, son uno de esos registros geológicos de origen continental, presentes en las diversas cuevas que existen a lo largo de todo el planeta. Sus características, y el desarrollo de nuevas técnicas de análisis para los diferentes *proxies* contenidos en su interior, las han colocado en los estudios paleoclimáticos actuales como una de las principales fuentes de información. Pero al igual que ocurre con cualquier registro, los *proxies* que contienen la información paleoclimática en los espeleotemas entablan cierta dificultad en su interpretación. Y las cronologías que permiten conocer la fase temporal cubierta por el registro, tienen sus limitaciones. Por tanto, resulta fundamental conocer los principales aspectos que condicionan la información paleoclimática que proporcionan los espeleotemas, para una correcta interpretación de los registros paleoclimáticos que va a ser utilizados en esta tesis doctoral.

### 1.5.1. Ventajas e inconvenientes.

Cuando nos referimos a espeleotemas (Del griego: *Spelaion*, cueva; *thema*, depósito), nos estamos refiriendo a un término genérico que comprende a todas aquellas estructuras minerales que crecen en las cuevas a lo largo del tiempo. Sin embargo, solo en dos de ellas se pueden analizar *proxies* con la suficiente resolución temporal como para poder reconstruir cambios climáticos rápidos como los detallados en la *Sección 1.4.3* : Las estalactitas (Del griego: *stalaktós*, goteo), definidas como espeleotemas huecos que se forman en el techo de las cuevas, como consecuencia de la deposición mineral de calcita al desgasificarse las gotas de agua que gotean del techo de las cavidades, y precipitar el carbonato cálcico contenido en la gota (**Figura 1.11 B**); Y las estalagmitas (Del griego: *stalagmós*, gota), que son espeleotemas cuyo mecanismo de formación es igual al de las estalactitas, pero cuya formación se produce en el suelo tras la caída de la gota de agua desde el interior de la estalactita o desde una fisura en el techo (**Figura 1.11 A**). También existen otros espeleotemas susceptibles

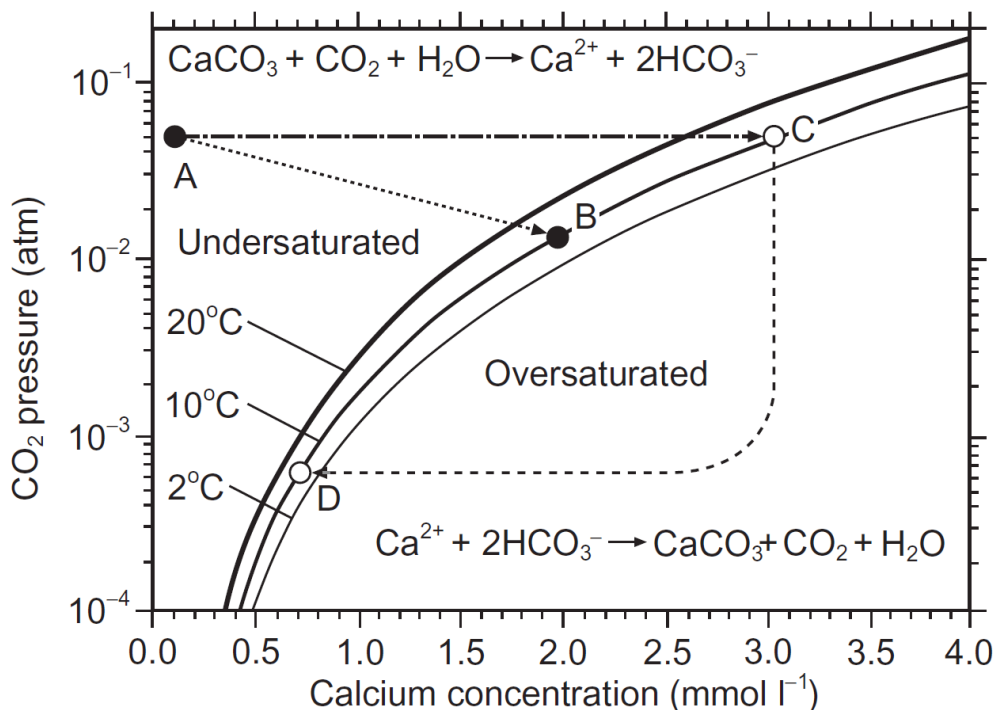
de ser analizados desde un punto de vista paleoclimático, como por ejemplo las coladas. Pero las cronologías que se pueden hacer de estos espeleotemas son mucho menos precisas que las que se pueden conseguir con las estalagmitas, y la información que proporcionan está más relacionada con la variabilidad climatológica promedio de baja frecuencia.



**Figura 1.11.** Imagen del corte horizontal de una estalagmita (a) sobre cuya parte central se observa un crecimiento de carbonato cálcico posterior al corte, e imagen del corte horizontal de una estalactita (b) en donde se aprecian el mismo crecimiento anular que en las estalagmitas, pero con un orificio central por el que discurre la gota cuando cae.

En general, tanto estalagmitas como estalactitas están formadas principalmente por calcita y/o aragonito. Las cuevas donde se forman suelen encontrarse en zonas geológicas en donde predominan las rocas carbonatadas tales como la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y/o la dolomía ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). No obstante, salvo algunos estudios paleoclimáticos llevados a cabo con estalactitas (De Cisneros et al., 2003; Huang et al., 2001; McDermott et al., 2001; Pacton et al., 2013; Short et al., 2005), la mayor parte se desarrollan usando como fuente de información las estalagmitas (Baldini et al., 2007; Bartolomé et al., 2015; Domínguez-villar et al., 2009; Dorale et al., 1992; González-Lemos et al., 2014; González-Lemos et al., 2015; Moreno et al., 2010; Pérez-Mejías et al., 2017; H. Stoll et al., 2015). La principal causa de una mayor abundancia de estudios en las estalagmitas la encontramos en su estructura interna mucho más simple y maciza, en comparación con las estalactitas que son huecas. Este hueco por el que circulan las gotas que caen del techo de las cuevas, incrementa notablemente la complejidad del análisis de los diferentes *proxies* contenidos en este tipo de espeleotemas, ya que la variación geoquímica de los mismos se ve influenciada por un número mucho mayor de factores que nada tienen que ver con la variabilidad

climática, por tratarse de un sistema que no está aislado del exterior. En el caso de las estalagmitas, el sistema se mantiene cerrado. Solo en algunos casos en los que el crecimiento de la calcita que forma la estalagmita es muy poroso se podría formar un sistema parcialmente abierto, lo que repercute en la variabilidad de los *proxies*.



**Figura 1.12.** Diagrama de saturación de los procesos de disolución kárstica para diferentes temperaturas. A medida que la presión parcial de  $\text{CO}_2$  aumenta en el subsuelo, aumenta la concentración de carbonato cálcico disuelto, que precipita cuando se produce una disminución de la presión parcial del  $\text{CO}_2$  al desgasificar la gota en la atmósfera de la cueva (Fairchild & Baker, 2012).

A pesar de ello, aun trabajando con estalagmitas con escasa porosidad y aisladas del exterior, la interpretación de la variabilidad de los *proxies* puede llegar a ser muy compleja. A lo largo del proceso de formación de una estalagmita, intervienen un gran número de procesos que no tienen una relación directa con la variabilidad climatológica del entorno en el que se desarrollan. Todos estos procesos, están relacionados con las reacciones de disolución kárstica (Figura 1.12). Y comienzan con el agua que viene de la superficie terrestre, cuya procedencia puede ser debida a las precipitaciones o al caudal de los ríos. Las características geoquímicas de estas aguas pueden condicionar la variabilidad geoquímica que se observe después en las estalagmitas, por lo que

conocer los procesos que las condicionan es imprescindible para una correcta interpretación de los *proxies*.

Esta agua se infiltrará en el subsuelo a través de sumideros generalmente en forma de grietas de mayor o menor tamaño, que pueden llegar incluso a ser de tal solo 10  $\mu\text{m}$ . Una vez esta agua se introduce en el subsuelo, dado el incremento notable de  $\text{CO}_2$  que allí se produce, comienza a acidificarse. Este proceso depende de varios factores: la concentración de  $\text{CO}_2$  que existe en el suelo, mayor cuanto mayor descomposición de materia orgánica se produzca, su temperatura o el tiempo de residencia de esta agua bajo estas condiciones de alta concentración de  $\text{CO}_2$  (**Figura 1.13**). Determinar estos parámetros suele ser muy complejo, sobretodo en sistemas kársticos en los que las cuevas se dan a mucha profundidad. Una vez se produce la acidificación del agua, ésta comienza a disolver el  $\text{CaCO}_3$  a través de las fisuras, aumentando la concentración tanto de calcita disuelta, como de todos aquellos elementos químicos minoritarios que caracterizan este subsuelo por el que la gota circula. Nuevamente el tiempo de residencia en el subsuelo de la gota y el PH del agua son factores determinantes en este proceso. Su variabilidad puede estar relacionados con la climatología superficial, o con las características geológicas del subsuelo.

Una vez que la gota acidificada llega al techo de la cueva, dada la gran diferencia existente entre la presión parcial del  $\text{CO}_2$  en el subsuelo y la atmósfera de la cueva, se produce un proceso de desgasificación de la gota, reduciendo así paulatinamente su PH y produciéndose una precipitación del carbonato cálcico contenido en la disolución. Un porcentaje de este  $\text{CaCO}_3$  precipitado se acumula en las estalactitas, mientras que el resto se deposita en las estalagmitas (**Figura 1.13**). Este precipitado no siempre se produce, dependerá de las condiciones en las que se encuentre la cueva. Cuando se produce, el fenómeno se conoce con el nombre de precipitación previa de calcita (PCP, *del inglés: Prior Calcite Precipitation*). Parámetros como la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera de la cavidad, la tasa de goteo, la temperatura, la humedad...Son factores que intervienen directamente en la tasa de deposición de la calcita, tanto en las estalactitas como en las estalagmitas. Y lo que es más importante, están relacionados con la variabilidad climática existente en la localización de la cueva. La variabilidad anual de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera de aquellas cuevas que presentan variaciones, va a depender de la temperatura de la cueva. Y el valor de su temperatura interior, depende de la temperatura media anual exterior del punto en el que se encuentra la entrada a la misma. Esta variabilidad depende de la ventilación de la cueva, que dependerá de la diferencia de temperatura existente entre el interior de la

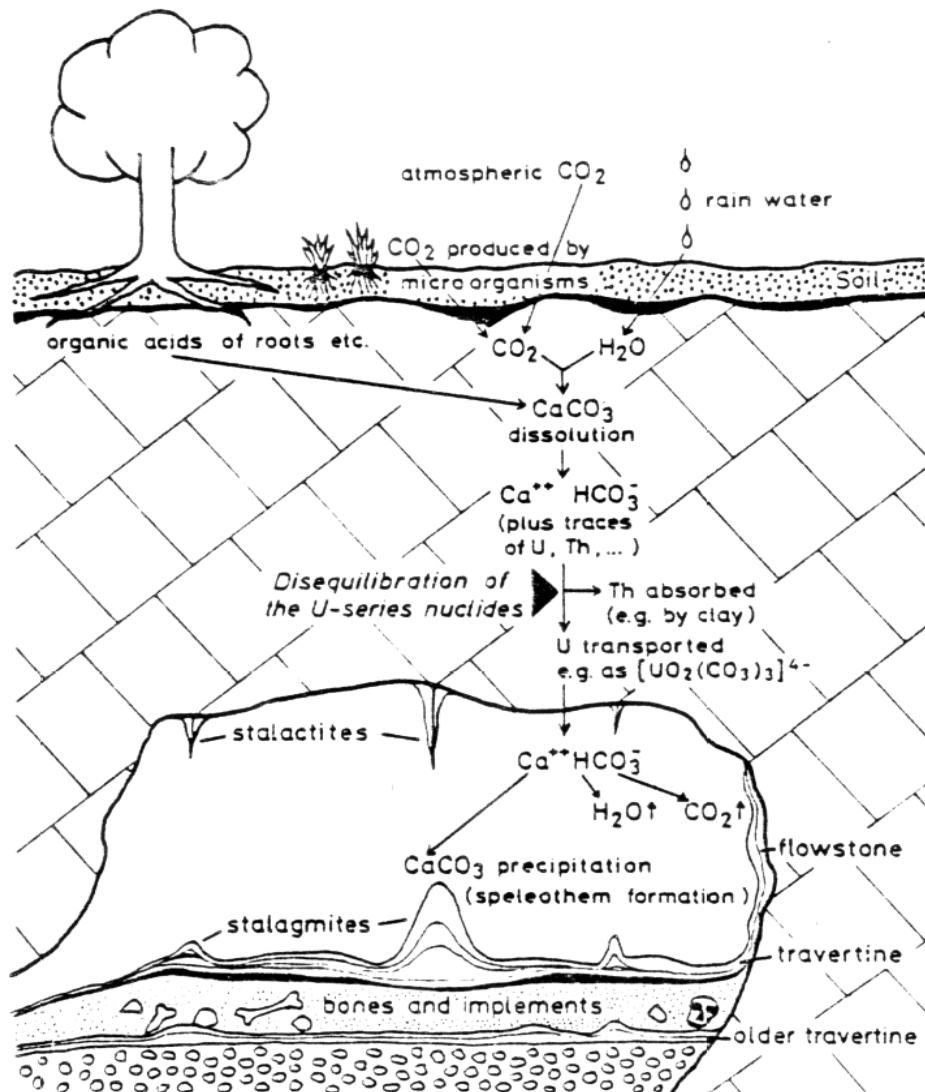
cueva y el exterior. Generalmente en invierno, la temperatura exterior es inferior a la temperatura del interior. Por tanto, el aire caliente del interior de la cueva es menos denso y tiende a salir al exterior, ventilando la cueva y reduciendo a valores atmosféricos (~415ppm). Durante el verano, ocurre el proceso contrario. Esto puede llegar a generar variabilidad estacional en la PCP, que puede repercutir en las características geoquímicas de las estalagmitas como así veremos en el *Capítulo 6* de esta tesis doctoral. La tasa de goteo también puede ser otro parámetro relacionado con factores climatológicos.

Pero no todos los procesos que pueden repercutir en la composición química de las estalagmitas, tienen que ver con el subsuelo. Cambios en el tipo de vegetación en la superficie, así como cambios en las características del subsuelo, pueden generar cambios sustanciales en la variabilidad de isótopos estables del carbono. Y estos cambios pueden ser debidos a condiciones climáticas, o a actividades de origen antropogénico. Esta cantidad de factores que intervienen en el proceso de formación de una estalagmita, junto con la existencia de procesos muy complejos en el subsuelo, difícilmente cuantificables e identificables, constituyen una de las principales limitaciones con las que se encuentra un investigador a la hora de analizar registros paleoclimáticos de este tipo (Fairchild & Baker, 2012).

Existen procedimientos que se pueden utilizar para intentar mitigar estas incógnitas en el análisis de los *proxies* de las estalagmitas, mejorando así la comprensión de su variabilidad: La primera de ellas es la monitorización de las condiciones de la cueva en la que se realiza el estudio, junto con el goteo que da lugar a la estalagmita que se ha utilizado para extraer el *proxy* (Collister & Matthey, 2008; Matthey et al., 2008; Pérez-Mejías et al., 2018; Tremaine et al., 2011). Comparando la variabilidad observada en esta monitorización con la variabilidad recogida en el exterior de la cueva, se pueden identificar patrones relacionados con parámetros climáticos susceptibles de ser extrapolados al periodo en el que el espeleotema haya crecido. Siempre claro está que el goteo analizado estuviera activo en el momento de la monitorización, es decir, precipitando carbonato cálcico en la estalagmita. Sino, las condiciones actuales no serían extrapolables a una fase de crecimiento anterior.

La segunda herramienta consiste en utilizar registros paleoclimáticos en estalagmitas que hayan tenido un crecimiento durante el periodo instrumental. Especialmente en los últimos 50 años, en donde la calidad de las observaciones ha sido muy superior, y en donde estamos sufriendo un incremento de las temperaturas susceptible de ser interpretado como un cambio climático rápido (*Sección 1.4.1*). De

esta manera, es posible comparar la variabilidad de los *proxies* contenidos en la estalagmita, con la variabilidad climática observada y medida por los diferentes instrumentos en la superficie (Baker & Bradley, 2010; Jex et al., 2010; Treble et al., 2003; Martín-Chivelet et al., 2011). Esta segunda herramienta es la que se ha seguido en el desarrollo de esta tesis doctoral, cuyos resultados se verán reflejados en los *Capítulos 4 y 6*.



**Figura 1.13.** Esquema simplificado del proceso de formación de las estalagmitas, en donde se detallan los diferentes procesos químicos que dan lugar al precipitado de carbonato cálcico, así como la captación de los isótopos de Th que dan lugar a los desequilibrios en las dataciones de algunas estalagmitas (Hennig et al., 1980).

Precisamente estas dos herramientas constituyen una de las principales ventajas con las que cuentan este tipo de registros. La existencia de las mismas, permite establecer la relación que existe entre los parámetros atmosféricos en la superficie que condicionan el clima, y la variabilidad del *proxy* contenido en la estalagmita en el periodo observacional. De esta manera, es mucho más sencillo poder establecer la variabilidad climática acontecida en la totalidad del registro paleoclimático contenido en la estalagmita.

La otra ventaja la encontramos a la hora de la elaboración de las cronologías que nos permiten identificar el periodo de tiempo recogido por la estalagmita que estamos analizando. Como ya adelantábamos brevemente en la *Sección 1.4.2* de este capítulo, las cronologías generadas por diversos métodos de análisis geoquímico de alta resolución, permiten obtener edades de los últimos 600ka (Edwards et al., 1987). Estas edades a su vez, cuentan con la suficiente precisión temporal como para establecer unos modelos de edad muy precisos, capaces de localizar cronológicamente cambios climáticos abruptos y transiciones glaciario-interglaciario. El desarrollo de estas técnicas de datación fue el principal causante de que las estalagmitas se empezaran a usar como registro paleoclimático hace unos 40 años aproximadamente. La evolución que están teniendo en los últimos años, con la aparición de nuevas técnicas aún más precisas, convierte el análisis de espeleotemas en una de las principales fuentes de información paleoclimática. No obstante, toda técnica tiene sus limitaciones. Y para entenderlas, conviene hacerse una pequeña idea de cómo es el proceso que da lugar a las edades usadas en las cronologías y cuál fue su evolución a lo largo de los últimos 30 años.

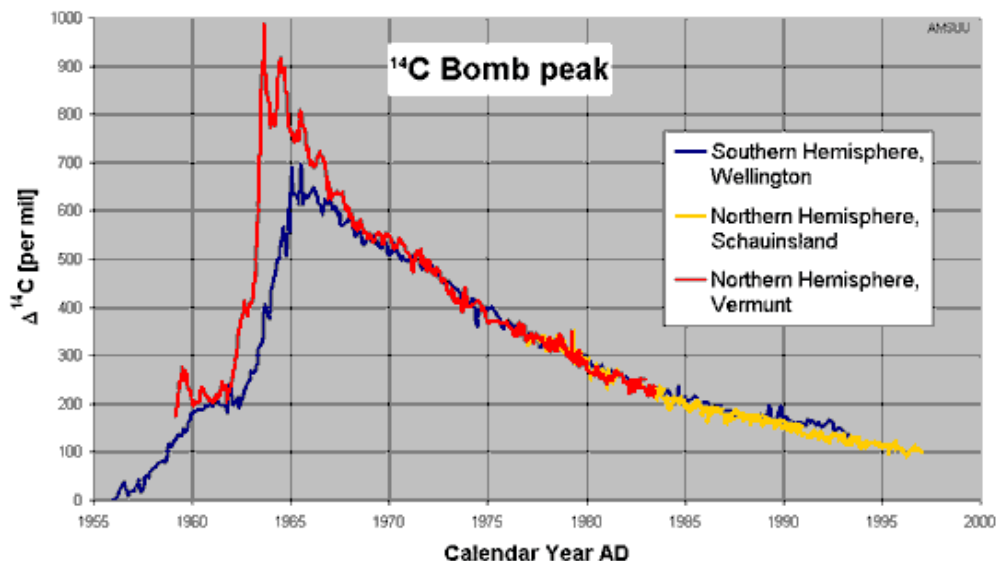
Las primeras técnicas utilizadas para las dataciones de muestras de calcita de espeleotemas se basaban en el uso de la espectrometría alfa, la espectrometría beta y unos años más tarde, la espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS, *del inglés: Thermal Ionization Mass Spectrometry*). Esta última permitía reducir la cantidad de muestra necesaria para el cálculo de la datación del orden de magnitud de los gramos, a los miligramos. Además, aumentaba el margen de precisión de los resultados en incluso un orden de magnitud (Edwards et al., 1987). Unos años más tarde, y mediante el uso de espectrómetros de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, *del inglés: Inductively coupled plasma mass spectrometer*), surge el primer método de datación U/Th similar al que se usa en la actualidad. El uso de los ICP-MS permitía una mayor eficiencia a la hora de medir las concentraciones del  $^{230}\text{Th}$  y del  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$  en las muestras de calcita, lo que permitía establecer cronologías en muestras en las que las concentraciones de estos elementos



eran muy bajas, ya fuera por las características geoquímicas del espeleotema o por su juventud. Y finalmente, con la llegada de los espectrómetros multi-colectores (MC-ICP-MS, *del inglés: Multi-Colector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*), se da el salto final hasta alcanzar la precisión temporal de las dataciones actuales, con la reducción al máximo de la cantidad de muestra necesaria (Cheng et al., 2013).

Como el proceso de datación establece la edad de la muestra en función de la concentración de dos isótopos diferentes del uranio y uno del torio, los inconvenientes que surgen tienen relación directa con estos isótopos. El primero de ellos tiene que ver con la concentración del  $^{238}\text{U}$  en las muestras a analizar. Existen estalagmitas que, o bien por las características del *karst* en el que se manifiestan, o bien porque son muy jóvenes, contienen concentraciones del isótopo muy bajas. En este tipo de situaciones, se puede llegar a un nivel por debajo del nivel de detección del MC-ICP-MS, por lo que es imposible realizar una datación usando este método. Pero incluso superando este nivel, si nos encontramos cerca del mismo, las dataciones resultantes pueden ser demasiado imprecisas como consecuencia del alto ruido instrumental aportado en la media. Si la causa de que la concentración del  $^{238}\text{U}$  es la juventud de la muestra, siempre que la estalagmita tenga una edad comprendida entre el presente y los últimos 60.000 años, existe otro método de datación que puede proporcionar una edad aproximada de la muestra: las dataciones por  $^{14}\text{C}$ . Y digo aproximada, porque cuando se realizan dataciones de carbonato cálcico proveniente de un sustrato rocoso como es nuestro caso, existe un aporte de carbono por parte de la roca madre del sustrato, que puede llegar a alterar la datación incluso en más de 1000 años: el “*death carbón*” o carbono muerto. Controlando el valor de las dataciones por  $^{14}\text{C}$  junto con el valor de la relación isotópica del  $\delta^{13}\text{C}$ , se puede establecer una aproximación del valor del carbono muerto en cada caso, y ajustar entonces la edad resultante (Rudzka et al., 2011). Solo en aquellas estalagmitas activas en el presente y cuyo registro paleoclimático cubre todo el periodo observacional, se puede establecer una cronología precisa usando dataciones por  $^{14}\text{C}$ , mediante la localización del evento que se conoce con el nombre de “pico bomba”(traducción literal del inglés). El pico bomba del  $^{14}\text{C}$  (*Del inglés:  $^{14}\text{C}$  bomb peak*) se trata de un incremento de la actividad del  $^{14}\text{C}$  atmosférico entorno a los años 60 del siglo XX, como consecuencia de los ensayos nucleares acontecidos en ese periodo. Este incremento, que llegó a duplicar la actividad del isótopo del carbono en la atmósfera (**Figura 1.14.**), se transfirió a todo el subsuelo del planeta. De tal manera que en algunas cuevas con unas características concretas, ese incremento de la actividad se ve reflejada en los espeleotemas (Carlson et al., 2019;

Hodge et al., 2011; Rudzka-Phillips et al., 2013), como así comprobaremos en los resultados expuestos en el *Capítulo 6* de este trabajo.



**Figura 1.14.** Variación de la concentración de  $^{14}\text{C}$  atmosférico respecto del valor normal en dos emplazamientos del hemisferio norte y uno del hemisferio sur, a partir de 1955. Se aprecia el incremento como consecuencia de la proliferación de ensayos nucleares alrededor de 1960 y su posterior tendencia a valores normales.

El segundo inconveniente tiene que ver con el  $^{230}\text{Th}$ . Y es que este isótopo del torio puede aparecer de manera natural en cierto tipo de rocas como las arcillas o las arenas (detríticos). De tal manera que, si se introducen a modo de impurezas en la red cristalina de las estalagmitas que estamos analizando, pueden generar un desbalance en la relación U/Th que genere dataciones erróneas o muy imprecisas. Este desequilibrio en la relación isotópica, también lo podemos encontrar si la estalagmita analizada no forma un sistema geoquímico cerrado. Ya sea por el tipo de estructura cristalina que presente, o por diversos procesos de tipo diagenético (compactación, recristalización o cementación), pueden producirse momentos en los que aparezca tanto torio como uranio externo, que puede alterar la relación entre los isótopos que existía en el momento del crecimiento del espeleotema, induciendo así dataciones erróneas.

Una vez establecida la cronología de cada estalagmita, se puede calcular la tasa de crecimiento anual. Es decir, el espesor de carbonato cálcico que crece la estalagmita al año. Este espesor puede llegar a alcanzar valores de incluso milímetros, aunque bajo

las condiciones climatológicas extratropicales en las que nos encontramos, normalmente no superan los 500  $\mu\text{m}$ . Como veremos en los resultados expuestos en el *Capítulo 6* de este trabajo, existen estalagmitas que cuentan con algún *proxie* que presenta una variabilidad anual. De tal manera que mediante análisis de *proxies* con técnicas de ultra-alta resolución como la ablación laser (LA-ICP-MS, *del inglés: Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*), es posible elaborar una cronología con resolución anual (Nagra et al., 2017; Stoll et al., 2012) similar a la proporcionada por los registros paleoclimáticos de los anillos de árboles, con la ventaja de que en este caso el periodo de tiempo recogido por el registro puede ser superior incluso a los 50.000 años, y no se necesita realizar una estadística poblacional.

Las diferentes técnicas de datación utilizadas para el desarrollo de las cronologías de las estalagmitas usadas en esta tesis doctoral, serán desglosadas y descritas paso a paso en el *Capítulo 3*, correspondiente a la metodología.

## 1.5.2. La geoquímica de los espeleotemas.

La geoquímica es la disciplina de la química que está relacionada con la mayor parte de los *proxies* que se pueden interpretar desde un punto de vista paleoclimático en las estalagmitas. En esta sección detallaremos las principales características de cada uno de los *proxies* utilizados en esta tesis doctoral, y los diferentes factores que pueden ser usados para su interpretación. Un mismo *proxy*, puede estar relacionado con diferentes variables climatológicas de la región donde se encuentra la cavidad, tanto directa como indirectamente. Aquí es precisamente donde radica una de las principales dificultades del uso de espeleotemas como registro paleoclimático. Dependiendo de las características que tenga la cueva: su localización, su temperatura, la presencia de un río activo en su interior... La composición, la variabilidad y las diferentes características químicas del *proxy* se ven alteradas de tal forma, que su interpretación nos permite extraer la información paleoclimática de alguna de las variables climatológicas conocidas. Los principales *proxies* que suelen ser analizados son tres: los elementos traza, los isótopos estables del oxígeno y los isótopos estables del carbono.

### 1.5.2.1. Elementos traza.

En geoquímica, se considera un elemento traza a aquel elemento químico cuya concentración es menor de 1000 partes por millón (ppm), o menor del 0,1 % de la composición de una roca. En las estalagmitas, la composición mayoritaria es  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , por lo que elementos como el Sr, Mg, Al, Si, Ba, Y, Pb, P, Fe, Cu, Mn,

U o Zn pueden considerarse como elementos traza. Desde un punto de vista de *proxy* paleoclimático, en general en las estalagmitas los elementos más utilizados con el Mg y el Sr. No obstante, con el desarrollo de nuevas técnicas de análisis químico de alta resolución en los últimos años, se ha podido comprobar como otros elementos (Al, Si o Y), pueden servir como *proxy* de otro tipo de eventos y variables climáticas. Además, estas nuevas técnicas no solo han generado nuevos *proxies* interpretables, sino que han permitido que el análisis de elementos traza se sitúe prácticamente al mismo nivel que el análisis de isótopos estables, que hasta el momento eran los *proxies* más utilizados en los registros de espeleotemas.

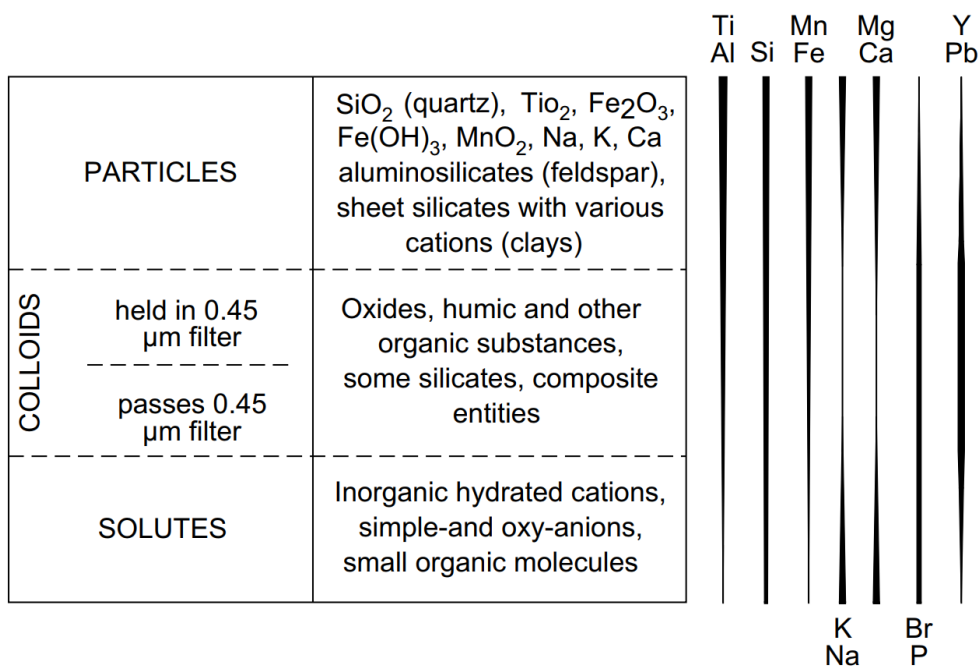
Salvo en los casos en los que se produce una transformación de aragonita en calcita después de que se produce la precipitación del mineral en la estalagmita, la movilidad que es el principal inconveniente que tiene el análisis de elementos traza en otros registros como los de hielo (Wolff et al., 2006) o los dendroclimatológicos (Pearson et al., 2005), no se produce. Sin embargo, otros procesos químicos si pueden llegar a serlo. Un ejemplo puede ser la variación de los ratios iónicos de cada elemento en las aguas de goteo, o la variabilidad en las tasas de crecimiento de las estalagmitas, ambos relacionados con cambios en la concentración de algunos elementos traza. Desde un punto de vista genérico, se distinguen 5 tipos diferentes de procesos que pueden intervenir en la variabilidad de los elementos traza en una estalagmita: la influencia atmosférica, la interacción vegetación/suelo, el acuífero kárstico, el crecimiento cristalino primario y las alteraciones secundarias (Fairchild et al., 2006). Cada uno de estos procesos a su vez, pueden estar influenciados por diversos factores climáticos como por ejemplo la temperatura, la aridez, los cambios en la vegetación en superficie, los aerosoles y las precipitaciones o la ventilación de la cueva (Fairchild & Treble, 2009).

Tanto el Mg como el Sr o el Ba, que son tres de los elementos traza más analizados, forman cationes divalentes en disolución que les permite formar parte del espeleotema una vez precipita la calcita, sustituyendo al Ca en el carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ). Este proceso viene condicionado por una ecuación simple que define el coeficiente de distribución o de partición del elemento traza en la calcita (Morse & Bender, 1990):

$$\left( \frac{Tr}{Ca_{CaCO_3}} \right) = K_{Tr} (Tr/Ca)_{solución}$$

Donde  $Tr$  es la concentración del ion traza y  $K_{Tr}$  es el coeficiente de distribución de dicho elemento. Parámetro que está relacionado con la temperatura, la mayor o menor precipitación o la morfología del cristal si se produce variación en el crecimiento del espeleotema.

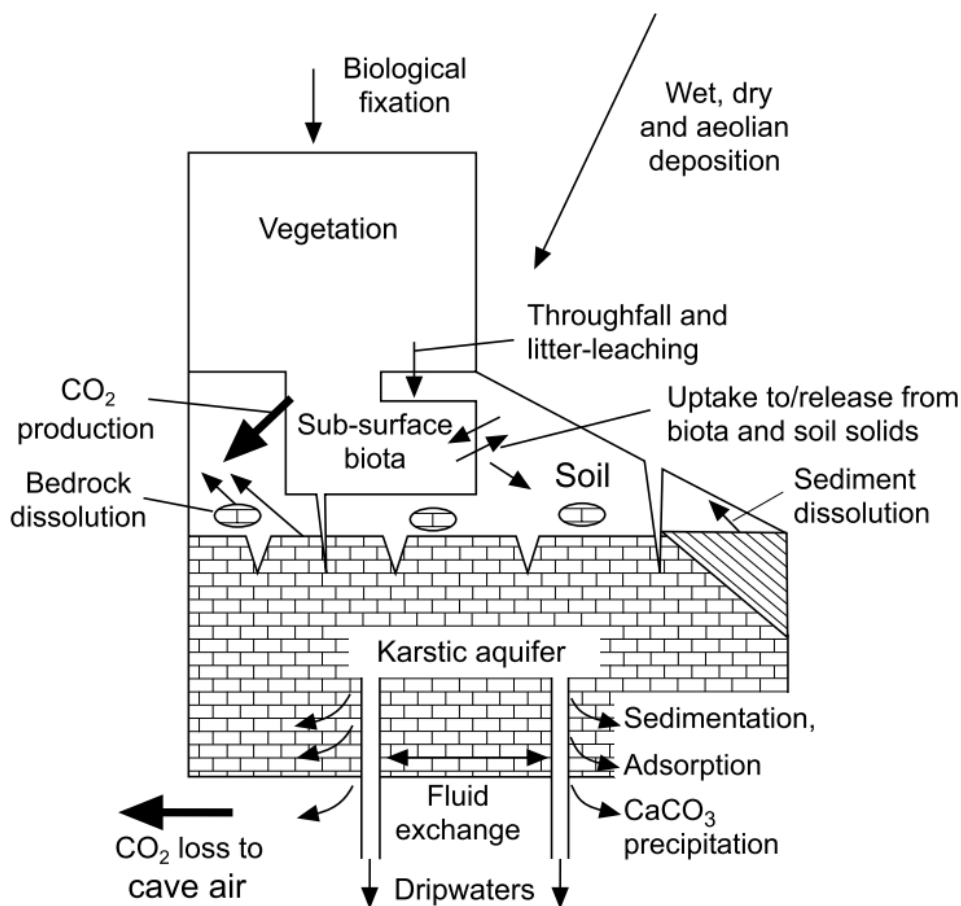
Existen no obstante otros mecanismos que pueden introducir elementos traza en el  $CaCO_3$  de las estalagmitas. Especialmente aquellos elementos relacionados con los detríticos (Si, Al, Y, Br, P...). A través del agua de goteo, estos elementos pueden ser incorporados a la estructura cristalina de la estalagmita en forma de finas partículas de arcillas, arenas o coloides (entidades de naturaleza generalmente orgánicas que tienen un rango de tamaño aproximado entre 1nm y un mm (Lead & Wilkinson, 2006)). De tal manera que en momentos en los que se produce un aumento de la tasa de goteo en la cavidad, normalmente relacionada con el aumento de las precipitaciones en la superficie, se produce un incremento de este tipo de elementos traza en las estalagmitas (**Figura 1.15**).



**Figura 1.15.** Esquema simplificado en el que se detallan los principales modos de transporte de los elementos traza en una estalagmita. La abundancia de cada uno de ellos en función del proceso, queda reflejada en las líneas verticales de la derecha (Fairchild & Treble, 2009).

El origen de los diversos elementos traza que aparecen en los espeleotemas puede ser muy diverso (**Figura 1.16**). Así como en el caso de los isótopos estables del oxígeno

la principal fuente es atmosférica, en el caso de los elementos traza se trata del sustrato rocoso sobre el que se asienta la cueva. Esto hace que las características geoquímicas de cada estalagmita puedan variar ostensiblemente incluso dentro de una misma cueva, ya que la señal de elementos traza dependerá del camino que trace el agua desde la superficie hasta el goteo que alimente la estalagmita. Esto, sin embargo, no excluye a la fuente atmosférica como fuente de elementos traza. Los aerosoles atmosféricos tanto naturales como antropogénicos pueden producir elementos traza suficientes como para dejar una impronta en las estalagmitas (Baker et al., 2000; Frumkin & Stein, 2004; Spötl et al., 2005). En el caso del Sr y del Mg, su principal fuente se encuentra en el sustrato rocoso. Sin embargo, existen situaciones en las que la procedencia puede deberse a arcillas en el caso del Mg, o a rocas de tipo ígneo que pudieran encontrarse entremezcladas con el *karst*.



**Figura 1.16.** Diagrama simplificado de los diferentes procesos y fuentes relacionados con el transporte y la deposición de elementos traza en una cueva (Fairchild & Treble, 2009).

Un aumento del tiempo de residencia de la gota en el sustrato rocoso, generalmente aumenta la acidez del agua y genera una mayor disolución del sustrato rocoso, como ya comentamos en la *Sección 1.5.1*. De esta manera, se aumenta la concentración de elementos traza alcalinotérreos (elementos cuyo  $K_{Tr}$  es mucho menor que 1: Mg, Sr, Ba...) (Baker et al., 2000). No obstante, este incremento puede ser debido también a cambios en la trayectoria del agua dentro del sustrato por disminución del volumen de agua (Fairchild et al., 2006). Cuando se producen uno u otro fenómeno, consecuentemente se reduce la concentración de aquellos elementos traza, cuyo transporte depende de flujos altos de agua que precipitan sobre la estalagmita (Al, Si, coloides...)(Borsato et al., 2007; Zhou et al., 2008). La precipitación previa de calcita, y consecuentemente el aumento de las concentraciones de los elementos traza alcalinotérreos, se ve incrementada normalmente en ambientes áridos donde el tiempo de residencia del agua en el subsuelo es alto y las tasas de goteo son lentas. También es especialmente notorio en aquellas cuevas en las que la ventilación es constante, y por tanto la concentración de  $CO_2$  es la atmosférica. De esta manera, el proceso de desgasificación de las aguas de goteo se ve incrementado. También se ha podido demostrar en diversos estudios que, la observación de variaciones y correlaciones sistemáticas entre Mg y Sr incluso a escala sub-anual, es un indicativo de la existencia de precipitación previa de calcita (Johnson et al., 2006; McMillan et al., 2005).

Otro factor importante que puede condicionar la variabilidad del Sr y el Mg es la tasa de crecimiento de los espeleotemas (Stoll et al., 2013). Es sabido que el Sr se puede incorporar en mayor proporción en periodos de tiempo en los que la tasa de crecimiento del espeleotema es mayor (Gabitov & Watson, 2006), pero no siempre es así. Los resultados sugieren que solo bajo tasas de crecimiento superiores a los 0.5mm al año, es cuando se pueden producir incrementos de estos elementos traza. También se ha podido constatar mediante la aplicación de técnicas de fluorescencia al análisis de laminación anual (Borsato et al., 2007), como la tasa de deposición de coloides sigue esta distribución de mayor a menor:  $Y > (Cu, Zn, Pb) > Br, P$ . De tal manera que el Y constituye uno de los mejores marcadores de la deposición de coloides en una determinada estalagmita, con lo que conlleva desde un punto de vista climático.

### 1.5.2.2. Isótopos estables.

A menudo, se suele asociar la palabra isótopo con el concepto de nucleído, que no es otra cosa que el nombre con el que se conoce a un átomo cualquiera con una

## Introducción

---

masa específica. Sin embargo, un isótopo se trata de un conjunto de nucleídos de un mismo elemento con una masa diferente. O lo que es lo mismo, tienen el mismo número atómico que el nucleído más común en la naturaleza (que es el que aparece en la tabla periódica), pero distinto número másico. El ejemplo más simple lo tenemos con el átomo de hidrógeno. El nucleído más común en la naturaleza del hidrógeno contiene un protón en el núcleo. Sin embargo, existen dos isótopos diferentes en la naturaleza: el tritio ( $^3\text{H}$ ) con dos neutrones en su núcleo, y el deuterio ( $^2\text{H}$ ) con tan solo un neutrón. Siguiendo con el ejemplo del átomo de hidrógeno, los isótopos pueden ser de dos tipos diferentes dependiendo de si emiten o no energía. El tritio es un isótopo inestable o radioisótopo, ya que el balance entre protones y neutrones en su núcleo hace que emita energía y partículas para intentar acabar en un estado estable. El tiempo que tarda cualquier isótopo radiactivo en alcanzar su estado estable es lo que se conoce con el nombre de periodo de semidesintegración, clave por ejemplo a la hora de realizar las dataciones por el método U/Th como veremos más adelante en la *Sección 3.4*. El deuterio, por el contrario, no emite ningún tipo de energía ni de materia, permaneciendo su estado inalterado con el tiempo. A este tipo de isótopos se les conoce con el nombre de isótopo estable. Desde el punto de vista de la paleoclimatología, los isótopos estables que se usan más comúnmente como *proxies*, son los isótopos estables más pesados del carbono ( $^{13}\text{C}$ ) y del oxígeno ( $^{18}\text{O}$ ). Aunque el deuterio ( $^2\text{H}$ ) y el del azufre ( $^{34}\text{S}$ ) también se analizan en algunos casos puntuales (**Tabla 1**).

---

Elemento	Isótopo estable más ligero: Masa ; Abundancia	Isótopo estable más pesado: Masa ; Abundancia	Estandar	Ratio absoluto (R) en el estandar
Hidrógeno	1 ; 99.985%	2 ; 0.015%	VSMOW ( <i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i> )	0.00015575
Carbono	12; 98.9%	13 ; 1.1%	VPDB ( <i>Vienna PeeDee Belemnite</i> ) ( $\text{CaCO}_3$ )	0.01237
Oxígeno	16 ; 99.76%	18 ; 0.204%	VSMOW ; VPDB	0.0020672 ; 0.0020052
Azufre	32 ; 95.02%	34 ; 4.31%	CDT ( <i>Canyon Diablo Troilite</i> ) ( meteorito )	0.045005

---

**Tabla 1.** *Sumario en el que se detallan los isótopos estables más abundantes en la naturaleza, de los principales elementos utilizados como proxies paleoclimáticos en las estalagmitas. Junto a ellos aparecen los estándares utilizados y los ratios correspondientes a estos isótopos de cada elemento.*

Una buena manera de determinar el grado de fraccionamiento (se denomina fraccionamiento isotópico a la fluctuación en los ratios de los diferentes isótopos estables de un elemento, resultado de los procesos bioquímicos que puede sufrir en la



naturaleza) de estos isótopos estables, consiste en el cálculo del factor de fraccionamiento ( $\alpha$ ):

$$\alpha_{B-A} = \frac{R_B}{R_A}$$

Donde  $R_B$  y  $R_A$  son las ratios entre el isótopo estable más pesado y el más ligero de un determinado elemento, en la sustancia B y la sustancia A. Normalmente en la naturaleza el fraccionamiento es pequeño por lo que los valores de  $\alpha$  suelen ser cercanos a 1. No obstante, con la nueva generación de espectrómetros de masas, se pueden medir con muy alta precisión la relación existente entre los isótopos estables en la naturaleza y en los estándares. De esta manera, resulta muy útil determinar un valor que nos ejemplifique hasta qué punto, la relación entre isótopos estables en la naturaleza se parece o no a la del estándar pertinente en cada caso, ya sea en agua o en calcita (**Tabla 1**). Este valor se conoce con el nombre de  $\delta$ , y su expresión matemática es la siguiente:

$$\delta_B = \left( \frac{R_B}{R_{estándar}} \right) - 1$$

Dado el rango de valores en los que se suele trabajar en la naturaleza, las unidades de  $\delta$  suelen ser partes por mil (‰). Siempre después de que sea dividido su valor entre 0.001, ya que el valor del fraccionamiento suele encontrarse casi siempre en el orden de varios miles. Y es este valor  $\delta$ , el que se utiliza como *proxie* en la multitud de registro paleoclimáticos actuales ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ ).

## I. El $\delta^{13}\text{C}$ .

La variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  en los espeleotemas puede depender de un buen número de factores. El principal de ellos tiene que ver con la mayor o menor proporción de plantas C3 o C4 en la superficie que se encuentra encima de la cueva (Hopley et al., 2007). En latitudes extratropicales como la nuestra, la vegetación es mayoritariamente de tipo C3 por lo que no suelen manifestarse cambio alguno en relación a este factor, y la interpretación de la variabilidad de este *proxy* suele ser más complicada y depender de varios factores diferentes. Cambios en la densidad de vegetación C3 en la superficie de la cueva, sea por razones climáticas o por razones antropogénicas, o incluso cambios en el tipo de especies que dominan en la superficie (cambio de bosque a zona de pasto, o cambios de bosque caducifolio a bosque perenne), pueden provocar cambios en la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  que pueden transmitirse a los espeleotemas de las cuevas (Baldini et al., 2006; Genty et al., 2006). Desde un punto de vista más

geoquímico, el  $\delta^{13}\text{C}$  nos aporta información sobre el equilibrio existente entre los isótopos estables derivados de la actividad biológica que son más ligeros, y los isótopos estables inorgánicos de carbono más pesados que proceden del sustrato rocoso calizo (McDermott, 2004). Esta proporción está muy trasladada hacia el aporte biológico con una relación 9:1 en las zonas en las que no hay cambios en la proporción vegetal C3:C4 (Genty et al., 2001). En aquellos espeleotemas en donde la calcita precipita en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  emitido por la respiración de las plantas de tipo C3, la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  oscila entre los  $-14\text{‰}$  y los  $-6\text{‰}$ . En el caso de las plantas C4 el rango es diferente, entre el  $-6\text{‰}$  y el  $2\text{‰}$  (McDermott, 2004). En latitudes extratropicales se ha podido demostrar en varios estudios, como esa relación entre el  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\text{CO}_2$  de origen biológico en el subsuelo, se manifiesta en la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  en las estalagmitas (Genty et al., 2006; Genty et al., 2003; Genty et al., 2010; Pérez-Mejías et al., 2017). Cuando se producen unas condiciones climatológicas húmedas y cálidas en la superficie, esto genera un aumento de la productividad vegetal y de la población microbiana en el subsuelo, que hace que la relación de isótopos estables del carbono tienda a valores más ligeros (negativos). Y viceversa, cuando las condiciones en la superficie de la cueva son secas y frías, se produce el fenómeno opuesto y por tanto los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  tienden a ser más positivos.

La precipitación previa de calcita comentada en la anterior sección, también puede tener influencia sobre la variabilidad isotópica del carbono, ya que puede generar un desequilibrio en el proceso de fraccionamiento y cambiar la relación isotópica de las aguas de goteo. Cuando se observa una correlación entre los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  y algunos elementos traza como el  $\text{Mg}/\text{Ca}$  o el  $\text{Sr}/\text{Ca}$ , puede ser indicativo de la existencia de este proceso, de tal manera que los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  tienden a ser más positivos. Cuando existe esta relación, normalmente suele ser indicativo de periodos más secos en los que aumenta el tiempo de residencia del agua en el subsuelo (Fairchild & Baker, 2012). Un último factor que puede alterar la variabilidad de estos isótopos en las estalagmitas es el aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico por la quema de combustibles fósiles. Un fenómeno que se conoce con el nombre de “*Suess effect*” (Tans et al., 1979), y que genera un desbalance atmosférico entre el  $^{13}\text{CO}_2$  y el  $^{14}\text{CO}_2$  que se puede llegar a transferir al subsuelo y quedar reflejado en los registros paleoclimáticos del periodo observacional (Genty et al., 2001).

## II. El $\delta^{18}\text{O}$ .

En el caso del  $\delta^{18}\text{O}$  la interpretación de su variabilidad como *proxy* paleoclimático en las estalagmitas es mucho más complejo. Ya que la cantidad de procesos de fraccionamiento que sufren los isótopos a lo largo del ciclo del agua es mucho mayor, y por tanto la probabilidad de que se produzcan desequilibrios en el proceso, se incrementa (Dansgaard, 1964; Lachniet, 2009; Clark & Fritz, 1997; Rozanski et al., 1993). Esto hace que la señal climática que pueda tener su variabilidad quede enmascarada por estos procesos, dificultando así la extracción de la información paleoclimática. Dada la abundancia de procesos susceptibles de aportar señal en la variabilidad de los isótopos estables de oxígeno (Figura 1.17), estableceremos una separación entre aquellos que tienen lugar en la atmósfera y la hidrosfera, y aquellos que tienen lugar en la litosfera.

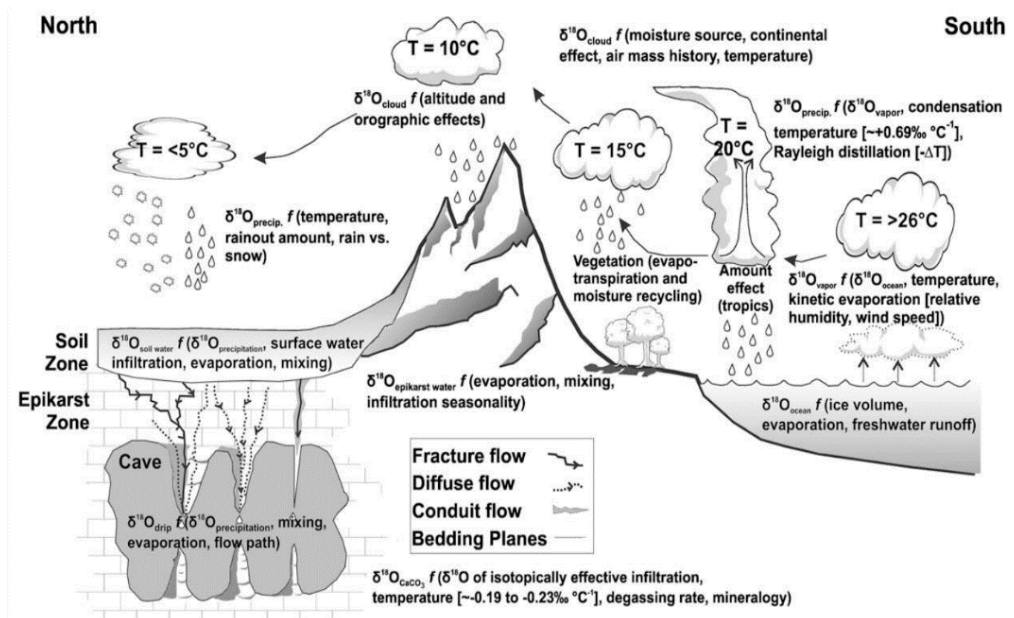


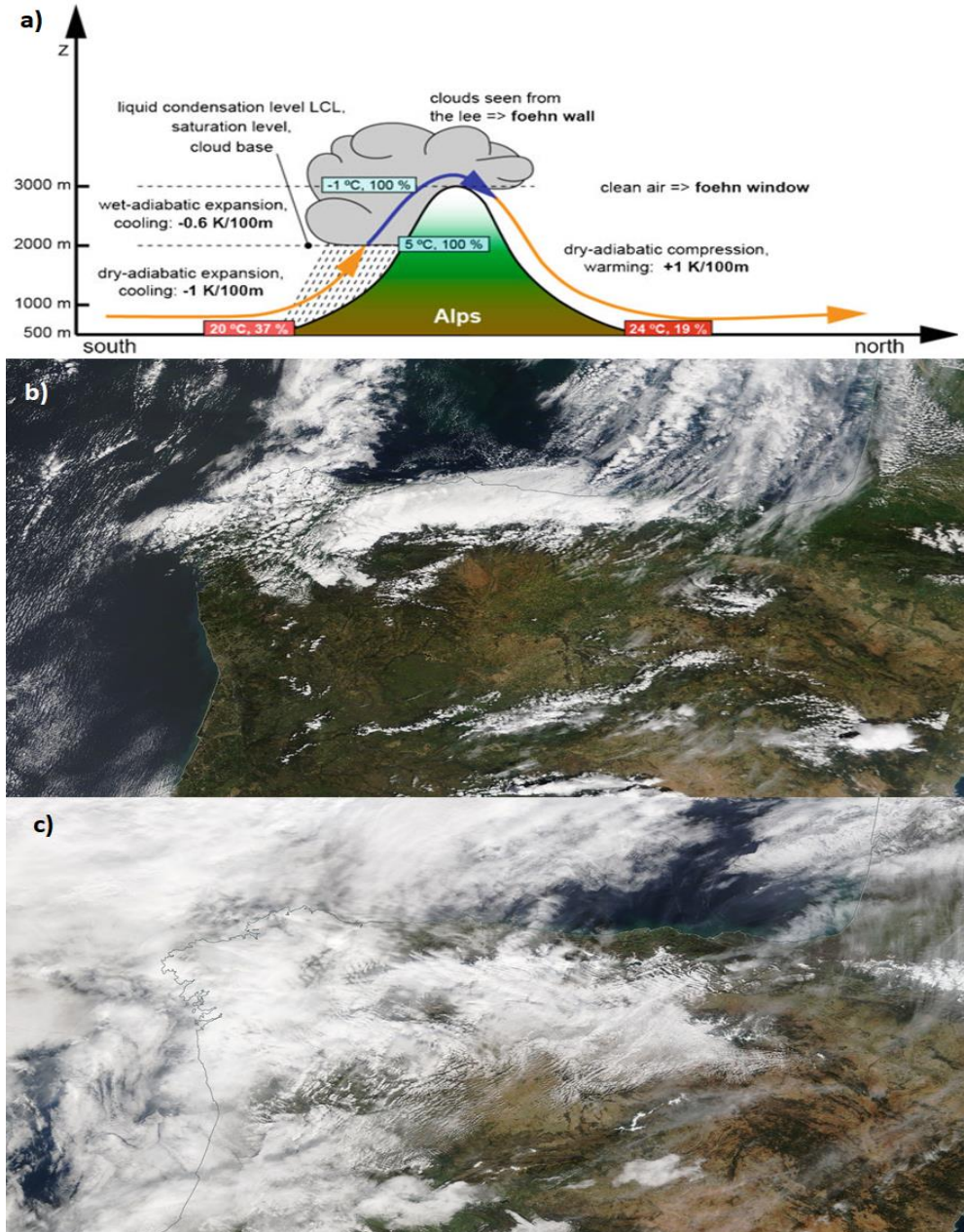
Figura 1.17. Esquema con los principales procesos que afectan a la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en el ciclo del agua. Figura extraída de Lachniet (2009).

El primer proceso de fraccionamiento tiene lugar cuando el agua superficial del océano sufre un proceso de evaporación. En él, los isótopos estables del oxígeno más ligeros predominan sobre los pesados, con lo que el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  del vapor de agua es menor que el del océano. Suponiendo que el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  en el estándar VSMOW es cero, el valor del proceso de fraccionamiento entre el agua y el vapor de agua en condiciones de equilibrio adquiere un valor de  $-9.34\text{‰}$ , suponiendo una temperatura

de 25°C (Clark & Fritz, 1997). Y es que los diferentes procesos de fraccionamiento de los isótopos estables del oxígeno dependen de la temperatura a la que se produzca el proceso, aunque esa dependencia está bien definida. Es por ello que existe una correlación positiva entre el  $\delta^{18}\text{O}$  y la temperatura (Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1993).

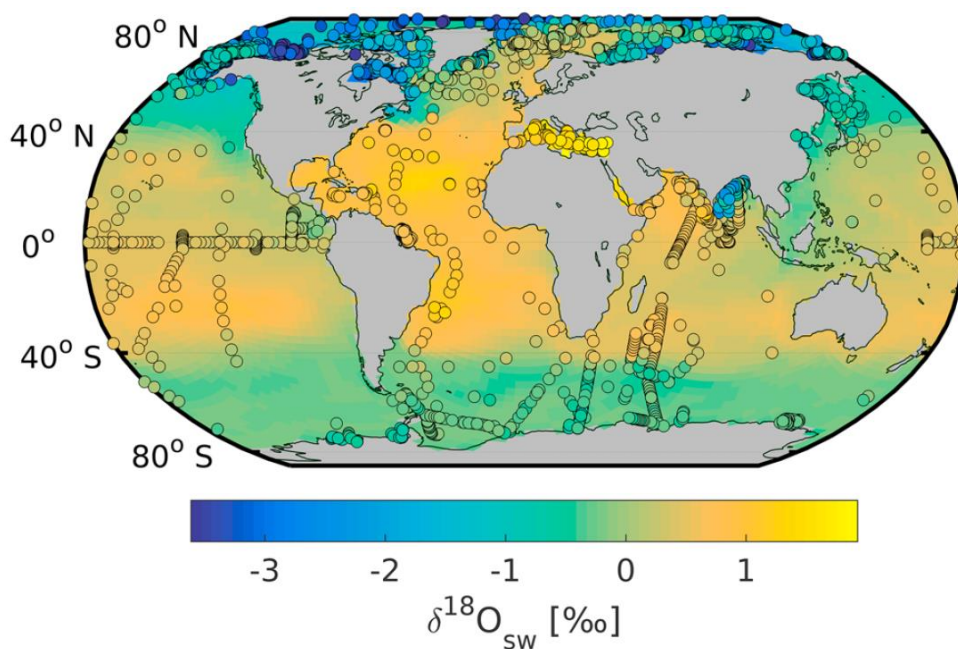
Una vez que el vapor de agua se encuentra en la atmósfera, existen varios procesos que pueden dar lugar a una señal en la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en el vapor de agua, o en el agua que se condense. Si el vapor de agua se condensa, se produce otro proceso de fraccionamiento. Pero en este caso predominan los isótopos más pesados sobre los más ligeros, por lo que el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  del agua condensada será mayor que el del vapor de agua. El proceso de condensación del agua depende también de la temperatura, siendo mayor el vapor de agua condensado cuanto menor sea su valor. Esta disminución de la temperatura, hace que el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  decrezca en el agua precipitable. A este proceso de disminución del valor del  $\delta^{18}\text{O}$  como consecuencia del aumento de la condensación del vapor de agua por la disminución de la temperatura, se le conoce con el nombre de destilación de Rayleigh (Lachniet, 2009).

En el momento en que una determinada masa de aire se encuentra con una barrera orográfica, se suele producir un ascenso de altitud de la misma. Ese ascenso genera una disminución de la temperatura de la masa de aire, lo que a su vez genera un incremento de la condensación del vapor de agua a barlovento del obstáculo orográfico. La combinación de la disminución de la temperatura y del aumento de la destilación de Rayleigh como consecuencia de la orografía del terreno se denomina con el nombre de efecto de altitud (Clark & Fritz, 1997). Aunque su influencia no solo se produce cuando se encuentra con la barrera orográfica. Al superar la masa de aire dicha barrera, como consecuencia de ese ascenso de la masa de aire y condensación del vapor de agua que se produce a barlovento, a sotavento la masa de aire pierde prácticamente toda el agua precipitable que tiene, con lo que su descenso de altitud se produce bajo condiciones cercanas a la adiabática seca, que hace que aumente la temperatura notablemente y disminuya su contenido de vapor de agua (**Figura 1.18**). Este proceso genera un efecto opuesto al identificado anteriormente como efecto de altitud, y es característico siempre a sotavento de las barreras orográficas (efecto Föhn) (**Figura 1.18**).



**Figura 1.18.** Efecto Föhn producido comúnmente en el noroeste de la Península Ibérica. a) Esquema termodinámico simplificado del efecto Föhn producido en una barrera orográfica típica. (Richner & Hächler, 2012). b) Imagen por satélite (MODIS TERRA) del 01/05/2019 sobre el noroeste de la península ibérica donde se aprecia una situación de vientos de norte que genera un efecto Föhn sobre la cara sur de la Cordillera Cantábrica. c) Misma situación que la planteada en el apartado b), pero del 09/02/2019 y con el efecto Föhn sobre la cara norte de la Cordillera Cantábrica.

Otro efecto importante a la hora de caracterizar la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  es el denominado efecto continental (Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1993). Como consecuencia de la circulación de una masa de aire sobre una superficie continental, si esta masa de aire no sufre ningún tipo de recarga de humedad, por el efecto Rayleigh el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  tenderá a ser más negativo cuanto mayor sea la distancia recorrida. No obstante, normalmente las masas de aire suelen recargarse de humedad cuando pasan por superficies continentales, sobre todo cuando las temperaturas son más altas y hay agentes orográficos como ríos, lagos o zonas boscosas que fomentan la evapotranspiración. Por lo que este efecto contrarrestaría la tendencia a valores negativos del  $\delta^{18}\text{O}$  (Koster et al., 1993).



**Figura 1.19.** Variabilidad isotópica del agua superficial de los océanos (primeros 50m), junto con las diferentes observaciones realizadas en las campañas de medida a lo largo de todo el planeta. Simulación publicada por Breitzkreuz et al, (2018) de los últimos 100 años, utilizando los datos observacionales como datos de asimilación del modelo.

Dada la localización de la Península Ibérica, y en especial de nuestra área de estudio al noroeste de la misma, a lo largo del año se van sucediendo patrones atmosféricos que generan irrupciones de masas de aire de muy diversa procedencia. En aquellos casos en los que las masas de aire generan precipitaciones, dependiendo de la procedencia su zona de recarga se producirá en localizaciones diferentes. Y como ya vimos anteriormente, el primer proceso de fraccionamiento que caracteriza la carga

isotópica de las lluvias tiene lugar cuando se produce la evaporación del agua superficial oceánica o continental. Por lo que uno de los factores que condicionan la variabilidad isotópica de la lluvia que precipita sobre la superficie de las cuevas, es la procedencia de la masa de aire, que a su vez nos indica en que zonas del planeta ha sufrido uno o varios procesos de recarga de humedad. Estas recargas de humedad implican por tanto procesos de fraccionamiento, cuyo valor isotópico dependerá del valor isotópico que tenga el agua que sufre el proceso de evaporación (**Figura 1.19**). Irrupciones marítimo-polares, árticas marítimas o continentales, mediterráneas, subtropicales oceánicas o continentales... Son algunas de las diferentes procedencias de las masas de aire que pueden afectar a la península (Martin-Vide & Lopez-Bustins, 2006; Rodriguez-Puebla et al., 1998; Trigo et al., 2004). A esta influencia en la variabilidad isotópica de las lluvias de la procedencia de las masas de aire, se le denomina efecto fuente (Lachniet, 2009; Rozanski et al., 1993). Este efecto puede llegar a tener notable repercusión en aquellas zonas en las que por su localización, se ven influenciadas por masas de aire de características muy diferentes. Es el caso de la Península Ibérica, en donde las masas de aire mediterráneas comparadas con las atlánticas tienen unas características muy diferentes (Celle-Jeanton et al., 2001; Rozanski et al., 1993).

Finalmente, otro de los factores atmosféricos que puede repercutir en la señal isotópica del agua que precipita en las superficies sobre las cuevas, es el tipo de nube que genera la precipitación (Aggarwal et al., 2016; Araguás-Araguás et al., 2000; Konecky et al., 2019; Lekshmy et al., 2018). Desde un punto de vista meteorológico, la nubosidad se puede clasificar en tres grandes grupos dependiendo de la altitud sobre la superficie en la que se encuentran: Altas, medias y bajas. Dentro de cada uno de estos grupos, existen gran cantidad de tipos dependiendo de su forma, composición, espesor y muchos otros factores (Gallego & Quirantes, 2010). No todas ellas son capaces de generar precipitaciones, solo en el caso de las nubes medias y bajas existe la posibilidad de que éstas lleguen al suelo. La diferencia en la altitud en la base de las nubes, que generalmente suele marcar el nivel de la atmosfera en el que se produce la saturación de la masa de aire, es clave a la hora de la mayor o menor evaporación que puede sufrir la gota de lluvia hasta que llega al suelo. Una gota de lluvia generada por nubes estratiformes, no sufre la misma evaporación que una gota que se genera por nubosidad de origen convectivo. Hay que tener en cuenta que el recorrido que sufre una gota desde la base de las nubes hasta el suelo en el caso de nubosidad estratiforme puede ser inferior incluso a los 500m, mientras que en el caso de la

nubosidad media frontal o convectiva, el recorrido puede llegar a ser superior incluso a los 3000m (Aggarwal et al., 2016). Además, también se encuentran diferencias en el tamaño de las gotas en uno y otro caso. Las gotas de origen convectivo suelen ser de un tamaño superior al de las gotas producidas por nubosidad estratiforme (Alexandrov et al., 2018; Chen et al., 2018; Miles et al., 2000). Todos estos factores pueden condicionar también la señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en las aguas que precipitan en la superficie de la cueva, y que posteriormente pueden transmitir su señal a las estalagmitas.

Una vez que esta precipitación llega a la superficie del *karst* donde se encuentra la cueva, pueden aparecer nuevos procesos que pueden condicionar en mayor o menor medida la señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  que luego se analiza en el espeleotema, enmascarando así la posible señal climática que pudiera aportar este *proxy*. El primero de todos ellos es la evaporación que podría sufrir la gota al depositarse en el suelo, antes de que se filtre a través del *karst*. Esta evaporación es más importante sobre todo en verano, y en regiones en las que la temperatura es alta, lo que aporta una señal positiva al  $\delta^{18}\text{O}$  (Tang & Feng, 2001). Una vez que el agua precipitada se introduce en el subsuelo, la distancia entre esta superficie y la cavidad puede llegar a suavizar la señal isotópica exterior, como consecuencia de diversos procesos de mezcla hidrológica. Cuanta mayor sea esa distancia entre la superficie y la cueva, mayor atenuación podría producirse en la señal aportada por los procesos externos (Cobb et al., 2007; Matthey et al., 2008). Además, existen varios procesos geoquímicos que también pueden afectar a la señal isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  de una forma similar a como ocurre con algunos elementos traza (*Sección 1.5.2.1*), generando procesos de fraccionamiento. Es el caso por ejemplo de la precipitación previa de calcita (PCP), o del tipo de sistema (abierto o cerrado) que constituya el subsuelo que tengamos sobre la cueva (Hellstrom & McCulloch, 2000; Hendy, 1971; Johnson et al., 2006; Lorrey et al., 2008; D. Matthey et al., 2008). Un buen indicativo de los procesos que tienen lugar en el *epikarst* es la tasa de goteo y su respuesta a eventos de precipitación externos. Si tenemos una respuesta rápida, suele ser indicativo de una baja interacción del agua con el subsuelo, lo que reduce notablemente la posible influencia de factores litológicos en el  $\delta^{18}\text{O}$  del agua de goteo (Lachniet, 2009).

Finalmente, una vez que el agua atraviesa todo el subsuelo y se encuentra en el techo de la cavidad, nos encontramos en una última fase en la que se pueden producir nuevamente procesos que pueden alterar la variabilidad de los isótopos estables del oxígeno en el registro paleoclimático. Las condiciones de la atmósfera de la cueva son



claves para estos procesos. Dependiendo de la temperatura existente en el interior de la cueva y la humedad reinante, la gota puede sufrir más o menos evaporación en su trayecto desde el techo de la cueva hasta que precipita en la superficie de crecimiento de la estalagmita (Feng et al., 2012; Feng et al., 2014; Tremaine et al., 2011). La mayor o menor concentración de CO<sub>2</sub> en la cueva, que puede repercutir en la mayor o menor precipitación previa de calcita, también puede condicionar la señal isotópica final del  $\delta^{18}\text{O}$  en el carbonato de la estalagmita (Baldini et al., 2007; Spötl et al., 2005).

### 1.5.3. Los registros paleoclimáticos de espeleotemas en la Península Ibérica.

Como ya vimos en la *Sección 1.2* de este capítulo, las primeras investigaciones paleoclimatológicas en el área de estudio en donde se desarrolla esta tesis doctoral, no comienzan hasta el inicio del siglo XXI. Sin embargo, a nivel peninsular, los orígenes de este campo de la paleoclimatología se remontan a la década de los 80. En esta sección se abordará de manera sucinta la evolución de los estudios paleoclimatológicos en la Península Ibérica desde sus inicios hasta el presente, con especial énfasis en los diferentes grupos de investigación existentes sobre la materia y los principales registros que han obtenido en cada caso.

A finales de los años 80 Durán & López, (1989) realizan la primera incursión científica en los espeleotemas de la Península Ibérica, en donde se desarrolla un estudio de tipo geo-cronológico de diversos espeleotemas procedentes de varias localizaciones. Dado el potencial descubierto, posteriormente desarrolla nuevas investigaciones en el seno del Instituto Geológico y Minero de España, centradas sobretudo en el sur peninsular (Durán et al., 1993; Durán, 1996). En este estudio se repite la caracterización kárstica realizada en sus primeros trabajos, pero esta vez en el entorno de la provincia de Málaga y en especial en la Cueva de Nerja. Más adelante, se realizan los primeros estudios del *proxy* de la variabilidad de isótopos estables en las estalagmitas en la cueva de Valporquero, en la cara sur de la Cordillera Cantábrica (León), intentando dar algo de significado paleoclimático a la variabilidad de baja resolución observada (Durán et al., 1999).

A partir del comienzo del nuevo siglo, es cuando los estudios paleoclimáticos con espeleotemas en la península sufren un desarrollo exponencial. Aparecen diversos grupos de investigación que desarrollan sus estudios en prácticamente todos los entornos kársticos de la península. Continuando con la labor desarrollada a finales de

siglo, se desarrollan nuevos estudios en la cueva de Nerja en la que se analizan tanto isótopos estables como elementos traza (Cisneros et al., 2003). En otra cueva del sur peninsular también se realizan trabajos de tipo petrográfico con diversos espeleotemas y se intenta ver la posible relación entre cambios en la estructura cristalina de la calcita que compone las estalagmitas y la temperatura (Walczak et al., 2015). Y se abre una nueva vía de investigación en la que se analiza mediante una monitorización exhaustiva, la relación entre los parámetros ambientales de las cuevas de Gibraltar, la climatología de la zona, y los espeleotemas que allí crecen en el final del Holoceno (Mattey et al., 2008; Mattey et al., 2010; Mattey et al., 2013; Mattey et al., 2016).

Ascendiendo de sur a norte, nos encontramos con otra zona de estudio poco conocida en general incluso en la actualidad, pero que cuenta con algunos resultados de tipo petrológico, mineralógico, e incluso paleoclimático. Es el caso del estudio publicado por Domínguez-Villar et al. (2013), en el que establece una cronología del retroceso glacial en la zona circundante a la Cueva del Águila mediante la combinación de espeleotemas y depósitos glaciares. Más al oeste, en la Cueva del Castañar de Ibor, es donde se desarrollan los estudios petrológicos y mineralógicos de diversos espeleotemas, pero sin ningún tipo de interpretación paleoclimática (Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2008; Martín-García et al., 2009). En Portugal, también se ha trabajado con espeleotemas de diversas cuevas. Aunque salvo en el caso de Denniston et al. (2018) en el que se hace un estudio paleoclimático de las últimas fases glaciares con diversos *proxies* geoquímicos en dos cuevas portuguesas diferentes, el resto de trabajos se centra más bien en paleomagnetismo y en arqueología (Font et al., 2014; Hoffmann et al., 2013; Ponte et al., 2017).

Si continuamos hacia el noreste de la península, nos encontramos con el Sistema Ibérico. Los estudios de espeleotemas en esta zona montañosa comienza a principios de siglo con un primer desarrollo cronológico de varias estalagmitas de las cuevas de Ortigosa de Cameros (Muñoz et al., 2001). Posteriormente y en la misma cueva, se utiliza la laminación de una estalagmita del holoceno como *proxy* paleoclimático (Muñoz et al., 2009). Y se realiza un estudio que combina la monitorización de los isótopos estables de las lluvias de la zona y su reflejo en espeleotemas (Osácar et al., 2014). Estas mismas líneas de investigación se desarrollan en esta misma época en la zona del sistema ibérico turolense en la Cueva de Molinos, donde tanto Moreno et al. (2014) como Muñoz et al. (2015), inciden nuevamente en el  $\delta^{18}\text{O}$  y la laminación como fuentes de información paleoclimática en los espeleotemas. Más recientemente Pérez-Mejías et al. (2017) y Pérez-Mejías et al. (2018), elaboran un análisis exhaustivo tanto

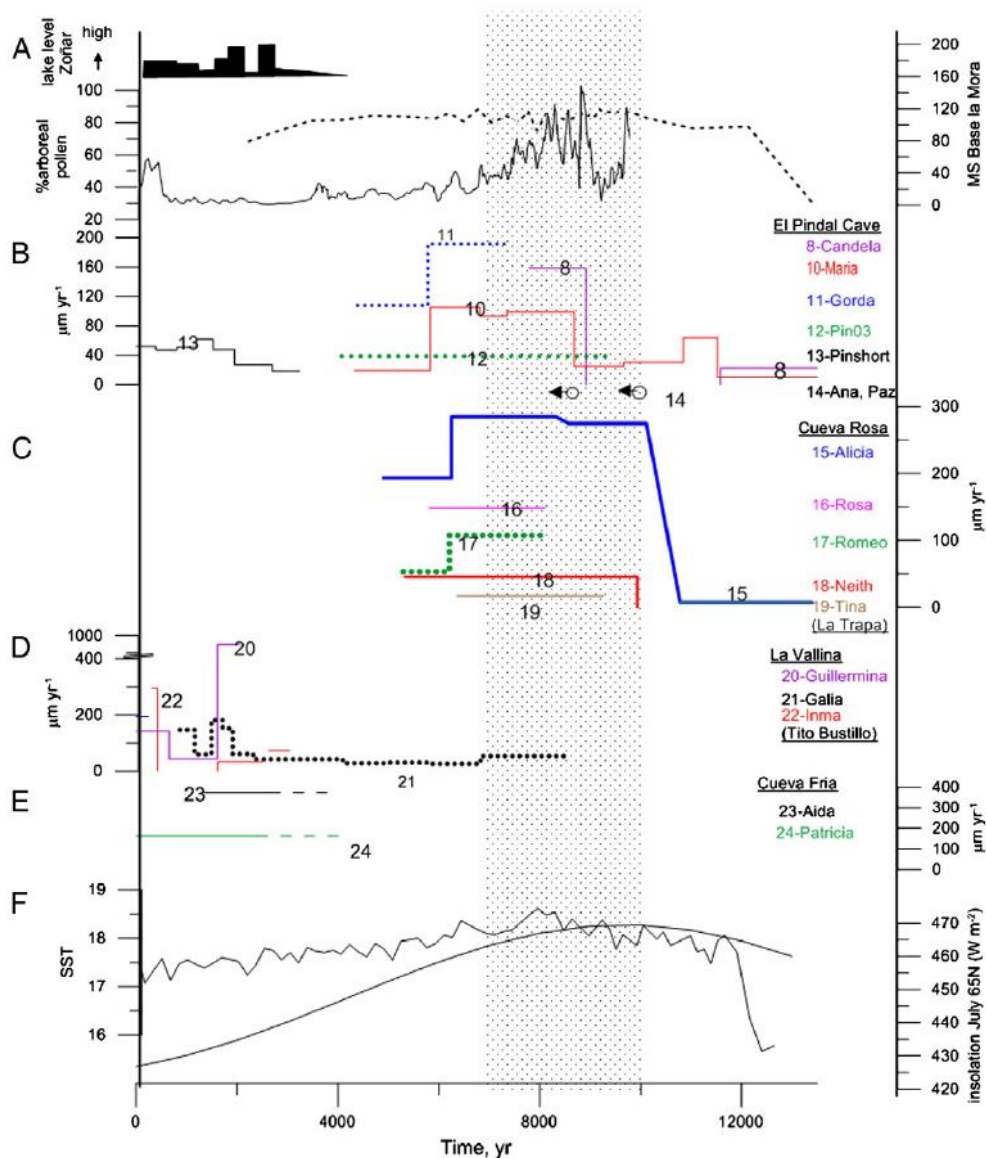
en monitorización como en la geoquímica de diversos espeleotemas de la Cueva de Ejulve, que describe la geoquímica de la cueva y caracteriza eventos climáticos abruptos de la última fase glacial.

Este mismo grupo de investigación también desarrolla actividades similares en diversas cuevas de la zona pirenaica y pre-pirenaica centrándose especialmente en cronologías y datos isotópicos de diversas estalagmitas de la Cueva de Seso, así como análisis geomorfológicos y petrológicos del interior de la cueva (Bartolomé et al., 2015a; Bartolomé et al., 2015b; Moreno et al., 2013). También realizan estudios similares en la Cueva La Bufona y la Cueva el Trucho en el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido (Moreno et al., 2015), en donde se vuelve a relacionar la variabilidad isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  en las aguas de goteo y los espeleotemas, en un transecto altitudinal.

Finalmente, en el noroeste de la Península Ibérica, aparte de los trabajos desarrollados en la *Sección 1.2* y en esta tesis doctoral (**Figura 1.20**), existen otros grupos que han desarrollado sus investigaciones en la zona. Destacan sobre todos ellos el dirigido por McDermott en colaboración con la Universidad de Cantabria, que centró sus estudios en la Cueva de la Garma. Rudzka et al. (2011), estudia el  $\delta^{13}\text{C}$  y el  $\delta^{14}\text{C}$  contenido en diversas estalagmitas como fuente de información de carbono inorgánico y orgánico. También se realizan estudios puramente paleoclimáticos de la última deglaciación con elementos traza e isótopos estables con especial atención sobre el *Younger Dryas* (Baldini et al., 2015). También en la zona de Cantabria, se han realizado estudios paleoclimáticos con espeleotemas en la zona de Matienzo, llevados a cabo por la Universidad de Lancaster entre otras. En ellos se combinan campañas de monitorización en la cueva de Asiul, con registros de isótopos estables de diversos espeleotemas del Holoceno, extrayendo datos de algunos parámetros climáticos como la variabilidad de las precipitaciones o la posición de la corriente en chorro en el Atlántico norte (Smith, 2015; Smith et al., 2015; Smith et al., 2016a; Smith et al., 2016b).

En la cara sur de la Cordillera Cantábrica también se han desarrollado investigaciones de la materia, de la mano de científicos de la Universidad Complutense de Madrid. Concretamente en la provincia de Burgos en el complejo kárstico de Ojo Guareña, y en las Cuevas del Cobre y Mayor localizadas en la zona de Atapuerca, donde se han desarrollado trabajos en todas las vertientes de esta disciplina de la paleoclimatología. Desde monitorización externa e interna en las cuevas, hasta análisis de *proxies* geoquímicos, pasando por análisis petrológicos y mineralógicos (Cruz et al.,

2015; Martin-Chivelet et al., 2006; Martín-Chivelet et al., 2011; Muñoz-García et al., 2007; Muñoz-García et al., 2016; Domínguez-Villar et al., 2008).



**Figura 1.20.** Recopilación de aquellas estalagmitas que cubren el Holoceno en el Principado de Asturias, tomada de Stoll et al. (2013). A estas estalagmitas habría que añadir a Sarla, que es una de las estalagmitas utilizadas en esta tesis doctoral, junto con Guillermina, que sí que está incluida en el recopilatorio, cuyas características serán detalladas en la Sección 2.4.



*Bosque de les Cuerries. Piloña (Asturias).*



*Peña Santa de Castilla desde el Pico Vizcares. Piloña (Asturias).*

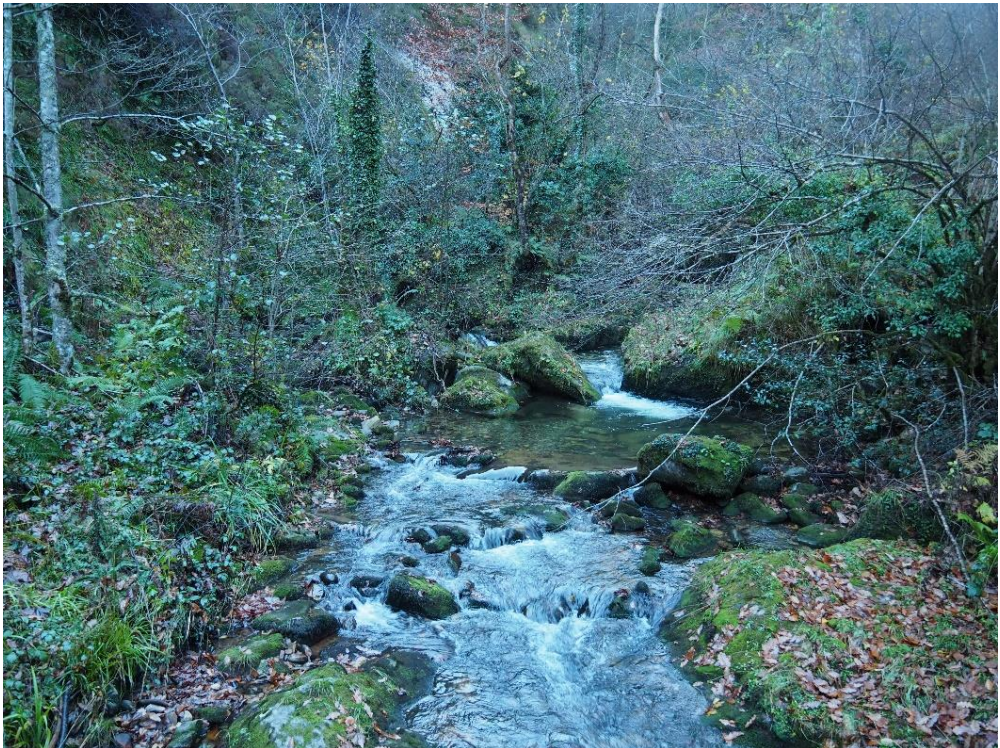
*“La victoria tiene un centenar de padres, pero la derrota es huérfana”.*

John Fitzgerald Kennedy.

# Capítulo

# 2

Zona de Estudio





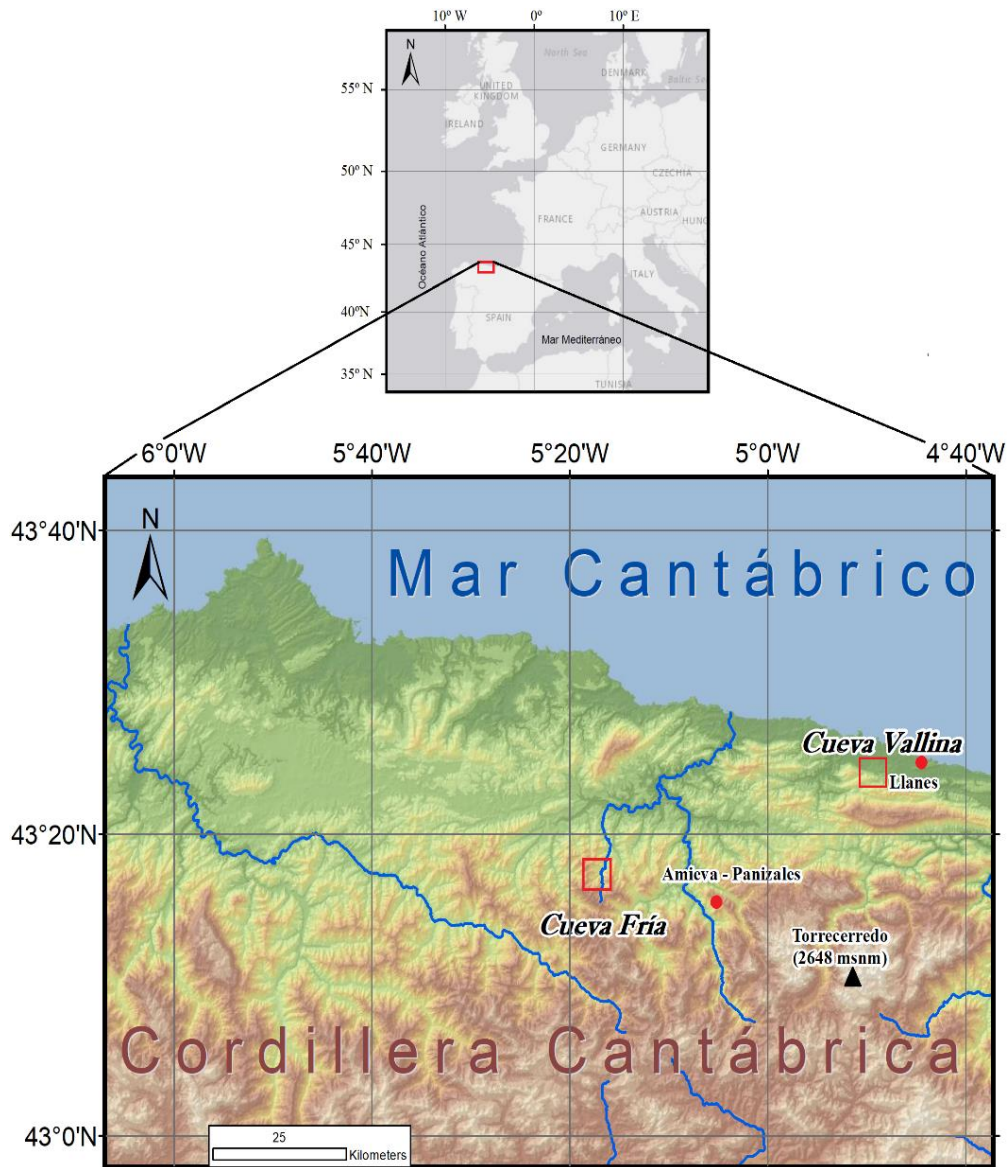


## 2.1. Localización y marco general.

Las dos estalagmitas que han sido analizadas en este trabajo, provienen de dos cuevas diferentes localizadas ambas en la zona oriental del Principado de Asturias (~ 43°N, 5°W): Cueva Vallina y Cueva Fría (**Figura 2.1**). En la zona norte de la Península Ibérica, el Principado de Asturias es una provincia española localizada al norte de la Cordillera Cantábrica, cuya zona más septentrional se encuentra bañada por el Mar Cantábrico. La Cordillera Cantábrica es uno de los principales accidentes orográficos de la península. Con aproximadamente 500km de extensión, dispuestos paralelamente al Mar Cantábrico de oeste a este desde la zona sur del País Vasco hasta el interior de Galicia, constituye uno de los factores más determinantes a la hora de describir el medio físico que caracteriza la zona de estudio. Dada su cercanía a la costa (20-30km), y teniendo en cuenta que sus montañas más elevadas superan los 2000msnm (El pico más alto es el Torrecerredo con 2648msnm – **Figura 2.2**), toda la vertiente norte está caracterizada por fuertes pendientes y un modelado del terreno superficial bastante accidentado.

Esta cercanía al mar, condiciona no solo la orografía, sino también la hidrología y la climatología de la zona. Mientras que los ríos que bañan la vertiente norte (Vertiente Cantábrica) son de pequeñas dimensiones, con un fuerte poder erosivo y con poca estacionalidad en su caudal; en la vertiente sur (Cuenca del Duero), dada la presencia de la meseta norte, todos los ríos se caracterizan por contar con un caudal y una longitud mucho mayor, mucho menos poder erosivo salvo en la zona de cabecera, y una variabilidad estacional mucho más acusada condicionada sobre todo por la mayor o menor precipitación en forma de nieve existente en invierno.

Este contraste hidrológico existente, también se manifiesta climatológicamente. Mientras que en vertiente norte la climatología se caracteriza por ser oceánica, salvo en las zonas montañosas donde existe algo más de variabilidad; en la vertiente meridional ocurre todo lo contrario, siendo una climatología de características continentales la que más se presenta. Esto hace que en la vertiente septentrional apenas exista estacionalidad alguna en las precipitaciones y en las temperaturas. En el caso de las precipitaciones, los valores van desde los 700-800mm al año en las zonas menos húmedas hasta los más de 2500mm al año en algunas zonas de montaña, mientras que las temperaturas medias suelen encontrarse en torno a los 14-16°C salvo en zonas de montaña.



**Figura 2.1.** Localización geográfica del área de estudio dentro del continente europeo (arriba), ampliada sobre un modelo digital de elevación del terreno (abajo). En recuadros rojos aparecen las localizaciones de las dos cuevas en cuyo interior se han recogido los dos espeleotemas estudiados en esta tesis doctoral. Los círculos rojos muestran las localizaciones de las estaciones meteorológicas de Amieva-Panizales y Llanes, perteneciente a la red de observatorios de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), cuyos datos de precipitación y de temperatura han sido utilizados para este trabajo. En azul se detallan los principales ríos de la zona, y con un triángulo negro la posición del pico más alto de la Cordillera Cantábrica.

En la vertiente sur, por el contrario, existe un fuerte gradiente pluviométrico positivo entre el verano y el resto de estaciones del año, mientras que en las temperaturas las diferencias se ven incluso incrementadas, con temperaturas cálidas en verano y frías en invierno. Las precipitaciones se mueven entorno a los 400mm en las zonas más secas y los 2000mm en las zonas montañosas limítrofes de ambas vertientes. Mientras que las temperaturas se encuentran entre los 8-12°C, salvo en las zonas montañosas de la cordillera donde van decreciendo conforme se aumenta la altitud.



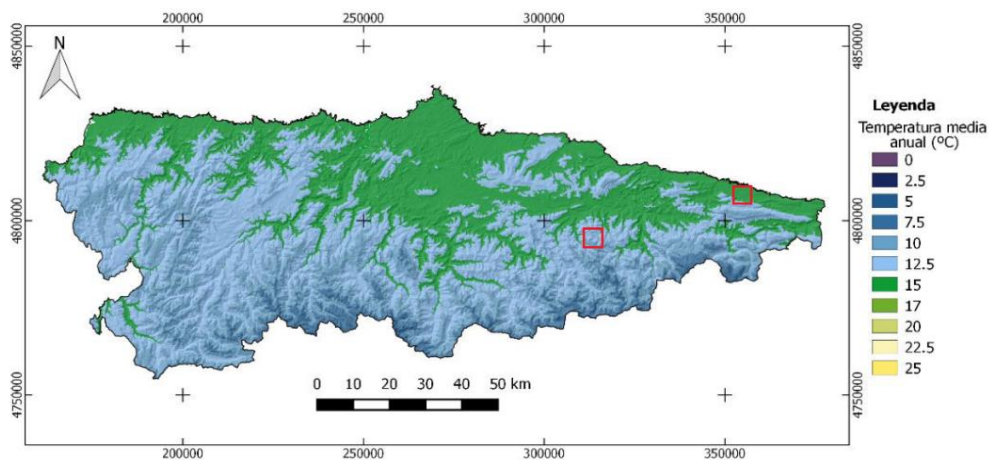
**Figura 2.2.** Imagen tomada desde la primera línea costera situada al noroeste de Cueva Vallina en la que se puede visualizar (triángulo negro) el Pico Torrecerredo (2648msnm). La cercanía al mar de la Cordillera Cantábrica hace que en algunos puntos la pendiente media en la vertiente meridional de la misma supere el 26% (Adrados et al., 2010). Fotografía de José Fernández García.

## 2.2. Características climáticas.

Como ya vimos en la *Sección 1.4.1* de este trabajo, para definir la climatología de una zona según las directrices de la Organización Meteorológica Mundial (OMM), se requiere un periodo de tiempo lo suficientemente largo como para asegurar que las variables meteorológicas medidas en un determinado lugar son representativas de su clima. Este intervalo de tiempo es de 30 años, y dado que la tesis doctoral se ha realizado entre los años 2015 y 2019, el intervalo climático más cercano es el que va desde 1981 y el año 2010. Para una correcta descripción del clima que caracteriza una zona, conviene resaltar dos variables meteorológicas diferentes sobre las demás: la temperatura y la precipitación.

### 2.2.1. Temperatura.

La distribución de las temperaturas medias anuales de la zona de estudio está condicionada por varios factores, algunos de los cuales están interconectados. El primero de todos ellos es la altitud sobre el nivel del mar. A medida que ascendemos de altitud, las temperaturas van bajando proporcionalmente pasando de valores entorno a los 15°C cerca del nivel del mar, a valores entorno a los 5°C en los picos más altos de la Cordillera Cantábrica (**Figura 2.3**).

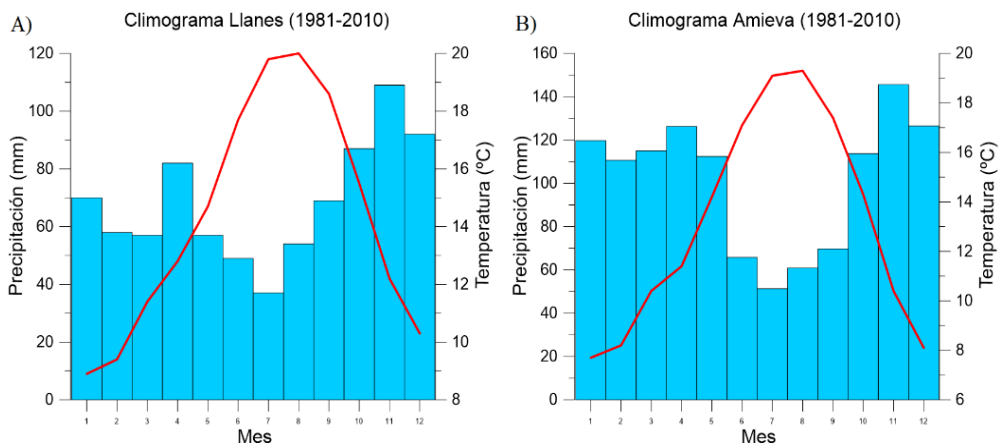


**Figura 2.3.** Distribución de la temperatura media anual del Principado de Asturias en el periodo climatológico 1981-2010, mediante la interpolación de datos de 42 estaciones pertenecientes a la red de observatorios de AEMET (Olivares, 2015). En recuadros rojos aparecen las localizaciones de las dos cuevas donde se han extraído los espeleotemas.

El segundo factor que influye directamente en las temperaturas es la mayor o menor cercanía al mar. Como consecuencia de la fuerte orografía de la zona y el poco espacio que la separa de la costa, existe un marcado régimen de brisas costeras del noreste que prácticamente predomina a lo largo de todo el año, cobrando especial protagonismo durante el verano (Arrillaga et al., 2016). La incursión de estos vientos marítimos del noreste sobre la región, además de suavizar notablemente las temperaturas, genera abundante nubosidad de tipo bajo que se acumula en todas las sierras prelitorales. Esta nubosidad reduce notablemente las horas de sol, siendo esta ausencia de días despejados el principal condicionante de esa suavización de las temperaturas. El fenómeno se produce tanto en verano como en invierno, aunque tiene menor incidencia en las temperaturas en el periodo invernal. Durante esta estación, se produce el mismo régimen de brisas que en verano pero con menor intensidad. Dado que la diferencia de temperatura entre el mar y la superficie terrestre es menor, la disponibilidad de energía termodinámica para desencadenar el mecanismo de brisas se reduce. Además, esto afecta también en la formación de nubosidad, mucho menor que en el periodo estival. A pesar de ello, en las irrupciones de masas de aire polar durante el invierno, siempre se constata una suavización de las temperaturas cuanto más nos acercamos a los puntos de la región afectados por este régimen de brisas. Por tanto, el efecto de la cercanía al mar se traduce en un ligero incremento de las temperaturas medias anuales y una clara suavización de las temperaturas, con una reducción notable de las diferencias entre la temperatura media del trimestre Junio-Julio-Agosto y el trimestre Diciembre-Enero-Febrero.

El tercer factor que condiciona la climatología de las temperaturas en la zona de estudio cuando nos encontramos a la misma altitud sobre el nivel del mar y a la misma distancia de la costa, es la propia distribución de la orografía del terreno. Como podemos apreciar en la **Figura 2.3**, a medida que nos trasladamos al occidente de la región, el área con temperaturas medias anuales inferiores a los 15°C se ve incrementada notablemente con respecto a la región centro-oriental. Esta distribución tiene que ver con la orografía. Aunque la zona más alta de la Cordillera Cantábrica se encuentra en el sector oriental de la región de estudio (**Figura 2.1**), en la zona occidental, si bien el incremento de la altitud no es tan acusado, sí que se manifiesta mucho más cerca de la costa y de manera mucho más uniforme que en el caso oriental. Esto repercute en una menor área influenciada por el régimen de brisas costeras, y una mayor continentalización de las temperaturas a medida que nos adentramos en la zona occidental de la Cordillera Cantábrica por los diferentes valles que la atraviesan.

Este último factor hace que, bajo las mismas condiciones de los dos factores anteriores (altitud y cercanía al mar), normalmente las temperaturas en el sector occidental de la región son algo más bajas, y en general presentan una mayor variabilidad invierno-verano que en el sector centro-oriental. Allí, la transición a altitudes sobre el nivel del mar no afectadas por la brisa costera se produce más al interior (**Figura 2.3**).



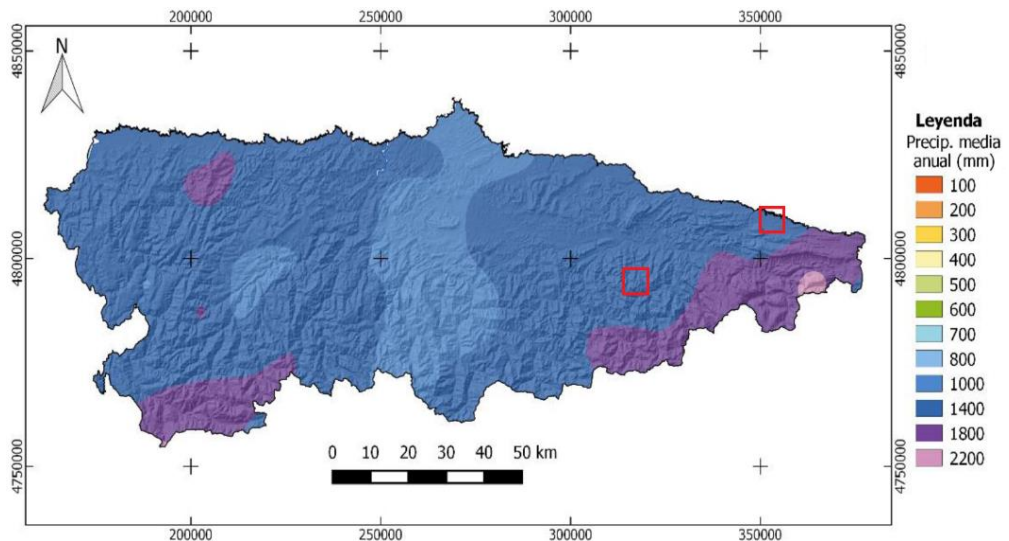
**Figura 2.4.** Ombroclimograma del periodo 1981-2010 correspondientes a las dos estaciones meteorológicas de la red de observatorios de AEMET más cercanas a las dos cuevas analizadas en este estudio. A) Ombroclimograma de la estación de Llanes, observatorio más cercano a Cueva Vallina (4,8 km en línea recta). B) Ombroclimograma de la estación de Amieva, observatorio más cercano a Cueva Fría (15,1km en línea recta).

Centrándonos más en las localizaciones de las cuevas (**Figura 2.4**), nos encontramos con una temperatura media anual de en el caso de Cueva Vallina de 14,3°C. El mes más frío es Enero con 8,9°C, mientras que el más cálido alcanza los 20°C (Agosto) (**Figura 2.4 A**). En el caso de Cueva Fría, las temperaturas son algo inferiores al encontramos a una altitud superior, y en una zona mucho más lejos de la línea costera, con lo que la influencia de las brisas costeras no es perceptible. La temperatura media anual es de 12,5°C, siendo el mes de Enero el más frío con 7,1°C de temperatura media, y el mes más cálido el mes de Agosto con 18,7°C (**Figura 2.4 B**).

### 2.2.2. Precipitaciones.

La variabilidad climatológica de las precipitaciones en el Principado de Asturias es mucho más compleja que en el caso de la temperatura, a pesar de que hay un factor que domina en su distribución sobre el resto: La orografía. La influencia de este factor

es mucho más compleja de analizar en el caso de las precipitaciones (Adam et al., 2006; Daly et al., 1994; Roe, 2005). La cercanía de la Cordillera Cantábrica al mar, en una disposición oeste-este paralela a la línea de costa, con una distribución norte-sur de los principales valles fluviales, hace que dependiendo de la región la pluviometría sea diferente incluso si comparamos valles fluviales contiguos. Y es que la orografía puede afectar a la formación de la nubosidad que genera las precipitaciones, ya sea por factores dinámicos (convergencias locales de vientos) o por factores térmicos (convección orográfica). Esta fenomenología pluviométrica asociada a la orografía puede llegar a ser incluso micro-escalar en entornos en los que la complejidad del terreno es alta. De tal manera que en un mismo sector de un valle o de una montaña, la pluviometría puede ser diferente dependiendo de la ladera analizada.



**Figura 2.5.** Distribución de las precipitaciones anuales promedio del Principado de Asturias en el periodo climatológico 1981-2010, mediante la interpolación de los datos de 42 estaciones pertenecientes a la red de observatorios de AEMET (Olivares, 2015). En recuadros rojos aparecen las localizaciones de las dos cuevas donde se han extraído los espeleotemas.

Para poder caracterizar este tipo de fenomenología y obtener una climatología basada en la influencia orográfica, se requeriría una red de observación meteorológica con una densidad de estaciones muy alta. En este caso, con la densidad aportada por el servicio meteorológico español (AEMET) de 42 estaciones, no es posible caracterizar este tipo de variabilidad asociada a la orografía, pero sí que es suficiente para ver la distribución espacial general (Figura 2.5). En ella, se pueden distinguir tres regiones bien diferenciadas. La primera de ellas la encontramos en toda la zona central de la

región y en un sector de la zona interior occidental, caracterizada por presentar precipitaciones en el intervalo de los 1000-1400mm. Aunque su pluviometría es similar, las causas son diferentes. Mientras que en la zona central la ausencia de fuerte orografía hace que las precipitaciones de procedencia marítima tengan un menor factor orográfico reduciendo así su cantidad, en el caso del sector occidental se produce un ligero efecto de barrera orográfica. Como consecuencia de la fuerte orografía situada al norte, cuando tenemos situaciones atmosféricas procedentes del primer o el segundo cuadrante (NW-N-NE), se produce un efecto de pantalla orográfica. Este apantallamiento, genera una disminución de las precipitaciones a sotavento de esta orografía, y un incremento a barlovento. No es coincidencia que justo al noroeste de la zona encontremos un sector en el que las precipitaciones superan los 1800mm, formando un claro dipolo orográfico de precipitaciones (Fernández & Bravo, 2007).

La segunda zona, caracterizada por presentar precipitaciones entre los 1400 y los 1800mm la encontramos en toda la zona más montañosa de la región, tanto en el sector occidental como sobre todo en el oriental, donde la extensión es mayor. Además de estos dos sectores, existe la zona a barlovento del dipolo pluviométrico comentado anteriormente. En general estos sectores constituyen las zonas en las que el factor orográfico es más influyente. Sin embargo, al igual que ocurre en la primera zona, las causas que generan este régimen pluviométrico son algo diferentes. Si comparamos ambas zonas, en el sector occidental las precipitaciones son menos abundantes en invierno que en el caso oriental. La orografía que tiene al norte de su posición el sector occidental, hace que en las situaciones más lluviosas del invierno, el máximo de precipitaciones se produzca más al norte. Cosa que no ocurre en el sector oriental, donde las masas de aire cargadas de humedad chocan directamente con los accidentes orográficos más importantes, y descargan con mayor profusión las precipitaciones. Este pequeño desbalance invernal entre ambas zonas se ve contrarrestado en verano. En el periodo estival, dada la mayor continentalización de las temperaturas existente en la zona suroccidental, las precipitaciones de origen convectivo son mucho más abundantes que en el caso oriental, por lo que las diferencias que se suelen manifestar en invierno quedan suplidas en verano.

Solo existe una zona en toda la región, en la que se dan los máximos de precipitación a lo largo de todo el año y que viene reflejada en la **Figura 2.5** con acumulados superiores a los 2200mm al año. Esa zona constituye uno de los macizos calcáreos más importantes del mundo: Picos de Europa. A pesar de la dificultad que entraña hacer mediciones de precipitaciones en la zona, dada la abundancia de



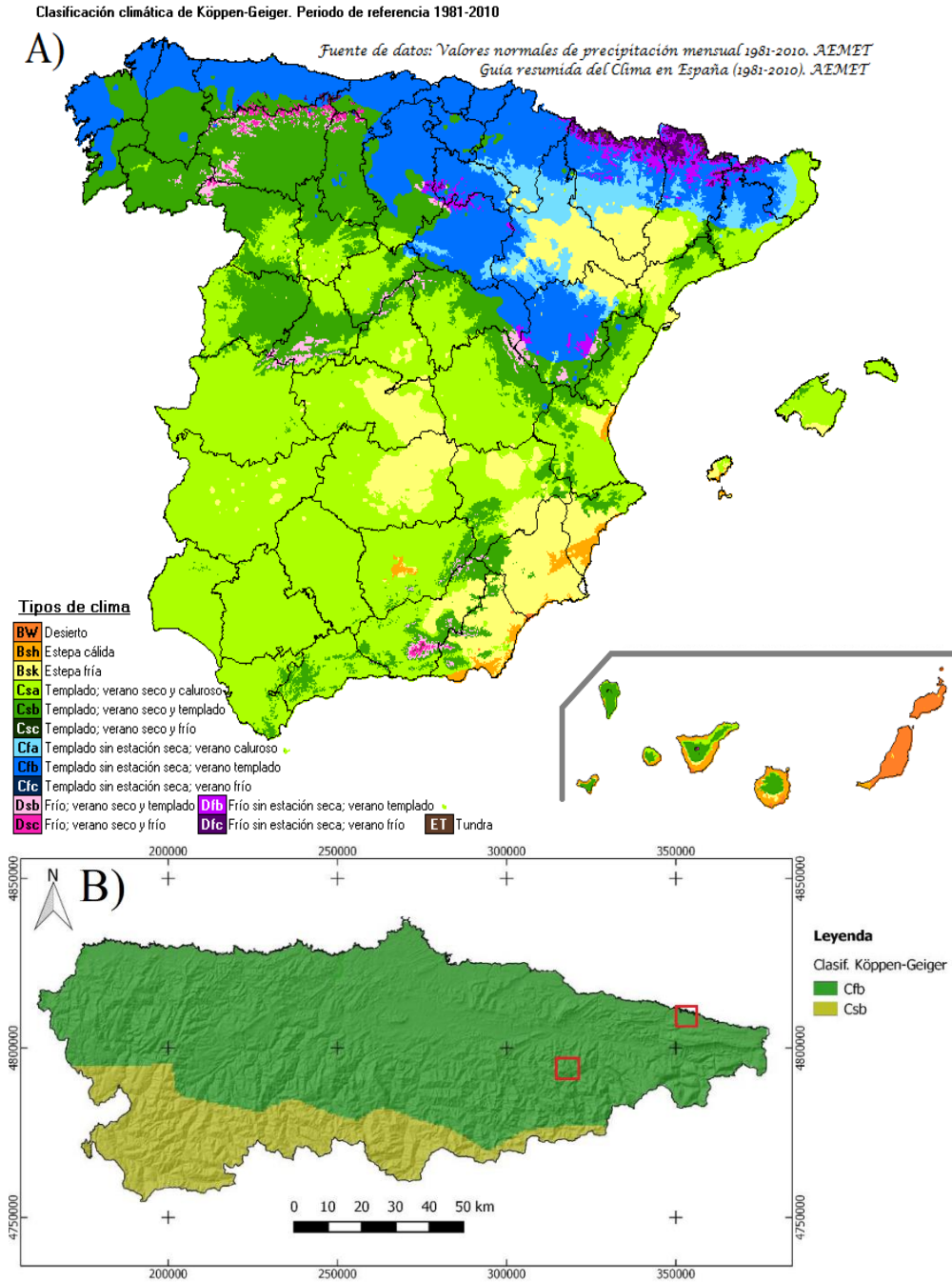
precipitaciones en forma de nieve que pueden producirse incluso en verano, diversos estudios estiman que las precipitaciones en esa zona superan los 2500mm y pueden llegar a acercarse a los 3000mm al año (Muñoz-Jimenez, 1982; Cañadas Serrano & González Trueba, 2004; González Trueba & Serrano Cañadas, 2010).

Centrándonos en las localizaciones de las cuevas de este estudio (**Figura 2.4**), las precipitaciones son superiores en la zona de Cueva Fría (1400 mm) (**Figura 2.4 B**) que en la zona de Cueva Vallina (1000 mm) (**Figura 2.4 A**). Dado que se encuentra más hacia el interior, la influencia orográfica de las precipitaciones es superior, de tal manera que en todos los meses el valor medio es superior. No obstante, como se aprecia en ambos casos, la estacionalidad de las precipitaciones es casi inexistente, no existiendo estación seca en ninguno de los emplazamientos. En ambos casos el mes más húmedo es Noviembre, con 119mm y 145,6mm respectivamente, mientras que el mes más seco es Julio con 37mm y 45,6mm.

### 2.2.3. Clasificación de Köppen-Geiger.

La clasificación climática de Köppen-Geiger se trata de una de las principales clasificaciones climáticas usadas en la actualidad para describir el clima de una localización concreta. Para su definición se utilizan los datos de temperatura y precipitación media de cada mes. En función de los valores que caractericen la región, se definen una serie de grupos y subgrupos identificados cada uno de ellos con un código de letras (Peel et al., 2007). Este código de letras está constituido por tres diferentes: La primera de ellas, mayúscula, define la climatología del lugar en función de criterios térmicos que dan lugar a cinco grupos posibles. La segunda letra, minúscula, subdivide esa primera agrupación térmica en función de la distribución estacional de las precipitaciones. Y la tercera y última, también minúscula, vuelve a incidir en características térmicas del lugar, pero más restrictivas (Cuadrat & Pita, 1997).

Los cinco grupos principales que surgen a partir de los criterios de esta clasificación son los siguientes: A – Clima tropical lluvioso, caracterizado por presentar todos los meses una temperatura media mensual superior a los 18°C que elimina la presencia de estación invernal. B – Climas secos, caracterizados por una evaporación anual que supera la precipitación existente. C – Climas templados, en los que la temperatura media mensual del mes más frío es superior siempre a los 0°C, y la temperatura media mensual del mes más cálido supera siempre los 10°C. D – Climas templados, en los que la temperatura media del mes más frío es inferior a los 0°C,



**Figura 2.6.** Mapa con la distribución espacial de la clasificación de Köppen-Geiger según la climatología del periodo 1981-2010, usando como fuente las estaciones termo-pluviométricas de la red de observatorios de AEMET A) De toda la Península Ibérica (Ballesteros, 2016). B) Del Principado de Asturias, con la localización de las dos cuevas destacadas en un cuadrado rojo (Olivares, 2015).

mientras que la temperatura media del mes más cálido es superior a los 10°C. E – Climas polares, en los que no existe estación cálida, y el promedio de las temperaturas mensuales es siempre inferior a los 10°C (**Figura 2.6 A**).

En la zona de estudio nos encontramos con un clima de tipo C (Clima templado sin inviernos fríos). Pero dependiendo de la distribución de las precipitaciones, nos encontramos con dos regiones bien definidas (**Figura 2.6 B**). En la franja centro-occidental de la parte más alta de la Cordillera Cantábrica, limítrofe con la vertiente sur de la misma, se observa un clima de tipo Csb. El clima Csb es un clima templado, en el que las precipitaciones del mes más seco del año se encuentran por debajo de los 40mm. Además, el valor de las precipitaciones de ese mes más seco, deben ser menores que 1/3 del promedio de precipitación del mes más húmedo (letras s). Es decir, se trata de un clima que desde un punto de vista térmico carece de una estacionalidad marcada, pero que desde un punto de vista pluviométrico sí que se presenta. Además de esta primera característica térmica, al ser de subtipo b, la temperatura de los 4 meses más cálidos del año debe ser siempre superior a los 10°C, pero siempre menores de los 22°C. En el resto de la región, incluidas las zonas estudiadas en este trabajo, el clima es de tipo Cfb. Una tipología que se caracteriza por no presentar estación seca de ningún tipo, con precipitaciones superiores a los 40mm durante todos los meses del año, y con las mismas características del subgrupo b detallados anteriormente. El clima Cfb es el tipo de clima que mejor ejemplifica la definición clásica de clima oceánico, en el que apenas existe estacionalidad en las precipitaciones (**Figura 2.4**), y en donde las temperaturas estas condicionadas en su mayor parte por las diferencias de altitud y la proximidad al océano, suavizándose así los contrastes verano-invierno.

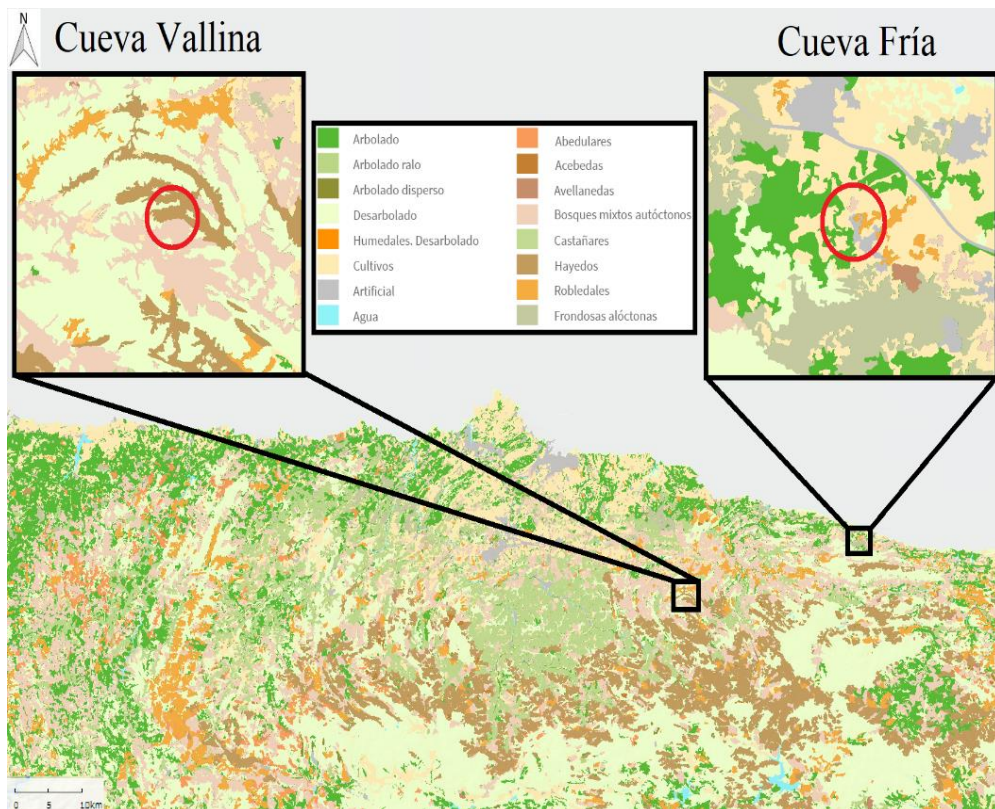
## 2.3. Vegetación y suelos.

Como ya vimos en la *Sección 1.5.2*, la vegetación existente en la superficie sobre las cuevas, constituye uno de los factores que puede afectar a los *proxies* contenidos en sus espeleotemas. Por tanto, una descripción de la vegetación existente en el entorno de las mismas, resulta necesario para poder hacer una correcta interpretación de los resultados obtenidos. Desde un punto de vista biogeográfico, el Principado de Asturias se encuentra en una zona claramente Eurosiberiana (Díaz & Fernández, 1987), caracterizada por la presencia de unas temperaturas moderadas y unas condiciones de humedad elevadas a lo largo de todo el año. Estas condiciones fomentan notablemente el desarrollo vegetal, y hace que la región sea una de las más boscosas y con mayor biodiversidad vegetal de la Península Ibérica (**Figura 2.7**).

Desde un punto de vista general, los bosques planocaducifolios son los principales constituyentes de las masas boscosas de la región, siendo el roble carbayo (*Quercus robur*) la especie arbórea predominante junto con el castaño común (*Castanea sativa*) en las cotas más bajas. Conforme se va ascendiendo de altitud, estas especies se van sustituyendo por los bosques de haya (*Fagus sylvatica*) en cuyo límite superior se mezclan con bosques de abedul de montaña (*Betula pendula*). Por encima de los 1800m aproximadamente, disminuyen exponencialmente los bosques y se impone la presencia de matorrales subalpinos, que a partir de los 2100msnm se transforman en pastizales alpinos (**Figura 2.8**). Esta abundancia de vegetación, normalmente genera un aporte importante de materia orgánica a los suelos, que a su vez fomenta la formación de más cobertura vegetal, generando así un ciclo de realimentación positiva en condiciones naturales (Carballas et al., 2015). No obstante, la distribución general que encontramos en la zona de estudio, puede verse afectada por factores locales. Las condiciones edáficas (acidez, presencia de rocas, salinidad, granulometría), climáticas o de drenaje (excesivo en zonas kársticas o insuficiente en depresiones), pueden fomentar la aparición de especies vegetales más adaptadas a estas condiciones locales específicas.

Aún a pesar de la complejidad descrita, y de todos los factores que condicionan la distribución vegetal, todos los pisos bioclimáticos característicos de las regiones eurosiberianas se manifiestan en la región: El primero de todos ellos empezando desde la zona de más baja altitud (0-100msnm), es el piso termocolino. Este primer piso se caracteriza por tener una temperatura media superior a los 14°C, con una vegetación en la que predominan las especies marismeñas y los marjales subhalófilos, en

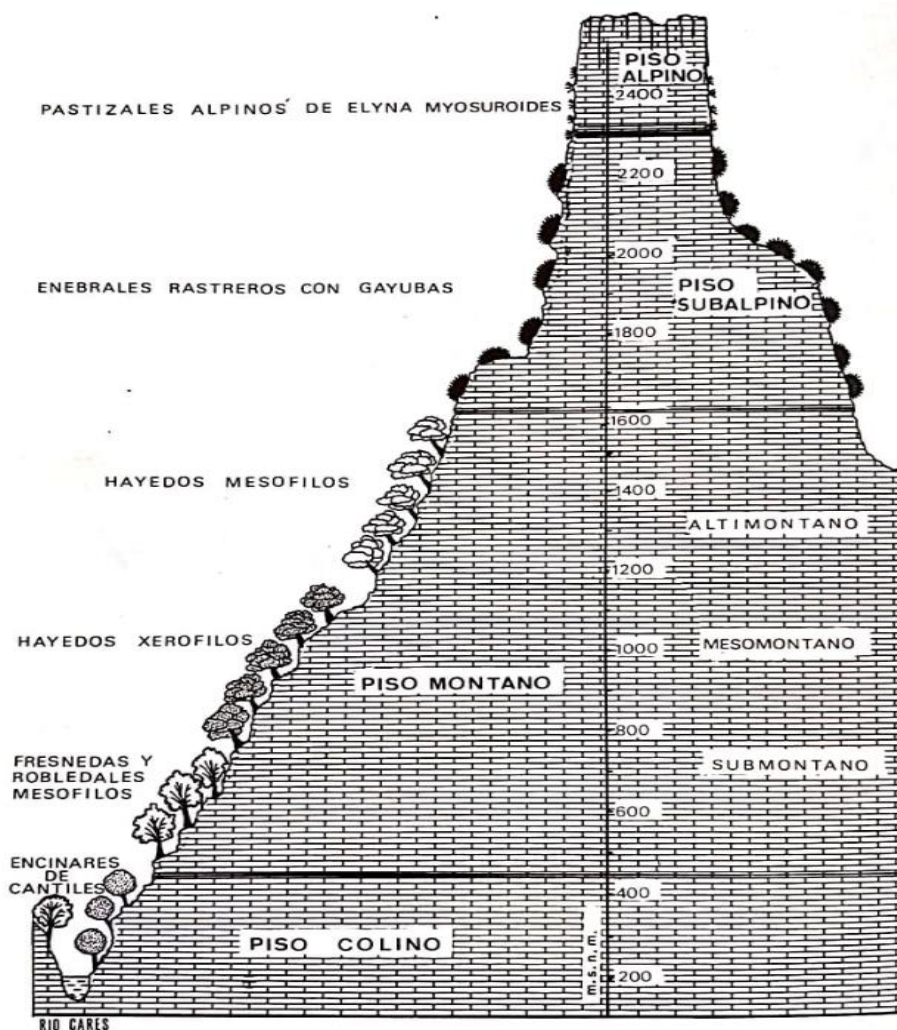
conjunción con comunidades halonitrófilas de playas y zonas dunares. En las zonas de acantilados aparecen herbazales, pastizales y brezales aerohalófilos. Mientras que conforme nos adentramos en el interior y ascendemos al límite del piso, aparecen bosques mixtos de *Quercus*, *Corylus* y *Castanea*.



**Figura 2.7.** Mapa forestal de toda la zona de estudio a escala 1:50.000 realizado por el Banco de Datos de la Naturaleza y actualizado en el año 2006, donde se destacan las principales especies vegetales y su distribución geográfica. En los dos recuadros superiores se detalla a máxima resolución el entorno vegetal de ambas cuevas, cuya posición exacta viene detallada con un círculo rojo.

El segundo piso bioclimático se denomina el piso colino. En la región, se presenta en aquellas zonas en las que la temperatura media anual se encuentra entre los 10°C y los 14°C y se extiende hasta altitudes entorno a los 400msnm. En general en este piso predominan los bosques de *Quercus robur*, junto con otras especies como los *Acer*, los *Corylus*, los *Tilia* o los *Ulmus*. En áreas con menores precipitaciones o con un drenaje muy acusado, pueden aparecer pequeños bosques de *Quercus*, *Ilex* o *Laurus*. Finalmente, en el límite superior del piso pueden aparecer formaciones edafoxerófilas

en forma de bosques de *Ilex aquifolium* de la subespecie cantábrica. En zonas umbrías generalmente dispuestas en la cara norte de los diversos accidentes orográficos, pueden aparecer bosques de *Fagus* junto con individuos aislados o en forma de bosque del género *Taxus* (Figura 2.8).



**Figura 2.8.** Cliserie altitudinal de la Cordillera Cantábrica en el sector de Picos de Europa, en donde se detallan los diferentes pisos bioclimáticos presentes. Imagen publicada en Rivas-Martínez et al, (1984).

Entre los 400msnm y los 1600msnm nos encontramos con el piso montano, donde las temperaturas suelen encontrarse entre los 6°C y los 10°C. En este piso, en



**Figura 2.9.** Caracterización de la vegetación existente en el entorno de Cueva Vallina. A) Zona de pastizal sobre la cueva fruto del tratamiento del suelo por el ser humano, con desarrollo de actividad ganadera. B) Vegetación próxima a la entrada de la cueva con abundancia de helechos, algún castaño esporádico y avellanos. C) Bosque sobre la cueva con abundancia de helechos en el suelo y con varios ejemplares de Eucaliptos creciendo sobre la cueva. D) Ejemplo de pequeño Encinar localizado al W de la cavidad, bosque que en la antigüedad solía ocupar la totalidad del suelo sobre la cueva. E) Sotobosque de rívera asociado al arroyo de la Vallina, próximo a la cueva, con varios ejemplares de fresno, avellanos, robles, arces y algún castaño antiguo. F) Bosque mixto localizado a la entrada de la cavidad.

el que se manifiestan las masas boscosas más importantes de la región, aparecen sobretodo bosques de *Fagus* junto con individuos o bosques completos del género *Quercus*. También aparecen pequeños bosques de *Betula* y de *Castanea* junto a individuos más aislados de *Ilex aquifolium* (**Figura 2.8**).

Entre los 1600msnm y los 2300msnm aparece el piso subalpino, con unas temperaturas que suelen rondar los 3-6°C y en donde la vegetación queda restringida a enebrales rastreros (*Juniperus communis*) acompañados de tojos (*Ulex*) y brezos (*Calluna vulgaris*), o de arandaneras (*Vaccinium corymbosum*), dependiendo de si los suelos son calcáreos o silíceos respectivamente. A partir de los 2300msnm y con temperaturas inferiores a los 3°C se encuentra el piso alpino, en donde predominan los pastizales duros basófilos y quionófilos junto con algunas comunidades aisladas casmofítias. Este último piso solo se manifiesta en las zonas altas de Picos de Europa y en las cumbres del Macizo de Ubiña (**Figura 2.8**).

A esta variedad de especies vegetales presente y a su distribución siguiendo las diferentes características ambientales, hay que añadir la influencia antropogénica que en algunas zonas llega a ser el principal factor condicionante de la vegetación presente (**Figura 2.7**). Esta influencia antrópica, se manifiesta con la creación de pastizales para la actividad ganadera en los pisos montano y colino, mediante la realización de talas de masas boscosas y el empleo del fuego. También se manifiesta con la transformación de los suelos para uso agropecuario en las zonas de cultivo más propicias de los pisos colino y termocolino. No solo para el desarrollo de la agricultura, sino también mediante la plantación de especies alóctonas de rápido crecimiento para su uso industrial como productores de papel, con una especie que destaca sobre las demás: el eucalipto (*Eucalyptus*). Su expansión en el piso termocolino del Principado de Asturias ha sido exponencial desde finales del siglo XX. A pesar de que en el presente su expansión se ha estancado, su distribución sigue predominando en la zona litoral de la región, llegando incluso a formar bosques enteros.

Centrándonos en la localización específica de las cuevas, la cubierta vegetal presente en uno y otro emplazamiento es notablemente diferente (**Figura 2.7**). Cueva Vallina se encuentra en el piso termocolino, en una zona altamente antropogeneizada (**Figura 2.9 A**). La cercanía al núcleo de población de Porrua (Llanes), hace que las actividades agropecuarias hayan transformado notablemente el entorno. Sobre la cueva predominan las zonas de pastizal con diversas pistas forestales (**Figura 2.9 A-D**) y especies arbustivas entre las que predominan las del género *Ulex*, junto con zonas en las que abundan los helechos





**Figura 2.10.** *Caracterización de la vegetación existente en el entorno de Cueva Fría. A) Bosque de rívera en las cercanías de la entrada de la cavidad con algún ejemplar de haya, acompañado de avellanos y algún arce. B) Vegetación próxima a la entrada de la cueva con plantas de pequeño porte características de sotobosque y avellanos. C) Bosque sobre la cueva con ejemplares muy antiguos de Hayas. D) Ejemplo de Tejo sobre la cavidad de gran antigüedad. E) Ladera localizada sobre la cueva en la que abundan diferentes especies de helechos. F) Zona de pasto ocupada por gran cantidad de helechos acompañados de espineras blancas y algún ejemplar de cerezo de montaña.*

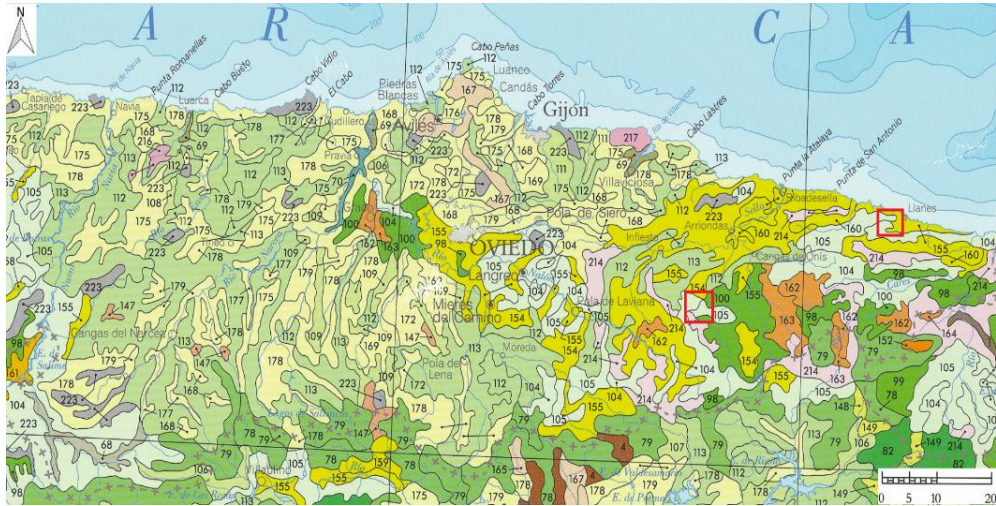
del género *Dryopteris* (**Figura 2.9 B-C**). Además, nos encontramos con la presencia de pequeñas masas boscosas de diferente naturaleza entre las que existen *Quercus*, *Fraxinus*, *Castanea* y *Corylus* acompañados de individuos aislados de *Eucalyptus* de diversas edades, cuyas raíces parecen penetrar en el interior de la cueva como veremos en la *Sección 2.5.2* (**Figura 2.9 C-E-F**).

Cueva fría por el contrario se encuentra en un entorno totalmente natural, sin ningún tipo de influencia antropogénica en la cubierta vegetal. En pleno piso montano, la entrada de la cavidad (**Figura 2.10 B**) se encuentra junto a un bosque mixto de rivera en donde predominan especies como el *Quercus*, los *Corylus*, algún *Castanea* y *Fagus* (**Figura 2.10 A**). El entorno kárstico sobre el que se desarrolla la cueva hace que encontremos dos sectores vegetales muy diferenciados, dependiendo de la orientación de las laderas que se encuentran por encima de la cueva. En la ladera sur tenemos el intercalado de individuos aislados de *Quercus* y espinera blanca (*Crataegus monogyna*) de porte bajo, junto con helechos del género *Dryopteris* y pequeños arbustos de *Ulex* (**Figura 2.10 E-F**). En la ladera norte, por el contrario, se desarrolla una zona boscosa muy antigua y amplia de *Fagus* con varios *Taxus* de gran porte y antigüedad (**Figura 2.10 C-D**). También existen algunos ejemplares de arce (*Acer*), tilo (*Tilia*) y *Quercus* en la parte más baja cercana al río, pero que son sustituidos completamente por *Fagus* y *Taxus* en cuanto nos separamos del río.

Una vez analizada la vegetación del área de estudio, los suelos es otro de los factores que puede condicionar la variabilidad de los *proxies* contenidos en las cuevas, y que también está conectado con el tipo de vegetación que acabamos de describir anteriormente. A pesar de que la tipología de suelos presente en el Principado de Asturias es tan prolífica como en el caso de la cubierta vegetal (**Figura 2.11**), según la clasificación de suelos emitida por el sistema *Soil Taxonomy* desarrollado en 1951 por Ministerio de Agricultura de los Estados Unidos, ambas cuevas se localizan en un entorno de suelos del orden de los entisoles (**Figura 2.11**). Los entisoles son suelos con un bajo grado evolutivo en el que es fácil identificar el material original que los ha compuesto, y que en el caso de las cuevas analizadas, es calcáreo. La morfología de este orden de suelos es de un horizonte superficial con un espesor limitado, en el que la presencia de materia orgánica es bastante limitada. Normalmente este horizonte superficial con poca materia orgánica se puede asentar sobre rocas disgregadas, sedimentos poco coherentes, o sobre la roca dura inalterada.

Ambas cuevas se encuentran en entisoles del suborden de los orthents. Los orthents son suelos caracterizados por desarrollarse en zonas donde los procesos

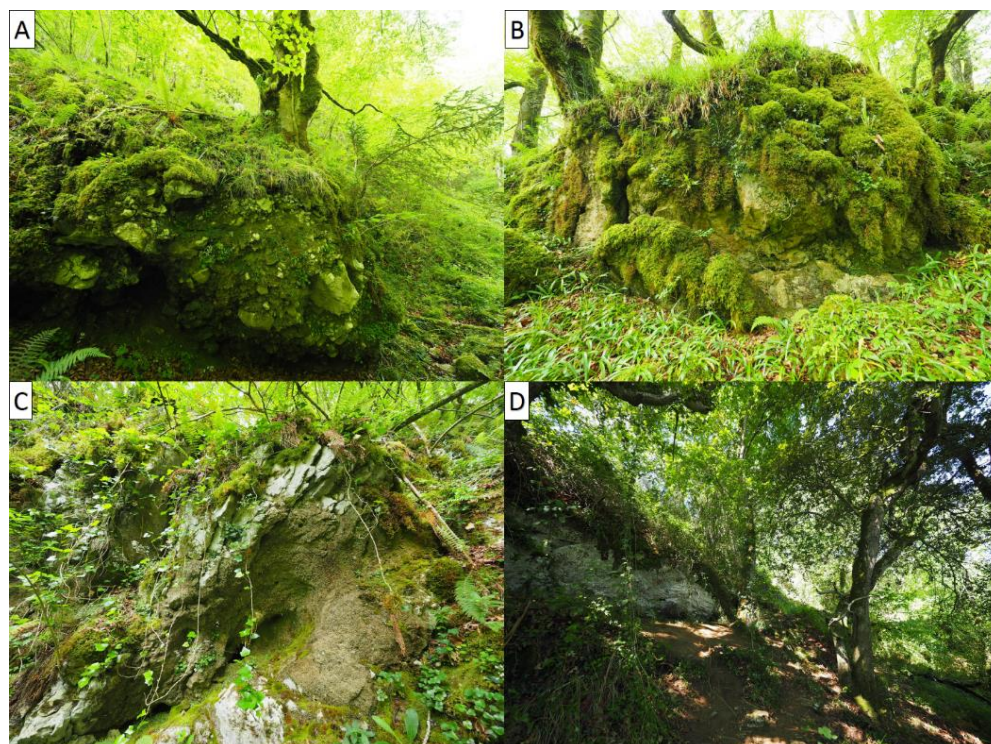
erosivos y de deposición, tienen la suficiente actividad como para condicionar su evolución. Este tipo de suelos suele ser característico de zonas kársticas en ladera, en las que se están produciendo procesos erosivos importantes, y donde las pérdidas de suelo por erosión son comunes. De esta manera no transcurre el tiempo suficiente como para que se lleguen a formar horizontes edáficos de entidad.



**Figura 2.11.** Sección del mapa de suelos del Instituto Geográfico Nacional (última actualización en el año 2005) en el que se muestra el Principado de Asturias. Localizadas con sendos cuadrículas rojas se encuentran las cuevas analizadas en este estudio, en un sector con el código 104 en ambos casos, perteneciente al tipo de suelo Udorthent Dystrudept.

Dentro de este suborden, ambas cuevas tienen en su superficie un suelo del grupo de los udorthents. Los udorthents son un grupo de entisoles característico de zonas templadas y húmedas o muy húmedas, en el que predomina un régimen de humedad údico, es decir, en el que la precipitación es superior a la evapotranspiración. Este tipo de suelos puede ser ácido o neutro, aunque en la localización de las cuevas, dado el sustrato calizo sobre el que se asientan, suelen tender a valores ácidos. En Cueva Vallina, el udorthent que se presenta pertenece al grupo de los típicos, en donde resulta fácil identificar un horizonte A, y una secuencia de horizontes C sin estructura edáfica, pero con abundancia de fragmentos de la roca sobre la que se asienta, que en este caso es calcárea (**Figura 2.12 C-D**). En Cueva Fría, por el contrario, predominan los suelos udorthent del grupo lítico. Estos suelos se caracterizan por presentar muy poca profundidad, con la roca madre muy próxima a la superficie (en los primeros 50cm). Además, la presencia de materia orgánica está muy reducida a los primeros

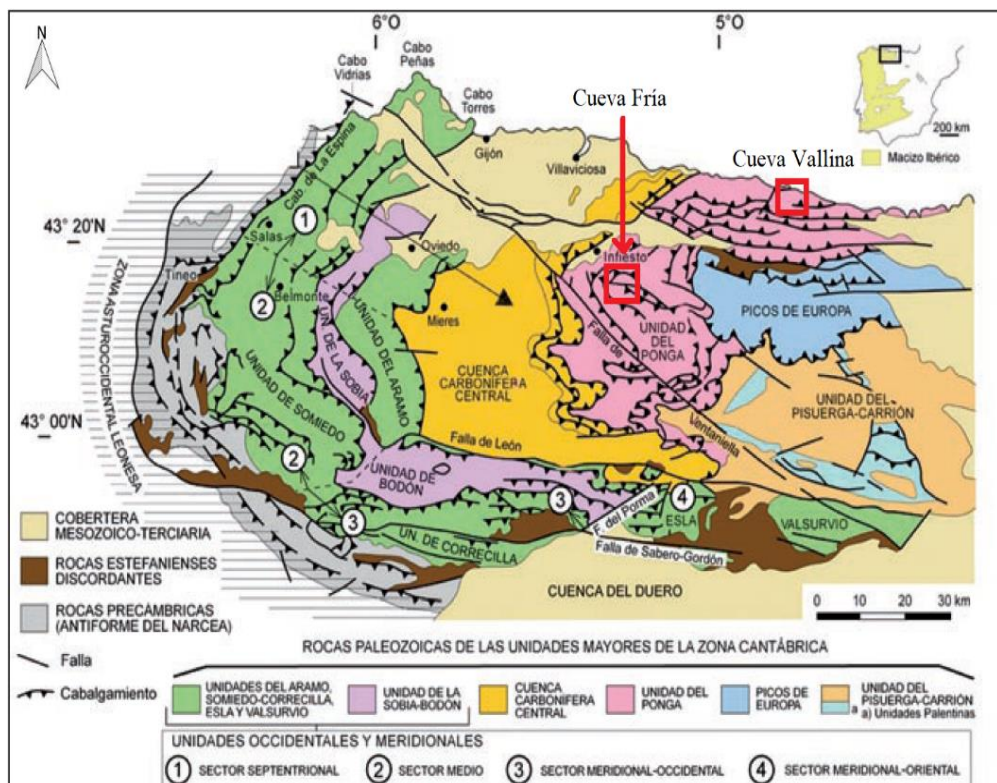
centímetros del suelo y apenas presenta un horizonte C sin estructura edáfica (**Figura 2.12 A-B**).



**Figura 2.12.** Caracterización de los suelos existentes en el entorno de las cuevas. A-B) Suelos existentes en el entorno de Cueva Fría. C-D) Suelos existentes el entorno de Cueva Vallina.

## 2.4. Descripción geológica general.

La zona de estudio de esta tesis doctoral está situada en el extremo oriental de la Zona Cantábrica, considerada como el afloramiento más externo del Macizo Hespérico (Ibérico) en su sector más al norte (Farias et al., 1987; Alosno et al., 2009; Vera, 2004). Esta zona, representante de la orogenia Varisca que tuvo lugar a finales del Devónico principios del Pérmico, surge como consecuencia del choque entre las dos masas continentales más importantes de aquel periodo: Gondwana y Laurasia. Al igual que ocurre en el caso de los suelos, ambas cuevas se localizan en la misma unidad geológica, denominada Unidad Bodón-Ponga (**Figura 2.13**) (Alonso et al., 2009; Vera, 2004; Marquínez, 1989).



**Figura 2.13.** Situación de Cueva Vallina y Cueva Fría en el contexto geológico de la Zona Cantábrica, donde aparecen detalladas las principales unidades geológicas que la forman. (Figura modificada de Pérez-Estaún & Bea, 2004).

Esta unidad geológica se encuentra dividida en dos sub-unidades: hacia el norte se encuentra la sub-unidad del Cuera, y al oeste la sub-unidad de Ponga sobre el

sistema imbricado de la unidad de Picos de Europa (**Figura 2.13**). La columna estratigráfica del sector del Cuera comprende rocas cuyo rango de edad oscila entre el Cámbrico inferior hasta el Carbonífero superior, con la presencia además de una laguna estratigráfica que se extiende, al menos, desde el Ordovícico inferior hasta el Devónico superior. Las características de la columna en este sector del Cuera, permite realizar una subdivisión de la misma en tres conjuntos de formaciones con unas propiedades muy particulares: La serie Cambro-Ordovícica es el primero de ellos. Este tipo de rocas perteneciente a esta edad solo está presente en la sub-unidad del Cuera, y en el conjunto de láminas de la unidad de Gamonedo-Panes. En la parte más profunda aparecen algunos metros de calizas y dolomías muy tectonizadas atribuidas a la formación Láncara. Sobre estas rocas carbonatadas se apoyan algunas pizarras y areniscas pertenecientes a la formación de Oville de poco desarrollo, que dan paso a una secuencia importante de cuarcitas y areniscas de la formación Barrios (Marquínez, 1989).

El segundo conjunto está constituido por la serie calcárea carbonífera del Devónico Superior, que sobre la formación de Barrios conforman una clara laguna estratigráfica compartida con el sector de Ponga. Estas capas dan paso a otro grupo que abarca las distintas fases del Carbonífero y cuyo espesor puede alcanzar incluso los 1200m. En la parte inferior encontramos calizas nodulosas de tonos rojos o grises constituyentes de la formación Alba, junto con calizas micríticas oscuras y dispuestas en laminación que se corresponden con la formación Barcaliente. Sobre ellas, encontramos un pequeño tramo de calizas masivas de tonalidades grisáceas relacionadas con la formación Valdeteja. Ambas formaciones (Valdeteja y Barcaliente), son lo que comúnmente se conoce con el nombre de Caliza de Montaña. La parte superior de este conjunto calcáreo carbonífero está constituido por lo que se identifica como Caliza del Cuera formada por calizas esparíticas estratificadas en capas gruesas en el tramo inferior, y un tramo superior masivo (Marquínez, 1989).

El tercer conjunto lo constituyen formaciones clásticas del Carbonífero Superior compuesto en su mayoría por materiales clásticos sinorogénicos, discordantes con respecto al resto de los conjuntos de la columna. Su litología es muy variada, con rocas de origen marino y continental dependiendo de la zona estudiada (Marquínez 1989).

La columna estratigráfica del sector de Ponga se caracteriza por presentar una laguna estratigráfica que comienza en el Ordovícico y termina con una pequeña presencia en el Devónico Superior. En el sector cambro-ordovícico existen tres formaciones bien diferenciadas: Láncara, Oville y Barrios. Sus espesores varían desde

los 400-1000m en el sector occidental, a los escasos 50-70m en el sector más oriental, como consecuencia de la erosión del pre-Devónico superior. Sobre la cuarcita de Barrios, en los extremos de la Cuenca Carbonífera Central, aparecen en ocasiones pequeños niveles de pizarra de forma discontinua que reciben el nombre de formación del Sueve (Alvarez-Marron et al., 1989).

El sector que detalla la transición entre el Devónico y el Carbonífero está constituido por otras tres formaciones diferentes: Ermita, Baleas y Vegamian. La primera está formada por series finas y discontinuas de areniscas, cuarcitas y conglomerados de pequeño tamaño, con cantos de diferente naturaleza. La formación Baleas, constituida por calizas bioclásticas, también es de poco espesor, no superando los 10m en ningún punto. La tercera y última formación está integrada por pizarras negras y verdes, con presencia de niveles chert y nódulos fosfatados cuyo espesor no supera los 15m (Alvarez-Marron et al., 1989).

Finalmente, en el sector carbonífero de la columna, encontramos la formación Alba, la Caliza de Montaña (Barcaliente + Valdeteja), Beleño, Escalada y Fito. Tanto la formación Alba como la Cliza de Montaña están compuestas del mismo tipo de roca descrito en la unidad del Cuera. La formación Beleño, dispuesta sobre la Caliza de Montaña, la componen algunas formaciones calcáreas intercaladas con areniscas y lutitas, formando capas que van desde las decenas de metros a incluso los 800m. Superpuesta a esta formación se encuentra la Formación Escalada formada por rocas calizas que pueden llegar a los 300m de espesor. Finalmente nos encontramos con la formación Fito, compuesta por lutitas, areniscas, carbones e incluso algunas rocas calcáreas, cuyos espesores no superan en ningún momento los 40m (Alvarez-Marron et al., 1989).

Estructuralmente la Zona Cantábrica se encuentra cortada y repetida por abundantes encabalgamientos imbricados, cuya formación se produjo en un régimen tectónico de tipo *thin-skinned* durante la Orogenia Varisca hace unos 330 millones de años (**Figura 2.13**). La distribución de estos encabalgamientos generalmente se produce en dirección este y sur, discuriendo de manera sinuosa por la región como consecuencia de la presencia de pliegues distribuidos transversalmente (Alvarez-Marron, 1995; Aller et al., 2004). Otro aspecto estructural destacable tanto en la Unidad de Ponga como en la del Cuera es la presencia de un sistema de fallas y fracturas superpuestas unas con otras, y con direcciones NW-SE y E-W. Este sistema es el responsable de la formación y elevación de la Cordillera Cantábrica sobre la

## Zona de Estudio

---

meseta del Duero durante la Orogenia Alpina desarrollada durante el Terciario en toda la Península Ibérica (Alonso et al., 2009; Vera, 2004).



## 2.5. Las Cuevas y su entorno.

Cueva Fría y Cueva Vallina son las dos cuevas que han sido elegidas para la recolección y posterior análisis de los dos espeleotemas elegidos para este estudio. Estas cavidades presentan también características muy diferentes entre sí. Aspectos como la ventilación, la geomorfología interna, las características de los cauces de su interior, la temperatura... Son factores que condicionan el desarrollo de los espeleotemas en su interior, y que afectan por tanto a los *proxies* contenidos en ellos. Estas características tan diferentes nos permitirán comparar la evolución paleoclimática que ha existido en los últimos 1500 años en dos entornos diferentes pertenecientes a una misma región. Lo cual podría ser extrapolable a muchos puntos en los que en la actualidad se están haciendo este mismo tipo de estudios.

### 2.5.1. Cueva Fría.

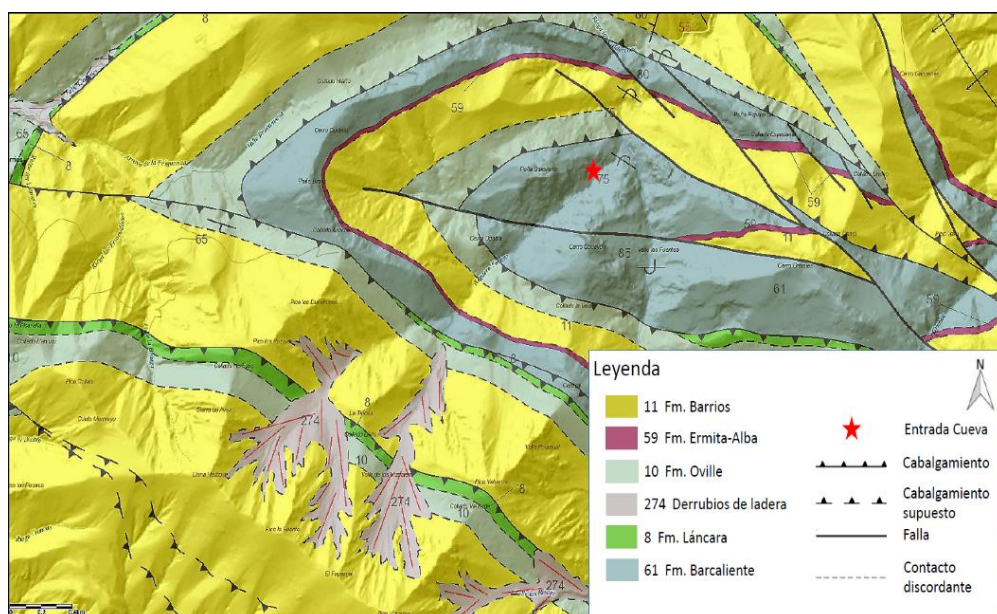
Cueva Fría es la cueva más lejana respecto a la costa del mar Cantábrico, a unos 22km en línea recta (**Figura 2.1**). La única entrada de la cavidad (UTM 30T 314931, 4795420; Datum WSG1984), se encuentra a 4km en línea recta de la población de la Matosa (Piloña), que es el núcleo habitado más cercano. La orientación de su entrada es NE (**Figura 2.15 A**), aunque su posición se encuentra en la ladera SE de la Peña Barovena de 787msnm, que es el pico en cuya base se encuentra la totalidad del desarrollo de la cueva. El valle sobre el que se asienta la cueva, está regado por el arroyo Foceyo, afluente del río Color por su margen occidental. Su nacimiento se produce en la majada Llivis, a los pies del Pico los Pozales de 1089msnm. Sin embargo, el punto más alto de la cuenca del arroyo Foceyo se encuentra al E de esta majada: El Pico Vizcares, con 1421msnm. En su margen W, entre el cerro Ogabia y el propio Pico Barovena, nos encontramos con otro arroyo afluente del arroyo Foceyo, el arroyo Recuenques, que juntos forman una cuenca hidrográfica de unos 4,5km<sup>2</sup> (González-Lemos, 2016) (**Figura 2.15 B**).

La cavidad se encuentra en el seno de la formación Barcaliente, caracterizada por la presencia de calizas mitríticas y microesparíticas negras que presentan un olor fétido al corte. Su orientación está dispuesta de manera cuasi-paralela con un cabalgamiento distribuido de ENE a WSW al N de su posición, y una falla distribuida de WNW a ESE que corta la formación por su flanco S y que traslada las formaciones



**Figura 2.15.** Descripción con imágenes tanto del exterior como desde el interior, de la entrada de Cueva Fría (A). Mapa topográfico de toda la cuenca hidrográfica del arroyo Focoyo (1:50.000), con la localización exacta de la entrada de la cueva (estrella roja), y su proyección aproximada en el seno del Pico Barovena (B).

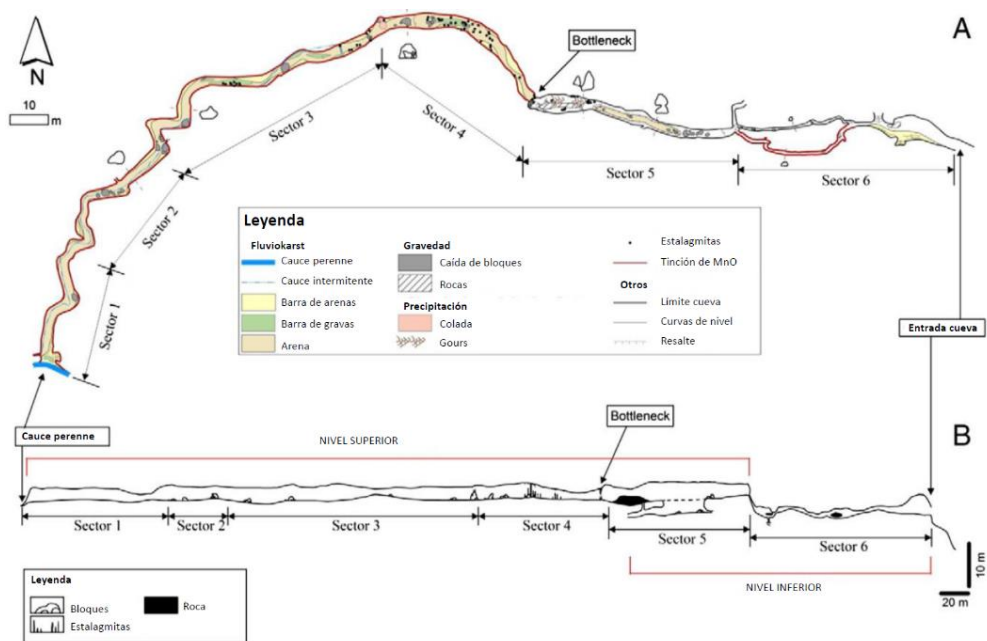
hacia el ESE unos 100m aproximadamente (**Figura 2.16**). A lo largo de la cuenca del arroyo Foceyo nos encontramos con diversas formaciones de tipo siliciclástico, surcadas por varios encabalgamientos con una estructura casi paralela entre ellos, que presentan una curvatura de prácticamente 180° al oeste de la cavidad. Además de la formación Barcaliente, nos encontramos con la presencia tanto al N como al S, de pizarras, areniscas glauconíticas y cuarcitas, asociadas a la formación Oville; y también cuarzoarenitas, areniscas blancas y otro tipo de pizarras, asociadas a la formación Barrios. Rodeando a las rocas de la formación Barrios, encontramos una pequeña franja de menos de 50m de materiales cuarcíticos y calizos de tipo noduloso asociados a la formación Ermita y Alba respectivamente. Concéntricamente a esta capa, nos volvemos a encontrar con el mismo patrón espacial Barcaliente-Oville-Barrios con pequeñas incursiones de rocas calcáreas de la formación Láncara entre ellas, y una zona de derrubios de ladera y canchales en la cara NNE del Pico Vizcares (**Figura 2.16**).



**Figura 2.16.** Mapa geológico (1:50.000) de la cuenca hidrográfica del arroyo Foceyo y su entorno, con la estructura geológica y las principales formaciones geológicas de la zona. La localización de la entrada a la cavidad se muestra con una estrella roja.

Las primeras expediciones documentadas a la cueva, se remontan a finales de los años 70 de la mano del grupo de Espeleología del Esquí Club Alpino de Gijón, que hizo las primeras exploraciones y el primer levantamiento topográfico. Más adelante, en la década de los 90, se realiza la primera descripción geomorfológica de la cueva

junto con una primera topografía espeleológica (A.E.G. y A.D.GEMA, 1994). Finalmente, en la primera década del siglo XXI, se realiza un estudio pormenorizado de toda la geomorfología, la topografía (1:700) y la hidrología de la cueva (González-Lemos et al., 2015a; González-Lemos et al., 2015b), en el marco de la tesis doctoral de González-Lemos, (2016).



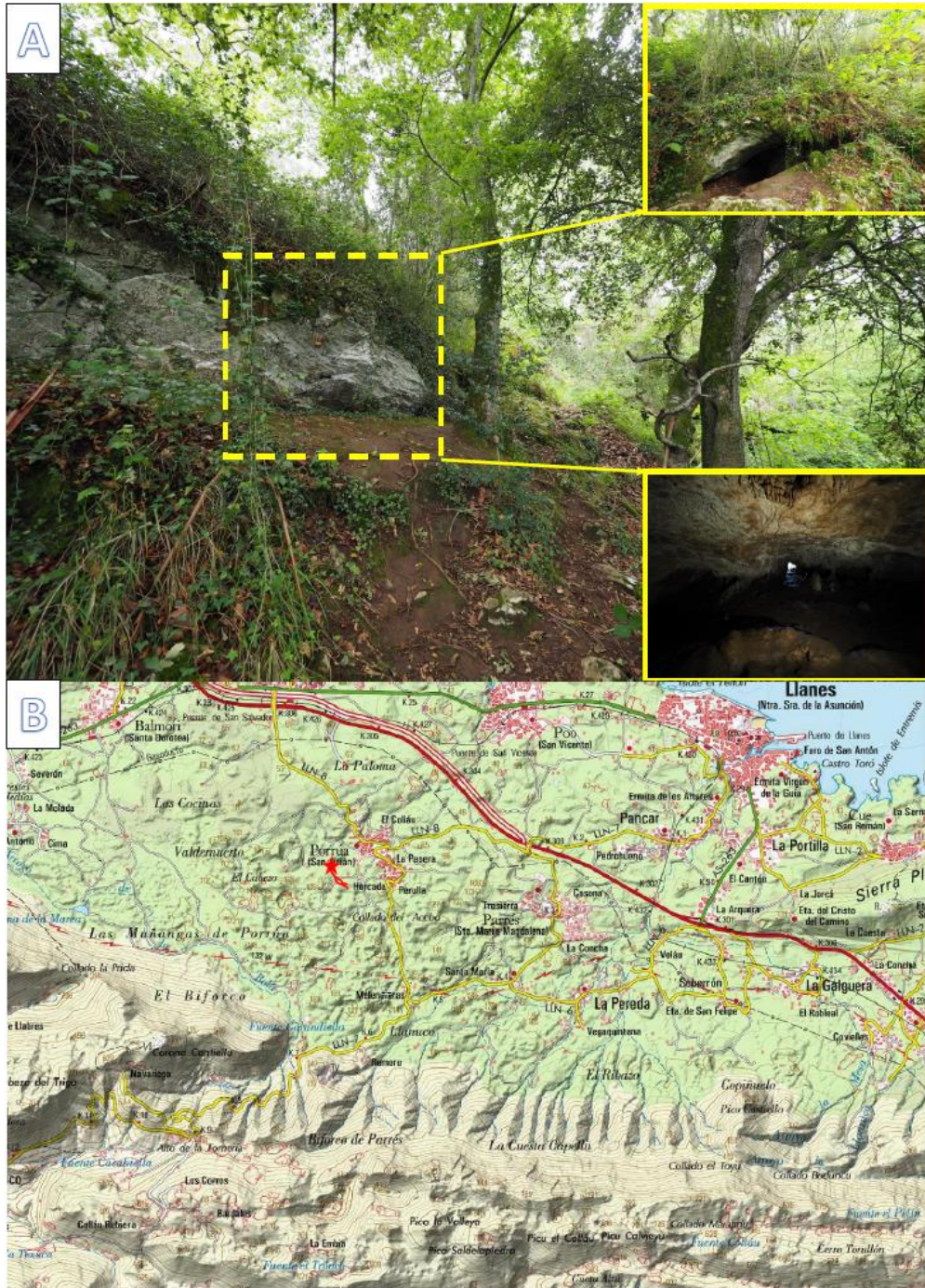
**Figura 2.17.** Mapa geomorfológico de Cueva fría en planta (A) y alzado (B) en donde se muestra la sectorización de la cueva en función de las características geomorfológicas presentes. Modificación del mapa publicado por González-Lemos et al. (2015a).

La cueva tiene un desarrollo de 360m con muy poca pendiente (apenas un 1.5%). Inicialmente, la cavidad tiene una orientación ESE-WNW. En este tramo más externo, la cueva apenas presenta espeleotemas, pero ya deja patente la presencia de diversos ripples y acumulaciones de sedimentos de diferente naturaleza que sugieren la salida de agua por la entrada de la cavidad ante eventos extremos de precipitación (Junio del 2010 y Enero del 2019). Una vez pasada la bifurcación, en cuyo pasillo descendente aparecen las paredes recubiertas por una capa de MnO, nos adentramos en el segundo sector donde las dimensiones de la cavidad aumentan, y ya empiezan a aparecer los primeros espeleotemas. En este sector, la presencia de sedimentos disminuye notablemente, y queda restringida a la parte central de la galería hasta la zona en la que se encuentra un sumidero por el que se ven signos de desalojo de agua cuando se produce la activación del cauce hasta ese sector de la cueva. La presencia de

espeleotemas se ve incrementada una vez pasado el sumidero, cuando finaliza este sector de la cueva (sector 5). En general son espeleotemas menos afectados por la presencia de detríticos que sus homólogos de sectores más alejados de la entrada. En este sector 5, en su parte más lejana a la entrada, es donde se recogió la estalagmita Sarla en el año 2012, que es la estalagmita de esta cueva cuyo estudio se desarrollará en el *Capítulo 4* de esta tesis doctoral. Al final de este sector, también nos encontramos con el punto más importante en lo que a la dinámica y geomorfología de la cueva se refiere: el cuello de botella (**Figura 2.17**).

Esta estrechez condiciona la morfología de la cueva a partir de ese punto, ya que ante eventos de inundación de la cueva, puede llegar a no ser capaz de desalojar el total del volumen de agua que llega a ese punto desde la parte más profunda de la cavidad. En base a la respuesta de este cuello de botella ante eventos de inundación de la cueva, se distinguen inundaciones de dos tipos: el primer tipo es aquel en el que el cuello de botella se satura (eventos como el de Junio del 2010 o el de Enero del 2019 en los que se superaron los 300mm en 72h). Esta saturación, genera una acumulación de sedimentos importante en el sector que se encuentra a partir de ese punto, pudiendo llegar a tapar completamente los espeleotemas contenidos en estos sectores de la cueva. El segundo tipo de inundaciones suele estar más relacionado con eventos en los que se juntan precipitaciones moderadas, junto con deshielo en la parte más alta de la cuenca hidrográfica del arroyo Foceyo. En este tipo de eventos, no se llega a saturar el flujo de agua en el cuello de botella, por lo que la acumulación de sedimentos es mucho menor. De hecho, normalmente este tipo de eventos suele erosionar las acumulaciones de sedimentos que se producen cuando el cuello se satura, y los transporta hacia la zona más externa de la cavidad.

A partir del cuello de botella se llega a la parte más profunda de la cueva. Se estima que entre la ladera ENE del Pico Barovena y la cueva existe una masa calcárea cuyo espesor ronda o llega incluso a superar los 200m (González-Lemos, 2016). En esta parte de la cavidad encontramos diferentes terrazas de sedimentos de diversos eventos de paleoinundaciones, junto con abundantes formaciones de estalagmitas y estalactitas. En algunos puntos de la cueva también existen bloques de roca madre que se han ido desprendiendo a lo largo del tiempo junto con bañeras y coladas de diversas dimensiones. Finalmente, y tras una curvatura de la galería hasta apuntar al NNE, nos encontramos con un cauce activo de agua. Este cauce es el que, en eventos de precipitaciones extremas, sufre un incremento de su caudal que hace que se salga de su cauce habitual e inunde gran parte del desarrollo de la cueva.



**Figura 2.18.** Descripción con imágenes tanto del exterior como desde el interior, de la entrada de Cueva Vallina (A). Mapa topográfico de toda la rasa costera kárstica sobre la que se asienta la cueva (1:50.000), con la localización exacta de la entrada de la cueva (estrella roja), y su proyección aproximada en el seno de la colina (B).

La presencia de este río en el interior de la cueva, con un caudal variable pero siempre presente a lo largo de todo el año, hace que la cueva se mantenga en todo momento ventilada, con concentraciones de CO<sub>2</sub> similares a las exteriores o ligeramente por encima (500-600ppm). Respecto al valor de la temperatura, a lo largo de las diversas expediciones de monitorización realizadas se han medido valores que oscilaban entre los 11,5°C y los 13°C.

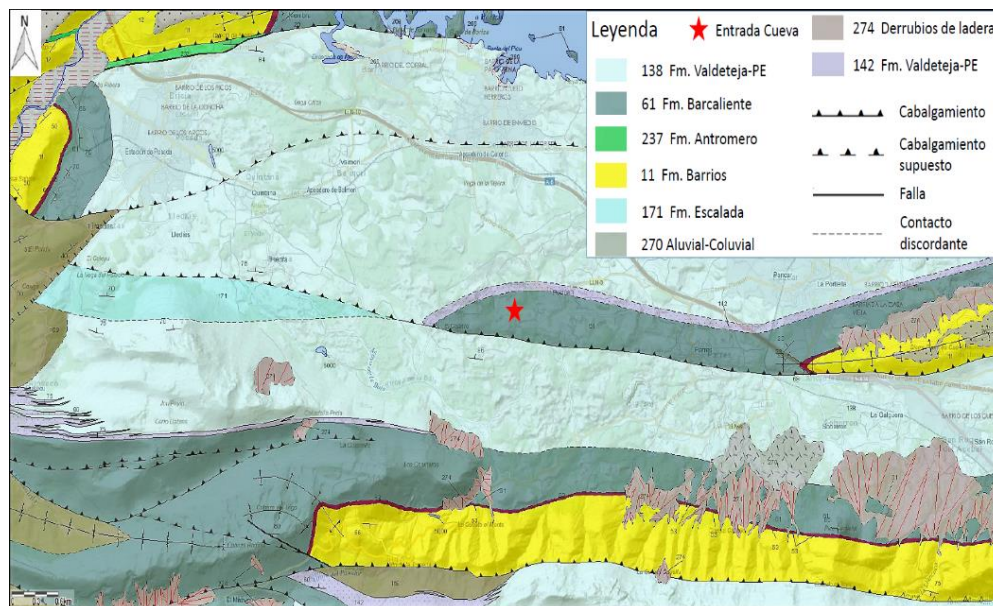
## 2.5.2. Cueva Vallina.

Cueva Vallina es la segunda de las cuevas estudiadas en este trabajo, localizada a apenas 2km en línea recta de la costa del mar Cantábrico (**Figura 2.1**). La cueva cuenta con una sola entrada (UTM 30T 353744, 4807952; Datum WSG1984), localizada a escasos 300 m del núcleo de población más cercano, Porrúa (Llanes). Su entrada está orientada hacia el NE (**Figura 2.18 A**) con unas dimensiones aproximadas de 0,75 m de alto y 3 m de ancho, en la ladera NE de una pequeña colina de 106 msnm. Esta colina a su vez, se encuentra en plena rasa costera de origen kárstico, con abundancia de colinas y de pequeñas dolinas en un rango altitudinal entre los 50 y los 200 msnm. La colina sobre la que se asienta la cueva, tiene un pequeño arroyo en su seno, con un caudal que llega a perderse durante el verano, y que contacta con la surgencia del río que estacionalmente, también llega a circular por el interior de la cueva. A unos 1,5 km al S de la entrada de la cavidad, se encuentran dispuestos de W a E las dos sierras prelitorales principales de la zona, que conforman tanto la orografía como la climatología de la zona. Al S-SE nos encontramos con la Sierra del Cuera, con el Pico Turbina de 1317 msnm como máxima altura de la zona. Antes, algo más al N, se encuentra la sierra de Purón, con varias cotas por encima de los 700 m, y entre medias la Llosa de Viango, un poldje a 415msnm. Al W-SW nos encontramos con otro accidente orográfico importante, la Sierra de Peña Villa. Esta zona montañosa prelitoral, cuenta con dos picos de entidad: Corona Cantiellu y el Pico Llabres, ambos con más de 650msnm (**Figura 2.18 B**.)

Al igual que ocurre con Cueva Fría, Cueva Vallina se desarrolla en los materiales de la formación Barcaliente, si bien es cierto que es una franja de terreno de apenas 300-400m como máximo. Al S de la cueva encontramos un cabalgamiento dispuesto de W a E, y al N, un contacto discordante entre la formación Barcaliente y las que conforman la mayor parte de la plataforma kárstica: las formaciones de Valdeteja y Picos de Europa. Más hacia el N y nuevamente dispuesto de W a E, nos encontramos con otro posible cabalgamiento que atraviesa ambas formaciones y cuya disposición

## Zona de Estudio

espacial es prácticamente concéntrica con los materiales de la formación Barcaliente sobre los que se asienta la cueva. Una estructura que se repite nuevamente ya en primera línea de costa, con otro cabalgamiento en el que vuelven a aparecer materiales de la formación Barcaliente junto con algunos materiales de la formación Barrios y la formación Antromero (**Figura 2.19**).



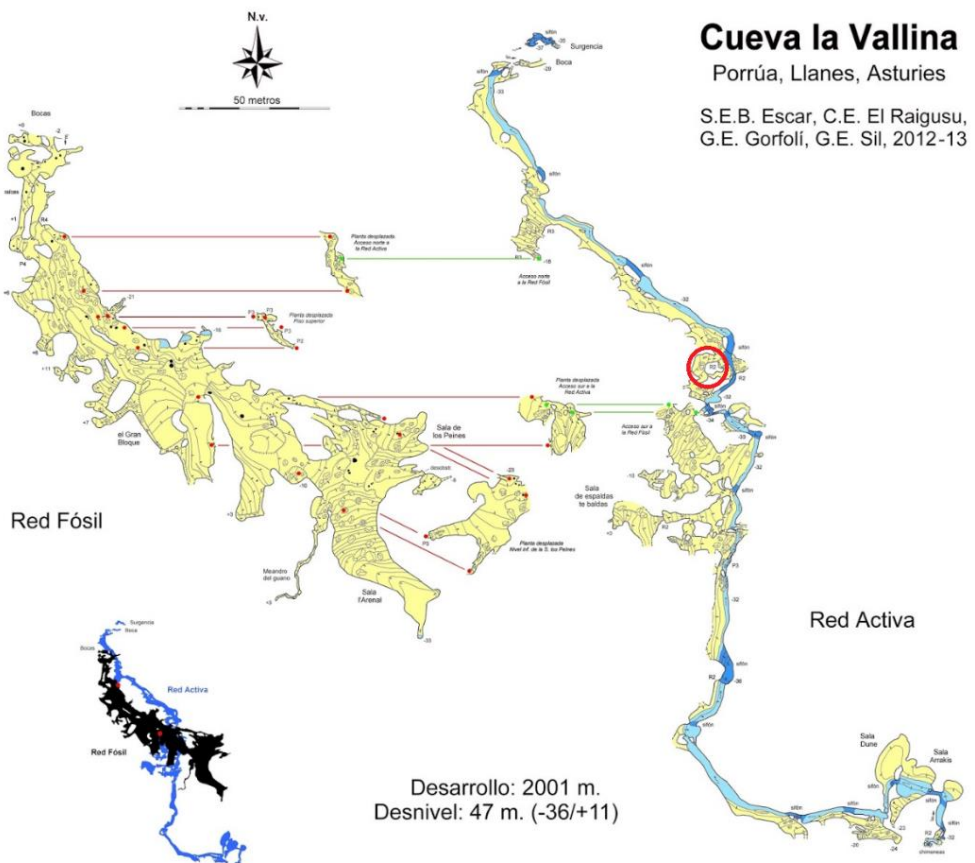
**Figura 2.19.** Mapa geológico (1:50.000) de la plataforma kárstica sobre la que se asienta Cueva Vallina y su entorno, con la estructura geológica y las principales formaciones geológicas de la zona. La localización de la entrada a la cueva aparece marcada con una estrella roja.

El W de la entrada a la cavidad nos encontramos con la supuesta continuación del cabalgamiento que se desarrollaba al S de la cueva, y que da lugar a la aparición de materiales de la formación Escalada. Al S de la cavidad y tras el cabalgamiento citado, nos encontramos con una extensión de más de 1km de materiales de las formaciones Valdeteja y Picos de Europa, que desembocan justo en la base de la sierra de Purón, donde tras una zona con predominio de la formación Barcaliente, aparecen materiales de la formación Barrios tras una pequeña franja en la que nos encontramos con algunas calizas nodulosas de la formación Alba. En la cara N de esta pequeña sierra prelitoral, también encontramos diversas zonas con derrubios de ladera y depósitos aluviales y coluviales.

El primer mapa topográfico de esta cueva, fue elaborado por el Grupo de Espeleología Polifemo en donde apenas se detallaba un sector de la red fósil e la



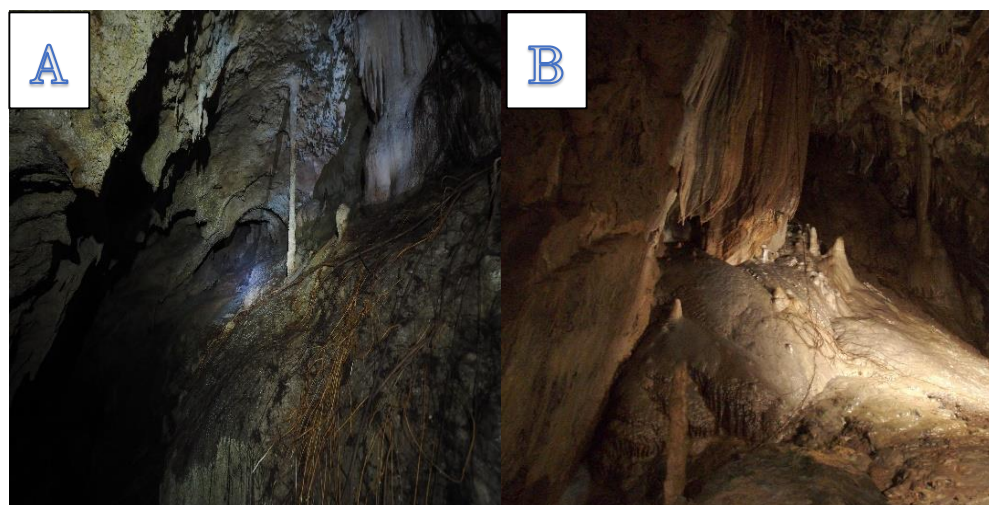
cavidad, sin llegar en ningún momento a la red activa. Más adelante, Pirla (2011) en el marco de una tesis de máster, desarrolla un nuevo mapa topográfico con detalles geomorfológicos, en el que ya aparece el segundo nivel de la cueva, junto con la presencia del cauce estacional de un arroyo. Finalmente, un año después y mediante la participación de varios grupos espeleológicos (**Figura 2.20**), se realiza la última de las campañas topográficas que da lugar al mapa actual de la cavidad.



**Figura 2.20.** Mapa geomorfológico y topográfico simplificado de Cueva Vallina en planta, donde se muestra los dos niveles de la cueva y las galerías de conexión entre ambos. Además, en la parte inferior izquierda de la imagen se detalla un esquema de la disposición espacial entre sí, de ambos niveles. También se detalla el curso fluvial estacional del nivel inferior, los sifones presentes y en un círculo rojo la localización de Guillermina, el espeleotema obtenido de esta cueva para este estudio.

Tras esta última exploración, la cueva cuenta con 2 km de desarrollo dividido en una red fósil superior, y una red activa inferior en donde se encuentra el cauce

estacional. Existen dos galerías por las que se puede descender a la red activa de la cavidad, llegando a descender incluso más de 35 m sobre el nivel de entrada a la cueva. La dirección que predomina en la galería fósil es NO-SE, similar a la del primer tramo más cercano a la surgencia de la galería activa. Una galería activa que curva hasta colocarse con una distribución prácticamente N-S y terminar finalmente con una curva pronunciada hasta presentar una estructura E-W (**Figura 2.20**). Merece la pena destacar la presencia de raíces en dos puntos de la cueva. La primera zona se encuentra cerca de la entrada, y por la posición de las mismas parece que podrían tratarse de raíces de *Eucalyptus* (**Figura 2.21 A**). El segundo punto en el que se han observado la presencia de raíces, es en la sala en la que se ha recogido la estalagmita Guillermina analizada en este estudio, una sala en la que se encontraba una de las pocas zonas activas de crecimiento de espeleotemas de la cueva (**Figura 2.21 B**).

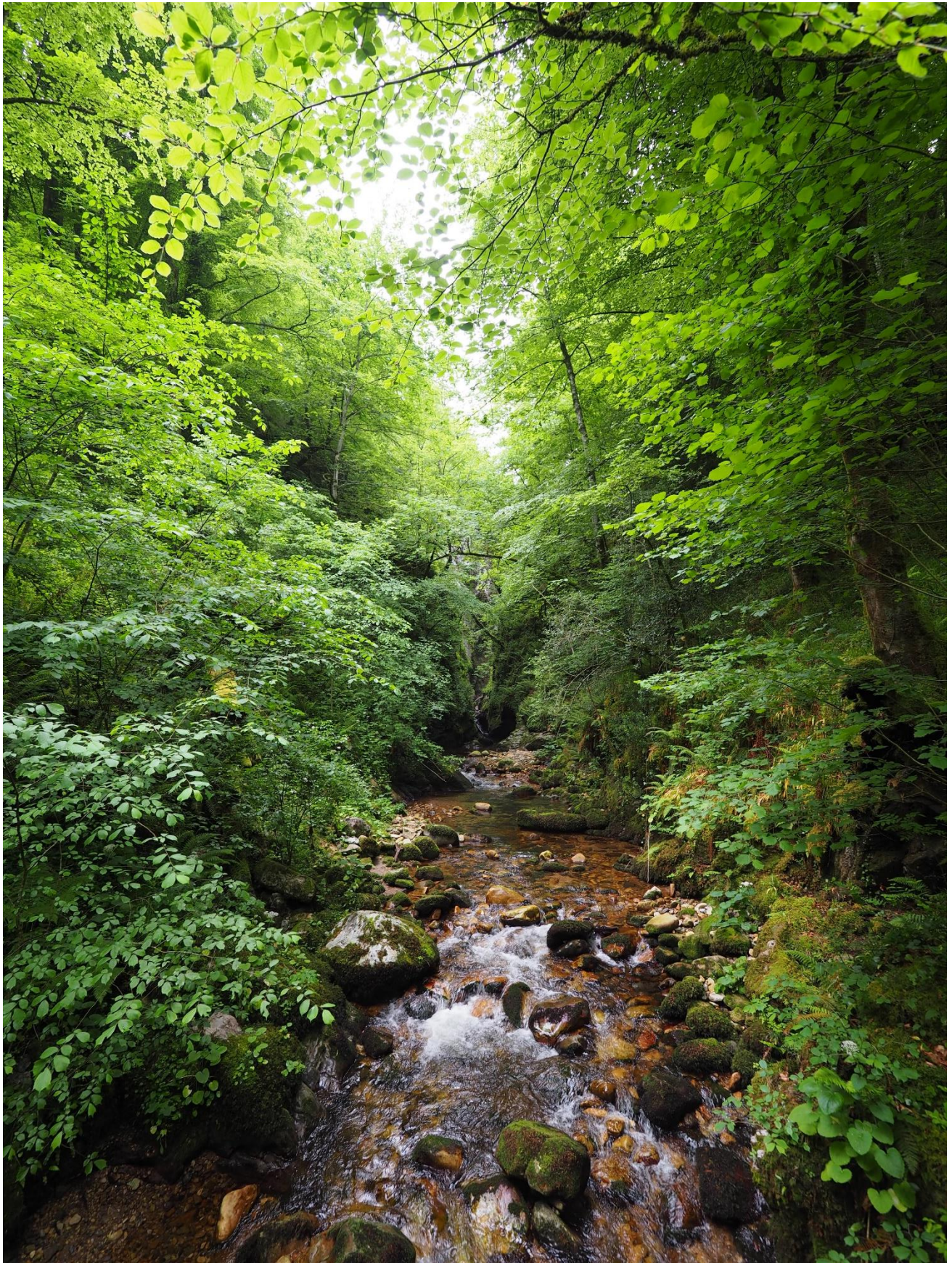


**Figura 2.21.** *Imágenes de las raíces presentes en la zona cercana a la entrada (A), y en la sala en la que se recogió Guillermina, espeleotema presente en el centro de la imagen (B).*

Por lo que respecta al cauce activo de la cavidad situado en su piso inferior, y que desemboca en la surgencia de La Vallina localizada próxima al pueblo de Porrúa, su caudal no es constante. En el periodo estival, salvo en eventos de precipitaciones extremas, el caudal desaparece completamente. Solo en algunas zonas normalmente asociadas con sifones, queda algo de agua residual de los eventos que permiten al río fluir por el interior de la cueva. Cuando llega el periodo del máximo anual de precipitaciones, normalmente asociado a los meses de finales de otoño-invierno (**Figura 2.4 A**), es cuando comienza a activarse completamente el caudal interior del río. Un río que condiciona la geomorfología del piso inferior de la cueva, si bien es cierto que

su influencia sobre la sala en la que creció el espeleotema analizado en este estudio, es mínima. El estado actual del piso inferior tras la última salida (Abril 2019), presenta un sistema de terrazas fluviales bien distinguidas como consecuencia del más que probable incremento sustancial del cauce del río durante el evento de precipitaciones extremas producido durante el mes de Enero del 2019. Este sistema de terrazas es diferente al observado por Pirla (2011). Se siguen observando el mismo número de terrazas, pero en posiciones diferentes. La primera terraza se corresponde con el nivel más activo del río, y está compuesto en su mayor parte por arenas cuarcíticas de grado medio y cantos de pequeño tamaño erosionados. Su espesor es de unos 20cm aproximadamente. El siguiente nivel se encuentra unos 20-30 cm y llega hasta los 100cm aproximadamente, con un predominio de arcillas y de granos de pequeño tamaño de origen cuarcítico. Y la última terraza, que se dispone desde los 100 cm hasta los 150-170 cm aproximadamente, formado por arenas de grano medio en su mayor parte, con abundancia de ripples y formaciones asociadas a los flujos del río cuando el cauce estaba en su máximo nivel.

Por lo que respecta a las condiciones de la cueva, en este caso tenemos una clara estacionalidad invierno-verano en lo que a la concentración del CO<sub>2</sub> se refiere, con valores que oscilan entre los 500 ppm cuando en invierno la cueva está ventilada, y los 3200 ppm en las zonas más profundas del piso inferior durante el verano (2100 ppm si nos vamos a la sala más profunda del piso superior). Las temperaturas también presentan cierta estacionalidad, aunque mucho menos marcada. Durante el verano la temperatura oscila entre los 14,5°C y los 16°C dependiendo del sector de la cueva, mientras que en invierno la temperatura se ve reducida a un rango entre los 12,5°C y los 14°C.



*Rio Color a su paso por les Cuerries. Piloña (Asturias).*

*“Donde truena un hecho, ten certeza de que relampagueó una idea”.*

Ippolito Nievo.

# Capítulo

# 3

Metodología



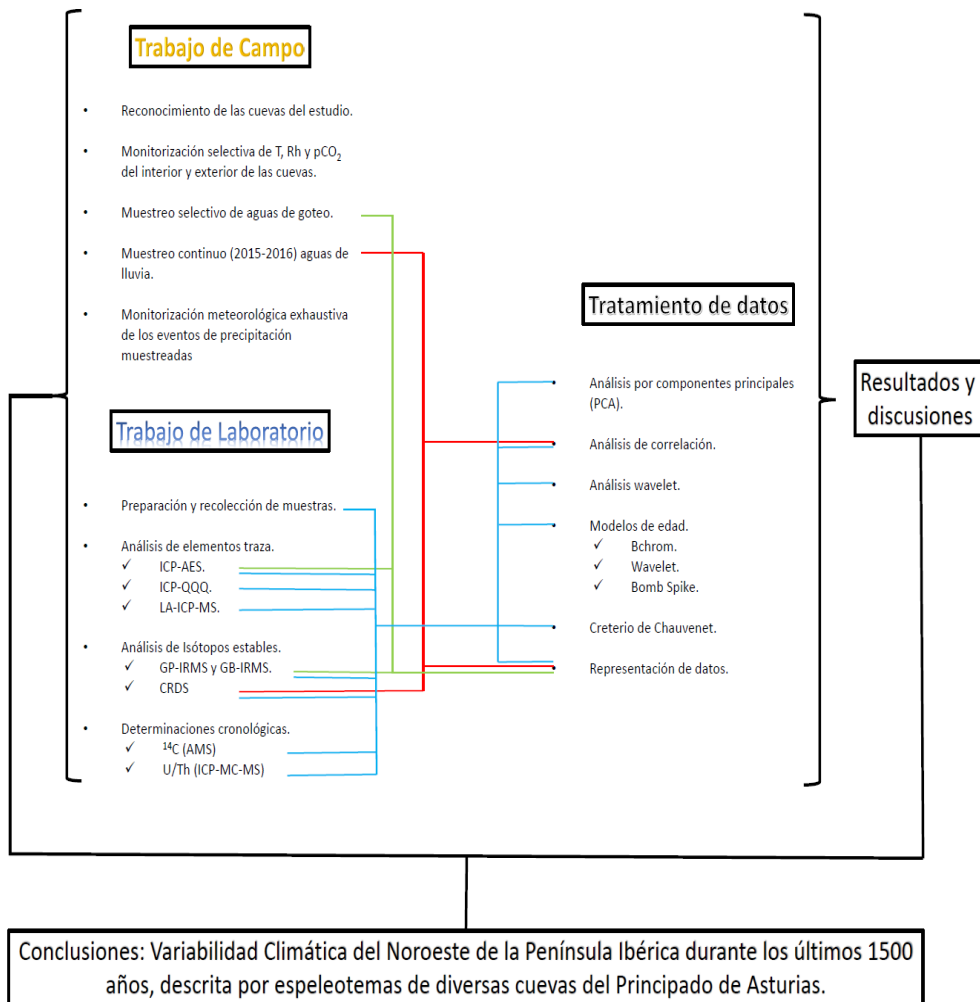


La metodología desarrollada en esta tesis doctoral es de carácter multidisciplinar. En ella se desarrollan tres líneas de trabajo diferentes, cuya interconexión permite resolver todos los objetivos planteados en el *Capítulo 1*, e incluso ahondar en futuras líneas de investigación relacionadas con los resultados que se mostrarán en los *Capítulos 4, 5 y 6* de este trabajo. Este plan metodológico ha combinado:

- **Trabajo de campo y monitorización:** El muestreo de aguas de lluvia de los eventos de precipitación ácidos durante los años 2015 y 2016, junto con la monitorización exhaustiva de las condiciones atmosféricas de cada uno de estos días, ha constituido la principal actividad de campo de esta tesis doctoral. Además, se han realizado la monitorización de las condiciones de temperatura y de concentración de CO<sub>2</sub> dentro de las cuevas en varias ocasiones, y se han tomado muestras de aguas de goteo puntuales en cada una de las visitas realizadas a las cuevas.
- **Trabajo de laboratorio:** Constituye la principal actividad desarrollada en este estudio. El análisis geoquímico de los diversos *proxies* contenidos en ambos espeleotemas mediante diversas técnicas analíticas de alta resolución, junto con la determinación de las cronologías de ambos espeleotemas, ha supuesto el cimiento sobre el que se asienta todos los resultados obtenidos en esta tesis doctoral. Análisis de isótopos estables en muestras de lluvia y en muestras de calcita, análisis de elementos traza mediante técnicas de disolución y de ablación láser, dataciones mediante el método de U/Th, y dataciones holocénicas y del periodo observacional mediante <sup>14</sup>C, son las principales técnicas de laboratorio realizadas a lo largo de estos 4 años.
- **Tratamiento de datos:** La actividad desarrollada una vez se iban obteniendo los diferentes resultados del trabajo de laboratorio, clave para la obtención de resultados y poder así establecer la variabilidad del clima durante los últimos 1500 años en la zona de estudio. Análisis de carácter estadístico como la correlación o los modelos de edad, análisis de variabilidad como los análisis wavelet o los análisis por componentes principales son algunas de las herramientas matemáticas y de tratamiento de datos que se han desarrollado en este trabajo y que nos ha permitido resolver los diferentes objetivos marcados inicialmente.

En la **figura 3.1** que se muestra a continuación, se detalla esquemáticamente las diferentes actividades desarrolladas en el plan de trabajo de esta tesis doctoral para

ayudar en la comprensión por parte del lector de los diferentes pasos seguidos para la obtención de los resultados que se expondrán en los *Capítulos 4, 5 y 6*.



**Figura 3.1.** Diagrama metodológico aplicado en esta tesis doctoral.



## 3.1. Trabajo de Campo.

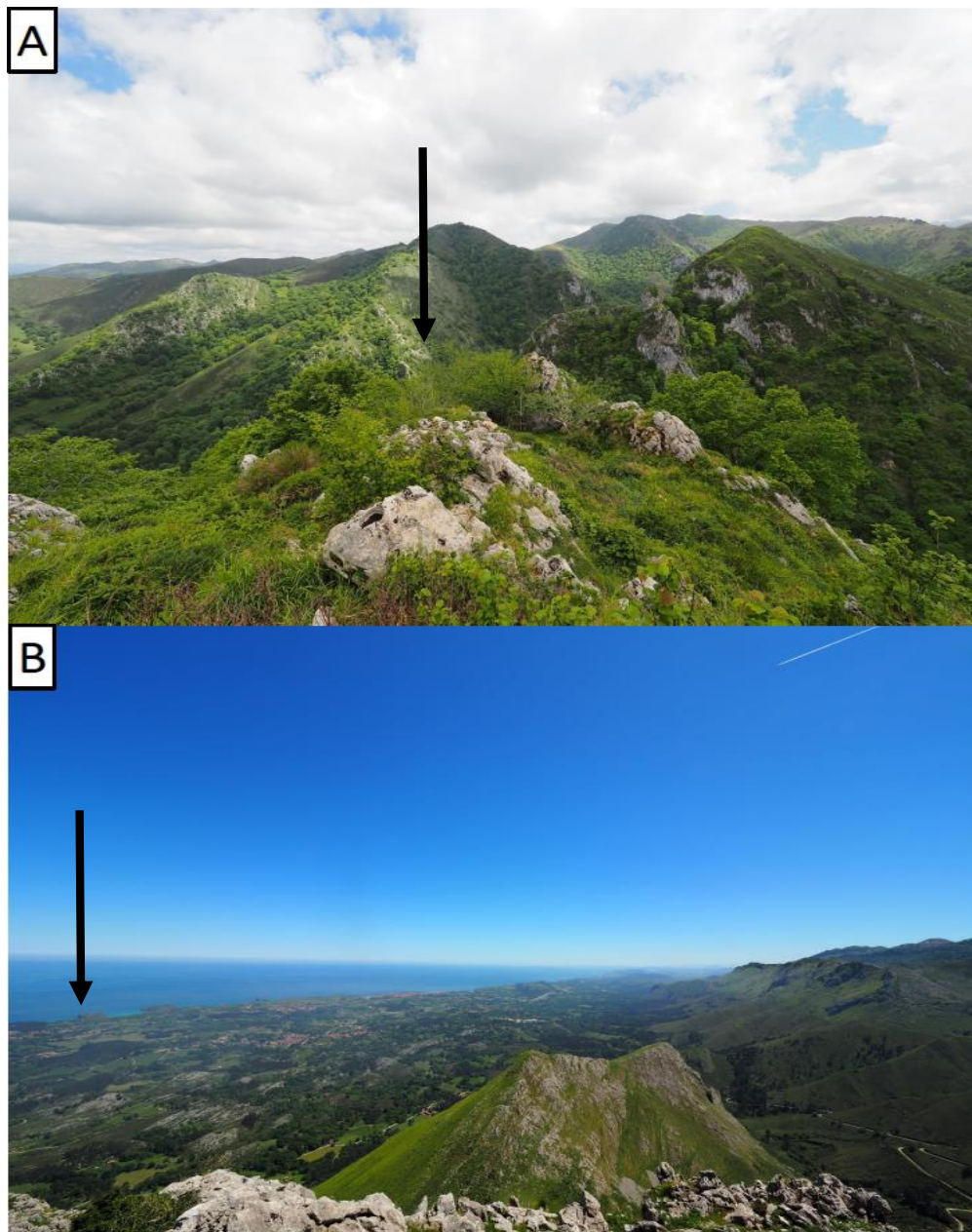
La primera de las etapas del plan metodológico de esta tesis doctoral está basada en el trabajo desarrollado en la zona de estudio, tanto en el interior de las cuevas, como en el exterior de las mismas. En esta etapa se pueden diferenciar tres procesos diferentes, interconectados entre sí: en primer lugar, un reconocimiento y caracterización de la zona de estudio, tanto a nivel local con las cuevas, como a nivel más global con la región en la que se encuentran. El segundo proceso consiste en la toma de las muestras necesarias para el desarrollo del resto de etapas metodológicas. Y el tercer y último proceso, la monitorización de las condiciones del entorno en el que fueron obtenidas dichas muestras. A continuación, se desarrollarán y detallarán los aspectos más importantes de cada una de ellas.

### 3.1.1. Reconocimiento y caracterización de la zona de estudio.

A pesar de que las cuevas analizadas en este trabajo ya han sido exploradas y caracterizadas en el pasado, como se ha detallado ya en la *Sección 2.5*, el primer paso en cualquier investigación relacionada con el estudio paleoclimatológico de una zona concreta mediante el uso de espeleotemas, consiste en reconocer las cuevas que van a aportar los espeleotemas, y caracterizar la climatología de la zona en la que se encuentran, por parte de aquellas personas que van a ser partícipes del mismo. Esta caracterización del clima es aún más importante en el caso de esta tesis doctoral, ya que los dos espeleotemas analizados han registrado con su diversos *proxies* el periodo instrumental, precipitando carbonato cálcico incluso en el momento de su recolección. Para la caracterización de la climatología de la zona se ha consultado la bibliografía existente al respecto, así como los datos aportados por las estaciones meteorológicas pertenecientes a la red de observatorios de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) en la provincia del Principado de Asturias (*Sección 2.2*). Por lo que respecta a la caracterización de las cuevas, en ambos casos existen estudios previos exhaustivos de su interior (*Sección 2.5*) que hacen hincapié en la totalidad de los factores que pueden intervenir en la evolución de los diversos *proxies* contenidos en las estalagmitas de ambas cuevas.

Tanto para el reconocimiento del interior de las cuevas, como para la caracterización de la geología, la vegetación, los suelos o la influencia antropogénica

en el entorno de las mismas, se ha combinado la utilización de bibliografía actual relacionada con cada una de las disciplinas, con varias salidas de campo tanto a Cueva Vallina como Cueva Fría (**Figura 3.2**).



**Figura 3.2.** Imagen del entorno de Cueva Fría (A) y Cueva Vallina (B) tomadas durante las respectivas salidas de campo realizadas para la caracterización del entorno de ambas cuevas.

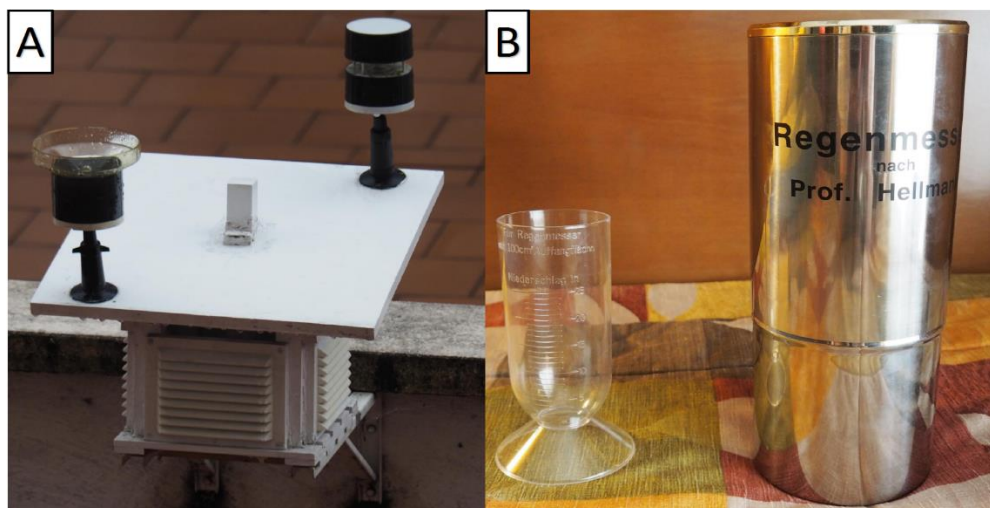
Finalmente, otra actividad fundamental para la caracterización del entorno de las cuevas, ha sido la consulta directa de información sobre el entorno, a la población existente en la zona de estudio. Especialmente en el caso de Cueva Fría, al encontrarse en un entorno rural donde las principales actividades desarrolladas están relacionadas con la ganadería, la presencia de cuevas en ocasiones pone en riesgo la integridad del ganado, por lo que el conocimiento de la posición de todas ellas significaba una parte importante de la actividad del ganadero. Esta actividad se fue desarrollando a lo largo de incluso más de 200 años, pasando los conocimientos de generación en generación, y aportando así una fuente de conocimiento extra de la zona que ayudó mucho en el proceso de caracterización externo a la cueva e incluso a la localización de nuevas zonas de estudio en el entorno.

### 3.1.2. Muestreo y monitorización de eventos de precipitación.

Durante los años 2015 y 2016, se han tomado muestras para cada evento de lluvia acontecido en la zona central del Principado de Asturias, en una localización (UTM 30T 281548, 4798515; Datum WSG1984) en la que se encontraba una estación meteorológica completa (Modelo NETAMO) (**Figura 3.3 A**), con la que poder monitorizar los parámetros meteorológicos de cada uno de estos eventos de precipitación. Dado que la recolección de estas muestras tenía como principal objetivo la medición del  $\delta D$  y del  $\delta^{18}O$ , resultaba imprescindible minimizar al máximo los posibles procesos de evaporación del agua precipitada durante el evento, para captar así la posible señal meteorológica contenida en esos parámetros. Para conseguirlo, se elaboró una metodología específica en la que se siguieron varios pasos siguiendo un orden preestablecido. La recolección de las muestras de lluvia, se realizó mediante un pluviómetro manual modelo Helman de 120 litros (**Figura 3.3 B**), en cuyo interior quedaba contenido el agua precipitado en cada evento. Si el evento de precipitación era lo suficientemente amplio, se rellenaban dos viales de cristal de 12ml con septo perforable (Modelo Labco), con los que poder hacer varias réplicas en cada una de las posteriores medidas.

Para determinar el momento exacto en el que la precipitación era lo suficientemente abundante como para rellenar dos viales completos, se estableció la equivalencia en  $l/m^2$  medidos por el pluviómetro automático de la estación meteorológica contigua, necesarios para llenar esos dos viales (la cantidad fue de  $1,0 l/m^2$ ). Una vez alcanzado ese valor en el evento de precipitación, se realiza el relleno de los dos viales, enrasando al máximo el agua y evitando así la presencia de burbujas

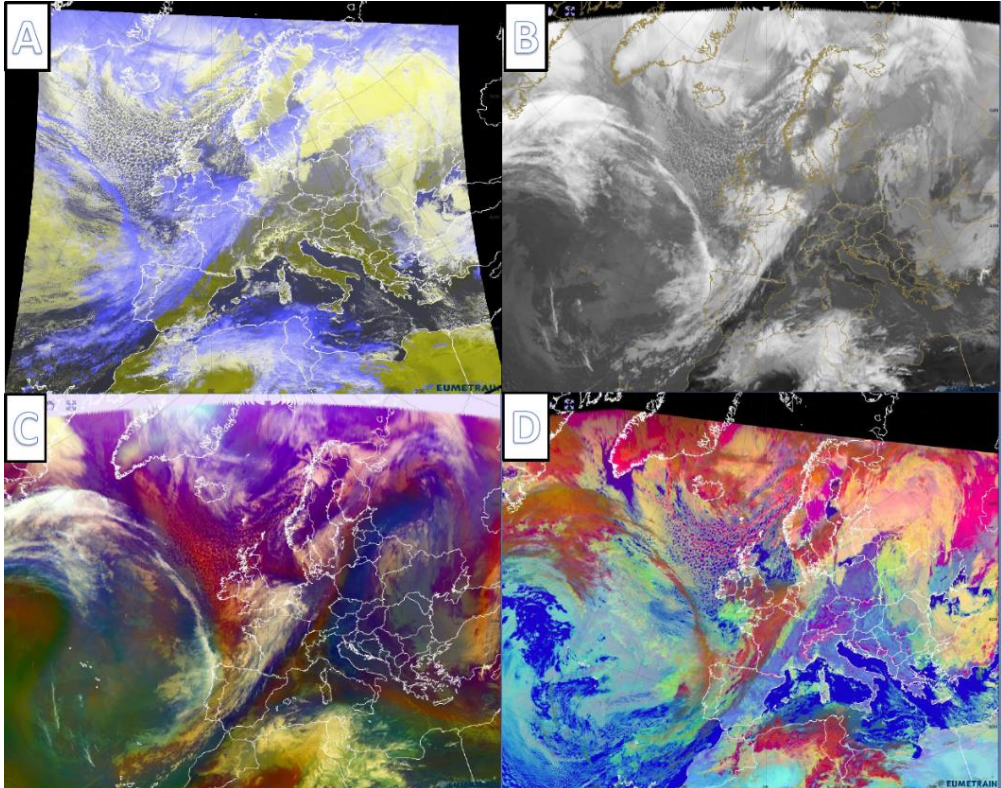
en el interior del vial que pudiera producir evaporación en el interior. El llenar los viales justo en el momento en el que se alcanza la precipitación necesaria para ello, es un aspecto fundamental del muestreo, ya que de esta manera, se reduce al máximo el tiempo de reposo del agua en el pluviómetro manual, reduciendo así al máximo la evaporación del agua que pudiera repercutir en la variabilidad del  $\delta D$  y del  $\delta^{18}O$  (*Sección 1.5.2.2 II*). En el caso de que el evento de precipitación no llegara a alcanzar esos  $1.0 \text{ l/m}^2$ , tan solo se rellenaba uno de los viales de  $12 \text{ ml}$ , lo que requería una precipitación mínima de  $0.5 \text{ l/m}^2$ . Aquellos eventos que no llegaron a alcanzar una precipitación mínima de  $0.5 \text{ l/m}^2$  no han sido tenidos en cuenta en este trabajo. Una vez recolectadas las muestras, el almacenamiento se realizó en un entorno climatizado constante a  $5^\circ\text{C}$ , para reducir al máximo la evaporación de las muestras una vez contenidas en los viales. Hasta el momento del análisis de las muestras en el laboratorio, no se perdió en ningún momento la cadena de frío.



**Figura 3.3.** Instrumentación meteorológica utilizada para la monitorización de las lluvias. (A) Estación meteorológica modelo Netatmo, con garita de protección radiativa de madera para la medición de temperatura, humedad y presión, junto con pluviómetro automático y anemómetro sónico. (B) Pluviómetro manual modelo Helman de  $120 \text{ l}$ .

A la vez que se recolectaban las muestras, se anotaban varios parámetros claves para el posterior tratamiento de los datos: El primero de todos ellos es el intervalo de tiempo que transcurrió desde que comienza el evento de precipitación hasta que realizamos el rellenado de los viales con la muestra. Este parámetro es el más importante de todos ellos, ya que condiciona el posterior tratamiento de todos los datos meteorológicos aportados por la estación meteorológica. Temperatura, humedad

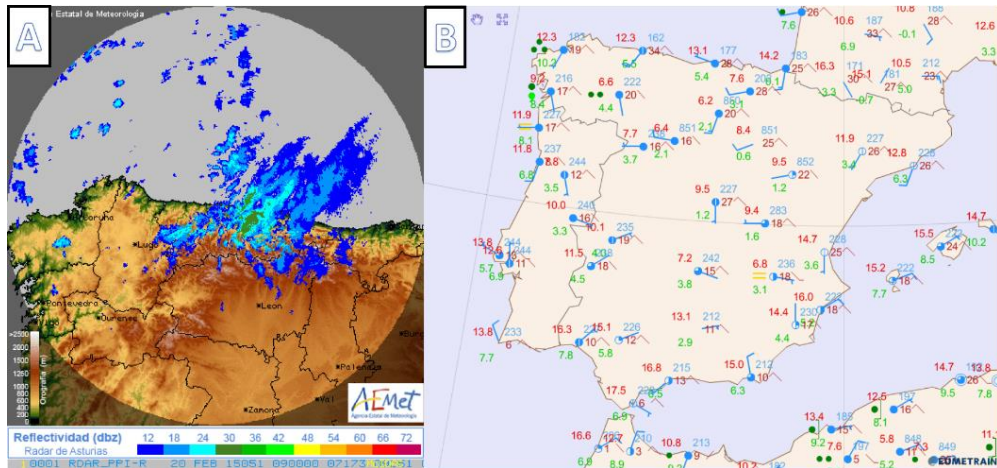
o precipitación acumulada en el evento son otros parámetros que han sido recopilados durante cada intervalo de tiempo de muestreo, con un valor cada 5 minutos. Además de todo ello se realizaban observaciones de cualquier tipo de fenomenología meteorológica que pudiera ser susceptible de ser analizada con posterioridad, como por ejemplo la presencia de tormentas, vientos fuertes, granizo o nieve.



**Figura 3.4.** Ejemplo de canales y productos del satélite Meteosat del 20 de Febrero del 2015. (A) Imagen del canal visible de alta resolución. (B) Imagen del canal infrarrojo de  $10.8 \mu\text{m}$ . (C) Imagen del producto masas de aire RGB. (D) Imagen del producto microfísica de nubes RGB

Junto con la recopilación de parámetros de la estación meteorológica localizada en el punto de muestreo, también se extrajeron datos satelitales pertenecientes al grupo de satélites Meteosat de segunda generación para aquel intervalo horario de 6h más cercano al evento de precipitación muestreado (00UTC, 06UTC, 12UTC o 18UTC). En el intervalo característico de cada evento, se extraían varios productos y canales diferentes (**Figura 3.4**): canal visible de alta resolución HRV, canal infrarrojo  $10.8 \mu\text{m}$ , el producto de masas de aire y el producto de microfísica de nubes. El principal objetivo de la extracción de esta información es la caracterización completa

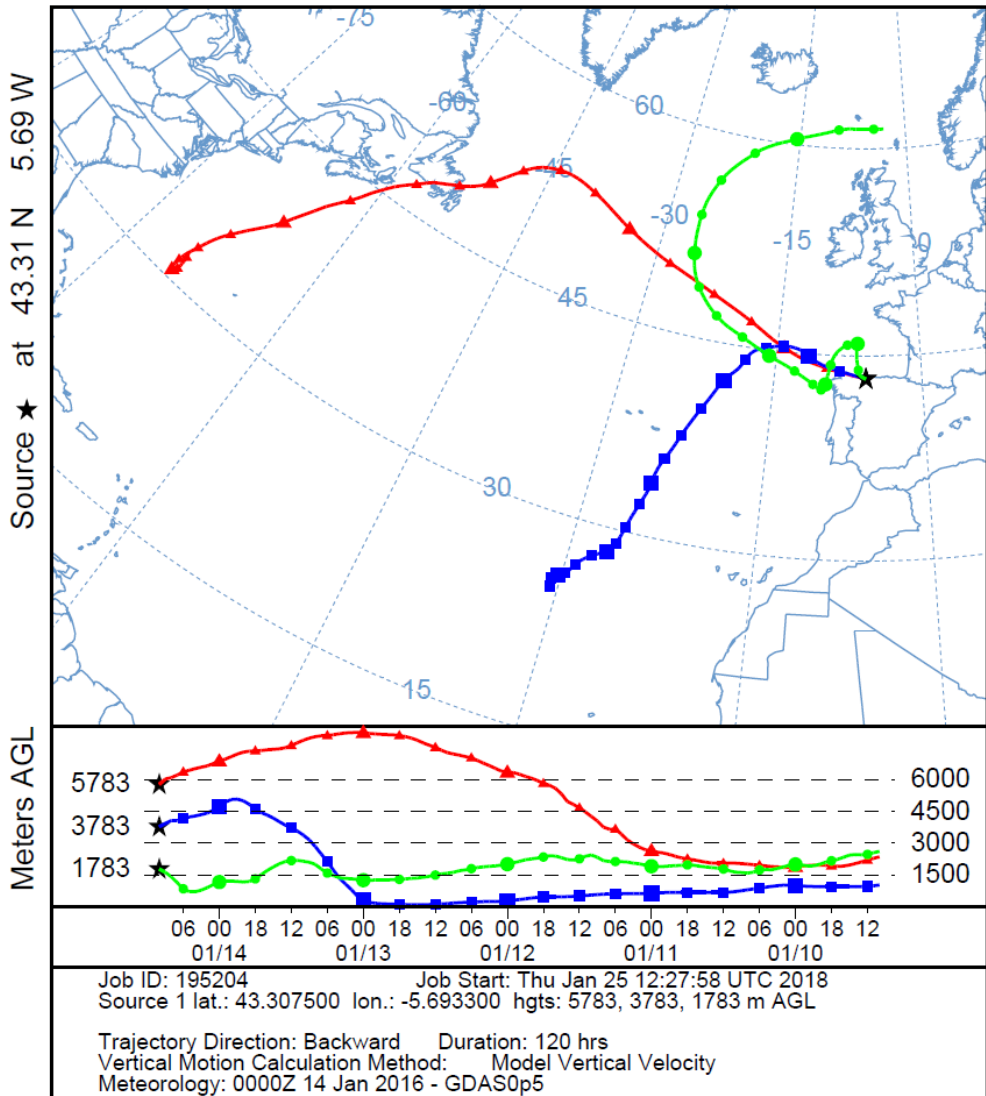
de la atmósfera y las nubes que han generado la precipitación en cada caso. También se han obtenido otro tipo de productos observacionales como son los partes synop de cada aeropuerto de la Península Ibérica del momento más cercano a la recogida de la muestra, junto con las imágenes del radar meteorológico del Principado de Asturias (**Figura 3.5**).



**Figura 3.5.** *Productos observacionales recopilados en cada evento de precipitaciones en la zona de estudio. (A) Imagen de reflectividad del radar del Principado de Asturias del 20 de Febrero del 2015. (B) Synops de los aeropuertos de la Península Ibérica de las 12UTC del 20 de Febrero del 2015.*

Para cada día en el que se han producido precipitaciones, también se ha realizado el cálculo de las retro-trayectorias de las masas de aire que han producido las precipitaciones contabilizadas en la zona de estudio. Para la obtención de estas trayectorias, se fija un punto concreto del planeta y una hora concreta que coincide con el comienzo de las precipitaciones, y a partir de ahí mediante la utilización de un modelo y unos datos de re-análisis concretos, se calcula la trayectoria que ha realizado esa masa de aire desde que se ha producido la precipitación hasta un periodo de tiempo hacia atrás que puede ser configurado. Para una mejor caracterización de la masa de aire que genera la precipitación, se decidió realizar el cálculo de la trayectoria de la masa de aire a tres altitudes sobre el nivel del mar diferentes: 1500 msnm, 3500 msnm y 5500 msnm. La elección de estas altitudes sobre el nivel del mar, tiene que ver con la altitud sobre el nivel del mar que en promedio a lo largo del año suele caracterizar los tres niveles de presión atmosférica más comunes para la caracterización meteorológica de una situación concreta: 850hPa, 700hPa y 500hPa (**Figura 3.6**). Existen varios modelos que se puede utilizar para el cálculo de las retro-trayectorias

NOAA HYSPLIT MODEL  
 Backward trajectories ending at 1000 UTC 14 Jan 16  
 GFSG Meteorological Data



**Figura 3.6.** Retro-trayectoria de las masas de aire que generaron precipitaciones el 14 de Enero del 2016 sobre el punto de muestreo de lluvias. En color azul se encuentra la retro-trayectoria correspondiente al nivel de 700hPa (3500m), en rojo la correspondiente a los 500hPa (5500m) y en verde la más superficial, 850hPa (1500m). Como se puede apreciar en el grafico inferior, la masa de aire que generó la precipitación no siempre se mantiene en una altitud sobre la superficie constante, sino que se asciende y desciende conforme a la distribución de altas y bajas presiones que condicionan su desplazamiento en el plano XY. En la parte superior se aprecia la diferente trayectoria que siguen las masas de aire dependiendo del nivel de las mismas.

de una masa de aire concreta. En esta tesis doctoral se ha decidido utilizar el modelo HYSPLIT (del inglés: *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*), en su versión más actual (Draxler & Rolph, 2010), y siguiendo una metodología similar a la expuesta por Baldini et al. (2010). La base de datos utilizada ha sido la proporcionada por el modelo GDAS (del inglés: *Global data Assimilation System*) que cubre todo el mundo con un *grid* de 0.5°. Una vez que se elige la base de datos y las coordenadas del punto sobre el que queremos calcular la retro-trayectoria, se eligen los diferentes niveles sobre la superficie a la que se quiere hacer el cálculo, la hora a la que comienza, la resolución temporal de la retro-trayectoria (un punto cada hora) y el número de horas del que se quiere disponer la retro-trayectoria (120h). Una vez configurado, se ejecuta el software y se obtienen los resultados en un archivo con formato .kmz geolocalizado. Además, también se genera un archivo resumen en formato .pdf, que detalla la trayectoria de la masa de aire (**Figura 3.6**), junto con los datos meteorológicos de esa masa de aire en cada hora de la simulación (temperatura, humedad, agua precipitable, radiación...).

Finalmente, para cada día en el que se ha realizado el muestreo de precipitación, se han obtenidos varios datos referentes al estado vertical de la atmósfera en el punto en el que se ha realizado el muestreo, y en el Aeropuerto de Santander (código IATA: SDR, código OACI: LEXJ), que es el aeropuerto más cercano a la zona de muestreo con datos diarios de estos parámetros. Para obtener datos instrumentales del estado de la atmósfera en sus diferentes niveles verticales, la meteorología dispone de una instrumentación concreta que permite monitorizar las condiciones en un punto determinado mediante la utilización de lo que se conoce con el nombre de globos sonda meteorológicos (**Figura 3.7**). Estos globos, especialmente diseñados para soportar las condiciones de las capas altas de la troposfera-estratosfera, se rellenan de helio, y se les instala una estación meteorológica de monitorización adecuada para una correcta medición de parámetros que generalmente suelen ser: temperatura, humedad y presión. Este tipo de mediciones se suele realizar dos veces al día (00UTC y 12UTC) en prácticamente todos los aeropuertos en funcionamiento del mundo, ya que conocer el estado de estos parámetros meteorológicos a lo largo del día en la vertical del aeropuerto, resulta imprescindible para el correcto funcionamiento del tráfico aéreo en su entorno.

La dificultad surge cuando se requiere conocer las condiciones verticales de la atmósfera en un punto que no es un aeropuerto, cuando no se tiene acceso a la tecnología y los recursos logísticos para la realización de sondeos meteorológicos

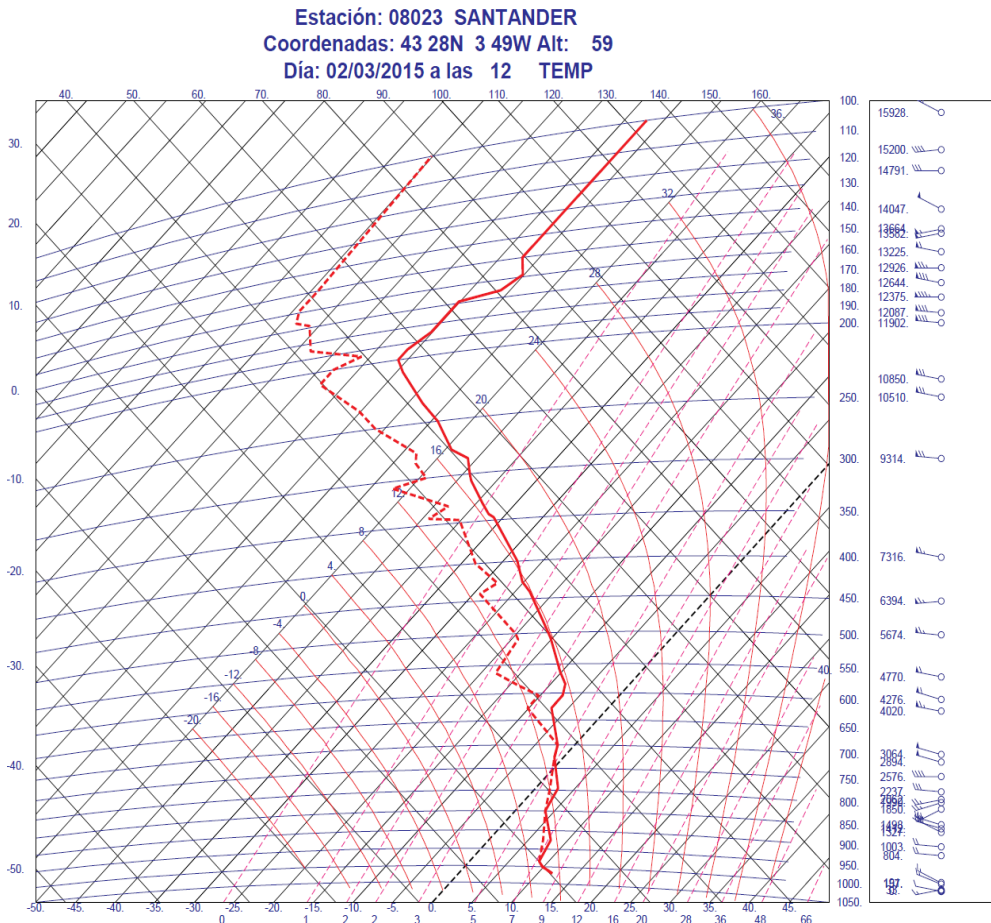


propios, como es el caso que nos ocupa en este trabajo. Cuando esto ocurre, se recurre a los modelos meteorológicos existentes en la actualidad, que aparte de proporcionar información en superficie, también pueden aportarla de las diferentes capas de la troposfera. Como las condiciones en la que se realiza el muestreo de las precipitaciones es puntual, podemos aceptar que el muestreo y la fenomenología meteorológica asociada cumple la escala meteorológica mesoescalar, por lo que de entre la totalidad de modelos meteorológicos existentes en la actualidad, en este trabajo se han utilizado un modelo meteorológico hidrostático mesoescalar: el Hirlam. Este modelo cuenta con datos en 17 niveles verticales de la atmósfera (50 hPa, 100 hPa, 150 hPa, 200 hPa, 250 hPa, 300 hPa, 400 hPa, 500 hPa, 700 hPa, 800 hPa, 850 hPa, 875 hPa, 900 hPa, 925 hPa, 950 hPa, 975 hPa, 1000 hPa), en cada uno de los cuales se dispone de información meteorológica detallada en las horas en las que se ha producido la precipitación, en la vertical del punto en el que se han recogido las muestras de lluvia.



**Figura 3.7.** *Ejemplo de estación meteorológica de monitorización de las condiciones verticales de la atmósfera, conectada a un globo sonda meteorológico relleno de He liberado en el aeropuerto de Dallas (EEUU).*

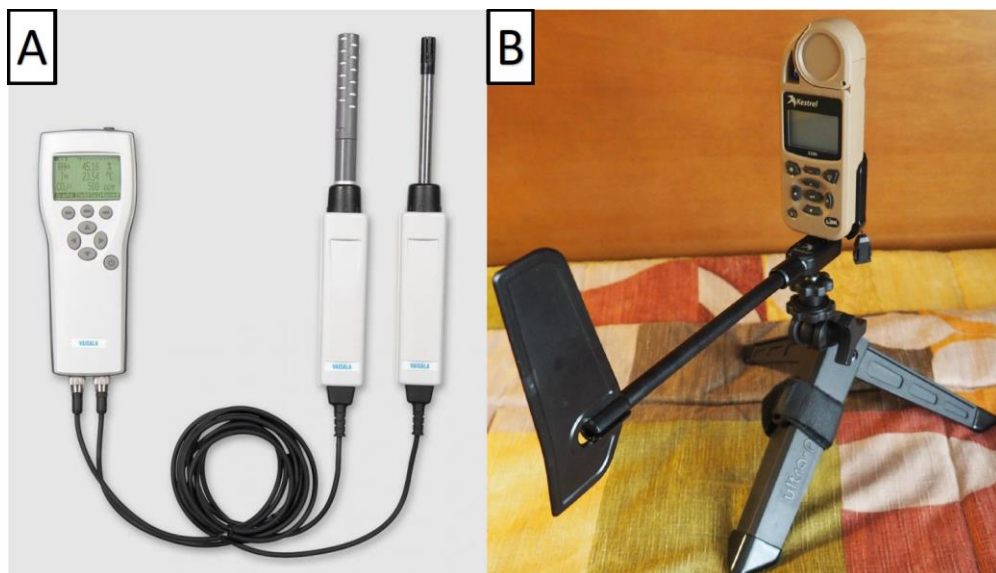
Para intentar paliar los errores en la previsión realizada por el modelo con respecto a los valores reales existentes en el punto de muestreo, se han obtenido los datos de los sondeos verticales de la atmósfera realizados en el aeropuerto de Santander (**Figura 3.8**), que es el aeropuerto en el que se realizan dos sondeos verticales más cercano al punto de muestreo; y a la vez, se han obtenido los datos del modelo Hirlam para el mismo punto en el que se ha realizado el sondeo, y a la misma hora en la que se ha realizado la suelta del globo sonda. Estos datos, como veremos en el *Capítulo 5*, nos permitirán establecer una aproximación de los errores del modelo con respecto a los valores reales medidos por la estación meteorológica en el globo sonda del aeropuerto, y extrapolar la corrección realizada en ese punto a los datos obtenidos del modelo en la vertical del punto de muestreo de las previsiones.



**Figura 3.8.** Ejemplo de sondeo vertical realizado por un globo sonda en el aeropuerto de Santander el 2 de Marzo del 2015 a las 12UTC, cuyos datos han sido representados en un diagrama de tipo Skew-T.

### 3.1.3. Muestreo y monitorización en las cuevas.

A lo largo de los cuatro años que ha durado el desarrollo de esta tesis doctoral, se han realizado varias salidas de campo tanto a Cueva Vallina como Cueva Fría, para la realización de mediciones de las condiciones internas de la cueva, así como el muestreo de aguas de goteo en diversos puntos. Dentro de las condiciones internas de la cueva se han tomado medidas de tres variables principalmente: temperatura, humedad y concentración de CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.9.** Instrumentación utilizada para la monitorización de la temperatura, la humedad y la pCO<sub>2</sub> del interior de la cueva. A) Estación Meteorológica Kestrel modelo 5500. B) Sensor de medición de CO<sub>2</sub> Vaisala GM70.

Las medidas de la temperatura se han realizado mediante dos tipos diferentes de instrumentación: Una de las medidas se ha realizado con una estación meteorológica portátil modelo Kestrel 5500 convenientemente calibrada con sensores oficiales de la agencia estatal de meteorología (AEMET) (**Figura 3.9 A**). La ventaja de la utilización de esta estación es que, mediante su sistema de almacenamiento y con una frecuencia de medida cada 30 segundos, se puede almacenar los datos de manera continua de todo el trayecto desarrollado en el interior de la cueva. La desventaja que tiene este tipo de medida es que la propia influencia que puede generar el portador de la estación a la hora de medir los parámetros. Y es que se observó que en aquellos momentos en los que se realizaban paradas en el interior de la cueva para la realización de observaciones o muestreos de otra índole, la temperatura sufría un incremento

relacionado con el portador de la estación. Para evitar este tipo de influencia en la medida, se realizaron conjuntamente medidas puntuales de temperatura con un sensor Vaisala (modelo GM70) debidamente calibrado a lo largo de todo el desarrollo de las cavidades, con los que comparar los registros obtenidos mediante la estación Kestrel (**Figura 3.9 B**).

Este mismo sensor utilizado para la medición puntual de temperatura, se utilizó también para la realización de medidas puntuales de la concentración del CO<sub>2</sub> en el interior y el exterior de las cavidades. Estas mediciones se realizaron en cada una de las salidas llevadas a cabo a las cuevas. En todas las ocasiones se realizó el mismo procedimiento. Una primera medición en el exterior de la cueva, en el entorno cercano a la entrada, para chequear la concentración de CO<sub>2</sub> externa y así poder establecer las diferencias con las concentraciones existentes en el interior de las mismas, y poder determinar la existencia o no de un fenómeno de ventilación de la cavidad.

Finalmente, en el caso de la humedad, se siguió el mismo procedimiento e instrumentación que en el caso de la temperatura. Si bien es cierto que, en este caso, la precisión del sensor utilizado en el GM70 era superior al utilizado por la estación Kestrel. Este aspecto en condiciones cercanas a la saturación, como es el caso de las cuevas, es un punto importante a tener en cuenta a la hora de tener en consideración las medidas realizadas.

Aparte de la monitorización de las condiciones atmosféricas de las cuevas, en alguna de las visitas realizadas, también se realizó un muestreo de aguas de goteo y de las aguas de los ríos interiores de las cuevas, para así poder analizar las características geoquímicas de las mismas, y poder comparar con otros muestreos ya realizados con anterioridad en diversos trabajos (Pirla, 2011; Banasiak, 2008; González-Lemos, 2016). Las muestras, dependiendo de la naturaleza de los análisis a realizar, se almacenaban en viales de borosilicato de 4,5ml (Labco-Exetainer) con septo perforable o en tubos de centrífuga de 15ml (Falcon) con rosca de material plástico. En ambos casos resultó prioritario la no contaminación de las muestras con elementos no relacionados con las aguas muestreadas. Y es que la incursión de cualquier tipo de polvo mineral o de suciedad externa, puede alterar los datos recogidos de tal manera que los resultados pueden ser diametralmente opuestos. Para los casos en los que se muestreaban aguas de goteo en sectores de la cueva con un goteo lento, para evitar este tipo de contaminación asociado a los aerosoles existentes dentro de las cuevas, entre goteo y goteo se tapaban los viales con sus respectivos tapones.

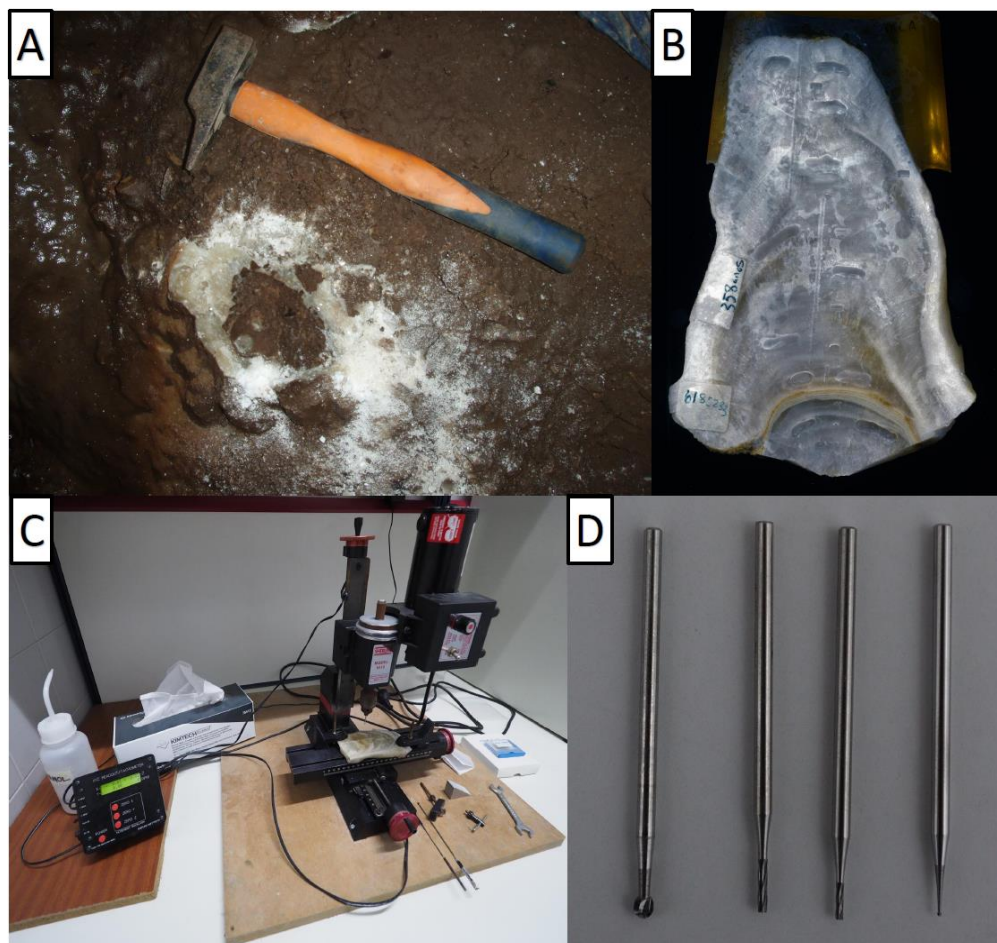
## 3.2. Trabajo de Laboratorio.

Una vez que el trabajo de campo ha sido llevado a cabo con éxito, para poder desarrollar los objetivos planteados en este trabajo (*Sección 1.1*), es necesario el desarrollo de diversas actividades analíticas y técnicas de laboratorio (**Figura 3.1**) con las que analizar los diversos *proxies* existentes en las estalagmitas analizadas en este trabajo, y a partir de ahí obtener resultados con los que realizar una interpretación desde un punto de vista climático. Pero antes de detallar las diversas técnicas analíticas utilizadas en este trabajo, es necesario conocer cómo se han obtenido las muestras de los dos espeleotemas analizados.

### 3.2.1. Toma de muestras en los espeleotemas.

Tres han sido las metodologías desarrolladas en esta tesis doctoral a la hora de la obtención de las muestras de los dos espeleotemas estudiados. Dependiendo de la técnica analítica usada posteriormente para el análisis, se ha usado una metodología concreta. No obstante, existen una serie de aspectos comunes a las tres técnicas de muestreo utilizadas. El primero de todo ellos es la zona de la estalagmita de la que se extrae el material. Cuando se muestrea una estalagmita en una cueva, lo primero que se hace es realizar un corte lo más cerca de la superficie transversal al eje de crecimiento de la estalagmita (**Figura 3.10 A**). Una vez que se realiza ese corte, y tras su transporte al laboratorio pertinente, se realiza un corte paralelo al eje de crecimiento del espeleotema por su parte central, de tal manera que se obtienen dos mitades de la estalagmita simétricas una respecto de la otra. El hecho de realizar el corte por esa zona más céntrica de la estalagmita, es para evitar al máximo posibles aperturas del sistema al exterior a lo largo de la historia del crecimiento del espeleotema, que pudieran alterar la variabilidad geoquímica contenida en el *proxy* que se esté analizando en la estalagmita (Hendy, 1971). Una vez que contamos con ambas mitades, se suele realizar un corte por la cara externa de ambas piezas para facilitar su apoyo en las estructuras utilizadas para la obtención de las muestras posteriores (**Figura 3.10 B**).

La toma de las muestras para los análisis geoquímicos se realiza en la parte central de la cara interna de cualquiera de las dos mitades del espeleotema, siguiendo siempre el eje de crecimiento de la misma. Esta parte central, además de ser la zona más aislada del exterior, es aquella que mejor define el crecimiento de la estalagmita por ser la que mejor resolución espacial (y por tanto temporal) tiene.



**Figura 3.10.** Metodología del muestreo de una estalagmita desde que se obtiene en la cueva hasta que se extrae el material. A) Estado de la superficie de la cueva cuando se realiza el muestreo de un espeleotema en una cavidad (Cueva Vallina) B) Imagen del corte paralelo al eje de crecimiento por su parte central, de la estalagmita Sarla, analizada en este estudio. C) Microtaladro Sherline modelo 5410 utilizado para la toma de muestras en espeleotemas. D) Brocas con recubrimiento de wolframio utilizadas para la realización de las incisiones en las estalagmitas.

Para la toma de estas muestras se ha utilizado siempre un microtaladro *Sherline* (modelo 5410) que cuenta con un sistema de fijaciones que permite inmovilizar la pieza del espeleotema seleccionado (**Figura 3.10 C**). Además, este microtaladro cuenta con un sistema digital de monitorización de las distancias en el plano XY, que permite realizar movimientos a escala micrométrica ( $\pm 10\mu\text{m}$ ). El taladro, colocado en el eje Z, también cuenta con la misma monitorización con resolución micrométrica. Una vez seleccionado el punto a muestrear, se configura la posición del espeleotema de tal

manera que, con el movimiento del taladro en el eje Z, se pueda hacer una incisión en dicho punto. Normalmente estas incisiones no suelen superar los 1.5mm de profundidad, ya que se podrían mezclar capas, además de aumentar el riesgo de encontrarnos con una zona no aislada del exterior. Hay que tener en cuenta que el crecimiento de una estalagmita no es uniforme si nos trasladamos hacia la parte más externa de la misma. El espesor de las capas suele ir disminuyendo hacia la parte más externa dado que la mayor parte de la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  contenido en el goteo, se produce en la parte central de la misma (**Figura 3.10 B**).

Las brocas utilizadas en este taladro están constituidas por una corona de carburo de wolframio, cuyo tamaño es de 0.9mm en el caso de la toma de muestras para análisis geoquímicos, y de 2.5mm en el caso de la toma de muestras para las dataciones de U/Th (**Figura 3.10 D**). Y es que la cantidad de muestra necesaria para los análisis varía dependiendo de la técnica utilizada, lo que da lugar a las tres metodologías diferentes identificadas desde un principio.

La primera está relacionada con la toma de muestras para las dataciones de U/Th. La cantidad de muestra necesaria depende de la cantidad de U presente en la calcita que compone el espeleotema. Cuando ya se cuenta con dataciones previas, la cantidad es conocida, por lo que se puede hacer una aproximación de la cantidad exacta de muestra necesaria, y ser así menos invasivos en la toma de la muestra. Pero cuando se trata de un espeleotema recogido recientemente, se debe de obtener una cantidad standard que cubra todas las posibilidades. También hay que tener en cuenta que la distribución del U a lo largo del espeleotema no tiene porqué ser uniforme, por lo que aun siendo conocido su valor, suele tomarse algo más de cantidad de lo estipulado para cubrir posibles variaciones. En general esa cantidad suele encontrarse entre 100mg y 300mg. Para la toma de estas muestras, es muy importante evitar la contaminación externa, ya sea la producida por las brocas utilizadas, como por los aerosoles que pudieran producirse al muestrear otras estalagmitas más jóvenes o más antiguas que las que se esté muestreando para la datación (Dorale et al., 2004). Para evitarlo se hacen dos procesos: en primer lugar, se realiza una limpieza de las brocas, primero con ácido nítrico al 2% y luego con etanol concentrado para eliminar cualquier tipo de resto de calcita de otro muestreo anterior. En segundo lugar, se introduce el microtaladro *Sherline* en el interior de una campana de flujo laminar para evitar la contaminación proveniente de la atmósfera del laboratorio en el que se tomaban las muestras. Una vez tomadas estas precauciones, se realiza el muestreo. Dado que la cantidad de muestra necesaria es abundante, la toma se realiza a ambos lados del eje

central de crecimiento siguiendo la distribución espacial de las capas que lo forman, y dejando un sector de 1cm aproximadamente en la parte más central para poder realizar otro tipo de muestreos. En el caso de las muestras para dataciones de  $^{14}\text{C}$ , el procedimiento es el mismo, pero en este caso se necesitan muestras de entorno a los 100mg, por lo que solo es necesario realizar una incisión en uno de los laterales del eje central de crecimiento (**Figura 3.11**).



**Figura 3.11.** *Imagen ampliada del sector más antiguo de la estalagmita Sarla en el que aparecen todas las metodologías de obtención de muestras descritas.*



La segunda metodología es la más común de todas ellas, y se utiliza para la obtención de muestras de baja resolución para análisis geoquímicos de elementos traza o isótopos estables. En este caso no es necesario introducir el microtaladro *Sherline* en la campana de flujo laminar, pero sí la limpieza de las brocas con ácido nítrico y etanol entre muestra y muestra. Además, como las incisiones que se realizan están espaciadas, la dificultad viene a la hora de la recolección de la muestra que queda sobre la superficie del espeleotema. Para ello, se utilizan dos fragmentos de papel de pesado en balanza, y se mueven formando un ángulo de unos  $45^\circ$  entre sí. Manteniendo ambos papeles pegados a la superficie de la estalagmita y siguiendo ese movimiento, se monta la muestra con uno de los fragmentos sobre el opuesto, y una vez ahí se introduce en el vial que sea pertinente para cada análisis (**Figura 3.11**).

La tercera metodología de obtención de muestras en espeleotemas se desarrolla cuando queremos obtener la máxima resolución espacial posible para análisis de elementos traza o de isótopos estables. Usando este tipo de metodología se han llegado a obtener datos con una resolución de  $200\mu\text{m}$ , recibiendo el nombre de “método de trinchera”. Su etimología proviene de la estructura en forma de trinchera que queda reflejada en la superficie del espeleotema cuando se realiza este método de obtención de muestras. Inicialmente se realiza una incisión con la broca en el punto inicial del muestreo, y se hace un movimiento en el eje X de no más de 0.5cm siguiendo la misma capa sobre la que se realizó la incisión inicial. Este movimiento en el eje X es el que permite obtener el material suficiente para realizar este tipo de análisis (unos 1-1,5mg), cuando en el eje Y solo se avanza en tramos de 0.2mm. En lo que a la profundidad se refiere, se mantiene la de todos los análisis: entorno a los 1-1,5mm. De esta manera evitamos mezclar capas que homogeneicen los datos junto con la variabilidad a tan alta resolución (**Figura 3.11**).

### **3.2.2. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).**

La espectrometría de emisión atómica se trata de una técnica de análisis químico elemental que utiliza la intensidad de la luz emitida por un plasma para determinar la cantidad de un elemento en una muestra. Dependiendo de la longitud de onda emitida por el plasma que se genera con la muestra, es posible identificar un elemento químico en cuestión, mientras que analizando su intensidad se puede determinar la concentración de dicho elemento. Para el desarrollo de esta técnica de análisis, se necesita de un espectrómetro que consta de tres partes fundamentales: Una fuente de

energía que es la que ioniza la muestra introducida hasta alcanzar el estado de plasma, un sistema de nebulización encargado de trasladar la muestra desde los viales hasta la antorcha sobre la que se genera el plasma, y un sistema de detección que es el que permite detectar intensidad y longitud de onda emitida en el espectro de emisión de la luz del plasma generado en cada muestra (**Figura 3.12**).



**Figura 3.12.** *Equipo ICP-OES modelo Termo ICAP-DUO 6300 del departamento de Geología de la Universidad de Oviedo utilizado para las medidas de elementos traza por espectrometría de emisión atómica. 1) Autosampler, conectado por un conducto al 2) nebulizador de microflujo que introduce la muestra a la 3) antorcha donde se genera el plasma.*

En esta tesis doctoral, se ha utilizado un espectrómetro de tipo ICP-OES modelo Termo ICAP-DUO 6300 para la medida de elementos traza en muestras de carbonato cálcico extraído de las dos estalagmitas analizadas. En concreto los elementos analizados fueron  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{89}\text{Y}$ . Para el análisis, en primer lugar se hace un pesado de la muestra a analizar y se introduce en un vial de centrifugado de 15ml de polipropileno. Una vez dentro, se disuelve la muestra en 1.5ml de una solución de  $\text{HNO}_3$  al 2% (Tracepur) justo antes de colocar

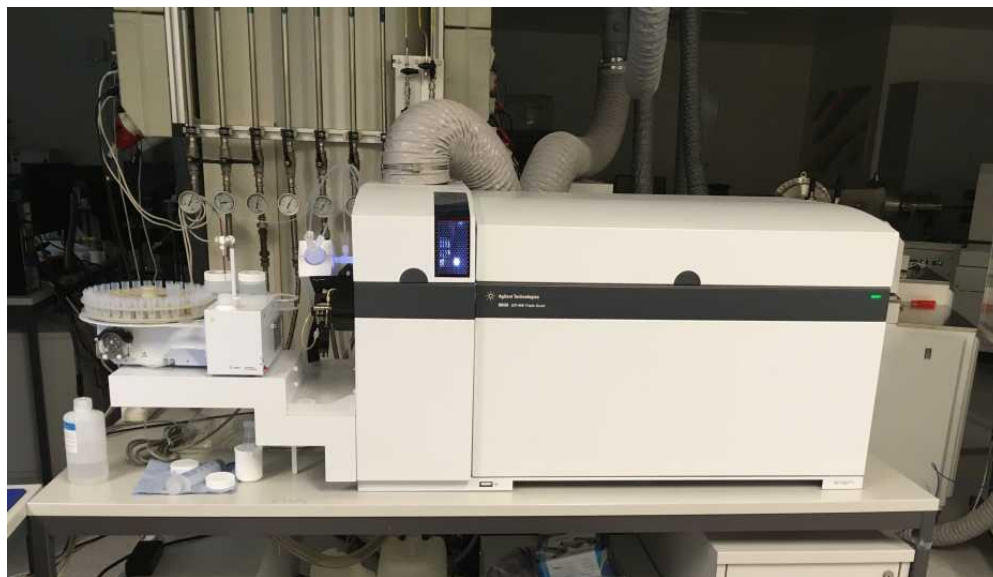
las muestras y los respectivos estándares en el *autosampler*. Una vez allí y mediante un nebulizador de microflujos (0.2ml/min), se introduce en el espectrómetro y se procede a la medición del espectro de emisión de la luz en cada muestra siguiendo el mismo método desarrollado por De Villiers et al. (2002).

### 3.2.3. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS-QQQ).

La espectrometría de masas es otra de las técnicas de análisis químico utilizadas en este trabajo para el análisis de elementos traza en las muestras de carbonato cálcico obtenido de los espeleotemas. Además de poder obtener datos sobre elementos inorgánicos, también es capaz de obtener datos de concentración isotópica de los mismos para prácticamente todos los elementos de la tabla periódica. Otra de las ventajas con las que cuenta este análisis es el rango de concentraciones capaz de resolver en una muestra, que va desde los ng/L a los mg/L. Los espectrómetros de masas son aparatos cuyas características son muy similares a los espectrómetros de emisión atómica en cuanto a los componentes, ya que para la realización de una medida es necesario un nebulizador que capta la muestra mediante un *autosampler* (muestra líquida) y la convierte en un aerosol que va a la antorcha en donde se forma el plasma de la muestra que va a ser analizada. Las diferencias las encontramos en el detector usado para realizar la medición. Mientras que en el caso de la emisión atómica, el detector medía la intensidad y la longitud de onda de los fotones asociados al plasma, en este caso el detector mide los iones excitados en el plasma producido por la fuente de ionización, lo que hace que aparte de medir elementos inorgánicos, también pueda medir isótopos de algunos de ellos. El usar esta técnica o la anterior depende por un lado de la concentración de elementos que tengas en cada muestra, y del tipo de elementos que se quieran medir. Para concentraciones bajas, la resolución de la espectrometría de masas es muy superior, mientras que determinados elementos traza como por ejemplo el Fe, debido a las interferencias que se generan al ionizarse, es más precisa su determinación usando espectrometría de absorción atómica.

El espectrómetro usado en este trabajo es un espectrómetro *triple-quadrupole* (tres cuadrupolos-QQQ), cuya principal ventaja es la de reducir aún más los límites de detección de los elementos, así como una reducción drástica de las interferencias poliatómicas, permitiendo incluso realizar mediciones de elementos como el S que hasta este momento eran imposibles de realizar por problemas de interferencias en la detección. El equipo utilizado es un espectrómetro de masas de tres cuadrupolos de la

marca Agilent (ICP-QQQ-MS) modelo 8800 (**Figura 3.13**), perteneciente al grupo de geología climática del departamento de ciencias de la tierra de la Universidad Politécnica de Zürich (ETH). Los elementos medidos en las muestras analizadas fueron  $^{23}\text{Na}$   $^{25}\text{Mg}$   $^{27}\text{Al}$   $^{29}\text{Si}$   $^{31}\text{P}$   $^{43}\text{Ca}$   $^{55}\text{Mn}$   $^{59}\text{Co}$   $^{62}\text{Ni}$   $^{65}\text{Cu}$   $^{66}\text{Zn}$   $^{86}\text{Sr}$   $^{88}\text{Sr}$   $^{89}\text{Y}$   $^{138}\text{Ba}$   $^{238}\text{U}$ . Y el tratamiento previo de la muestra fue el mismo que el realizado en la *Sección 3.2.2*.

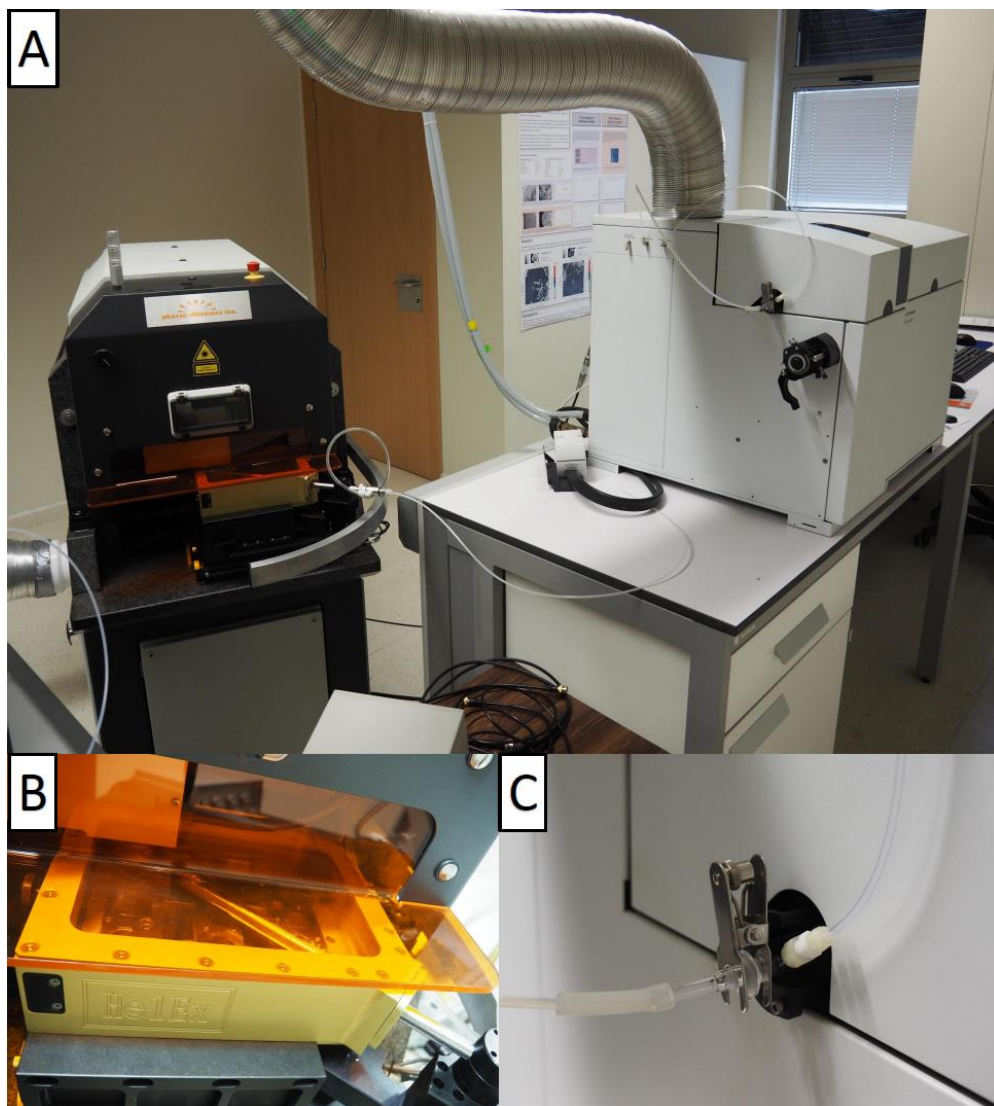


**Figura 3.13.** *Equipo ICP-QQQ-MS Agilent modelo 8800 del grupo de geología climática de la Universidad Politécnica de Zurich (ETH), usado en este trabajo para el análisis de elementos traza en espeleotemas.*

### **3.2.4. Espectrometría de masas con ablación láser y plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS).**

Para el análisis de elementos traza en las estalagmitas con una resolución espacial inferior a los 200  $\mu\text{m}$ , se ha realizado espectrometría de masas con un sistema de ablación láser acoplado, que nos ha llegado a proporcionar una resolución espacial de medida de incluso 6  $\mu\text{m}$ . La ventaja de esta técnica analítica consiste en combinar la alta resolución espacial y la alta resolución analítica de los elementos en las muestras, con la medida directa sobre el espeleotema sin apenas alteración de la misma y sin necesidad de realizar ninguna disolución. Esta combinación de ventajas hace que esta técnica analítica sea de las más utilizadas en la actualidad para la medición de alta resolución de elementos traza en cualquier tipo de muestra sólida.

El funcionamiento es similar al de la espectrometría de masas o de emisión atómica detallado en las secciones anteriores, con la diferencia de que en este caso, las muestras son sólidas y no es necesario el muestreo anterior al análisis requerido en las



**Figura 3.14.** Equipo LA-ICP-MS del Laboratorio de Ensayos Ambientales de la Universidad de Oviedo. A) Detalle del Láser Photon Machines Analyte G2 y el ICP-MS Agilent 7700cx. B) Celda de tipo HelEx (150 mm x 150 mm) de doble volumen utilizada en el equipo. C) detalle de la conexión entre el láser y el ICP-MS.

técnicas analíticas por disolución. Para ese muestreo, el sistema cuenta con un láser que es el que con la configuración de una serie de sus parámetros como la intensidad,

la energía o el haz; es capaz de arrancar el material de la superficie de la estalagmita. Una estalagmita que se encuentra contenida en una celda, en la que se alcanzan unas condiciones controladas de la atmósfera interior. El tipo de celda utilizada es la que condiciona la mayor o menor alteración de las muestras a analizar. Los primeros sistemas de ablación láser contaban con celdas con unas dimensiones reducidas, lo que requería de la elaboración de láminas delgadas a partir de la zona que se quería muestrear de la estalagmita, para su posterior medición. En este caso, la celda tiene las dimensiones lo suficientemente grandes (150 mmx150 mm) (**Figura 3.14 B**), como para poder introducir fragmentos de estalagmitas completos sin necesidad de la elaboración de láminas delgadas.

Una vez se introduce la muestra y se sustituye la atmósfera interior de la misma con He a un flujo constante controlado, se realiza la ablación de la superficie. Con esta ablación, se genera un aerosol de la muestra que es transportado hasta la antorcha del ICP-MS conectado para generar el plasma (**Figura 3.14 A-C**) y poder así medir los iones formados en el plasma con los detectores pertinentes del ICP-MS.

El equipo utilizado en esta tesis doctoral es un láser de gas excímero ArF con una longitud de onda de trabajo de 193 nm, una duración de pulso de 5 ns y de estructura plana, de la marca Photon Machines modelo Analyte G2. Este láser a su vez está conectado directamente a un espectrómetro de masas de la marca Agilent, modelo 7700cx. Todo ello perteneciente a la Unidad de Ensayos Medioambientales de la Universidad de Oviedo (**Figura 3.14 A**).

La metodología seguida ha sido la estándar para este tipo de análisis en todos los casos (Müller et al., 2009). Inicialmente se realiza una primera ablación sobre la zona de la muestra que se quiere analizar, con una configuración del spot cuadrada con 180 mm de lado, un 33% de energía, una velocidad de muestreo de 180 mm/s y una frecuencia de 10 Hz; para hacer una primera limpieza de la superficie que se va a analizar. Durante este proceso, se desconecta el láser del ICP-MS para evitar que las posibles impurezas de la superficie entren dentro del sistema de medición. Una vez finalizada, se configura el láser con un spot rectangular de 175 mm x 20 mm, una intensidad del haz del 100%, una frecuencia de 10 Hz y una velocidad de 10 mm/s, y con un flujo de He puro se transfiere el aerosol generado al ICP-MS para su medida desde la celda a la antorcha. Los elementos analizados fueron  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $\text{Sr}^{88}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{238}\text{U}$ . Teniendo en cuenta que sus tiempos de integración varían entre los 0.01 s y los 0.05 s dependiendo de la mayor o menor abundancia del elemento, y evitando así fenómenos de resonancia en la señal obtenida

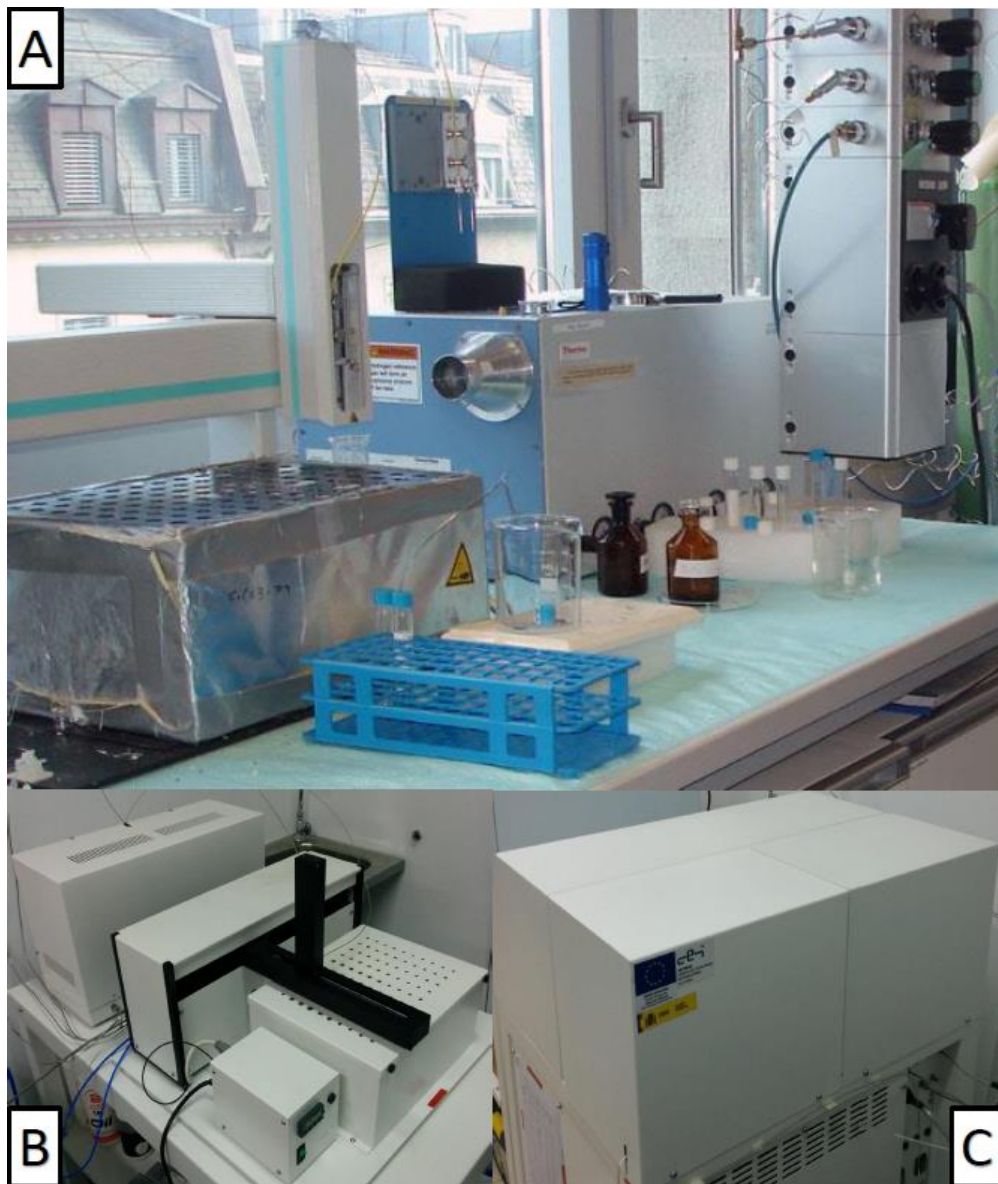
en el detector del ICP-MS, la resolución espacial fue de un punto cada 8,4  $\mu\text{m}$ . Con el fin de comprobar que la ablación se producía de manera correcta, y que las condiciones de la señal eran óptimas, al principio de cada sesión de medidas se hizo un chequeo de varios iones ( ${}^7\text{Li}^+$ ,  ${}^{133}\text{Cs}^+$ ,  ${}^{232}\text{Th}^+$  and  ${}^{238}\text{U}^+$ ) utilizando el estándar cristalino NIST 612. Cada medida realizada en los espeleotemas se realizó por duplicado, para de esta manera poder comprobar la reproducibilidad de las medidas. Además, para cuantificar los elementos traza analizados, se utilizaron tres estándares diferentes: NIST 610, NIST 612 y MACS-3; junto con el  ${}^{43}\text{Ca}$  como estándar interno, ya que es el elemento mayoritario en las muestras analizadas (Gagnon et al., 2008).

### 3.2.5. Espectrometría de masas de relaciones isotópicas en gases (GP-IRMS, GB-IRMS).

Para la medida de la relación isotópica del oxígeno y el carbono en las muestras de estalagmitas, se desarrolló la técnica de espectrometría de masas de relaciones isotópicas en gases. La peculiaridad de esta técnica analítica es que se desarrolla con una instrumentación específica que permite obtener las relaciones isotópicas de elementos ligeros como el H, O, C y N con la precisión y exactitud necesarias para poder captar las pequeñas variaciones existentes en los diferentes procesos de la naturaleza (*Sección 1.5.2.2*). El procedimiento seguido para el análisis de isótopos estables del O y el C en las muestras es siempre el mismo. Una vez obtenida la muestra del espeleotema, requiriéndose en este caso una cantidad comprendida entre 200  $\mu\text{g}$  y 400  $\mu\text{g}$ , se introduce en viales Labco con septo perforable de 3,7 ml o de 12 ml y se colocan en el *autosampler* del IRMS que se esté utilizando para la medida. En ese momento se realiza el proceso de *flushing*, en el que se extrae todo el aire contenido en el vial, y se sustituye toda la atmósfera contenida en el mismo por He. El proceso tiene una duración aproximada de unos 7-10 minutos por cada muestra, dependiendo del sistema utilizado. Una vez acabado el *flushing*, se realiza la inyección de una solución sobresaturada de ácido ortofosfórico sobresaturado (concentración superior al 100%), que puede ser manual o automatizada. Cuando esta solución entra en contacto con el carbonato cálcico de la muestra, se produce una reacción que libera  $\text{CO}_2$ . Y es en este gas que se genera con la reacción en donde se miden las relaciones isotópicas tanto del carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) como del oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ). Con esta técnica se pueden medir también muestras líquidas. De hecho, a lo largo de este trabajo, se realizaron varias medidas del  $\delta^{18}\text{O}$  de diversas muestras de agua de lluvia, para comparar los resultados obtenidos entre esta técnica y la que se desarrollará a continuación. En el caso de las

muestras líquidas, no es precisa la inyección de ninguna solución ácida tras el proceso de *flushing*.

Los equipos utilizados en este trabajo para la medida de isótopos estables en muestras de carbonato cálcico han sido dos diferentes: un espectrómetro de masas de



**Figura 3.15.** Espectrómetros de masas de relaciones isotópicas en gases utilizados en este trabajo. A) GB-IRMS de la marca ThermoFisher modelo Delta V (ETH). B) Sistema de autosampler Gas Prep implementado al C) GP-IRMS de NU Instruments modelo Horizon.



relaciones isotópicas con sistema de preparación Gas Bench de la marca ThermoFisher modelo Delta V (GB-IRMS), perteneciente al grupo de geología climática del departamento de ciencias de la tierra de la Universidad Politécnica de Zürich (ETH) (**Figura 3.15 A**); Y un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (**Figura 3.15 B**) con sistema de preparación *Gas Prep* (**Figura 3.15 C**) de la marca Nu Instruments modelo Horizon (GP-IRMS), perteneciente al departamento de geología de la Universidad de Oviedo. En el primer caso la inyección del ácido ortofosfórico es manual, mientras que en el segundo caso el proceso está totalmente automatizado. En ambos casos se realiza una calibración con estándares que se intercalan en las diferentes muestras medidas, generalmente cada 8-10 de ellas. De esta manera se pueden corregir posibles derivas en las medidas, y chequear que el protocolo de medición se mantiene estable y en condiciones aptas. En el caso del GP-IRMS, la calibración se realiza con los estándares NBS-19 y OVD-2 con una precisión en las réplicas de 0.06‰ para el  $\delta^{13}\text{C}$  y del 0.08‰ para el  $\delta^{18}\text{O}$  ( $1\sigma$ ). En el caso del GB-IRMS, la calibración se realizó con estándares de otro tipo: MS-2 e Isolab B, siguiendo la misma precisión en las réplicas que en el caso anteriormente descrito. Los valores que proporcionan los análisis, son reportados siempre respecto a los estándares de *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB).

### 3.2.6. Espectrometría de absorción CDRS.

Para la medida de la relación isotópica de oxígeno e hidrógeno en las muestras de lluvia recogidas para este trabajo, se ha utilizado la técnica analítica de espectrometría por absorción óptica de tipo CDRS (del inglés: *cavity ring-down spectrometry*). Se trata de una técnica de análisis óptico para isótopos estables mucho más sensible que el IRMS, que usa el proceso de extinción óptica absoluta de la luz emitida por un láser al atravesar la muestra gaseosa analizada, que genera una dispersión y una absorción de esa luz en función de la relación isotópica que la muestra tenga. La sensibilidad que puede llegar a tener esta técnica puede llegar a las ppt. Los espectrómetros CDRS normalmente están constituidos por un láser que se proyecta sobre una celda óptica de alta resolución, formada en su versión más simple por dos espejos altamente reflectantes. Cuando el láser alcanza la resonancia con la celda, la intensidad se incrementa dentro de ella debido a procesos de interferencia constructiva. Una vez esa intensidad se estabiliza bajo unas condiciones concretas, se apaga el láser, permitiendo así la medición de la intensidad de decaimiento de la luz que se ha ido acumulando en la celda una vez se va apagando. Durante este decaimiento, la luz

puede llegar a reflejarse del orden de las mil veces entre los espejos, lo que da una longitud de trayecto efectiva para la extinción del orden de los kilómetros. Cuando se coloca un material absorbente de luz en la celda, el número de reflexiones que sufre la luz dentro de la celda sufre un decrecimiento que dependerá del material que se introduzca y de las características físico-químicas que tenga. Los detectores incluidos en este tipo de espectrómetros, detectan el tiempo que tarda en sufrir la luz del láser proyectada sobre la celda, un decaimiento de un factor  $1/e$ . De esta manera, es como se obtienen las medidas de la relación isotópica del oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) y del hidrógeno ( $\delta\text{D}$ ) contenidas en las muestras de agua de lluvia.



**Figura 3.16.** Espectrómetro de Absorción CDRS para análisis de isótopos en  $\text{H}_2\text{O}$  líquido de la marca Picarro modelo L2120-i utilizado para la medida del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las muestras de lluvias, en los laboratorios del departamento de biogeociencias de la Universidad Politécnica de Zürich (ETH).

Para la toma de las medidas, siempre se realiza un proceso de filtrado previo a la colocación de la muestra en los viales, para evitar la intrusión de contaminantes o elementos sólidos insolubles en el interior del espectrómetro. Una vez que se ha filtrado

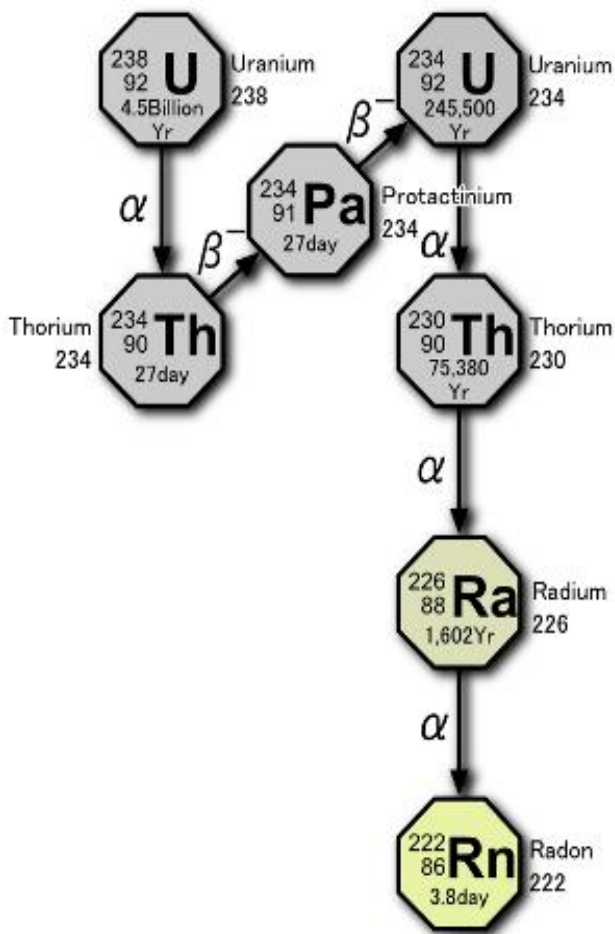
el agua con filtros de 0.22  $\mu\text{m}$  de polipropileno, se inyecta el agua en viales de 4 ml de cristal y se colocan en el *autosampler* del espectrómetro (**Figura 3.16**), listos para la realización de las medidas. Para la calibración de las medidas se han utilizado tres estándares diferentes: agua del Mar Mediterráneo con valores de  $\delta\text{D}$   $8.12 \pm 0.30$  ‰ y de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $0.95 \pm 0.05$  ‰; agua del glaciar del Junfrau con valores de  $\delta\text{D}$   $-160.28 \pm 0.21$  ‰ y de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-22.50 \pm 0.06$  ‰; y agua del lago de Zürich con valores de  $\delta\text{D}$   $-75.57 \pm 0.19$  ‰ y de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-10.62 \pm 0.04$  ‰. Estos estándares se iban intercalando en el proceso de medidas cada 10 muestras diferentes para poder corregir posibles efectos de deriva en las medidas, y posibles errores del espectrómetro. Los valores de los estándares fueron obtenidos y calibrados a partir de estándares de referencia como el SLAP2, GISP y VSMOW2. Y las medidas cuentan con una precisión que va desde el 0.3 ‰ en el caso del  $\delta\text{D}$  y del 0.03 ‰ en el  $\delta^{18}\text{O}$ .

### 3.2.7. Dataciones de U/Th mediante espectrometría de masas multi-colector con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS-MC).

Como ya se introdujo en la *Sección 1.5.1* de esta tesis doctoral, una de las principales ventajas del uso de las estalagmitas como registro paleoclimático es la cronología precisa que se puede construir a partir de las dataciones por series de desequilibrio de Uranio y el Thorio (U/Th). En este trabajo se han procesado y datado por el doctorando un total de 56 muestras siguiendo este método, todas ellas en el Laboratorio de Isótopos de la Universidad de Minnesota (Minneapolis, EEUU) dirigido por el Prof. L. R. Edwards, durante una estancia de mes y medio de duración. Para la obtención de una edad en las muestras de carbonato cálcico obtenidas de las estalagmitas, se tiene en cuenta el periodo de desintegración del  $^{234}\text{U}$  para dar  $^{230}\text{Th}$ , que es hasta tres veces superior al que por ejemplo ocurre entre el  $^{230}\text{Th}$  y el  $^{222}\text{Rn}$  (**Figura 3.17**).

Durante el proceso de disolución de la caliza en el subsuelo sobre las cuevas, se produce una separación natural entre el uranio y el torio debido a la gran solubilidad que presenta el primero respecto del segundo. Esto hace que en las aguas de goteo que alimentan el crecimiento de las estalagmitas, se produzca un enriquecimiento notable de uranio y sus distintos isótopos ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) frente al torio, que apenas tiene presencia en el goteo ( $^{230}\text{Th}$ ). Una vez que la calcita precipita en forma sólida en el crecimiento del espeleotema, y suponiendo siempre que el sistema está aislado completamente del

exterior, el  $^{234}\text{U}$  comienza su desintegración formando  $^{230}\text{Th}$ , de tal manera que la relación existente entre la concentración entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{230}\text{Th}$  es la que nos puede proporcionar la edad de la muestra que estamos analizando. Este proceso llega a alcanzar el equilibrio después de unos 500.000-600.000 años, que es el rango de edad que marca el límite de antigüedad de las muestras que pueden ser datadas por este método.



**Figura 3.17.** Sector más antiguo de la serie de desintegración del  $^{238}\text{U}$ , utilizada como base sobre la que se obtienen las edades de las muestras de las estalagmitas.

Dado que la precisión instrumental necesaria para medir los isótopos del uranio y el torio tiene que ser máxima, y las cantidades que presentan las muestras pueden llegar a ser del orden de los pg/g, las medidas de las concentraciones de uranio y torio en las muestras se realizan mediante la técnica analítica de espectrometría de masas

multi-colector con un plasma acoplado inductivamente (ICP-MS-MC), que en este caso era de la marca ThermoFisher Scientific modelo Neptune (**Figura 3.18**). La principal diferencia existente entre los multi-colectores y el resto de los espectrómetros de masas es en el método de separación de los iones producidos en el plasma. Mientras que en el caso de los ICP-MS, se usan cuadrupolos que solo permiten la separación de un solo tipo de iones en cada caso, y por tanto se produce una medida secuencial que requiere una mayor utilización de muestra, y una menor resolución y límite de detección; en el caso de los multicoletores, la separación de iones se produce mediante la utilización de un sector magnético que, mediante la aplicación de un campo magnético uniforme, hace que los diferentes iones producidos en el plasma se deflecten hacia los diferentes detectores con los que cuenta el multicolector, en función de las características físico-químicas de cada ion. Este proceso permite que a diferencia de en el caso de los ICP-MS con cuadrupolos, la medida no sea secuencial sino continua, lo que reduce notablemente la cantidad de muestra necesaria para la realización de la medida y aumenta los límites de detección y la precisión instrumental.



**Figura 3.18.** *Espectrómetro de masas multicolector con plasma acoplado por inducción de la marca (ICP-MS-MC) ThermoFisher modelo Neptune, perteneciente a los Laboratorios de isótopos de la Universidad de Minnesota.*

Para que los resultados obtenidos en este tipo de dataciones se encuentren dentro de los márgenes considerados como aceptables para una cronología, se requieren

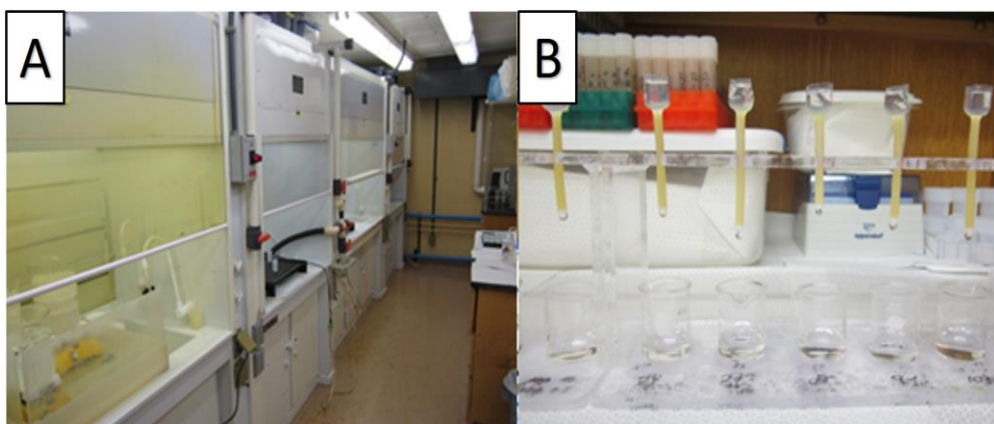
una serie de condiciones de partida: la primera es que la cantidad de  $^{238}\text{U}$  contenida en el espeleotema sea lo suficientemente grande como para que se encuentre dentro de los límites de detección del ICP-MS-MC. La segunda condición tiene que ver con el aislamiento del sistema que estamos utilizando como muestra. Si la estalagmita no es un sistema aislado, puede incorporar tanto uranio como torio del exterior que alteraría la relación isotópica, y generaría dataciones incorrectas. La tercera y última tiene que ver con la presencia de detríticos en la muestra. La presencia de arenas o arcillas en la composición de las estalagmitas puede aportar  $^{230}\text{Th}$  que altera la relación isotópica y proporciona datos incorrectos (Dorale et al., 2004; Richards & Dorale, 2003).

Una vez constatado que se cumplen estas tres condiciones, el siguiente paso es tratar las muestras desde un punto de vista químico siguiendo las directrices ya estipuladas por Edwards et al. (1987), para que de ellas solo quede el uranio y el torio. El tratamiento químico que tiene que sufrir cada muestra para que de ella solo queden ambos elementos, se trata de un proceso complejo que requiere de varios pasos y que llega a durar tres días. La complejidad no solo radica en el tratamiento químico, sino también en la absoluta limpieza que debe de acompañar a todo el proceso, ya que la más leve contaminación externa en el proceso puede dar lugar a datos incorrectos.

Salvo la medición de la muestra en el espectrómetro, que se realiza en un laboratorio con unas condiciones de limpieza máximas, el tratamiento químico y resto de procesos se lleva a cabo en la sala blanca del laboratorio (**Figura 3.19 A**). Tras ser pesadas e introducidas en viales de teflón, se le hace un primer tratamiento químico con ácido nítrico (14N), para posteriormente introducir en los viales un trazador denominado *spike* con una relación de  $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  conocida. La función de este *spike* es la de poder calcular cual ha sido la eficiencia del proceso de tratamiento químico. Tras deshidratar totalmente la muestra en una placa calefactora, se le añade una cantidad mínima de  $\text{FeCl}_2$  para que los isótopos que queremos medir se adhieran al Fe contenido en este compuesto, y se vierte la disolución a los viales de centrifugado. A continuación, se le va añadiendo hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) hasta que se observe la aparición de virutas de hierro que precipitan en la disolución. Posteriormente, la muestra con el hierro precipitado se la somete a un proceso de centrifugado de unos 7 minutos a una revolución aproximada de 2600 rpm en tres ocasiones, para que todo el hierro quede precipitado y condensado en la parte más profunda del vial. A partir de ahí se extrae el resto de la solución y se deja solo el hierro precipitado en el vial. Una vez separado el hierro de la solución, se le vuelve a inyectar un volumen de  $\text{HNO}_3$  (14N) y se espera a que el hierro se vuelva a disolver completamente para

posteriormente añadir esta nueva disolución al respectivo *beaker* de teflón de cada muestra. En el *beaker*, se somete a la muestra a varios tratamientos diferentes de  $\text{HNO}_3$  (14N y 7N) y  $\text{HClO}_4$  con respectivas deshidrataciones entre medias para asegurarnos de que todo el uranio y el torio ha sido adherido al hierro.

A partir de este momento, es donde se produce la separación del uranio y del torio de la muestra que estamos analizando. Para ello se construyen una serie de columnas plástica con unos filtros *fritzs* en cuya parte superior se introduce una resina de intercambio aniónico (BioRad 1-X8) (**Figura 3.19 B**). Esta resina es la que va a permitir que el uranio y el torio queden retenidos en ella, una vez se vierta la disolución anterior. Una vez se vierte la disolución obtenida anteriormente, para obtener el torio se vierte una cantidad definida de  $\text{HCl}$  (6N) y se recoge en un vial de teflón el producto resultante una vez atraviesa el fluido la columna entera. Posteriormente, para obtener el uranio se repite el mismo procedimiento, pero en vez de usar  $\text{HCl}$  (6N) se utiliza agua desionizada (*Super Clean Water*). De esta manera quedan separados en dos *beakers* diferentes el uranio y el torio de la muestra a analizar.



**Figura 3.19.** A) Sala blanca del Laboratorio Isotópico de la Universidad de Minnesota. B) Columnas de separación del uranio y el torio en el tratamiento químico de las muestras de estalagmitas.

El paso final del tratamiento químico de la muestra, que la deja lista para ser medida en el multicolector, consiste en una nueva disolución de la muestra resultante en ambos *beakers* con  $\text{HNO}_3$  (14N), para después deshidratarla completamente en una placa calefactora. Una vez ahí, se le añade una cantidad determinada de una solución ICP a cada vial (26ml de 14N  $\text{HNO}_3$  + 60 gotas de HF + 2l de *Super Clean Water*). Y dejar las muestras listas para ser medidas en el ICP-MS-MC.

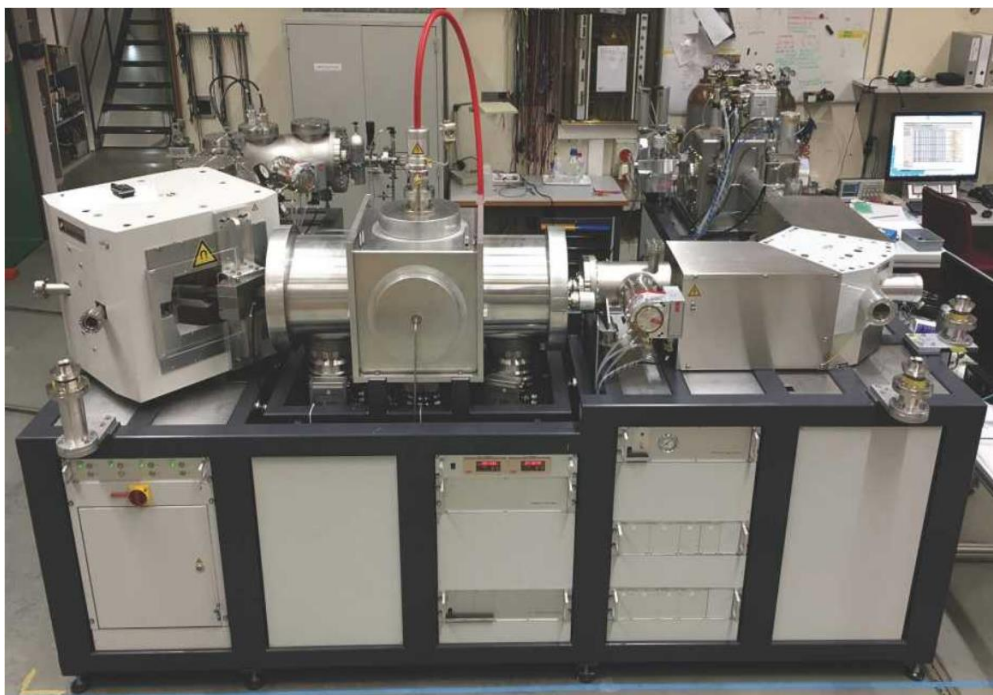
### 3.2.8. Dataciones de $^{14}\text{C}$ mediante el sistema experimental EA-IRMS-AMS.

Complementando a las dataciones elaboradas por el método de U/Th, se han realizado dataciones por el método de  $^{14}\text{C}$  para poder resolver dos de las limitaciones que tienen las primeras, y que surgieron a lo largo del desarrollo de esta tesis doctoral. La primera de las limitaciones tiene que ver con la juventud de las muestras. Dado que este estudio se ha desarrollado con estalagmitas que cubren el presente, las dataciones por U/Th tienen serias limitaciones cuando se intenta elaborar una cronología precisa del periodo instrumental (últimos 150 años), ya que incertidumbre de cada datación puede llegar a ser de  $\pm 20$  años, dificultando mucho la elaboración de la cronología (*Sección 1.5.1*). Para paliar estas deficiencias, y teniendo en cuenta el fenómeno de “*Bomb Peak*” ya tratado con anterioridad en la *Sección 1.5.1*, se han realizado dataciones por el método del  $^{14}\text{C}$  para detectar la localización del “*Bomb Peak*” y así tener un *tie point* sobre el que ajustar la cronología reciente. La segunda de las limitaciones tiene que ver con la presencia de *reversals*, es decir, dataciones de muestras por el método de U/Th cuyos resultados son más jóvenes que otras que se encuentran en una zona más superficial de la estalagmita, y por tanto han crecido posteriormente. Este tipo de fenomenología se puede producir por la presencia de  $^{230}\text{Th}$  que ha sido añadido al sistema a través de detríticos como las arcillas o las arenas, o por la apertura del sistema en alguna fase del crecimiento del espeleotema, que ha contaminado de uranio o de torio del exterior la calcita de ese sector concreto.

Las dataciones por el método del  $^{14}\text{C}$  se trata de un tipo de dataciones cuyo mecanismo de funcionamiento es similar al del método de U/Th. El  $^{14}\text{C}$  es un isótopo del carbono inestable y débilmente radiactivo, que se produce continuamente de forma natural en las capas altas de la atmósfera al chocar los rayos cósmicos con el  $^{14}\text{N}$ . Al producirse ese choque, se genera una oxidación prácticamente instantánea para dar lugar a  $\text{CO}_2$  y entrar así en el ciclo global del carbono. Una vez el  $^{14}\text{C}$  entra en el ciclo del carbono, puede ser asimilado tanto por la biología como por la geología del planeta. En el caso de los espeleotemas, la asimilación se produce en el momento del crecimiento, como consecuencia del precipitado del carbonato cálcico. A partir de ahí, el sistema deja de intercambiar carbono con el exterior por lo que el  $^{14}\text{C}$  empieza a decaer según la tasa de decaimiento del isótopo (vida media de  $5568 \pm 30$  años). Dependiendo de radiactividad residual existente en cada muestra, se puede determinar el momento en el que el sistema dejó de intercambiar  $^{14}\text{C}$  con la atmósfera, proceso

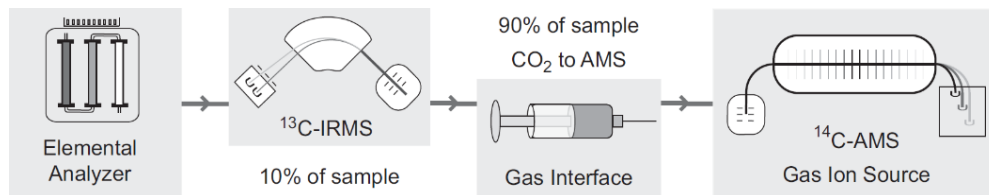


que coincide con el momento en el que se produjo el crecimiento del espeleotema. Hay que tener en cuenta la presencia del “Carbono muerto” ya comentada en la *Sección 1.5.1*, que aporta cierta señal de  $^{14}\text{C}$  proveniente de la roca madre existente en el *epikarst* sobre la cueva y que tiende a producir una cierta tendencia a obtener dataciones más antiguas de lo que en realidad son.



**Figura 3.20.** EA-IRMS-AMS de los Laboratorios del departamento de Biogeociencias de la Universidad Politécnica de Zurich (ETH) donde fueron realizadas las mediciones por  $^{14}\text{C}$  usadas en este trabajo.

Las dataciones realizadas en este trabajo han sido llevadas a cabo en los Laboratorios del departamento de biogeociencias de la Universidad Politécnica de Zürich (ETH) mediante la utilización de un sistema novedoso que combina varias técnicas analíticas para proporcionar la máxima calidad instrumental de las medidas, y la mejor precisión posible en la actualidad: El sistema experimental EA-IRMS-AMS (**Figura 3.20**). Mediante la combinación de un analizador elemental, un espectrómetro de masas de isótopos estables, y un espectrómetro de masas con acelerador (**Figura 3.21**), se consigue analizar la concentración de  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  con la máxima precisión posible. La relación entre ambos isótopos del carbono es la que nos proporciona la edad de la muestra que estamos analizando.



**Figura 3.21.** Esquema del sistema experimental EA-IRMS-AMS del ETH, que mide al mismo tiempo la concentración de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{14}\text{C}$  de una muestra determinada. Las muestras son combustionadas en analizador elemental (EA), y el  $\text{CO}_2$  producido es transportado directamente al espectrómetro de masas de isótopos estables (IRMS). Allí se realiza la medición de  $^{13}\text{C}$  contenido en la muestra con solo el 10% del  $\text{CO}_2$ , y el resto es transferido automáticamente al espectrómetro de masas con acelerador (AMS) donde se mide la cantidad de  $^{14}\text{C}$  contenida en la muestra. Esquema extraído de (McIntyre et al., 2017).

## 3.3. Tratamiento de datos.

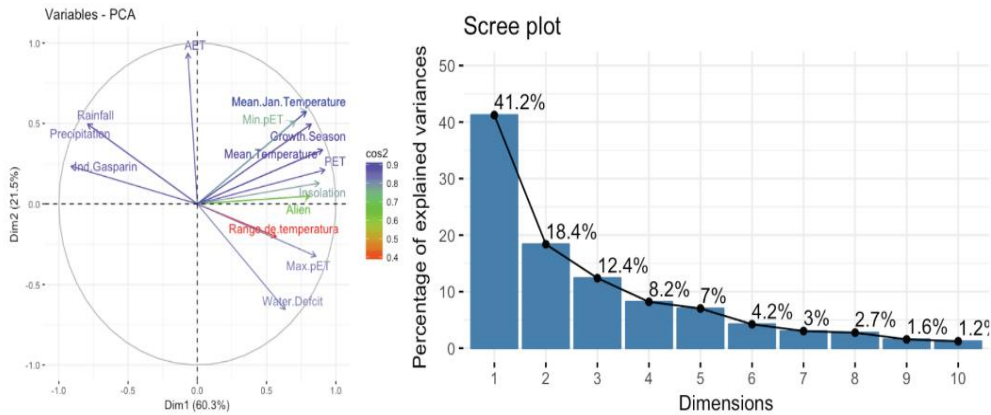
Una vez que se fueron obteniendo los datos a partir de las diferentes técnicas analíticas descritas en la anterior sección, para poder interpretarlos y alcanzar unas conclusiones, en ocasiones fue necesaria la realización de diferentes técnicas de tratamiento matemático de datos, con la que poder identificar patrones, establecer cronologías, identificar comportamientos comunes y caracterizar la variabilidad observada. En esta sección se van a describir los principales métodos de tratamientos de datos utilizados en esta tesis doctoral.

### 3.3.1. Análisis por componentes principales (PCA) y de correlación.

El análisis por componentes principales (PCA, del inglés: *Principal Component Analysis*) se trata de uno de los análisis estadísticos más utilizados en las ciencias de la Tierra a la hora de intentar identificar patrones de comportamiento o de variabilidad, comunes en un número finito de variables. Cuando se realizan análisis de muestras con las diversas técnicas analíticas, siempre se busca obtener la mayor información posible a partir del mayor número de variables que los diferentes análisis nos permitan. De esta manera, se intenta cubrir al máximo la variabilidad observada en la fenomenología que se esté analizando, y que en el caso que nos ocupa, está relacionada con la variabilidad geoquímica de los espeleotemas de manera directa, y con la climatología de manera indirecta. El problema de esta metodología de trabajo es que, en ocasiones, si se trabaja con muchas variables, las posibilidades de que existan correlaciones entre ellas aumenta, por lo que la identificación de patrones comunes se complica. Por ejemplo, si trabajamos con 20 variables diferentes, se tiene que considerar la posibilidad de  $\binom{20}{2}=180$  correlaciones entre ellas. Otro problema que suele surgir cuando se estudian muchas variables y se intentan identificar patrones que condicionan su variabilidad es que, en condiciones normales, muchas de ellas estén relacionadas o midan lo mismo bajo otro punto de vista. En este tipo de situaciones, es importante reducir ese número de variables sin perder información, recordando siempre que la mayor información está contenida en aquellas variables con mayor variabilidad o varianza.

Para esta reducción de variables es para lo que se utilizan los PCAs. Esta técnica estadística tiene su origen a finales del siglo XIX de la mano de Pearson, y el desarrollo

matemático más importante se hizo posteriormente en los años 30 del siglo XX. El problema es que para su aplicación se requería un número de cálculos muy abundante que dificultaba notablemente su uso. Es por ello que, hasta que no se empezó a desarrollar la computación tal y como la conocemos en la actualidad, no se popularizó su uso en ninguna disciplina de la ciencia.



**Figura 3.22.** Representación tipo de un análisis por componentes principales (PCA) en el que se proyectan, por un lado la primera y segunda componente principal que representan la mayor parte de la varianza observada en los datos de partida, junto con la contribución de cada serie de datos de partida en los dos primeros componentes (vectores) (izq.). Por el otro lado se aportan el conjunto de componentes principales que resultan del análisis de los datos previos, junto con el porcentaje de varianza que explican cada uno (dcha). Normalmente se consideran componentes principales susceptibles de interpretación y caracterización aquellos que explican más de un 10% de la variabilidad observada en el conjunto de datos.

Para estudiar las posibles relaciones existentes entre  $n$  variables relacionadas o que proceden de un mismo análisis-muestra, se puede transformar ese conjunto de  $n$  variables en otro conjunto de nuevas variables que están incorreladas entre sí (que no tengan repetición o redundancias en la información que aportan), que reciben el nombre de componentes principales. Estas componentes son combinaciones lineales de las  $n$  anteriores, y su creación va en función del orden de importancia en lo que a la descripción de variabilidad se refiere, de tal manera que la primera componente es aquella que describe más variabilidad en el conjunto de  $n$  datos iniciales. Lo ideal en este tipo de análisis es buscar un número  $m$  de componentes principales de tal manera que  $m$  sea menor que  $n$ , y que el valor de  $m$  sea lo más pequeño posible. Hay que tener en cuenta también que, si las  $n$  variables de partida están ya incorreladas entre sí, no tiene sentido elaborar un análisis de componentes principales ya que  $n$  será igual a  $m$

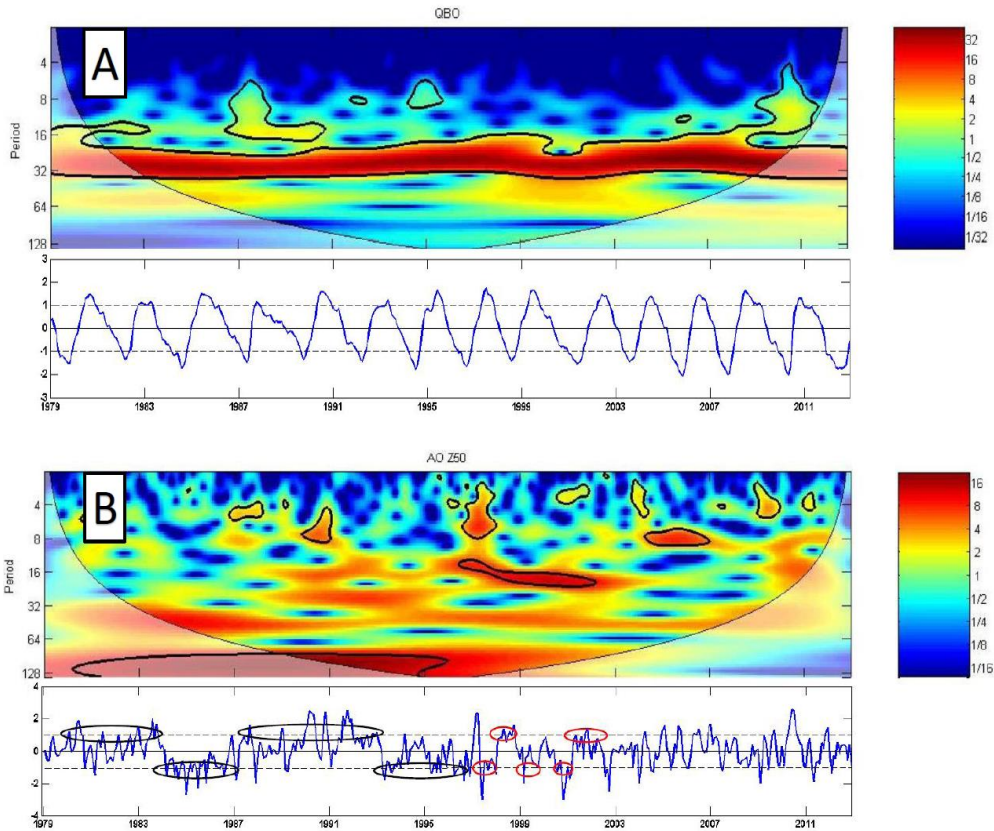
y el orden de los componentes principales sería de mayor a menor varianza (Jolliffe, 2011).

En nuestro caso, dado que se usaron los datos de concentración de elementos traza de los diversos análisis realizados con la técnica de LA-ICP-MS, no debería de existir ningún tipo de incorrelación entre ellas. A pesar de ello, y para asegurarse de que no se produce, se realizó el test de esfericidad de Barlett (Bartlett, 1937), para la matriz de correlaciones resultante del conjunto de datos de concentración de elementos traza. Una matriz de correlaciones que se calculó en base al cálculo de los coeficientes de correlación de Pearson, considerados como significativos al nivel del 1% ( $p > 0.01$ ) y con un  $r^2 > 0.5$ . Una vez que se ha chequeado, el siguiente paso antes de realizar el cálculo estadístico de la PCA, es estandarizar las variables, es decir, transformarlas para que su valor medio sea cero, y su varianza la unidad. De esta manera lo que se consigue es dar la misma importancia a todas las variables introducidas en el análisis. A partir de ahí se realiza el análisis PCA con el *software* IBM SPSS statistics 24 (versión 2016). Este análisis lo que nos permite es reducir ese número inicial de variables (concentración de elementos traza a lo largo de toda la estalagmita), en un número reducido de componentes principales cuyo comportamiento es independiente entre sí, y sin correlación alguna entre ellas (**Figura 3.22**). Con el conjunto de todas las componentes principales, se podrá describir toda la variabilidad observada. Y con cada una de esas componentes identificadas, se podrá describir un proceso geoquímico que controla la deposición de aquellas variables que la compongan (Borsato et al., 2007; Orland et al., 2014; Wassenburg et al., 2012). Finalmente, para determinar la significatividad de los análisis PCA realizados, se aplicó el test de Kaiser Meyer Olkin (KMO) (Kaiser, 1974), utilizando el mismo software que se usó para el cálculo de las PCAs.

### 3.3.2. Análisis espectral con la técnica *wavelet* (TWC).

En los últimos años, la técnica de análisis matemático conocida con el nombre de análisis *wavelet* ha sido utilizada cada vez más en el análisis de datos geofísicos (Grinsted, et al., 2004). La utilidad de este tipo de análisis en los que se utiliza la transformada *wavelet* (TW) como método de cálculo radica en su eficiencia a la hora de analizar procesos multiescalares no estacionarios que tienen lugar en un espacio-tiempo finito, como es el caso de la variabilidad climática, o cualquiera de los procesos que están condicionados por dicha variabilidad. Este método matemático permite descomponer una serie temporal determinada en un espacio simultáneo de tiempo y

frecuencias, lo que permite una fácil identificación de la existencia de patrones, y su variabilidad a lo largo de un tiempo determinado. Además, permite la localización de patrones de variabilidad puntuales en el tiempo, y el análisis simultaneo de dos series temporales diferentes para verificar la existencia de causalidad entre ambas.



**Figura 3.23.** Ejemplo de espectro de un análisis wavelet con transformadas wavelets continuas de tipo Morlet para dos índices climatológicos: la QBO (A) y la AO (B). En el eje X encontramos el eje temporal (años A.D.) y en el eje Y aparece el eje de frecuencias donde las unidades de la periodicidad son los meses. La barra de color hace referencia a la potencia wavelet (adimensional). Rodeado con líneas negras aparecen las zonas en las que la ciclicidad es significativa con un nivel del 5%. En los extremos del espectro aparece detallado (colores suavizados) el cono de influencia, zona en la que los resultados no pueden ser tomados en consideración por efectos de borde en el análisis.

Cuando se trabaja con series temporales de datos de origen climatológico, o como en el caso de este trabajo, relacionados con la variabilidad climática, la existencia de numerosos rangos temporales hace que originariamente el análisis más utilizado para la descomposición de las frecuencias contenidas en las series fuera el análisis de

Fourier (Brockwell & Davis, 2016). Como en la mayor parte de los casos, los procesos climáticos también son no estacionarios, la variante de Fourier por ventanas o de escala móvil empezó a ser la más utilizada con el paso del tiempo (Priestley, 1996). La limitación que tienen este tipo de métodos clásicos es que, tanto la resolución temporal en el primer caso, como el ancho de ventana en el segundo son constantes a lo largo de todas las frecuencias investigadas, lo que limita notablemente la identificación de patrones de diferente frecuencia. En el caso de los análisis por transformadas *wavelets*, al hacer una descomposición de la serie temporal en un espacio de tiempo y frecuencias de forma simultánea, se omite ese problema. De esta manera resulta muy fácil identificar la amplitud y la variabilidad en el tiempo de todas las señales periódicas contenidas en la serie que estemos analizando (**Figura 3.23**). Otro factor que diferencia a las transformadas *wavelets* de las de Fourier es el tipo de funciones que usan cada una de ellas. Mientras que en las segundas se utilizan funciones de tipo sinusoidal infinitas, en las segundas se usan funciones de onda localizadas. Es decir, funciones de onda cuya energía se concentra en un punto concreto, lo que supone una simplificación notable del volumen de operaciones del análisis (simplificación computacional).

A pesar de que a finales del siglo XX apenas se utilizaban las técnicas de análisis con transformadas *wavelets* por considerarse de excesiva complejidad para aplicarlas a datos observacionales y experimentales, con la evolución de la potencia de computación comenzaron a implantarse en el análisis de diversos parámetros climatológicos como por ejemplo el ENSO o el Monzón (Torrence & Webster, 1999), la NAO (Appenzeller et al., 1998), o incluso parámetros más complejos como el contenido de calor oceánico (Ortega, et al., 2013). Esta diversidad de implantación hizo que existieran un buen número de tipos de transformadas *wavelets* dependiendo del tipo de función utilizada para la transformada. En este trabajo se han utilizado transformadas *wavelets* continuas, caracterizadas por presentar parámetros de dilatación temporal y de traslación temporal continuos en el espacio real. Este tipo de transformadas usan funciones de tipo Morlet, que son un tipo de funciones no ortogonales que definen una onda plana modulada por una gaussiana (Grinsted, et al., 2004). En esta metodología no se profundiza en la matemática que existe detrás de las transformadas *wavelets* continuas, así como los análisis *wavelet* cruzados y de coherencia *wavelet* aplicados para dos series diferentes, que también han sido aplicadas a algunos de los datos obtenidos por las diferentes técnicas analíticas previamente desglosadas. Para profundizar en las características matemáticas de este tipo de

análisis se pueden consultar los trabajos de Daubechies, (1992), Farge, (1992) y sobre todo Torrence & Compo, (1998).

Además de la transformada wavelet continua, el análisis espectral de tipo wavelet permite analizar de manera conjunta dos series de datos diferentes mediante dos técnicas diferentes: Transformada Wavelet Cruzada y Coherencia Wavelet (Grinsted et al., 2004; Torrence & Compo, 1998). La primera de ellas se trata de una técnica que permite la identificación y caracterización de la posible variabilidad común existente entre dos series concretas. Además de identificar aquella variabilidad común, la técnica espectral aporta información de la fase existente entre ambas series, así como de si una de ellas precede a la otra. Esta información se proporciona con las flechas que proporciona el análisis (Flechas a la derecha – fase; flechas a la izquierda – desfase; flechas hacia arriba – Serie Y precede a la X; flechas hacia abajo – Serie X precede a la Y). En el caso de la Coherencia Wavelet, se vale del uso de la transformada wavelet cruzada junto con el método de Montecarlo. Se trata de un método de análisis de correlación localizado en el espacio de frecuencias creado en función de las dos series que se estén analizando, que te permite establecer en que puntos concretos de ambas series se produce una correlación significativa entre ambas series. Una correlación que dependerá de la frecuencia que se esté analizando. De esta manera, este análisis te permite identificar posibles correlaciones entre dos series en una zona determinada de las mismas, y en una frecuencia concreta (Grinsted et al., 2004).

### 3.3.3. Modelos de edad con Bchrom.

Como ya vimos en la *Sección 1.5.1* de esta tesis doctoral, una de las principales ventajas con las que cuenta la utilización de espeleotemas como registro paleoclimático, es la posibilidad de elaborar cronologías con una resolución temporal que no tiene comparación salvo en el caso de los estudios con anillos de árboles. A pesar de ello, la complejidad matemática que entraña la elaboración de una cronología, hace que no sea fácil la obtención de una herramienta, que nos aporte las suficientes garantías desde un punto de vista estadístico en el tratamiento posterior de los datos. Para la elaboración de cronologías en espeleotemas con dataciones realizadas por el método de U/Th o de  $^{14}\text{C}$ , existen un buen número de metodologías diferentes susceptibles de ser utilizadas (Blaauw, 2010; Breitenbach et al., 2012; Parnell et al., 2011; Scholz & Hoffmann, 2011; Scholz et al., 2014). Todas estas herramientas ofrecen la posibilidad de elaborar cronologías en espeleotemas, mediante el uso de ambos tipos de dataciones. El problema viene a la hora de garantizar un mínimo de rigurosidad matemática que

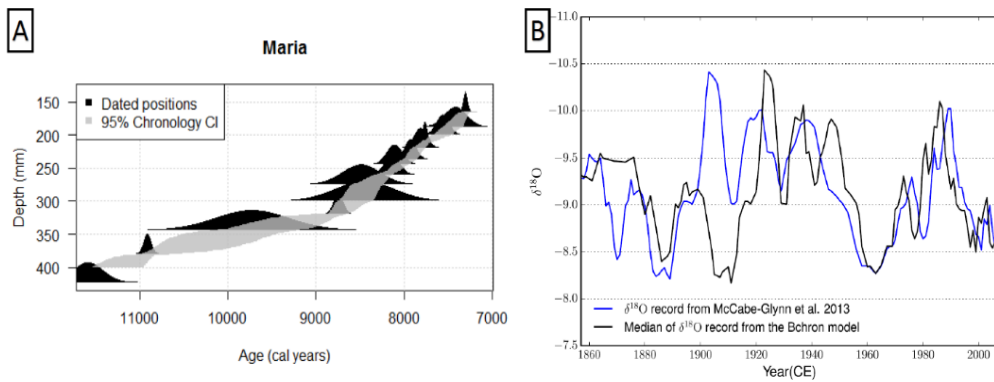


nos permita poder comparar datos de los diferentes *proxies* extraídos del registro paleoclimático, y los datos instrumentales recopilados del entorno de estudio. En base a ello, a pesar de que en un inicio se trabajó con el modelo Stalage (Scholz & Hoffmann, 2011), publicaciones posteriores (Hu et al., 2017; Trachsel & Telford, 2017), sugirieron el modelo Bchron (Parnell et al., 2008; Parnell et al., 2011) como la opción más rigurosa desde un punto de vista matemático para elaborar cronologías en registros de espeleotemas (**Figura 3.24 B**).

Bchron se trata de un modelo para generar cronologías cuyo funcionamiento se basa en la combinación de probabilidades de tipo bayesiano, con métodos de interpolación estocástica lineal, siempre teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a las dataciones (**Figura 3.24 A**). Uno de los aspectos que hace destacar Bchron sobre el resto de modelos de edad es que no solo produce una cronología, sino que, mediante la utilización del método de Montecarlo, es capaz de generar un conjunto de cronologías que conforma un *ensemble* (1000 cronologías diferentes), cuyas características son siempre consistentes con las dataciones de partida.

Otro de los aspectos importantes de este modelo es que las distribuciones previas (supuestos previos) de los que parte el modelo son mínimas en comparación con sus homólogos. La única suposición importante de partida es que considera las tasas de crecimiento como monótonas, continuas en el tiempo y lineales de forma fragmentada. Además, este modelo es capaz de identificar momentos en los que no se produce crecimiento de los espeleotemas (hiatos). La interpolación estocástica que utiliza el Bchron sigue una serie de tres pasos bien diferenciados y comunes a cualquier tipo de dataciones: en primer lugar, para cada muestra que queremos asignarle una fecha concreta, le asigna de manera aleatoria una fecha de manera que sea consistente con el resto de muestras ya datadas y cumpliendo siempre la condición de monotonía. Una vez realizado este paso, en segundo lugar y para cada par de muestras, realiza un proceso de interpolación estocástica lineal. Este proceso a su vez cuenta con otros tres pasos concretos: Inclusión de un número de puntos aleatorios nuevos  $N$  entre las dos muestras (puntos de profundidad) que cumplen la condición de monotonía. Posteriormente se realiza un proceso de interpolación lineal entre cada uno de los pares de muestras  $N+1$  que existen en la cronología que queremos construir. Y finalmente repetición de estos dos procesos anteriores un número finito de veces. Una vez finalizado todo el proceso de interpolación lineal estocástica, el tercer y último paso es el de repetir el primer paso un número finito de veces. Este número finito de veces

depende del número de puntos aleatorios generado  $N$ , que a su vez suele seguir una distribución de Poisson.



**Figura 3.24.** A) Ejemplo de cronología generada con el modelo Bchron, de una estalagmita que no ha sido incluida en este estudio, en donde se observa en gris claro la cronología dentro del intervalo de confianza del 95%, junto con las dataciones utilizadas cada una de las cuales descritas con una distribución gaussiana. B) Serie de  $\delta^{18}O$  extraída de McCabe-Glynn et al. (2013) con la cronología establecida mediante el modelo Stalage (azul) y mediante el modelo Bchron (negro).

Una vez terminado todo el proceso, el modelo de edad devuelve un conjunto de 1000 cronologías diferentes conformando un *ensemble* equiprobable. En este trabajo, la cronología utilizada es el promedio de este conjunto de 1000 ensembles, teniendo en cuenta tanto para el cálculo de la tasa de crecimiento del espeleotema como de la datación de cada muestra un error de valor  $2\sigma$  que equivale a un percentil del 95% de confianza. La ejecución del modelo se realizó en el entorno de programación R en su versión 3.4.0 (2017) siguiendo el código diseñado por Haslett & Parnell, (2008).



*Los Argaos y las Torres de Cebolleda. Macizo Occidental de Picos de Europa (Asturias).*



*Las Tres Marías. Casares de Arbás (León).*

*“La estadística es esa ciencia que demuestra que, si mi vecino tiene dos coches y yo ninguno, los dos tenemos uno”.*

George Bernard Shaw.

# Capítulo

# 4

Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el noroeste de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría





## 4.1. Introducción.

Este *Capítulo 4*, es el primero de los capítulos de esta tesis doctoral en los que se van a detallar parte de los resultados junto con una discusión de los mismos, sobre la que se sustentarán parte de las conclusiones finales. Dichos resultados nos permiten realizar una caracterización del régimen pluviométrico (húmedo, muy húmedo, árido, muy árido) ocurrido en la zona de estudio (Principado de Asturias) durante los últimos 500 años, mediante el análisis de diversos *proxies* contenidos en una estalagmita (Sarla) perteneciente a Cueva Fría. Para ello en primer lugar se ha tenido que identificar los patrones y procesos que condicionan la evolución de dichos *proxies* (elementos traza e isótopos estables). Este procedimiento se ha desarrollado en el periodo instrumental (últimos 150 años) comparando los datos obtenidos mediante diferentes análisis geoquímicos, con los datos meteorológicos instrumentales obtenidos en el entorno de Cueva Fría. La identificación de estos procesos, nos ha permitido establecer que técnicas de análisis geoquímico son las más adecuadas para caracterizar cada uno de ellos. Una vez completada la identificación, gracias al análisis de los elementos traza del espeleotema con la técnica LA-ICP-MS, con especial atención al estroncio ( $^{88}\text{Sr}$ ), el ytrio ( $^{89}\text{Y}$ ), y a aquellos elementos más relacionados con detríticos, como son el aluminio ( $^{27}\text{Al}$ ) y el silicio ( $^{29}\text{Si}$ ); se ha podido realizar la caracterización pluviométrica de los 500 años contenidos en el registro paleoclimático. Esta caracterización ha dado como resultado la identificación de varios periodos áridos, húmedos, muy áridos o muy húmedos, algunos de los cuales coinciden con periodos similares en otros puntos de la geografía peninsular. Además, gracias al análisis de alta resolución de la variabilidad de los elementos traza más directamente relacionados con los detríticos ( $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ ), y su posterior comparación con el registro pluviométrico diario de los últimos 62 años de la serie climatológica de la estación de Amieva próxima a la zona de estudio, se ha podido establecer una reconstrucción de eventos extremos de precipitación durante los últimos 500 años, pudiendo caracterizar las condiciones meteorológicas que generan estos fenómenos en la cueva así como su evolución a lo largo de todo el registro paleoclimático. Esta evolución, nos ha permitido comparar el periodo de ocurrencia de este tipo de fenómenos durante la fase de calentamiento global de los últimos 30 años, con lo acontecido en el resto del registro paleoclimático. Comparativa que resulta clave a la hora de caracterizar la evolución futura de este tipo de fenomenología climática extrema, en los diferentes escenarios climáticos de la Península Ibérica propuestos por las proyecciones climáticas futuras.

## 4.2. Zona de estudio.

La totalidad de los resultados presentados en este capítulo pertenecen a la estalagmita Sarla, que ha sido recogida en Cueva fría, cuyas localización y características ya han sido desarrolladas en el *Capítulo 2* de esta tesis doctoral. Conviene recordar que se trata de una cueva que permanece continuamente ventilada a lo largo del año, con una concentración de CO<sub>2</sub> ligeramente superior a la atmosférica (variación entre los 550-750ppm); y que en la parte más profunda de la misma donde finaliza la cavidad, nos encontramos con un río que permanece activo durante todo el año, y con un caudal que sufre variaciones sustanciales dependiendo de la pluviometría del exterior. La presencia de este río es clave para que la cavidad permanezca ventilada todo el año, y sirve como indicador de aquellos eventos extremos de precipitación que son capaces de saturar el sistema hidrológico del que forma parte el *karst* al que pertenece la cueva. Estos fenómenos de saturación hidrológica, son uno de los principales factores que caracterizan la señal interpretable en los *proxies*.

Además de los datos aportados por la estalagmita Sarla, también se van a utilizar en este capítulo datos de la estación meteorológica de Amieva, perteneciente a la red de observatorios de AEMET, y cuya localización también ha sido detallada en el *Capítulo 2*. Junto a estos datos, aparecerán otros registros paleoclimáticos pertenecientes a diversos puntos de la geografía española que se irán detallado conforme vayan apareciendo a lo largo de la discusión de los resultados de este capítulo.



## 4.3. Metodología.

Para obtener los resultados que se van a incluir en este capítulo, se ha requerido la realización de un buen número de análisis mediante las diferentes técnicas analíticas expuestas ya en el *Capítulo 3* de este trabajo. El número de muestras analizadas varía dependiendo de la técnica utilizada, y no todas ellas han sido aplicadas en este caso, aunque si la mayor parte. Para poder establecer la cronología de la estalagmita Sarla, se han realizado por un lado 10 dataciones por el método U/Th; y por el otro, 17 dataciones por el método del  $^{14}\text{C}$  que sirvieron no solo para establecer la cronología, sino para la verificación de la existencia o no de la señal del “*Bomb Peak*” (*Sección 1.5.1*).

Además de las diferentes muestras recopiladas y analizadas para establecer las cronologías, se han obtenido del espeleotema un total de 688 muestras por los diferentes métodos ya comentados en la *Sección 3.2.1*. Mediante el método de “trinchera” se han obtenido 588 muestras diferentes con una resolución de 0.2 mm. Las 100 restantes, se han obtenido por el método clásico de muestreo, con una resolución de 1 mm. De todas las muestras obtenidas por el método de “trinchera”, 221 de ellas han sido analizadas por el método de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS-QQQ, *Sección 3.2.3*), para la obtención de datos de concentración de diversos elementos traza. Las otras 367, se han analizado mediante la técnica analítica de espectrometría de masas de relaciones isotópicas en gases (GB-IRMS), obteniendo datos de la carga isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  a lo largo del espeleotema. Las 100 muestras restantes que quedan, extraídas a menor resolución, se han medido también mediante la técnica de espectrometría de masas de relaciones isotópicas en gases, pero con el sistema GP-IRMS, extrayéndose los mismos datos que en el caso del GB-IRMS.

Finalmente, otra de las técnicas de análisis químico utilizadas en este capítulo ha sido la espectrometría de masas con ablación láser y plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS, *Sección 3.2.4*), que es la base principal sobre la que se van a asentar todos los resultados y conclusiones alcanzados en este capítulo. En total se ha producido la ablación de muestra de 387 mm, de los cuales, 258 mm han sido analizados con el espectrómetro de masas acoplado inductivamente para obtener los datos de las concentraciones de diversos elementos traza. Los 129 mm restantes, fueron realizados a modo de limpieza de la superficie para la posterior ablación de muestreo.

## 4.4. Resultados y discusiones.

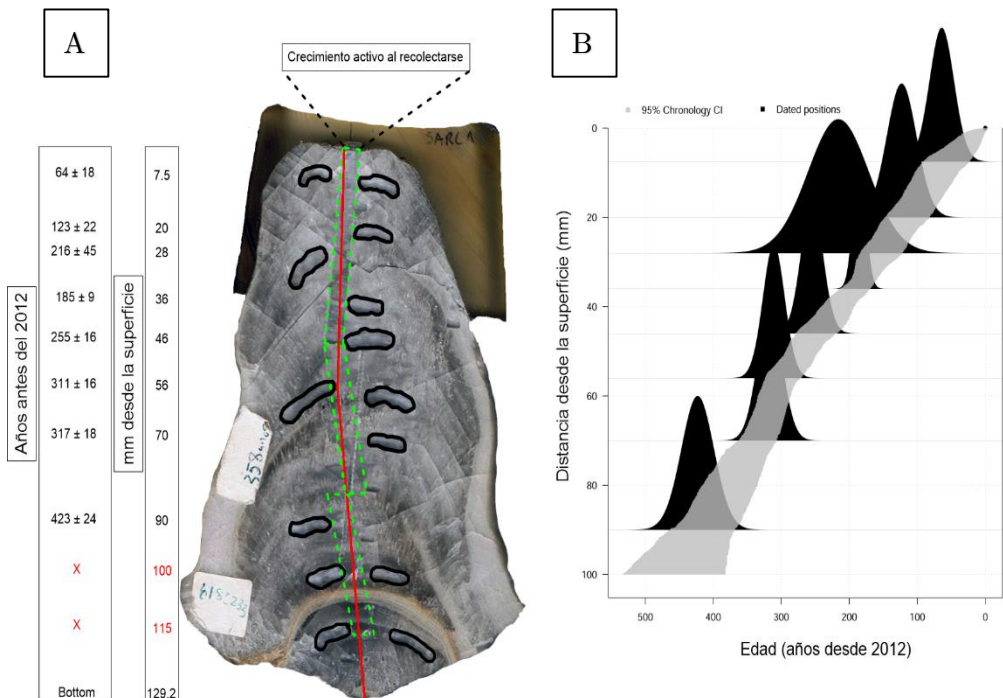
A continuación, se irán detallando los diferentes alcanzados conforme se iban obteniendo los datos de las diferentes metodologías aplicadas en este estudio concreto. Además, se irá discutiendo dichos resultados por orden cronológico de obtención, partiendo de la cronología del espeleotema junto con sus características geomorfológicas básicas, y finalizando con la reconstrucción y evolución de los eventos extremos de precipitación ocurridos en el entorno de la cueva en los últimos 500 años.

### 4.4.1. La estalagmita Sarla y su cronología.

Sarla es una estalagmita de 129.2 mm con una estructura cilíndrica cuyo diámetro inferior (92 mm) es mayor que el superior (64 mm), lo que le proporciona una apariencia ligeramente cónica. Salvo en su parte más antigua, en concreto entre los 95 mm y los 105mm, no se aprecia una laminación bien definida. En este intervalo, se aprecia una estructura laminada muy marcada compuesta por una alternancia entre capas detríticas de arenas en su mayor parte, y capas de carbonato cálcico ligeramente más blanquecino que en el resto del espeleotema, con una estructura algo más porosa susceptible de estar asociada a una fase de crecimiento rápido (Fairchild & Baker, 2012). La presencia de esta laminación detrítica fue la causante de que la datación realizada en los 100 mm fuera desechada, y que la muestra que fue tomada en los 115 mm, no se analizara para la obtención de la datación pertinente. Esta laminación detrítica, parece estar asociada a algún evento de inundación de la cueva que llegó a sumergir la zona de crecimiento del espeleotema. Fenómeno que no volvió a ocurrir posteriormente si tenemos en cuenta la estructura visual de la estalagmita. Además, se ha observado un cambio del eje de crecimiento en el espeleotema muy paulatino entorno a los 60 mm sin la identificación de ningún tipo de hiato ni en la estructura visible de Sarla, ni en la cronología asociada. La estalagmita también presenta alguna pequeña fractura transversal al eje de crecimiento que en algunos casos llega a afectar incluso a la parte central del mismo. Estas fracturas en general no presentan ningún tipo de estructura que sugiera fenómenos de re-cristalización, y en su mayor parte parecen ser debidas a los esfuerzos ejercidos en su momento sobre el espeleotema, para la realización de los diferentes cortes que conformaron la estructura final requerida para su estudio (**Figura 4.1**).

La estalagmita se recolectó del sector 5 de la cueva (**Figura 2.17 Sección 2.5.1**) en una zona elevada sobre la galería principal, justo antes de la zona de “cuello de

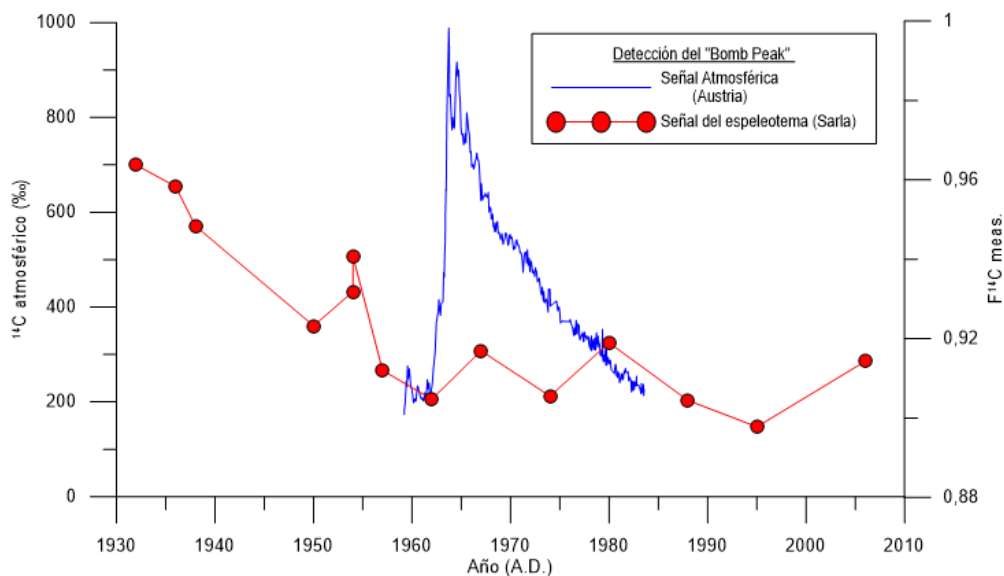
botella”. Es una zona difícilmente inundable por su localización en la cueva y por su elevación sobre el nivel de la galería principal. La estalactita que proporcionaba el goteo generador del crecimiento de Sarla, se dispone linealmente con otras estalactitas a lo largo de lo que parece una fisura que es la que parece proporcionar el goteo de todas ellas. Se trata de una estalactita cónica, pero con una cierta laminación lateral que le da un aspecto de estalactita tipo banderola. Este desarrollo lateral que presenta la estalactita podría ser la causa de ese cambio paulatino en el eje de crecimiento de Sarla a lo largo del periodo de estudio. La estalagmita se encontraba activa en el momento de la recolección, aspecto confirmado en las diversas salidas de campo posteriores, con la observación de crecimiento de carbonato cálcico en la zona de la recolección del espeleotema.



**Figura 4.1.** Cronología de la estalagmita Sarla construida con 8 dataciones realizadas por el método U/Th. A) Detalle con la posición y el valor de cada una de las dataciones realizadas, en los recuadros laterales. Junto a ellos, detalle de la estalagmita Sarla con una imagen de alta resolución del espeleotema, en el que se detalla con una línea roja la localización de las pasadas realizadas para el análisis mediante la técnica LA-ICP-MS, con recuadros verdes discontinuos la zona muestreada mediante el método de “trinchera”, y en negro la zona de muestreo para las diferentes dataciones realizadas. B) Cronología obtenid mediante la aplicación del modelo Bchron sobre las dataciones del espeleotema.

## Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.

Para la elaboración de la cronología, se han realizado 8 dataciones por el método de U/Th que cubren los últimos 424 años (**Tabla 2**), junto con otras tres dataciones de  $^{14}\text{C}$  para confirmar que no existiera ningún tipo de alteración que pudiera generar resultados erróneos en las muestras de U/Th obtenidas. Estas tres dataciones de  $^{14}\text{C}$  no fueron incluidas a la hora de la realización del modelo de edad, para reducir el posible error que pudiera producirse en el modelo como consecuencia del “carbono muerto” presente en la estalagmita. Al tratarse de un espeleotema activo en el presente sin presencia de hiatos (parones en el crecimiento de la estalagmita), y que únicamente creció durante los últimos 500 años, se decidió intentar la detección de la señal del “*Bomb Peak*” (*Sección 1.5.1*) mediante la elaboración de otras 14 nuevas dataciones de  $^{14}\text{C}$  en los primeros 12 mm del espeleotema (**Tabla 3**). Para ello se representó la fracción moderna de  $^{14}\text{C}$  del espeleotema ( $F^{14}\text{C}$ ) y la concentración de  $^{14}\text{C}$  atmosférico medido en el interior de Europa (Austria) desde los años 50, en función de la edad obtenida del modelo de edad construido con las dataciones de U/Th de cada punto muestreado y de la fecha de la medición atmosférica respectivamente. (**Figura 4.2**).



**Figura 4.2.** Registro de la detección del “*Bomb Peak*” en la estalagmita Sarla. En línea azul se representan las mediciones de la concentración de  $^{14}\text{C}$  en la atmósfera en ‰, y en línea roja con puntos, los 14 valores de la fracción moderna de  $^{14}\text{C}$  ( $F^{14}\text{C}$ , (Reimer et al., 2004)).

Los resultados obtenidos no son concluyentes en su detección. El comportamiento del  $F^{14}\text{C}$  de Sarla muestra un claro descenso de la fracción moderna desde los años 30 hasta el presente, y no parece encontrarse ningún patrón claro susceptible de ser interpretado como una señal del “*Bomb Peak*” en el espeleotema. A

Sample	$^{238}\text{U}$ ppb	$^{232}\text{Th}$ ppt	$d^{234}\text{U}$ Measured <sup>a</sup>	$[\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{238}\text{U}]$ Activity <sup>b</sup>	$[\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{232}\text{Th}]$ ppm <sup>c</sup>	Age Uncorrected (yr)	Age Corrected <sup>b,d,e</sup> (yr)	$d^{234}\text{U}_{\text{final}}$ Corrected <sup>e</sup>
SARLA-7.5	316 ± 1	306 ± 6	214.4 ± 2.4	0.00097 ± 0.00009	16.4 ± 1.5	87 ± 8	1952 ± 18	214.4 ± 2.4
SARLA-20	243.3 ± 0.3	106 ± 2	228.9 ± 1.5	0.0014 ± 0.0002	57 ± 9	133 ± 21	1893 ± 22	229 ± 2
SARLA-28	216.4 ± 0.3	533 ± 11	227.4 ± 1.8	0.0030 ± 0.0002	21 ± 1	275 ± 18	1800 ± 45	228 ± 2
SARLA-36	329.8 ± 0.3	152 ± 3	231.8 ± 1.6	0.0022 ± 0.0001	79 ± 3	196 ± 5	1831 ± 9	232 ± 2
SARLA-46	244.0 ± 0.4	120 ± 2	228.7 ± 1.8	0.0029 ± 0.0002	100 ± 5	266 ± 13	1761 ± 16	228 ± 2
SARLA-56	230.7 ± 0.3	121 ± 2	228.8 ± 1.8	0.0036 ± 0.0002	114 ± 5	323 ± 13	1705 ± 16	229 ± 2
SARLA-70	331.7 ± 0.4	105 ± 2	230.4 ± 1.6	0.0036 ± 0.0002	190 ± 11	324 ± 17	1699 ± 18	231 ± 2
SARLA-90	267.8 ± 0.3	243 ± 5	230.2 ± 1.7	0.0049 ± 0.0002	91 ± 4	444 ± 19	1592 ± 24	230 ± 2

**Tabla 2.** Resultados de los análisis realizados por el método de U/Th mediante la técnica analítica de ICP-MS-MC en Minneapolis (EETU) de las 8 muestras de la estalagmita Sarta. Los errores analíticos son  $2\sigma$  su valor promediado. Las edades corregidas de  $^{230}\text{Th}$  asumen un ratio  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  de  $4.4 \pm 2.2 \times 10^6$ . Estos son los valores para un material en equilibrio secular, con un ratio  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  de 3.8. Los errores se asuman arbitrariamente del 50%. La constante de decaimiento del  $^{238}\text{U}$  es:  $\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{10}$  and  $\lambda_{234} = 2.82206 \times 10^6$ , mientras que la del  $^{230}\text{Th}$  es:  $\lambda_{230} = 9.1705 \times 10^6$ . <sup>a</sup>  $\delta^{234}\text{U} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{activo}} - 1) \times 1000$ . <sup>b</sup>  $[^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}]_{\text{activo}} = 1 - e^{-\lambda_{230} * T} + (\delta^{234}\text{U}_{\text{Uncorrected}} / 1000) * (\lambda_{230} / (\lambda_{230} - \lambda_{234})) (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) * T})$ , donde T es la edad. <sup>c</sup> El grado de contaminación detrítica del  $^{230}\text{Th}$  está indicado mediante el ratio atómico  $[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]$  en lugar del ratio de actividad. <sup>d</sup> Las correcciones de edad fueron calculadas usando el valor promedio del ratio atómico  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  de  $4.4 \pm 2.2 \times 10^6$

**Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.**

pesar de ello, sí que parece detectarse en la tendencia descendente global del  $F^{14}C$  un pequeño repunte de los valores entorno al año 1955 que, teniendo en cuenta la incertidumbre del modelo de edad construido por el método de U/Th en ese sector ( $\pm 18$  años), podría tratarse de una leve señal del evento en cuestión. En el caso de que así fuera, confirmaría que los resultados obtenidos de la cronología realizada con el modelo Bchron son correctos. No obstante, con los datos aportados por las muestras analizadas, y dado que el incremento observado es de tan solo dos puntos, con una variabilidad inferior al 15%, se ha considerado como no detectado en el espeleotema. En esta interpretación alcanzada, también se tiene en cuenta las características de Cueva Fría (*Sección 2.5.1*). Dado que se trata de una cueva bastante profunda que llega incluso a tener un espesor de más de 200m entre la cavidad y la superficie, es razonable suponer que la señal atmosférica directa que puede quedar registrada en el espeleotema como consecuencia del desbalance de  $^{14}C$  atmosférico producido por los ensayos nucleares de mediados de los años 50, no quede reflejada por el largo trayecto de las aguas que alimentan el goteo de la estalactita a lo largo del *karst*, que pueden homogeneizar y suavizar la señal notablemente.

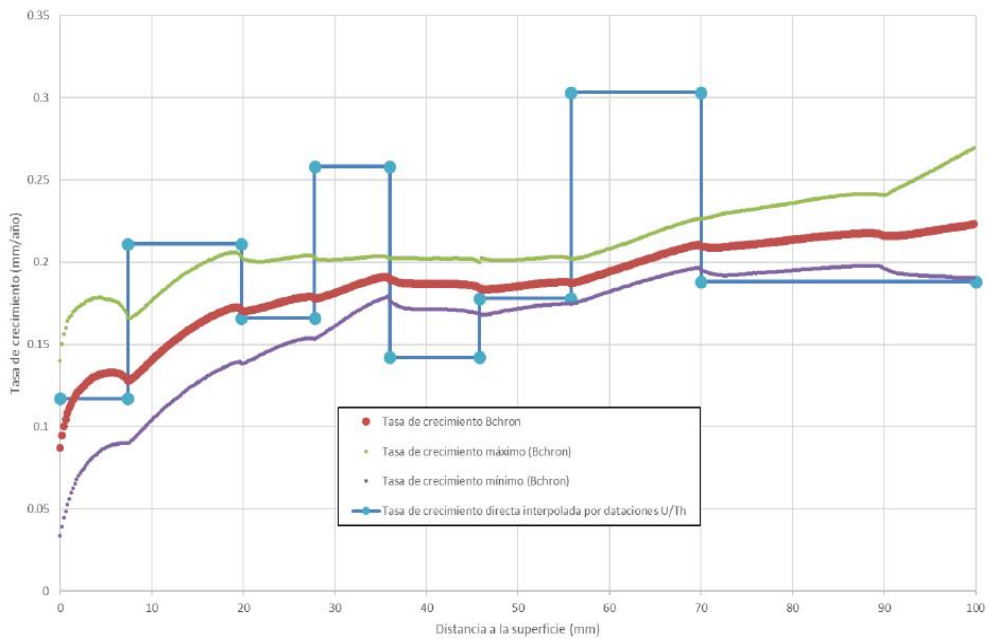
Sample ID	U/Th age años AD	Age error años	$F^{14}C$ meas.	$F^{14}C$ meas. error Abs.	$\delta^{13}C$ ‰
SARLA-0.6	2006.7	6	0.9143	0.0074	-6.27
SARLA-2.1	1995.2	8	0.8978	0.0073	-4.79
SARLA-3.0	1988.3	10	0.9044	0.0072	-8.06
SARLA-4.2	1980.6	11	0.9190	0.0074	-4.68
SARLA-5.1	1974.2	12	0.9055	0.0072	-4.96
SARLA-6.0	1967.6	13	0.9169	0.0074	-8.03
SARLA-6.6	1962.8	14	0.9047	0.0075	-8.44
SARLA-7.2	1957.5	14	0.9120	0.0073	-8.11
SARLA-7.5	1954.5	14	0.9408	0.0073	-8.79
SARLA-8.1	1950.0	15	0.9232	0.0057	-7.64
SARLA-9.3	1944.1	15	0.9318	0.0058	-8.64
SARLA-10.5	1938.7	15	0.9484	0.0058	-8.13
SARLA-11.1	1936.1	15	0.9583	0.0057	-8.72
SARLA-12.0	1932.3	15	0.9637	0.0057	-9.01

**Tabla 3.** Resultados de las 14 muestras analizadas en los primeros 12 mm de la estalagmita Sarla para la obtención de la fracción moderna de  $^{14}C$  (Reimer et al., 2004), que nos permite detectar si existe o no una señal del “Bomb Peak” en el espeleotema.

Analizando detalladamente las dataciones realizadas (**Tabla 2**), se puede apreciar como en la datación correspondiente a los 28 mm existe lo que se conoce con el nombre de “*reversal*”. Es decir, una datación que a pesar de encontrarse en un punto más profundo de la estalagmita que su predecesor y por tanto más antiguo, la edad



Tasa de crecimiento del espeleotema Sarla



**Figura 4.3.** Tasa de crecimiento de la estalagmita Sarla en base a la cronología elaborada con el modelo Bchron, comparada con la tasa de crecimiento construida directamente con las dataciones obtenidas por el método U/Th, tomando siempre la datación anterior como punto fijo de referencia en el cálculo. La curvatura observada en los valores de la tasa de crecimiento de la parte más joven del espeleotema obtenidos con el modelo Bchron, se producen como consecuencia del efecto de borde del modelo al tener en cuenta la superficie como una datación absoluta sin error (Año 2012 en el que se recolectó el espeleotema, momento en el que se encontraba en crecimiento activo).

que ha proporcionado el análisis es más joven. La causa probable de esta datación más joven de lo esperado, probablemente esté relacionada con el nivel de detríticos que muestra el espeleotema en ese sector, con valores de  $^{232}\text{Th}$  de más de 500 ppt. Esta presencia de detríticos ha podido añadir  $^{232}\text{Th}$  y  $^{230}\text{Th}$  que no tiene que ver con la desintegración del  $^{238}\text{U}$  (*Sección 1.5.1*). Esto hace que su edad tenga una incertidumbre alta de 45 años y sea errónea. A pesar de ello, la curva de distribución gaussiana que representa la datación (**Figura 4.1 B**), encaja dentro de la evolución posible del modelo de edad.

Como resultado del modelo de edad, se obtiene una tasa de crecimiento medio en la estalagmita de 174  $\mu\text{m}$  al año (**Figura 4.3**). Tras una primera fase de crecimiento algo más lenta, con valores de entorno a los 100  $\mu\text{m}$  – 150  $\mu\text{m}$  al año, la tasa de crecimiento va convergiendo a valores entorno a los 200  $\mu\text{m}$  al año, siendo la fase final la más rápida con unos 220  $\mu\text{m}$  al año. Si se compara con la tasa de crecimiento calculada directamente sobre los valores de las dataciones de U/Th, vemos como en general la cronología se ajusta a los límites del modelo, salvo en dos zonas específicas. La primera de todas ellas se corresponde con la zona en la que se ha obtenido el “*reversal*” y por tanto la tasa de crecimiento resulta ser mucho más imprecisa de calcular, dando como resultado valores con un crecimiento superior al propuesto por el modelo Bchron. El segundo, sin embargo, está relacionado con una zona en la que parece haberse producido una fase de crecimiento bastante más rápida que, teniendo en cuenta los márgenes de incertidumbre de las dataciones, se acerca incluso a 1 mm al año. Desde un punto de vista matemático y teniendo en cuenta como base el modelo Bchron, no contamos con las suficientes dataciones como para considerarlo como un escenario probable y significativo desde un punto de vista matemático (**Figura 4.1 B**). Para poder llegar a tenerlo en consideración, sería recomendable realizar un mayor número de dataciones en ese sector que pudiera aportar más información sobre la que poder trabajar con el modelo. A pesar de ello, se tendrá en cuenta como escenario posible pero improbable, a la hora de analizar los diversos *proxies* que se van a ir tratando en este capítulo.

#### 4.4.2. Los detríticos y la variabilidad de los elementos traza.

Una vez que se tiene bien definida la cronología del espeleotema sobre la que se asentarán los resultados posteriores, el siguiente paso que se suele llevar a cabo en este tipo de investigaciones relacionadas con el estudio de *proxies* en espeleotemas, es el de intentar identificar cuáles son los procesos físico-químicos que controlan su

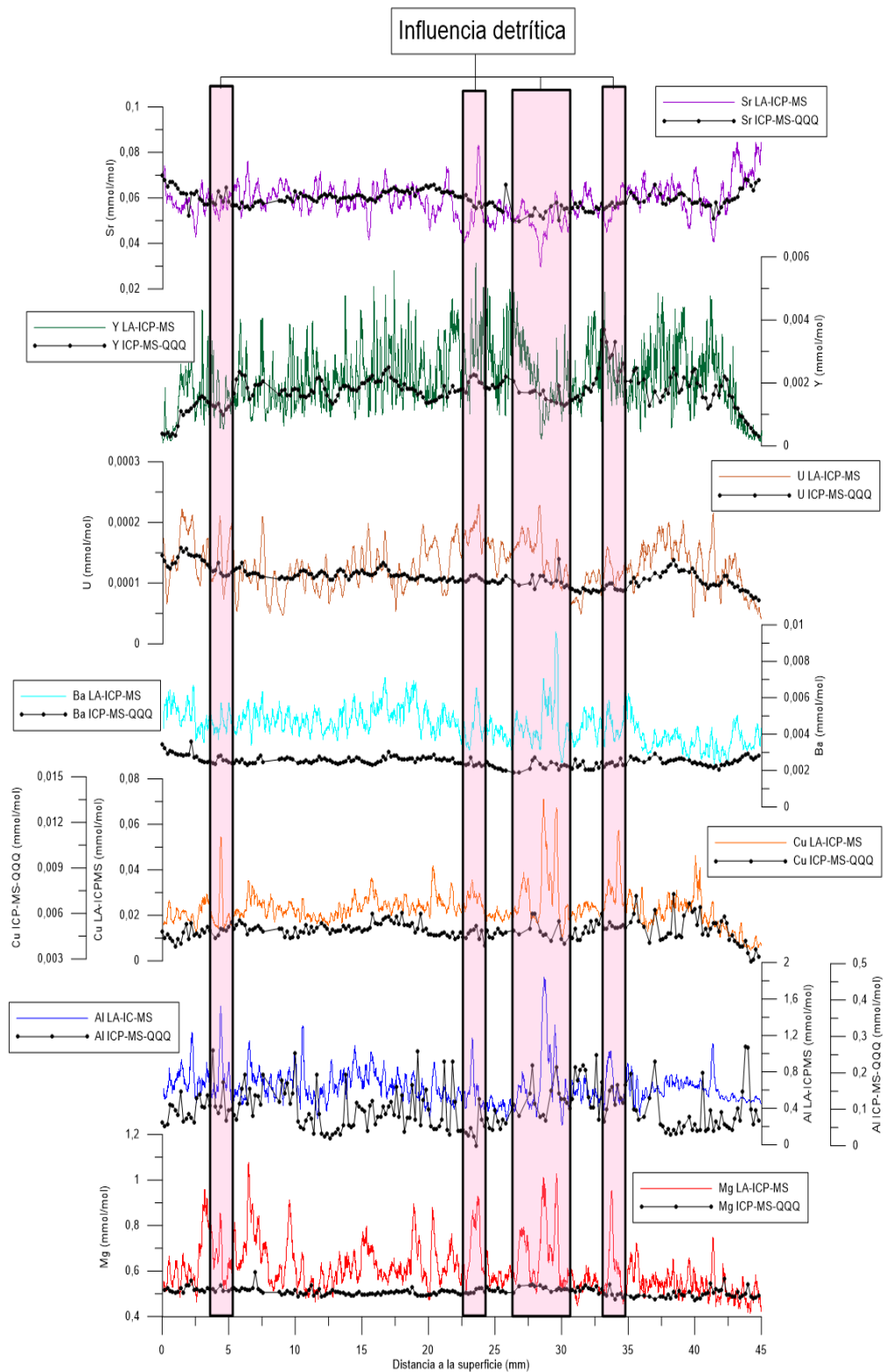


variabilidad. Este proceso de identificación resulta fundamental para posteriormente poder relacionarla con alguno de los parámetros climatológicos que caracterizan el entorno de estudio. Normalmente este tipo de caracterizaciones se suele realizar comparando los diferentes parámetros climáticos conocidos con la variabilidad observada en los datos analizados, y más teniendo en cuenta que en este caso, la estalagmita recoge en su registro el periodo instrumental. Pero en este caso, tras la realización de los análisis de las muestras para la obtención de la concentración de elementos traza a lo largo del espeleotema, se observó un patrón de comportamiento muy diferente dependiendo de la técnica analítica utilizada. Este patrón de comportamiento diferente, no solo afecta a la variabilidad observada, sino también a la concentración de alguno de los elementos traza (**Figura 4.4**).

Las mayores diferencias entre técnicas las encontramos en el  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{65}\text{Cu}$ , produciéndose incrementos de la concentración del 400% y el 300% respectivamente que hace que se tenga que utilizar dos ejes de ordenadas diferentes para poder comparar su variabilidad. Una variabilidad que como podemos apreciar en la **figura 4.4**, tampoco coincide. En el caso del  $^{25}\text{Mg}$  y del  $^{138}\text{Ba}$ , las diferencias en las concentraciones se reducen notablemente, sobre todo en el caso del magnesio donde incluso la variabilidad y la concentración coinciden entre los 40 mm y los 45 mm, momento en el que se aprecia una disminución de las concentraciones del  $^{65}\text{Cu}$  y del  $^{27}\text{Al}$ . En el resto de los elementos analizados en estos primeros 45 mm de la estalagmita ( $^{238}\text{U}$ , el  $^{89}\text{Y}$  y  $^{88}\text{Sr}$ ), se puede apreciar cómo tanto las concentraciones de los elementos en ambas técnicas como su variabilidad, coinciden en la mayor parte del registro. Solo en una serie de zonas resaltadas con cuadrados de color, la variabilidad sufre cierta variación entre ambas técnicas. Unas zonas, que como podemos apreciar en el resto de elementos, coincide con aquellos puntos en los que las diferencias entre ambas técnicas son mayores, alcanzando picos de concentración máxima el  $^{27}\text{Al}$ , el  $^{65}\text{Cu}$  y el  $^{25}\text{Mg}$ . Ante tal escenario, la cuestión que se planteó fue la de qué tipo de proceso podría ser capaz de generar este tipo de variabilidad de los elementos traza en una estalagmita.

En primer lugar, hay que tener en cuenta las diferencias metodológicas que existen en las dos técnicas analíticas utilizadas para la obtención de estos datos de concentración de elementos traza: LA-ICP-MS (*Sección 3.2.4*) y ICP-MS-QQQ (*Sección 3.2.3*). En la primera de ellas, se realiza un proceso de ablación mediante un láser para la captación de la muestra que posteriormente se analiza en un ICP-MS. Esta ablación genera un aerosol que es transportado en una atmósfera de helio al espectrómetro para la realización de la medición. En el caso de la segunda técnica, se

Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.



requiere la extracción manual de la muestra mediante una técnica de muestreo, y una vez extraída de la estalagmita, se tiene que tratar químicamente para disolverla y ser medida una vez disuelta. Teniendo en cuenta las diferencias existentes entre ambas técnicas, existen dos posibles fuentes generadoras de las diferencias observadas en la **figura 4.4**.

La primera de las fuentes es el tipo de muestro utilizado (**Figura 4.5**). Mientras que el muestreo por ablación se hace con un *spot* rectangular con unas dimensiones de 175  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$ , en el caso del muestreo para el análisis usando la técnica ICP-MS-QQQ se ha realizado por el método de “trinchera” (*Sección 3.2.1*), con unas dimensiones rectangular de 5000  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ . Esta diferencia de muestreo (**Figura 4.5**), puede ser la causante de la suavización de la señal observada en elementos los elementos en los que la variabilidad es similar ( $^{238}\text{U}$ , el  $^{89}\text{Y}$  y  $^{88}\text{Sr}$ ) como consecuencia de la homogeneización de la muestra obtenida. Sin embargo, esta diferencia no puede generar los cambios de concentración que se observan en los otros elementos ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  y  $^{138}\text{Ba}$ ), y que llegan a triplicar o cuadruplicar los valores en según qué elementos. Unos elementos traza que se asocian directamente con la composición típica de los detríticos, junto con otros como por ejemplo el  $^{29}\text{Si}$ , el  $^{55}\text{Mn}$ , el  $^{66}\text{Zn}$  o el  $^{208}\text{Pb}$  (Bar-Matthews et al., 1991; Fairchild & Baker, 2012; Fairchild & Treble, 2009; Schimpf et al., 2011).

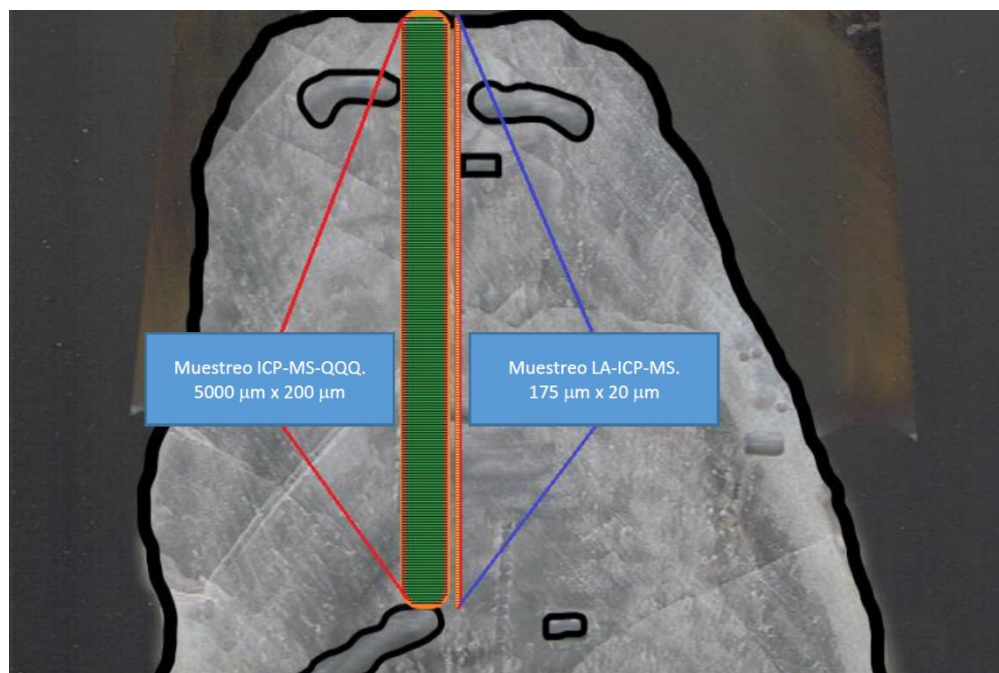
La segunda fuente es el tratamiento químico que sufre la muestra medida por ICP-MS-QQQ, y que no sufre la muestra al ser medida mediante LA-ICP-MS. Observando los resultados de la **figura 4.4**, se aprecia como la concentración de los elementos traza medidos es menor cuando se mide con la primera de las técnicas, en la que se produce una disolución previa de la muestra para la realización de la medida.

---

**Figura 4.4.** Descripción de la variabilidad de los elementos traza  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{89}\text{Y}$  y  $^{88}\text{Sr}$  en los primeros 45 mm del del espeleotema (1770 AD – 2012 AD) usando la técnica LA-ICP-MS (líneas de color) y la técnica ICP-MS-QQQ (puntos negros). Las diferencias en la concentración del  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{65}\text{Cu}$  han requerido de la utilización de dos ejes de ordenadas diferentes que permitieran comparar la variabilidad en dicho parámetro entre ambas técnicas. Solo en el caso del  $^{238}\text{U}$ , el  $^{89}\text{Y}$  y  $^{88}\text{Sr}$  la variabilidad es comparable. En el resto tanto concentración como variabilidad es diferente, en especial en las zonas señaladas con recuadros rosas, donde incluso en el caso del  $^{238}\text{U}$ , el  $^{89}\text{Y}$  y  $^{88}\text{Sr}$  se producen variaciones significativas entre ambos análisis. Las zonas resaltadas en recuadros rosas son aquellas en las que las concentraciones de aquellos elementos traza predominantes en los detríticos ( $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ) presentan diferencias mayores entre ambas técnicas analíticas.

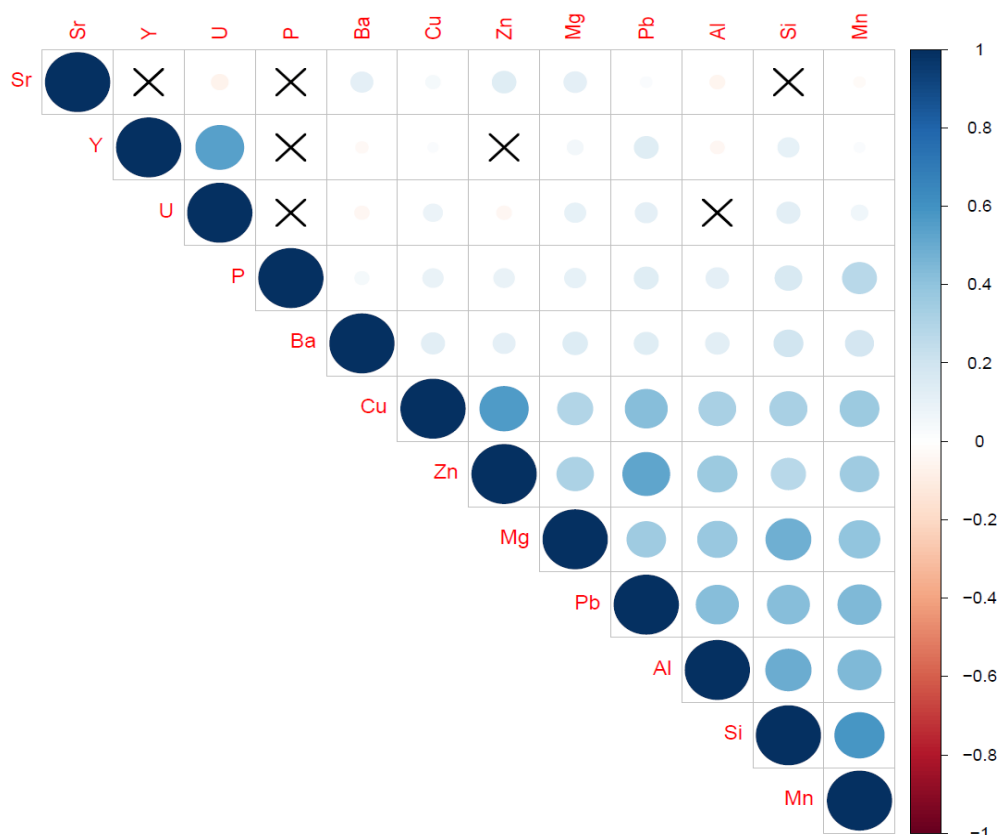
## Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.

Esta disolución se realiza con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 2% (Sección 3.2.3). Pero una de las características principales que caracterizan a los minerales contenidos en este tipo de deposiciones detríticas (cuarzo, arcillas...) es precisamente la insolubilidad. Esta alta insolubilidad hace que para poder disolver completamente este tipo de deposiciones detríticas, se requiere un tratamiento químico de las muestras que imposibilita su posterior medición en un espectrómetro de masas de tres cuadrupolos como el que se usa en esta técnica (Becker, 2007; Judge, 1971; Mitra & Rimstidt, 2009). Como se usa una solución ácida de baja concentración, la hipótesis que se baraja es que durante el proceso de disolución de la muestra de calcita que se obtiene en el espeleotema, no se disuelve la totalidad de la misma, y un amplio porcentaje queda sin disolver o puede volver a precipitar incluso una vez disuelto (porcentaje mayoritariamente detrítico). Al no quedar correctamente disuelta, no es medida por el espectrómetro, por lo que la concentración de elementos traza se ve disminuida sobre todo en aquellos elementos que están directamente relacionados con los detríticos.



**Figura 4.5.** Esquema con las diferentes metodologías de muestreo realizadas en los primeros 45 mm de Sarla, en donde se aproxima la diferencia de resolución entre ambas que es la que produce la homogeneización de la concentración de los elementos traza, y por consiguiente una suavización de la variabilidad observada en aquellos elementos menos influenciados por detríticos.

Dada la hipótesis que se ha barajado en relación a la variabilidad de los elementos traza observada, el siguiente paso es determinar si existe algún tipo de relación entre aquellos elementos susceptibles de ser componentes mayoritarios en los detríticos. Para caracterizarla, se utilizan herramientas matemáticas fundamentadas en análisis estadísticos (*Sección 3.3.1*), en los que resulta clave disponer del mayor número de datos posibles, facilitándose así que los resultados obtenidos sean significativos tanto desde un punto de vista matemático como fenomenológico. Es por ello que, tanto para la realización del análisis por componentes principales (PCA) como para el análisis de correlación, se han utilizado los datos medidos por la técnica LA-ICP-MS que proporciona los valores de concentración de 12 elementos traza diferentes ( $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  y  $^{238}\text{U}$ ) en 18330 puntos de la estalagmita.



**Figura 4.6.** Correlograma en el que se representan los coeficientes de correlación de Pearson existente entre los diferentes elementos traza analizados en la estalagmita Sarla. Tachados en negro, se encuentran aquellos valores del índice de correlación de Pearson, no significativos en el intervalo de confianza del 95%. Los valores numéricos aparecen en la *tabla 4*.

**Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.**

El análisis de correlación realizado a los datos mediante el índice de correlación de Pearson (*Sección 3.3.1*), ya arroja unos resultados que consolidan la hipótesis barajada sobre la influencia detrítica en la variabilidad de los elementos traza (**Figura 4.6**). Los valores más altos (**Tabla 4**), se producen entre aquellos elementos que suelen presentarse en los detríticos:  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{65}\text{Cu}$  y  $^{208}\text{Pb}$ . De entre todos ellos, la relación entre el  $^{29}\text{Si}$  y el  $^{55}\text{Mn}$ , el  $^{65}\text{Cu}$  y el  $^{66}\text{Zn}$  y el  $^{208}\text{Pb}$  y el  $^{66}\text{Zn}$  alcanza índices de correlación de Pearson superiores al 0.5, significativos dentro del intervalo de confianza del 95%. Además, el resto de elementos alcanza índices de correlación que se encuentran siempre en el intervalo entre 0.4 y 0.5. Por el contrario, aquellos que parecen estar menos relacionados con estos elementos detríticos, son precisamente aquellos en los que las diferencias de concentraciones y de variabilidad entre las diferentes técnicas de análisis químico realizadas eran menores (**Figura 4.4**):  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$  y  $^{238}\text{U}$ . Este resultado aporta solidez matemática a la hipótesis de que, salvo en el caso de los tres elementos comentados anteriormente, el resto parece estar directamente relacionado con los detríticos y, por tanto, con algún mecanismo físico-químico que produce un incremento de la deposición de este tipo de elementos en el crecimiento de la estalagmita.

Elementos Traza	Mg	Al	Si	P	Mn	Cu	Zn	Sr	Y	Ba	Pb	U
Mg	1											
Al	0.37	1										
Si	0.48	0.49	1									
P	0.10	0.12	0.17	1								
Mn	0.40	0.44	0.59	0.27	1							
Cu	0.29	0.32	0.33	0.10	0.36	1						
Zn	0.32	0.37	0.28	0.10	0.35	0.56	1					
Sr	0.12	-0.05	<i>0.02*</i>	<i>0.02*</i>	-0.03	0.05	0.13	1				
Y	0.06	-0.04	0.10	<i>0.01*</i>	0.03	0.02	<i>0.02*</i>	<i>0.02*</i>	1			
Ba	0.14	0.13	0.20	0.05	0.19	0.13	0.11	0.11	-0.03	1		
Pb	0.36	0.43	0.42	0.14	0.44	0.42	0.53	0.03	0.13	0.14	1	
U	0.10	<i>0.01*</i>	0.13	<i>0.01*</i>	0.06	0.08	-0.05	-0.06	0.55	-0.05	0.11	1

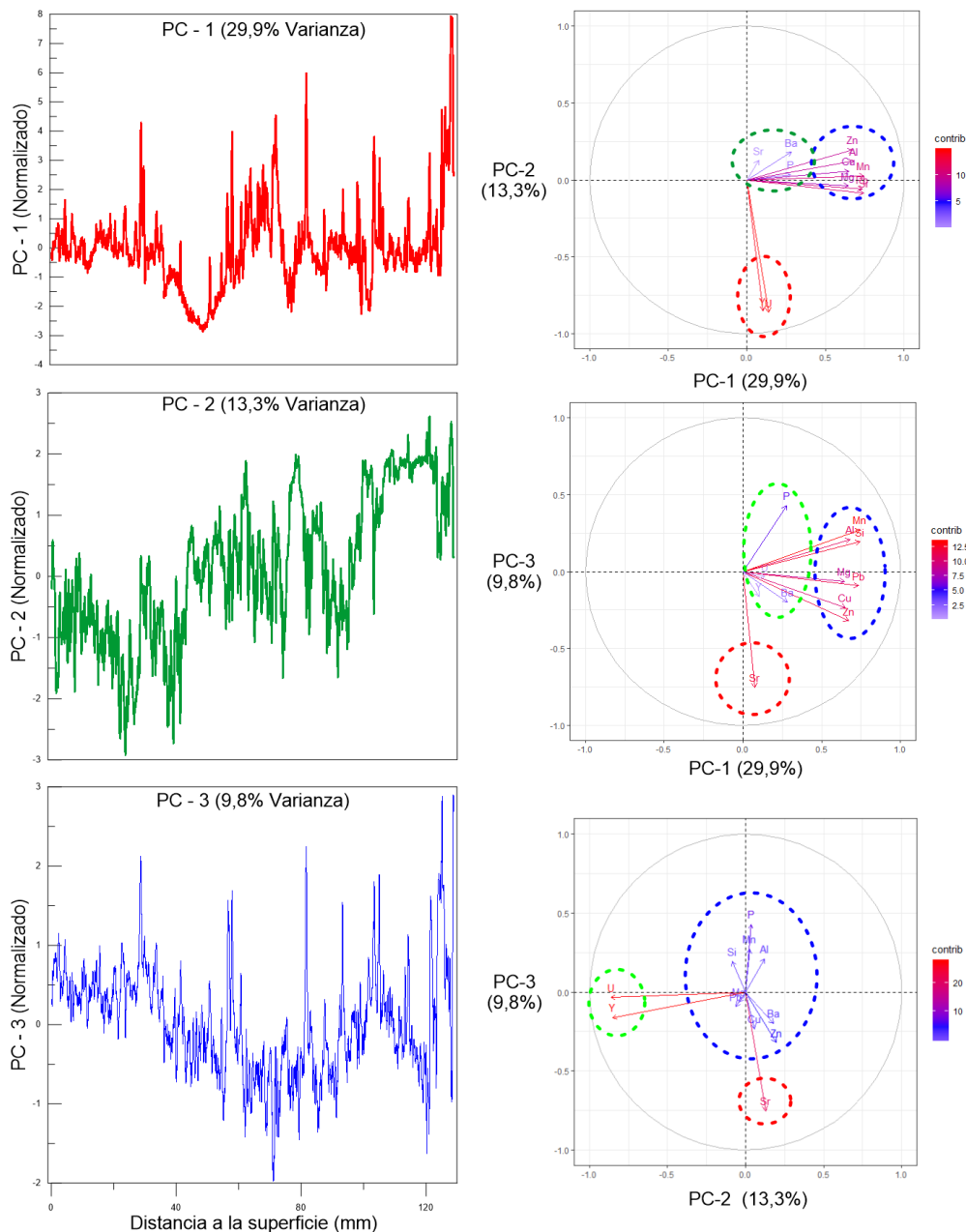
**Tabla 4.** Valores de los índices de correlación de Pearson entre los diferentes elementos traza analizados por la técnica de análisis LA-ICP-MS. En cursiva y señalados con \* se encuentran aquellos valores que no son significativos en el intervalo de confianza del 95%.

Como ya vimos en la *Sección 3.3.1* de este trabajo, los análisis por componentes principales son otra herramienta matemática que resulta muy útil a la hora de

identificar posibles patrones de variabilidad común en una serie de datos. Esos patrones vienen reflejados desde un punto de vista matemático en las diferentes componentes del análisis, que no es otra cosa que un nuevo eje de coordenadas formado por una base que define la varianza del conjunto de datos que se esté analizando. Estas bases (componentes principales), en el caso de los datos de LA-ICP-MS analizados en esta sección, aportan información sobre procesos que condicionan la variabilidad de determinados elementos traza. En el análisis por componentes principales (PCA) realizado para los datos de concentración de elementos traza en la totalidad de Sarla, las primeras tres componentes principales describen el 53% del total de la variabilidad observada (**Figura 4.7**). La primera de las componentes, que es la que describe un mayor porcentaje de la varianza de los datos, explica casi el 30% (**Figura 4.7 – sup. izq.**). La contribución a esta componente, viene condicionada en su mayor parte por:  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  y  $^{208}\text{Pb}$  (**Tabla 5**) (**Figura 4.7 – sup. dcha.**), elementos traza directamente relacionados con componentes detríticos (Bar-Matthews et al., 1991; Fairchild & Baker, 2012; Fairchild & Treble, 2009; Schimpf et al., 2011).

La segunda componente principal describe un 13,3% de la varianza observada en el conjunto de datos (**Figura 4.7 – cntr. izq.**), y fundamentalmente está condicionada por el  $^{89}\text{Y}$  y el  $^{238}\text{U}$  (**Tabla 5**) (**Figura 4.7 – cntr. dcha.**). Existen pocos estudios en la actualidad en los que se llegue a alguna conclusión respecto a factores que condicionan la deposición del  $^{238}\text{U}$  en los espeleotemas. Kaufman et al, (1999), en su estudio desarrollado en la Cueva de Soreq, parece establecer una relación positiva entre el  $^{238}\text{U}$  y el  $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{138}\text{Ba}$  asociado a fenómenos de precipitación previa de calcita (PCP), sin embargo Frumkin & Stein, (2004) en sus estudios desarrollados en el entorno de Judea, asocia la variabilidad asociada al  $^{238}\text{U}$  con cambios sustanciales en el régimen hidrológico de la zona. En general, el  $^{238}\text{U}$  se suele utilizar como marcador de variabilidad o de procesos, en conjunción con otros elementos traza de cuyos procesos que controlan su deposición en los espeleotemas están mucho mejor definidos (Fairchild & Baker, 2012; Fairchild & Treble, 2009). La variabilidad del  $^{89}\text{Y}$  por el contrario, sí que mantiene una relación directamente proporcional con la presencia de coloides en los espeleotemas (Fairchild & Baker, 2012; Fairchild & Treble, 2009), de manera que un incremento de las concentraciones de este elemento traza, supone un incremento de la presencia de coloides. En el caso de esta estalagmita, se aprecia una correlación importante (**Tabla 4**) entre ambos elementos, y la segunda componente esta fundamentalmente condicionado por ambos elementos (**Tabla 5**). Por tanto, la

Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.



**Figura 4.7.** Análisis por componentes principales (PCA) de los datos de la concentración de elementos traza (18330 datos) de la estalagmita Sarla. En el margen izquierdo de la figura aparecen representados los tres primeros componentes de la PCA con su varianza normalizada a lo largo de todo el espeleotema. En la parte derecha de la figura aparecen representados entre sí los mismos componentes, en función a la contribución que cada elemento traza tiene en cada uno de ellos, y agrupados en función de posibles procesos condicionantes de su variabilidad (círculos discontinuos coloreados).



mayor o menor abundancia de  $^{89}\text{Y}$  y  $^{238}\text{U}$  en el espeleotema parece estar relacionado con la mayor o menor presencia de coloides.

La tercera de las componentes principales, ya describe solo un porcentaje de varianza inferior al 10% (**Figura 4.7 – Inf. Izq.**), sin embargo, parece ser una componente que describe una fenomenología muy concreta, ya que solo un elemento traza destaca sobre los demás a la hora de contribuir en la varianza que describe: el  $^{88}\text{Sr}$  (**Tabla 5**) (**Figura 4.7 – Inf. Dcha.**). A diferencia de lo que ocurre con el  $^{238}\text{U}$ , el  $^{88}\text{Sr}$  sí que ha sido estudiado en profundidad desde principios de siglo como ya pudimos observar en la *Sección 1.5.2.1* de este trabajo, siendo en general un buen indicador de la mayor o menor presencia de precipitación previa de calcita (PCP) en la variabilidad geoquímica del espeleotema. Analizando los auto-valores que nos proporciona la PCA en su tercera componente (**Tabla 5**), junto con la variabilidad observada en los primeros 45 mm del espeleotema (**Figura 4.5**), parece que la relación existente entre los elementos traza detríticos y el  $^{88}\text{Sr}$  es casi nula. Además, salvo en algunos momentos puntuales, en las zonas en las que se produce un incremento de la concentración de los elementos traza detríticos, se produce también una disminución de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$ .

Elementos traza	Componentes Principales											
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	CP 11	CP 12
Al	<b>0.34</b>	0.16	0.25	0.02	0.19	0.18	0.26	0.04	0.19	0.76	0.09	0.08
Ba	0.15	0.12	-0.21	-0.40	0.56	-0.60	-0.27	0.09	0.12	0.05	0.00	0.03
Cu	<b>0.34</b>	0.06	-0.07	0.41	-0.11	-0.22	-0.27	-0.59	0.18	-0.07	0.07	-0.26
Mg	<b>0.34</b>	-0.05	-0.14	-0.17	0.08	0.43	0.01	0.15	0.63	-0.43	0.03	0.16
Mn	<b>0.38</b>	0.06	0.18	-0.23	-0.04	0.04	-0.02	-0.22	-0.52	-0.20	-0.11	0.58
P	0.14	0.05	0.19	-0.47	-0.72	-0.35	0.05	0.06	0.23	0.07	0.03	-0.09
Pb	<b>0.38</b>	-0.01	0.08	0.26	0.00	-0.16	0.16	0.58	-0.20	-0.18	-0.39	-0.35
Si	<b>0.39</b>	-0.03	0.14	-0.26	0.18	0.21	0.12	-0.25	-0.24	-0.11	0.16	-0.51
Sr	0.05	-0.01	<b>-0.69</b>	-0.07	-0.07	-0.10	0.65	-0.21	-0.06	0.05	-0.13	0.02
U	0.08	<b>-0.66</b>	0.14	0.03	0.05	-0.09	-0.04	-0.20	0.19	0.16	-0.59	0.14
Y	0.06	<b>-0.66</b>	0.07	0.06	0.06	-0.21	0.20	0.13	-0.07	-0.06	0.64	0.05
Zn	<b>0.35</b>	0.15	-0.16	0.45	-0.16	-0.17	-0.07	0.18	0.02	0.03	0.18	0.37

**Tabla 5.** Auto-valores de las 12 componentes principales que conforman el PCA de los datos de concentración de elementos traza medidos mediante LA-ICP-MS a lo largo de toda la estalagmita Sarla. Separados del resto, destacan los tres primeros componentes incluidos en la **figura 4.7**, junto con los principales auto-valores, (*negrita*) que contribuyen a la varianza de cada uno de ellos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, parece ser que un tercio de la variabilidad de los elementos traza de Sarla está condicionado por la mayor o menor presencia de detríticos en el crecimiento del carbonato cálcico del espeleotema. En general, una mayor presencia de elementos detríticos en las aguas de goteo que alimentan el crecimiento de las estalagmitas suele estar relacionado con periodos climáticos con una desviación positiva o muy positiva del régimen pluviométrico. Esto hace que se sature el sistema hidrológico que caracteriza la cueva, traducándose en la inundación parcial o total de la cavidad, y en el aumento de la tasa de goteo de la estalactita. Este aumento en la tasa de goteo, unido a la saturación hidrológica del *karst* situado en el entorno de la cueva, hace que se produzca un aumento de elementos detríticos en el sistema, que supone un incremento de la concentración en el agua de goteo que transmite la misma señal en el crecimiento del espeleotema (González-Lemos et al., 2015a; González-Lemos et al., 2015b).

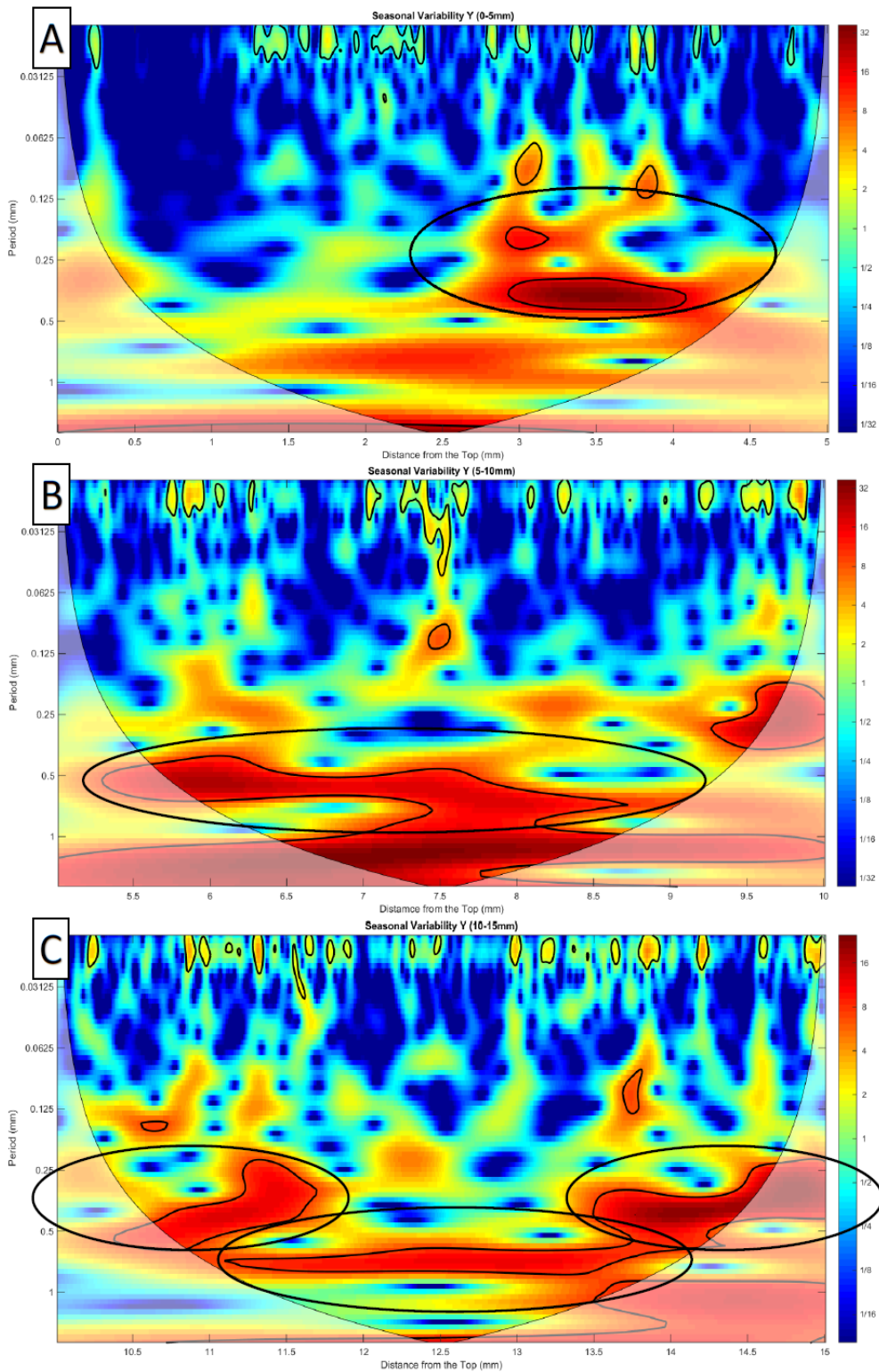
Otro proceso importante en la variabilidad de los elementos traza de Sarla parece ser la presencia de coloides, representada sobre todo por el  $^{89}\text{Y}$  y  $^{238}\text{U}$ . A pesar de que su presencia está también relacionada con el aumento de los flujos de carácter hidrológico en el *karst*, de tal manera que aumentando la tasa de goteo se produce un aumento de los elementos traza característicos de los coloides (Borsato et al., 2007; Fairchild et al., 2006; Fairchild & Treble, 2009; Lead & Wilkinson, 2006), en este caso parece que la respuesta del sistema es diferente, ya que no se aprecia ningún tipo de relación directa entre los principales elementos traza detríticos y los coloides. Como veremos más adelante en el desarrollo de este capítulo, parece ser que previo a las fases en las que se produce un incremento de las concentraciones de detríticos, se produce un incremento de las concentraciones de  $^{89}\text{Y}$  y  $^{238}\text{U}$ , para posteriormente ir decreciendo su concentración paulatinamente de una manera similar al incremento que se produce en los detríticos (**Figura 4.9**). La hipótesis que se baraja para explicar esta fenomenología es que, durante los periodos seco en los que la presencia de agua en el *epikarst* se ve reducida, la actividad orgánica en la superficie y en el subsuelo genera la formación de coloides que se van acumulando con el paso del tiempo. En el momento en el que se produce un cambio de tendencia en el régimen pluviométrico del sistema, con la primera descarga de precipitaciones que genera un incremento del agua contenida en el *epikarst*, y un aumento de las tasas de goteo y del agua contenido en la cueva, se produce un “arrastre” de los coloides acumulados. Este fenómeno de arrastre, se lleva consigo la mayor parte de coloides que hasta ese momento se habían acumulado en el periodo seco, y se depositan en el espeleotema. Tras ese aumento

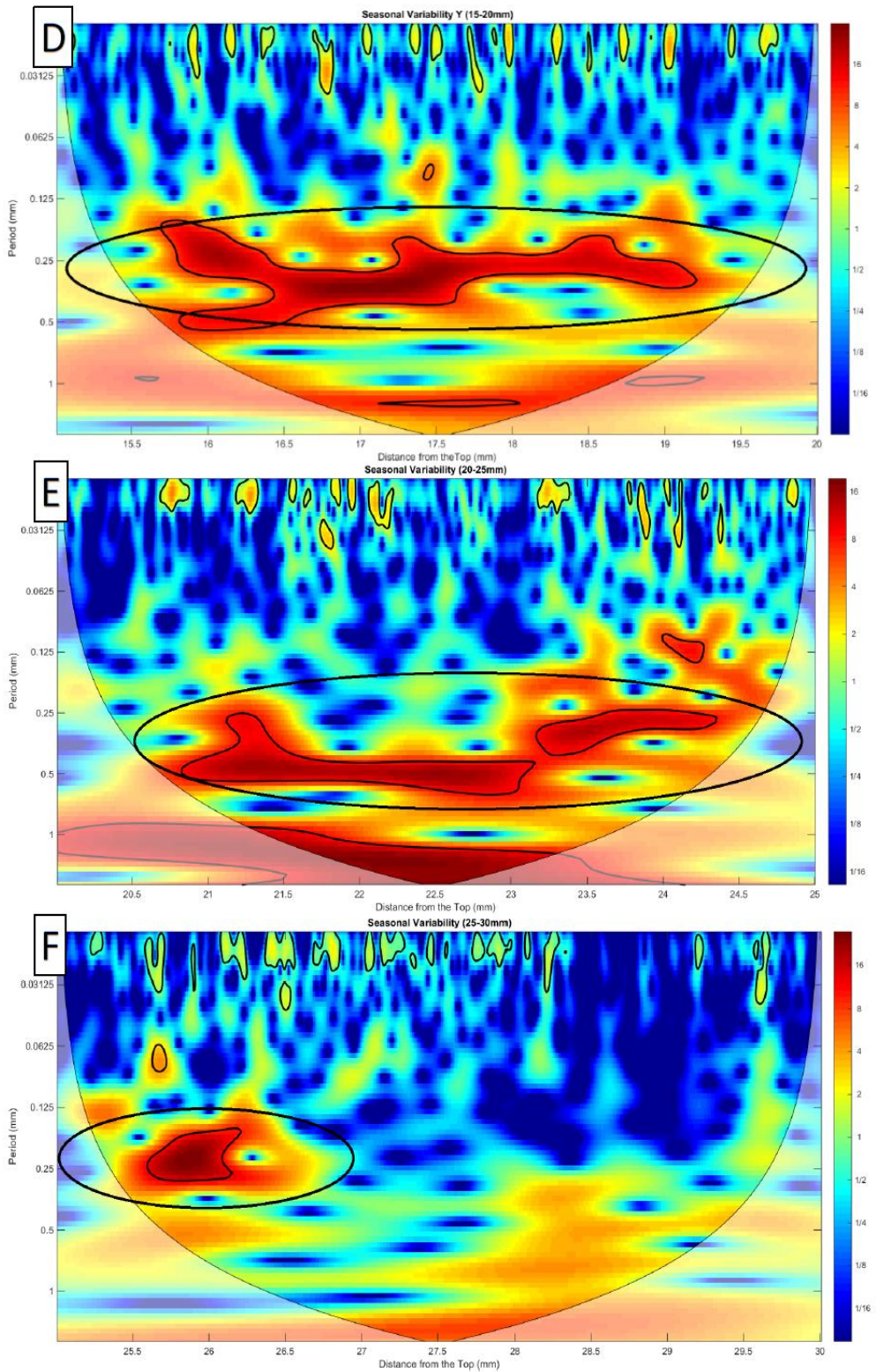
súbito de la concentración de los elementos asociados a los coloides, y si ese aumento de flujos en el *epikarst* se mantiene lo suficiente en el tiempo, la concentración de los mismos va decreciendo paulatinamente, y los coloides son sustituidos por los elementos detríticos, asociados a eventos pluviométricos en los que los flujos son más intensos, bien porque las precipitaciones fueron muy intensas en un corto espacio de tiempo, o bien porque la anomalía de precipitaciones en la zona se ha mantenido positiva o muy positiva durante un largo espacio temporal (ver *Sección 4.4.5*).

El tercer y último componente que representa una variabilidad susceptible de ser analizada (normalmente solo se suelen tener en cuenta aquellas componentes principales que se explican un 10% de varianza o superior) parece estar relacionado con la mayor o menor presencia de precipitación previa de calcita en el crecimiento del carbonato cálcico del espeleotema. Dado el auto-valor claramente negativo que se observa en el  $^{88}\text{Sr}$  (**Tabla 5**), y la clara disminución de la concentración que se observa cuando tenemos concentraciones máximas de los elementos detríticos, parece ser que en los periodos en los que las precipitaciones pueden ser anormalmente bajas, el tiempo de residencia del agua en el *epikarst* es mayor. Este mayor tiempo de residencia puede generar una disminución del PH respecto a los valores usuales, lo que hace que la captación de elementos traza característicos del *epikarst* sea mayor. Cuando esa agua llega a la cueva y se introduce en la estalactita que alimenta a Sarla, como nos encontramos en un periodo anormalmente árido, la tasa de goteo es notablemente inferior, por lo que el tiempo en el que la gota sufre el proceso de desgasificación es mucho mayor, y el incremento de precipitación previa de calcita es notorio. Dadas las características químicas del  $^{88}\text{Sr}$ , esta precipitación previa de calcita unido al hecho de que el tiempo de residencia del agua en el *epikarst* es superior, hace que en periodos en los que el régimen pluviométrico es árido o muy árido, se produzca un incremento de la concentración de este elemento traza, que coincide también con una disminución de la concentración de elementos detríticos (Fairchild & Baker, 2012; Fairchild et al., 2000; Fairchild & Treble, 2009; Jo et al., 2010; Johnson et al., 2006; McDonald et al., 2007; Stoll et al., 2012). Proceso que se invierte en periodos húmedos, donde la deposición de elementos detríticos domina sobre el resto de procesos geoquímicos.

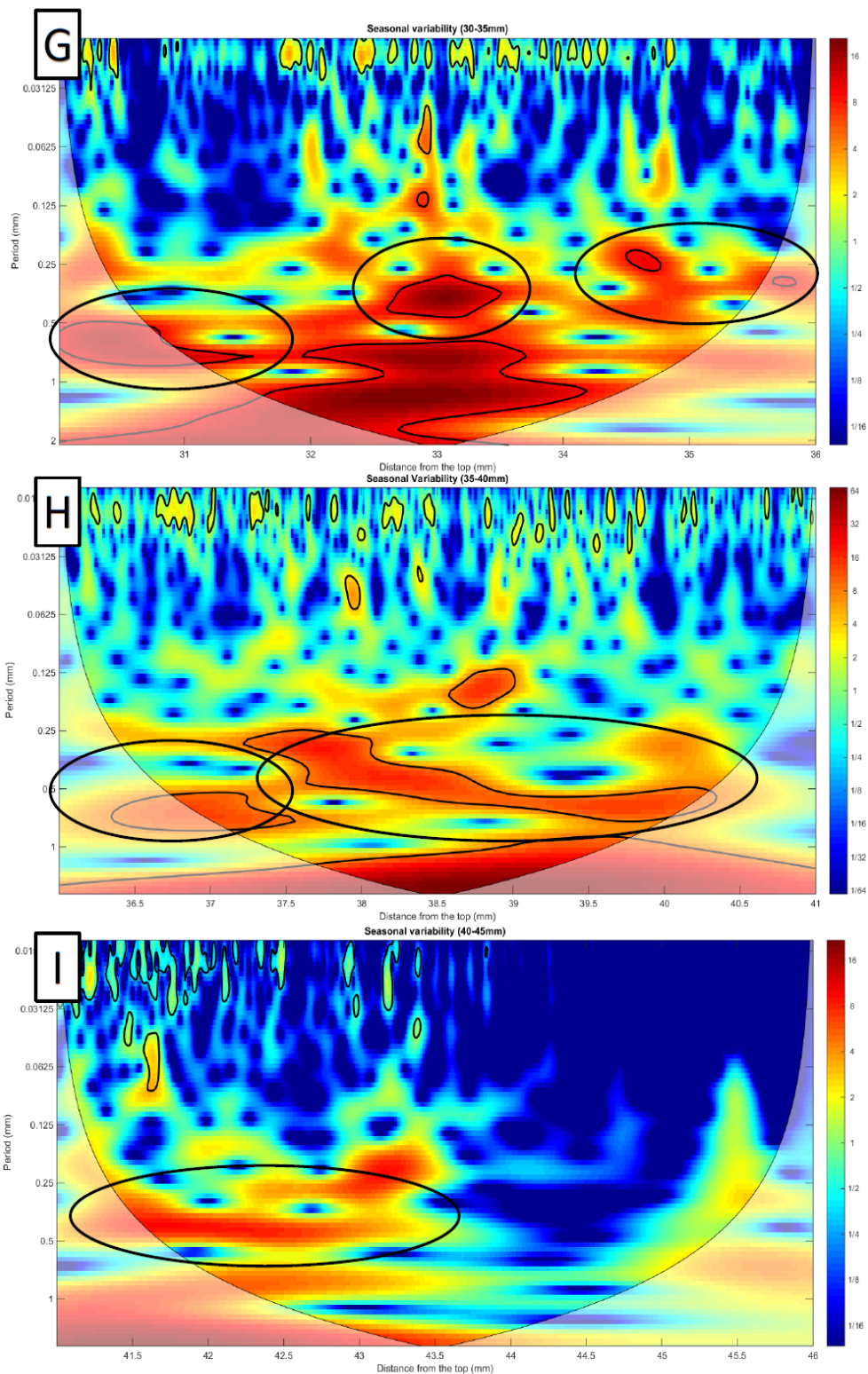
Tras las diferentes hipótesis barajadas, y teniendo en cuenta los diversos análisis realizados para intentar respaldarlas, parece ser que Sarla es una estalagmita cuya variabilidad geoquímica en lo que a elementos traza se refiere, está condicionada en su mayor parte por la mayor o menor presencia de detríticos, que podría estar relacionado

Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.





Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.



con la variabilidad del régimen pluviométrico de la zona. Indirectamente relacionado se encuentra la variabilidad del  $^{89}\text{Y}$  y el  $^{238}\text{U}$ , que depende de los coloides, y que también podría depender de los mismos procesos climáticos que controlan la deposición de elementos detríticos en el espeleotema, pero en una fase temporal diferente. Y finalmente y en menor medida, parece que existe cierta señal de precipitación previa de calcita en momentos en los que las condiciones climáticas de la cueva reducen la deposición de elementos detríticos (¿Condiciones áridas?), que viene determinada por los incrementos de concentración del  $^{88}\text{Sr}$ . Dependiendo de la información que queramos analizar, conviene la utilización de una técnica de análisis químico diferente. Para el análisis de cualquier tipo de proceso derivado de la variabilidad de la concentración de elementos detríticos o coloides, conviene la utilización de la técnica LA-ICP-MS, ya que la insolubilidad de los elementos detríticos puede provocar que solo mediante la ablación por láser se pueda obtener la totalidad de la composición existente en el carbonato cálcico analizado en cada muestra. Si lo que se quiere analizar son aquellos procesos que no tienen que ver con la deposición de detríticos, lo más recomendable parece ser el análisis de elementos traza mediante el método de ICP-MS-QQQ, ya que el tratamiento químico previo hace que la concentración de los elementos detríticos se ve notablemente reducida como consecuencia de su insolubilidad, mientras que el resto queda registrado de igual forma entre ambos análisis (Figura 4.4).

**Figura 4.8.** *Análisis espectral mediante transformadas wavelet continuas de los primeros 45 mm de la estalagmita, realizado para los datos de concentración de  $^{89}\text{Y}$  obtenidos por la técnica analítica LA-ICP-MS. En el eje de abscisas se encuentra representada la distancia a la superficie del espeleotema, mientras que en el eje de ordenadas se encuentra representado el periodo en mm. La escala de colores muestra la potencia wavelet de la señal periódica. A medida que esta aumenta, la periodicidad es más significativa. Si el sector está rodeado por una línea continua negra, la periodicidad identificada es significativa en el intervalo de confianza del 95%. Destacados con elipses negras, se encuentran aquellos sectores en los que se produce una periodicidad significativa multianual. A) Análisis de los primeros 5 mm en donde se observa una periodicidad de unos 0.4mm equivalente a unos dos años según el modelo de edad. B) Repetición del análisis para el sector entre los 5 mm y los 10 mm con periodicidad importante de unos 0.55 mm (~2-3 años). C) Repetición del análisis para el sector entre los 10 mm y los 15 mm. D) Repetición del análisis para el sector entre los 15 mm y los 20 mm. E) Repetición del análisis para el sector entre los 20 mm y los 25 mm. F) Repetición del análisis para el sector entre los 25 mm y los 30 mm. G) Repetición del análisis para el sector entre los 30 mm y los 35 mm. H) Repetición del análisis para el sector entre los 35 mm y los 40 mm. I) Repetición del análisis para el sector entre los 40 mm y los 45 mm.*

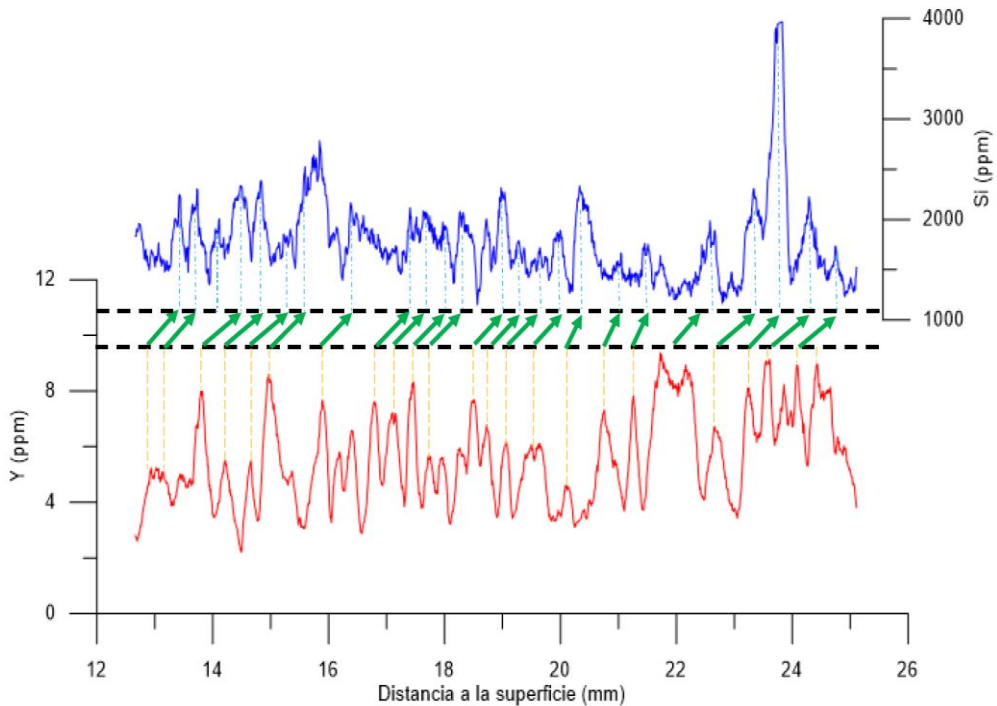
### 4.4.3. Caracterización de la periodicidad geoquímica en Sarla.

Dada la resolución espacial que nos proporciona la técnica analítica del LA-ICP-MS, con un punto cada 8  $\mu\text{m}$ , y teniendo en cuenta la cronología ya detallada en la *Sección 4.4.1*, que nos proporciona una tasa de crecimiento promedio del espeleotema de unos 174  $\mu\text{m}$  al año; se puede analizar la presencia de algún patrón periódico en la variabilidad observada, que pudiera estar relacionado con cualquiera de las fuentes de variabilidad climática periódica que existen en la superficie de la cueva. Para la comprobación de la existencia de este tipo de fenómenos periódicos, se utilizó la herramienta de análisis matemático desarrollada en la *Sección 3.3.2* de este trabajo: el análisis espectral mediante la transformada wavelet continua. Teniendo en cuenta las características de Cueva Fría (*Sección 2.5.1*), con especial atención en la ausencia de variabilidad estacional en la concentración de  $\text{CO}_2$ ; junto con el dominio de los elementos detríticos en la variabilidad geoquímica presente en el espeleotema, hacía difícil la presencia de cualquier tipo de señal periódica identificable. No obstante, se aplicó el análisis wavelet a cada una de las series de 18330 puntos correspondientes a cada elemento traza analizado por la técnica LA-ICP-MS. Tras el análisis exhaustivo de las 12 series diferentes, tan solo en uno de los elementos se detectó una señal periódica significativa: el  $^{89}\text{Y}$  (**Figura 4.8**).

A lo largo de todo el espeleotema se ha podido observar la existencia de una variabilidad multianual con periodicidades que van desde los 0.25 mm a los 0.5 mm (**Figura 4.8 C**) con zonas puntuales en las que incluso se baja a periodicidades susceptibles de ser interpretadas como anuales, ya que se acercan al valor promedio de crecimiento anual de 0.174 mm, proporcionado por la cronología (**Figura 4.8 - A,D,F**). Estos cambios en la periodicidad observada en el  $^{89}\text{Y}$  en un rango temporal que va desde el año a los 4-5 años, refuerzan la hipótesis barajada de los coloides como fuente principal de este elemento traza en el espeleotema. Desde un punto de vista climatológico, solo existe una variable susceptible de generar este tipo de patrones con una periodicidad tan cambiante y que esté encuadrado dentro de la variabilidad multianual, y ese patrón no es otro que las precipitaciones. Dado que el incremento en la concentración del  $^{89}\text{Y}$  precede ligeramente al incremento de los elementos detríticos (**Figura 4.9**), y que esto parece estar relacionado con las primeras descargas de flujo producidas tras periodos secos o muy secos, esta variabilidad observada en el ytrio podría estar relacionada con el régimen de precipitaciones del entorno en el que se



encuentra la cueva. Como ya vimos en la *Sección 2.2.2* de este trabajo, la estacionalidad de las precipitaciones en el entorno de la cavidad es apenas perceptible, ya que la región está caracterizada por no presentar estación seca. No obstante, aunque la climatología de la zona se caracteriza por presentar un régimen Cfb (*Sección 2.2.3*), ello no impide la sucesión de periodos con anomalías de precipitación positivas o negativas que pueden llegar a durar varios años (Vicente-Serrano & Cuadrat-Prats, 2007; Vicente-Serrano, 2006a, 2006b). Esto coincide con lo observado en el análisis espectral wavelet (**Figura 4.8**), salvo en algunas zonas en las que se pierde totalmente la periodicidad (**Figura 4.8 – I**). La existencia de estas zonas de crecimiento del espeleotema en las que no hay este tipo de variabilidad en el  $^{89}\text{Y}$ , sugiere la existencia de periodos de tiempo sin transiciones importantes en el régimen pluviométrico.



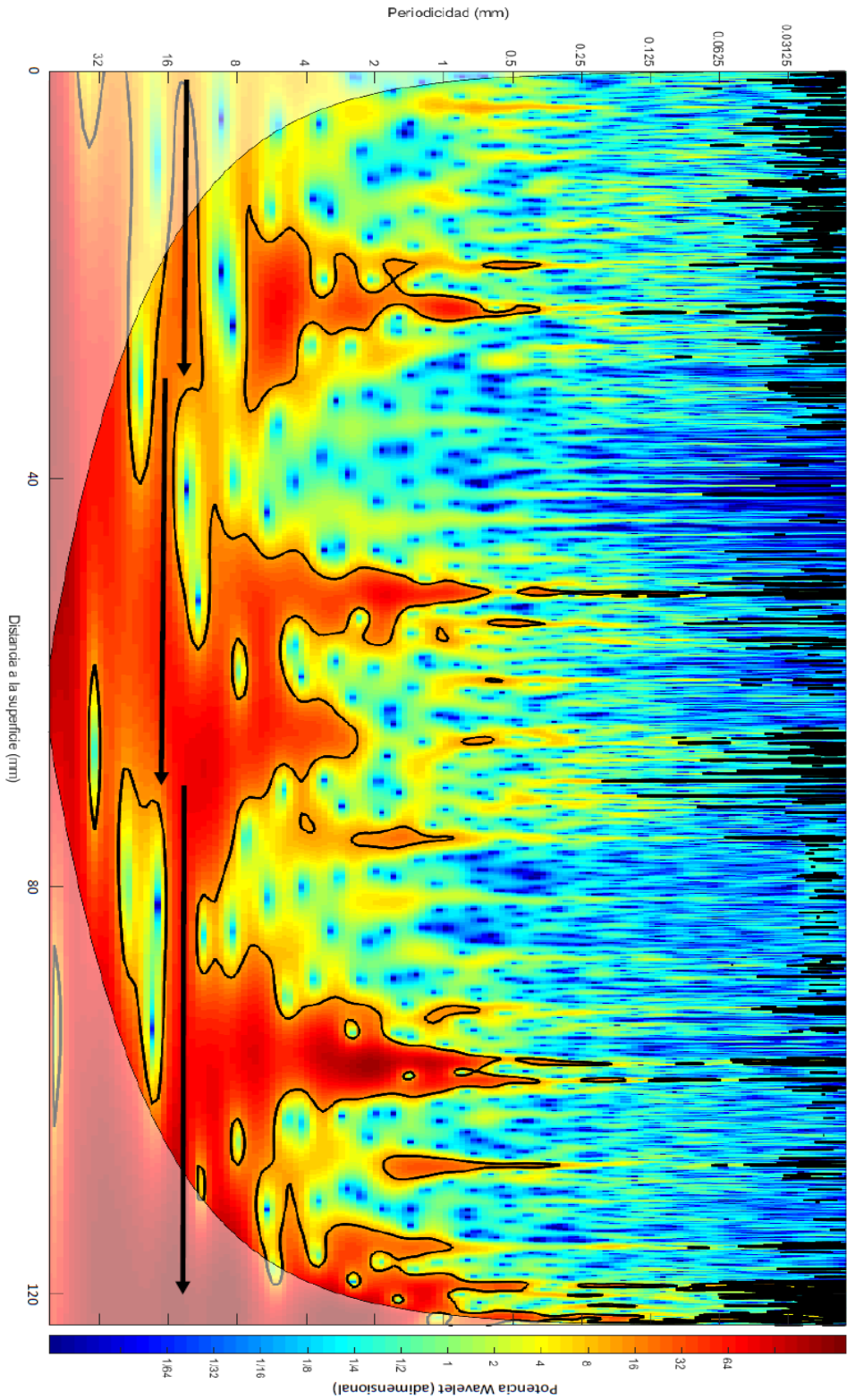
**Figura 4.9.** Sección de la estalagmita Sarla (12.6 mm – 25.2 mm) con los datos de concentración de  $^{20}\text{Si}$  (azul) e  $^{89}\text{Y}$  (rojo), en donde se aprecia: por un lado la ciclicidad multianual característica del  $^{89}\text{Y}$ . Por el otro los incrementos súbitos de la concentración del  $^{20}\text{Si}$  que se producen con posterioridad a los incrementos del elemento traza coloidal. El uso del  $^{20}\text{Si}$  como elemento comparativo es por ser uno de los principales ejemplos de elemento traza detrítico presente en la estalagmita. Con flechas verdes se han ido detallando una aproximación la correspondencia entre picos de ambos elementos. El desfase entre picos no es constante, siendo mayor cuanto mayor es la concentración del elemento detrítico.

En el resto de elementos no se ha podido identificar ninguna periodicidad estacional, multianual o decadal significativa que pudiera ser asociable a algún fenómeno climático concreto. Solo merece la pena reseñar la existencia de una periodicidad, que en ocasiones ha llegado a ser significativa, en elementos traza relacionados con detríticos, con una periodicidad variable entre los 12 mm y los 16 mm que, teniendo en cuenta la cronología del espeleotema, se asocian con periodicidades temporales de entorno a los 60-90 años, dependiendo del sector de la estalagmita en el que se encuentra. Teniendo en cuenta la localización de la Península Ibérica, solo existe una variabilidad climática que se encuentra en esa misma escala temporal y que afecta a toda la zona de estudio: la oscilación atlántica multidecadal (AMO, del inglés: *Atlantic Multidecadal Oscillation*). Aunque es un índice de variabilidad climática que todavía se encuentra en constante estudio, diversos trabajos han logrado identificar señales periódicas en diversos registros paleoclimáticos y reconstrucciones cuyo periodo oscila entre los 50 y los 80 años, y que podría estar asociado con variaciones pluviométricas en zonas como el Sahel, o Norte América (Chylek et al., 2012; Enfield et al., 2001; Knight et al., 2006; Knudsen et al., 2014; Zhang & Delworth, 2006). Es cierto que, en este caso, las periodicidades observadas están asociadas a elementos detríticos cuya deposición en el espeleotema parece estar asociado a eventos de inundación o periodos con una anomalía positiva de precipitaciones muy acusada, no obstante, la señal identificada no se puede considerar lo suficientemente significativa desde un punto de vista matemático como para que los resultados sean considerados como concluyentes (**Figura 4.10**).

---

**Figura 4.10.** *Análisis espectral wavelet mediante el uso de la transformada wavelet continua de la totalidad de los datos del <sup>29</sup>Si de la estalagmita Sarla, obtenidos mediante la técnica analítica LA-ICP-MS. En el eje de abscisas se encuentra representada la distancia a la superficie del espeleotema, mientras que en el eje de ordenadas se encuentra representado el periodo en milímetros. La escala de colores muestra la potencia wavelet de la señal periódica. A medida que esta aumenta, la periodicidad es más significativa. Si el sector está rodeado por una línea continua negra, la periodicidad identificada es significativa en el intervalo de confianza del 95%. Resaltado con flechas negras se encuentra la periodicidad multidecadal significativa que varía entre los 12 mm y los 16 mm, y que teniendo en cuenta la cronología del espeleotema supone una variabilidad temporal entre los 65 años y los 90 años dependiendo del sector analizado. Como se puede apreciar, esta periodicidad multidecadal no permanece constante a lo largo del tiempo, con una fase entre los 35 mm y los 65 mm en los que la periodicidad multidecadal es algo más grande (16 mm - ~90 años) respecto al comportamiento predominante (14 mm - ~70 años).*

Análisis Espectral Wavelet del Silicio (Saria)



#### 4.4.4. Control climático de la variabilidad geoquímica. Del periodo instrumental a los últimos 500 años.

Una vez que ya ha sido analizada la variabilidad geoquímica de alta resolución que se observa en el espeleotema, y se han planteado las hipótesis sobre los diferentes factores que pueden controlar dicha variabilidad, el siguiente paso consiste en verificar si dichas hipótesis son correctas o no. Normalmente este proceso de verificación suele ser bastante complejo en los registros paleoclimáticos compuestos por espeleotemas que han crecido en el pasado, ya que la única información con la que contrastar las hipótesis barajadas, viene de la mano de reconstrucciones basadas en otros registros paleoclimáticos de la misma zona, cuya exactitud puede no llegar a ser lo suficientemente alta como para alcanzar resultados concluyentes. En este caso, la estalagmita Sarla permanecía con un crecimiento activo cuando se recolectó en el año 2012, y tras analizar la cronología de la misma, verificando que no existe ningún hiato significativo dentro de los límites de la cronología, se pudo confirmar que la totalidad del periodo instrumental había sido registrado por los diferentes *proxies* contenidos en el espeleotema. De esta manera, se puede comparar directamente la variabilidad geoquímica del espeleotema, con los diferentes datos instrumentales medidos por las diferentes instalaciones meteorológicas situadas en la cercanía de la zona de estudio. Esta comparativa *proxies*-datos instrumentales, hace que los resultados obtenidos sean mucho más concluyentes que en el caso en el que la comparativa se realiza con reconstrucciones paleoclimáticas, donde la fuente de errores es mucho mayor.

Como consecuencia de la gran influencia de los detríticos presente en la variabilidad geoquímica de este espeleotema, el primer estudio comparativo se realiza intentando minimizar dicha influencia, y centrándose en aquellos *proxies* cuya variabilidad está menos condicionada por los mismos. Teniendo este aspecto en cuenta, se decidió analizar la variabilidad del  $^{88}\text{Sr}$  y del  $^{89}\text{Y}$ , utilizando la técnica analítica ICP-MS-QQQ, que como ya vimos en anteriores secciones (**Figura 4.4**), permite establecer un “filtro” analítico de la señal que proporciona la variabilidad detrítica. A pesar de que la resolución espacial se ve disminuida al tener en cuenta este tipo de análisis (200  $\mu\text{m}$  del ICP-MS-QQQ frente a 8  $\mu\text{m}$  del LA-ICP-MS), la homogeneización de los datos de concentración de elementos traza aportados por esta técnica, facilita la comparativa y posterior identificación de variables climatológicas influyentes en la evolución de estos *proxies* geoquímicos. Además de estos dos elementos traza mínimamente influenciados por los detríticos, por primera vez se han analizado los datos de

variabilidad isotópica del oxígeno y el carbono respectivamente ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ ) (**Figura 4.11**).

Dado que las series de temperatura y de precipitación existentes en el entorno de Cueva Fría no eran lo suficientemente largas como para caracterizar posibles influencias climáticas en el comportamiento de la geoquímica del espeleotema (Amieva solo cuenta con 55 años de registros de precipitación, y apenas 22 años en el caso de las temperaturas), para el análisis climático de la variabilidad observada se ha utilizado la serie de temperatura y de precipitación de Brunet et al. (2007) (**Figura 4.11 – A,B**), en la que se ha elaborado un registro instrumental de anomalías de precipitación y de temperatura que abarca desde el año 1850 hasta el años 2005, con las series más importantes de la zona cantábrica. Con los datos aportados por este registro, se ha podido calcular el parámetro de la evapotranspiración mediante el procedimiento de Thornthwaite, y a ese valor restarle la precipitación (**Figura 4.11 – C**). El cálculo fue realizado mensualmente, teniendo en cuenta tanto las temperaturas como las precipitaciones promedio de cada mes. Hay que tener en cuenta que esta metodología de cálculo tiene ciertas limitaciones sobretodo en momentos en los que las anomalías de precipitaciones son extremas, ya sea por exceso o por defecto (Allen et al., 1989; Pereira & Pruitt, 2004; van der Schrier et al., 2011). Teniendo en cuenta los datos de este registro, se han identificado en su serie dos periodos de sequía bien definidos (**Figura 4.11 – B,C**), con anomalías de precipitaciones marcadamente negativas durante 10 años o más. Dos periodos que, en el escenario termométrico, han sido muy diferentes uno de otro (**Figura 4.11 – C**). Mientras que en el periodo más reciente las temperaturas se han caracterizado por tener una anomalía claramente positiva en la que se puede apreciar todo el calentamiento de los últimos 25 años, en la primera de las sequías descritas por la serie en torno a 1880 las temperaturas fueron anormalmente negativas en prácticamente todo el periodo seco. Este aspecto facilita el poder determinar la posible influencia de las temperaturas en los *proxies* que estamos analizando.

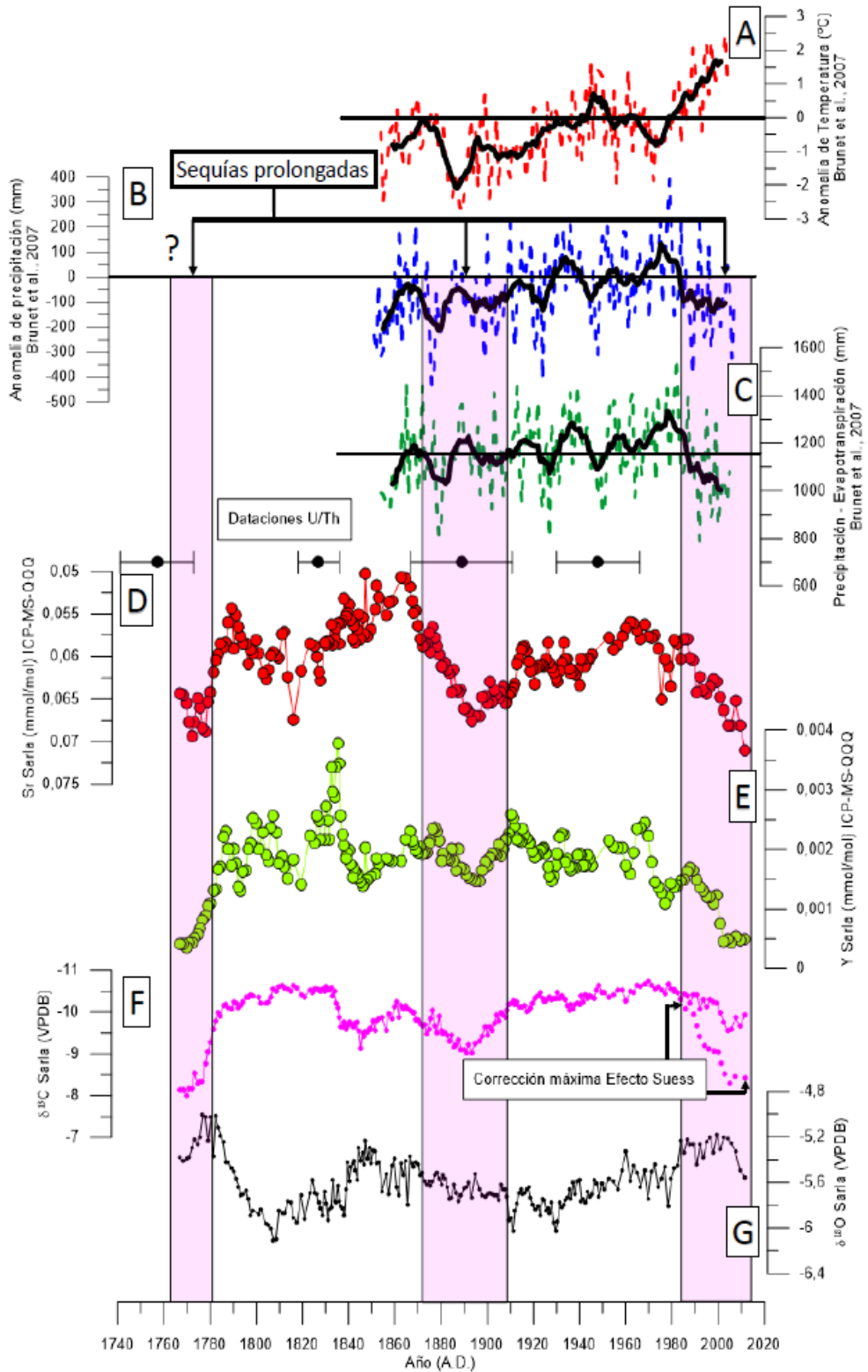
Conjuntamente con esta caracterización climática, se presentan los datos de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  de los últimos 250 años (primeros 45 mm de crecimiento del espeleotema) (**Figura 4.11 – D**), junto con los del  $^{89}\text{Y}$  (**Figura 4.11 – E**),  $\delta^{13}\text{C}$  (**Figura 4.11 – F**) y  $\delta^{18}\text{O}$  (**Figura 4.11 – G**). Para facilitar la interpretación de los datos, se ha incluido en el gráfico las dataciones realizadas por el método de U/Th contenidas en el intervalo de estudio, junto con la incertidumbre en años asociada. De esta manera resulta más fácil el poder asociar variabilidad geoquímica con variabilidad

climatológica en las diferentes series analizadas. Además, en la serie de  $\delta^{13}\text{C}$ , se ha incluido una representación de la máxima corrección posible que cabría esperar en la serie como consecuencia del efecto Suess (Tans et al., 1979). Esta corrección es meramente informativa y para hacerse una idea de lugar del posible rango de variabilidad que se podría observar en el espeleotema. No obstante, dados los resultados obtenidos en la detección del “Bomb Peak” (Figura 4.2), la opción más probable es que la corrección por este efecto sea prácticamente inapreciable en la serie, por lo que en el análisis se ha utilizado la opción sin corrección.

Comenzando por el  $^{88}\text{Sr}$ , en el periodo instrumental se observa como en aquellas fases en las que se producen anomalías de precipitación negativa durante un largo espacio temporal ( $\sim 10$  años), la concentración de este elemento traza tiende a aumentar

---

**Figura 4.11.** *Análisis de la variabilidad geoquímica de los elementos menos influenciados por los detríticos en el espeleotema Sarla durante los últimos 250 años. Mediante recuadros rosas se resaltan aquellos periodos en los que se han producido anomalías de precipitación negativas continuas durante más de 10 años, según los datos aportados por el registro instrumental de Brunet et al. (2007). El periodo más antiguo, resaltado con un interrogante, es un periodo que parece ser seco o muy seco teniendo en cuenta la interpretación de los proxies realizada en esta sección. A) Serie de la anomalía de temperatura de la zona cantábrica correspondiente al periodo instrumental (Brunet et al., 2007). Representado discontinuamente se encuentran los datos anuales y en negro se resalta el valor promedio en intervalos de 5 años. B) Serie de la anomalía de precipitación de la zona cantábrica correspondiente al periodo instrumental (Brunet et al., 2007). Representado discontinuamente se encuentran los datos anuales y en negro se resalta el valor promedio en intervalos de 5 años C) Serie de la precipitación menos la evapotranspiración usando los datos de la serie de precipitación y temperatura de Brunet et al. (2007). La evapotranspiración ha sido calculada por el método de Thornthwaite a escala mensual, usando los valores de temperatura media mensual de la serie y con una línea negra se resalta el valor promedio del periodo que es de 1154 mm. Mediante puntos con sus correspondientes barras de error se han representado las cuatro dataciones realizadas por el método de U/Th contenidas en el sector analizado en la figura. Representado discontinuamente se encuentran los datos anuales y en negro se resalta el valor promedio en intervalos de 5 años. D) Concentración de  $^{88}\text{Sr}$  en mmol/mol medidas mediante la técnica analítica ICP-MS-QQQ con una resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$ . E) Concentración de  $^{89}\text{Y}$  en mmol/mol medidas mediante la técnica analítica ICP-MS-QQQ con una resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$ . F) Variación del  $\delta^{13}\text{C}$  medida mediante la técnica analítica GB-IRMS con una resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$ . Mediante una línea de puntos discontinua se ha incluido la máxima corrección posible de los datos de variabilidad según el efecto Suess. G) Variación del  $\delta^{18}\text{O}$  medida mediante la técnica analítica GB-IRMS con una resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$ .*



apreciablemente, de tal manera que los valores máximos en este intervalo de tiempo se dan en momentos en los que la anomalía de precipitación es más negativa. Resulta curioso el hecho de que a pesar de que el  $^{88}\text{Sr}$  es uno de los elementos traza menos influenciados por la deposición de los detriticos, su variabilidad también esté condicionada por el régimen pluviométrico del entorno de estudio, causante de la mayor o menor presencia de precipitación previa de calcita. Analizando los valores de concentración extremos, parece ser que en aquellos periodos en los que la anomalía negativa de precipitaciones viene junto con un periodo cálido, el aumento de la concentración del estroncio es ligeramente superior que en el caso de que las anomalías térmicas sean negativas (**Figura 4.11 – D**). No obstante, estas diferencias no son lo suficientemente importantes como para poder establecer un patrón de comportamiento en relación con la temperatura. Lo que sí parece claro es que, en momentos de aridez, la concentración del estroncio se incrementa como consecuencia probablemente de un aumento del tiempo de residencia del agua que alimenta la estalactita en el subsuelo unido a una disminución de la tasa de goteo. Como Cueva fría es una cavidad cuya concentración de  $\text{CO}_2$  es constante a lo largo del año y con valores cercanos a la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera exterior a la cueva (*Sección 2.5.1*), esa disminución de la tasa de goteo genera un incremento de la desgasificación de la gota, que finalmente se traduce en un incremento de la precipitación previa de calcita (PCP) que es el proceso causante del incremento de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  observado en estos periodos (*Sección 1.5.2.1*). Este mismo proceso, se ve reducido notablemente en periodos húmedos, y queda patente en la serie analizada coincidiendo sus valores mínimos de concentración con periodos húmedos o muy húmedos.

El comportamiento del  $^{89}\text{Y}$ , al igual que se dedujo en las secciones anteriores de este capítulo, parece estar relacionado con la mayor o menor presencia de coloides en el espeleotema. Como se puede apreciar en la **figura 4.11 – E**, la respuesta del *proxy* a la variabilidad del régimen de precipitaciones es menos sensible que en el caso del estroncio. En el periodo seco más actual, se aprecia una clara disminución de la concentración del  $^{89}\text{Y}$  que coincide plenamente con los últimos 10-12 años de la serie de Brunet et al. (2007) en los que la anomalía anual de las precipitaciones fueron negativas. En el momento en que aparece algún año puntual en el que la anomalía fue positiva, se aprecia como la concentración del  $^{89}\text{Y}$  va subiendo progresivamente hasta alcanzar uno de los valores máximos de la serie que coincide con el momento más húmedo del registro instrumental (~ 1960). Como máximo más importante destaca el producido entorno al año 1830. Aunque en principio este máximo de concentración



está fuera del periodo instrumental según la cronología del espeleotema, no es descartable que este máximo esté asociado al periodo húmedo registrado por el registro instrumental entorno al año 1860, sobretodo porque la estructura que sigue este pico de concentración es similar a la estructura de anomalías de precipitación descrita por la serie de Brunet et al. (2007), y la incertidumbre del modelo de edad en esta región es de en torno a 22 años. No obstante, si se analiza el resto de la serie, se aprecia como existen pequeños incrementos de la concentración del  $^{89}\text{Y}$ , asociados a fases en las que la anomalía de precipitación es positiva y que probablemente estén asociados a eventos de descarga tras periodos secos, que incrementan el arrastre al espeleotema de coloides concentrados en el subsuelo. Merece también la pena destacar lo que parece el inicio de otro periodo de sequía de entidad al final de la serie (~1760), similar al que se produjo durante los años más recientes, con una clara disminución de la concentración del  $^{89}\text{Y}$ , y un claro aumento de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$ .

Analizando en conjunto ambos elementos traza y comparando su evolución con la variabilidad del registro instrumental, es cierto que la respuesta geoquímica del espeleotema no siempre es la misma, de tal manera que por ejemplo en el caso del  $^{88}\text{Sr}$ , el periodo más seco coincide con el periodo de máximo concentración, pero el periodo más húmedo no coincide con el de menos concentración. Algo parecido ocurre en el caso del  $^{89}\text{Y}$ , con una respuesta diferente entre ambos periodos secos, y con un comportamiento no tan sensible como en el caso del  $^{88}\text{Sr}$ . Sin embargo, hay que tener en cuenta que la serie instrumental utilizada (Brunet et al., 2007), es una homogeneización para toda el área cantábrica, que ni mucho menos puede extrapolarse a la fenomenología que pudiera ocurrir de manera puntual en el área de estudio. Por lo que no es descartable que existan diferencias puntuales en la fenomenología climatológica observada entre el registro instrumental utilizado y la variabilidad que pudiera acontecer en el entorno de Cueva Fría, sobre todo teniendo en cuenta las características de la zona de estudio (*Sección 2.5.1*), y en la variable de las precipitaciones (Gonzalez & Bech, 2017).

Como ya vimos en la *Sección 1.5.2* de esta tesis doctoral, la variabilidad de los isótopos estables en los espeleotemas es otra de las fuentes de información paleoclimática que existe en este tipo de registros. Analizando en primer lugar la variabilidad existente en el  $\delta^{13}\text{C}$ , se ve como en general es bastante menos sensible que en el caso de los elementos traza, con oscilaciones que como mucho rondan el 1‰ en el periodo instrumental. Esta variabilidad más homogénea coincide con lo esperado si tenemos en cuenta que no se ha detectado ningún tipo de señal isotópica del “*Bomb*

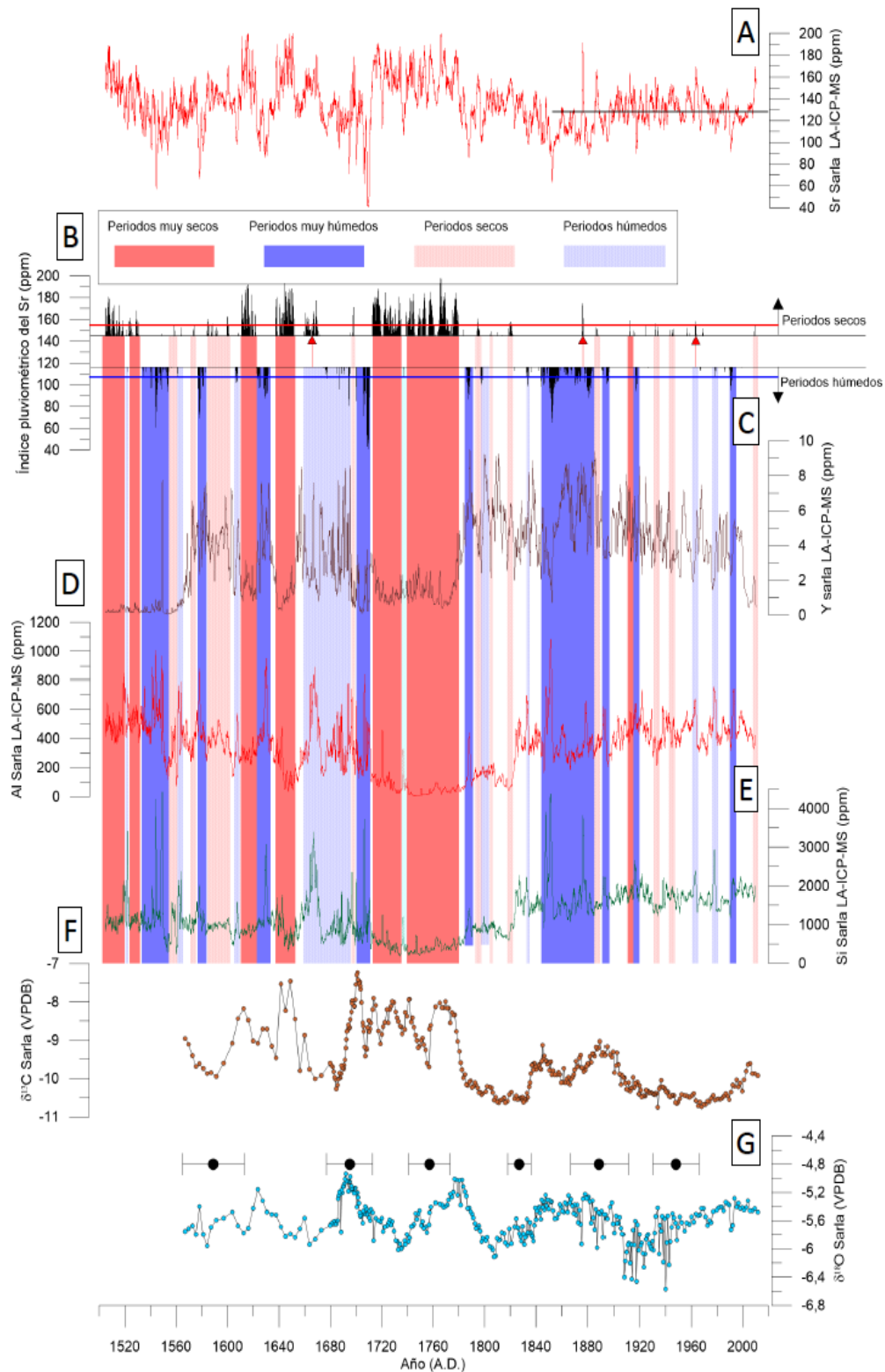
*Peak*” en el espeleotema, lo que sugiere que cualquier tipo de señal isotópica externa a la cavidad de origen atmosférico apenas será perceptible. Es por ello que en el caso del efecto Suess, aunque se detalle su posible influencia en la variabilidad, no se tiene en cuenta en el análisis. A pesar de ello, sí que parece que se observa cierta respuesta a la actividad vegetal C3 existente en la superficie de la cueva (*Sección 2.3*). Esta influencia hace que los valores más ligeros ( $\delta^{13}\text{C}$  más negativo) se alcancen en torno a 1960, que es justamente el momento del periodo instrumental en el que la conjunción de una fase húmeda y cálida es más notoria (**Figura 4.11 – F**). Estas condiciones climáticas fomentan la productividad vegetal en la superficie y la actividad microbiana en el subsuelo, lo que a su vez se traduce en la señal que observamos en este *proxy* (Genty et al., 2006; Genty et al., 2003; Genty et al., 2010; Pérez-Mejías et al., 2017). Los valores más pesados se producen en la situación climática opuesta, que se produce entorno a finales del siglo XIX con un periodo con temperaturas claramente por debajo de la media y con un régimen pluviométrico árido. Condiciones que suelen estar asociadas con una disminución de la actividad vegetal y microbiana en el subsuelo. Merece la pena destacar también el máximo de la serie que se produce en torno a 1760, y que coincide como uno de los eventos climáticos más reseñables de estos primeros 250 años de estudio. Según la variabilidad isotópica del carbono podría tratarse de un evento árido o muy árido y especialmente frío que maximizaría la influencia de los isótopos pesados del carbono frente a los ligeros, y que a su vez coincide con la interpretación ya realizada teniendo en cuenta la variabilidad de los elementos traza.

La última de las series analizadas en la **figura 4.11 – G**, se corresponde con el  $\delta^{18}\text{O}$ . Como ya vimos en la *Sección 1.5.2.2* de este trabajo, existen un buen número de factores que pueden condicionar la variabilidad de este tipo de isótopos en un espeleotema. En el registro proporcionado por Sarla, no parece apreciarse ningún patrón de comportamiento susceptible de ser relacionado con las precipitaciones y la temperatura en la superficie, ni tan siquiera con la conjunción de ambas variables. Si que parece intuirse una cierta tendencia a adquirir valores más positivos en los periodos secos, probablemente asociado a una mayor presencia de fenómenos de evaporación tanto en el goteo en la cueva como en las precipitaciones producidas en la superficie, pero se trata de una respuesta muy poco sensible y con una inercia bastante grande lo que dificulta enormemente poder extraer conclusiones. En el periodo observacional los valores mínimos se dan en torno a 1960, coincidiendo con el segundo periodo más húmedo del registro instrumental. Sin embargo, la tendencia de la variabilidad isotópica posterior es a valores más positivos, cuando las precipitaciones siguen

encontrándose por encima de la media. Los valores más positivos del periodo instrumental se corresponden con la subida de la temperatura desde 1980 hasta alcanzar valores máximos en el presente, pero en los últimos años, a pesar de que las temperaturas siguen siendo altas y encontrarse las precipitaciones por debajo de la media, la tendencia del  $\delta^{18}\text{O}$  es adquirir valores negativos. En el periodo instrumental, la variabilidad que presentan los datos de  $\delta^{18}\text{O}$  es de apenas un 0.6‰, lo que sugiere que el comportamiento de este *proxy* en el espeleotema está altamente suavizado teniendo en cuenta que las oscilaciones de temperatura acontecidas en la superficie en estos últimos años son de más de 2°C, y que ha habidos dos periodos áridos de entidad en los últimos 150 años (**Figura 4.11 – A,B**). Esta variabilidad limitada en el periodo instrumental, contrasta con la variabilidad experimentada por el *proxy* en el evento climático producido en la parte más antigua de la **figura 4.11** y que ha sido registrado por todos los elementos analizados. En este periodo se produce una variación de casi un 1.2 ‰ en apenas 20 años, ligeramente trasladada en el tiempo unos 10 años aproximadamente con respecto a la respuesta registrada en el  $^{88}\text{Sr}$ , el  $^{89}\text{Y}$  o el  $\delta^{13}\text{C}$ . Si tenemos en cuenta este tipo de inercia en lo que a la respuesta climática del *proxy* se refiere, y que la variabilidad observada a lo largo del registro instrumental parece estar suavizada, parece lógico pensar que existe algún factor condicionante del  $\delta^{18}\text{O}$  que no se ha tenido en cuenta hasta el momento en la interpretación, y que no tiene que ver directamente con la variabilidad de la precipitación y la temperatura en la superficie de la cueva.

La dificultad que surgió a la hora de poder identificar qué tipo de patrones climáticos condicionaban la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en el espeleotema, fue el detonante de que el *Capítulo 5* que se desarrollará a continuación esté precisamente enfocado en la monitorización, análisis isotópico y estudio, de la variabilidad de este parámetro en los eventos de lluvia acontecidos durante dos años. Sin adelantar resultados que se mostrarán en el próximo capítulo de este trabajo, y teniendo en cuenta la información observada (**Figura 4.11-G**), parece que la variabilidad observada podría estar aportando información climática de otro componente del sistema climático: el océano. Teniendo en cuenta que la climatología de la zona es marcadamente oceánica (*Sección 2.2.3*) y la posición de la Península Ibérica, unido al hecho de que el  $\delta^{18}\text{O}$  puede ser un marcador de la zona de recarga de humedad, la temperatura oceánica o la

Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.



procedencia de las masas de aire, no resulta extraño que en este caso el *proxy* del  $\delta^{18}\text{O}$  en Sarla nos estuviera aportando información sobre el entorno oceánico de la Península Ibérica (Baldini et al., 2010; Dansgaard, 1964; Gimeno et al., 2010; Gimeno et al., 2013; Gimeno et al., 2012; Rozanski et al., 1993).

Con este análisis y discusión de los resultados realizado del periodo instrumental, el siguiente paso es expandir dicho análisis al resto del periodo recogido por la estalagmita (**Figura 4.12**). El intervalo de tiempo recogido por los diferentes *proxies* de la estalagmita Sarla va desde el año 1500 AD hasta el año 2012, según la cronología construida para este espeleotema. En distancia respecto de la parte más superficial de la estalagmita, son 110 mm en el caso de los datos obtenidos mediante LA-ICP-MS (**Figura 4.12 – A,B,C,D y E**), y algo menos (100 mm) en el caso de los isótopos estables. La razón de no tomar en consideración la totalidad del espeleotema está relacionado con la cronología obtenida por el modelo de edad (*Sección 4.4.1*). Co-

---

**Figura 4.12.** *Reconstrucción del régimen pluviométrico del Principado de Asturias de los últimos 500 años mediante el uso de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$  como proxy de aridez. A) Serie de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$  de todo el espeleotema medido mediante la técnica analítica LA-ICP-MS. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 21 puntos para poder obtener una resolución espacial equivalente a la anual. Con una línea negra se marca el valor promedio del periodo instrumental (129 ppm) sobre el que se construirá el índice pluviométrico. B) Índice pluviométrico del Principado de Asturias, construido a partir de los cuartiles y terciles obtenidos a partir de la serie de concentración de  $^{88}\text{Sr}$  en el periodo instrumental recogido por el espeleotema Sarla. Cuatro tipos de regímenes pluviométricos han sido definidos. Periodos muy húmedos, aquellos cuya concentración de  $^{88}\text{Sr}$  se encuentra por debajo del primer cuartil. Periodos húmedos, aquellos cuya concentración se encuentran entre el primer cuartil y el primer tercil. Periodos secos, aquellos cuya concentración se encuentra entre el tercer tercil y el tercer cuartil. Periodos muy secos, aquellos periodos cuya concentración es superior a la concentración del tercer cuartil. C) Serie de la concentración de  $^{89}\text{Y}$  de todo el espeleotema, medido mediante la técnica analítica LA-ICP-MS. Los datos mostrados son el valor promediado a 21 puntos. D) Serie de la concentración de  $^{27}\text{Al}$  de todo el espeleotema, medido mediante la técnica analítica LA-ICP-MS. Los datos mostrados son el valor promediado a 21 puntos. E) Serie de la concentración de  $^{29}\text{Si}$  de todo el espeleotema, medido mediante la técnica analítica LA-ICP-MS. Los datos mostrados son el valor promediado a 21 puntos. F) Serie de la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  con resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$  medida mediante la técnica GB-IRMS. G) Serie de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  con resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$  medida mediante la técnica GB-IRMS. En la parte superior se detallan 6 de las 8 dataciones utilizadas para la elaboración de la cronología para mostrar la posible incertidumbre existente en el gráfico a la hora de interpretar los resultados.*

-mo la última datación analizada se encuentra a los 90 mm, la distancia existente entre este último punto datado y el inicio del espeleotema (40 mm) es tan extensa, que la incertidumbre del modelo alcanza valores que impiden poder establecer conclusiones con el suficiente rigor cronológico. Si supusiéramos un crecimiento lineal del espeleotema desde sus inicios, y teniendo en cuenta la cronología descrita, el espeleotema inicia su crecimiento en torno al año 1400 AD. No obstante, dada la estructura de capas detríticas visibles en esta parte más antigua del espeleotema (**Figura 4.3**), que sugiere la ocurrencia de fenómenos de inundación de la cavidad que llegó incluso a afectar a la localización del espeleotema (hecho que no tiene precedentes desde ese momento), considerar un crecimiento lineal en estos supuestos primeros 100 años resultaría muy osado, ya que no se puede probar la existencia de algún hiato. Por ello, solo se ha comenzado el registro paleoclimático desde el año 1500, momento en el que el modelo de edad si aporta las suficientes garantías cronológicas.

Una vez puntualizado este aspecto, para la caracterización del régimen pluviométrico de los últimos 500 años, se ha utilizado como fuente de información la variabilidad de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  a lo largo de todo el registro paleoclimático. Ya que el  $^{88}\text{Sr}$ , es el elemento traza que mejor describe la variabilidad pluviométrica, y que está menos influenciado por la variabilidad de los elementos detríticos (**Figura 4.7 y 4.11**). Para realizar una correcta clasificación y descripción de la variabilidad climática de las precipitaciones, se consideró el periodo instrumental como el periodo climático base sobre el que establecer una comparación climática. Utilizar 150 años como periodo climático de referencia podría considerarse como algo demasiado extenso, pero esto añade solidez tanto matemática como climática a los resultados obtenidos en la totalidad del registro. Para la construcción del índice pluviométrico se calculó el promedio de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  en el periodo instrumental, que alcanzó un valor de 129 ppm. Y consideramos que este promedio de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  en este periodo es una concentración que refleja un estado climático promedio normal en lo que al régimen de precipitaciones se refiere (**Figura 4.12 – A**). Una vez obtenido, se clasifica la variabilidad observada a lo largo de todo el registro en función del carácter pluviométrico, identificando cuatro fases pluviométricas diferentes. La primera es la fase muy seca, fase a la que se atribuyen todos los periodos temporales en los que la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  es superior al valor de la concentración del tercer cuartil de la serie en el periodo observacional, que alcanza un valor de 155 ppm. En el momento en el que la serie supera esos valores, se identifica el periodo como muy seco. La segunda fase identificada es su opuesta, la fase muy húmeda. En este grupo encontramos todos

los periodos temporales en los que la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  fue inferior al primer cuartil de la serie en el periodo observacional, que alcanza un valor de 109 ppm. Estas dos primeras fases son las que reflejan las situaciones más extremas registradas en el periodo de estudio, identificándose 9 periodos muy húmedos y 7 periodos muy secos respectivamente (**Figura 4.12 – B**). Para identificar las dos fases restantes, que ejemplifican un estado intermedio entre el estado normal del régimen pluviométrico y el estado más extremo, se decidió utilizar los terciles y los cuartiles de la serie conjuntamente para su definición, siempre del periodo observacional. De esta manera la fase seca se define como aquella en la que la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  se mantiene entre el tercer tercil (145 ppm) y el tercer cuartil (154 ppm); mientras que la fase húmeda se define como aquella en la que la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  oscila en el intervalo recogido entre el primer cuartil (109 ppm) y el primer tercil (116 ppm) (**Figura 4.12 – B**). En total se identificaron 11 periodos secos y 8 periodos húmedos, más breves que sus homólogos más extremos desde un punto de vista climático.

Conjuntamente con los datos del  $^{88}\text{Sr}$ , aparecen también los datos de la concentración del  $^{89}\text{Y}$  (**Figura 4.12 – C**), el  $^{27}\text{Al}$  (**Figura 4.12 – D**) y el  $^{29}\text{Si}$  (**Figura 4.12 – E**). Estos elementos junto con el  $^{88}\text{Sr}$ , son los que mejor representan la variabilidad de los diferentes procesos que condicionan la variabilidad geoquímica analizada en el espeleotema: precipitación previa de calcita (PCP), presencia de coloides, y presencia de detríticos respectivamente. De entre todas las fases pluviométricas descritas, existen tres eventos que no se ajustan al comportamiento general establecido, y que están señalados con tres flechas de color rojo. Estos tres casos reflejan fases húmedas o muy húmedas, pero caracterizadas por concentraciones de estroncio características de fases secas o muy secas (**Figura 4-12 – B**). Si nos fijamos, estas tres fases se corresponden con momentos en las que las concentraciones de los elementos detríticos son máximas. La explicación barajada para este tipo de fenómeno tiene que ver con el tipo de dato utilizado para el análisis. Al tratarse de datos de la técnica LA-ICP-MS, no existe filtrado alguno de la señal detrítica, ya que todo el material es captado por la ablación del láser. Esto hace que, en determinados eventos con una descarga masiva de elementos detríticos, dichos elementos puedan aportar cierto incremento de la concentración del estroncio que nada tiene que ver con la señal de precipitación previa de calcita (PCP).

Para completar el registro paleoclimático también se muestra la variabilidad isotópica del  $\delta^{13}\text{C}$  (**Figura 4.12 – F**) y el  $\delta^{18}\text{O}$  (**Figura 4.12 – G**), que aportan

información sobre la productividad vegetal del entorno de la cueva y de la variabilidad oceánica del entorno peninsular respectivamente.

Desde un punto de vista paleoclimático, merece la pena destacar diferentes fases no solo por las características climáticas, sino también por la duración. El primer periodo a analizar se trata de un periodo muy húmedo localizado entre los años 1820 A.D. y 1860 A.D., que ya había sido identificado anteriormente en la **figura 4.11**. Se trata de un periodo en la que las concentraciones de elementos detríticos sufren un notable incremento, con dos eventos concretos que serán analizados en la *Sección 4.4.5* de este capítulo. Los valores del  $^{88}\text{Sr}$  por el contrario, alcanzan el segundo valor más bajo de la concentración de toda la serie, lo que da lugar a lo extraordinario de la fase húmeda. A pesar de ello, analizando la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$ , se observa como los valores tienden hacia valores positivos en comparación con el periodo instrumental, lo que indica una ligera reducción de la actividad vegetal en la superficie. Dado el tipo de vegetación existente (*Sección 2.3*), este leve incremento de la relación isotópica sugiere unas temperaturas por debajo de lo normal que hicieron que a pesar de las condiciones muy húmedas imperantes, se redujera la actividad vegetal en la superficie. En lo que al  $\delta^{18}\text{O}$  se refiere, los valores tienden a ser positivos en comparación con el resto de la serie, sugiriendo unas temperaturas oceánicas superficiales superiores, o un cambio en la climatología de la captación de humedad de las masas de aire hacia zonas en las que la carga isotópica es superior. En base a la información aportada por el  $\delta^{13}\text{C}$ , parece más probable la primera de las hipótesis. Si la zona de captación de humedad de las masas de aire que producen las precipitaciones en la zona de estudio se trasladara hacia zonas con valores más positivos, las temperaturas no deberían ser anormalmente frías (Una interpretación más precisa de esta fenomenología será descrita en el *Capítulo 5* de esta tesis doctoral, capítulo construido en base a las incógnitas surgidas en esta primera fase de la investigación).

El siguiente periodo climático destacable, es la sequía acusada acontecida entre 1710 A.D. y 1790 A.D., un periodo muy seco de casi 100 años reflejado en todos los *proxies* analizados en este trabajo. La magnitud de la aridez de este periodo ha sido tal, que las concentraciones de los elementos detríticos alcanzaron los valores mínimos de la serie, y la presencia de coloides se redujo al máximo exponente a lo largo de todo el periodo. Solo se aprecia un pequeño evento húmedo en medio de este periodo de extrema aridez entorno al año 1740 A.D., pero que apenas tiene repercusión en la variabilidad global del episodio de sequía. Hay que recordar que la asignación de estas características climatológicas se hace en base a la climatología promedio del periodo



observacional, un periodo en el que apenas hay eventos climáticos destacables (solo uno al principio del periodo y de tipo muy húmedo) (**Figura 4.12 – B**). Por tanto, este periodo muy seco, no tiene ningún tipo de precedente en el periodo observacional ni en el resto del periodo analizado, con una duración superior a los 80 años. El evento se desvía tanto de la climatología de la zona, que incluso la señal producida en los isótopos estables es máxima, tanto en el  $\delta^{13}\text{C}$  como en el  $\delta^{18}\text{O}$  (**Figura 4.12 – F,G**). En el caso de la evolución del  $\delta^{13}\text{C}$ , se alcanzan los valores máximos de la serie durante este periodo, con presencia de fuertes caídas e incrementos superiores incluso al 2‰. Este comportamiento sugiere una reducción de la actividad vegetal al mínimo, no descartando incluso la pérdida de parte de la vegetación de la zona como consecuencia de la aridez del periodo. Teniendo en cuenta las características de los suelos y la vegetación del entorno de Cueva Fría, con apenas sustrato orgánico y presencia de un *karst* muy superficial, no sería descartable que incluso la pérdida de la vegetación en la superficie fuera aún mayor. Además, probablemente esta aridez fuera acompañada de una anomalía de temperatura negativa de cierta entidad en comparación con las temperaturas del periodo observacional, ya que los bosques existentes en el entorno de la cueva, albergan ejemplares de hayas, tejos y robles cuyas dimensiones sugieren una edad incluso más antigua que la de este periodo analizado. Incluso en la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  se observan los datos más extremos de la serie, cuyos valores más positivos se producen al principio y al final del evento, y con una fase bastante negativa en el punto medio del periodo árido. Esta variabilidad sugiere la presencia de cambios sustanciales en las características climáticas oceánicas durante este periodo, no descartando que estos cambios oceánicos pudieran ser los desencadenantes de la anomalía registrada en el régimen de precipitaciones.

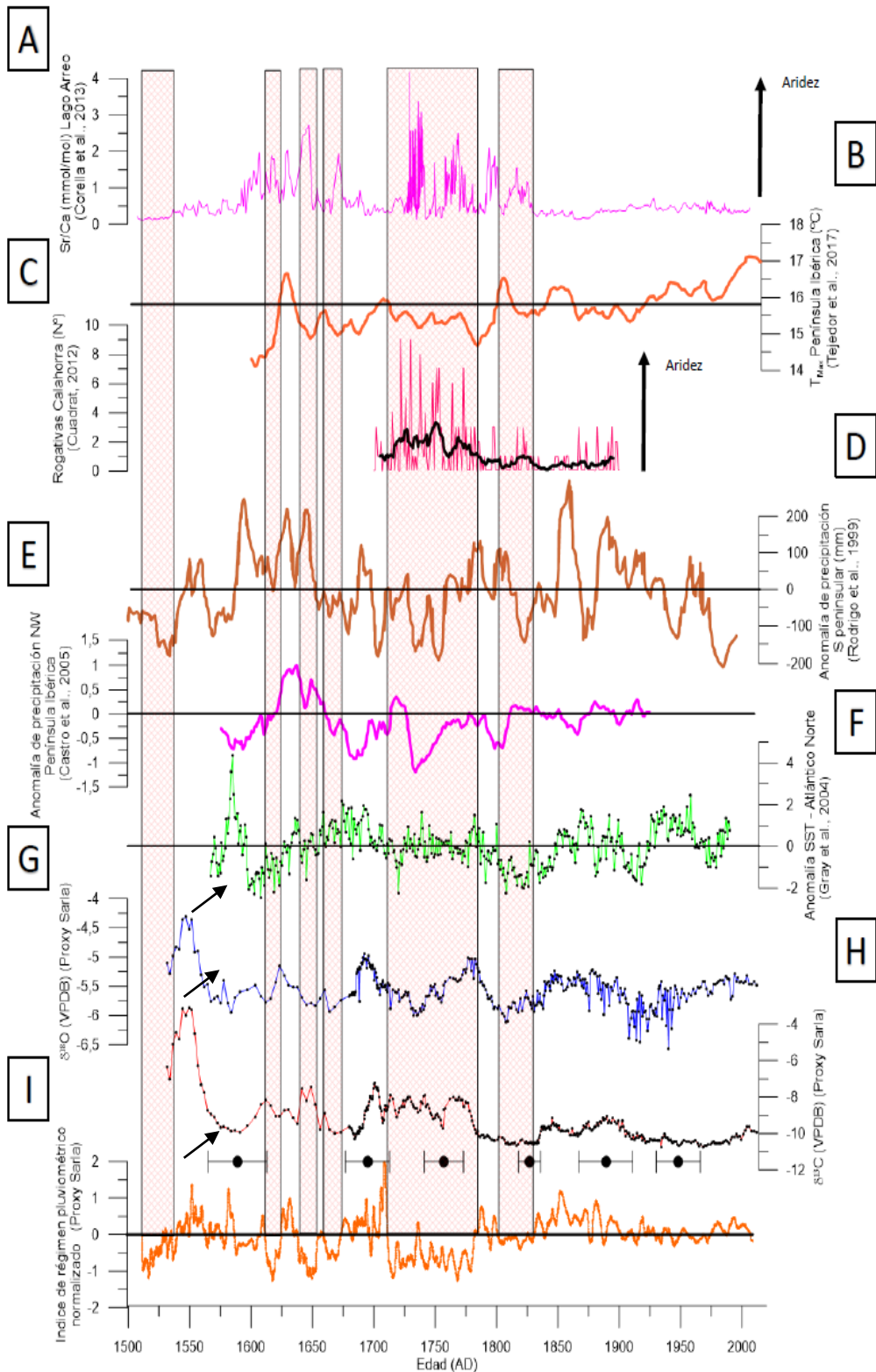
Finalmente, en la parte más antigua del registro se suceden una serie de periodos muy húmedos y muy áridos con una intensidad similar a los ya comentados anteriormente, pero cuya duración apenas superan los 30 años de duración. El comportamiento de los *proxies* es el mismo que el ya citado anteriormente, con incremento de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  y disminución de los detríticos y los coloides en los periodos muy secos, y viceversa en los muy húmedos. En el caso de los isótopos estables, en general se vuelve a producir una tendencia a valores superiores del  $\delta^{13}\text{C}$  en los periodos secos como consecuencia de la reducción de la actividad vegetal por la sequía unido probablemente a anomalías de temperatura negativas, y en el caso del  $\delta^{18}\text{O}$ , la variabilidad sigue siendo mucho menos sensible a los cambios en el régimen

de precipitaciones, con oscilaciones nada reseñables en comparación con el periodo instrumental.

Una vez caracterizado el registro paleoclimático proporcionado por Sarla, conviene contextualizarlo con el resto de registros y reconstrucciones paleoclimáticas existentes en la Península Ibérica que aporten información sobre el régimen pluviométrico acontecido en el mismo periodo temporal, los últimos 500 años (**Figura 4.13**). Atendiendo a la caracterización climática ya desarrollada en este trabajo en la *Sección 1.4*, estos últimos 500 años se pueden definir como un periodo de transición climática entre el final de la Pequeña Edad de Hielo y el calentamiento global existente en la actualidad. En general esta etapa está mucho mejor caracterizada desde un punto de vista térmico, por tratarse de un parámetro climático cuya sensibilidad es mucho menor a los componentes del sistema climático más locales como la orografía, o fenómenos meteorológicos meso-escalares. En el caso de las precipitaciones, la variabilidad puede llegar a ser diametralmente opuesta dependiendo de la zona que se esté estudiando. En general, en la Península Ibérica este periodo se suele caracterizar por presentar una transición clara entre un régimen de precipitaciones anormalmente árido y frío, hacia uno mucho más húmedo y cálido, aunque la magnitud de esta transición depende de la zona que se esté estudiando (Moreno et al., 2012; Oliva et al., 2018).

---

**Figura 4.13.** Registros paleoclimáticos de diferente naturaleza, que marcan la variabilidad en temperatura y régimen de precipitaciones en diferentes puntos de la Península Ibérica durante los últimos 500 años. A) Proxy de la relación  $^{88}\text{Sr}/^{40}\text{Ca}$  en los sedimentos lacustres del Lago Arreo, marcador de la mayor o menor aridez en el lago durante los últimos 500 años (Corella et al., 2013). B) Reconstrucción de la variabilidad de la temperatura máxima promedio de la Península Ibérica (Tejedor et al., 2017). C) Caracterización y representación del número promedio de rogativas anuales de carácter pluviométrico en la zona de Calahorra a partir del año 1700 AD (Cuadrat, 2012). D) Reconstrucción de la anomalía de precipitaciones del sur peninsular (Rodrigo et al., 1999). E) Reconstrucción de la anomalía de precipitaciones en el noroeste de la Península Ibérica (Castro et al., 2005). F) Reconstrucción de la anomalía de la temperatura oceánica superficial del Atlántico norte (Gray et al., 2004). G) Serie completa de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en el espeleotema Sarla. H) Serie completa de la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  en el espeleotema Sarla. I) Índice del régimen pluviométrico del Principado de Asturias normalizado, construido a partir de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  contenido en el espeleotema Sarla. En recuadros rojos, se detallan aquellos periodos más áridos recogidos por el índice pluviométrico para facilitar la comprensión global del gráfico.



Existen dos aspectos a destacar una vez se compara el registro de Sarla con el resto de registros de la Península Ibérica. El primero de todos ellos está relacionado con el  $\delta^{18}\text{O}$  y la anomalía de la temperatura superficial oceánica en el Atlántico Norte (**Figura 4.13 – F,G**). Existe una correspondencia patente entre la variabilidad isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  en Sarla y la variabilidad de la temperatura en superficie del océano atlántico descrita por Gray et al. (2004). A medida que la anomalía de temperatura se vuelve positiva, los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  registrados tienen también valores positivos, comportamiento que es el esperado según los estudios actuales sobre la influencia oceánica en la variabilidad isotópica de las precipitaciones (Lachniet, 2009). Esta relación es más notoria desde el año 1700 A.D. aproximadamente, desvirtuándose conforme nos acercamos al siglo XVII. Merece la pena destacar el repunte significativo detallado en la serie de Gray et al. (2004) entorno al año 1575 A.D., que parece ser recogida por el registro paleoclimático de Sarla entorno al año 1550 A.D. Aunque la edad no es coincidente, hay que tener en cuenta que la incertidumbre del modelo de edad en esa parte final del espeleotema se incrementaba por culpa de la lejanía de la última datación realizada, por lo que una diferencia de 25 años entra dentro de dicha incertidumbre. Parece confirmarse por tanto que entorno a mediados-finales del siglo XVI se produjo un incremento de las temperaturas superficiales oceánicas significativo, que tuvo reflejo no solo a nivel de reconstrucciones de anillos de árboles (Gray et al., 2004), sino también a nivel de espeleotemas en el norte de la península. Si consideramos ese incremento notable de la temperatura como punto de referencia, habría que realizar una ligera corrección de la serie en su parte más antigua (flechas), de tal manera que el primer periodo seco identificado (cuadrado rojo) habría que trasladarlo unos 25 años más tarde. Momento que coincidiría con el periodo seco predecesor descrito por Rodrigo et al. (1999) en su serie (**Figura 4.13 – D**).

El segundo punto destacable en nuestro registro paleoclimático es la concordancia existente entre los diferentes registros mostrados en la **figura 4.13** en referencia a la fase muy seca que se produjo aproximadamente entre los años 1700 A.D. y 1800 A.D. en prácticamente toda la península. Desde la zona N-NE peninsular (**Figura 4.13 – A,C**) a la zona NW (**Figura 4.13 – E**), pasando por el sur peninsular (**Figura 4.13 – D**) y la zona cantábrica (**Figura 4.13 – I**) representada por nuestro registro. Este evento de extrema aridez quedó reflejado no solo en registros paleoclimáticos lacustres, sino también en registros de tipo histórico como son las rogativas de Calahorra, o registros de origen vegetal como los de Castro et al. (2005). Parece ser el evento árido más importante de la Península Ibérica durante los últimos

500 años, y no parece tener una influencia directa de carácter oceánico dados los registros de  $\delta^{18}\text{O}$  del espeleotema y de la temperatura en superficie del océano atlántico de las diferentes reconstrucciones. Desde un punto de vista térmico, sí que parece observarse que existe una cierta tendencia a presentar temperaturas anormalmente bajas en todo ese periodo, lo que refutaría la hipótesis barajada respecto a la información sobre la actividad vegetal que nos proporciona el  $\delta^{13}\text{C}$  en Sarla.

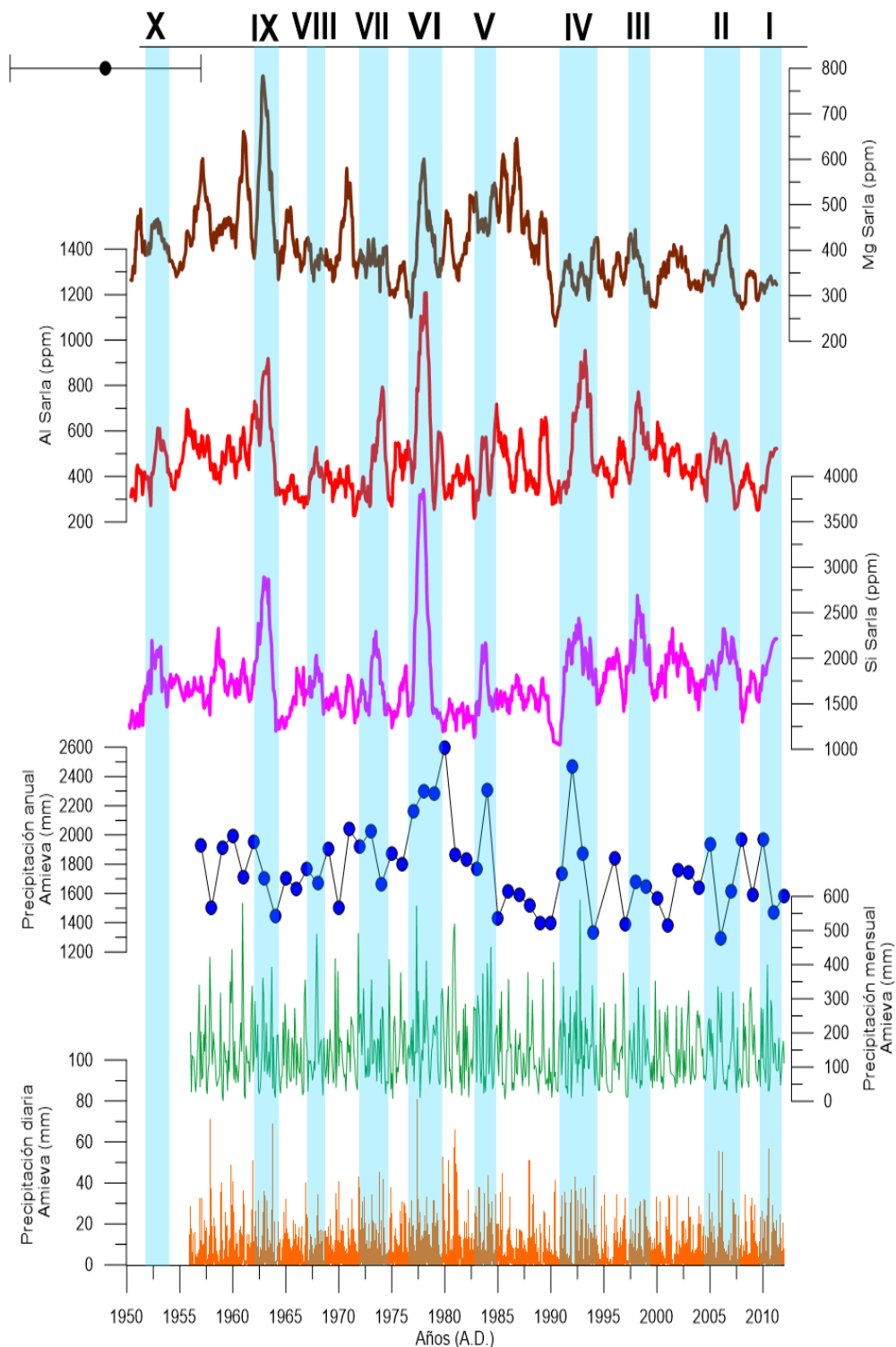
Posteriormente a este evento árido de gran magnitud, parece que la climatología peninsular se estabiliza dentro de unos rangos de variabilidad similares a los producidos durante el periodo instrumental. Quizás merece la pena reseñar el periodo muy húmedo anterior y posterior mostrado por el registro de Sarla, y que parece tener también reflejo en otros registros de la península, tanto en el norte como en el sur (**Figura 4.13 – D,E,I**). Estos periodos húmedos o muy húmedos no han sido destacados en la **figura 4.13** ya que van a ser tratados específicamente en la sección presentada a continuación.

#### **4.4.5. Reconstrucción de los eventos extremos de precipitación durante los últimos 500 años.**

Dada la fuerte influencia detrítica en la variabilidad geoquímica existente en la estalagmita Sarla a lo largo de todo el registro, se realizó un análisis de alta resolución mediante la técnica analítica LA-ICP-MS de aquellos elementos traza que según los análisis mostrados en la *Sección 4.4.2* mejor representan la variabilidad detrítica: el aluminio ( $^{27}\text{Al}$ ), el silicio ( $^{29}\text{Si}$ ) y el magnesio ( $^{25}\text{Mg}$ ). La metodología seguida para este análisis es igual a la anteriormente desarrollada con el resto de *proxies* del espeleotema. En primer lugar y dado que la mayor o menor presencia de detríticos en el crecimiento de los espeleotemas está relacionado directamente con el régimen pluviométrico de la zona (González-Lemos et al., 2015a; González-Lemos, et al., 2015b), se realizó una comparativa entre los registros instrumentales pluviométricos de los últimos 50 años con resolución diaria, y los datos de concentración de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{25}\text{Mg}$  de la estalagmita (**Figura 4. 14**).

Antes de realizar cualquier tipo de interpretación, conviene tener en cuenta que la incertidumbre de la cronología en un periodo de tiempo tan reciente y con un modelo de edad construido en base a dataciones realizadas por el método de U/Th puede llegar a ser importante a la hora de caracterizar e identifica eventos de precipitaciones

Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.



de estas características. En este caso, considerando el momento en el que se recogió el espeleotema como una datación (la estalagmita estaba creciendo en el momento de su recolección), la incertidumbre asociada es de 9 años (**Figura 4.14 – A**). Es de esperar, no obstante, que conforme nos acercamos en el tiempo al momento de la recolección del espeleotema, la incertidumbre se reduzca, dado que no se ha observado ningún tipo de fenómeno a escala geoquímica que pudiera indicar cambios sustanciales en el crecimiento del espeleotema (densidad de la calcita, hiatos...).

En estos últimos 62 años del registro, se han logrado identificar 10 eventos diferentes en los que se ha producido un incremento súbito de la concentración del  $^{27}\text{Al}$ , el  $^{29}\text{Si}$ , y en algunas de las ocasiones el  $^{25}\text{Mg}$ . Las características de estos incrementos son diferentes. Normalmente parece observarse una correspondencia entre el valor máximo del pico de concentración y el espesor del mismo. Cuanto mayor es el valor máximo de la concentración, más fino es el espesor del pico, y cuanto menor es el valor máximo, mayor es el espesor que caracteriza el incremento. Estas características diferentes sugieren la existencia de dos tipos de eventos extremos de precipitación. Para intentar deducir una caracterización climática de cada uno de ellos se estableció una comparativa de los registros de precipitaciones de la estación de Amieva (*Sección 2.2.2*), con resolución diaria desde 1955 A.D.; con los de la concentración del  $^{27}\text{Al}$ , el  $^{29}\text{Si}$  y el  $^{25}\text{Mg}$  de ese mismo periodo, promediado espacialmente para que la resolución mostrada fuera a escala estacional (**Figura 4.14**). Analizando los resultados obtenidos, se puede ver como aquellos eventos en los que el incremento de los detríticos está caracterizado por picos más finos y con un valor máximo mayor, parecen estar relacionados con eventos extremos de precipitación

---

**Figura 4.14.** *Análisis de la variabilidad de la concentración de los tres principales elementos traza detríticos del espeleotema ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ) en relación con la variabilidad pluviométrica del entorno de Cueva fría, con la identificación de 10 incrementos súbitos de la concentración de dichos elementos. A) Concentración promediada estacionalmente (11 puntos) del  $^{25}\text{Mg}$  de Sarla, desde el año 1950 A.D. hasta el año 2012 A.D. B) Concentración promediada estacionalmente (11 puntos) del  $^{27}\text{Al}$  de Sarla, desde el año 1950 A.D. hasta el año 2012 A.D. C) Concentración promediada estacionalmente (11 puntos) del  $^{29}\text{Si}$  de Sarla, desde el año 1950 A.D. hasta el año 2012 A.D. D) Variabilidad de las precipitaciones anuales de la estación de Amieva (AEMET) desde que comenzó el registro instrumental en el año 1955 A.D. E) Variabilidad de las precipitaciones mensuales de la estación de Amieva (AEMET) desde que comenzó el registro instrumental en el año 1955 A.D. F) Variabilidad de las precipitaciones diarias de la estación de Amieva (AEMET) desde que comenzó el registro instrumental en el año 1955.*

mensual o incluso diaria. El ejemplo más claro es el evento VI (**Figura 4.14 – B, C**), que parece estar asociado con el evento de precipitación diaria máximo de toda la serie, ocurrido en Mayo de 1977 con una precipitación de 81mm en 24h, pero que ya venía precedida de varios días con precipitaciones por encima de los 50 mm. De hecho, Mayo de 1977 ostenta el récord de mes más lluvioso de la serie con 572 mm. El otro tipo de eventos parece estar más relacionado con fases extremadamente húmedas de varios meses o incluso un año. Estos eventos, caracterizados por estos incrementos mucho menos acusados de la concentración y cuyo espesor es mucho mayor, en ocasiones solo tienen reflejo en la concentración del aluminio y del silicio. Es el caso por ejemplo del evento IV (**Figura 4.14**), donde se aprecia un claro incremento de la concentración en ambos elementos, pero no se aprecia en el magnesio. Además, se puede apreciar la notable diferencia existente en la estructura de este incremento con respecto a su homólogo VI. Este evento parece coincidir con un mes en el que se superaron los 560 mm nuevamente y un año que es el segundo más húmedo de la serie con casi 2400 mm, sin embargo, no existe ningún día en el que se produjera un evento extremo de precipitación como en el caso anteriormente comentado.

Parece ser por tanto que existe una correspondencia entre eventos extremos de precipitación a diferentes escalas temporales y la concentración de elementos detríticos en el espeleotema. Dependiendo de la escala temporal, la influencia en la variabilidad de dichas concentraciones es diferente, de tal manera que cuanto más súbito es el evento (días), mayor incremento de la concentración de detríticos parece generar y en un menor espesor de la estalagmita (**Figura 4.14 – eventos I, II, VI, IX**), dejando influencia en los tres elementos analizados. Cuando el evento no es tan súbito, y se asocia con meses extremadamente húmedos o con algún año extremadamente húmedo, los valores máximos no son tan elevados y no suele tener reflejo en el magnesio, aunque los incrementos suelen ocupar un espacio mayor, probablemente debido a que la descarga de elementos detríticos en el goteo se produce durante un mayor periodo de tiempo que en el caso anterior.

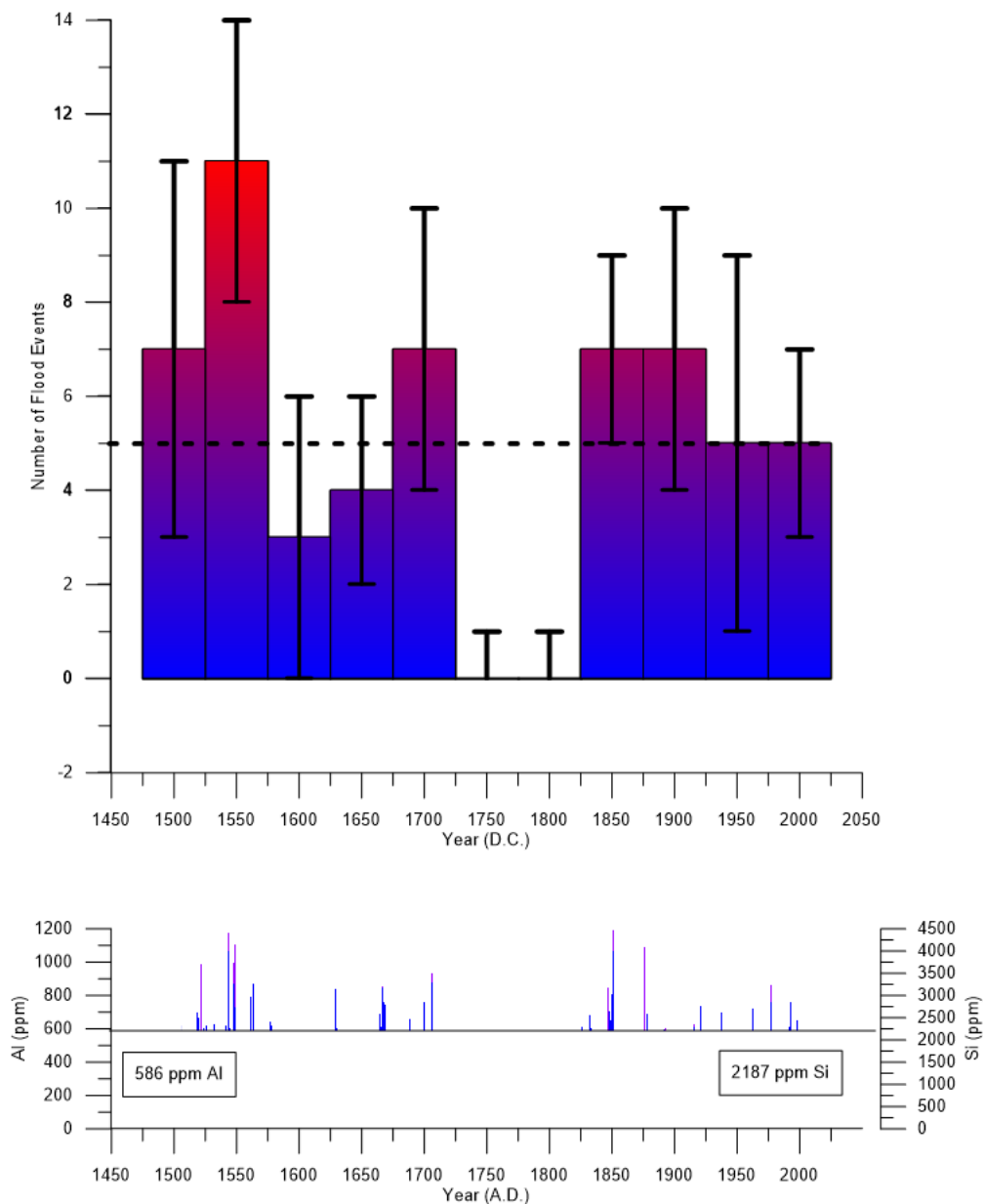
Una vez que se ha podido caracterizar con las observaciones instrumentales los diferentes eventos extremos de precipitación que tienen su reflejo en los *proxies* de la concentración del  $^{27}\text{Al}$ , el  $^{29}\text{Si}$ , y el  $^{25}\text{Mg}$  de la estalagmita Sarla, el siguiente paso consiste en identificar y establecer una cronología de la ocurrencia de este tipo de eventos a lo largo de la totalidad del registro paleoclimático proporcionado por Sarla en los últimos 500 años. Para ello se ha decidido omitir la serie del  $^{25}\text{Mg}$ , ya que no todos los eventos dejan señal en su *proxy*, y se ha focalizado el estudio en las series de



concentración del  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{29}\text{Si}$  (**Figura 4.15**). para mecanizar desde un punto de vista matemático la detección de esta fenomenología climática extrema de las precipitaciones, la metodología seguida es similar a la que se hizo en su momento con el índice de régimen pluviométrico de la sección anterior. En primer lugar, se tomaron las series de concentración del  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{29}\text{Si}$  para el periodo del que disponemos datos instrumentales del entorno (desde el año 1955 A.D.), y se obtienen los valores de la desviación estadística ( $\sigma$ ) de cada una de las series por separado en ese periodo. Una vez calculado, el criterio utilizado para caracterizar este tipo de eventos extremos de precipitación es considerar solo aquellos cuya concentración supera el valor de  $2\sigma$  en ambos elementos simultáneamente. Es decir, solo se contabilizan aquellos eventos extremos de precipitación en los que de manera simultánea se produce un incremento de la concentración del  $^{27}\text{Al}$  a valores por encima de las 586 ppm, y un incremento de la concentración del  $^{29}\text{Si}$  a valores por encima de las 2187 ppm (**Figura 4.15**). Aunque a priori puede parecer unas condiciones muy restrictivas, con este criterio se asegura que los eventos recogidos en la reconstrucción son de un nivel igual o superior al evento que se produjo en Junio del 2010 A.D. registrado en nuestro espeleotema (**Figura 4.14 – I**), que fue ya analizado en profundidad por (González-Lemos et al., 2015a); y al de 1993 registrado también en nuestro registro paleoclimático (**Figura 4.14 – evento IV**). Ambos fueron los eventos de precipitación extrema que generaron un incremento mayor del caudal de la cuenca hidrográfica a la que pertenece la cavidad desde el año 1978, momento en el que comenzó el seguimiento de este parámetro hidrológico en el río Sella (González-Lemos et al., 2015a).

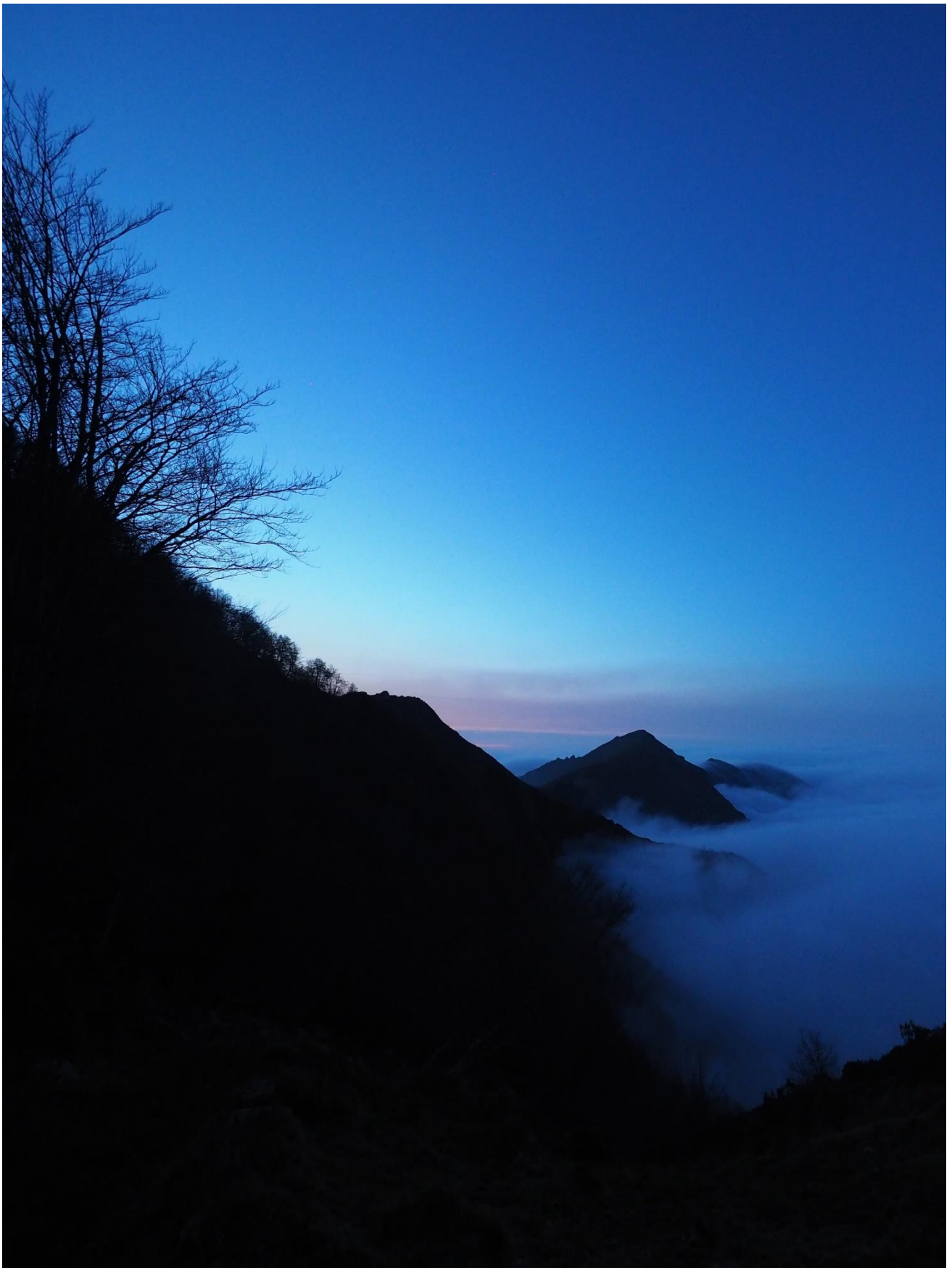
En base a este criterio, se han contabilizado un total de 56 eventos de precipitación extrema en el entorno de Cueva Fría, repartidos temporalmente en intervalos de 50 años tal como se aprecia en la parte superior de la **figura 4.15**. Las barras de error proporcionan información sobre la incertidumbre de número de eventos en cada intervalo de 50 años dependiendo de la incertidumbre que proporciona la cronología construida en cada uno de los sectores. Analizando la evolución temporal global de este tipo de eventos, destaca notablemente la disminución drástica producida en el periodo muy seco ya identificado en la sección anterior. Teniendo en cuenta las características de este periodo, parece lógico este descenso en la ocurrencia de este tipo de fenómenos. También resulta destacable que el momento en el que la ocurrencia de este tipo de eventos ha sido más prolífica no ha sido recientemente en un escenario de cambio climático rápido como el que parece que estamos inmersos en los últimos 25

Reconstrucción de la variabilidad de la precipitación en el NW de la Península Ibérica durante los últimos 500 años mediante una estalagmita de Cueva Fría.



**Figura 4.15.** Reconstrucción de los eventos extremos de precipitación acontecidos en el entorno de Cueva Fría en los últimos 500 años. En la figura se muestra el periodo de ocurrencia de este tipo de fenómenos en intervalos de 50 años, con la incertidumbre en su número detallada con barras de error. Esta incertidumbre está asociada al modelo de edad de Sarla (arriba). Además, se detalla la posición y las características geoquímicas de cada evento en las series de aluminio y silicio del espeleotema (abajo). Recuadrado en el gráfico inferior aparece el valor  $2\sigma$  de la concentración del  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{29}\text{Si}$  en el periodo de 62 años del que se tienen datos de precipitación instrumental en el entorno de la cueva (Amieva – AEMET).

años, sino que se produjo en el intervalo centrado en 1550 A.D., con 11 eventos contabilizados que pudieron llegar a ser incluso de 14. Otro aspecto a resaltar es el ligero incremento de eventos que se produce justo antes de comenzar y justo después de acabar el evento de sequía del año 1750 A.D., así como la tendencia a valores neutros o ligeramente descendentes que se produce en el periodo instrumental a pesar del contexto de cambio climático actual. Si nos centramos en la magnitud de los eventos analizados, vemos como los más destacados se concentran en dos sectores concretos. El primero de todos ellos es en el intervalo entre 1525 A.D y 1575 A.D., que coincide también con el intervalo en el que se produce una mayor concentración de estos eventos. El segundo intervalo se produce entre 1825 A.D. y 1875 A.D., un intervalo que no destaca por su concentración de eventos, pero sí por la intensidad de los mismos, ya que es en este intervalo en el que se produce el evento más extremo de toda la serie con concentraciones de aluminio y silicio que prácticamente se van fuera incluso del intervalo  $3\sigma$  del análisis. La localización temporal de este fenómeno extremo se produce entorno al año 1850 A.D., un año que se encuentra muy cerca de 1856 A.D., año en el que precisamente se produjo uno de los eventos extremos de precipitación más catastróficos de los que se tienen registros en prácticamente toda la Península Ibérica (Domínguez-Castro et al., 2015). Hasta este momento se tenía constancia de este evento y sus consecuencias catastróficas principalmente en la zona mesetaria peninsular y en las cuencas de los grandes ríos. Con este registro mostrado en este capítulo, se puede asegurar que el evento también probablemente tuvo consecuencias catastróficas en la zona de estudio de este trabajo, con un evento de precipitación sin precedentes desde el año 1500 A.D., momento en el que comienza este registro paleoclimático de eventos extremos de precipitación.



*Valles de Infiesto desde la Collau del Lechuguero. Sobrescobio (Asturias).*

*“Los sabios buscan la sabiduría, los necios piensan haberla ya encontrado”.*

Napoleón I.

# Capítulo

# 5

Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica.





## 5.1. Introducción.

Este segundo capítulo de resultados que se va a desarrollar a continuación, consiste en un estudio en profundidad del conjunto de variables meteorológicas y oceánicas que pueden condicionar la variabilidad isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en 104 eventos de precipitación ocurridos en el Principado de Asturias durante dos años (2015 A.D.-2016 A.D.). La necesidad de este estudio surgió como consecuencia de la dificultad existente en la interpretación de la variabilidad isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  registrada en las estalagmitas analizados en esta tesis doctoral. En la bibliografía actual existen algunos estudios de esta índole en diversas localizaciones de la Península Ibérica ninguno de los cuales se ha realizado en el Principado de Asturias. Numerosos factores meteorológicos y alguno oceánico han sido analizados en este trabajo, para intentar caracterizar la variabilidad isotópica de las precipitaciones, y de esta manera poder facilitar la posterior interpretación de los *proxies* contenidos en los espeleotemas: temperatura en el evento y temperatura diaria, cantidad de lluvia precipitada en el evento y en la jornada, caracterización de la relación  $\delta^{18}\text{O}$  -  $\delta\text{D}$  junto con el exceso de deuterio, identificación de la procedencia de las masas de aire (HYSPLIT) que dieron lugar a las precipitaciones 120 h y 24 h antes de que se produjeran las lluvias en tres niveles atmosféricos de referencia (850 hPa, 700 hPa y 500 hPa), zonas de recarga de humedad de las masas de aire que dieron lugar a las precipitaciones en tres niveles atmosféricos de referencia (850 hPa, 700 hPa, 500 hPa), caracterización de la temperatura superficial oceánica y terrestre de las zonas de recarga de cada uno de los eventos de precipitación analizados y en los tres niveles ya comentados anteriormente, caracterización de la situación sinóptica que generó cada uno de los eventos de precipitación analizados según la clasificación de (Valenzuela et al., 2018) e identificación del tipo de nubes que generadoras de cada evento, con una estimación aproximada de la mayor o menor evaporación que sufrió la lluvia antes de ser muestreada creada mediante la interpretación de los sondeos verticales atmosféricos proporcionados por un modelo numérico meteorológico hidrostático (HIRLAM). Con los resultados obtenidos se intentará arrojar luz sobre aquellos factores que dominan la variabilidad isotópica observada en las precipitaciones en la zona de estudio, y que esto ayude a la interpretación de los *proxies* del  $\delta^{18}\text{O}$  contenidos en los dos espeleotemas analizados en esta tesis doctoral en el *Capítulo 4* y *Capítulo 6* respectivamente.

## 5.2. Zona de estudio.

Como ya se detalló en la *Sección 3.1.2* de este trabajo, la zona en la que se realizó el muestreo de los 104 eventos de precipitación ocurridos en el intervalo de estudio fue siempre la misma. Se trata de una zona urbana localizada en el concejo de Langreo, en plena cuenca del río Nalón, a 217 msnm y a una distancia aproximada de 26.25 km del punto más cercano del mar Cantábrico. No existe ningún estudio que pruebe la existencia de cualquier tipo de influencia en la carga isotópica de las lluvias por parte de un entorno urbano. Es cierto que, desde un punto de vista meteorológico, la toma de medidas de temperatura en un entorno urbano en comparación con una zona rural o con ausencia de influencia de índole antropogénica, puede incrementar ligeramente los valores de la temperatura en superficie como consecuencia del efecto isla de calor (Bornstein, 2002; Li et al., 2004; Taha, 1997). No obstante, el núcleo de población de Langreo de apenas 15.000 hab., no llega a tener las características necesarias para ejercer dicha influencia sobre las medidas realizadas durante los dos años de estudio.

Además de la zona en la que se realizaron el muestreo de las precipitaciones, justo al lado de la localización de la estación meteorológica que se usó para la monitorización de cada caso, hay que tener en cuenta que el estudio realizó el cálculo de las retro-trayectorias de las masas de aire junto con las zonas de recarga de humedad de cada uno de los eventos. Esto hace que el área de influencia del estudio se produzca prácticamente por la totalidad del hemisferio norte, con localizaciones que incluso llegan a encontrarse en el Océano Pacífico en algún evento invernal en concreto. Aunque como se verá en el desarrollo de este capítulo, la mayor parte está concentrado en el entorno de la Península Ibérica y una franja latitudinal concreta del océano Atlántico central ( $\sim 29^\circ\text{N} - 59^\circ\text{N}$ ).



## 5.3. Metodología.

Para el desarrollo de este capítulo se han realizado un total de 370 medidas de muestras de 104 eventos de precipitación diferentes, sin contar las medidas de los respectivos estándares utilizados en cada una de las técnicas analíticas utilizadas. Este conjunto de medidas se ha realizado utilizando dos técnicas analíticas diferentes en el caso del  $\delta^{18}\text{O}$ , y una única en el caso del  $\delta\text{D}$ . Para la medida del  $\delta^{18}\text{O}$  se realizaron al principio de la tesis doctoral un total de 195 medidas mediante la técnica de espectrometría de masas de relaciones isotópicas en gases, usando un espectrómetro tipo GP-IRMS (*Sección 3.2.5*). Para la medida del  $\delta^{18}\text{O}$  en aguas en el GP-IRMS, se utilizaron dos estándares internacionales (SMOW y SLAP) y tres estándares “*in house*” para cubrir todo el espectro de variabilidad isotópica posible (ADC2, agua mineral; LIT2, agua del grifo de Oviedo; HEV1, agua mineral evaporada), y para corregir posibles efectos de deriva en las medidas. Para cada evento de precipitación, se realizaron dos medidas diferentes con los que comprobar la reproducibilidad de la medida en cada caso.

El resto de medidas se realizaron usando la técnica analítica de espectrometría de absorción óptica CDRS. Un total de 175 medidas en donde se volvieron a medir el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  medido ya por la anterior técnica, junto con el valor del  $\delta\text{D}$ . Este procedimiento permitió comprobar dos aspectos importantes desde un punto de vista metodológico. El primero es la comprobación de posibles variaciones en el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras de lluvia dependiendo de la técnica analítica utilizada, aspecto que no ha ocurrido según se ha podido comprobar en este trabajo. El segundo factor se ha comprobado en aquellos eventos de precipitación en los que se recolectaron dos viales diferentes (*Sección 3.2.1*). las medidas realizadas mediante la primera técnica analítica, se realizaron durante el mes de Octubre del año 2016. Mientras que las medidas realizadas por absorción óptica, se realizaron durante el mes de Octubre del año 2017. En aquellos eventos en los que se recopilaban dos viales de muestras, la primera de las mediciones se realizó en uno de los viales, dejando el segundo intacto. El vial del que se obtuvo la muestra, se precintó debidamente con papel de tipo “*parafilm*”, y se trasladó inmediatamente a una zona refrigerada sin perder la cadena de frío en ningún momento. El segundo vial se mantuvo inalterado hasta que se realizaron las medidas por el segundo método analítico. Una vez comparadas las medidas entre el vial recién abierto, y el mismo vial un año después de ser precintado,

## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

Evento	$\delta^{18}\text{O}$ - GPIRMS (‰ SMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ - CDRS (‰ SMOW)	Diferencia
1	-3.88	-3.45	0.43
2	-4.22	-3.79	0.43
3	-10.12	-9.86	0.26
4	-5.32	-4.99	0.33
5	-4.60	-4.30	0.30
6	-3.53	-3.22	0.31
7	-10.48	-10.10	0.38
8	-6.09	-5.72	0.37
9	-1.87	-1.56	0.31
10	-6.13	-5.78	0.35
11	-1.72	-1.40	0.32
12	-3.58	-3.28	0.30
13	-6.46	-6.21	0.25
14	-2.60	-2.11	0.49
15	-7.55	-7.20	0.35
16	-4.28	-3.76	0.52
17	-2.76	-2.54	0.22
18	-4.69	-4.33	0.36
19	-2.96	-2.70	0.26
20	-0.23	0.07	0.30
21	-3.33	-3.05	0.28
22	-5.45	-5.05	0.40
23	-8.56	-8.36	0.20
24	-4.18	-3.83	0.35
25	-4.92	-4.61	0.31
26	-3.26	-3.12	0.14
27	-7.95	-7.89	0.06
28	-7.41	-7.19	0.22
29	-5.66	-5.46	0.20
30	-5.37	-5.25	0.12
31	-3.91	-3.79	0.12
32	-5.43	-5.16	0.27
33	-7.38	-7.18	0.20
34	-11.58	-11.52	0.06
35	-5.56	-5.33	0.23
36	-7.89	-7.87	0.02
37	-3.67	-3.24	0.43
38	-2.42	-2.30	0.12
39	-2.14	-1.75	0.39
40	-9.25	-9.11	0.14
41	-6.32	-5.90	0.42
42	-4.58	-4.38	0.20
43	-9.02	-8.86	0.16
44	-5.53	-5.18	0.35
45	-8.34	-8.25	0.09
46	-8.71	-8.71	0.00
47	-12.14	-12.14	0.00

se pudo comprobar como los resultados eran similares, con una pequeña tendencia hacia valores positivos en la carga. Una variación que en promedio fue de 0.26 ‰ (Tabla 6). Esta variación se debe probablemente a la evaporación que la muestra ha sufrido desde que fue abierta un año antes, hasta que se midió posteriormente a pesar de no perderse en ningún momento la cadena de frío. Por tanto, no es recomendable mantener las muestras de agua demasiado tiempo en viales en los que hay cámara de aire, ya que los efectos de evaporación pueden dejar cierta señal que nada tiene que ver con la variabilidad natural climatológica, a pesar de mantenerse la cadena de frío.

**Tabla 6.** Comparativa analítica de las dos técnicas utilizadas para la medición de la relación isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  en 47 de las 104 muestras analizadas para este trabajo. Como se puede apreciar, las diferencias no son sistemáticas, por lo que las diferencias no parecen ser debidas al cambio de la técnica utilizada sino por efectos de evaporación de las diferentes muestras.

## 5.4. Resultados y discusiones.

Una vez realizadas las medidas de todas las muestras recolectadas para este estudio (**Tabla 7**), y eliminando las posibles influencias de la evaporación entre las mediciones realizadas con ambas técnicas (**Tabla 6**), se procedió al análisis de los diferentes factores tanto meteorológicos como oceánicos que han podido condicionar la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  durante el periodo de estudio.

### 5.4.1. Variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ y del $\delta\text{D}_p$ en función de la temperatura y la cantidad de precipitación.

Desde un punto de vista global, la mayor parte de los *proxies* de  $\delta^{18}\text{O}$  contenidos en los espeleotemas parecen responder a cambios en la temperatura en superficie de la zona en la que se encuentra la cavidad, o a cambios en la cantidad de precipitación producida a lo largo del año. La influencia de ambos factores, se han podido comprobar analizando las diferentes aguas de goteo con las que se alimentan diversas estalagmitas a lo largo de todo el mundo (Baker et al., 2019). La dificultad suele residir en aquellas zonas a lo largo del planeta en el que las temperaturas promediadas anualmente se encuentran en un rango comprendido entre los  $10^\circ\text{C}$  y los  $16^\circ\text{C}$ , y no existe apenas estacionalidad en las precipitaciones con ausencia de estación seca. Ambas características se presentan en la climatología de la zona de estudio (*Sección 2.2*), y en los dos años cuyos eventos de precipitación han sido analizados (**Figura 5.1 – A, E**). A pesar de ello, y de que la variabilidad que se ha observado ya en el análisis del *proxy* del  $\delta^{18}\text{O}$  en el espeleotema Sarla, no parece estar relacionado con alguno de estos dos factores, se ha comenzado el análisis por ambos, para confirmar su descarte como posibles fuentes de la variabilidad isotópica en las precipitaciones de la zona de estudio. La variabilidad observada tanto en el caso del  $\delta^{18}\text{O}$  como del  $\delta\text{D}$  es bastante importante a pesar de encontrarnos en una zona en la que la climatología no destaca precisamente por presentar alteraciones importantes (clima oceánico Cfb). Los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  oscilan entre  $-0.23\text{‰}$  y los  $-13.81\text{‰}$  (V-SMOW) con un valor medio de  $-6.12\text{‰}$  y una desviación estándar de  $3.06$  (**Tabla 7, Figura 5.1 - D**), que está dentro de los rangos establecidos como comunes en las zonas costeras de la Península Ibérica, con una ligera tendencia a valores negativos por la altitud del muestreo (Araguas-Araguas & Diaz Teijeiro, 2005; Diaz Teijeiro et al., 2009; Moreno et al., 2014; Moreno et al., 2019).

## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

Evento	Fecha	Temperatura	Precipitación	Temperatura	Precipitación	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta\text{D}_p$	d-Excess
		evento (°C)	evento (mm)	diaria (°C)	diaria (mm)	(‰) SMOW	(‰) SMOW	
1	16/02/2015	11.5	6.7	10.1	25.4	-3.96	-19.3	8.3
2	17/02/2015	8.0	0.5	8.1	11.6	-4.22	-6.6	23.7
3	20/02/2015	9.8	2.0	10.6	9.0	-10.25	-81.4	-2.5
4	02/03/2015	14.1	2.8	13.9	13.7	-5.32	-32.0	7.8
5	03/03/2015	11.8	3.9	11.9	9.6	-4.60	-20.4	14.2
6	14/03/2015	8.4	3.7	8.1	6.9	-3.53	-2.8	23.1
7	23/03/2015	7.9	5.1	8.1	12.5	-10.48	-66.7	14.3
8	26/03/2015	8.6	3.9	10.5	16.5	-6.09	-31.8	14.0
9	09/04/2015	14.2	4.9	15.7	6.3	-1.87	0.8	13.3
10	10/04/2015	16.3	2.1	14.7	7.3	-6.13	-36.8	9.4
11	15/04/2015	18.5	5.4	18.5	6.3	-1.77	-3.2	8.1
12	17/04/2015	16.1	7.9	15.3	15.9	-3.57	-10.4	15.8
13	18/04/2015	15.0	16.2	13.1	21.7	-6.46	-33.7	15.6
14	22/04/2015	19.0	6.2	17.5	6.2	-2.60	-10.0	6.9
15	26/04/2015	16.2	17.6	15.0	28.4	-7.55	-46.8	10.7
16	27/04/2015	12.7	6.5	13.4	28.0	-4.28	-15.5	14.6
17	04/06/2015	26.8	5.6	22.3	7.3	-2.76	-13.3	7.0
18	05/06/2015	18.3	9.5	18.5	11.0	-4.69	-20.2	14.4
19	10/06/2015	16.5	2.8	15.6	4.4	-2.96	-4.6	17.0
20	21/07/2015	23.1	2.0	23.5	2.1	-0.23	9.0	8.4
21	29/07/2015	21.6	1.6	21.7	1.6	-3.33	-11.8	12.6
22	30/07/2015	18.6	1.5	19.4	1.6	-5.45	-24.8	15.6
23	31/07/2015	16.1	23.0	18.2	23.7	-8.56	-53.9	13.0
24	13/08/2015	21.5	2.3	20.6	2.6	-4.18	-28.9	1.7
25	31/08/2015	22.7	9.7	22.0	13.1	-4.92	-25.6	11.4
26	03/09/2015	16.7	12.5	16.3	13.5	-3.26	-3.8	21.6
27	15/09/2015	14.3	3.2	17.5	16.3	-7.95	-58.3	2.5
28	05/10/2015	19.6	8.6	21.1	9.8	-7.41	-46.4	11.3
29	06/10/2015	18.1	2.7	19.1	2.7	-5.66	-41.4	2.3
30	12/10/2015	16.7	28.3	16.2	30.3	-5.37	-31.7	10.8
31	19/10/2015	16.7	6.5	16.5	21.4	-3.91	-19.6	10.7
32	20/10/2015	15.5	0.9	15.1	0.9	-5.43	-31.9	10.2
33	27/10/2015	14.2	18.5	14.8	18.5	-7.38	-42.3	16.0
34	03/11/2015	12.6	3.0	13.5	3.6	-11.58	-90.1	2.1
35	21/11/2015	10.6	11.6	11.5	44.7	-5.56	-24.3	19.7
36	22/11/2015	8.5	8.4	8.2	33.6	-7.89	-45.5	19.2
37	24/11/2015	10.9	2.3	10.1	3.8	-3.67	-15.2	10.8
38	26/11/2015	12.3	8.9	10.9	12.3	-2.42	-10.3	10.8
39	28/11/2015	11.3	6.0	14.1	6.2	-2.14	5.7	19.9
40	28/12/2015	13.6	3.6	15.8	3.6	-9.25	-67.5	5.5
41	30/12/2015	13.9	8.8	13.4	8.8	-6.32	-35.5	11.6
42	03/01/2016	16.6	7.2	13.6	9.5	-4.58	-42.6	0.7
43	04/01/2016	11.3	2.3	12.4	3.2	-9.02	-65.9	3.6
44	07/01/2016	14.5	7.9	12.1	8.3	-5.53	-49.4	7.2
45	08/01/2016	11.7	11.0	11.6	11.9	-8.34	-57.8	8.2
46	09/01/2016	11.6	7.4	11.4	7.4	-8.71	-61.3	8.5

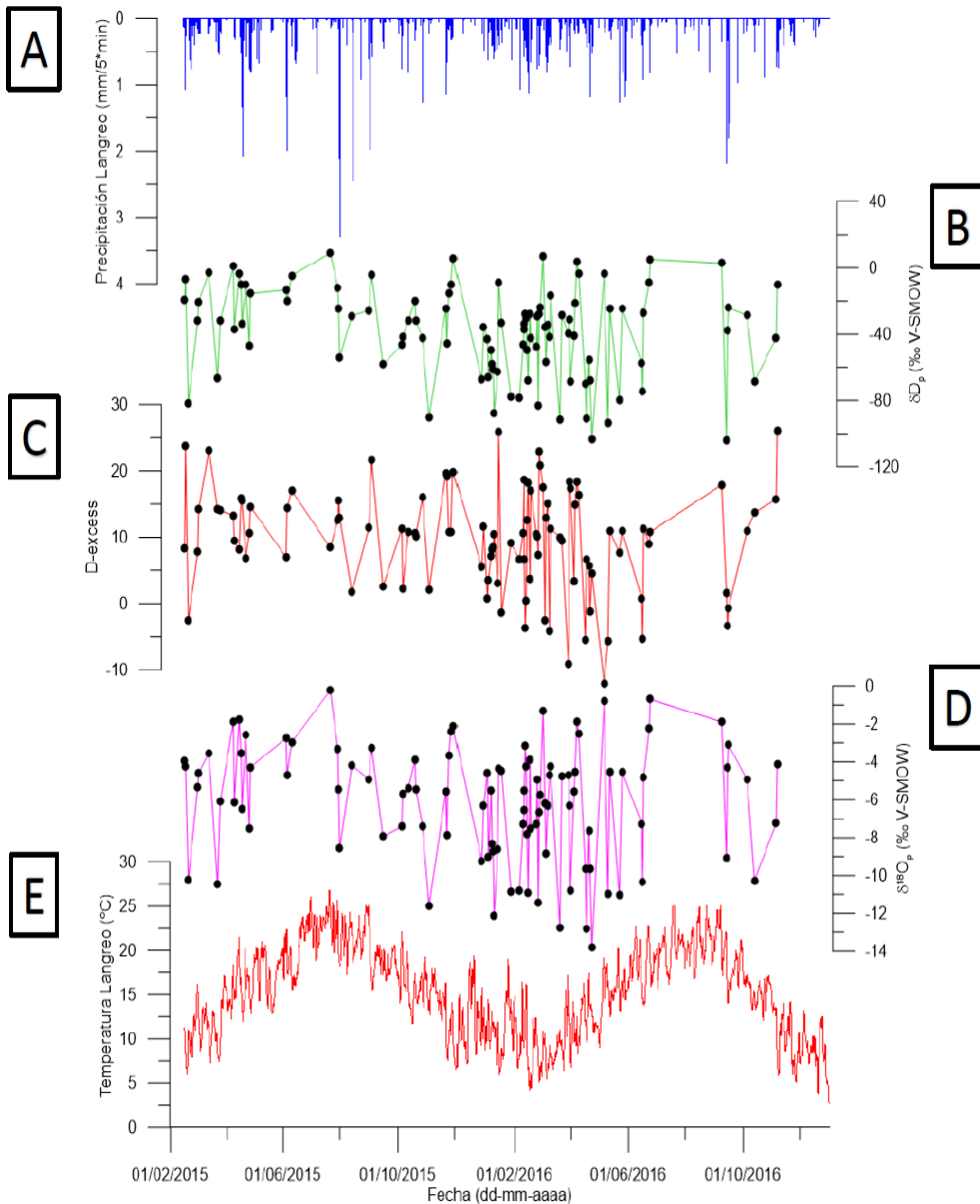
Evento	Fecha	Temperatura	Precipitación	Temperatura	Precipitación	$\delta^{18}\text{O}_p$	$\delta\text{D}_p$	d-Excess
		evento (°C)	evento (mm)	diaria (°C)	diaria (mm)	(‰) SMOW	(‰) SMOW	
47	10/01/2016	9.9	11.0	10.7	12.7	-12.14	-87.4	10.5
48	14/01/2016	11.6	14.3	11.0	20.7	-8.61	-62.9	3.1
49	15/01/2016	7.3	7.0	7.5	11.0	-4.34	-8.8	25.9
50	18/01/2016	8.4	2.6	8.7	4.3	-4.48	-33.2	-1.4
51	28/01/2016	11.4	7.4	12.0	19.5	-10.83	-77.8	9.1
52	06/02/2016	8.9	7.2	8.1	7.2	-10.82	-78.7	6.7
53	10/02/2016	8.6	10.9	9.2	26.2	-7.27	-46.4	10.7
54	11/02/2016	9.0	7.5	10.1	10.7	-6.57	-33.9	18.7
55	11/02/2016	10.1	2.7	10.1	10.7	-5.48	-37.3	6.6
56	12/02/2016	13.7	16.1	13.7	16.1	-3.14	-27.8	-3.7
57	13/02/2016	13.6	2.7	15.9	3.0	-4.25	-30.3	0.5
58	14/02/2016	6.4	23.6	7.5	23.6	-7.80	-49.2	12.6
59	15/02/2016	6.8	34.6	6.4	40.1	-10.89	-68.1	18.2
60	17/02/2016	7.5	4.6	4.7	4.6	-3.92	-27.6	3.8
61	18/02/2016	4.8	15.5	5.4	18.4	-7.54	-42.5	17.0
62	24/02/2016	15.6	5.1	10.4	5.1	-7.29	-47.8	10.4
63	25/02/2016	9.2	3.6	9.2	3.6	-4.95	-29.4	10.2
64	26/02/2016	6.4	20.6	6.6	20.6	-11.43	-83.3	7.3
65	27/02/2016	3.9	13.6	5.2	26.4	-6.68	-27.8	22.9
66	28/02/2016	7.0	11.0	7.0	12.5	-5.72	-24.1	20.9
67	02/03/2016	10.8	2.1	10.0	4.6	-1.32	7.0	17.6
68	04/03/2016	8.8	7.0	9.2	7.0	-6.19	-36.0	-2.5
69	05/03/2016	6.4	13.1	6.4	31.9	-8.84	-56.6	12.9
70	07/03/2016	5.9	20.1	6.9	28.3	-6.32	-34.5	15.1
71	09/03/2016	8.9	4.1	8.5	18.6	-4.72	-41.9	-4.2
72	10/03/2016	9.3	4.4	8.4	9.4	-4.22	-16.5	11.3
73	20/03/2016	9.2	5.3	9.6	13.6	-12.74	-91.8	10.0
74	22/03/2016	8.8	0.7	9.0	0.7	-4.76	-28.6	9.5
75	29/03/2016	11.0	4.7	12.0	6.1	-4.73	-39.7	-9.1
76	30/03/2016	10.6	10.0	12.4	10.0	-6.34	-31.0	18.4
77	31/03/2016	7.0	30.6	7.7	45.0	-10.78	-68.7	17.4
78	04/04/2016	8.1	2.3	9.6	2.3	-5.58	-41.2	3.4
79	05/04/2016	8.8	2.3	10.7	2.3	-4.51	-21.2	14.9
80	07/04/2016	10.0	4.1	10.0	4.1	-1.90	3.7	18.3
81	09/04/2016	9.1	2.2	10.1	2.3	-2.50	-3.6	16.4
82	16/04/2016	12.2	8.0	11.6	8.0	-9.64	-69.9	-5.5
83	17/04/2016	9.6	6.4	10.1	9.6	-12.84	-90.7	6.6
84	20/04/2016	14.3	4.6	14.7	14.1	-7.61	-55.2	5.7
85	21/04/2016	11.9	12.1	13.9	20.3	-9.68	-67.8	-1.2
86	23/04/2016	11.0	12.0	12.8	13.2	-13.81	-103.1	4.5
87	06/05/2016	15.0	8.8	15.0	8.8	-0.81	-3.5	-12.0
88	10/05/2016	15.8	1.0	16.4	1.0	-11.00	-93.7	-5.7
89	12/05/2016	11.7	5.0	12.5	6.7	-4.51	-24.6	11.0
90	22/05/2016	12.7	12.7	14.4	15.7	-11.03	-79.6	7.7
91	25/05/2016	17.1	9.3	15.4	10.5	-4.52	-24.6	11.0

## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

Evento	Fecha	Temperatura evento (°C)	Precipitación evento (mm)	Temperatura diaria (°C)	Precipitación diaria (mm)	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	$\delta\text{D}_p$ (‰) SMOW	d-Excess
92	15/06/2016	15.6	2.0	15.4	3.2	-7.27	-57.5	0.7
93	16/06/2016	14.3	18.3	14.1	20.3	-10.33	-74.7	-5.3
94	17/06/2016	13.0	1.9	14.0	4.7	-4.80	-27.1	11.3
95	23/06/2016	20.6	1.2	19.6	6.4	-2.24	-8.9	9.0
96	24/06/2016	16.9	3.1	17.5	3.2	-0.70	5.2	10.8
97	08/09/2016	18.1	3.8	18.1	3.8	-1.89	2.8	17.9
98	13/09/2016	17.5	22.5	17.4	27.0	-9.09	-104.0	1.6
99	14/09/2016	15.1	4.4	14.3	4.9	-4.31	-37.7	-3.4
100	15/09/2016	16.3	6.7	15.0	53.2	-3.07	-24.2	-0.8
101	05/10/2016	15.8	0.9	16.5	0.9	-4.94	-28.5	11.0
102	13/10/2016	15.2	9.1	14.1	9.1	-10.26	-68.6	13.7
103	05/11/2016	11.7	23.2	10.7	30.3	-7.25	-42.1	15.7
104	06/11/2016	7.7	12.3	7.7	29.6	-4.13	-10.3	26.0

**Tabla 7.** Valores del  $\delta^{18}\text{O}$ , el  $\delta\text{D}$ , y el exceso de deuterio (*d-excess*) para las muestras de los 104 episodios de lluvia monitorizados en este trabajo. Junto a estos valores, se detalla la fecha en la que se realizó el muestro, junto con los valores de la temperatura media y el acumulado de la precipitación durante el evento de muestreo por un lado, y durante la jornada completa en el otro. Para el cálculo de los valores medios de la temperatura y la cantidad de precipitación acumulada en el evento, se ha tenido en cuenta el tiempo en el que el pluviómetro manual ha estado acumulando lluvia para el posterior rellenado de los viales usados para el almacenamiento (Sección 3.1.2).

La variabilidad observada a lo largo de los dos años muestreados, no presenta ningún tipo de correlación significativa lo suficientemente alta como para poder considerarse la temperatura o las precipitaciones como factor dominante (**Tabla 8**). Merece la pena destacar la diferencia entre los valores de las muestras recogidas durante el invierno y la primavera del año 2016 donde se produjeron eventos de precipitaciones con cargas isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  muy dispares (**Figura 5.1 – A, D, E**), lo que sugiere la presencia de algún tipo de factor condicionante de su variabilidad, que no está relacionado con la época del año. Si analizamos los valores estacionales del  $\delta^{18}\text{O}$ , sí que se aprecia cierta tendencia a valores más negativos en el invierno, y más cercanos a valores positivos en el verano. Los valores medios van desde los -6.80 ‰ del invierno a los -3.85 ‰ del verano, pasando por los -6.37 ‰ de la primavera y los -5.94 ‰ del otoño. Además, hay que resaltar varios eventos en los que los valores estuvieron cerca de ser positivos, lo que sugeriría fenómenos de evaporación de la muestra durante el evento. En la mayor parte de la bibliografía existente al respecto, este tipo de eventos en los que la relación isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  experimenta valores positivos



**Figura 5.1.** Variabilidad climatológica e isotópica de las 104 muestras de lluvia recolectadas durante el periodo de estudio (2015 A.D.-2016 A.D.). A) Variabilidad de las precipitaciones durante el periodo de estudio registradas con la precipitación acumulada cincominutal en la estación de Langreo. B) Variación del  $\delta D$  en los eventos de precipitación muestreados a lo largo del periodo de estudio. C) Exceso de deuterio de cada muestra analizada. D) Variación del  $\delta^{18}O$  en los eventos de precipitación muestreados a lo largo del periodo de estudio. E) Variabilidad de las temperaturas durante el periodo de estudio registradas con la temperatura cincominutal en la estación de Langreo.

o cercanos al cero, se suelen omitir del análisis por presentar fenómenos de evaporación. Si este tipo de fenomenología se produce como consecuencia del muestreo resulta útil extraer este tipo de datos del análisis para evitar cualquier tipo de sesgo en las conclusiones a las que se pueda llegar. Sin embargo, si este tipo de fenomenología es natural, no es recomendable realizar este tipo de omisión de los datos, ya que estos fenómenos de evaporación de origen natural pueden llegar a ser dominantes en diferentes puntos a lo largo del planeta. En este trabajo, la metodología seguida para el muestreo fue realizada precisamente para mitigar al máximo el posible efecto de la evaporación no natural de las muestras obtenidas, por lo que las muestras en las que la carga isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  adquiere valores cercanos al 0, son aquellas en las que han sufrido procesos naturales de evaporación. En posteriores secciones de este capítulo, se estimará la mayor o menor evaporación sufrida por las gotas de lluvia de cada muestreo, y se analizará su influencia en la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  observada en los diferentes eventos.

En el caso del  $\delta\text{D}$ , la variabilidad observada es prácticamente análoga a la descrita para el  $\delta^{18}\text{O}$ . Los valores oscilan entre el 9 ‰ y el -104 ‰(V-SMOW) con un valor medio de -37.87 ‰ y una desviación estadística de 27.25 ‰ (**Tabla 7, Figura 5.1 – B**). No se observa ningún tipo de patrón relacionado con la distribución de las temperaturas y las precipitaciones al igual que en el caso del  $\delta^{18}\text{O}$ , y tampoco con el periodo del año. Y también merece la pena destacarse el periodo entre Febrero y Mayo del 2016 donde la variabilidad observada alcanza valores extremos. Si analizamos el valor estacional, se aprecia la misma tendencia que en el caso del  $\delta^{18}\text{O}$ , con valores promedio que alcanzan los extremos en invierno con -43.42 ‰ y en verano con -20.07 ‰, mientras que en primavera y otoño los valores se quedan en un punto intermedio con -39.61 ‰ y -33.90 ‰ respectivamente.

Escala de tiempo		Coef. Corr. Pearson	
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
Evento	T	0.34	0.23
	P	-0.38	-0.32
Diario	T	0.29	0.19
	P	-0.26	-0.20

**Tabla 8.** *Análisis de correlación de Pearson del  $\delta^{18}\text{O}$  y del  $\delta\text{D}$  y frente a las temperaturas y precipitaciones durante el propio evento y durante la jornada completa ( $p < 0.01$ ).*



Si analizamos la correlación existente entre las características isotópicas de los 104 eventos de precipitación muestreados mediante el coeficiente de correlación de Pearson, se puede apreciar como si bien la correlación es significativa ( $p < 0.01$ ), su valor no supera en ningún momento el 0.5 con lo que la influencia que puede tener la temperatura o la precipitación en su variabilidad parece ser baja (**Tabla 8**).

Min	1Q	Median	3Q	Max
Residuos				
-6.6655	-1.5227	0.3908	1.9531	5.1238
Predictor	Estimador	Error estándar	Valor T	Pr ( $> t $ )
Coeficientes				
c	-3.82	0.70	-5.399	4.45e-07***
$P_{evento}^{0.5}$	0.06	0.02	2.834	0.00555**
$T_{evento} \cdot P_{evento}^{0.5}$	-1.63	0.32	-5.035	2.09e-06***

\*\*\*  $p < 0.001$ , \*\*  $p < 0.01$ , \* $p < 0.05$  niveles de significatividad  
 $r^2 = 0.2036$ , F estadística = 12.91 en 2 y 101 DF y  $p = 1.01e-05$

**Tabla 9.** Diagnóstico de la regresión multivariante lineal (MLR) de la ecuación 1.

A pesar de ello, para aportar mayor solidez a este resultado, dado que tanto temperatura como cantidad de precipitación son dos parámetros condicionantes de gran parte de los *proxies* de  $\delta^{18}O$  contenidos en las precipitaciones (Baldini et al., 2010; Celle-Jeanton et al., 2004; Fischer & Treble, 2008; Treble et al., 2005), se decidió repetir este mismo análisis a nivel mensual, y mediante la aplicación de un análisis de regresión multivariante lineal (MLR, del inglés: *Multivariate linear regression*) al conjunto de valores de  $\delta^{18}O$  obtenidos en todos los eventos monitorizados. La ecuación para intentar describir un comportamiento multivariante que relacione el valor isotópico del  $\delta^{18}O$  de cada evento, con la precipitación y la temperatura se describe como:

$$\delta^{18}O_p = (c_1 + b_1 \times T_{evento})P_{evento}^{0.5} + c \quad (1)$$

Esta ecuación supone que la relación entre el  $\delta^{18}O$  de cada evento y la precipitación no es estacionaria, pero si lineal con respecto a su temperatura. Para ejemplificar una relación no estacionaria ni lineal con respecto a la cantidad de precipitación, el valor asociado a cada evento se eleva a un término 0.5. De esta manera se realiza una normalización del valor, y nos aseguramos que la distribución general de todos los eventos se ajuste a una gaussiana (Fischer & Treble, 2008; Fischer &

**Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica**

Baldini, 2011). Los resultados obtenidos en el diagnóstico de la regresión (**Tabla 9**) nos indican que, a nivel de cada uno de los 104 eventos analizados, la temperatura y la precipitación solo son capaces de explicar un 20% de la variabilidad.

	$\delta^{18}\text{O}$ Mensual	A	B	Coef. Cor. Pearson	
				Pe	Te
Enero	-7.66	2.71	31.34	-0.37	0.09
Febrero	-6.79	2.96	24.74	-0.48	0.36
Marzo	-6.31	2.51	21.80	-0.49	0.42
Abril	-6.02	2.53	34.10	-0.45	0.29
Mayo	-6.37	2.56	36.77	0.15	0.12
Junio	-3.47	2.13	37.61	-0.70	0.47
Julio	-4.39	2.17	40.00	-0.78	0.98
Agosto	-4.55	2.32	51.65	x	x
Septiembre	-4.93	2.78	46.13	-0.51	0.31
Octubre	-6.30	2.71	44.41	-0.15	0.17
Noviembre	-5.58	2.91	30.85	-0.03	-0.12
Diciembre	-7.79	2.43	33.52	x	x

**Tabla 10.** *Análisis de correlación de Pearson entre la temperatura (Te) y la precipitación (Pe) de cada evento muestreado, y el valor isotópico del  $\delta^{18}\text{O}$  de cada muestra, agrupadas en función del mes del año en que se realizó la recolección. El valor del  $\delta^{18}\text{O}$  mensual al igual que los parámetros A y B, se calcularon en base a la ecuación 2.*

En base a los resultados obtenidos en la **tabla 8**, se repite el análisis de correlación de Pearson a nivel mensual para poder comprobar si en alguno de los meses del año se produce un comportamiento diferentes respecto a la variabilidad de la temperatura y de la cantidad de precipitación. Este análisis se realizó con los valores de temperatura y precipitación de cada evento y no con los valores diarios, y se analizó agrupando cada muestra de precipitación según el mes en el que se recolectó. Tras los resultados obtenidos (**Tabla 10**), se puede apreciar como los meses en los que la temperatura y la cantidad de precipitación condicionan en mayor medida la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  son los meses de Junio y Julio, meses en los que las precipitaciones dominantes en la zona son de origen convectivo, y en donde el valor mensual del  $\delta^{18}\text{O}$  es el menos negativo. En el extremo opuesto se encuentran Mayo, Octubre y Noviembre, donde la correlación es prácticamente inexistente. Los meses de primavera y otoño son meses muy inestables en lo que a la variabilidad meteorológica se refiere.

Es fácil que se puedan dar en un mismo mes irrupciones de masas de aire de características polares, y que una semana más tarde las masas de aire puedan ser de origen subtropical.

Posteriormente, repetimos el análisis de regresión multivariante de carácter lineal para los datos de cada evento agrupados a nivel mensual. Para este análisis, se aplicó una relación que surge a partir de la integración de la ecuación (1) y que adquiere la siguiente expresión:

$$\delta^{18}O_{mensual} = c_1(A) + b_1(B) + c \quad (2)$$

$$\text{Donde } A = \left( \frac{\sum_{eventos} (P_{evento}^{1.5})}{\sum_{eventos} P_{evento}} \right); B = \left( \frac{\sum_{eventos} (T_{event} \cdot P_{evento}^{1.5})}{\sum_{eventos} P_{evento}} \right)$$

Los resultados obtenidos a escala mensual (**Tabla 11**), muestran unos resultados similares a los obtenidos a escala diaria, con incluso un  $r^2$  superior. Sin embargo, no son resultados significativos ( $p < 0.05$ ), por lo que no pueden ser tenidos en cuenta ni considerarse como concluyentes.

	Min	1Q	Median	3Q	Max
Residuos					
	-2.0167	-0.5319	0.1119	0.5563	1.5538
Predictor	Estimador	Error estándar	Valor T	Pr (> t )	
Coefficientes					
c	-3.85	4.04	-0.953	0.366	
A	-1.62	1.28	-1.266	0.237	
B	0.06	0.04	1.431	0.186	

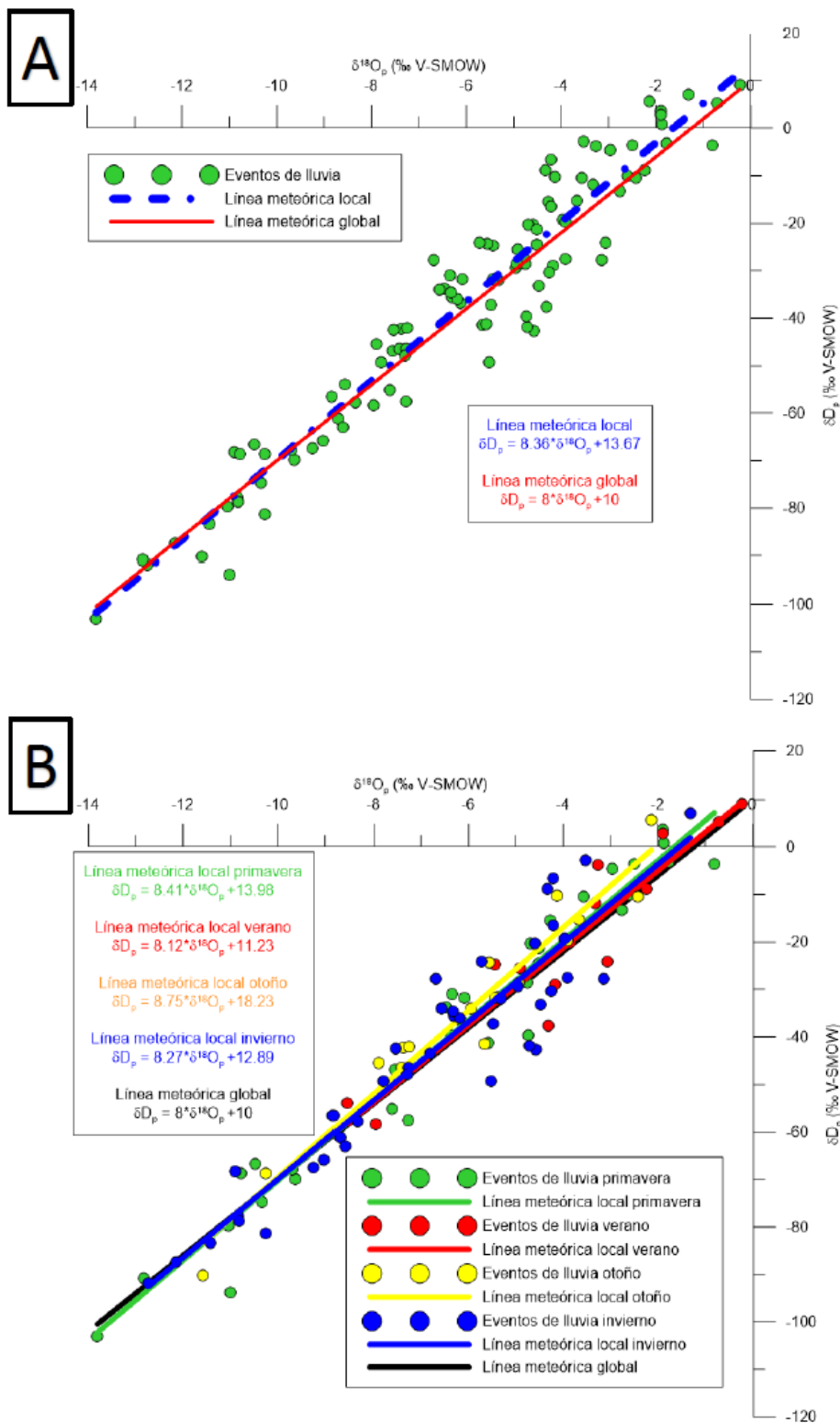
\*\*\*  $p < 0.001$ , \*\*  $p < 0.01$ , \* $p < 0.05$  niveles de significatividad

$r^2 = 0.3761$ , F estadística = 2.713 en 2 y 9 DF y  $p = 0.1197$

**Tabla 11.** Diagnóstico de la regresión multivariante lineal (MLR) de la ecuación 2.

Una vez analizada la posible influencia de la temperatura y la cantidad de precipitación en la variabilidad isotópica del agua precipitada, conviene analizar la relación existente entre la variabilidad del  $\delta^{18}O$  y del  $\delta D$ , ya que puede aportar información sobre las características isotópicas generales de la zona de estudio como consecuencia de su localización geográfica, así como otros de procesos que pueden afectar a la carga isotópica que podrían ser susceptibles de análisis en próximas secciones del capítulo (Fischer & Treble, 2008; Fischer & Baldini, 2011; Rozanski et al., 1993).

Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica



En base a los 104 datos isotópicos obtenidos de cada muestra, se ha construido una línea meteórica local de agua (LMWL, del inglés: *Local Meteoric Water Line*) que nos describe el comportamiento conjunto del  $\delta^{18}\text{O}$  y del  $\delta\text{D}$  en la zona de estudio. La ecuación que la describe tiene la forma:  $\delta\text{D} = 8.36 \cdot \delta^{18}\text{O} + 13.67$  ( $r^2 = 0.93$ ) lo que supone una pendiente ligeramente superior a la pendiente considerada en la línea meteórica global de agua (GMWL, del inglés: *Global Meteoric Water Line*) (Rozanski et al., 2011) (**Figura 5.2 – A**). En lo que respecta al exceso de deuterio (ordenada en el origen), los valores son también ligeramente mayores que el patrón global. Estos valores más positivos sugieren la ausencia casi total de eventos con evaporación, ya que este tipo de fenómenos suele estar caracterizado por valores del exceso de deuterio con tendencia negativa incluso. De hecho, existen un buen número de eventos en los que sí parece que ha existido fenómenos de evaporación como por ejemplo el evento 87 (**Tabla 7**) donde además el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  es casi positivo. Suponiendo que el fenómeno de evaporación de la muestra en su recolección es prácticamente nulo o despreciable dada la metodología seguida en su obtención (*Sección 3.1.2*), una de las causas naturales que puede generar este tipo de comportamiento puede ser la evaporación de las gotas de lluvia desde que salen de la base de las nubes hasta que se muestrea en la superficie (Araguás-Araguás et al., 2000), o el tipo de nube que generan este tipo de precipitaciones (Aggarwal et al., 2016). Sin embargo existen otros eventos en los que el exceso de deuterio es también negativo, sin embargo está acompañado por valores negativos o muy negativos del  $\delta^{18}\text{O}$ . Otro de los factores que puede condicionar esta variabilidad tiene relación con la procedencia de la masa de aire que genera las precipitaciones o con la zona en la que dicha masa de aire se recarga de la humedad necesaria para la generación de las nubes que posteriormente precipitan en la zona de estudio. En base a este comportamiento observado, se decidió analizar todos estos factores en futuras secciones de este capítulo con el objetivo de intentar discernir en qué medida puede afectar cada uno de ellos.

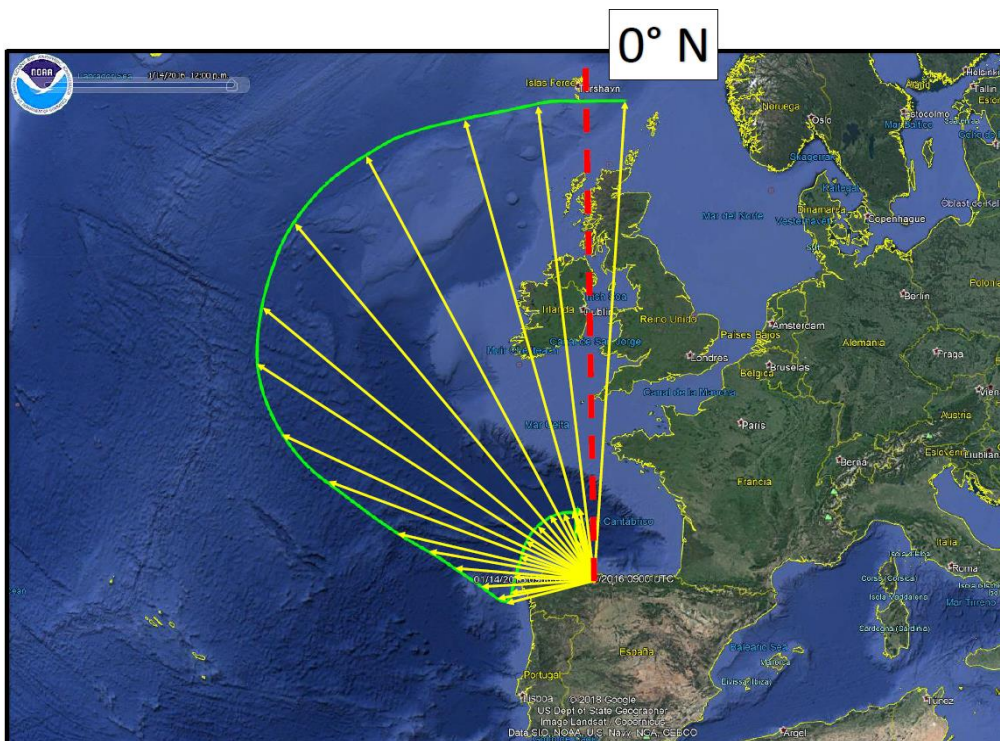
---

**Figura 5.2.** Diagrama del  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta\text{D}$  donde se muestra la relación entre ambos isótopos estables que caracteriza al conjunto de muestras obtenidas para este estudio. A) Diagrama elaborado para el conjunto de las 104 muestras en donde se muestra la línea meteórica local de agua con su ecuación descriptiva, junto con la línea meteórica global de agua y su ecuación. B) Diagrama elaborado estacionalmente junto con las ecuaciones meteóricas y sus respectivas pendientes para cada una de las estaciones del año.

Si analizamos la variabilidad en función de la estación del año en el que se produjo la precipitación (**Figura 5.2 – B**) se puede apreciar como el valor más bajo de exceso de deuterio se da en verano, momento del año en el que por las temperaturas y por el tipo de nubes que generan las precipitaciones, la probabilidad de que se produzcan fenómenos de evaporación aumenta ( $\delta\text{D} = 8.36 \cdot \delta^{18}\text{O} + 11.23$ ,  $r^2 = 0.88$ ). Sorprende que sea el invierno la estación del año en el que el exceso de deuterio adquiera valores más bajos después del verano ( $\delta\text{D} = 8.27 \cdot \delta^{18}\text{O} + 12.82$ ,  $r^2 = 0.88$ ). Además, comparten ambas estaciones el coeficiente de determinación que con un valor de 0.88 que se queda por debajo del valor asociado a la línea meteórica local de agua ( $r^2 = 0.93$ ), lo que sugiere una fenomenología más dispar de lo normal en ambas estaciones del año. En el verano sí que es más comprensible dicha disparidad ya que, dada la localización de la zona de estudio, se pueden juntar fenómenos convectivos con situaciones frontales en la que las masas de aire son de procedencia atlántica, cuya señal isotópica a priori debería de ser diametralmente opuesta (Araguas-Araguas & Diaz Teijeiro, 2005; Fischer & Baldini, 2011; Sun et al., 2019; Treble et al., 2005). Sin embargo en el periodo invernal, la presencia de factores que pudieran alterar la señal isotópica se ve reducida, aunque es cierto que en la **figura 5.1** ya se apreciaba la presencia de valores isotópicos muy dispares en el invierno del año 2016. Si atendemos a la pendiente, son tanto verano como invierno las dos estaciones del año en las que su valor se acerca más a la línea meteórica global en comparación con la de la primavera ( $\delta\text{D} = 8.41 \cdot \delta^{18}\text{O} + 13.98$ ,  $r^2 = 0.97$ ) y la del otoño que es la que más se aleja ( $\delta\text{D} = 8.75 \cdot \delta^{18}\text{O} + 18.23$ ,  $r^2 = 0.95$ ). Sin embargo, el coeficiente de determinación adquiere valores mucho más altos que el promedio. Este comportamiento sugiere que, a pesar de que tanto la primavera como el otoño son las estaciones del año en las que la variabilidad desde un punto de vista meteorológico es más amplia, el factor condicionante de la variabilidad isotópica no parece estar relacionado con la variabilidad meteorológica durante estas dos estaciones del año. Por lo menos durante el periodo analizado en este trabajo. Es por ello que, en secciones próximas de este capítulo, uno de los aspectos que van a ser analizados tiene que ver con características oceánicas del entorno peninsular, que pudieran ser susceptibles de influenciar la variabilidad observada.

## 5.4.2. Caracterización e influencia de la procedencia de las masas de aire en la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ .

La posibilidad de que la procedencia de las masas de aire sea una fuente de variabilidad en la relación isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  de las precipitaciones es algo que ha sido comprobado a lo largo de diversos puntos del planeta, tanto en zonas costeras como en zonas continentales (Baldini et al., 2010; Moreno et al., 2019; Smith et al., 2016; Sun et al., 2019; Tyler et al., 2016). Esta influencia en ocasiones es directa, como consecuencia de las características termodinámicas de la masa de aire que genera las precipitaciones; y en otras ocasiones indirecta, como consecuencia de las características de las zonas en las que la masa de aire sufre procesos de recarga de humedad, ya sea en una zona continental o en una zona oceánica. Como ya vimos en la *Sección 3.1.2* de este trabajo, la metodología utilizada para el cálculo de las retro-trayectorias de las masas de aire que nos permitiera obtener su procedencia es similar a la llevada a cabo por Baldini et al, (2010).



**Figura 5.3.** Esquema explicativo en el que se ejemplifica el cálculo del ángulo promedio de una retro-trayectoria ejemplo. En amarillo aparecen los vectores que se construyen con cada punto de la retro-trayectoria, y en rojo se incluye el eje sobre el que se calculó el ángulo de cada vector.

## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

Evento	Fecha	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	850hPa		700hPa		500hPa	
			24h	120h	24h	120h	24h	120h
			(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°
1	16/02/2015	-3.96	312.6	302.8	288.9	283.5	294.4	305.0
2	17/02/2015	-4.22	3.4	318.3	351.7	297.5	326.9	288.6
3	20/02/2015	-10.25	288.3	285.9	299.8	283.0	300.3	277.3
4	02/03/2015	-5.32	277.8	287.1	267.6	261.1	268.4	267.4
5	03/03/2015	-4.60	298.0	288.0	264.2	254.5	259.8	298.5
6	14/03/2015	-3.53	11.2	31.0	20.0	18.1	32.3	77.5
7	23/03/2015	-10.48	68.9	9.4	153.4	131.9	172.0	123.9
8	26/03/2015	-6.09	299.8	263.6	293.0	261.6	292.5	260.9
9	09/04/2015	-1.87	150.8	78.6	145.7	159.0	165.6	215.9
10	10/04/2015	-6.13	257.2	136.7	263.7	31.0	260.9	171.2
11	15/04/2015	-1.77	171.9	111.2	184.2	243.6	195.3	263.5
12	17/04/2015	-3.57	222.1	231.6	254.1	296.5	278.0	280.7
13	18/04/2015	-6.46	226.0	284.6	250.9	281.3	263.9	282.1
14	22/04/2015	-2.60	179.0	141.2	206.2	255.7	216.2	273.6
15	26/04/2015	-7.55	257.4	271.9	248.5	274.0	243.9	272.9
16	27/04/2015	-4.28	284.6	282.3	297.5	310.8	297.1	306.1
17	04/06/2015	-2.76	157.5	125.6	160.8	225.6	155.3	284.9
18	05/06/2015	-4.69	231.3	272.2	195.1	137.4	223.2	233.2
19	10/06/2015	-2.96	194.1	50.0	283.1	355.8	358.1	2.2
20	21/07/2015	-0.23	220.5	246.2	231.3	274.4	226.7	224.9
21	29/07/2015	-3.33	276.8	278.9	282.2	274.8	273.1	268.4
22	30/07/2015	-5.45	252.0	266.4	266.5	282.0	269.1	275.4
23	31/07/2015	-8.56	122.5	348.3	220.7	253.8	223.0	263.1
24	13/08/2015	-4.18	334.6	18.8	309.0	276.0	309.5	303.1
25	31/08/2015	-4.92	346.3	8.3	250.3	267.0	255.2	311.4
26	03/09/2015	-3.26	23.4	355.5	309.5	294.1	298.1	292.5
27	15/09/2015	-7.95	249.7	279.9	275.7	287.3	285.8	288.9
28	05/10/2015	-7.41	236.0	248.4	240.7	259.1	244.2	275.5
29	06/10/2015	-5.66	282.2	288.3	292.9	307.5	288.4	303.1
30	12/10/2015	-5.37	50.6	173.5	203.3	256.4	208.0	266.7
31	19/10/2015	-3.91	170.7	207.1	181.9	246.0	187.4	248.4
32	20/10/2015	-5.43	97.1	136.5	108.2	121.9	110.9	127.0
33	27/10/2015	-7.38	205.1	163.5	227.8	249.3	269.9	298.7
34	03/11/2015	-11.58	263.3	105.8	8.9	98.4	109.5	105.0
35	21/11/2015	-5.56	339.3	348.3	338.4	330.3	341.6	302.0
36	22/11/2015	-7.89	341.1	323.4	341.4	319.3	353.8	323.0
37	24/11/2015	-3.67	320.0	294.4	321.5	289.2	321.3	287.2
38	26/11/2015	-2.42	341.9	289.3	329.7	276.0	326.2	270.1
39	28/11/2015	-2.14	322.4	294.8	302.3	297.2	299.8	296.7
40	28/12/2015	-9.25	247.9	263.6	250.1	289.8	251.0	287.0
41	30/12/2015	-6.32	265.5	291.7	247.9	280.2	278.7	282.4
42	03/01/2016	-4.58	272.3	285.5	276.0	282.8	275.1	269.5
43	04/01/2016	-9.02	288.7	288.0	294.2	307.1	289.4	302.2
44	07/01/2016	-5.53	244.4	251.3	262.7	262.5	266.9	271.8
45	08/01/2016	-8.34	229.6	236.6	242.0	241.2	250.3	253.9
46	09/01/2016	-8.71	266.0	283.6	267.0	287.5	277.2	301.9



Evento	Fecha	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	850hPa		700hPa		500hPa	
			24h	120h	24h	120h	24h	120h
			(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°
47	10/01/2016	-12.14	241.5	264.6	245.9	261.7	265.6	294.8
48	14/01/2016	-8.61	340.1	317.7	289.0	242.9	294.3	284.9
49	15/01/2016	-4.34	14.4	10.0	29.5	61.0	31.6	45.2
50	18/01/2016	-4.48	285.4	295.8	302.7	295.3	306.2	300.0
51	28/01/2016	-10.83	10.8	292.4	310.3	259.9	257.1	297.2
52	06/02/2016	-10.82	239.0	271.0	259.6	256.2	284.2	305.4
53	10/02/2016	-7.27	289.4	285.4	293.8	282.5	292.2	303.8
54	11/02/2016	-6.57	280.5	293.5	293.0	285.9	310.3	291.8
55	11/02/2016	-5.48	281.4	272.4	285.3	298.3	286.2	304.8
56	12/02/2016	-3.14	286.9	288.1	282.5	261.7	285.0	299.8
57	13/02/2016	-4.25	289.2	283.6	288.0	320.9	285.1	276.3
58	14/02/2016	-7.80	312.3	302.4	312.6	313.8	299.6	310.3
59	15/02/2016	-10.89	28.3	44.8	13.6	42.1	351.1	329.3
60	17/02/2016	-3.92	326.6	292.6	278.4	295.4	254.4	254.8
61	18/02/2016	-7.54	330.2	300.9	308.2	311.2	307.0	297.5
62	24/02/2016	-7.29	262.3	304.1	263.9	298.9	279.6	299.9
63	25/02/2016	-4.95	320.9	278.4	323.7	315.2	308.6	282.5
64	26/02/2016	-11.43	295.4	292.2	230.9	289.9	257.1	287.3
65	27/02/2016	-6.68	329.1	310.0	212.3	295.0	151.3	296.9
66	28/02/2016	-5.72	18.1	357.3	51.0	271.8	81.7	256.0
67	02/03/2016	-1.32	300.5	290.1	305.3	294.1	303.6	295.8
68	04/03/2016	-6.19	317.5	308.0	319.1	307.3	346.5	311.8
69	05/03/2016	-8.84	344.5	357.1	338.2	314.5	349.5	335.0
70	07/03/2016	-6.32	13.8	335.4	354.8	278.6	19.3	303.1
71	09/03/2016	-4.72	327.4	304.3	330.7	300.1	325.0	284.4
72	10/03/2016	-4.22	354.3	319.8	359.4	293.8	344.3	266.8
73	20/03/2016	-12.74	109.4	198.6	109.8	276.9	84.5	101.5
74	22/03/2016	-4.76	60.6	36.5	73.1	196.9	130.6	146.7
75	29/03/2016	-4.73	240.0	272.0	255.3	268.2	262.1	270.8
76	30/03/2016	-6.34	4.8	305.0	217.2	238.6	224.2	253.8
77	31/03/2016	-10.78	349.1	322.1	333.5	299.5	218.6	226.3
78	04/04/2016	-5.58	227.0	299.5	282.5	292.0	296.7	293.8
79	05/04/2016	-4.51	338.0	289.5	336.7	295.1	327.0	304.3
80	07/04/2016	-1.90	315.4	306.8	305.9	292.7	310.4	291.9
81	09/04/2016	-2.50	294.4	298.9	292.9	288.4	298.6	297.8
82	16/04/2016	-9.64	205.7	225.8	227.3	265.2	235.5	300.0
83	17/04/2016	-12.84	236.0	257.0	259.2	262.1	248.0	279.0
84	20/04/2016	-7.61	25.9	86.5	336.1	305.3	294.9	53.9
85	21/04/2016	-9.68	238.7	147.7	239.1	186.1	167.6	298.6
86	23/04/2016	-13.81	246.1	249.7	244.6	250.2	267.6	276.1
87	06/05/2016	-0.81	176.4	135.7	178.7	120.7	173.1	186.1
88	10/05/2016	-11.00	207.8	282.1	208.0	315.4	199.9	274.0
89	12/05/2016	-4.51	294.5	267.6	131.6	311.1	149.4	260.7
90	22/05/2016	-11.03	269.7	291.1	271.5	300.1	299.6	316.5
91	25/05/2016	-4.52	223.4	277.1	248.7	312.2	254.7	297.0

**Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica**

Evento	Fecha	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	850hPa		700hPa		500hPa	
			24h	120h	24h	120h	24h	120h
			(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°	(°) N = 0°
92	15/06/2016	-7.27	284.0	311.9	278.8	304.7	290.3	302.6
93	16/06/2016	-10.33	332.8	31.1	330.9	2.8	341.0	312.8
94	17/06/2016	-4.80	318.4	30.9	329.4	351.0	334.4	322.8
95	23/06/2016	-2.24	239.4	37.2	231.5	231.1	237.2	292.0
96	24/06/2016	-0.70	227.1	320.6	253.3	290.0	293.2	312.7
97	08/09/2016	-1.89	245.4	293.8	275.6	296.8	282.4	298.4
98	13/09/2016	-9.09	213.6	271.4	241.9	286.3	226.1	261.2
99	14/09/2016	-4.31	305.2	331.5	340.5	308.8	39.1	302.5
100	15/09/2016	-3.07	334.7	326.1	35.4	299.1	63.9	331.4
101	05/10/2016	-4.94	267.0	286.6	300.3	304.9	284.8	299.1
102	13/10/2016	-10.26	21.0	208.3	357.3	197.2	311.5	289.5
103	05/11/2016	-7.25	331.9	310.0	317.8	322.3	284.5	292.3
104	06/11/2016	-4.13	356.3	15.1	347.0	3.9	348.8	314.4

**Tabla 12.** *Ángulos promedio de la procedencia de las masas de aire de los 104 eventos de lluvia muestreados en este trabajo, en función del nivel atmosférico (850 hPa, 700 hPa y 500 hPa) y del tiempo previo (24 h, 120 h). Junto a ellos aparecen los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  así como la fecha de la recolección.*

A partir de las retro-trayectorias de las masas de aire de cada evento de precipitación muestreado, calculadas en tres niveles atmosféricos distintos (500hPa, 700hPa y 850hPa), se realiza el cálculo del ángulo promedio de procedencia. Para ello en primer lugar se toman todos los puntos que componen cada una de las retro-trayectorias por separado, y se calcula un vector que une el punto en el que se realiza el muestreo con cada uno de los puntos que componen la retro-trayectoria. Una vez que se construyen todos los vectores, se calcula el ángulo que forma cada uno de ellos respecto de un origen que en este caso se considera el Norte geográfico (0°N) (**Figura 5.3**). Después de que la totalidad de los ángulos correspondientes a todos los puntos que conforman la retro-trayectoria hayan sido calculados, se establecen dos tipos de ángulo promedio. El primero de todos ellos se calcula promediando el conjunto de todos los puntos (120), mientras que el segundo se calcula promediando tan solo los 24 primeros. Recordemos que las retro-trayectorias de cada evento y en cada altitud, se calculan hasta las 120h antes de producirse la recogida de la muestra, y su resolución temporal es horaria. Por tanto, existen datos posicionales y meteorológicos a escala horaria de cada una de ellas, susceptibles de ser analizadas. Como resultado de este procedimiento seguido se han calculado un total de 624 ángulos promedio, separados en función del nivel atmosférico sobre el que se calculó la retro-trayectoria, así como

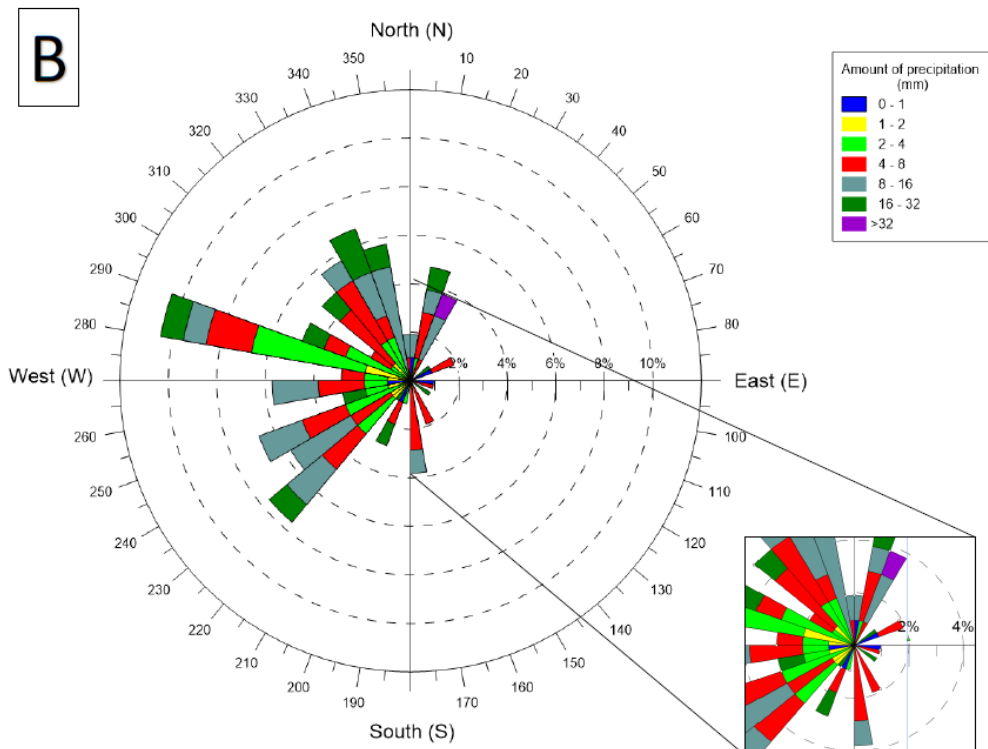
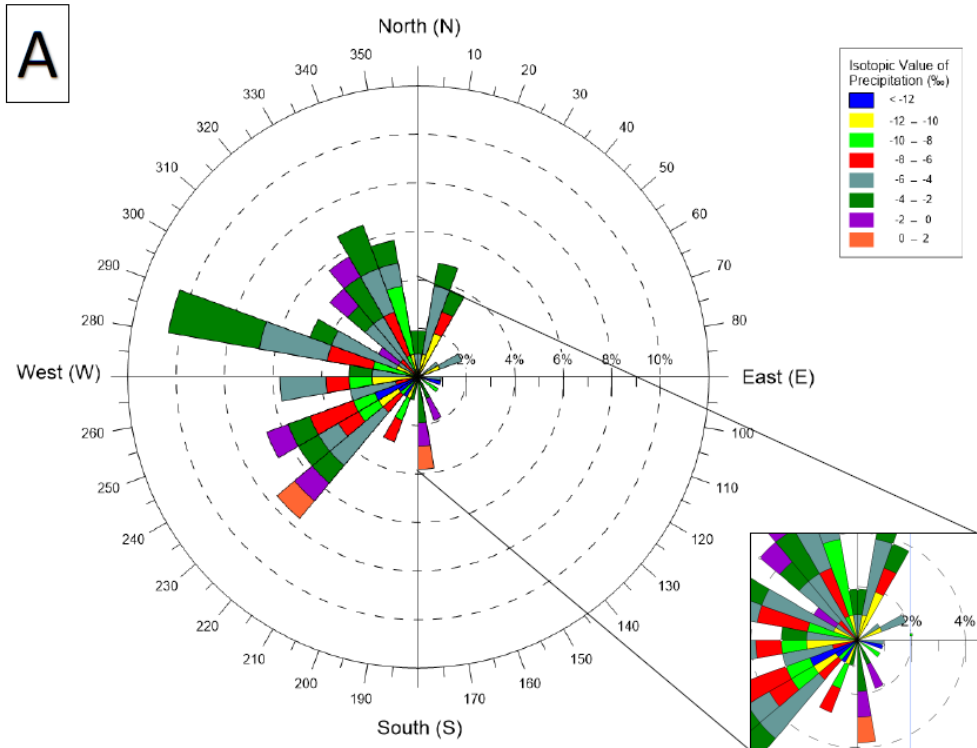
las horas hacia atrás respecto del momento en el que se realizó la recogida de la muestra (**Tabla 12**).

Los resultados obtenidos indican que la mayor parte de las masas de aire que generaron precipitaciones durante el periodo de estudio fueron de procedencia atlántica, distinguiéndose entre masas de aire de procedencia subtropical y masas de aire de procedencia extratropical (**Figura 5.4**). El hecho de realizar el cálculo de los ángulos promedio a 120 h vista y a 24 h vista, tiene que ver con el patrón que suelen seguir las masas de aire en lo que a recarga de humedad se refiere, aspecto que será detallado en una sección posterior de este capítulo. Comenzando por el nivel más bajo de la atmósfera libre analizado (850 hPa), que suele ser la capa en la que se producen los primeros procesos de condensación que generan las nubes, el predominio de masas de aire atlánticas es patente, con la procedencia más común presente en el intervalo entre los 280° y los 290° tanto a 24h vista (**Figura 5.4 – A,B**) como a 120 h vista (**Figura 5.4 – B,C**). Si analizamos la procedencia menos abundante, vemos como la coincidencia vuelve a ser patente en ambos rangos horarios, siendo el segundo y el cuarto cuadrante (NE-SE) los menos profusos. A diferencia de otras localizaciones del entorno mediterráneo o de la zona central peninsular (Bartolomé, 2016; Moreno et al., 2019; Pérez-Mejías et al., 2018), donde en diferentes épocas del año existe la presencia de masas de aire de procedencia mediterránea, sobretodo localizadas en Otoño y en Primavera; en la zona Cantábrica parece ser que la influencia de este tipo de masas de aire es prácticamente inexistente, con tan solo un 6 % del total procedente de esta zona en el periodo de 24 h, y un 8 % si nos remontamos al periodo más largo. En base a estos resultados, parece que la influencia mediterránea en la carga isotópica de las lluvias que afectan a la región teniendo en cuenta el periodo climático interglaciar en el que nos encontramos en la actualidad es prácticamente despreciable en comparación con las masas de aire de origen atlántico, sobre todo teniendo en cuenta que la capa de la atmósfera situada a 850 hPa es la que primero recogería la posible señal oceánica presente en el vapor de agua evaporado. Las diferencias entre ambas escalas temporales las encontramos a medida que se caracteriza el resto de procedencias menos abundantes. A 24 h vista se aprecia como tenemos 4 zonas diferentes diferenciales, dos de las cuales son mucho más abundantes. En primer lugar nos encontramos con una condensación de eventos procedentes del NW que supone prácticamente el 40 % del total de las trayectorias y que vendría caracterizado por masas de aire marítimo polares frías o muy frías y con humedades medias altas dependiendo sobretodo de la época del año en que nos encontremos. El segundo grupo de masas de aire supone casi

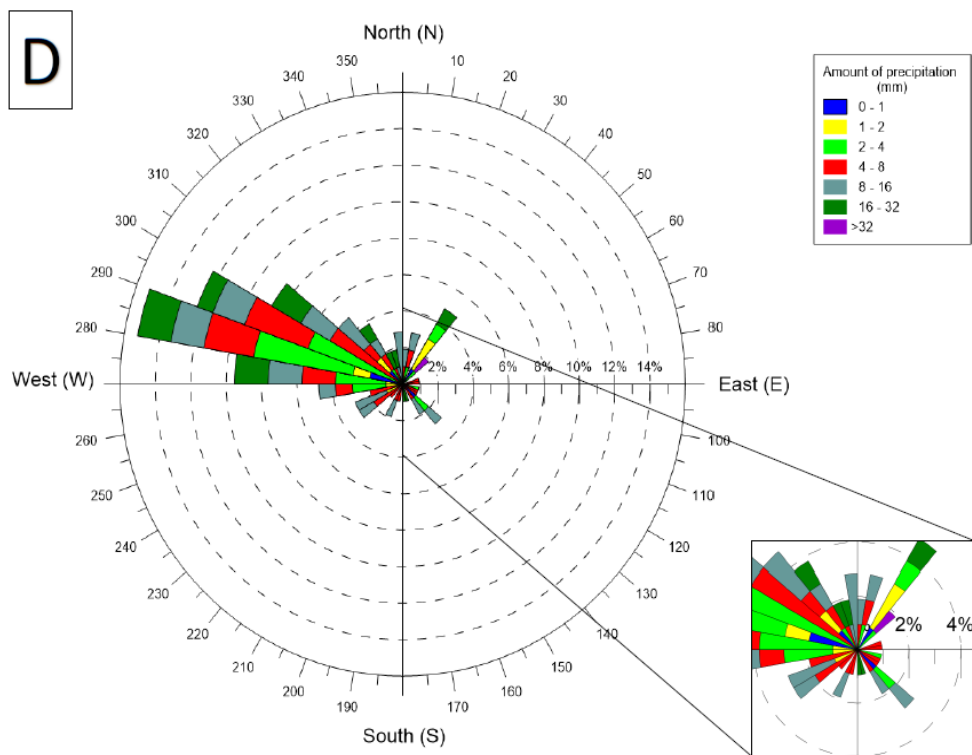
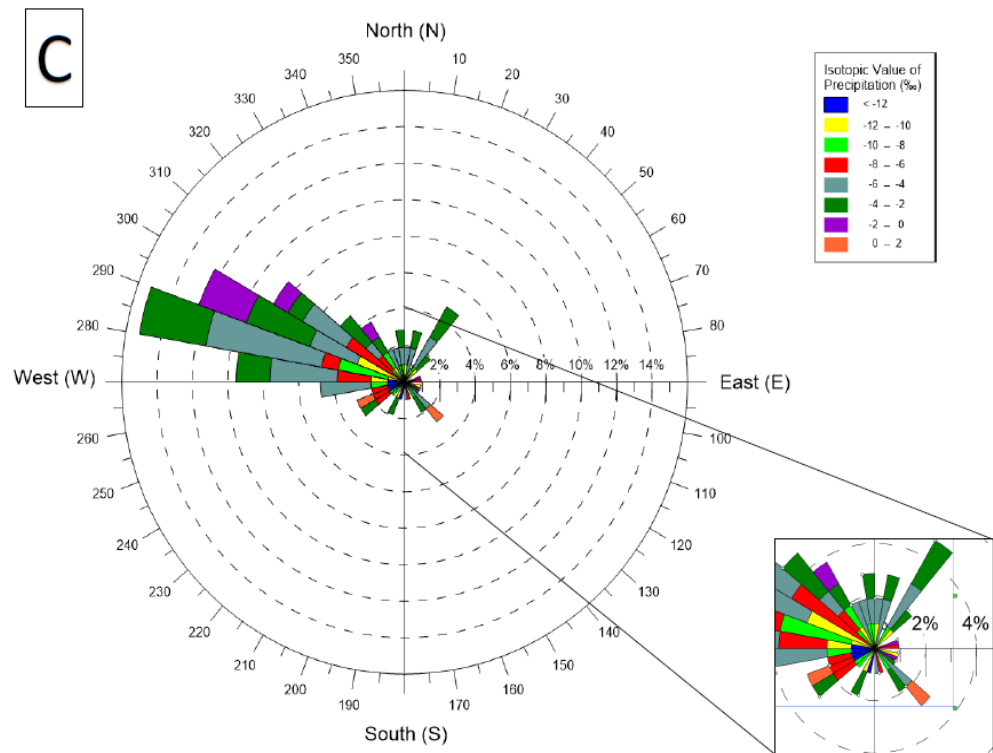
un 30 % del total, y su procedencia es predominantemente del W-SW. Estas masas de aire son de origen marítimo, al igual que las anteriores. No obstante, sus características pueden ser diversas dependiendo de la época del año en la que se hayan desplazado. Mientras que en verano se caracterizan por ser masas de aire de origen subtropical cálidas y húmedas o muy húmedas, durante el invierno existe la posibilidad de que puedan llegar masas de aire tanto polares como subtropicales dependiendo del estado de la corriente en chorro (del inglés: *Jet Stream*). Si su posición se encuentra al N de la zona de estudio las masas de aire serán de origen subtropical, mientras que si su posición es se encuentra al S, las masas de aire serían de similares características a las caracterizadas en el grupo del NW. Los otros dos grupos menos abundantes los conforman las masas de aire provenientes del N-NE y del S-SE respectivamente. Las masas de aire del N-NE suelen estar asociadas a irrupciones de masas de aire de origen marítimo polar o polar continental en el caso del NE. Mientras que las primeras son masas de aire con cierto aporte de humedad y frías, las polares continentales suelen ser masas secas o muy secas y aún más frías que las anteriores, con lo que su capacidad higrométrica se ve reducida notablemente. En el caso de las masas de aire del S-SE, normalmente suelen estar asociadas a irrupciones subtropicales cálidas o muy cálidas y secas por haber atravesado toda la península ibérica con sus respectivos accidentes orográficos, hasta llegar a nuestra zona de estudio.

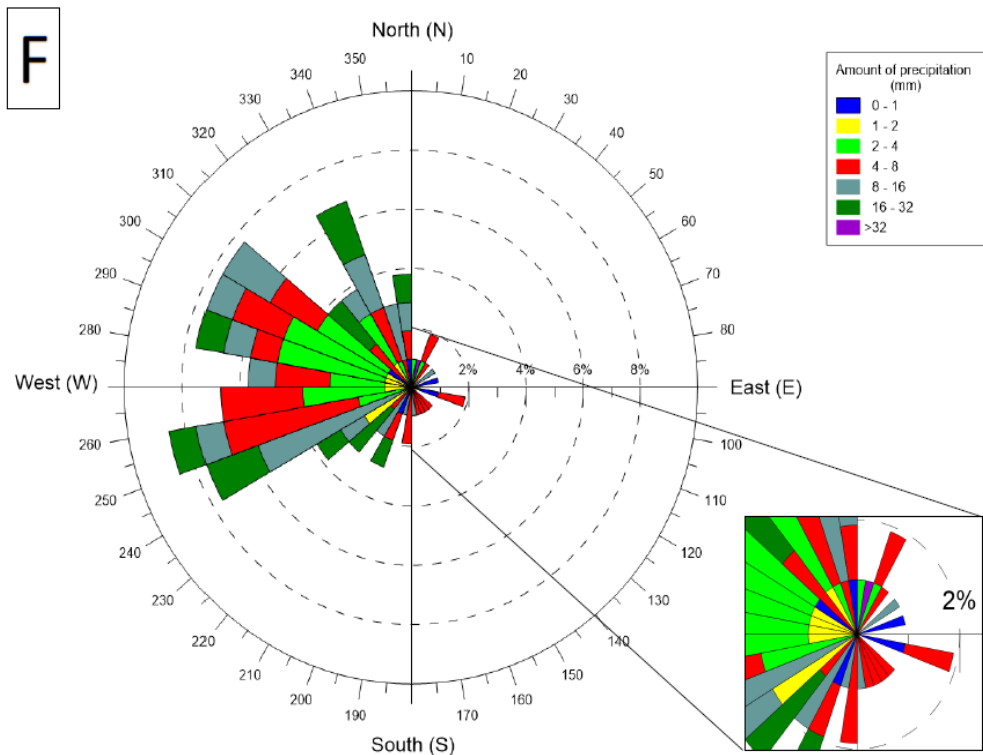
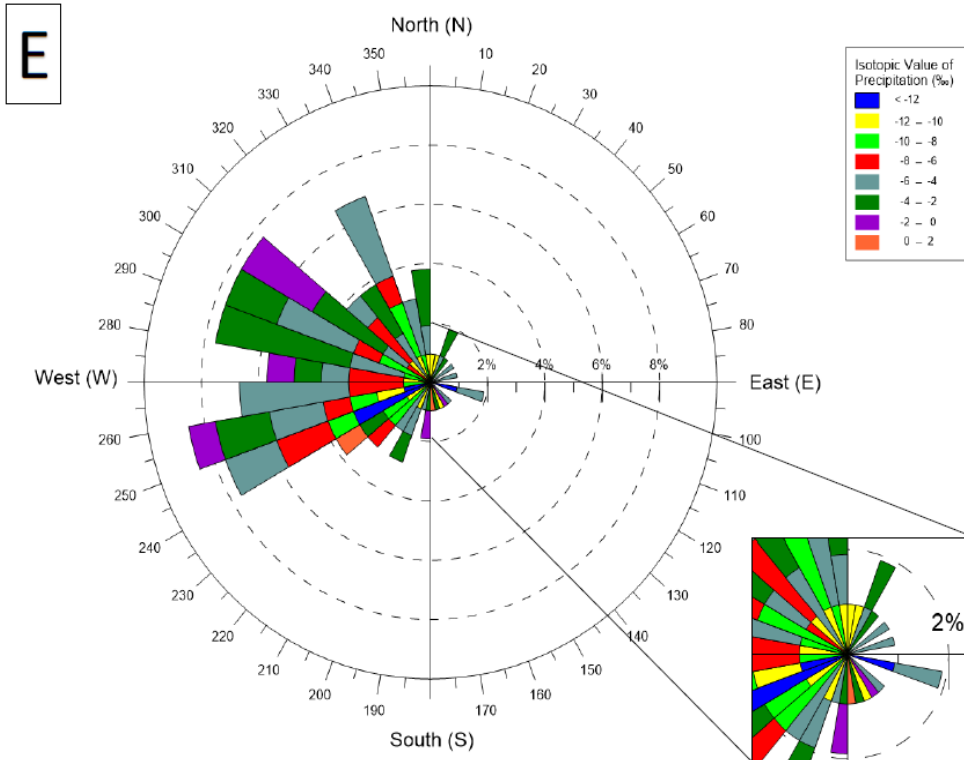
---

**Figura 5.4.** *Distribución en una rosa de los vientos de los ángulos promedio de la procedencia de las masas de aire a intervalos de 10°. El eje de cada rosa de los vientos indica el porcentaje de ocurrencia de cada dirección de procedencia promedio, así como el porcentaje de ocurrencia de cada evento en función de las características detalladas en la escala de colores. A) Distribución de los ángulos promedio de la procedencia de las masas de aire a 850 hPa durante las 24 h antes de producirse el evento de precipitación muestreado. La escala de colores muestra la carga isotópica que caracteriza a cada evento. B) Distribución de los ángulos promedio de la procedencia de las masas de aire a 850 hPa durante las 24 h antes de producirse el evento de precipitación muestreado. La escala de colores muestra la cantidad de precipitación que caracteriza a cada evento. C) Distribución de los ángulos promedio de la procedencia de las masas de aire a 850 hPa durante las 120 h antes de producirse el evento de precipitación muestreado. La escala de colores muestra la carga isotópica que caracteriza a cada evento. D) Distribución de los ángulos promedio de la procedencia de las masas de aire a 850 hPa durante las 120 h antes de producirse el evento de precipitación muestreado. La escala de colores muestra la cantidad de precipitación que caracteriza a cada evento. E), F), G) y H) representan lo mismo que A), B), C) y D) pero para 700 hPa en el mismo orden. I), J), K) y L) es análogo a A), B), C) y D) pero para 500 hPa.*



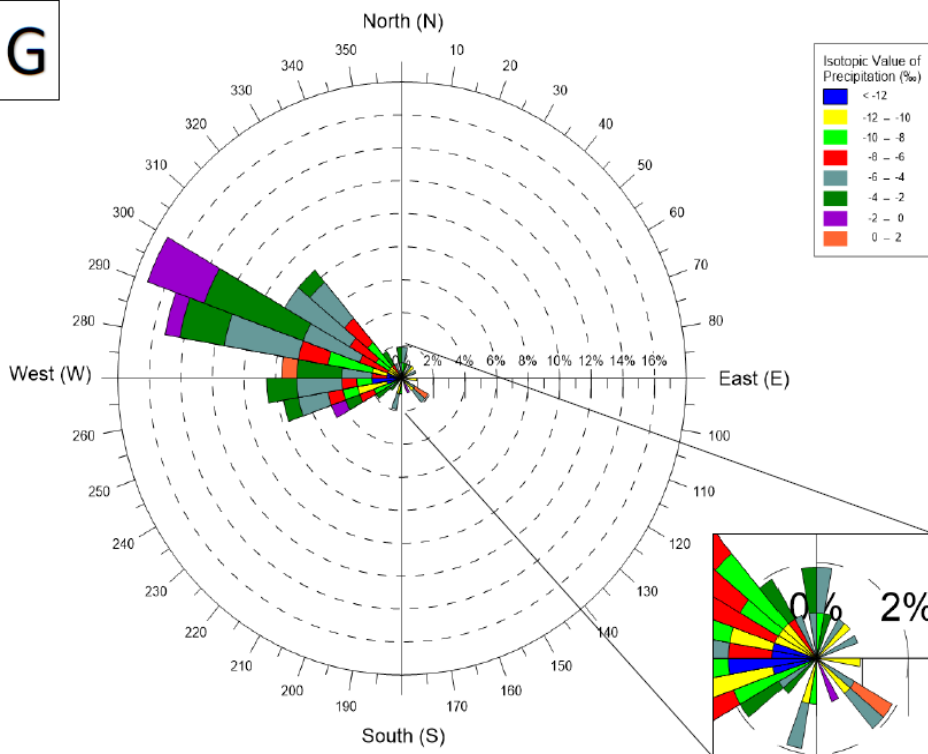
Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica



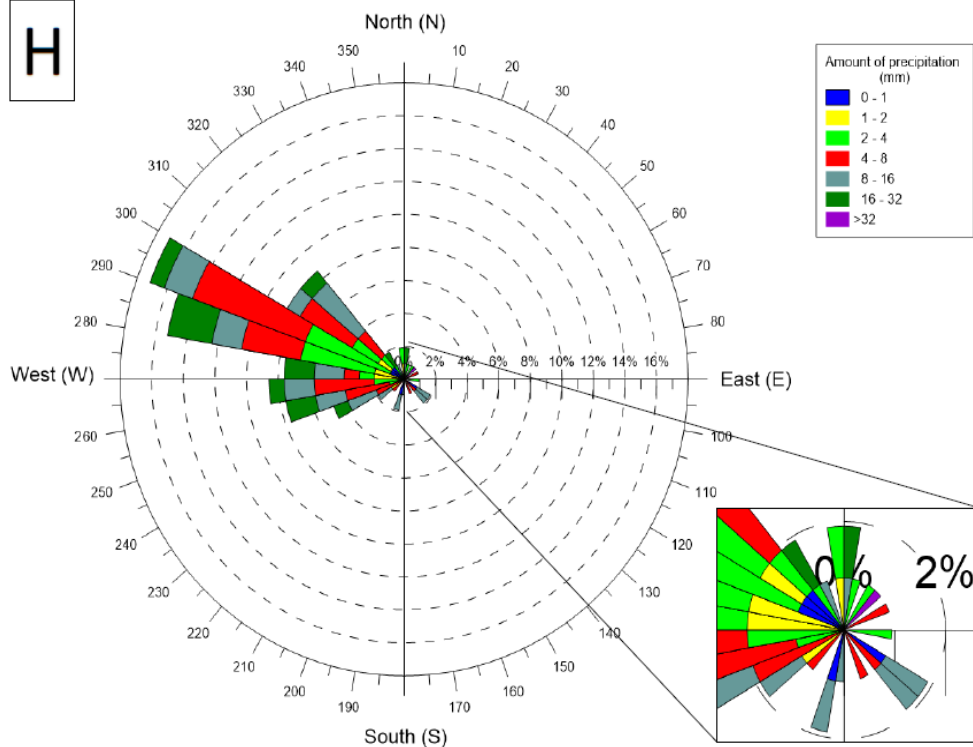


Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

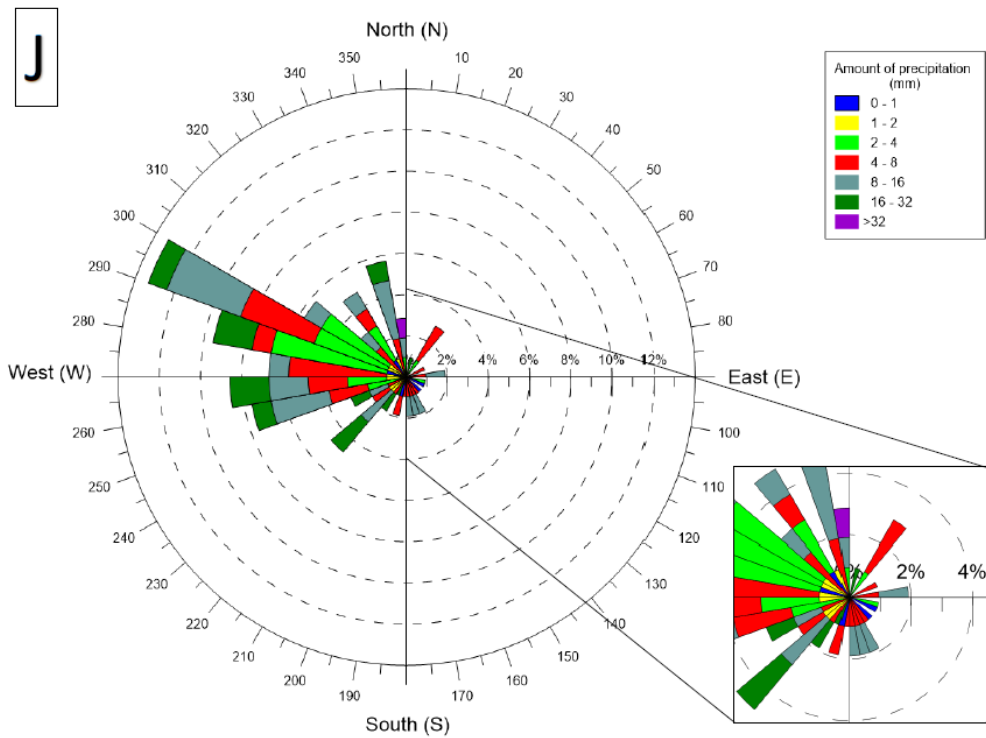
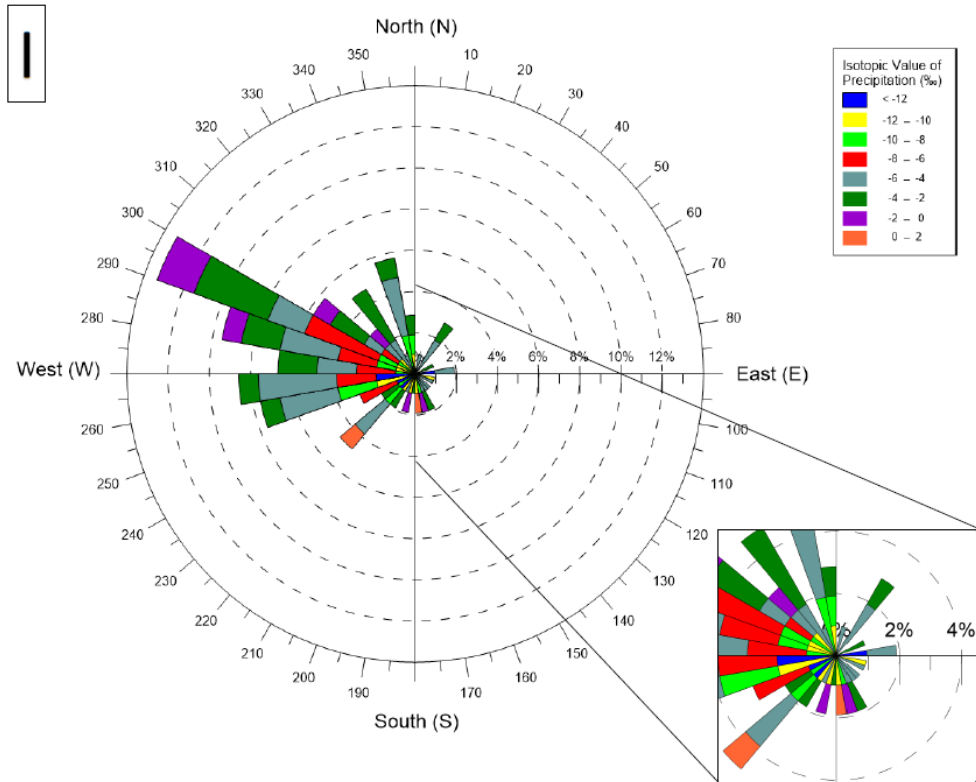
G



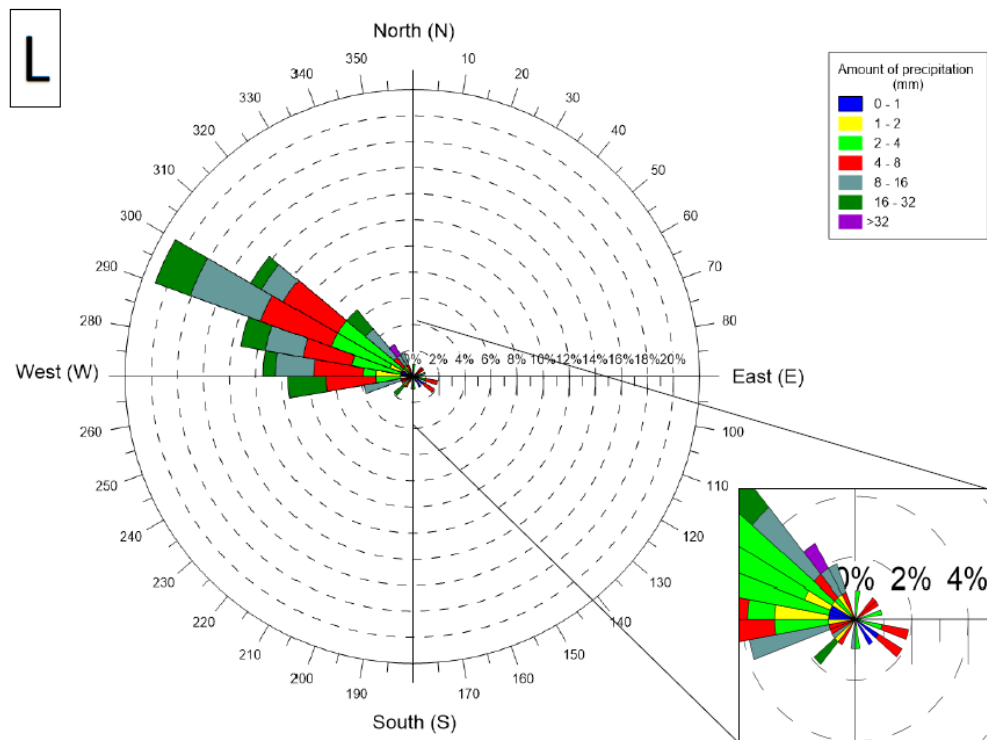
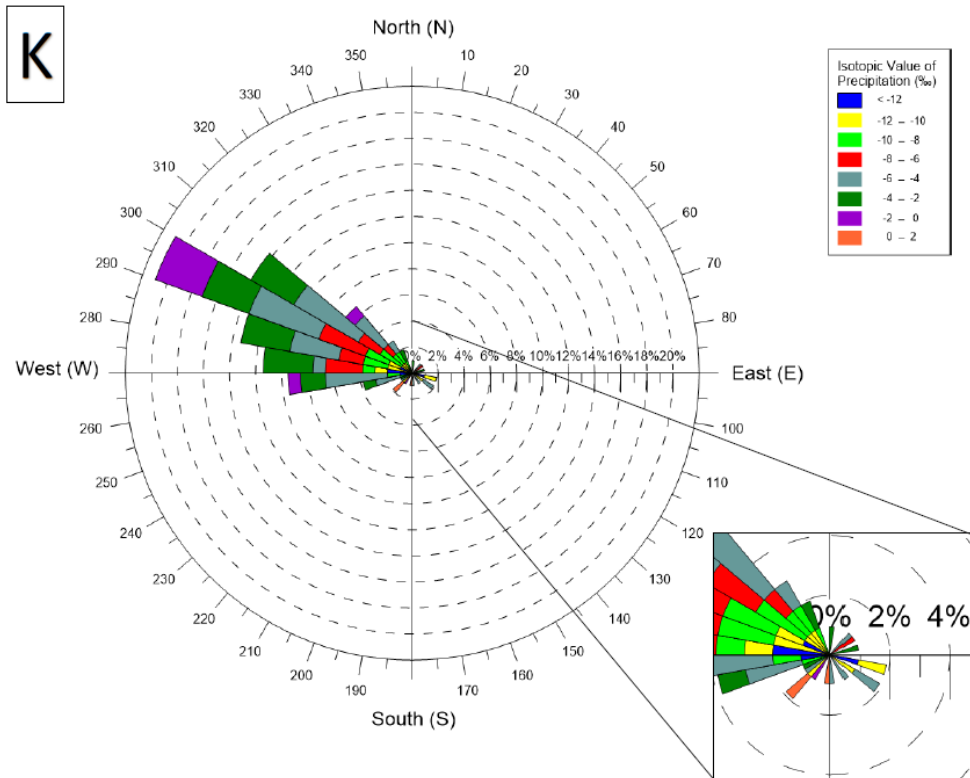
H







Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

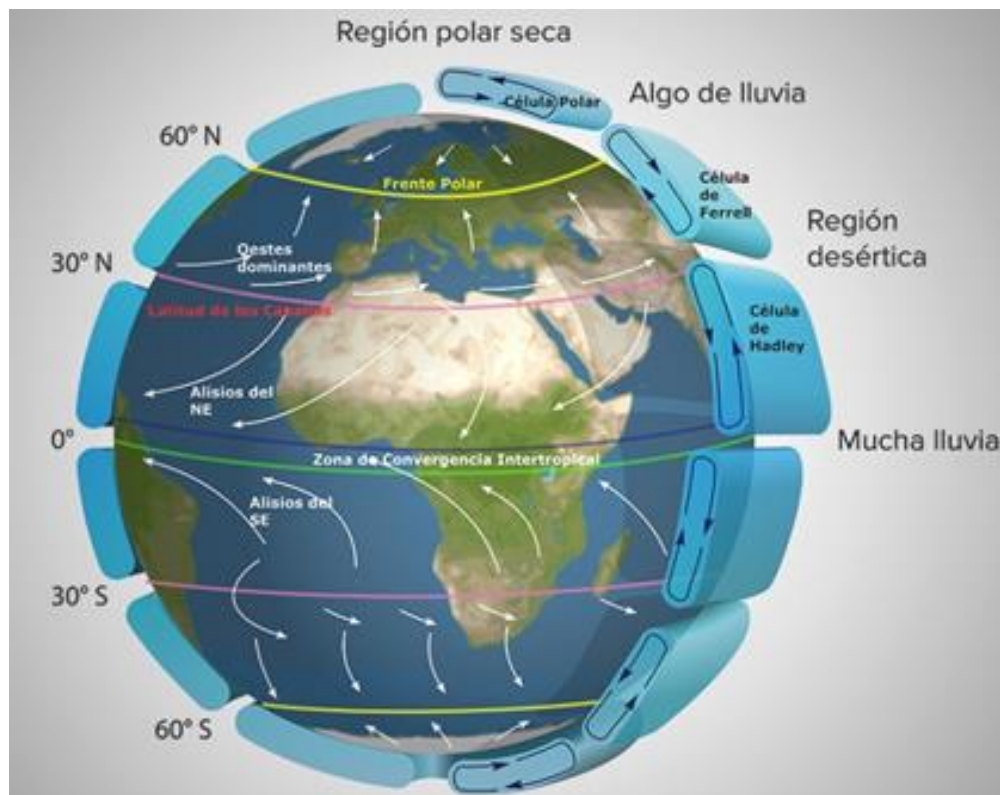


Si nos fijamos tanto en la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  como en la cantidad de precipitaciones (**Figura 5.4 – A,B**), no se aprecia ningún patrón identificable en función de la procedencia de las masas de aire durante las 24 h anteriores a su muestreo y a 850 hPa. Los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  más positivos, sí que parecen proceder de masas de aire de origen continental, o que han atravesado buena parte de la península antes de encontrarse sobre la zona de estudio (S-SW), mientras que las más negativas se concentran en el intervalo W-NW-N. Lo que si encontramos es una amplia variabilidad de relaciones isotópicas en las masas de aire procedentes del atlántico, probablemente asociadas a esa variabilidad de las características de las masas de aire que nos pueden afectar dependiendo de la época del año y de la posición de la corriente en chorro. En cuanto a la cantidad de precipitación, resulta sorprendente que el evento más lluvioso de todo el periodo de estudio tuviera una procedencia del NE, probablemente asociado a una situación de origen marítimo polar con ligera influencia continental que por influencia orográfica de la Cordillera Cantábrica fue capaz de generar precipitaciones importantes en un corto espacio de tiempo. En conjunto, no presenta ningún patrón apreciable, con tan solo una ligera tendencia a presentar valores más abundantes en el sector W-NW-N pero probablemente asociados a factores locales como la orografía, más que a factores relacionados con la propia procedencia de la masa de aire.

Las diferencias las encontramos al aumentar el tiempo de promedio de la trayectoria a 120 h (**Figura 5.4 – C.D**). Este comportamiento se produce en las tres capas de la atmósfera analizadas, en el momento en el que se pasa de analizar 24 h, a analizar las 120 h. En esta transición se produce una clara tendencia a la focalización de las trayectorias hacia un sector comprendido entre los  $250^\circ$  y los  $320^\circ$ , y reduciéndose notablemente las trayectorias procedentes del sector comprendido entre el N-NE y el S-SW. Este resultado es el esperado en las capas medias-altas de la atmósfera (700 hPa – 500 hPa) (**Figura 5.4 – E, F, G, H, I, J, K, L**) ya que, a este nivel atmosférico, la principal influencia en el movimiento de las masas de aire viene de la mano de la dinámica atmosférica del hemisferio norte, condicionada por factores como la rotación terrestre, la irradiancia solar o incluso la dinámica oceánica global de transporte energético. Estos factores entre otros, son los causantes de la existencia de las células de circulación cerrada atmosférica (**Figura 5.5**), que son las que caracterizan la climatología del movimiento de las masas de aire a escala global. Pero en las capas bajas de la atmósfera (850 hPa) es menos común este tipo de distribución, ya que existen otros factores relacionados con la superficie terrestre que pueden condicionar mucho más la dinámica de las masas de aire. Que en nuestra zona de

## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

estudio tengamos esta distribución tan polarizada hacia el W-NW en capas bajas, es otro claro indicativo de las características oceánicas del clima del Principado de Asturias.



**Figura 5.5.** Esquema ilustrativo con las principales células atmosféricas condicionantes del movimiento de las masas de aire a nivel global. La Península Ibérica se encuentra en la zona de convergencia extratropical existente entre la célula de latitudes medias o célula de Ferrel y la célula polar que conforman el cinturón ciclónico extratropical caracterizado por la corriente en chorro en las capas altas de la atmósfera y los “westerlies” o vientos del oeste en capas bajas. Fuente: Fernando Llorente (TiempoHoy).

En lo que respecta a la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y de la cantidad de precipitación, no parece identificarse tampoco a 120 h ningún comportamiento o patrón fenomenológico. Sí que parece nuevamente que los valores más positivos de  $\delta^{18}\text{O}$  están asociados a procedencias continentales, aunque sorprende que varios eventos con valores en el intervalo entre -2 y 0 provengan del NW. La presencia de este tipo de eventos sugiere nuevamente la presencia de masas de aire de origen subtropical que provienen del W-NW con características más cálidas y con una recarga de humedad a latitudes más meridionales.

Este mismo patrón de comportamiento se observa también a 700 hPa (**Figura 5.4 – E,F,G,H**) y a 500 hPa (**Figura 5.4 – I,J,K,L**). Con una clara tendencia a focalizar la procedencia de las masas de aire hacia el intervalo comprendido entre los 260° y los 320° a 120 h, y con una mayor variabilidad si el periodo de estudio es a 24 h. Esta variabilidad es menor a 500 hPa donde tan solo aparecen algunos eventos en los que las masas de aire provienen del W-SW. Respecto al patrón del  $\delta^{18}\text{O}$ , nuevamente los valores más positivos se encuentran en eventos provenientes del S y el SE probablemente con una clara influencia continental, ya sea por su origen o por haber atravesado la Península Ibérica; y en eventos del NW probablemente asociados a masas de aire de origen subtropical. No obstante, existen algunos resultados que merecen la pena ser analizados específicamente. El primero de ellos se produce tanto a 700 hPa como a 500 hPa, y en ambos periodos de tiempo. Está relacionado con varios eventos muestreados cuya procedencia es del E-SE y que presenta cargas isotópicas del  $\delta^{18}\text{O}$  negativas o incluso muy negativas en uno de ellos, y además con cantidades de precipitación superiores a los 5 mm. Es el caso por ejemplo del evento 7 y el evento 32 (**Tabla 7**). En ambos eventos la procedencia de la masa de aire es totalmente retrógrada (E-SE) y con influencia continental en ambos casos, ya sea la propia Península Ibérica o el continente europeo. Analizando el patrón sinóptico que dio lugar a las precipitaciones en ambas ocasiones, se pudo comprobar como en ambos casos tenían las mismas características. Esta coincidencia fue el detonante del análisis de los patrones sinópticos como posible fuente de variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$ , análisis que será detallado en la próxima sección de este capítulo. El otro aspecto a destacar en los resultados obtenidos es la poca presencia de masas de aire procedentes del N, masas de aire que generalmente son las que generan precipitaciones más cuantiosas en la zona de estudio sobretodo en el periodo invernal. Su presencia es tan poco abundante que ni siquiera se pueden establecer ningún tipo de conclusión significativa respecto a posibles patrones de comportamiento del  $\delta^{18}\text{O}$  en este tipo de masas de aire de procedencia polar. Solo existe una a 500hPa que coincide precisamente con el evento de precipitación más notorio muestreado, y que en capas medias y bajas tiene tendencia a proceder del NE más que del N. Analizando la climatología de los dos años del estudio (AEMET, 2015, 2016) se puede ver como las anomalías de precipitación han sido húmedas o muy húmedas en la zona de estudio, y normales con ligera tendencia a la calidez en el caso de las temperaturas, por lo que la razón de la ausencia de este tipo de masas de aire de procedencia polar no parece ser causada por ningún patrón climático a escala anual que pudiera generar anomalías importantes. Al contrario, resulta sorprendente que a pesar de la ausencia de masas de aire de esta

componente que es la que genera precipitaciones más abundantes sobre la zona de estudio, la climatología de ambos años presentara una anomalía positiva de precipitaciones respecto del valor medio para el periodo 1981-2010.

### 5.4.3. Caracterización e influencia de los patrones sinópticos en la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ .

Una vez analizada la variabilidad de la procedencia de las masas de aire en función de la relación isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$ , y teniendo en cuenta las particularidades descubiertas en la fenomenología observada, que sugerían la posibilidad de que la distribución de los centros de presión atmosférica en los distintos niveles de la troposfera pudiera caracterizar la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de lluvia, se decidió analizar los patrones meteorológicos que condicionaron cada uno de los eventos de precipitación muestreados. A diferencia de lo que ocurría con el cálculo del ángulo promedio de la procedencia de las masas de aire, donde se realizaba un promedio a 24 h y 120 h de la trayectoria antes de que se realizara el muestreo; en este caso el análisis de los patrones sinópticos se ha realizado justo en el instante en el que se han tomado las muestras. Este tipo de análisis se viene realizando en los últimos años en diferentes localizaciones a lo largo de todo el planeta (Araguas-Araguas & Diaz Teijeiro, 2005; Baldini et al., 2010; Moreno et al., 2014; Moreno et al., 2019; Rozanski et al., 2011; Sun et al., 2019; Treble et al., 2005; Tyler et al., 2016). Para la caracterización de los patrones sinópticos meteorológicos ocurridos en un determinado momento se suele utilizar casi siempre la clasificación de Jenkinson-Lamb (Jones, et al., 1993; Lamb, 1972), caracterizada por presentar 28 patrones sinópticos diferentes generados en función de si el tipo de entidad de presión que afecta a la zona de estudio es ciclónica o anticiclónica (presión al nivel del mar en la localización del estudio inferior o superior a 1013 mb respectivamente), así como de la procedencia de la masa de aire dominante en el estudio. Originalmente esta clasificación fue desarrollada por Lamb, (1972) para un estudio en las Islas Británicas, y posteriormente fue ajustado para que se pudiera implementar en cualquier parte del mundo. La principal ventaja de este tipo de clasificación de patrones sinópticos es que, dada su generalidad, te permite poder utilizarla en cualquier punto de planeta, sea cual sea la climatología característica de cada región (tropical, subtropical, extratropical o polar). Sin embargo, lo que para cierto tipo de investigaciones sobretodo relacionadas con la dinámica atmosférica en varios puntos del planeta al mismo tiempo es una ventaja, para otro tipo de investigaciones centradas en una localización particular y con una climatología muy

concreta como ocurre en nuestro caso, es un inconveniente. Y es que la presencia de 28 patrones diferentes hace que para un caso como el de este trabajo, en el que contamos con 104 eventos, resultaría difícil poder establecer algún tipo de patrón sinóptico que pudiera condicionar la variabilidad isotópica de las precipitaciones. Además, esta clasificación sinóptica está elaborada para poder describir todo tipo de situaciones sinópticas, tanto las que generan precipitaciones como las que generan tiempo estable

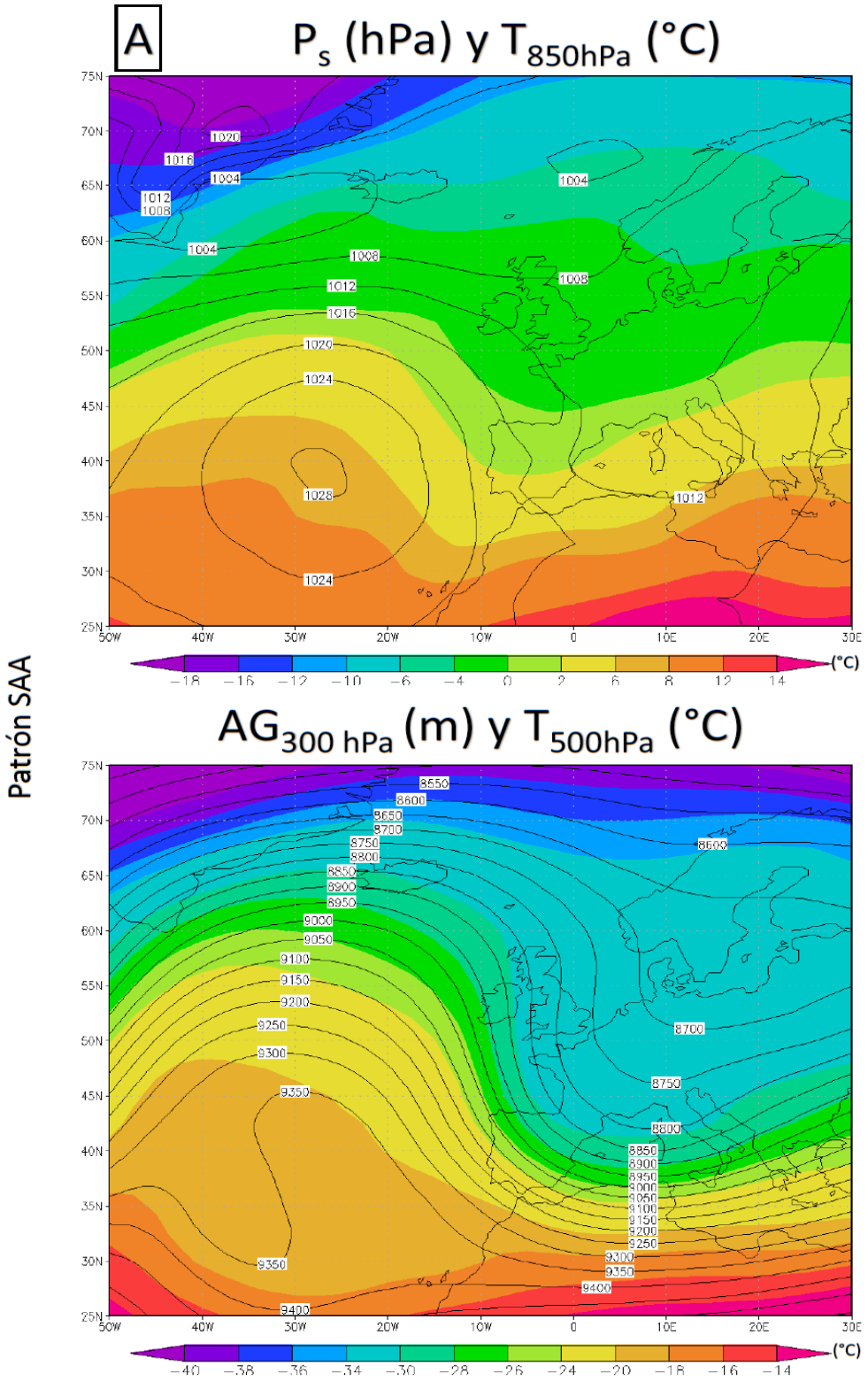
Como consecuencia de las restricciones que aportaba a este trabajo el uso de la clasificación de Jenkinson-Lamb, se decidió construir una nueva clasificación de patrones sinópticas centrada en la Península Ibérica, mucho más focalizada en caracterizar y clasificar la variabilidad sinóptica que caracteriza a los eventos de precipitación. Esta nueva clasificación de patrones sinópticos construida durante el desarrollo de esta tesis doctoral, ya ha sido aplicada con éxito en otras investigaciones en las que las precipitaciones son uno de los principales eventos a tener en cuenta a la hora de la caracterización (Valenzuela et al., 2018). Para la construcción de esta clasificación, se han considerado los principales eventos de precipitación ocurridos en el Principado de Asturias desde el año 2008 hasta el año 2016, considerando como episodios de precipitación relevante aquellos que superaran los 30 mm de precipitación durante los meses de menor precipitación media (Junio, Julio, Agosto y Septiembre, *Sección 2.2.2*), y de 200 mm durante el resto del año. Una vez identificados todos los eventos, se extrajeron los siguientes datos meteorológicos de la Administración Nacional Atmosférica y Oceánica de los Estados Unidos (NOAA, del inglés: National Oceanic and Atmospheric Administration of the United States) pertenecientes al archivo de tipo reanálisis 1 cada 6 horas: temperatura a 500 hPa y a 850 hPa ( $^{\circ}\text{C}$ ), presión al nivel del mar (hPa), altitud geopotencial a 300 hPa y a 500 hPa (m), humedad específica a 925 hPa ( $\text{kg}_{\text{H}_2\text{Ov}} \cdot \text{kg}_{\text{aire}}^{-1}$ ) y dirección del viento a 925 hPa ( $^{\circ}$ ). Para cada episodio de lluvias que superó el umbral especificado, se calculó el promedio de cada uno de estos parámetros usando los valores absolutos de las variables detalladas en cada caso. Una vez analizados los 36 episodios que surgieron a partir de la aplicación del umbral, se distinguieron 4 patrones sinópticos diferentes de los cuales tres son de características ciclónicas, y uno de características anticiclónicas (**Figura 5.6**):

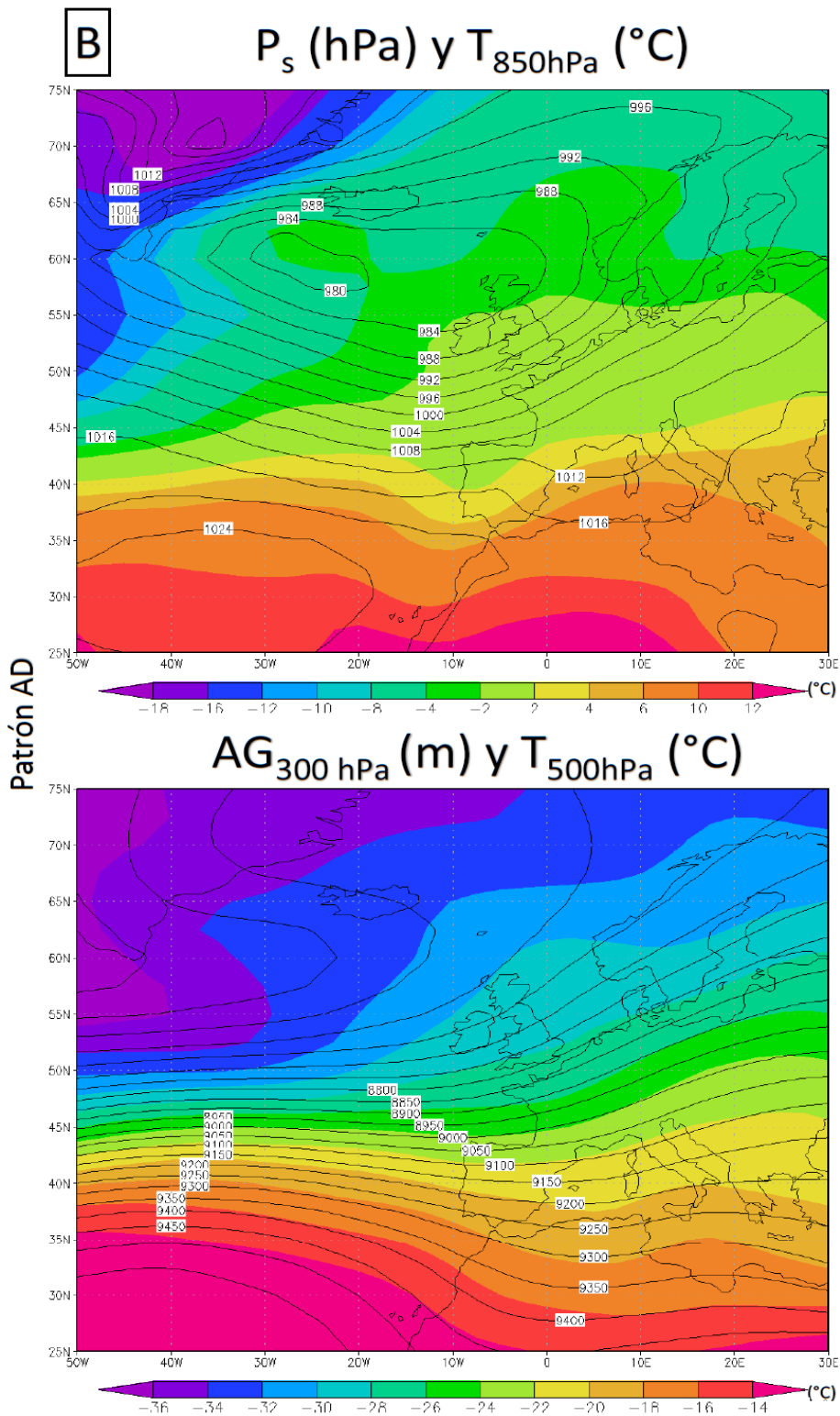
- Patrón Omega (SAA): Se trata de un patrón ciclónico caracterizado por un potente anticiclón de las Azores centrado sobre las islas del mismo nombre, que genera una potente vaguada ciclónica sobre la península a todos los niveles de la troposfera (**Figura 5.6 – A**). Esta vaguada genera una situación de bajas presiones con vientos de componente norte a todos los niveles y generalmente está asociado a la penetración de masas de aire de origen marítimo polar, pero que pueden verse sustituidas al final del evento por masas de aire subtropical conforme el anticiclón se va desplazando al E. Las masas de aire suelen ser anormalmente frías para la época del año en que se produzca, y con altas humedades lo que suelen generar situaciones de precipitaciones abundantes, acrecentadas por el factor orográfico que suele caracterizar a la región analizada. En general este tipo de patrones se pueden dar en momentos en los que la Oscilación del Atlántico Norte (NAO, del inglés: *North Atlantic Oscillation*) es negativa.
- Patrón Ciclónico Planetario (AD): Es el segundo de los patrones ciclónicos identificados, caracterizado por la presencia de un ciclón extratropical muy profundo que llega a abarcar prácticamente todo el Atlántico Norte (**Figura 5.6 – B**). Se trata de una situación meteorológica muy inestable que se caracteriza por la irrupción continua de masas de aire polar por el W-NW con sucesivos frentes generadores de lluvias. Estas masas de aire suelen ser templadas por la influencia marítima y con una gran capacidad higroscópica pudiendo generar abundantes precipitaciones. Dependiendo de la profundidad del ciclón del Atlántico y de su posición, este tipo de situaciones pueden estar caracterizados por un índice NAO neutro o ligeramente trasladado hacia valores positivos o negativos.

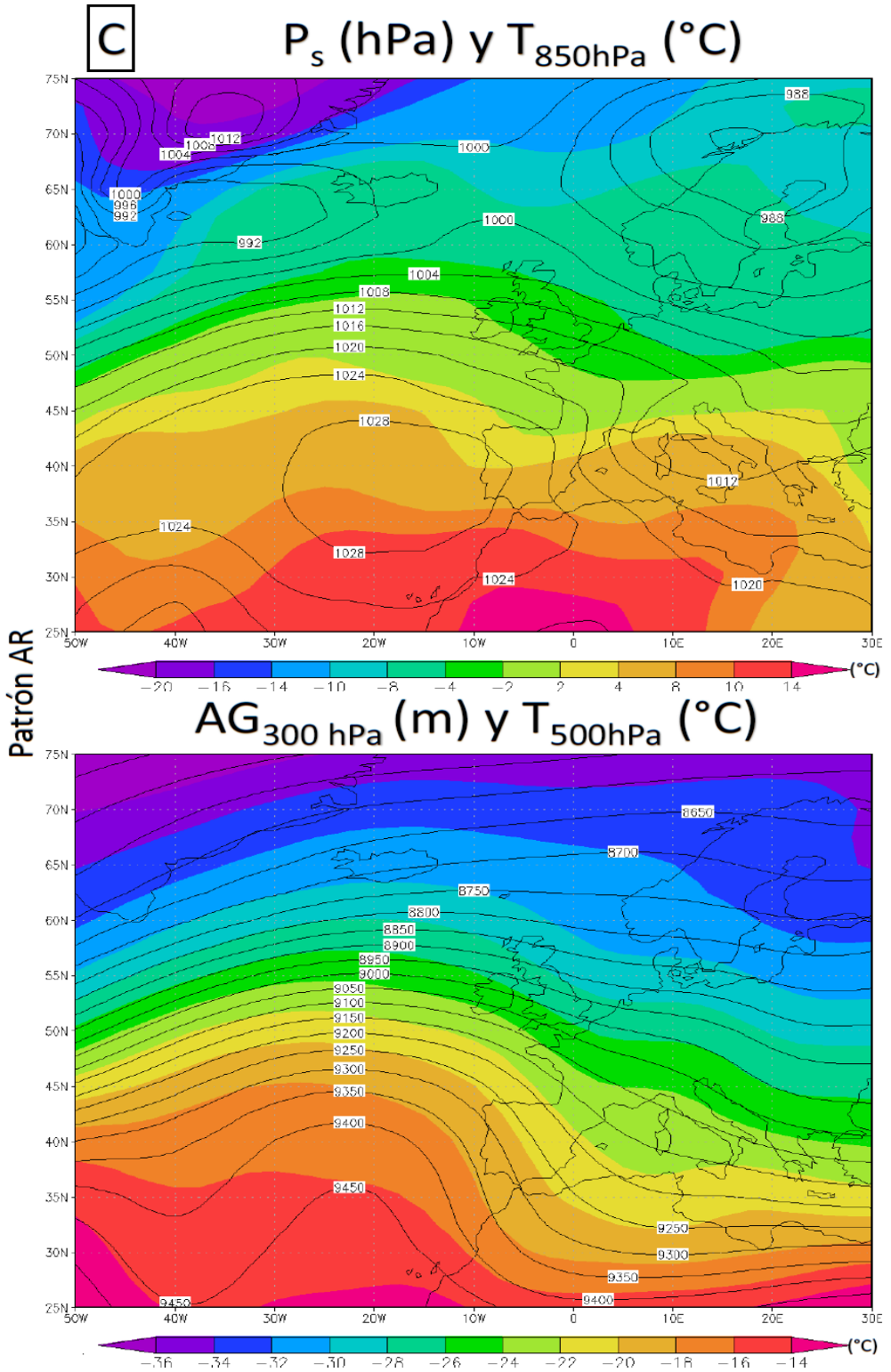
---

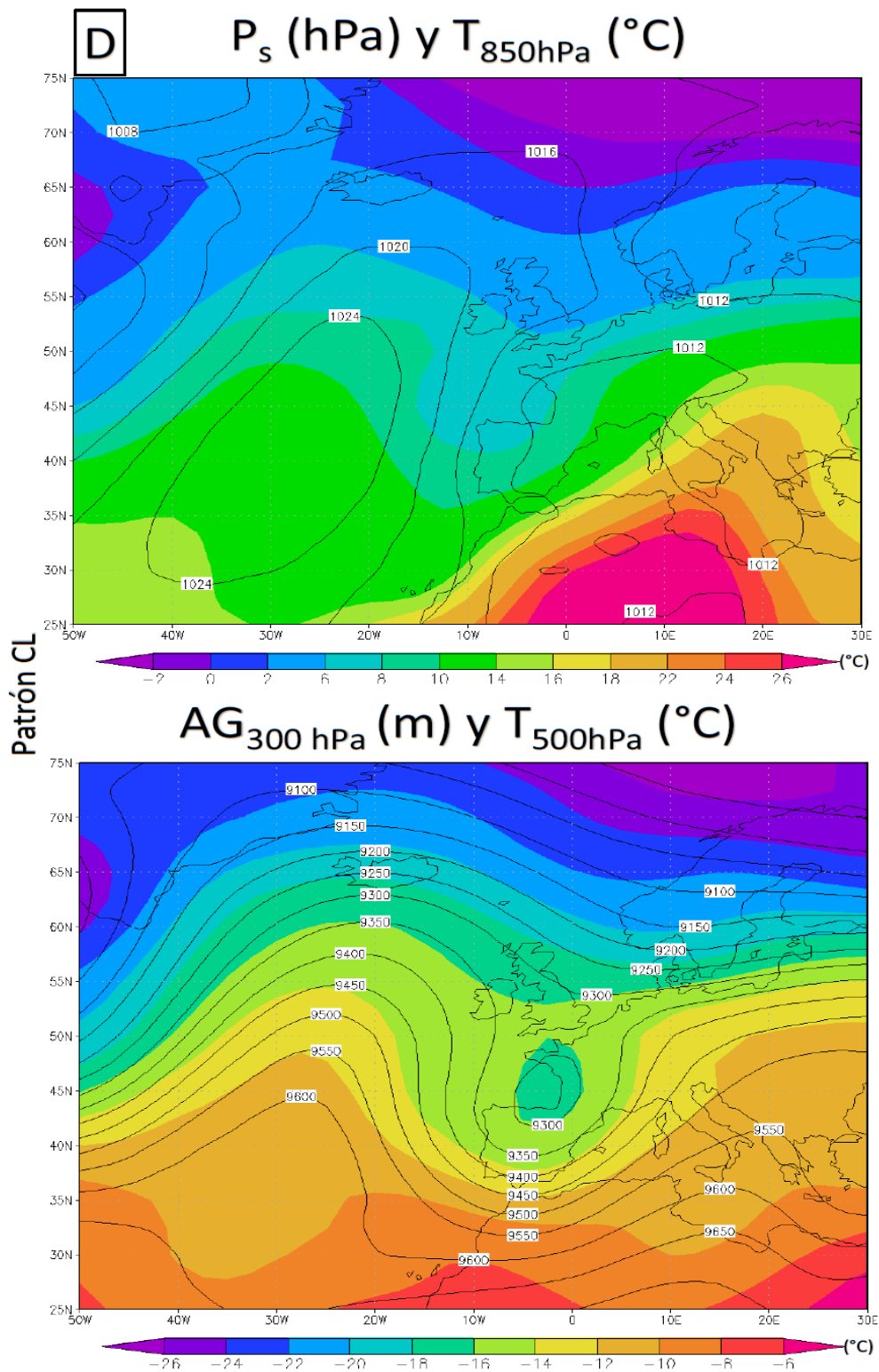
**Figura 5.6.** Clasificación de patrones sinópticos meteorológicos diseñada específicamente para la caracterización sinóptica de los eventos de precipitación de la Península Ibérica. A) Patrón Omega (SAA) en el que se detalla la temperatura a 850 hPa ( $^{\circ}\text{C}$ ) junto con la presión en superficie (hPa) (arriba), y la altitud geopotencial a 300 hPa (m) y la temperatura a 500 hPa ( $^{\circ}\text{C}$ ) (abajo). B) Patrón Ciclónico Planetario (AD) descrito con las mismas variables que en A. C) Patrón Anticiclónico en Cuña (AR) descrito con las mismas variables que en A. D) Patrón Ciclónico Aislado (CL) descrito con las mismas variables que en A.











- Patrón Anticiclónico en Cuña (AR): Es el único patrón sinóptico de características anticiclónicas identificado en el análisis realizado (**Figura 5.6 – C**). Se trata de una situación peculiar pues a pesar de tratarse de una situación en la que predomina la estabilidad, se pueden generar precipitaciones apreciables en toda la zona Cantábrica como consecuencia de la orografía de la zona. Este tipo de situaciones se caracteriza por la irrupción de masas de aire subtropical cálidas o muy cálidas y húmedas, que al encontrarse con la orografía del NW peninsular genera precipitaciones que dependiendo de la época del año pueden llegar a ser intensas (invierno). Normalmente las masas de aire que acompañan a este tipo de patrón proceden del W o del SW de la península y curvan ligeramente al llegar al entorno de la misma como consecuencia de la curvatura anticiclónica del anticiclón de las Azores que en este caso se encuentra desplazado hacia el E en comparación con su climatología clásica. El índice NAO que acompaña siempre a este tipo de situaciones es positivo o muy positivo.
- Patrón Ciclónico Aislado (CL): Es el último de los patrones ciclónicos identificado que es precisamente el patrón que caracteriza a los dos eventos particulares que analizamos en la sección anterior de este capítulo (7 y 32) (**Figura 5.6 – D**). Se trata de una situación sinóptica muy característica de la Península Ibérica como consecuencia de su localización geográfica. Normalmente está caracterizada por la presencia de una masa de aire frío de características polares, que se separa del resto de masa de aire polar hemisférica y queda aislada a latitudes más al sur rodeada de masas de aire de origen subtropical. Esta presencia de dos masas de aire de características termodinámicas tan diferentes genera situaciones meteorológicas muy inestables que pueden llegar a producir incluso precipitaciones torrenciales si dicha masa de aire frío afecta a la zona Mediterránea. Existen dos variantes de este tipo de patrón cuyas diferencias se presentan en superficie. Si este aire frío se traduce en la formación de un sistema de bajas presiones en las capas más superficiales de la atmósfera (BFA, Borrasca Fría Aislada), las precipitaciones suelen ser de tipo frontal y no suelen ser muy abundantes. Si la masa de aire frío no es capaz de generar un sistema de bajas presiones en superficie (DANA, Depresión Aislada en Niveles Altos), entonces las precipitaciones suelen ser mucho más abundantes y pueden llegar incluso a ser torrenciales con presencia de abundantes fenómenos convectivos. Cuando se producen este tipo de eventos, la denominación asignada en la clasificación

es AD<sub>cl</sub> (**Tabla 13**). Es el caso por ejemplo del evento registrado en Junio del año 2010 en el que las precipitaciones alcanzaron unas intensidades y acumulados de tal magnitud, que fue el último evento de precipitaciones extremas documentado en Cueva Fría generadora de una inundación completa de la cavidad con reflejo en el la reconstrucción de eventos extremos de precipitación elaborado en el capítulo anterior de esta tesis doctoral (*Sección 4.4.5*) (González-Lemos et al., 2015a). Normalmente las masas de aire que generan este tipo de situaciones son de características polares más frías de lo normal, pero con mucha humedad debido al aislamiento al que se ven sometido, aunque en ocasiones puede haber cierta influencia subtropical dependiendo del sector en el que se encuentre la zona de estudio. Normalmente este tipo de situaciones suele estar asociado a fases de NAO positiva, sobre todo si el sistema no tiene reflejo en superficie.

Una vez definidos los diferentes patrones sinópticos generadores de precipitaciones en la zona de estudio, se procedió a caracterizar cada uno de los 104 eventos de precipitación monitorizados en este estudio (**Tabla 8**). Los resultados indican que el patrón atmosférico más común en los eventos monitorizados es el ciclónico planetario (AD) con un porcentaje de ocurrencia del 38.5 %. Por detrás se encuentra por orden descendente de ocurrencia el patrón omega (SAA) y el ciclónico aislado (CL) con un 19.2 % en ambos casos. Finalmente, nos encontramos con el patrón anticiclónico en cuña (AR) con un 18.3 %, y el menos común de todos, el ciclónico aislado con convección (ADcl) que solo ha estado presente en un 7.7 % de los eventos (**Figura 5.7**). Si analizamos el porcentaje de precipitación sobre el total muestreado, que nos permita establecer hasta qué punto cada tipo de situación sinóptica es relevante en la precipitación acumulada en la zona de estudio, los resultados indican que el tipo de situación que genera un mayor porcentaje de precipitaciones es nuevamente el ciclónico planetario (AD) con un 22% del total. Con un 17.5 % encontramos en segundo lugar a la circulación omega (SAA), seguida de cerca por el patrón ciclónico aislado (CL) con un 15.7 %. Finalmente nos encontramos con las situaciones menos prolíficas en lo que a precipitaciones se refiere, con un 4.5 % en el caso de la situación anticiclónica en cuña (AR), y un 3.2 % en el caso del patrón ciclónico aislado con convección (ADcl). Estas diferencias presentes también se manifiestan en la carga isotópica característica de cada situación sinóptica. El patrón sinóptico cuya relación isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  adquiere valores más negativos es el ciclónico aislado (CL) con un valor de -8.04 ‰. A continuación, se encuentra la situación

Evento	Fecha	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	Patrón Sinóptico	Índice NAO (diario)
1	16/02/2015	-3.96	SAA	1.18
2	17/02/2015	-4.22	SAA/AR	0.86
3	20/02/2015	-10.25	AD	1.33
4	02/03/2015	-5.32	AD	1.08
5	03/03/2015	-4.60	AD/AR	0.62
6	14/03/2015	-3.53	CL	0.43
7	23/03/2015	-10.48	CL	0.41
8	26/03/2015	-6.09	AR	1.10
9	09/04/2015	-1.87	AD cl	0.99
10	10/04/2015	-6.13	AD	0.96
11	15/04/2015	-1.77	AD cl	1.64
12	17/04/2015	-3.57	AD	0.76
13	18/04/2015	-6.46	CL	0.36
14	22/04/2015	-2.60	AD cl	-1.07
15	26/04/2015	-7.55	AD	-1.54
16	27/04/2015	-4.28	AD	-1.32
17	04/06/2015	-2.76	AD cl	-0.18
18	05/06/2015	-4.69	AD	0.01
19	10/06/2015	-2.96	CL	-0.02
20	21/07/2015	-0.23	AD cl	-2.00
21	29/07/2015	-3.33	AR	-0.93
22	30/07/2015	-5.45	AR	-0.86
23	31/07/2015	-8.56	CL	-0.98
24	13/08/2015	-4.18	CL	0.51
25	31/08/2015	-4.92	AD cl	-0.96
26	03/09/2015	-3.26	SAA	-0.72
27	15/09/2015	-7.95	AD	-1.08
28	05/10/2015	-7.41	AD	-0.34
29	06/10/2015	-5.66	AD	-0.26
30	12/10/2015	-5.37	CL	0.23
31	19/10/2015	-3.91	CL	0.68
32	20/10/2015	-5.43	AD	1.13
33	27/10/2015	-7.38	AD	0.05
34	03/11/2015	-11.58	CL	1.04
35	21/11/2015	-5.56	SAA	-0.12
36	22/11/2015	-7.89	SAA	0.21
37	24/11/2015	-3.67	AR	0.77
38	26/11/2015	-2.42	AR	1.73
39	28/11/2015	-2.14	AR	2.00
40	28/12/2015	-9.25	AD	0.30
41	30/12/2015	-6.32	AD	1.37
42	03/01/2016	-4.58	AD	0.55
43	04/01/2016	-9.02	AD	0.27
44	07/01/2016	-5.53	AD	-0.20
45	08/01/2016	-8.34	AD	-0.64
46	09/01/2016	-8.71	AD	-0.81

Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

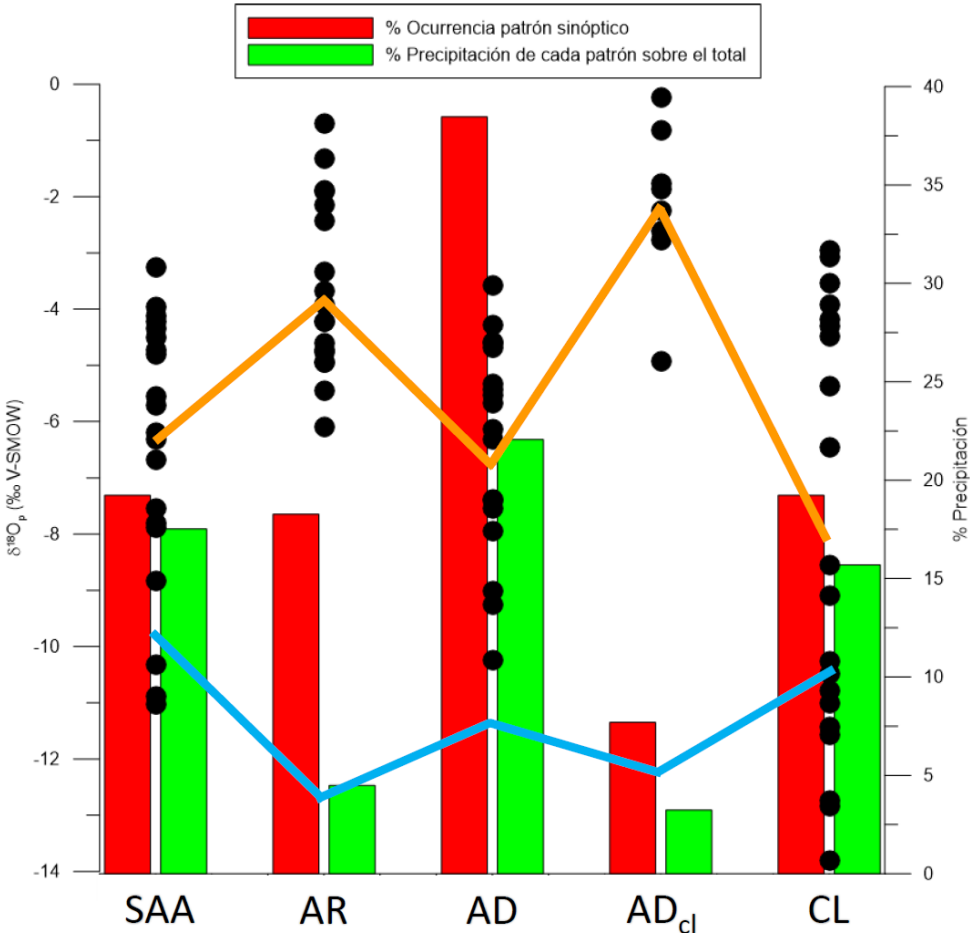
Evento	Fecha	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	Patrón Sinóptico	Índice NAO (diario)
47	10/01/2016	-12.14	AD	-0.80
48	14/01/2016	-8.61	AD	-0.89
49	15/01/2016	-4.34	SAA	-0.84
50	18/01/2016	-4.48	CL	-0.55
51	28/01/2016	-10.83	AD	1.75
52	06/02/2016	-10.82	AD	0.75
53	10/02/2016	-7.27	AD	1.20
54	11/02/2016	-6.57	AD	1.27
55	11/02/2016	-5.48	AD	1.27
56	12/02/2016	-3.14	AD	1.19
57	13/02/2016	-4.25	AD	0.90
58	14/02/2016	-7.80	SAA	0.53
59	15/02/2016	-10.89	SAA	0.75
60	17/02/2016	-3.92	AR	1.32
61	18/02/2016	-7.54	SAA/CL	1.43
62	24/02/2016	-7.29	AD	0.77
63	25/02/2016	-4.95	AR	0.80
64	26/02/2016	-11.43	CL	0.62
65	27/02/2016	-6.68	SAA	0.50
66	28/02/2016	-5.72	SAA	0.57
67	02/03/2016	-1.32	AR	0.97
68	04/03/2016	-6.19	SAA	0.72
69	05/03/2016	-8.84	SAA	0.89
70	07/03/2016	-6.32	SAA	0.78
71	09/03/2016	-4.72	SAA	0.68
72	10/03/2016	-4.22	AR	0.98
73	20/03/2016	-12.74	CL	0.46
74	22/03/2016	-4.76	AR	0.15
75	29/03/2016	-4.73	AR	0.44
76	30/03/2016	-6.34	AD	0.64
77	31/03/2016	-10.78	CL	0.82
78	04/04/2016	-5.58	AD	0.93
79	05/04/2016	-4.51	SAA	1.25
80	07/04/2016	-1.90	AR	1.16
81	09/04/2016	-2.50	AD	-0.22
82	16/04/2016	-9.64	AD	0.07
83	17/04/2016	-12.84	CL	0.80
84	20/04/2016	-7.61	AD	0.69
85	21/04/2016	-9.68	AD	0.39
86	23/04/2016	-13.81	CL	0.01
87	06/05/2016	-0.81	AD cl	0.26
88	10/05/2016	-11.00	CL	-0.83
89	12/05/2016	-4.51	AD	-1.24
90	22/05/2016	-11.03	SAA/CL	-0.29
91	25/05/2016	-4.52	AD	0.40



Evento	Fecha	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	Patrón Sinóptico	Índice NAO (diario)
92	15/06/2016	-7.27	AD	-1.06
93	16/06/2016	-10.33	SAA/CL	-0.84
94	17/06/2016	-4.80	SAA	-0.55
95	23/06/2016	-2.24	AD cl	0.64
96	24/06/2016	-0.70	AR	0.85
97	08/09/2016	-1.89	AR	0.58
98	13/09/2016	-9.09	CL	1.12
99	14/09/2016	-4.31	CL	1.17
100	15/09/2016	-3.07	CL	0.66
101	05/10/2016	-4.94	AR	0.41
102	13/10/2016	-10.26	CL	0.46
103	05/11/2016	-7.25	AD	-0.72
104	06/11/2016	-4.13	SAA	-0.41

**Tabla 13.** *Caracterización de los patrones sinópticos asociados a cada evento de precipitación muestreado para la realización de este trabajo. Junto a la caracterización sinóptica realizada con el uso de la clasificación creada para tal fin en este trabajo, se incluye el valor del índice de la Oscilación del Atlántico Norte (NAO) de la jornada en la que se realizó el muestreo de cada evento.*

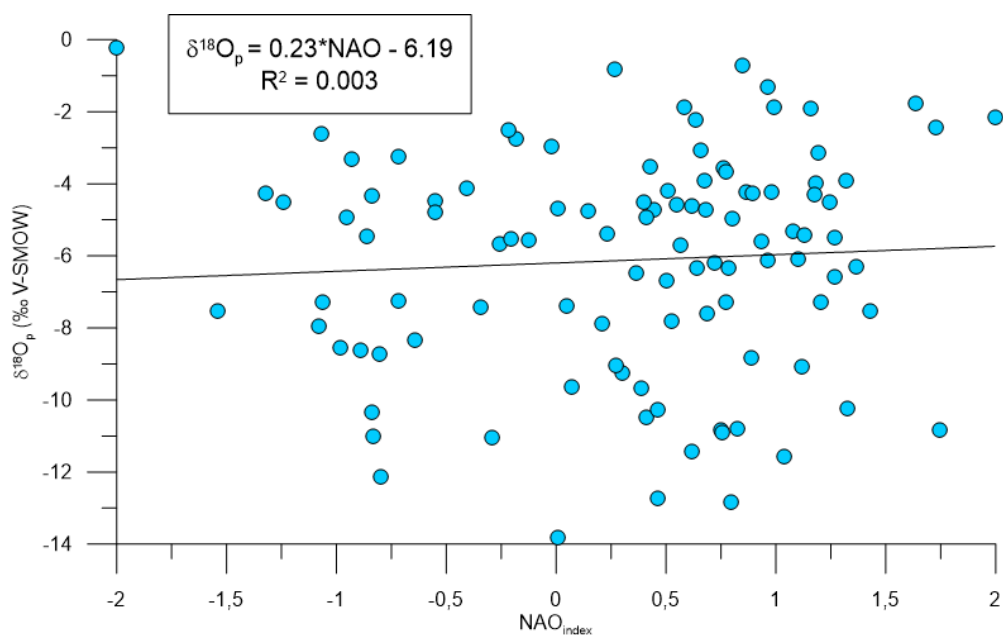
ciclónica planetaria (AD) que viene caracterizada por un valor del -6.83 ‰ seguida de cerca por la situación sinóptica ciclónica omega (SAA) con un valor de -6.44 ‰. Los valores más positivos los encontramos en el patrón anticiclónico (AR) con un valor del -3.63 ‰ y el que presenta convección (ADcl) con un -2.15 ‰ (**Figura 5.7**). Si tenemos en cuenta el conjunto de todos los datos obtenidos, se puede comprobar como los eventos de precipitación con una carga isotópica más positiva de lo normal los encontramos en por un lado en aquellas situaciones meteorológicas en las que las masas de aire que afectan a la península son de origen subtropical en el caso del patrón AR, y que sufren procesos de convección en el momento de la génesis de la precipitación (ADcl). En el otro extremo se encuentran aquellas situaciones atmosféricas en las que las masas de aire que las caracterizan son de origen marítimo polar con abundante humedad. Merece especial atención el patrón ciclónico aislado, no solo por presentar los valores más negativos de toda la serie analizada, sino por la polaridad de los eventos muestreados, con valores muy negativos por un lado, y otros no tanto con valores entorno al -4 ‰. Como ya vimos en la caracterización de este tipo de patrón sinóptico, las masas de aire que pueden afectar al evento de precipitación pueden ser de origen polar con una recarga de humedad muy importante como consecuencia de su aislamiento en un entorno rodeado de masas de aire subtropical; o pueden ser masas



**Figura 5.7** Clasificación de los eventos de precipitación en función del tipo de patrón sinóptico generador de las precipitaciones. En columnas rojas aparece detallado el porcentaje de ocurrencia de cada patrón y en columnas verdes aparece el porcentaje de precipitación asociada a cada patrón respecto del total muestreado. Con puntos negros vienen detallados el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  de cada evento asociado a cada situación sinóptica, mientras que la línea naranja detalla el valor medio del  $\delta^{18}\text{O}$  asociado a cada uno de ellos. Con la línea azul se marca el valor medio de las precipitaciones acumuladas en el conjunto de eventos asociados a cada patrón.

de aire de origen subtropical si las precipitaciones del evento están asociadas a factores orográficos o a frentes cálidos. Esta dipolarización de las masas de aire se ve traducida en el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  con la agrupación de los valores en estos dos grupos anteriormente comentados (Figura 5.7). Los valores más negativos se corresponden con masas de aire polar mientras que los valores más positivos se corresponden con masas de aire de tipo subtropical. Sin embargo, ambos valores, tanto los pertenecientes a las masas de aire marítimo polares, como las pertenecientes a las masas de aire subtropicales, cuentan

con unos valores del  $\delta^{18}\text{O}$  que son claramente más negativos que los valores característicos de estas mismas masas de aire, pero asociados a otro tipo de patrones sinópticos. La hipótesis barajada para explicar esta fenomenología teniendo en cuenta el tipo de patrón atmosférico es que la recarga de humedad asociada a estas masas de aire se produzca en las cercanías de la zona de estudio, lo que reduciría notablemente el fraccionamiento ocurrido en los diferentes cambios de estado del vapor de agua que genera las nubes y posteriores precipitaciones, y por tanto generaría valores del  $\delta^{18}\text{O}$  más bajos en comparación con masas de aire que se recargan de humedad en puntos mucho más alejados de la península, y que en el trayecto entre el punto de recarga y el de la generación de las precipitaciones pueden sufrir un mayor número de cambios de estado que tiende a incrementar los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  de las precipitaciones, así como un incremento de la posibilidad de fenómenos de evaporación (Clark & Fritz, 1997; Dansgaard, 1964; Lachniet, 2009; Rozanski et al., 2011). En base a esta hipótesis barajada, en la siguiente sección de este capítulo se abordará el estudio de las zonas de recarga de humedad que han sufrido las masas de aire que han producido las precipitaciones muestreadas, y ver si existe algún tipo de relación espacial entre estas zonas y la carga isotópica observada en cada evento.



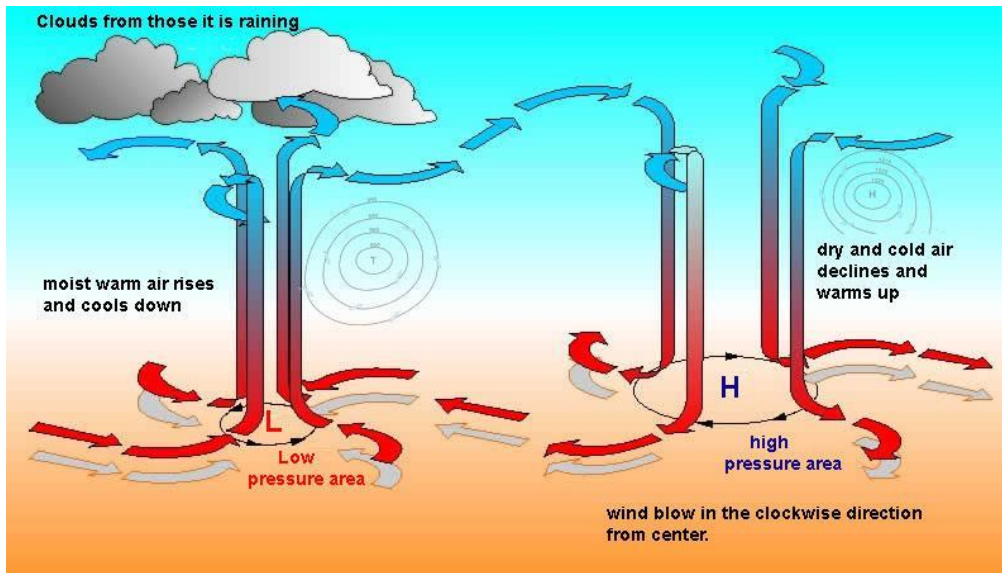
**Figura 5.8** Representación gráfica en formato scatter donde se detalla la relación existente entre el índice NAO y la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  observado en las muestras analizadas para este estudio.

En cuanto al porcentaje de precipitación agrupada en función de las situaciones sinópticas, también se puede apreciar como los eventos de precipitación más importantes en promedio, son aquellos que cuentan con una carga isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  más negativa. Mientras que los eventos asociados a AR y a ADel además de ser los que se dan con menor asiduidad, cuando lo hacen generan precipitaciones menos cuantiosas. Si analizamos la posibilidad de existencia de algún tipo de correlación significativa entre la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el índice NAO (**Figura 5.8**), podemos apreciar cómo no existe ningún tipo de relación apreciable, con un coeficiente de correlación de Pearson de 0.06 significativo ( $p < 0.001$ ). Resultado que es previsible teniendo en cuenta que ni tan siquiera se puede hablar de una relación directa entre las precipitaciones en la zona de estudio y este índice climático, ni la procedencia de las masas de aire, ni tan siquiera la ocurrencia de los diferentes patrones sinópticos identificados y caracterizados en esta nueva clasificación creada en este estudio.

#### **5.4.4. Caracterización e influencia de las zonas de captación de humedad en la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ .**

Otro de los factores que puede condicionar la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en los eventos de precipitación de una determinada región es la zona en la que se produce la recarga de humedad que, tras varios cambios de estado con sus respectivos procesos de fraccionamiento, genera las precipitaciones en la zona que se esté monitorizando. La distribución espacial no solo es importante por el punto en el que se obtiene la humedad y que por tanto condiciona los valores isotópicos iniciales de los que va a partir la relación del  $\delta^{18}\text{O}$  final, sino también por la mayor cercanía o lejanía respecto de la zona de estudio, y la identificación de la zona de recarga que permita discernir qué región puede aportar algún tipo de señal a la variabilidad isotópica que luego se observa una vez se analizan los eventos de precipitación (Lachniet, 2009). Este tipo de estudios ya se han realizado en otros puntos como EEUU o Islas Británicas (Baldini et al., 2010; Sun et al., 2019; Tyler et al., 2016) con resultados que indican que los puntos de recarga de humedad aportan cierta influencia en la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  con porcentajes significativos que llegan a superar incluso el 20 % en las zonas con influencia oceánica similar a la estudiada en este trabajo. En este caso esta caracterización adquiere especial importancia ya que, como se ha podido comprobar en el *proxy* del  $\delta^{18}\text{O}$  contenido en el espeleotema Sarla analizado en la *Sección 4.4.4* del anterior capítulo, parece que la variabilidad isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  observada en el espeleotema está directamente influenciada por la temperatura y por tanto por la

variabilidad isotópica del agua superficial oceánica existente en toda la zona del Atlántico comprendida entre los 30°N y los 60°N.



**Figura 5.9** Esquema explicativo del movimiento de las masas de aire en la vertical de la troposfera en función del sistema de presión sobre el que se esté desplazando dicha masa de aire. Fuente: Universidad de Múnchen.

La metodología utilizada en este trabajo para identificar aquellas coordenadas en las que se ha producido una captación de humedad por parte de la masa de aire generadora de precipitaciones en la zona de monitorización, se trata de una metodología similar a la realizada por Baldini et al, (2010), en donde se consideraba una localización como zona de captación de humedad por parte de la masa de aire, cuando el incremento de la humedad específica era superior a  $0.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{Ov}}/\text{kg}_{\text{aire}}$ . En nuestro caso, dado que el cálculo de las retro-trayectorias de las masas de aire se realizó con una resolución temporal horaria, y a tres niveles atmosféricos diferentes (850 hpa, 700 hPa, y 500 hPa), el criterio seguido difiere ligeramente. Se consideró como zona de recarga de humedad aquellos puntos en los que el HYSPLIT en su modelización describió incrementos de humedad específica iguales o superiores a  $0.25 \text{ g}_{\text{H}_2\text{Ov}}/\text{kg}_{\text{aire}}$  en 1h. Este criterio es ligeramente más restrictivo que el aplicado por Baldini et al, (2010) que supondría incrementos horarios de casi  $0.1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{Ov}}/\text{kg}_{\text{aire}}$ . La elección de este criterio viene como consecuencia del incremento de la resolución temporal de los datos aportados por las diferentes modelizaciones de las retro-trayectorias realizadas, lo que nos permitió ser más estrictos y asegurar así que la

captación de humedad era lo suficientemente importante como para ser tomada en cuenta.

Aparte de este criterio, hay que tener en cuenta que para el estudio solo se han analizado los dos puntos de recarga más próximos en el tiempo al momento en el que se produjo la precipitación muestreada. Se ha considerado que aquellos puntos de recarga de humedad más lejanos en el tiempo no tienen impacto sobre la señal isotópica final obtenida en las muestras, dado que hay dos procesos de recarga de humedad posteriores. Del total de los 104 eventos muestreados, tan solo uno de ellos (evento 62) no presenta ningún tipo de recarga de humedad en ninguno de los niveles atmosféricos analizados, un evento que curiosamente presenta un valor isotópico del  $\delta^{18}\text{O}$  bastante alto comparado con el valor medio (**Tabla 14**). El resto presenta por lo menos un evento de recarga en alguno de las capas de la atmósfera. Otro patrón fenomenológico destacable es que la capa en la que se produce un mayor número de recargas de humedad es la capa más cercana a la superficie (850 hPa), como es de esperar teniendo en cuenta que la mayor concentración de humedad en la atmósfera se encuentra en las capas cercanas a la superficie terrestre, ya sea oceánica como continental.

No obstante, hay que tener en cuenta un aspecto muy importante en relación a las masas de aire cuyas retro-trayectorias son analizadas en este trabajo. Como ya se apreció en su momento en la **figura 3.6** perteneciente a la *Sección 3.2.1* de la metodología de esta tesis doctoral, las masas de aire que en el momento y el punto en el que se realizó el muestreo se encuentran a una altitud sobre el nivel del mar determinada, no siempre se mantienen a esa misma altitud, sino que pueden sufrir cambios sustanciales en su altitud a lo largo de su trayectoria. Si retomamos la **figura 3.6** se podrá observar como la masa de aire que en el momento del muestreo se encontraba a unos 700 hPa (3783 msnm), durante las primeras 96 h de la trayectoria llegó a estar a una altitud inferior que la masa de aire que finalmente en el muestreo estaba a 850 hPa (1783 m). Este tipo de movimientos de masas de aire en la vertical es normal teniendo en cuenta la distribución de los centros de presión atmosférica a lo largo de todo el planeta. Cuando una masa de aire determinada se introduce en el seno de un sistema de bajas presiones, esa masa de aire por las características dinámicas del sistema tiende a ascender de altitud respecto de su entorno más alejado del centro de bajas presiones, mientras que en el caso anticiclónico, ocurre exactamente lo contrario, un fenómeno de subsidencia que hace que las masas de aire tiendan a desplazarse hacia altitudes más bajas (**Figura 5.9**).

Evento	Fecha	850hPa						700hpa						500hpa											
		1 <sup>o</sup> Captación			2 <sup>o</sup> Captación			1 <sup>o</sup> Captación			2 <sup>o</sup> Captación			1 <sup>o</sup> Captación			2 <sup>o</sup> Captación								
		Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>8</sup> O <sub>2</sub> (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>8</sup> O <sub>2</sub> (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>8</sup> O <sub>2</sub> (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>8</sup> O <sub>2</sub> (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>8</sup> O <sub>2</sub> (‰ SMOW)				
1	16/02/2015	46.35	-10.07	12.3	0.62	44.30	-7.72	12.3	0.62	45.74	-26.45	13.8	0.67	46.24	-15.33	12.3	0.64	X	X	X	X	X	X		
2	17/02/2015	43.50	-5.49	12.2	0.56	X	X	X	X	37.30	-71.51	22.5	0.26	38.90	-68.92	15.3	0.28	39.67	-59.71	17.9	0.49	46.60	-57.98	2.1	-1.64
3	20/02/2015	45.70	-18.03	11.5	0.66	44.75	-13.36	12.8	0.68	46.90	-39.13	14.7	0.48	50.02	-24.42	11.4	0.49	45.42	-49.00	1.7	-1.20	50.71	-23.52	8.7	0.50
4	02/03/2015	43.26	-9.41	11.3	0.67	43.21	-7.21	12.0		38.41	-40.91	18.5	0.97	41.20	-26.89	15.3	0.77	39.15	-37.90	17.9	0.91	39.60	-36.13	17.4	0.91
5	03/03/2015	46.69	-23.66	11.7	0.65	43.73	-6.76	12.1	0.59	38.74	-29.07	16.6	0.89	41.13	-21.37	13.9	0.77	X	X	X	X	X	X	X	X
6	14/03/2015	49.52	7.16	3.0		44.09	-5.85	12.1	0.56	47.07	-29.08	11.1	0.57	51.02	-25.16	8.2	0.44	43.72	36.46	9.2		45.90	34.01	3.9	
7	23/03/2015	51.17	3.68	7.5		43.89	-4.87	12.1	0.53	36.50	-2.81	14.7	1.08	40.80	-4.01	8.2		42.08	3.38	13.5	1.32	43.15	-2.10	9.5	
8	26/03/2015	45.94	-33.83	13.0	0.64	44.61	-7.64	12.1	0.62	46.49	-27.25	11.4	0.64	44.45	-7.07	12.0	0.62	36.32	-45.70	18.5	1.01	45.14	-33.95	14.0	0.64
9	09/04/2015	39.34	-0.38	9.1		42.77	-5.36	8.0		36.98	1.27	15.1	1.19	42.49	-4.69	8.4		37.85	-6.39	17.1		36.34	-3.20	15.0	1.03
10	10/04/2015	42.51	-11.68	13.8	0.71	42.50	-8.91	14.5	0.69	X	X	X	X	X	X	X	X	38.00	-4.42	9.0		41.34	-6.81	11.0	
11	15/04/2015	42.38	-5.74	15.1		38.32	-0.57	21.8		35.90	-18.46	16.4	1.04	40.22	-4.89	13.7		X	X	X	X	X	X	X	X
12	17/04/2015	40.90	-8.49	11.6		42.71	-5.85	11.9		43.70	-59.95	3.6	-1.25	44.66	-53.33	4.5	-1.46	40.97	-63.40	15.0	-0.41	43.82	-52.41	4.5	-1.28
13	18/04/2015	41.20	-8.40	9.1		43.18	-6.07	11.4		41.46	-9.30	14.5	0.72	42.83	-6.50	10.5		X	X	X	X	X	X	X	X
14	22/04/2015	40.75	-3.02	19.3		42.65	-6.17	14.1		39.09	-8.58	13.2		42.62	-6.14	14.1		X	X	X	X	X	X	X	X
15	26/04/2015	42.64	-9.31	14.4	0.69	43.23	-7.15	15.0		42.35	-8.80	14.5	0.69	42.99	-7.01	12.9		42.06	-20.13	14.5	0.74	47.13	-21.96	13.2	0.61
16	27/04/2015	45.94	-26.94	13.3	0.67	44.45	-11.66	14.3	0.67	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
17	04/06/2015	42.31	-6.04	19.0		42.70	-6.02	27.8		41.08	-4.08	17.9		42.68	-5.84	27.8		41.04	-0.37	30.4		42.62	-5.79	27.8	
18	05/06/2015	41.90	-7.46	15.6		42.61	-6.64	22.3		41.51	-6.94	17.7		42.75	-6.10	22.7		X	X	X	X	X	X	X	X
19	10/06/2015	42.19	-4.12	15.4		42.59	-6.67	15.0		42.15	-8.51	19.8		X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
20	21/07/2015	41.12	-8.13	25.8		42.73	-6.67	17.9		40.95	-8.88	17.9	0.77	42.67	-6.82	17.9	X	X	X	X	X	X	X	X	X
21	29/07/2015	44.75	-21.16	18.5	0.69	43.27	-8.63	18.9	0.67	45.04	-30.30	16.6	0.66	45.17	-24.27	18.1	0.67	42.88	-30.17	19.4	0.77	43.20	-8.57	17.6	
22	30/07/2015	42.39	-8.93	17.4		42.88	-6.85	14.0	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
23	31/07/2015	43.16	-4.03	17.7		42.78	-6.52	14.7		41.13	-7.67	22.7		42.80	-6.57	12.9		39.95	-10.34	20.9	0.52	41.22	-7.62	18.4	
24	13/08/2015	46.52	-9.67	17.4	0.61	43.63	-7.10	20.7	0.62	45.36	-9.03	18.3	0.63	43.52	-6.27	20.7	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X
25	31/08/2015	43.55	-7.04	19.6	0.62	X	X	X	X	39.09	-16.12	22.2	0.83	42.53	-9.30	17.5	0.69	X	X	X	X	X	X	X	X
26	03/09/2015	55.98	-8.68	13.4	0.42	43.52	-5.44	19.7		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

Evento	Fecha	850hPa												700hpa												500hpa											
		1ª Captación				2ª Captación				1ª Captación				2ª Captación				1ª Captación				2ª Captación															
		Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)								
27	15/09/2015	43.57	-28.17	18.2	0.73	42.25	-8.94	15.8	0.69	47.53	-32.16	15.0	0.53	42.51	-9.80	17.8	0.69	43.13	-8.78	15.2		X	X	X	X	X	X	X									
28	05/10/2015	34.53	-22.37	24.0	1.07	41.04	-9.08	17.9	0.72	41.04	-9.48	18.5	0.72	X	X	X	X	35.77	-27.59	22.9	0.97	36.80	-19.61	22.6	0.99												
29	06/10/2015	46.56	-19.41	15.9	0.64	42.83	-9.12	16.9	0.69	43.37	-6.51	15.1		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X									
30	12/10/2015	40.13	-6.13	18.0		43.48	-5.34	14.1		40.21	-8.30	18.1		41.11	-7.00	16.2		41.41	-42.33	21.9	0.80	38.47	-13.40	20.8	0.89												
31	19/10/2015	40.21	-4.44	14.3		42.75	-5.16	12.9		34.25	-9.55	22.6	1.03	36.15	-7.14	21.3	0.78	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X								
32	20/10/2015	42.00	-0.25	12.7		43.40	-5.32	12.7		42.92	-2.49	16.8		43.36	-5.30	12.7		42.88	-2.45	16.842		43.717	-3.673	17.5	0.51												
33	27/10/2015	41.60	-6.77	15.5		42.51	-6.59	10.5		39.93	-10.09	19.5	0.82	39.99	-8.29	16.2		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X								
34	03/11/2015	39.49	-0.52	15.0		43.54	-8.50	16.5	0.67	39.56	-0.37	16.7		43.49	-6.60	12.6		36.97	6.88	21.5	1.20	39.85	-0.21	20.6	1.22												
35	21/11/2015	60.09	-13.10	9.7	0.42	43.73	-6.02	16.1	0.59	61.86	-73.86	-7.4		43.71	-5.90	15.8	0.56	61.95	-68.65	-0.4	-2.17	69.76	-52.19	0.2													
36	22/11/2015	48.41	-7.66	13.3	0.52	43.62	-5.83	15.8	0.56	66.84	-51.18	-4.7		43.71	-5.90	15.8	0.56	55.69	-86.81	6.4		X	X	X	X	X	X	X	X								
37	24/11/2015	45.30	-8.40	15.4	0.61	43.64	-6.22	15.7	0.59	53.25	-53.83	1.2	-0.90	43.97	-6.10	15.6	0.59	50.90	-60.97	2.7		42.98	-66.03	10.7	-1.20												
38	26/11/2015	43.67	-5.81	15.5		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	35.19	-40.10	22.0	1.04	38.75	-40.21	19.4	0.97											
39	28/11/2015	49.40	-41.26	12.3	0.13	43.59	-5.91	15.7	0.56	49.01	-87.18	4.6		51.88	-74.27	-1.2		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X								
40	28/12/2015	39.55	-16.40	16.5	0.83	41.73	-8.82	15.8	0.72	41.23	-8.37	13.1		X	X	X	X	47.15	-78.66	-2.8		40.23	-9.09	16.0	0.77												
41	30/12/2015	42.51	-8.87	15.4		X	X	X	X	36.72	-23.57	17.5	0.93	40.37	-11.17	16.3	0.78	38.05	-84.75	15.1		46.53	-76.15	-13.0													
42	03/01/2016	42.96	-9.08	15.9	0.69	X	X	X	X	43.17	-28.60	14.5	0.73	43.36	-7.46	12.1		37.77	-46.80	18.5	0.97	43.17	-34.25	13.6	0.74												
43	04/01/2016	45.88	-18.43	13.4	0.66	43.54	-8.77	15.0	0.67	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X								
44	07/01/2016	38.98	-16.22	16.4	0.89	42.12	-8.66	14.8		39.97	-30.29	16.0	0.87	42.62	-9.51	15.0	0.69	23.23	-79.35	27.3	0.94	33.55	-53.82	21.6	1.10												
45	08/01/2016	41.94	-8.69	13.6		X	X	X	X	39.95	-13.94	15.9	0.84	42.09	-8.67	13.6		38.40	-20.11	17.2	0.87	41.75	-9.19	15.4	0.72												
46	09/01/2016	42.66	-9.03	15.7	0.69	X	X	X	X	31.92	-96.34	4.5		42.51	-8.61	10.1		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
47	10/01/2016	42.62	-7.59	9.0		X	X	X	X	39.98	-14.30	15.6	0.84	42.16	-8.64	12.8		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
48	14/01/2016	44.60	-9.21	13.4	0.65	43.94	-6.47	14.1	0.59	42.30	-19.98	13.7	0.73	45.38	-14.39	12.8	0.66	38.68	-65.70	16.1	0.38	45.23	-60.06	4.2	-1.55												
49	15/01/2016	54.91	-13.12	10.3	0.49	43.59	-5.69	14.4	0.56	49.22	-46.73	3.5	-0.23	55.31	-44.89	3.7	0.06	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X								
50	18/01/2016	43.68	-8.41	14.5		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X								
51	28/01/2016	48.06	-23.90	12.2	0.58	43.78	-5.75	13.6	0.56	45.12	-11.37	12.8	0.65	44.46	-8.00	13.4	0.62	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
52	06/02/2016	41.59	-8.92	14.3	0.72	X	X	X	X	40.48	-20.78	14.8	0.80	42.09	-9.73	14.4	0.69	42.05	-10.32	14.0	0.70	X	X	X	X	X	X	X	X	X							



Evento	Fecha	850hPa						700hpa						500hpa											
		1ª Captación		2ª Captación		1ª Captación		2ª Captación		1ª Captación		2ª Captación		1ª Captación		2ª Captación									
		Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>18</sup> O <sub>v</sub> (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>18</sup> O <sub>v</sub> (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>18</sup> O <sub>v</sub> (‰ SMOW)	Lat	Lon	T (°C)	δ <sup>18</sup> O <sub>v</sub> (‰ SMOW)								
53	10/02/2016	45.04	-41.78	15.8	0.43	43.66	-8.85	13.7	0.67	46.34	-46.64	2.3	-0.42	43.93	-8.38	13.3	0.63	32.20	-149.64	18.1	0.21	35.54	-146.02	14.3	-0.08
54	11/02/2016	44.00	-11.79	13.0	0.67	43.65	-8.45	13.5	0.67	34.82	-72.45	20.7	0.74	X	X	X	X	39.53	-63.52	14.0	0.01	43.46	-67.43	5.7	-1.32
55	11/02/2016	45.05	-23.35	13.1	0.67	43.52	-9.33	14.2	0.67	54.82	-133.13	7.6	-1.00	45.27	-41.73	15.6	0.43	39.26	-141.00	12.8	-0.46	42.49	-141.87	10.8	-0.62
56	12/02/2016	46.26	-35.55	14.0	0.57	43.59	-8.71	13.9	0.67	44.88	-17.86	12.7	0.68	44.03	-9.68	13.0	0.65	X	X	X	X	X	X	X	X
57	13/02/2016	45.80	-15.01	12.2	0.66	43.81	-8.80	13.8	0.67	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
58	14/02/2016	43.76	-6.40	13.3	0.59	X	X	X	X	56.21	-41.32	3.1	0.10	44.20	-7.00	13.1	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X
59	15/02/2016	48.60	-1.52	8.5	0.48	43.84	-5.35	13.3	0.56	47.94	-5.13	11.4	0.51	43.85	-5.71	13.4	0.56	X	X	X	X	X	X	X	X
60	17/02/2016	48.96	-45.16	2.6	-0.16	43.76	-6.60	13.1	0.59	42.57	-10.26	13.9	0.70	42.84	-7.02	3.4	X	40.43	-16.40	14.7	0.79	40.51	-12.21	14.5	0.78
61	18/02/2016	43.97	-6.39	13.1	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	43.50	-108.06	7.7	X	42.11	-90.87	-9.2	X
62	24/02/2016	42.62	-9.12	13.4	0.69	43.33	-6.10	8.7	0.69	41.55	-12.61	13.7	0.75	42.11	-9.10	13.6	0.69	48.00	-30.21	10.9	0.50	X	X	X	X
63	25/02/2016	48.49	-8.37	11.3	0.54	43.96	-7.77	13.3	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X	41.60	-49.89	8.8	0.12	X	X	X	X
64	26/02/2016	54.28	-29.72	6.1	0.30	43.61	-6.97	13.1	0.59	41.34	-8.46	9.5	X	42.92	-6.78	5.5	X	47.60	-30.38	11.3	0.56	41.16	-9.03	13.7	0.72
65	27/02/2016	48.79	-11.05	11.5	0.58	44.26	-6.89	12.6	0.59	41.81	-8.83	13.4	0.72	41.71	-7.34	6.4	X	41.52	-7.29	7.2	X	42.49	-4.32	4.7	X
66	28/02/2016	44.84	-0.06	9.9	X	43.69	-5.81	13.1	0.56	42.82	3.52	13.8	1.32	44.86	1.13	8.8	X	39.65	3.55	15.1	1.23	42.75	3.85	13.8	1.32
67	02/03/2016	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
68	04/03/2016	43.95	-8.36	12.8	0.63	X	X	X	X	59.59	-28.61	6.7	0.29	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
69	05/03/2016	56.56	-2.11	6.5	0.24	43.66	-6.26	13.0	0.59	46.75	-67.96	5.6	X	43.67	-6.21	13.1	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X
70	07/03/2016	46.44	-3.16	11.1	0.49	43.82	-5.60	12.9	0.56	49.33	-10.73	10.9	0.54	47.98	-6.71	11.4	0.53	42.57	-44.93	17.0	0.55	X	X	X	X
71	09/03/2016	43.67	-6.16	12.6	0.59	X	X	X	X	48.11	-86.31	2.8	X	48.64	-73.01	-5.5	X	49.11	-48.30	1.7	-0.62	X	X	X	X
72	10/03/2016	55.21	-8.60	8.5	0.42	44.07	-5.88	12.9	0.56	44.69	-53.08	3.3	-1.46	51.19	-41.22	7.3	0.10	54.02	-34.26	4.3	0.19	59.37	-24.90	6.2	0.37
73	20/03/2016	41.61	-2.93	7.0	X	43.33	-5.58	10.0	X	43.74	-66.11	3.6	-1.37	45.24	-33.26	13.9	0.64	42.72	-0.34	6.8	X	44.26	-1.42	12.0	0.48
74	22/03/2016	43.50	-5.39	12.5	0.56	X	X	X	X	40.10	-0.55	11.1	X	42.05	0.94	6.6	X	X	X	X	X	X	X	X	X
75	29/03/2016	41.18	-9.83	14.0	0.72	X	X	X	X	41.01	-15.60	13.9	0.76	41.92	-11.62	13.3	0.74	39.38	-33.05	16.0	0.89	42.00	-12.78	13.1	0.72
76	30/03/2016	47.18	-16.47	12.1	0.62	43.46	-5.67	8.9	0.56	39.93	-8.48	10.8	X	40.49	-7.95	9.3	X	35.33	-15.41	16.3	1.04	39.07	-9.43	13.7	0.77
77	31/03/2016	45.93	-5.99	11.7	0.55	43.66	-5.77	12.4	0.56	45.30	-6.79	11.9	0.57	44.18	-6.48	12.5	0.59	39.14	-9.82	13.9	0.77	42.05	-6.40	5.2	X
78	04/04/2016	41.20	-8.21	10.5	X	43.29	-6.40	7.1	X	43.88	-12.57	12.3	0.69	43.22	-8.56	8.6	X	42.71	-8.94	9.7	X	X	X	X	X

Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

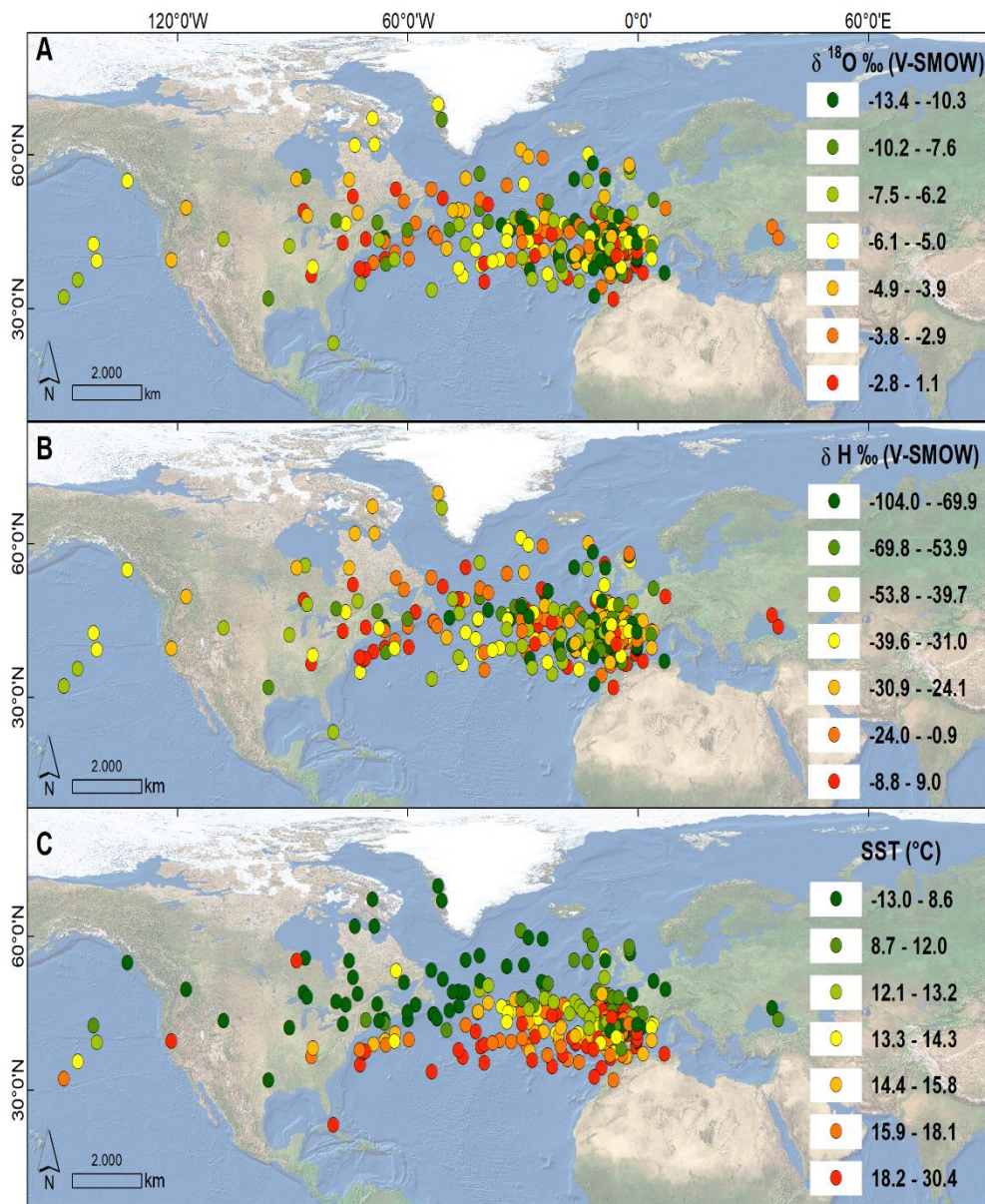
Evento	Fecha	850hPa												700hpa												500hpa											
		1ª Captación				2ª Captación				1ª Captación				2ª Captación				1ª Captación				2ª Captación															
		Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Lat	Lon	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)								
		(°)	(°)	(°)	(‰)	(°)	(°)	(°)	(‰)	(°)	(°)	(°)	(‰)	(°)	(°)	(°)	(‰)	(°)	(°)	(°)	(‰)	(°)	(°)	(°)	(‰)	(°)	(°)	(°)	(‰)								
79	05/04/2016	43.96	-26.11	13.5	0.72	43.54	-5.71	12.9	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
80	07/04/2016	X	X	X	-0.72	42.88	-8.63	9.4	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
81	09/04/2016	51.52	-50.88	-0.3	-0.72	42.88	-8.63	9.4	36.44	-85.13	16.9	42.80	-76.92	4.3	37.80	-72.55	17.9	0.17	43.55	-70.98	11.2	39.13	-10.84	15.0	0.82	X	X	X	X	X							
82	16/04/2016	40.26	-7.22	14.0	0.72	43.18	-6.23	6.9	38.22	-12.10	15.5	0.88	40.83	-9.02	13.5	0.77	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
83	17/04/2016	41.59	-8.85	13.3	0.72	43.18	-6.23	6.9	37.52	-28.19	15.6	0.91	39.60	-20.61	15.0	0.83	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
84	20/04/2016	44.48	-4.62	13.1	0.53	43.67	-5.45	14.0	43.57	-5.88	13.7	0.56	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
85	21/04/2016	43.54	-6.87	13.1	0.59	43.39	-5.91	10.1	42.97	-7.20	12.8	43.29	-6.40	11.2	36.70	-4.20	15.9	1.01	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							
86	23/04/2016	42.44	-9.00	14.3	0.69	42.90	-7.81	9.6	41.73	-10.12	14.5	0.73	42.99	-7.82	9.6	45.76	-28.44	13.0	0.67	43.19	-8.01	12.4	40.26	-5.69	13.2	42.32	-5.95	11.2	32.48	-11.42	18.3						
87	06/05/2016	40.21	-4.93	14.5	0.69	42.43	-5.96	10.1	40.90	-6.60	12.7	42.67	-6.25	10.1	36.80	-7.32	17.5	0.99	40.06	-5.16	13.7	40.26	-5.69	13.2	42.32	-5.95	11.2	36.80	-7.32	17.5							
88	10/05/2016	39.75	-7.85	12.9	0.69	42.46	-6.62	10.6	37.89	-8.22	15.8	0.61	41.34	-24.63	14.9	0.77	36.80	-7.32	17.5	0.99	40.06	-5.16	13.7	40.26	-5.69	13.2	42.32	-5.95	11.2	36.80	-7.32	17.5					
89	12/05/2016	42.52	-9.16	15.1	0.69	42.46	-6.62	10.6	47.81	-24.31	12.5	0.61	41.34	-24.63	14.9	0.77	36.80	-7.32	17.5	0.99	40.06	-5.16	13.7	40.26	-5.69	13.2	42.32	-5.95	11.2	36.80	-7.32	17.5					
90	22/05/2016	41.44	-8.50	15.5	0.72	42.47	-6.44	9.5	X	X	X	X	X	X	X	X	58.34	-11.82	9.9	0.44	55.28	-16.66	10.2	X	X	X	X	X	X	X	X						
91	25/05/2016	43.17	-11.49	16.6	0.69	42.95	-7.35	12.4	X	X	X	X	X	X	X	X	55.19	-88.98	24.1	X	55.15	-75.25	8.1	X	X	X	X	X	X	X	X						
92	15/06/2016	43.17	-11.49	16.6	0.69	42.95	-7.35	12.4	42.35	-9.26	16.9	0.69	X	X	X	X	48.64	-9.46	14.7	0.55	43.54	-6.02	16.7	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X					
93	16/06/2016	57.58	-2.39	12.9	0.63	43.96	-7.10	16.4	48.64	-9.46	14.7	0.55	43.54	-6.02	16.7	0.59	43.52	-6.07	16.6	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
94	17/06/2016	44.00	-8.08	16.8	0.63	43.45	-6.21	11.9	43.52	-6.07	16.6	0.59	X	X	X	X	43.52	-6.07	16.6	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
95	23/06/2016	41.69	-8.85	17.2	0.72	42.67	-6.51	20.9	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
96	24/06/2016	43.13	-6.97	18.9	0.69	42.44	-6.36	13.9	47.77	-30.66	13.9	0.56	42.58	-9.12	15.7	0.69	47.77	-30.66	13.9	0.56	42.58	-9.12	15.7	0.69	X	X	X	X	X	X	X	X					
97	08/09/2016	42.10	-8.77	16.2	0.69	42.62	-7.03	16.2	40.34	-26.81	22.2	0.80	44.45	-22.53	20.3	0.70	40.34	-26.81	22.2	0.80	44.45	-22.53	20.3	0.70	X	X	X	X	X	X	X	X					
98	13/09/2016	40.90	-8.44	24.8	0.25	41.86	-6.97	15.6	40.14	-17.25	22.8	0.79	41.05	-9.07	18.4	0.72	40.14	-17.25	22.8	0.79	41.05	-9.07	18.4	0.72	37.84	-11.69	21.5	0.94	39.85	-7.70	17.4						
99	14/09/2016	60.97	-30.62	11.0	0.25	44.00	-9.67	19.3	51.76	-8.75	13.0	0.59	45.51	-8.58	18.7	0.61	51.76	-8.75	13.0	0.59	45.51	-8.58	18.7	0.61	44.07	-4.96	20.2	0.59	X	X	X	X					
100	15/09/2016	45.34	-3.59	20.2	0.50	43.97	-6.55	19.5	44.24	-6.15	19.9	0.59	X	X	X	X	44.24	-6.15	19.9	0.59	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
101	05/10/2016	43.27	-8.51	18.8	0.67	43.31	-6.75	15.7	39.42	-121.66	19.4	49.57	-117.76	7.7	44.02	-6.49	18.2	0.59	43.45	-6.09	13.0	44.02	-6.49	18.2	0.59	43.45	-6.09	13.0	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3		
102	13/10/2016	44.52	-2.18	18.1	0.48	43.55	-6.00	17.4	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3	
103	05/11/2016	43.88	-6.47	16.3	0.59	X	X	X	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3	44.05	-8.32	16.2	0.63	43.11	-6.92	9.3	
104	06/11/2016	57.92	-2.30	11.8	0.37	44.13	-6.39	16.6	57.92	-2.30	11.8	0.37	44.13	-6.39	16.6	57.92	-2.30	11.8	0.37	44.13	-6.39	16.6	57.92	-2.30	11.8	0.37	44.13	-6.39	16.6	57.92	-2.30	11.8	0.37	44.13	-6.39	16.6	

Una vez que hemos tenido en cuenta todos estos aspectos necesarios para una correcta interpretación de los datos obtenidos, se han representado cada una de las localizaciones en las que se ha producido una captación de humedad sobre un mapa del Hemisferio Norte (**Figura 5.10**). El patrón de distribución obtenido se ajusta casi completamente a la región existente entre la Península Ibérica y la costa Este de los EEUU, limitada latitudinalmente por el área comprendida entre los 30°N y los 60°N. Un rango latitudinal que precisamente coincide con la zona que parece estar dejando una señal o influencia en la variabilidad isotópica observada en el *proxy* del  $\delta^{18}\text{O}$  obtenido en el espeleotema Sarla (**Figura 4.13 Sección 4.4.4**). Pero hay aspectos importantes que merecen la pena ser resaltados. El primero de todos ellos es el claro gradiente de densidad de puntos de recarga de humedad que se observa a medida que nos alejamos de la Península Ibérica. Parece ser por tanto que la mayor parte de la recarga de humedad que sufren las masas de aire que generan precipitaciones en el entorno de la península tiene lugar en el entorno de la misma, y a medida que nos alejamos, la densidad de puntos que pudieran influenciar la variabilidad isotópica conjunta de los eventos se ve notablemente reducida. Otro aspecto importante es que a pesar de que se puede apreciar claramente la diferencia de la temperatura del océano

---

**Tabla 14.** *Coordenadas de los puntos de adquisición de humedad por parte de las diferentes masas de aire que generaron precipitaciones en cada uno de los eventos monitorizados. Los puntos identificados se corresponden con los dos puntos de captación de humedad más cercanos temporalmente al momento de la obtención de la muestra, siendo excluidos el resto por considerarse no influyentes en la señal del  $\delta^{18}\text{O}$  obtenido en las lluvias. Los puntos han sido calculados para los niveles de presión de 850 hPa, 700 hPa y 500 hPa. Junto con las coordenadas aparecen los valores de la temperatura en superficie registradas en el momento de la captación de la humedad. En el caso de que la captación se realice en zona oceánica, el valor mostrado en la tabla es el de la temperatura oceánica superficial (SST, del inglés: Sea Surface Temperature). Ambos datos han sido obtenidos de la base de datos proporcionada por la Administración Nacional Atmosférica y Oceánica de los Estados Unidos (NOAA, del inglés: National Oceanic and Atmospheric Administration of the United States) pertenecientes al archivo de tipo reanálisis 1 cada 6 horas. En la última columna asociada a cada nivel atmosférico aparecen los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  del agua superficial oceánica proporcionados por la base de datos publicada por (LeGrande & Schmidt, 2006). En cursiva se encuentran aquellos puntos de recarga de humedad que se han producido sobre una superficie terrestre y que por tanto carecen de valor alguno en la columna del  $\delta^{18}\text{O}$  marino. Con una X se encuentran aquellos eventos que no han sufrido proceso de recarga de humedad alguno. Cuando solo se ha producido un evento de recarga de humedad en un nivel atmosférico concreto, este evento se coloca en la columna denominada 1ª Captación, añadiendo una X en la columna de la 2ª captación.*

Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica



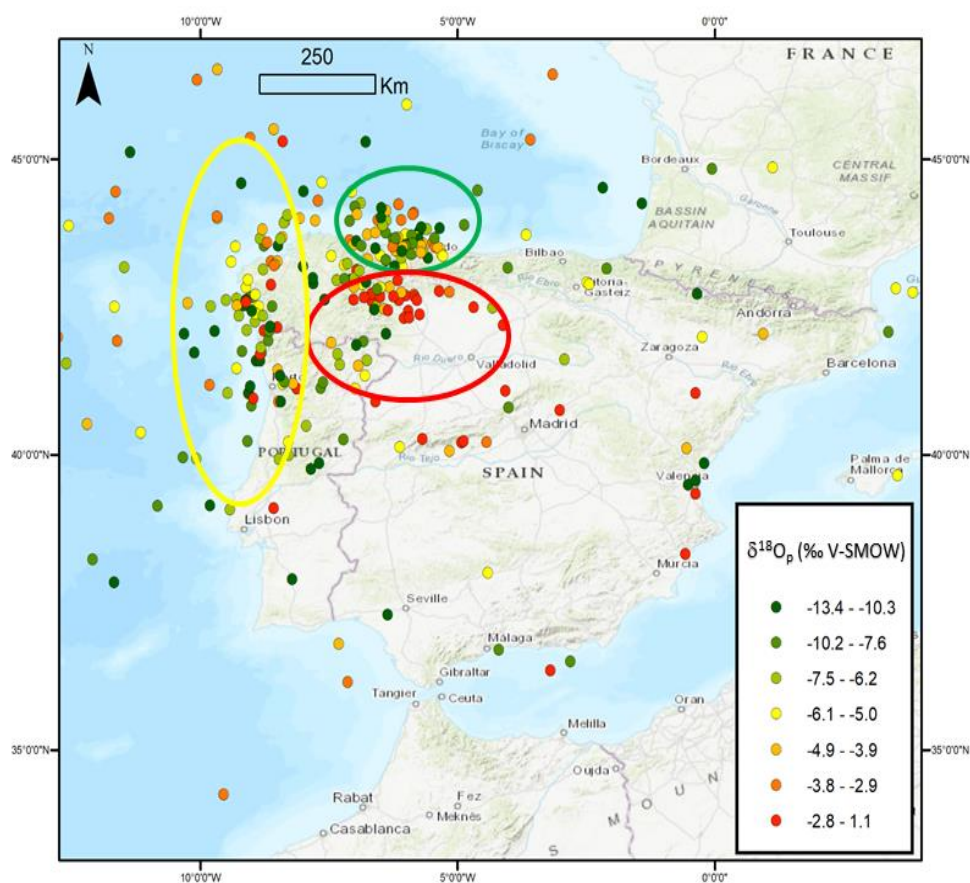
**Figura 5.10** Localización geográfica de los diversos puntos de recarga de humedad de las masas de aire que posteriormente generaron las precipitaciones que han sido analizadas en este estudio en los niveles atmosféricos de 850 hPa, 700 hPa y 500 hPa. A) Distribución de los puntos de recarga de humedad caracterizados con su valor de la relación isotópica del  $\delta^{18}\text{O}_p$ . B) Distribución de los puntos de recarga de humedad caracterizados con el valor de la relación isotópica del  $\delta\text{D}$ . C) Distribución de los puntos de recarga de humedad caracterizados con el valor de la temperatura en superficie (oceánica o continental) del momento en el que se produjo la recarga de humedad.

en función de la latitud a la que se ha producido la recarga de humedad es notoria (**Figura 5.10 – C**), estas diferencias en la temperatura y por ende del valor isotópico del  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas oceánicas de la zona no se ve traducida de manera directa en la variabilidad isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  ni del  $\delta\text{D}$  obtenido de las muestras de lluvia recolectadas (**Figura 5.10 – A,B**). Otra fenomenología que se observa es que a medida que los puntos de recarga se producen en un punto más alejado de la Península Ibérica, parece estar caracterizado por eventos de lluvia en los que su carga isotópica es más positiva, a pesar incluso de que en ocasiones esas recargas de humedad se dan en zonas en las que la temperatura oceánica y la salinidad es baja, lo que debería de tender a aportar una señal isotópica más negativa que los eventos en los que la recarga de humedad se produce en aguas subtropicales mucho más cálidas y salinas. Resulta también sorprendente la presencia de puntos de recarga de humedad en el Océano Pacífico, costa W de los EEUU, N de Canadá, E de Groenlandia y lo que es aún más poco común dada la dinámica atmosférica del hemisferio norte, el Mar Negro. Y es palpable también el incremento de eventos de recarga de humedad a medida que se produce un incremento de las temperaturas ya sean oceánicas o superficiales continentales (**Figura 5.10 - C**).

Si se realiza una ampliación de la Península Ibérica y teniendo como referencia de color el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  medido en las muestras de lluvia (**Figura 5.11**) se pueden identificar tres patrones de recarga de humedad muy bien marcados y que parecen dejar también una señal isotópica característica dependiendo de la localización que se esté analizando. Comenzamos por la zona de recarga que parece tener una variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  más clara con valores muy poco negativos o incluso cercanos a los valores positivos (**Figura 5.1 – círculo rojo**). Esta región se encuentra en plena Cordillera Cantábrica, tanto en su cara norte como en su cara sur, y presenta un predominio de valores en el intervalo entre  $-2.8\text{‰}$  y  $1.1\text{‰}$ , con un valor promedio de  $-3.1\text{‰}$ . Este comportamiento sugiere la presencia de fenómenos de evaporación natural importante que hace que a pesar de que masa de aire procede de una zona continental que tendería a generar una señal más negativa de la relación del  $\delta^{18}\text{O}$  en las precipitaciones (Lachniet, 2009; Rozanski et al., 2011). Normalmente cuando las precipitaciones proceden de masas de aire del S o el SW como las que se observan en esta zona de recarga, suelen suceder dos tipos de fenómenos que pueden causar este tipo de señal isotópica. El primero de ellos es el efecto Föhn ya detallado en la *Sección 1.5.2.2* de la introducción de esta tesis doctoral. Cuando la masa de aire asciende de altitud normalmente tiende a adquirir valores isotópicos más negativos, sin embargo al

## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

descender a sotavento, aparte del descenso de altitud de la masa de aire hay que añadir el efecto de la evaporación que sufren las gotas de lluvia al caer en un perfil vertical de la atmósfera que generalmente sigue una distribución casi igual a la adiabática seca, por lo que las humedades son bajas y las temperaturas más altas que en su recorrido continental. La influencia del perfil vertical de la atmósfera en el momento de la recogida de la muestra traducido en una mayor o menor presencia de evaporación en el trayecto que sufre la gota desde que sale de la base de la nube hasta la superficie, junto con otros factores como el tipo de nube que genera la precipitación son una serie de factores que serán tratados en la siguiente sección de este capítulo.



**Figura 5.11** Distribución espacial de los puntos de recarga de humedad producidos en el entorno de la Península Ibérica caracterizados con colores según el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  característico de las precipitaciones producidas en cada caso. Tres zonas diferentes han sido identificadas en función de la densidad de puntos observada espacialmente, así como las características isotópicas de las precipitaciones analizadas: Cordillera Cantábrica con un círculo rojo, Costa Cantábrica con un círculo verde y Costa Atlántica con un círculo amarillo.

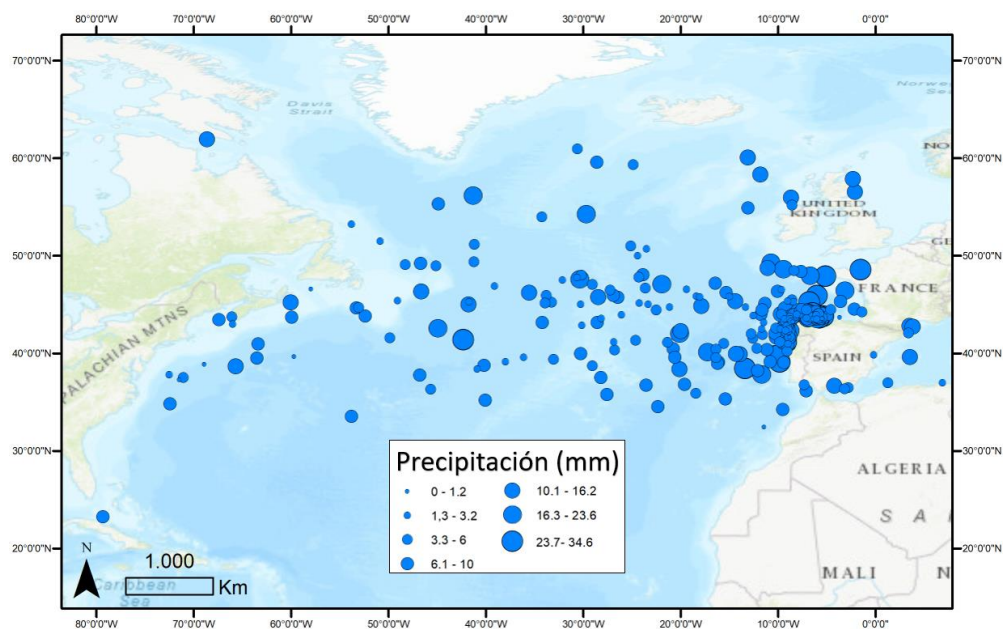
El segundo patrón de recarga de humedad identificado en el entorno peninsular es el que se ha denominado como patrón costero Cantábrico (**Figura 5.11 – círculo verde**). Se trata de la agrupación de zonas de recarga de humedad con un valor isotópico del  $\delta^{18}\text{O}$  más negativo ( $-5.8\text{‰}$ ), que como su nombre indica se producen en su mayor parte en la primera línea de costa cantábrica sobretodo en superficie oceánica. Se trata de la zona con mayor densidad de puntos de recarga del entorno peninsular y suele estar caracterizada por masas de aire cuya trayectoria viene del W-NW. A pesar de que es la zona de recarga cuyo valor isotópico es más negativo, se aprecian ciertos eventos en los que el valor isotópico de las precipitaciones es bastante positivo. Esta disparidad de eventos probablemente esté asociado al tipo de masa de aire que entró desde esa dirección, y que como comentamos en la anterior sección de este capítulo, puede tener características subtropicales o extratropicales dependiendo del tipo de patrón sinóptico que la caracterice y la época del año en que se haya producido el evento en cuestión.

El tercer patrón de recarga de humedad que se identifica en la zona está directamente relacionado con la fachada costera atlántica gallega (**Figura 5.11 – círculo amarillo**). Es la región de recarga de humedad más amplia, llegando desde la desembocadura del Tago en Lisboa hasta Finisterre. Con un valor medio del  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-5.4\text{‰}$ , es la región con un mayor número de zonas de recarga identificada, aunque su señal es ligeramente más pesada que en el caso de la fachada costera cantábrica. Las masas de aire que generan una recarga de humedad en esa zona provienen en su mayor parte del W-SW, y suelen ser masas de aire de origen subtropical muy húmedas y más cálidas que su entorno. Solo en invierno en situaciones en las que la corriente en chorro se encuentra más al S de lo normal, y que generalmente está asociado a situaciones de NAO negativa, las masas de aire que entran por esta zona pueden ser de origen extratropical y por tanto ser más frías que su entorno y con algo menos de capacidad higroscópica.

Fuera de estas tres zonas identificadas en general los valores isotópicos que caracterizan a las recargas de humedad tienden a ser más pesadas de lo normal, sobre todo cuando se producen en zona continental. Sin embargo, existen algunos eventos puntuales que adquieren valores muy ligeros en zonas de la costa Mediterránea, el valle del Guadalquivir y la zona de las Landas y el Pirineo Occidental. Estos eventos parecen estar relacionados con recargas de humedad generadas en situaciones sinópticas de tipo CL (*Sección 5.4.3*) en donde la masa de aire en la que se produjo la recarga de humedad era de origen extratropical.

## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

El último de los factores a analizar es la cantidad de precipitación acumulada en la zona en la que se monitorizaron las lluvias, en relación con las zonas de recarga de humedad de la masa de aire que generó dichas precipitaciones (**Figura 5.12**). Nos hemos centrado especialmente en aquellos eventos de recarga de humedad que tuvieron lugar sobre una superficie oceánica, ya que según los resultados que se han obtenido en el *proxy* de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en el espeleotema Sarla, y en otros trabajos relacionados con espeleotemas del entorno (Stoll et al., 2019) parece que uno de los factores que podría condicionar su variabilidad es la temperatura oceánica en el entorno peninsular.



**Figura 5.12** Localización geográfica de los diversos puntos de recarga de humedad de las masas de aire que posteriormente generaron las precipitaciones que han sido analizadas en este estudio en los niveles atmosféricos de 850 hPa, 700 hPa y 500 hPa cuya recarga de humedad se ha producido sobre una superficie oceánica. El tamaño de los puntos refleja la cantidad de precipitación generada en la zona de estudio por la masa de aire que se recargó en cada punto.

Los resultados obtenidos muestran como efectivamente, la mayor parte de las masas de aire que han generado precipitaciones monitorizadas en este estudio, han realizado una recarga de humedad en las zonas costeras que rodean a la Península Ibérica, de manera que del total de los eventos, prácticamente el 80 % (82 de 104 eventos, **Tabla 14**) tienen en común este comportamiento. También se observa la poca influencia mediterránea que existe en la zona de estudio con apenas 10 eventos de recarga sobre el Mar Mediterráneo. Resulta destacable también el gradiente de



precipitaciones que se refleja en función de la latitud en el sector comprendido entre los 30°N y los 60°N, y como en la mayor parte de los casos, las precipitaciones más cuantiosas se generan con masas de aire que han circulado más al N dentro de este sector acotado. Destacar finalmente los puntos de recarga de humedad producidos al N de Cuba y el estrecho de Hudson, junto con cuatro puntos de recarga en el Océano Pacífico que no han sido incluidos en la **figura 5.12** para poder realizar una mejor visualización de la zona atlántica.

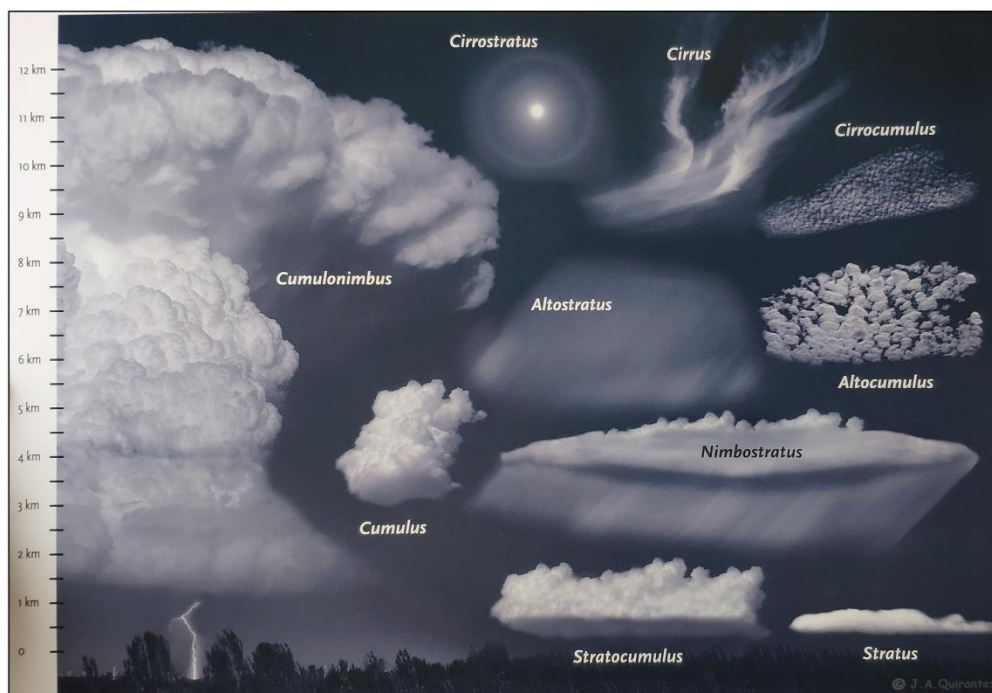
### 5.4.5. Caracterización e influencia del tipo de nubosidad y el perfil vertical de la atmósfera en la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}_p$ .

Como consecuencia de los resultados obtenidos en la sección anterior, donde en la **figura 5.11** se detectó una zona de recarga bien definida al S de la zona de estudio en plena Cordillera Cantábrica, donde los valores de la relación del  $\delta^{18}\text{O}$  de las precipitaciones cuyas masas de aire se recargaron de humedad en esa zona eran pesados (con tendencia a valores positivos o poco negativos), se decidió realizar un análisis preliminar de la influencia que podría tener el tipo de nubosidad que genera la precipitación, junto con la mayor o menor evaporación que sufre la gota desde que sale de la base de la nube hasta que es recogida en el muestro. Y es que si tenemos en cuenta el comportamiento típico de las masas de aire cuando atraviesan una zona montañosa como la Cordillera Cantábrica con una zona continental cercana, el comportamiento esperable según los procesos de fraccionamiento a los que se ve sometido el vapor de agua sugeriría unos valores isotópicos en las aguas de lluvia asociadas mucho más negativas de lo observado (Dansgaard, 1964; Koster et al., 1993; Lachniet, 2009; Luetscher et al., 2015).

Id	Género nuboso	Nivel de nubosidad
0	Despejado	0
1	Cirrus	9 km - 12 km
2	Cirrostratus	10 km - 12 km
3	Cirrocumulus	9 km - 11 km
4	Alto cumulus	6 km - 8 km
5	Altostratus	5 km - 8 km
6	Cumulus	2 km - 6 km
7	Nimbostratus	1 km - 5 km
8	Stratocumulus	0.2 km - 3 km
9	Stratus	0.1 km - 2 km
10	Cumulonimbus	1.5 km - 12 km

**Tabla 15.** Género de la nubosidad según la clasificación del Atlas de Nubes de la OMM junto con el identificador asociado a cada uno de ellos y la altitud que suele caracterizar su formación en la troposfera.

Para la caracterización del tipo de nubes que han generado cada uno de los eventos de precipitación analizados en este estudio, se ha seguido la clasificación de los géneros de nubes creado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) en su Atlas de nubes, particularizado para la Península Ibérica por Quirantes & Gallego, (2011) (**Figura 5.13**). Mientras que para su identificación, se han utilizado las propias observaciones realizadas en el momento de la toma de las muestras, junto con los datos satelitales almacenados para cada jornada de muestreo (**Figura 3.4 – 3.5**, *Sección 3.1.2*) y los datos de los informes METAR del Aeropuerto de Asturias, asignándoles a cada género un número concreto (**Tabla 15**).



**Figura 5.13** Clasificación de los diferentes géneros de nubes identificados en el *Atlas Mundial de Nubes de la OMM* en función de la altitud a la que se desarrollan (Quirantes & Gallego, 2011).

En el caso de la estimación de la evaporación sufrida por cada gota usando la metodología ya detallada en la *Sección 3.1.2* del *Capítulo 3* de esta tesis doctoral, se ha seguido la aproximación utilizada en modelos como el IDEFICS (Holterman et al., 1997), que parte de la suposición ya desarrollada anteriormente de que las gotas de lluvia decrecen su diámetro ( $D$ ) de manera lineal con respecto al tiempo median te la fórmula aproximada (Hartley & Graham-Bryce, 1980):

$$t_{life} = \frac{D^2}{78 \Delta T} \quad [s] \quad (3)$$

Donde  $\Delta T$  es la diferencia entre la temperatura del bulbo seco y la temperatura del bulbo húmedo al que se ve sometida la gota. Sin embargo, esta descripción es demasiado simple y no tiene en cuenta efectos de evaporación de la gota. Previamente Willianson & Threadgill, (1974) desarrolló una formula en la que sí que se tenía en cuenta estos factores, y estableció una variación del diámetro de una gota de agua en función del tiempo tal como se ve en la **ecuación 3**:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{-4 M_L D_{v,f}}{D \rho_L R T_f} \Delta p \left( 1 + 0.276 Re^{1/2} Sc^{1/3} \right) \quad [m/s] \quad (4)$$

Siendo  $M_L$  el peso molecular del líquido en estado evaporado,  $\rho_L$  la densidad del agua,  $D_{v,f}$  es el coeficiente de difusión de las moléculas de vapor de agua en la zona de contacto entre el aire y el fluido,  $T_f$  es la temperatura de dicho agua en esta zona de contacto,  $Re$  es el número de Reynolds,  $Sc$  es el número de Schmidt,  $\Delta p$  es la diferencia entre la presión de vapor en la gota y la presión ambiente y  $R$  es la constante de gases ideales. Asumiendo que solo  $D$  y  $v$  tienen dependencia con el tiempo siendo  $v$  la velocidad de la gota respecto de la masa de aire en la que se encuentra, la **ecuación 4** se puede simplificar de la siguiente forma:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{-a}{D} \left( 1 + b \sqrt{Dv} \right) \quad [m/s] \quad (5)$$

Siendo a:

$$a = \frac{4 \gamma M_L D_{v,f}}{\rho_L R} \cdot \frac{\Delta T}{T_f} \quad [m^2/s] \quad (6)$$

Y b:

$$b = 0.276 \left( \frac{\rho_{a,f}}{\eta_{a,f} D_{v,f}^2} \right)^{1/6} \quad [m^{-1} s^{1/2}] \quad (7)$$

Una vez conocida la expresión que nos relaciona la variación del tamaño de la gota en función del tiempo, el siguiente paso es determinar el coeficiente de evaporación de una gota  $K$ , que teniendo en cuenta la **ecuación 5** se puede definir como:

$$K = -2D \frac{dD}{dt} = 2a \left( 1 + b \sqrt{Dv} \right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (8)$$

Teniendo en cuenta esta expresión, es aquí donde se realizan una serie de aproximaciones con las que poder simplificarla lo suficiente como para poder establecer con los datos que nos proporcionan los radiosondeos, una estimación de la evaporación sufrida por la gota durante su caída desde la base de la nube. Suponiendo condiciones atmosféricas clásicas cercanas a los  $15^\circ\text{C}$  de  $T$  y alrededor de un 60 % de humedad relativa se puede considerar la variación de  $a$  y de  $b$  como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} \frac{da}{dT} &\approx 0.004 \quad [1/\text{K}] \\ \frac{1}{b} \frac{db}{dT} &\approx -0.003 \quad [1/\text{K}] \end{aligned} \quad (9)$$

Y teniendo en cuenta las variaciones de las diferentes constantes que componen  $a$  y  $b$  (**ecuación 6** y **7**), se puede aproximar ambas expresiones de manera que  $b = 62.0 \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{0.5}$  y  $a = 47.5 \cdot 10^{-12} \cdot \Delta T \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . De tal manera que, si la temperatura ambiente se incrementa  $10^\circ\text{C}$ , ambos factores se incrementarán un 4 % y un 3 % respectivamente. A esta aproximación, se le añade la aproximación del término de la raíz de la **ecuación 8**:

$$\sqrt{Dv_s} \approx r_0 D + s_0 \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-0.5}] \quad (10)$$

Siendo  $r_0 = 64.65 \text{ s}^{-0.5}$  y  $s_0 = -1.117 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-0.5}$  ( $r^2 = 0.999$ ). De tal manera que agrupando ambas aproximaciones y teniendo en cuenta la **ecuación 8**, obtenemos la siguiente expresión:

$$K = q_0 \Delta T \left( 1 + q_1 D \right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (11)$$

Donde  $q_0$  y  $q_1$  adquieren las siguientes expresiones finales:

$$q_0 = \frac{2a}{\Delta T} \left( 1 + b s_0 \right) \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (12)$$

$$q_1 = \frac{b r_0}{1 + b s_0} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (13)$$

La expresión descrita en la **ecuación 11** es la fórmula que se ha utilizado en este estudio a la hora de estimar la mayor o menor evaporación sufrida por la gota desde que parte de la base de la nube hasta que llega a la superficie donde se obtuvo la muestra en cada caso. Este valor se obtuvo en primera instancia en el aeropuerto de Santander utilizando tanto los valores reales obtenidos en los radiosondeos como en los sondeos verticales aportados con el modelo Hirlam, para una vez establecida la corrección pertinente, aplicarla sobre el valor del índice de evaporación calculado en la zona de estudio usando los datos aportados por el modelo HIRLAM (*Sección 3.1.2*) (**Tabla 16**).

Centrándonos en primer lugar en el tipo de nubosidad que generan las precipitaciones, se puede apreciar cómo tan solo 4 tipos de nubes han sido las causantes de las precipitaciones en la zona de estudio (**Figura 5.14 – F**), dos de ellas de tipo bajo (Stratocúmulos y Stratos), otra de tipo medio-bajo (Nimbostratus) y finalmente los cumulonimbos que prácticamente se pueden desarrollar en toda la columna troposférica. En general los eventos en los que la precipitación sufre una mayor evaporación son aquellos en los que la nubosidad predominante es de tipo cumulonimbo (**Figura 5.14 – D**), que coincide normalmente con aquellos eventos en los que el inicio de la evaporación se produce a una altitud más alta teniendo en cuenta los perfiles verticales aportados por el modelo meteorológico (**Figura 5.14 – E**). Hay que tener en cuenta no obstante que no todas las precipitaciones originadas por cumulonimbos tienen por qué sufrir el mismo rango de evaporación. Las precipitaciones de origen convectivo formadas por cumulonimbos pueden tener características muy diferentes dependiendo de la situación atmosférica imperante. Las bases de las nubes pueden encontrarse a escasos 500 msnm, o encontrarse a más de 3000 msnm si la situación cuenta con un tapón seco. Esta puede ser una de las razones de que el espectro del  $\delta^{18}\text{O}$  característico de este tipo de nubosidad sea tan variable (**Figura 5.15**). Analizando la relación entre las temperaturas y la precipitación y el índice de evaporación calculado, se puede ver como no existe estacionalidad alguna, de tal manera que se puede producir eventos de máxima evaporación en invierno, y de mínima evaporación en verano, a pesar de que las temperaturas sean bajas o altas respectivamente. Parece ser por tanto que la temperatura juega un papel secundario en este tipo de fenomenología, y es la humedad en la columna troposférica la que condiciona la mayor o menor evaporación que sufren las gotas al caer. A mayor nivel de humedad promedio en la columna, menor evaporación, aunque existe un patrón de comportamiento que no cumple este tipo de comportamiento con los Stratus.

## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

Fecha	Aeropuerto santander				Langreo		Altitud	Tipo
	$\delta^{18}\text{O}_p$	Índice K real	Índice K modelo	Corrección	Índice K modelo	Índice K corregido	Evaporación	Nube
	(‰) SMOW	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	(%)	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	(hPa)	
16/02/2015	-3.96	254.3	351.5	0.72	76.7	55.5	950	7
17/02/2015	-4.22	243.2	215.9	1.13	262.1	295.3	875	10
20/02/2015	-10.25	959.8	895.1	1.07	833.4	893.6	850	7
02/03/2015	-5.32	7.0	58.7	0.12	81.0	9.7	975	8
03/03/2015	-4.60	23.0	207.8	0.11	57.9	6.4	875	7
14/03/2015	-3.53	379.0	118.6	3.19	391.8	1251.8	925	9
23/03/2015	-10.48	46.9	129.6	0.36	135.0	48.9	925	7
26/03/2015	-6.09	24.3	222.0	0.11	420.0	45.9	900	8
09/04/2015	-1.87	660.5	1151.7	0.57	342.0	196.2	850	7
10/04/2015	-6.13	241.8	332.7	0.73	205.2	149.1	925	10
15/04/2015	-1.77	603.4	1934.1	0.31	1686.9	526.3	400	7
17/04/2015	-3.57	195.1	423.4	0.46	539.5	248.6	900	7
18/04/2015	-6.46	306.7	766.3	0.40	143.0	57.2	700	10
22/04/2015	-2.60	105.8	62.5	1.69	49.8	84.3	975	7
26/04/2015	-7.55	421.7	187.5	2.25	93.4	210.2	925	10
27/04/2015	-4.28	537.2	303.7	1.77	152.1	269.0	925	8
04/06/2015	-2.76	2593.5	4745.4	0.55	1934.9	1057.5	400	10
05/06/2015	-4.69	265.7	96.0	2.77	481.3	1331.9	950	10
10/06/2015	-2.96	492.5	487.3	1.01	460.3	465.2	400	7
21/07/2015	-0.23	241.5	398.0	0.61	6.5	4.1	1000	9
29/07/2015	-3.33	9.6	208.9	0.05	23.4	1.1	975	9
30/07/2015	-5.45	1279.8	493.4	2.59	218.2	565.9	925	8
31/07/2015	-8.56	73.5	292.7	0.25	57.0	14.3	925	10
13/08/2015	-4.18	521.2	300.3	1.74	228.5	396.7	400	7
31/08/2015	-4.92	83.4	97.5	0.85	0.6	0.6	1000	9
03/09/2015	-3.26	98.3	375.7	0.26	201.5	52.7	925	8
15/09/2015	-7.95	1279.1	2122.7	0.60	1474.0	888.3	800	7
05/10/2015	-7.41	1082.5	2357.6	0.46	2023.0	928.8	700	7
06/10/2015	-5.66	270.8	542.7	0.50	942.0	470.1	400	10
12/10/2015	-5.37	215.7	278.2	0.78	38.2	29.6	975	7
19/10/2015	-3.91	11.6	60.6	0.19	1.3	0.2	1000	7
20/10/2015	-5.43	67.3	422.8	0.16	60.3	9.6	975	7
27/10/2015	-7.38	490.4	83.1	5.90	29.4	173.3	950	7
03/11/2015	-11.58	626.5	1034.6	0.61	964.2	583.9	850	7
21/11/2015	-5.56	510.1	281.3	1.81	94.3	171.0	400	10
22/11/2015	-7.89	181.6	122.3	1.49	54.8	81.3	925	7
24/11/2015	-3.67	66.0	194.7	0.34	354.4	120.0	500	7
26/11/2015	-2.42	49.9	140.9	0.35	35.6	12.6	975	9
28/11/2015	-2.14	178.7	455.0	0.39	292.2	114.8	925	8
28/12/2015	-9.25	735.5	1535.3	0.48	1002.5	480.3	850	7
30/12/2015	-6.32	108.7	179.2	0.61	367.7	223.0	900	7
03/01/2016	-4.58	354.1	437.9	0.81	579.2	468.3	700	7
04/01/2016	-9.02	594.4	258.0	2.30	309.7	713.6	500	7
07/01/2016	-5.53	94.9	133.2	0.71	46.5	33.2	950	7
08/01/2016	-8.34	235.8	1239.4	0.19	858.5	163.4	800	7
09/01/2016	-8.71	140.3	285.4	0.49	446.3	219.4	700	7

Fecha	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	Aeropuerto santander			Langreo		Altitud (hPa)	Tipo
		Índice K real	Índice K modelo	Correccion	Índice K modelo	Índice K corregido		
		$\mu\text{m}^2/\text{s}$	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	(%)	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	$\mu\text{m}^2/\text{s}$		
10/01/2016	-12.14	420.4	366.1	1.15	536.1	615.6	800	7
14/01/2016	-8.61	146.5	252.4	0.58	88.1	51.1	950	8
15/01/2016	-4.34	400.5	407.1	0.98	79.4	78.1	500	10
18/01/2016	-4.48	270.0	596.2	0.45	247.3	112.0	800	10
28/01/2016	-10.83	312.2	93.5	3.34	97.1	324.3	975	7
06/02/2016	-10.82	462.5	1888.7	0.24	1924.3	471.2	700	7
10/02/2016	-7.27	113.1	329.0	0.34	961.4	330.6	850	8
11/02/2016	-6.57	1026.7	563.5	1.82	1293.4	2356.5	800	7
11/02/2016	-5.48	153.5	367.3	0.42	199.0	83.2	925	7
12/02/2016	-3.14	55.5	201.8	0.28	793.4	218.2	800	7
13/02/2016	-4.25	252.1	244.1	1.03	792.3	818.3	500	10
14/02/2016	-7.80	92.2	79.4	1.16	187.7	218.1	900	10
15/02/2016	-10.89	110.0	79.4	1.39	187.7	260.1	900	10
17/02/2016	-3.92	222.0	670.4	0.33	165.7	54.9	800	7
18/02/2016	-7.54	143.0	185.1	0.77	162.0	125.2	900	10
24/02/2016	-7.29	145.9	962.1	0.15	211.5	32.1	850	7
25/02/2016	-4.95	116.9	205.1	0.57	374.2	213.3	900	8
26/02/2016	-11.43	1077.5	910.5	1.18	226.0	267.5	925	7
27/02/2016	-6.68	363.1	120.0	3.02	130.0	393.2	925	10
28/02/2016	-5.72	325.9	235.3	1.38	88.1	122.0	925	8
02/03/2016	-1.32	477.0	231.6	2.06	166.7	343.3	950	10
04/03/2016	-6.19	228.9	387.0	0.59	443.1	262.1	500	7
05/03/2016	-8.84	268.2	93.9	2.86	89.8	256.4	850	10
07/03/2016	-6.32	573.6	86.7	6.62	75.6	500.1	925	10
09/03/2016	-4.72	353.2	148.0	2.39	355.0	847.1	925	10
10/03/2016	-4.22	470.8	255.1	1.85	298.8	551.4	925	10
20/03/2016	-12.74	157.7	209.2	0.75	190.1	143.3	875	7
22/03/2016	-4.76	416.4	331.5	1.26	440.9	553.7	925	8
29/03/2016	-4.73	739.7	1736.7	0.43	1661.7	707.8	800	7
30/03/2016	-6.34	82.1	116.6	0.70	75.1	52.9	950	7
31/03/2016	-10.78	499.0	176.2	2.83	50.6	143.4	950	7
04/04/2016	-5.58	983.0	706.4	1.39	705.1	981.2	500	7
05/04/2016	-4.51	645.3	339.2	1.90	351.4	668.4	925	8
07/04/2016	-1.90	475.2	368.7	1.29	134.5	173.3	950	10
09/04/2016	-2.50	168.7	297.9	0.57	227.8	129.0	925	7
16/04/2016	-9.64	120.8	481.0	0.25	756.8	190.1	800	7
17/04/2016	-12.84	267.3	128.7	2.08	116.2	241.3	925	7
20/04/2016	-7.61	469.4	1241.2	0.38	717.3	271.3	850	7
21/04/2016	-9.68	397.8	203.0	1.96	142.5	279.3	875	10
23/04/2016	-13.81	95.0	234.7	0.40	432.2	175.0	700	10
06/05/2016	-0.81	525.3	1415.3	0.37	340.5	126.4	800	7
10/05/2016	-11.00	1278.8	2227.5	0.57	1228.4	705.3	800	7
12/05/2016	-4.51	132.5	143.5	0.92	697.1	643.8	850	7
22/05/2016	-11.03	384.6	205.2	1.87	150.6	282.3	850	7
25/05/2016	-4.52	386.0	606.9	0.64	594.7	378.2	875	7

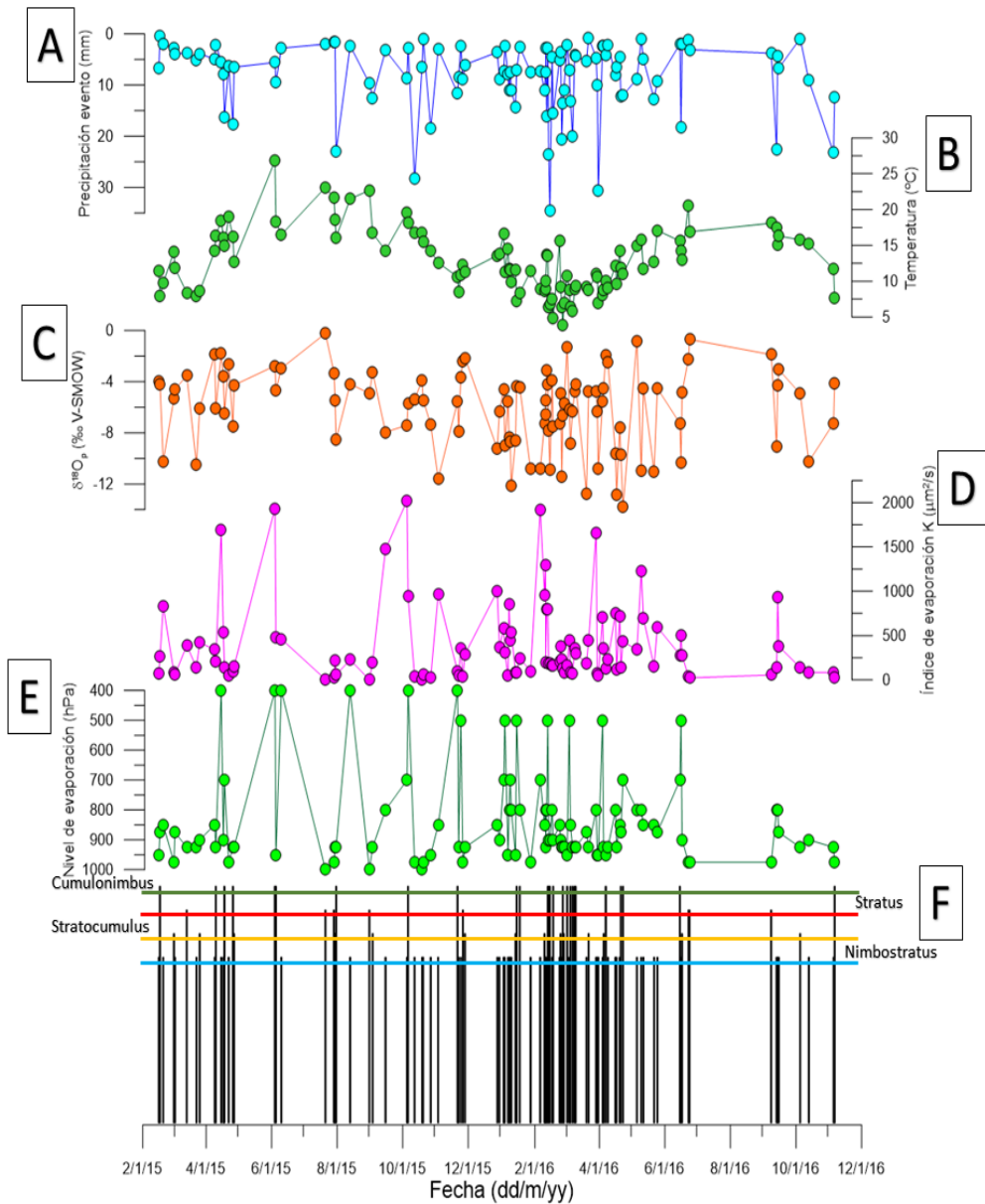
## Influencia meteorológica y oceánica de la variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta\text{D}$ en las precipitaciones del noroeste de la Península Ibérica

Fecha	$\delta^{18}\text{O}_p$ (‰) SMOW	Aeropuerto santander			Langreo		Altitud (hPa)	Tipo
		Índice K real $\mu\text{m}^2/\text{s}$	Índice K modelo $\mu\text{m}^2/\text{s}$	Correccion (%)	Índice K modelo $\mu\text{m}^2/\text{s}$	Índice K corregido $\mu\text{m}^2/\text{s}$		
15/06/2016	-7.27	612.7	681.9	0.90	280.4	251.9	700	10
16/06/2016	-10.33	277.0	548.7	0.50	508.3	256.6	500	7
17/06/2016	-4.80	148.4	262.9	0.56	276.5	156.1	900	8
23/06/2016	-2.24	16.4	96.3	0.17	39.1	6.7	975	9
24/06/2016	-0.70	37.6	193.4	0.19	22.6	4.4	975	9
08/09/2016	-1.89	64.2	262.2	0.24	56.5	13.8	975	9
13/09/2016	-9.09	772.2	942.0	0.82	139.3	114.2	800	7
14/09/2016	-4.31	798.5	1131.8	0.71	937.7	661.5	800	7
15/09/2016	-3.07	1557.3	664.2	2.34	381.1	893.4	875	7
05/10/2016	-4.94	178.7	484.4	0.37	137.2	50.6	925	8
13/10/2016	-10.26	255.0	145.6	1.75	86.0	150.5	900	7
05/11/2016	-7.25	152.9	302.0	0.51	80.3	40.6	925	7
06/11/2016	-4.13	113.7	61.5	1.85	26.0	48.2	975	10

**Tabla 16.** Caracterización de los 104 eventos de precipitación con el índice de evaporación  $K$  calculado para el punto en el que se realizó el muestreo de las lluvias (Langreo). Para la caracterización del índice  $K$  en la zona de estudio se presenta el valor de  $K$  real según los sondeos meteorológicos realizados en el Aeropuerto de Santander, y se calcula el valor para ese mismo punto y para el mismo momento en el que se realizó el sondeo, usando datos del modelo HIRLAM. En base a esa diferencia se calcula un coeficiente de corrección, que es el que se aplica al índice  $K$  calculado en Langreo, obteniéndose el índice  $K$  corregido final. Además, la tabla presenta los datos de la altitud sobre la que se inicia la evaporación junto con el tipo de nubosidad que caracterizó a cada evento de precipitación analizado.

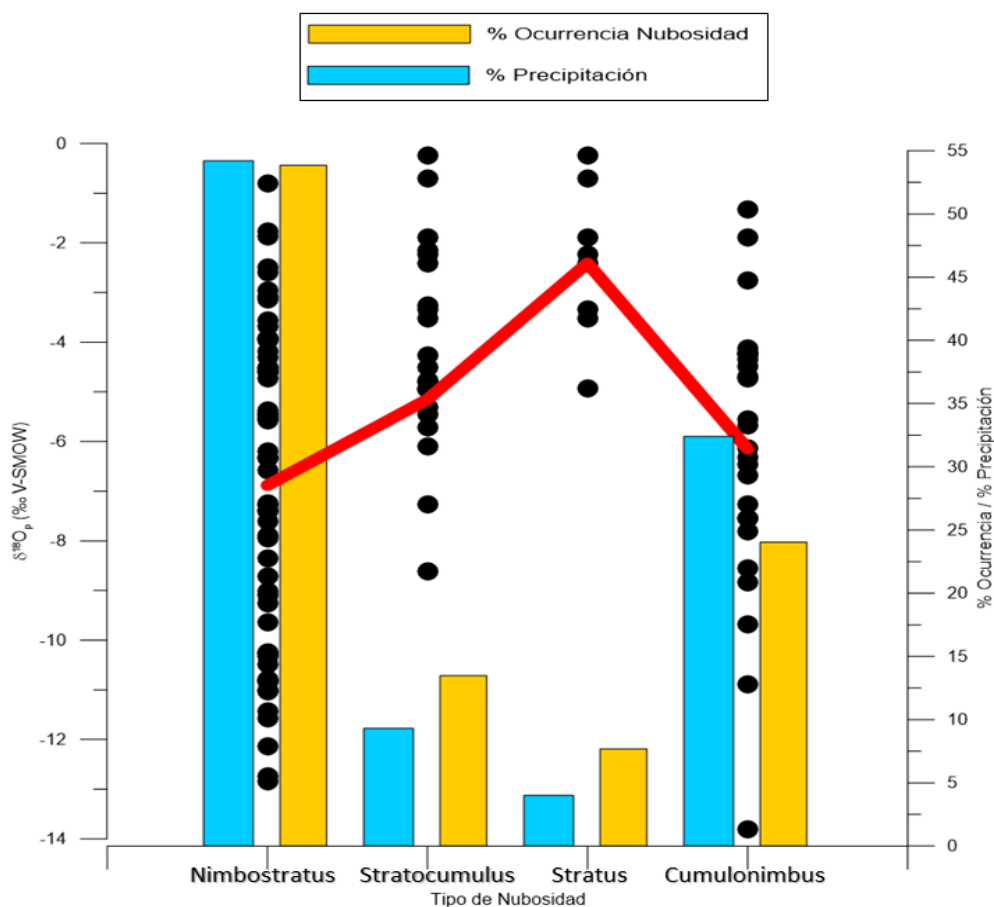
A pesar de tratarse de un tipo de nubes cercanas a la superficie terrestre, y que por tanto la columna de la atmósfera en la que la gota sufre evaporación es mínima, el espectro de variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  que las caracteriza se encuentra claramente por encima del valor medio de los eventos analizados (-2.4 ‰) (Figura 5.15). Eventos que tienen lugar también en primavera y otoño, aunque predominantemente en verano. La hipótesis barajada para el análisis de este tipo de comportamiento está relacionada con el tamaño de las gotas que caracterizan. En el modelo desarrollado en este trabajo para el cálculo aproximado de la evaporación que sufre una determinada gota (Ecuación 11), se parte de una aproximación inicial que consiste en suponer el mismo tamaño inicial de la gota. Sin embargo, esta aproximación resulta ser muy condicionante de la variabilidad observada cuando se están tratando precipitaciones generadas por diferentes tipos de nubes. Dependiendo del tipo de nube, el tamaño de las gotas puede ser muy variable. Mientras que en el caso de las precipitaciones de origen convectivo generadas por cumulonimbus, las gotas pueden llegar a tener tama-





**Figura 5.14** Caracterización de los diferentes fenómenos de evaporación sufridas por las muestras de precipitación analizadas en este estudio. A) Precipitación acumulada de los eventos monitorizados. B) Temperatura media de los eventos monitorizados. C) Variabilidad isotópica del  $\delta^{18}O$  característica de cada uno de los eventos analizados. D) Índice de evaporación obtenido de los sondeos verticales del Aeropuerto de Santander la jornada en la que se recolectó cada una de las muestras (00UTC o 12UTC). E) Índice de evaporación calculado a partir del modelo HIRLAM, corregido a partir de los datos de Santander, para la localización del muestreo. F) caracterización de la nubosidad que dio lugar a las precipitaciones muestreadas.

ños superiores incluso a 1 cm, en el caso de los stratus, las gotas de lluvia apenas llegan a superar las 500  $\mu\text{m}$ . El proceso de evaporación al que se ve sometida una gota está directamente relacionado con la superficie de dicha gota. En el modelo simplificado aplicado en este trabajo, se parte de una superficie de la gota constante para todos los eventos, y una reducción de la misma que depende de las condiciones meteorológicas de la columna vertical de la atmósfera en el momento de la precipitación. Sin embargo, para unas mismas condiciones en la vertical de la atmósfera, la evaporación que sufrirá una determinada precipitación será mayor cuanto menor sea el tamaño de la gota.



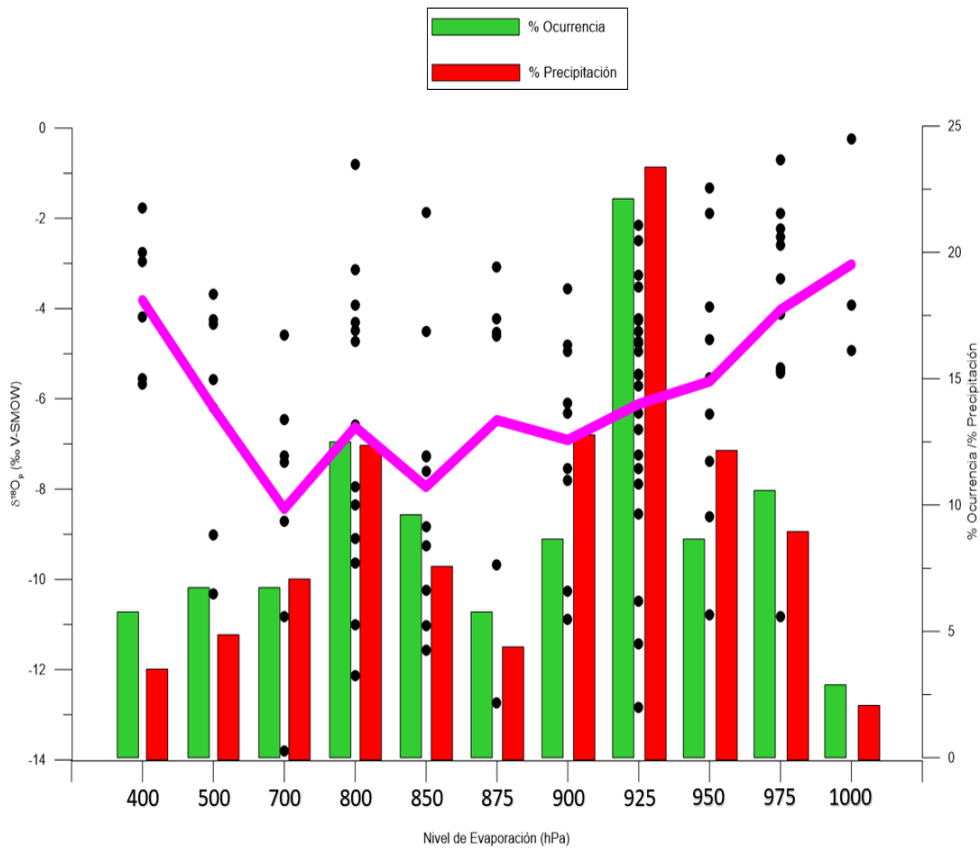
**Figura 5.15** Clasificación de los eventos de precipitación en función del tipo de nubosidad generadora de las precipitaciones. En columnas amarillas aparece detallado el porcentaje de ocurrencia de cada nubosidad y en columnas azules aparece el porcentaje de precipitación asociada a cada patrón respecto del total muestreado. Con puntos negros vienen detallados el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  de cada evento asociado a cada tipo de nubosidad, mientras que la línea roja detalla el valor medio del  $\delta^{18}\text{O}$  asociado a cada uno de ellos.

Es decir, si suponemos unas condiciones verticales de la atmósfera iguales para dos eventos de precipitación, y partimos por un lado de unas gotas de un tamaño de 5 mm por un lado, y de 500  $\mu\text{m}$  por el otro, el área afectada por el fenómeno de evaporación llega a ser casi dos órdenes de magnitud mayor en el caso de las gotas de 500  $\mu\text{m}$  que en el caso de las gotas de 5 mm para un mismo volumen de la masa de aire analizada. Por tanto, la relación superficie volumen será mayor cuanto menor sea el tamaño de las gotas analizadas. Este fenómeno se magnifica notablemente en el caso de las precipitaciones generadas por los Stratus, donde la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  observada sugiere la presencia de fenómenos de evaporación importantes a pesar de que la columna atmosférica en la que se produce es muy corta, y que la humedad suele ser alta en dicha columna (**Figura 5.15**).

Debido a esta misma fenomenología, el segundo tipo de nubes que aporta una señal isotópica menos negativa son los estratocúmulos, nubosidad que nuevamente suele producir un tipo de gotas bastante pequeñas en comparación con los nimbostratus o los cumulonimbus. Sin embargo, las diferencias ya son menores, y por tanto la desviación respecto de la media del comportamiento del  $\delta^{18}\text{O}$  analizado en este estudio es mucho menor (-5.15 ‰). Finalmente nos encontramos por orden descendente de señal isotópica a los cumulonimbus (-6.15 ‰) y los nimbostratus (-6.88 ‰) que además son los dos tipos de nubes que generan un mayor porcentaje de precipitación en el periodo analizado (32 % y 54 % respectivamente). Como ya se comentó anteriormente, la disparidad observada entre los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  que caracterizan a este tipo de nubosidad parece estar directamente relacionado con la altitud de la base de las nubes, que puede oscilar notablemente dependiendo de la situación atmosférica que caracteriza cada evento. En base a este comportamiento, se ha realizado una caracterización de la señal del  $\delta^{18}\text{O}$  en función de la altitud de la base de las nubes. (**Figura 5.16**).

En este análisis se vuelve a reflejar el mismo patrón de comportamiento que ya se había intuido anteriormente con la clasificación de los eventos en función de la nubosidad generadora de precipitaciones. Los tres niveles de presión sobre los que su valor promedio del  $\delta^{18}\text{O}$  es más alto, son los dos más bajos (975 hPa y 1000 hPa) adquiriendo valores medios de -3.02 ‰ y -4.02 ‰ respectivamente, junto con el nivel más alto de todos (400 hPa), con un valor promedio de -3.81 ‰. Mientras que en los dos primeros casos, ese valor se produce como consecuencia del tamaño de las gotas, en el segundo la tendencia a valores más pesados de lo normal se produce como consecuencia de una mayor distancia entre la zona donde se forma la gota y la

superficie terrestre, lo que aumenta el tiempo de evaporación y por tanto el índice de evaporación.



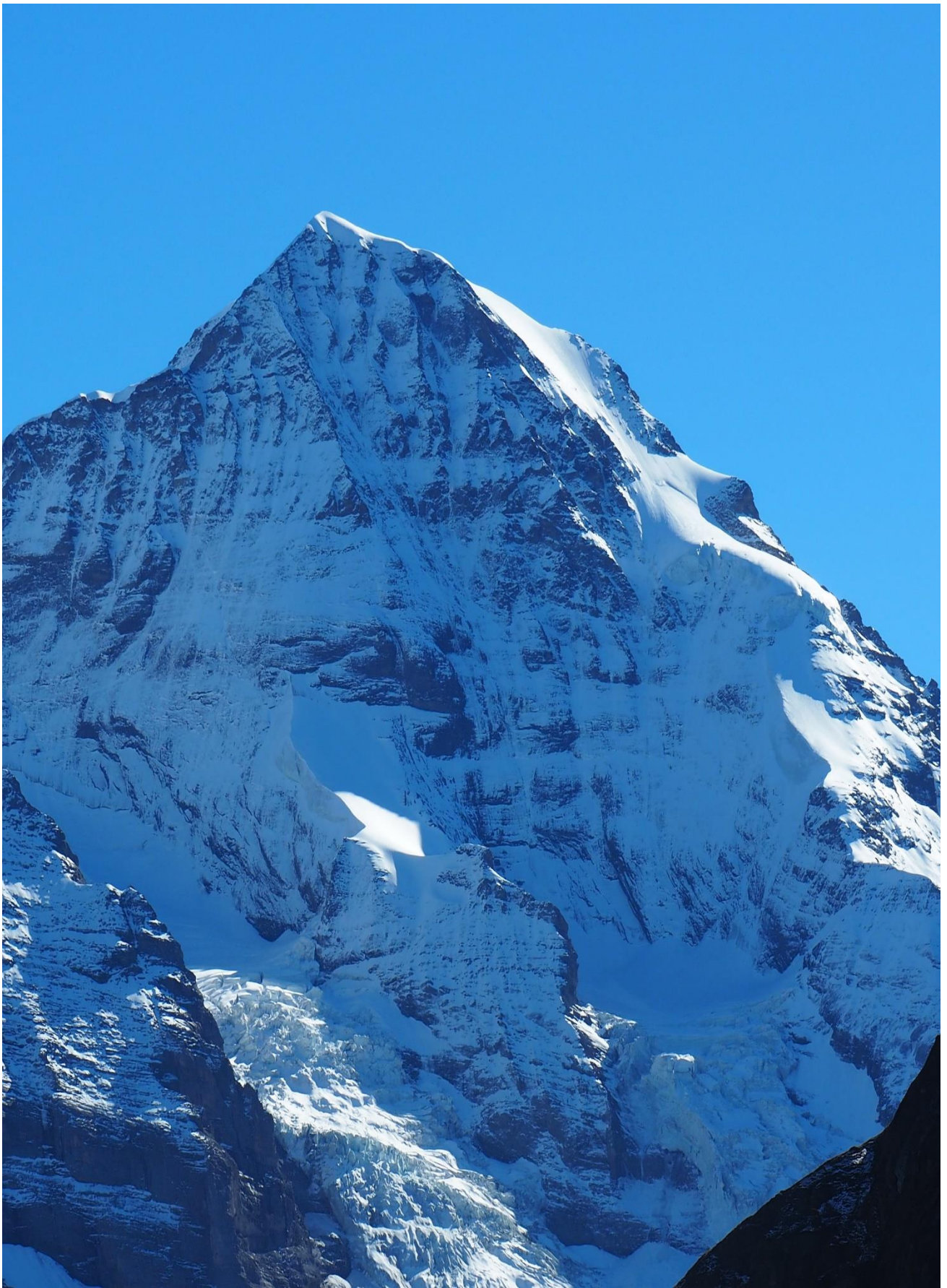
**Figura 5.16** Clasificación de los eventos de precipitación en función del nivel de presión atmosférica sobre el comienzan a producirse fenómenos de evaporación. En columnas verdes aparece detallado el porcentaje de ocurrencia de cada nivel atmosférico y en columnas rojas aparece el porcentaje de precipitación asociada a cada nivel atmosférico respecto del total muestreado. Con puntos negros vienen detallados el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  de cada evento asociado a cada nivel atmosférico, mientras que la línea fucsia detalla el valor medio del  $\delta^{18}\text{O}$  asociado a cada uno de ellos.

A partir de ahí la variabilidad es muy amplia y no se aprecian patrones susceptibles de ser interpretados, por lo que parece que el nivel atmosférico de inicio de la evaporación no parece ser un factor condicionante significativo, y cuentan más otros factores como el tipo de nubosidad causante de la precipitación o el tamaño de las gotas. Aun así, desde un punto de vista del valor promediado del  $\delta^{18}\text{O}$ , es el nivel 700 hPa el que cuenta con un valor más negativo con  $-8.44$  ‰, seguido de cerca por

el nivel de presión de 850 hPa ( -7.95 ‰) y el de 900 hPa con un valor de -6.91 ‰. El nivel más prolífico en cuanto al inicio del fenómeno de evaporación es el de 925 hPa, y cuenta con un espectro de valores del  $\delta^{18}\text{O}$  muy amplio, que va desde valores pesados superiores al -2 ‰, hasta valores ligeros o muy ligeros inferiores al -12 ‰ (**Tabla 16 – Figura 5.16**). La existencia de semejante variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  en este nivel probablemente esté asociado al hecho de que todos los tipos de nubes analizados en este estudio (**Figura 5.15**) son susceptibles de presentarse en situaciones atmosféricas en las que la evaporación comienza a ese nivel, tanto nubes bajas como cumulonimbus. En el resto de niveles, salvo los comentados anteriormente. Se aprecia un comportamiento bastante dipolar en lo que al  $\delta^{18}\text{O}$  se refiere, con eventos o bien más pesado o bien más ligeros que el valor promediado que caracteriza el nivel. Este comportamiento es especialmente notorio entre los 800 hPa y los 900 hPa.

Estos resultados aportados en este estudio hay que tener en cuenta que provienen de un primer estudio preliminar de la evaporación al que se ven sometidas las gotas cuando se produce un evento de precipitación. Este estudio preliminar cuenta con una serie de aproximaciones como por ejemplo el tamaño fijo de la gota de partida, o de restricciones como por ejemplo el uso de un modelo meteorológico hidrostático que cuenta solo con datos de solo 17 niveles de presión diferentes en el eje z, que como se ha podido comprobar en los resultados obtenidos, pueden ser demasiado condicionantes del resultado obtenido, sobretodo en el caso del tamaño de las gotas. A esto hay que añadir que los datos del índice de evaporación han sufrido un proceso de ajuste en base a las diferencias entre las mediciones y el modelo realizadas en el Aeropuerto de Santander, diferencias que no tienen por qué ser las mismas que en la zona de estudio.

Una idealización del estudio requeriría de la realización de sondeos verticales atmosféricos cada vez que se toma una muestra de lluvia, o en su caso, la utilización de un modelo meteorológico no hidrostático meso-escalar, que aumentase la cobertura de datos en la vertical atmosférica. Además, resulta indispensable contar con mediciones del tamaño de la gota mediante detectores de *scattering* de Mie que nos permitiera establecer el tamaño promedio de las gotas que conforman las precipitaciones.



*Cumbre del Mönch vista desde el N (4107msnm). (Suiza).*

*“En verdad no puedes crecer y desarrollarte, si sabes las respuestas antes que las preguntas”.*

Wayne W. Dyer.

# Capítulo

# 6

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.







## 6.1. Introducción.

En este último capítulo de resultados de esta tesis doctoral se abordará una de las principales limitaciones que tienen los espeleotemas cuando se utilizan como registro paleoclimático: las cronologías. A pesar de que como ya vimos en anteriores secciones de este trabajo (*Sección 1.5.1*), las cronologías elaboradas para este tipo de registros son de las más precisas que existen en comparación con el resto de registros existentes en la paleoclimatología, el procedimiento de obtención de las edades puede tener sus limitaciones sobretodo en estalagmitas con abundancia de elementos detríticos, o en aquellas en las que existen procesos geoquímicos que alteran la relación isotópica del  $^{238}\text{U}$  y el  $^{230}\text{Th}$ . Es el caso de Guillermina, una estalagmita perteneciente a Cueva Vallina, de unos 300 mm de longitud, y que ha tenido un crecimiento continuo durante los últimos 1500 años. Con una cronología realizada por el método U/Th complicada en la que en varios sectores del espeleotema se producían dataciones “*reversals*” (dataciones más antiguas que las de su entorno más cercano a pesar de encontrarse en una zona más cercana a la zona de crecimiento activo), se diseñó una nueva metodología para la elaboración de cronologías, utilizando una propiedad geoquímica que presentaba el elemento traza  $^{88}\text{Sr}$  a lo largo del crecimiento del espeleotema: variabilidad estacional. Mediante análisis de alta resolución con la técnica analítica LA-ICP-MS de un amplio espectro de elementos traza, se ha podido identificar y obtener un *proxy* que contiene la variabilidad estacional sufrida por este elemento ( $^{88}\text{Sr}$ ) durante los últimos 1500 años. Utilizando estos datos, y mediante la aplicación de diversos métodos matemáticos espectrales conocidos con el nombre de “*wavelets*”, se ha podido construir una cronología con resolución anual para todo el *proxy*, verificada con otras técnicas de datación como el  $^{14}\text{C}$  y la detección del “*Bomb Peak*”. Una vez constituida esta nueva cronología, se ha realizado un análisis exhaustivo de los diferentes *proxies* contenidos en el espeleotema (elementos traza y  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ ) que nos ha permitido caracterizar los principales eventos climáticos del Holoceno tardío en el Principado de Asturias, relacionados sobre todo con la variabilidad de temperatura. La presencia de una señal importante del calentamiento global ocurrido en los últimos 30 años en prácticamente todos los *proxies* contenidos en el espeleotema ha permitido extrapolar ese comportamiento al resto del registro, identificando fácilmente el período de Óptimo Medieval, la Pequeña Edad de Hielo e incluso la Edad Oscura, periodo en el que comenzó el crecimiento reciente del espeleotema.

## 6.2. Zona de estudio.

Los resultados presentados en este capítulo han sido obtenidos todos ellos de una estalagmita obtenida de Cueva Vallina, cuya localización exacta junto con las principales características de la cavidad ya han sido detalladas en el *Capítulo 2* de este trabajo. Conviene recordar para una correcta comprensión de los resultados que se van a mostrar a continuación, que cueva Vallina se trata de una cavidad cercana a la costa Cantábrica, que presenta una variabilidad estacional muy bien definida en la concentración del CO<sub>2</sub>, con valores que oscilan entre las 500-600 ppm durante el invierno dependiendo del piso y la localización donde se hagan las mediciones, y los 2100-3200 ppm durante el verano sobretodo en el piso inferior de la cueva. Además, presenta una ligera variación de temperatura que puede llegar incluso a más de 2°C entre el verano y el invierno, con variaciones entre los 12.5°C y los 14.5°C o los 14°C y los 16°C dependiendo del sector de la cueva.

En el piso inferior de la cueva, en una de cuyas salas se extrajo la estalagmita Guillermina, se encuentra el cauce estacional de un río que presenta una respuesta directa a las precipitaciones producidas en el exterior. Esta activación del cauce se creó que podría generar procesos de ventilación súbita en momentos en los que la cueva permanecía en un periodo de no ventilación, que podría generar alteraciones en la variabilidad geoquímica clásica característica del espeleotema. Otro aspecto destacable es la presencia de raíces en la sala en la que se produjo el crecimiento de Guillermina, lo que puede ser un indicativo de la mayor o menor respuesta de los *proxies* contenidos en el espeleotema a respuestas ambientales del exterior de la cueva, tanto a nivel del subsuelo, como incluso a nivel atmosférico.

## 6.3. Metodología.

Para obtener los resultados que se van a exponer a continuación, junto con el diseño de la nueva metodología para la elaboración de cronologías con resolución incluso anuales, sea requerido del uso de un buen número de las técnicas analíticas ya desarrolladas en el *Capítulo 3* de esta tesis doctoral. Comenzando por la cronología inicial de Guillermina, se han utilizado un total de 17 dataciones realizadas por el método U/Th. Ante los resultados obtenidos y dada la irregularidad de la cronología obtenida con ellas, se elaboraron inicialmente un total de 12 dataciones por el método  $^{14}\text{C}$  para intentar arrojar luz sobre dicha cronología. Finalmente, y tras desarrollar el nuevo modelo *wavelet*, se realizaron 19 nuevas dataciones por el método  $^{14}\text{C}$  con la intención de realizar la detección del “*Bomb Peak*” y así verificar la validez de esta nueva metodología desarrollada.

Una vez realizada la verificación y teniendo en cuenta que la cronología elaborada para Guillermina era correcta, se decidió elaborar una batería de análisis geoquímicos de diferentes características con las que describir la variabilidad geoquímica de los diferentes *proxies* contenidos en el espeleotema. Comenzando por el periodo instrumental, se realizaron el análisis de 60 muestras por la técnica analítica GB-IRMS (*Sección 3.2.5*), obtenidas por el método “trinchera” con una resolución de 200  $\mu\text{m}$  para la obtención de la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  durante los últimos 75 años en los que describir con la mayor resolución posible el calentamiento global producido durante los últimos 30 años. Además de estos datos asociados a la variabilidad de los isótopos estables, durante el periodo observacional contamos con datos de concentración de elementos traza por dos vías diferentes. Con una resolución espacial de 8  $\mu\text{m}$ , mediante la técnica de LA-ICP-MS (*Sección 3.2.4*), se han medido un total de 900 mm que constituyen el total del espeleotema junto con las respectivas réplicas de cada sector muestreado y la limpieza previa a la que se somete cada uno de los sectores muestreados. Además, se han realizado con una resolución de 1mm mediante el método analítico ICP-OES (*Sección 3.2.2*), un total de 182 análisis de elementos traza que cubren los últimos 1000 años crecidos por el espeleotema. Finalmente, y complementando a estos dos análisis de elementos traza y a la misma resolución (1 mm), se han realizado el análisis de 301 muestras mediante la técnica analítica GP-IRMS (*Sección 3.2.5*) para describir la variabilidad de baja resolución del  $\delta^{13}\text{C}$  y el  $\delta^{18}\text{O}$  a lo largo de todo el espeleotema.

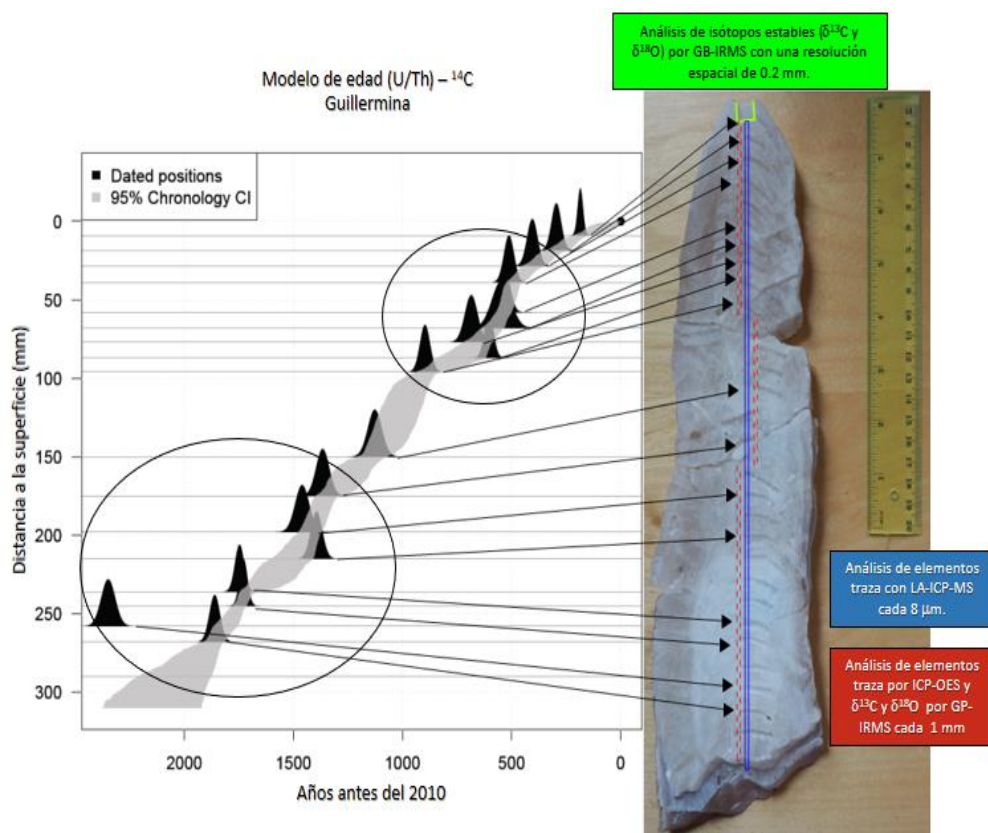
## 6.4. Resultados y discusiones.

La exposición de los diferentes resultados obtenidos será detallada en dos grandes bloques, cada uno de los cuales estará constituido por diversas secciones. En el primero de los bloques se expondrá cronológicamente los diferentes modelos de edad que se han ido obteniendo a lo largo del desarrollo de esta investigación, y cómo surgió la necesidad de la mejora de la cronología inicial. Una vez ahí, se irá detallando paso a paso la nueva metodología de elaboración del modelo de edad a escala anual y finalmente se mostrará el modelo de edad final, debidamente verificado. El segundo bloque de resultados estará relacionado con la variabilidad observada en los diferentes *proxies* analizados en el espeleotema, y de su posible relación con la variabilidad climática acontecida en el exterior de la cueva. Primero se analizará el periodo instrumental, para una vez identificados los factores que influyen en la variabilidad de los *proxies*, extrapolar esa interpretación al resto del registro paleoclimático.

### 6.4.1. La estalagmita Guillermina y su cronología inicial.

Guillermina es una estalagmita de forma cilíndrica irregular que cuenta con 319 mm de longitud. Esta forma cilíndrica cuenta con un diámetro superior que es de apenas 17 mm y un diámetro inferior de 85 mm. Entre medias el diámetro del espeleotema va alternado zonas de mayor o menor grosor con tendencia descendente conforme nos acercamos a la parte más joven de la misma. Analizando la estructura cristalina de la estalagmita una vez seccionada para su estudio, no se aprecia ningún patrón de laminación visible, ni tan siquiera presenta laminación puntual que fuera susceptible de tratarse de un hiato deposicional (parón del crecimiento del espeleotema). Lo que sí que se observa sobretodo en el sector más antiguo del espeleotema (entre los 210 mm y los 270 mm) es un claro cambio en la coloración del carbonato cálcico hacia tonos más claros, que a su vez se traduce en una estructura cristalina más porosa. Otra región en la que se aprecia este cambio de coloración, aunque de manera mucho menos patente, es entre los 100 mm y los 150 mm. Por el contrario, la zona más oscura y con una estructura cristalina más condensada la encontramos en los primeros 75 mm. Estos cambios en la coloración del espeleotema suelen ser indicativos de cambios en la tasa de crecimiento del espeleotema, de tal manera que aquellas regiones con colores más oscuros asociados generalmente con estructuras cristalinas más densas suelen estar relacionadas con periodos de crecimiento más lento, mientras que las zonas con un carbonato cálcico más claro

suelen estar asociadas a zonas más porosas características de periodos de crecimiento más rápido (Fairchild & Baker, 2012). Respecto al eje de crecimiento del espeleotema, al carecer de laminación visible, resulta difícil determinar cambios sustanciales en el mismo. No obstante, teniendo en cuenta la estructura cilíndrica externa, apenas existen cambios que sugiriesen alteraciones importantes del mismo, con lo que en general para la obtención de las diferentes muestras del espeleotema se ha considerado un eje de crecimiento equidistante entre los dos bordes externos del espeleotema (Figura 6.1).



**Figura 6.1.** Cronología de la estalagmita Guillermina construida mediante 14 dataciones realizadas por el método U/Th, y 4 dataciones realizadas por el método  $^{14}\text{C}$ , todas ellas incluidas en el software Bchron. Mediante dos círculos se resaltan aquellas zonas críticas del modelo en el que aparecen varios “reversals” y por tanto la calidad de la cronología se ve reducida notablemente a pesar de haber utilizado dos técnicas diferentes en el modelo (izq.). En la derecha se encuentra una imagen de la estalagmita Guillermina una vez ha sido cortada para la obtención de las muestras, junto con la posición y características de los diferentes análisis geoquímicos que se han realizado sobre ella.

**Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.**

La estalagmita fue recolectada durante el año 2010 en el piso inferior de la cueva en una sala situada por encima del cauce estacional del río que atraviesa todo el piso a unos 10m por encima del nivel medio del mismo (**Figura 2.20 – Sección 2.5.2**). Esta sala se caracteriza por presentar raíces en su interior con extensiones de varios metros que salen de la parte central del techo y se descuelgan por la pared de la sala próxima a la zona donde se extrajo el espeleotema. La zona en la que creció el espeleotema no presentaba signos recientes ni antiguos de ningún tipo de inundación, por lo que en principio no parece que este tipo de eventos puedan alterar la variabilidad geoquímica contenida en el espeleotema. La estalactita que proporcionaba el goteo a Guillermina de trata de una estalactita tipo “espárrago” que se encontraba alineado con otras estalactitas de similares características probablemente asociadas a una fisura en el techo de la sala (**Figura 2.21 – Sección 2.5.2**). La distancia entre el borde de la estalactita y el espeleotema es muy superior al que presentaba Sarla en Cueva Fría, con una distancia aproximada de 3 m. La estalagmita se encontraba activa en el momento de su recolección, como se pudo comprobar posteriormente en las diversas salidas de campo realizadas a la cavidad con la presencia de carbonato cálcico de nuevo crecimiento en el lugar en el que se encontraba el espeleotema.

Sample ID	<sup>14</sup> C age (Intcal13) yr BP	Age error yr	<sup>14</sup> C age (Intcal13) yr BP (Sin Death Carbon)	F <sup>14</sup> C meas.	F <sup>14</sup> C meas. error Abs.	δ <sup>13</sup> C ‰
GUI-8.5	987	24	0	0.8661	0.0026	-15.0
GUI-20	1050	25	63	0.8659	0.0027	-26.5
<b>GUI-155</b>	<b>1947</b>	69	<b>960</b>	0.7773	0.0086	-9.7
GUI-160	1896	24	909	0.7809	0.0023	-10.8
<b>GUI-183</b>	<b>2159</b>	30	<b>1172</b>	0.7580	0.0028	-15.3
GUI-195	2246	68	1259	0.7617	0.0085	-10.0
GUI-220	3175	70	2188	0.6866	0.0087	-8.6
<b>GUI-226</b>	<b>2307</b>	26	<b>1320</b>	0.7553	0.0024	-23.9
GUI-230	1947	68	960	0.7762	0.0084	-11.2
GUI-240	2497	69	1510	0.7335	0.0085	-11.5
<b>GUI-255</b>	<b>2346</b>	68	<b>1359</b>	0.7466	0.0085	-10.0
GUI-260	3396	31	2409	0.6707	0.0026	-26.5
GUI-275	2335	68	1348	0.7497	0.0085	-8.5

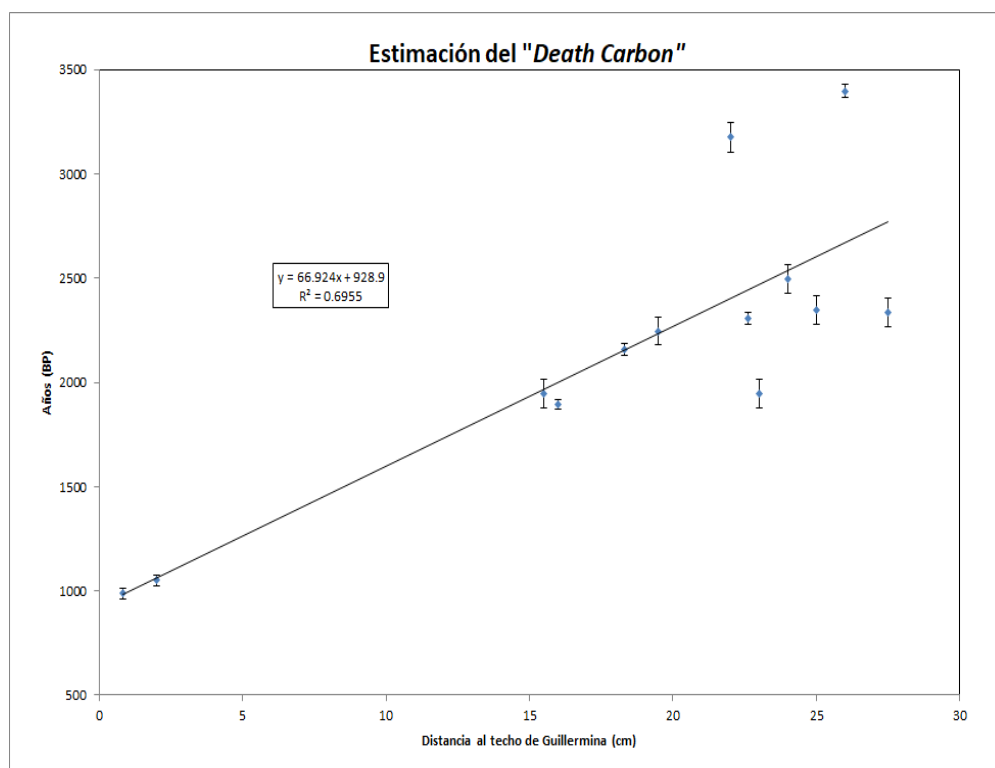
**Tabla 17.** Resultados de las 13 muestras medidas realizadas a lo largo de toda la estalagmita Sarla para la obtención de la fracción moderna de <sup>14</sup>C (Reimer et al., 2004), junto con la edad calibrada según la curva Intcal13 en años BP, que nos permite ajustar y corregir la cronología inicial elaborada con dataciones U/Th.

Sample ID	$^{238}\text{U}$ ppb	$^{232}\text{Th}$ ppt	Measured <sup>a</sup> $d^{231}\text{U}$	Activity <sup>b</sup> $[^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}]$	ppm <sup>c</sup> $[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]$	Age Uncorrected (yr)	Age Corrected <sup>d</sup> (yr)	$d^{231}\text{U}$ Corrected <sup>e</sup>
<u>GUI - 10</u>	220.0 ± 0.3	46 ± 1	11.6 ± 1.6	0.0018 ± 0.0001	141 ± 9	191 ± 11	<b>185 ± 12</b>	12 ± 2
<u>GUI - 20</u>	172.3 ± 0.2	42 ± 1	10.4 ± 1.3	0.0028 ± 0.0002	187 ± 14	302 ± 22	<b>295 ± 22</b>	10 ± 1
<u>GUI - 30</u>	136.4 ± 0.2	103 ± 2	8.2 ± 1.7	0.0039 ± 0.0002	86 ± 4	427 ± 19	<b>405 ± 25</b>	8 ± 2
<u>GUI - 40</u>	133.6 ± 0.1	78 ± 2	-0.6 ± 1.3	0.0048 ± 0.0002	136 ± 6	529 ± 20	<b>512 ± 23</b>	-1 ± 1
<u>GUI - 60</u>	146.8 ± 0.2	41 ± 1	-7.3 ± 1.4	0.0049 ± 0.0002	291 ± 15	542 ± 25	<b>534 ± 26</b>	-7 ± 1
<u>GUI - 70</u>	152.2 ± 0.1	287 ± 6	-0.8 ± 1.3	0.0055 ± 0.0002	48 ± 2	602 ± 19	<b>547 ± 43</b>	-1 ± 1
<u>GUI - 75</u>	155.3 ± 0.2	145 ± 3	-2.0 ± 1.8	0.0065 ± 0.0002	114 ± 4	713 ± 23	<b>685 ± 30</b>	-2 ± 2
<u>GUI - 80</u>	145.2 ± 0.2	59 ± 1	-1.3 ± 1.4	0.0056 ± 0.0002	228 ± 8	616 ± 19	<b>604 ± 21</b>	-1 ± 1
<u>GUI - 90</u>	227.0 ± 0.2	124 ± 3	8.2 ± 1.3	0.0084 ± 0.0002	254 ± 8	913 ± 21	<b>897 ± 24</b>	8 ± 1
<u>GUI - 95</u>	139.1 ± 0.1	125 ± 3	11.0 ± 1.3	0.0129 ± 0.0003	236 ± 7	1397 ± 31	<b>1371 ± 36</b>	11 ± 1
<u>GUI - 120</u>	1329.4 ± 1.4	992 ± 20	12.6 ± 1.4	0.0158 ± 0.0002	349 ± 9	1716 ± 25	<b>1695 ± 29</b>	13 ± 1
<u>GUI - 155</u>	128.6 ± 0.1	219 ± 4	11.5 ± 1.3	0.0249 ± 0.0002	240 ± 5	2716 ± 26	<b>2667 ± 44</b>	12 ± 1
<u>GUI - 180</u>	151.8 ± 0.2	1385 ± 38	20.7 ± 1.7	0.0223 ± 0.0002	40 ± 1	2411 ± 25	<b>2150 ± 186</b>	21 ± 2
<u>GUI - 208</u>	154.5 ± 0.1	49 ± 1	22.5 ± 1.4	0.0137 ± 0.0003	705 ± 23	1469 ± 32	<b>1460 ± 33</b>	23 ± 1
<u>GUI - 240</u>	166.9 ± 0.2	57 ± 1	25.0 ± 1.6	0.0164 ± 0.0002	794 ± 19	1757 ± 20	<b>1747 ± 21</b>	25 ± 2
<u>GUI - 255</u>	166.2 ± 0.2	55 ± 1	23.6 ± 1.4	0.0162 ± 0.0002	806 ± 19	1738 ± 17	<b>1729 ± 18</b>	24 ± 1
<u>GUI - 275</u>	163.5 ± 0.2	110 ± 2	25.3 ± 1.5	0.0175 ± 0.0002	430 ± 10	1880 ± 21	<b>1861 ± 25</b>	25 ± 1

**Tabla 18.** Resultados de los análisis realizados por el método de U/Th mediante la técnica analítica de ICP-MS-MC en Minneapolis (EETU) de las 8 muestras de la estalagmita Sarta. Los errores analíticos son 2σ su valor promediado. Las edades corregidas de  $^{230}\text{Th}$  asumen un ratio arbitrariamente del 50%. La constante de decaimiento del  $^{238}\text{U}$  es:  $\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10}$  and  $\lambda_{234} = 2.82206 \times 10^{-6}$ , mientras que la del  $^{230}\text{Th}$  es:  $\lambda_{230} = 9.1705 \times 10^{-6}$ . <sup>a</sup>  $\delta^{231}\text{U} = ((^{231}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{activ}} - 1) \times 1000$ . <sup>b</sup>  $[^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}]_{\text{activ}} = 1 - e^{-\lambda_{230} * T} + (\delta^{231}\text{U}_{\text{inasured}} / 1000) * [\lambda_{230} / (\lambda_{230} - \lambda_{234})] (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) * T})$ , donde T es la edad. <sup>c</sup> El grado de contaminación detrítica del  $^{230}\text{Th}$  está indicado mediante el ratio atómico  $[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]$  en lugar del ratio de actividad. <sup>d</sup> Las correcciones de edad fueron calculadas usando el valor promedio del ratio atómico  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  de  $4.4 \pm 2.2 \times 10^6$

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.

Para la elaboración de la cronología mostrada en la **figura 6.1** se han realizado un total de 17 dataciones de U/Th que cubrían en un principio los últimos 1800 años (**Tabla 18**), junto con 13 dataciones por el método del  $^{14}\text{C}$  (**Tabla 17**), que se realizaron en vista de los numerosos “*reversals*” encontrados inicialmente en las dataciones U/Th. De entre este conjunto de dataciones, se tuvieron en cuenta 13 dataciones por el método U/Th (resaltadas en **Tabla 18**) y 4 dataciones por el método  $^{14}\text{C}$  (resaltadas en **Tabla 17**), siempre teniendo en cuenta la presencia del “*Death Carbon*” que tiende a volver las dataciones más antiguas de lo esperado (*Sección 1.5.1*). Para establecer el valor de este parámetro, se tuvieron en consideración las 13 dataciones realizadas por el método de  $^{14}\text{C}$  cuatro de las cuales se realizaron en los mismos puntos en los que se realizaron dataciones de U/Th. A partir de ellas se realizó un ajuste lineal que dio como resultado un valor del “*Death Carbon*” de 928.9 años (**Figura 6.2**), valor que estaba dentro del valor  $2\sigma$  ( $1005 \pm 90$  años BP) obtenido a partir de la diferencia entre las dataciones de  $^{14}\text{C}$  y de U/Th realizadas en 4 puntos comunes del espeleotema.



**Figura 6.2.** Estimación lineal del aporte de carbono muerto (“*Death Carbon*”) a partir de las 13 dataciones elaboradas por el método  $^{14}\text{C}$  a lo largo de todo el espeleotema. El valor considerado se obtiene calculando la ordenada en el origen obtenida a partir de la estimación lineal de todas las dataciones obtenidas en el espeleotema.



Una vez establecido este valor, se asignó la corrección pertinente a cada datación utilizada en el modelo de edad, y se elaboró la cronología usando el software Bchron (**Figura 6.1**). Como ya se comentó en la *Sección 3.3.3* de este trabajo, Bchron está preparado para poder utilizar como fuente de datos de la cronología final todo tipo de dataciones, incluida una mezcla entre dataciones de  $^{14}\text{C}$  y de U/Th, como es el caso que nos ocupa. Como resultado de esta cronología, la estalagmita crecía durante un periodo de 2182 años de forma continua, con diferentes fases de crecimiento identificadas que oscilaban entre los 90  $\mu\text{m}$  al año y las más de 250  $\mu\text{m}$  al año en las zonas más claras.

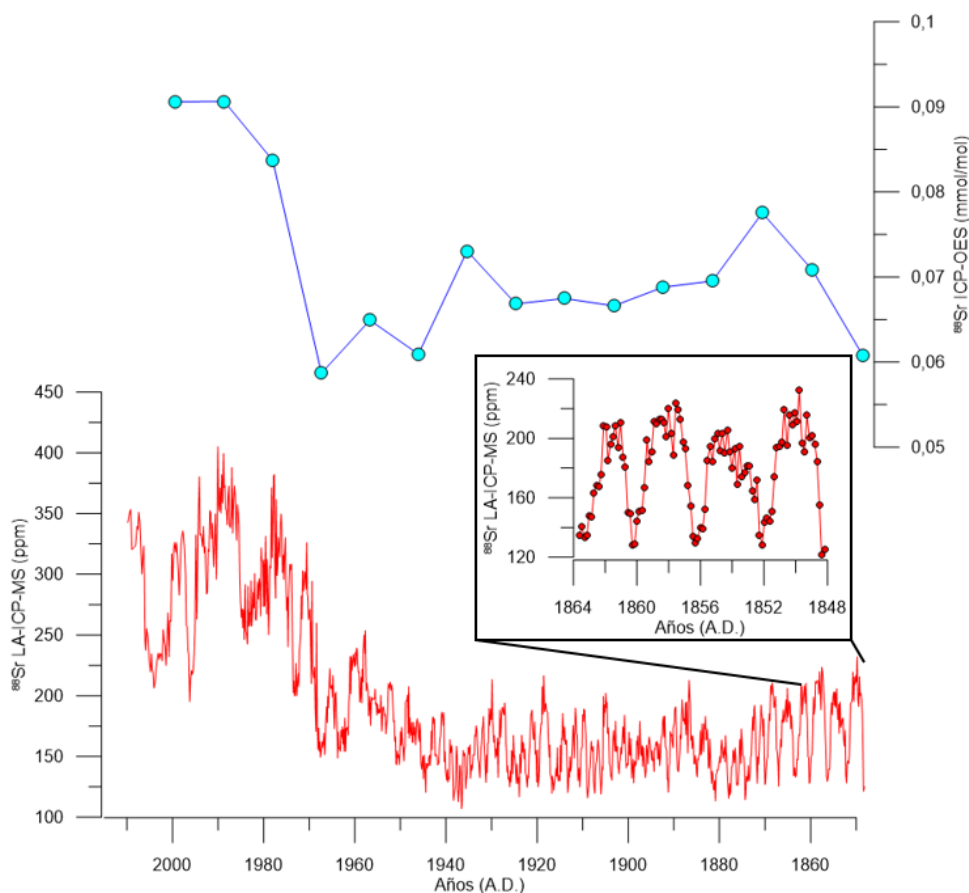
### 6.4.2. La incógnita del $^{88}\text{Sr}$ y el planteamiento del nuevo método cronológico espectral “wavelet”.

Una vez que se finalizó la cronología que hasta ese momento se consideraba correcta, con la combinación de las dos técnicas de datación para la corrección y perfeccionamiento de aquellas zonas en las que las dataciones elaboradas por el método U/Th presentaba errores, se comenzó la obtención de datos de la variabilidad geoquímica por diversas técnicas analíticas, tanto de los elementos traza como de los isótopos estables. Estos primeros análisis, al igual que ocurrió con el estudio elaborado en el *Capítulo 4*, se centraron inicialmente en el periodo instrumental, que recordemos cubre el periodo comprendido entre 1850 AD y el momento en el que se recolectó el espeleotema (Año 2010). De entre todas las técnicas analíticas utilizadas, comenzamos por la ablación láser (LA-ICP-MS) que era la que nos proporcionaba más resolución espacial (8  $\mu\text{m}$ ). De entre todos los elementos analizados, a diferencia de lo que ocurrió en el *Capítulo 4* con el espeleotema Sarla, en este caso los elementos  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  no alcanzaban concentraciones lo suficientemente abundantes como para que se obtuviera una serie más o menos completa y significativa teniendo en cuenta el fondo analítico del ICP-MS conectado al láser. Por lo tanto, para la caracterización de la variabilidad geoquímica presente en el espeleotema a lo largo del crecimiento, no se tuvieron en cuenta. Esta fenomenología ya nos indicaba que los procesos que controlaban la variabilidad geoquímica de Guillermina iban a ser muy diferentes a los que lo hacían en Sarla, dado que los elementos detríticos más importantes ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) carecían de la concentración mínima para ser tenidos en cuenta.

Una vez tenido este aspecto en cuenta, y tomando en consideración el comportamiento de los elementos traza observado ya en Sarla (*Sección 4.4.2*), comenzamos el análisis del  $^{88}\text{Sr}$  como posible fuente de información de la variabilidad

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.

del PCP (del inglés: *Prior Calcite Precipitation*), observándose un patrón de comportamiento muy característico en el periodo observacional (**Figura 6.3**).



**Figura 6.3.** Descripción de la variabilidad del  $^{88}\text{Sr}$  durante el periodo observacional usando como técnica analítica el ICP-OES (arriba con resolución espacial de 1 mm) y el LA-ICP-MS (abajo con resolución espacial de 8  $\mu\text{m}$ ). En el recuadro se hace una ampliación de la variabilidad observada en 16 años (1848-1864) en donde se aprecia una clara ciclicidad en la concentración del elemento de 4 años.

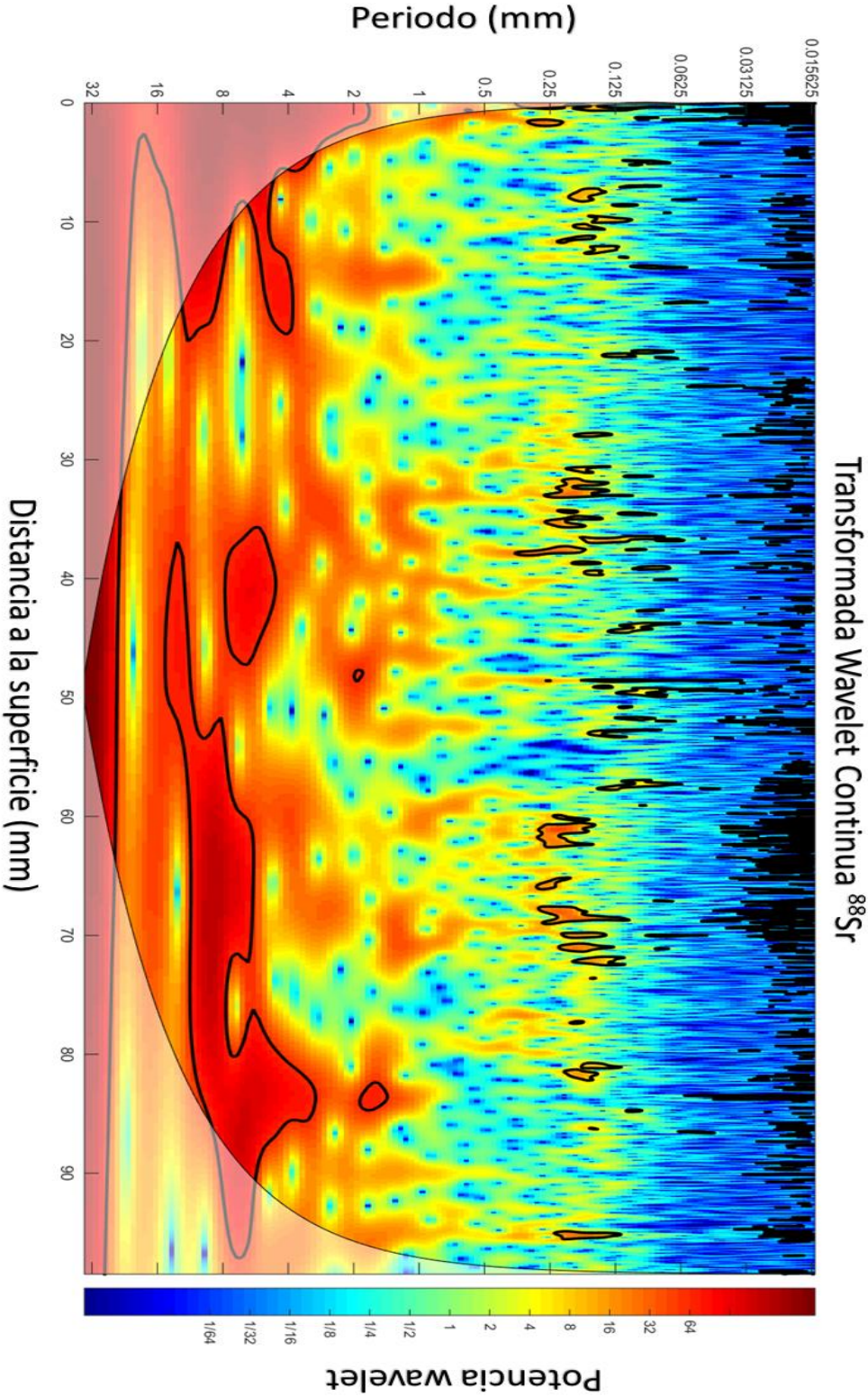
En primer lugar, parece producirse un incremento notable de las concentraciones del  $^{88}\text{Sr}$  que comienza a partir del año 1940 A.D. y se mantiene hasta 1980 A.D aproximadamente, momento en el que parece estabilizarse la señal promedio de la concentración del elemento, con oscilaciones de gran amplitud (**Figura 6.3**). Este cambio en la concentración hace que se pase de un valor promedio entorno a las 150-175 ppm, a oscilar entorno a un valor promedio de 300 ppm. Además, es un cambio de concentración que queda reflejado también con la técnica ICP-OES, por lo que

queda descartado que este incremento se deba a la aparición de alguna fuente de  $^{88}\text{Sr}$  detrítica.

Además de esta duplicación de la concentración del elemento traza, se observa una ciclicidad muy marcada en todo el sector anterior al incremento sufrido a partir del año 1940 A.D., que poco a poco se va diluyendo hasta alcanzar el año 1970 A.D. momento en el que desaparece por completo y se producen una variabilidad mucho menos descriptiva que la observada en el periodo anterior. A partir de este momento es donde comienzan a surgir las dudas en cuanto a la fiabilidad del modelo de edad obtenido anteriormente. Y es que, desde un punto de vista climatológico o incluso geoquímico, no se ha descubierto hasta el momento ningún parámetro susceptible de poder generar una variabilidad plurianual de 4 años tan marcada como la que se observaba en los datos obtenidos por la técnica LA-ICP-MS. Ante la fenomenología observada en este periodo observacional con el  $^{88}\text{Sr}$ , se decidió verificar la existencia de esta misma ciclicidad en los otros elementos traza analizados en la técnica, observándose tan solo en el  $^{138}\text{Ba}$  un comportamiento similar, pero con una ciclicidad mucho menos marcada que en el caso del  $^{88}\text{Sr}$ . Este comportamiento similar entre ambos elementos, con un índice de correlación de Pearson de 0.86 ( $p < 0.01$ ) que es el más alto existente en el análisis, suele ser un claro indicativo de la presencia del fenómeno geoquímico del PCP como principal factor condicionante de la variabilidad del  $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{138}\text{Ba}$  en entornos en los que se produce una variación significativa de la concentración del  $\text{CO}_2$  así como de la temperatura de la cavidad (Fairchild & Baker, 2012; Fairchild et al., 2000; Fairchild & Treble, 2009; Johnson et al., 2006; McDermott et al., 2001; Stoll et al., 2012).

Ante este escenario en el que se aprecia una variabilidad que parece transmitirse a lo largo de toda la serie del  $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{138}\text{Ba}$ , y teniendo en cuenta que parece que la señal es más clara en el primero de ellos, se decidió elaborar un análisis espectral de la serie de este elemento traza a lo largo de los 300 mm que conforman el espeleotema Guillermina. La técnica espectral utilizada es el análisis con transformadas wavelet continuas, que nos permite una identificación de las periodicidades significativas existentes en la serie que se esté analizando, y lo que es una clara ventaja respecto a otros análisis, una localización en dos dimensiones de aquellas periodicidades que hayan sido identificadas (*Sección 3.3.2*). Este “mapeo” hace que resulte muy intuitiva la visualización y localización de posibles cambios en el periodo de dichas oscilaciones (**Figura 6.4**), de tal manera que se podría sectorizar el análisis fácilmente dependiendo de la variabilidad observada en la serie.

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.



Para el análisis de los datos del  $^{88}\text{Sr}$ , se decidió usar como referencia periódica la distancia a la superficie de crecimiento del espeleotema, ya que la utilización de los datos de edad obtenidos mediante la cronología construida anteriormente incluiría en el análisis espectral su incertidumbre, que se vería incrementada exponencialmente a la hora del tratamiento con las transformadas wavelet. Teniendo en cuenta esta consideración, los resultados obtenidos con el análisis muestran dos periodicidades significativas en el intervalo de confianza del 95% a lo largo de toda la serie analizada, que parecen presentar cierta variabilidad en el valor de su periodo a lo largo del tiempo (**Figura 6.4**).

La primera de las periodicidades identificadas es la periodicidad de alta frecuencia ya observada en la **figura 6.3**, que considerando la cronología establecida hasta el momento suponían el equivalente de 3 - 4 años. Esta variabilidad parece tener ciertos cambios en su periodicidad, oscilando entre los 100  $\mu\text{m}$  y los 400  $\mu\text{m}$  dependiendo del sector analizado (100  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  si tenemos en cuenta los 100 primeros milímetros mostrados en la **figura 6.4**). La significatividad de esta señal no es continua, con momentos en los que la potencia de la señal obtenida no es lo suficientemente intensa como para llegar a ser significativa. Normalmente estas zonas equivalen a momentos en los que la variabilidad cuyo periodo se encuentra en ese rango de distancias, desaparece o se ve notablemente reducida en su amplitud.

El segundo de los periodos identificados es un periodo de baja frecuencia, cuya señal se encuentra entre los 8 mm y los 12 mm. Si tenemos en cuenta la cronología elaborada con las dataciones de U/Th y de  $^{14}\text{C}$ , esta periodicidad sería equivalente a los 100 - 120 años dependiendo del sector analizado. Es una periodicidad muy significativa que se mantiene prácticamente a lo largo de todo el espeleotema, y que también se puede identificar en otros elementos como el  $^{138}\text{Ba}$ , el  $^{25}\text{Mg}$  y en menor medida y con mucha menos potencia el  $^{31}\text{P}$  y el  $^{238}\text{U}$ . Aunque existen momentos en los que se pierde la señal de dicha variabilidad (sector 20 mm - 35 mm de la **figura 6.4**),

---

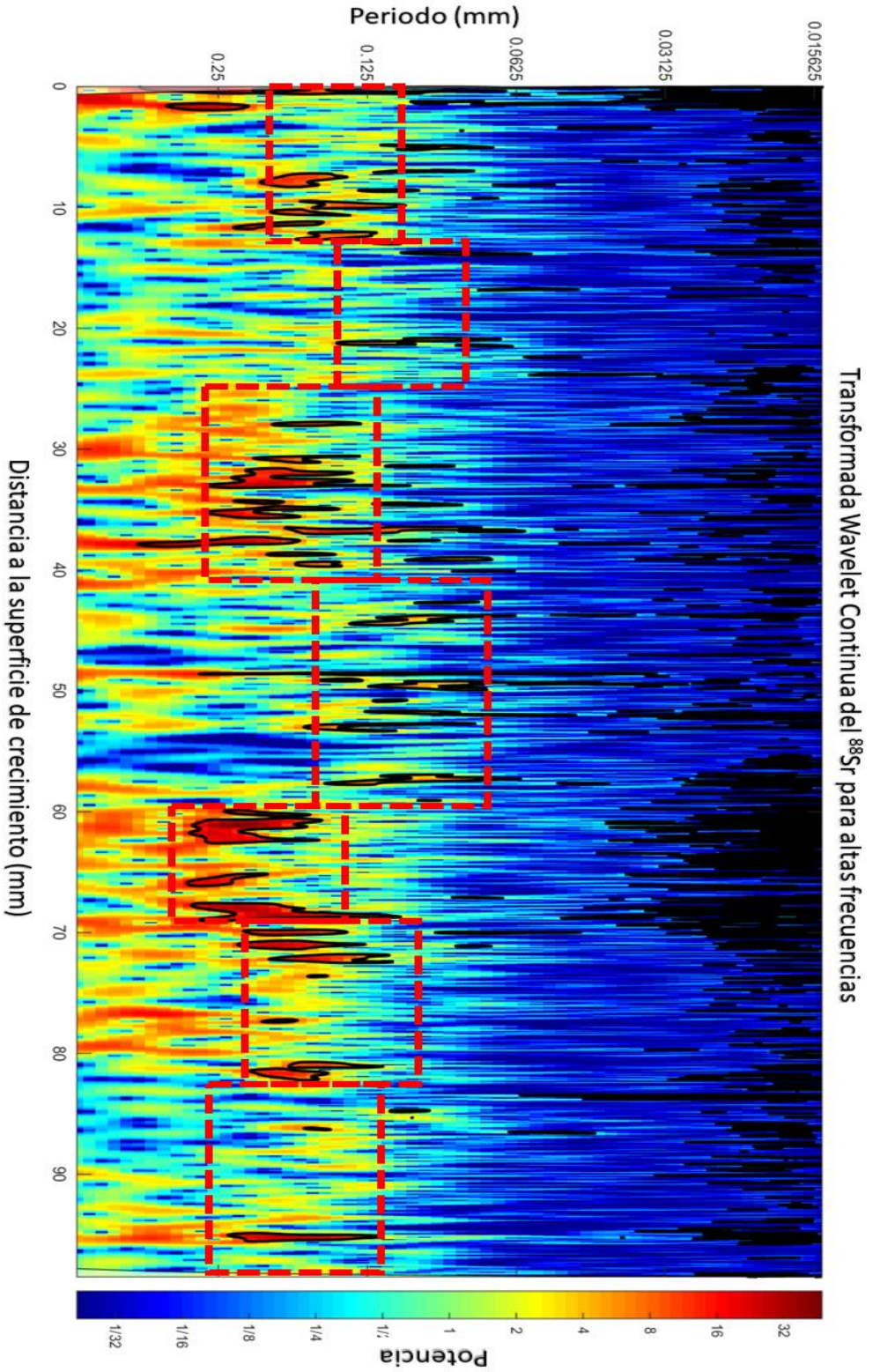
**Figura 6.4.** *Análisis espectral mediante una transformada wavelet continua de los primeros 100 mm de la estalagmita Guillermina, realizado para los datos de concentración de  $^{88}\text{Sr}$  obtenidos por la técnica analítica LA-ICP-MS con una resolución espacial de 8  $\mu\text{m}$ . En el eje de abscisas se encuentra representada la distancia a la superficie del espeleotema, mientras que en el eje de ordenadas se encuentra representado el periodo en mm. La escala de colores muestra la potencia wavelet de la señal periódica. A medida que esta aumenta, la periodicidad es más significativa. Si el sector está rodeado por una línea continua negra, la periodicidad identificada es significativa en el intervalo de confianza del 95%.*

que curiosamente coinciden con aquellos momentos en los que se pierde señal también en el espectro de alta frecuencia.

Ante el escenario que se planteó en este momento, en el que por un lado se aprecia un claro incremento de las concentraciones del  $^{88}\text{Sr}$  en el periodo instrumental a partir de los años 50 aproximadamente (**Figura 6.3**), y por el otro existe una marcada periodicidad de alta frecuencia que se mantiene a lo largo de todo el espeleotema, se decidió intentar determinar las causas de esta fenomenología observada, siempre suponiendo como correcta la cronología establecida hasta este momento. Para el incremento en la concentración observado en el periodo instrumental, dado el periodo en el que se inició, se planteó la hipótesis de que la plantación de eucaliptos para la explotación de su madera como fuente de papel, pudiera haber sido el causante de esta alteración geoquímica observada en el espeleotema. Diversos trabajos desarrollados en Australia, en donde los bosques de esta especie arbórea son autóctonos, han demostrado que la presencia de eucaliptos puede generar alteraciones significativas de la acidez del suelo así como de la concentración de solutos en las aguas del subsuelo (Baldini et al., 2005; Fairchild & Baker, 2012; Treble et al., 2015; Treble et al., 2016), alteración que puede generar cambios en el PCP y en la tasa de crecimiento del espeleotema que son dos de los principales factores que pueden afectar a la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  (Fairchild & Baker, 2012; Fairchild et al., 2000; Fairchild & Treble, 2009; Johnson et al., 2006; McDermott et al., 2001; Stoll et al., 2012). Además, justamente es en esos años, alrededor de los años 50, cuando se comenzó la plantación de este tipo de árboles en la zona costera del Principado de Asturias, aspecto que añadía peso a la hipótesis planteada (Veiras & Soto, 2011). Y precisamente la sala de la cavidad en la que se produjo el crecimiento del espeleotema presenta raíces de diversa longitud que pudieran tratarse de raíces de eucalipto dada la posición de la sala y la vegetación que hay en el exterior. En el caso de la variabilidad de alta frecuencia observada, no se encontró ninguna causa que pudiera generar esa señal plurianual tan estable como la que se observó en la serie del  $^{88}\text{Sr}$  y en menor medida en el  $^{138}\text{Ba}$ . Ni desde un punto de vista climático, ni desde un punto de vista orgánico o geológico.

---

**Figura 6.5.** *Análisis espectral mediante una transformada wavelet continua de los primeros 100 mm de la estalagmita Guillermina centrándose en solo en la variabilidad de alta frecuencia de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$ . En cuadrados rojos discontinuos se identifican aquellos sectores que parecen estar caracterizados por un periodo significativo concreto y que es diferentes a los de su entorno más cercano.*



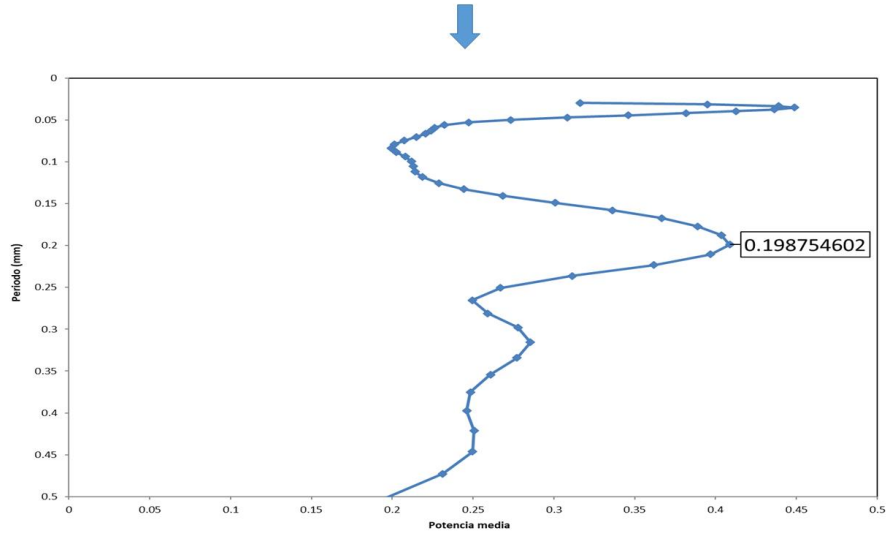
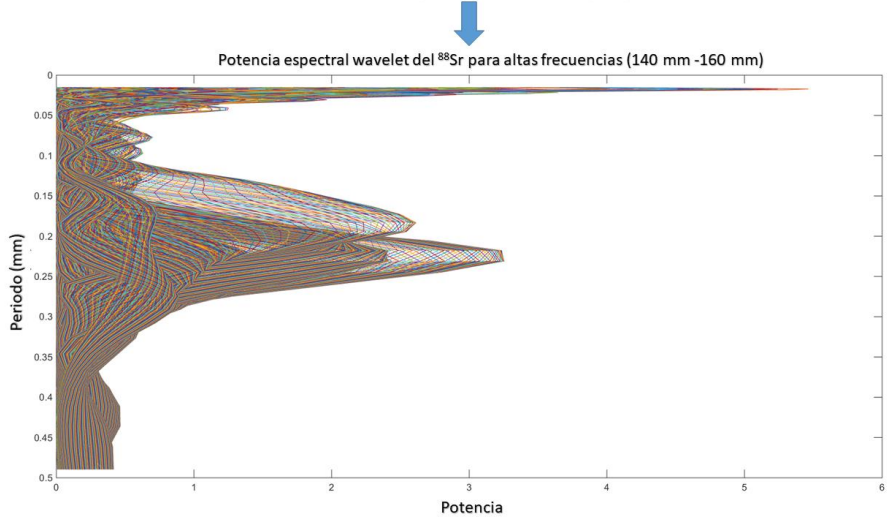
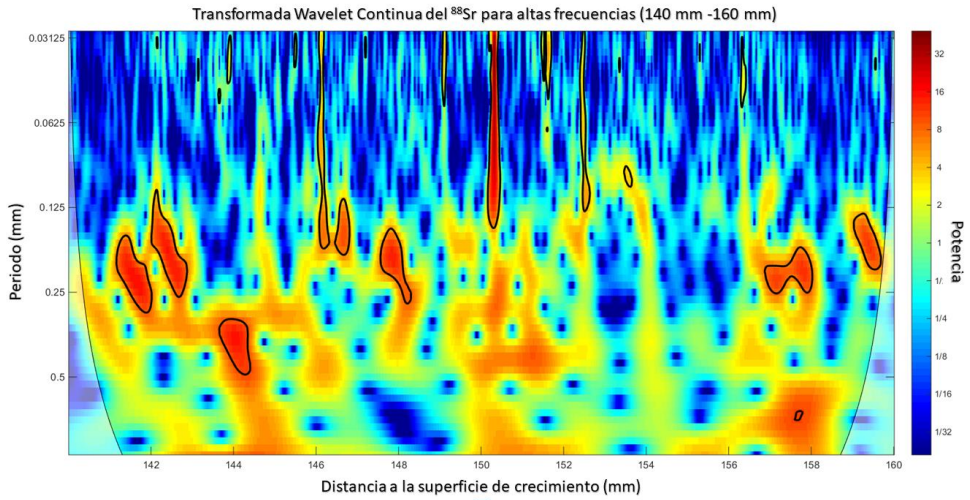
Dado el desconocimiento de la fuente de esta señal de alta frecuencia del  $^{88}\text{Sr}$ , se planteó la incógnita que derivaría finalmente en la nueva metodología desarrollada para poder elaborar una cronología teniendo en cuenta la variabilidad estacional de una determinada serie: ¿Y si la cronología que hemos elaborado hasta ahora con combinación de dataciones U/Th y  $^{14}\text{C}$  es incorrecta, y la variabilidad que estamos observando no es plurianual sino estacional?

Ante la tesitura de poder estar basando las interpretaciones de los resultados de las diversas técnicas analíticas realizadas en el espeleotema en base a una cronología inexacta o errónea, se decidió analizar en profundidad esa variabilidad observada en el  $^{88}\text{Sr}$  a lo largo de la totalidad del espeleotema, identificando los diferentes sectores en los que se producían cambios en su periodicidad, y caracterizando cada uno de ellos con el valor más significativo. Para ello nos centramos únicamente en la variabilidad de alta frecuencia, y realizamos la transformada wavelet continua centrándonos tan solo en ese rango de frecuencias (**Figura 6.5**). Una vez ahí y de forma visual, se identifican aquellas regiones del espeleotema en las que se aprecia una variabilidad más o menos constante, para posteriormente caracterizar cada una de esas regiones con el valor del periodo más significativo. Para ello se extrae el valor de la potencia de cada pixel que conforma el mapa de frecuencias expuesto en cada uno de los análisis y se calcula el valor promediado de dicha potencia para cada valor del periodo (**Figura 6.6**), todo ello restringido por sectores como los que se han diferenciado en la **figura 6.5**. Una vez obtenido el valor promedio de la potencia para cada periodo, se identifica aquel caracterizado por una potencia mayor, considerándose este como el valor característico del periodo en ese sector de la estalagmita.

---

**Figura 6.6.** *Desglose de los tres procesos de tratamiento de los datos de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$  obtenidos mediante LA-ICP-MS, llevados a cabo para la caracterización de cada uno de los 17 sectores identificados a lo largo de todo el espeleotema. En este caso se ha ejemplificado con el sector comprendido entre los 140 mm y los 160 mm (Tabla 19). Inicialmente se calcula la transformada wavelet continua del sector que queremos caracterizar (arriba). Una vez obtenida, se transforma el mapa espectral generado por la transformada, en una tabla de valores en la que se caracteriza cada uno de los píxeles que conforman dicho mapa, con el valor de la potencia wavelet en cada caso, representándose cada uno de ellos con una línea diferente (centro). Una vez que se han obtenido los datos de cada punto que constituye el mapa espectral, se calcula el promedio de la potencia espectral wavelet para cada uno de los periodos identificados por la transformada wavelet continua, cuyo valor más alto es el que caracteriza el periodo en cada sector analizado (abajo).*





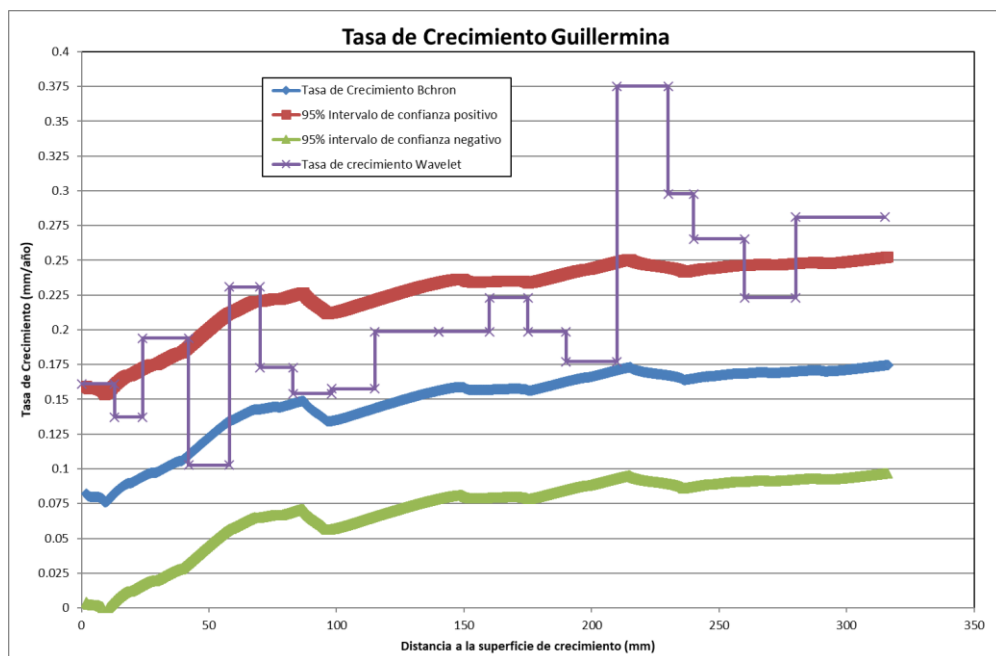
**Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.**

En total se han identificado 17 sectores diferentes, cada uno de los cuales cuenta con una periodicidad característica con una potencia asociada (**Tabla 19**). Los periodos se encuentran todos ellos comprendidos entre los 0.1028 mm que caracterizan al sector del espeleotema que va desde los 42 mm y los 58 mm, hasta los 0.3751 mm que caracteriza al sector del espeleotema comprendido entre los 210 mm y los 230 mm. Por lo que respecta a la potencia de dichos periodos, el valor máximo lo encontramos entre los 260 mm y los 280 mm con un valor de 0.9225 y el más bajo lo encontramos justo después, con un valor de 0.1809. Analizando la relación entre ambos parámetros, parece que se observa una ligera tendencia a obtener una potencia superior en aquellos periodos más bajos, con un coeficiente de correlación de Pearson de  $-0.23$  ( $p < 0.001$ ). Lo que nos indica esta relación es que a medida que las periodicidades identificadas son mayores, se pierde claridad y significatividad en la variabilidad. Aspecto que se puede observar ya en el análisis del periodo observacional y el incremento sufrido a partir de los años 50.

Sectores de variabilidad Distancia a la superficie (mm)	Potencia Wavelet promedio	Periodo (mm)
0 - 13	0.4504	0.1611
13 - 24	0.3975	0.1372
24 - 42	0.6985	0.1941
42 - 58	0.4930	0.1028
58 - 70	0.6564	0.2308
70 - 83	0.8307	0.1729
83 - 98	0.3765	0.1541
98 - 115	0.3610	0.1577
115 - 160	0.4088	0.1987
160 - 175	0.2954	0.2230
175 - 190	0.3642	0.1987
190 - 210	0.3087	0.1770
210 - 230	0.3115	0.3751
230 - 240	0.3576	0.2977
240 - 260	0.3757	0.2653
260 - 280	0.9225	0.2230
280 - 315	0.1809	0.2810

**Tabla 19.** Variabilidad de alta frecuencia identificada por sectores en la estalagmita Guillermina, con sus respectivos valores de potencia wavelet y de periodo más significativo característicos de cada uno de estos sectores identificados.

Tomando el conjunto de todos los periodos identificados, se obtiene un valor promedio de todo el espeleotema de 0.209 mm, un valor que se queda lejos de la tasa de crecimiento promedio identificada con la cronología establecida hasta el momento con las dataciones de U/Th y de  $^{14}\text{C}$  de 0.148 mm al año. Pero es que, si se analiza en función de la sectorización detallada en la **tabla 19**, el comportamiento es aún más diferente de lo que la diferencia en el valor promedio insinúa (**Figura 6.7**).



**Figura 6.7.** Comparativa entre la tasa de crecimiento construida mediante la cronología realizada por el software Bchron, usando la combinación de dataciones de U/Th y de  $^{14}\text{C}$  descrita en la anterior sección de este capítulo; y la variabilidad de alta frecuencia identificada en el espeleotema mediante la técnica de análisis espectral wavelet, susceptible de ser interpretada como variabilidad estacional y, por tanto, como tasa de crecimiento.

Comenzando por el periodo más joven del espeleotema, se aprecia como la diferencia entre la posible tasa de crecimiento obtenida con el método espectral en comparación con la aportada por la cronología de Bchron llega a ser superior incluso a los 0.075 mm, llegando incluso a encontrarse fuera del valor  $2\sigma$  obtenido de la cronología realizada con las dataciones. A partir de los primeros 70 mm la tasa de crecimiento se acerca a los valores propuestos por la cronología inicial, aunque siempre con oscilaciones que se encuentran por encima del valor propuesto para este sector analizado. Finalmente, en la parte más antigua del espeleotema, a partir de los 210 mm, nos encontramos nuevamente con diferencias que superan incluso los valores

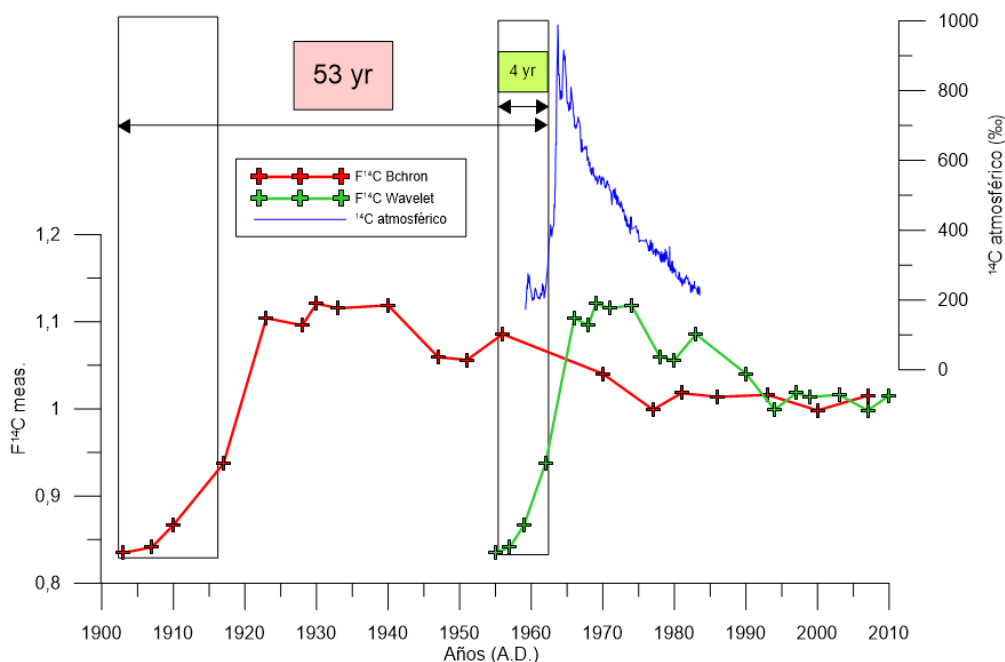
Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.

iniciales, con casos como en el sector entre los 210 y los 230 mm en los que el valor wavelet llega a ser más del doble del valor planteado por el Bchron. Hay que tener en cuenta que estamos analizando tasas de crecimiento (**Figura 6.7**), lo que trasladado a la cronología de cada uno de los puntos analizados en el espeleotema, equivaldría a la acumulación de diferencias en los valores de edad absolutos de cada punto, que irían aumentando conforme se va avanzando a puntos más antiguos del espeleotema. Tales son las diferencias que, teniendo en cuenta la cronología propuesta por el nuevo método espectral, el espeleotema aportaría un registro de tan solo los últimos 1500 años. Registro unos 600 años más corto del que propone la cronología inicial elaborada con el modelo Bchron.

Sample	Bchron age	Wavelet age	F <sup>14</sup> C meas.	F <sup>14</sup> C meas. error	d <sup>13</sup> C
ID	yr AD	yr AD		Abs.	‰
GUI - 0.2	2007	2010	1.0153	0.0076	-23.1
GUI - 0.8	2000	2007	0.9982	0.0074	-21.0
GUI - 1.4	1993	2003	1.0162	0.0076	-20.0
GUI - 2.0	1986	1999	1.0137	0.0077	-23.2
GUI - 2.4	1981	1997	1.0182	0.0077	-10.4
GUI - 2.8	1977	1994	0.9992	0.0075	-20.0
GUI - 3.4	1970	1990	1.0403	0.0078	-15.5
GUI - 4.6	1956	1983	1.0857	0.0080	-16.7
GUI - 5.0	1951	1980	1.0562	0.0080	-14.8
GUI - 5.4	1947	1978	1.0594	0.0081	-14.5
GUI - 6.0	1940	1974	1.1189	0.0083	-16.8
GUI - 6.6	1933	1971	1.1155	0.0087	-8.9
GUI - 6.8	1930	1969	1.1208	0.0083	-14.1
GUI - 7.0	1928	1968	1.0958	0.0082	-14.5
GUI - 7.4	1923	1966	1.1041	0.0082	-17.9
GUI - 7.9	1917	1962	0.9373	0.0073	-15.9
GUI - 8.5	1910	1959	0.8668	0.0072	-9.7
GUI - 8.8	1907	1957	0.8413	0.0066	-19.2
GUI - 9.1	1903	1955	0.8349	0.0067	-18.8

**Tabla 20.** Resultados de las 19 muestras analizadas en los primeros 10 mm de la estalagmita Guillermina para la obtención de la fracción moderna de <sup>14</sup>C (Reimer et al., 2004), que nos permite detectar si existe o no una señal del “Bomb Peak” en el espeleotema. En la tabla se incluyen tanto la edad propuesta por la cronología realizada a partir de las dataciones de U/Th y el <sup>14</sup>C, como la propuesta por el nuevo modelo espectral wavelet.

Para intentar demostrar cuál de las cronologías propuestas era la adecuada, se decidió aplicar una metodología que ya había sido seguida anteriormente con el espeleotema Sarla (*Capítulo 4 – Sección 4.4.1*), y que no es otra que la detección del “*Bomb Peak*” mediante el análisis de la fracción moderna del  $^{14}\text{C}$  ( $F^{14}\text{C}$ ) en el periodo instrumental del espeleotema. Tras el análisis de 19 muestras diferentes en los primeros 10 mm del espeleotema (**Tabla 20**), los resultados obtenidos son mucho más concluyentes que los que obtuvimos en su momento con el espeleotema Sarla (**Figura 6.8**).



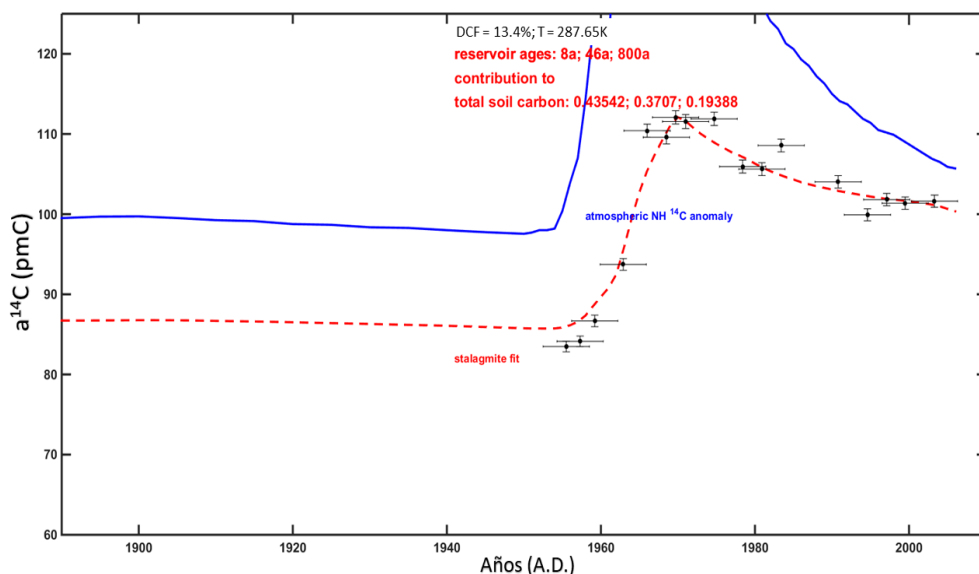
**Figura 6.8.** Registro de la detección del “*Bomb Peak*” en la stalagmita Guillermina. En línea azul se representan las mediciones de la concentración de  $^{14}\text{C}$  en la atmósfera en ‰ en Austria. Con la línea roja y verde se muestran los 19 valores de la fracción moderna de  $^{14}\text{C}$  ( $F^{14}\text{C}$ , (Reimer et al., 2004)), usando la cronología elaborada con el Bchron y la cronología elaborada con el nuevo método espectral wavelet respectivamente.

En este caso sí que se detecta perfectamente un incremento significativo de la  $F^{14}\text{C}$  en estos primeros 10 mm del espeleotema. Como ya vimos en la *Sección 1.5.1* de esta tesis doctoral, y como se recalca en la **figura 6.8**, el “*Bomb Peak*” a nivel atmosférico se produjo en el Hemisferio Norte entorno al año 1960. Para detectar su incremento en las cavidades, habría que esperar cierto tiempo dependiendo de las características de la cavidad siempre que este fuera detectado, como así ocurre en el caso de Guillermina. Analizando los datos teniendo en cuenta ambos modelos de edad

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.

planteados en este estudio, se puede ver como en el caso del modelo de edad del Bchron, el “*Bomb Peak*” habría sido detectado 53 años antes de que se produjera a nivel atmosférico, mientras que usando la cronología construida con el nuevo método wavelet, la detección se produciría tan solo 4 años antes. Estas diferencias ya sugieren que la segunda de las cronologías parece ser mucho más precisa y cercana a la realidad. No obstante, hay que tener en cuenta que, del mismo modo que en las dataciones de  $^{14}\text{C}$ , el “*Death Carbon*” también afecta a la detección del “*Bomb Peak*”.

Para la confirmación del método espectral wavelet como la cronología más precisa y adecuada a seguir en este registro paleoclimático, y confirmarlo como un método cronológico mucho más fiable que los métodos clásicos elaborados mediante dataciones de U/Th, se ha analizado la detección del “*Bomb Peak*” mediante la aplicación del modelo desarrollado por Fohlmeister et al., (2011a; 2011b) y Griffiths et al., 2012, cuya principal aplicación consiste en analizar el comportamiento del DCF (del inglés: *Death Carbon Factor*) usando como parámetro de control la distribución del “*Bomb Peak*” en un espeleotema determinado junto con el resto de dataciones por el método  $^{14}\text{C}$  realizadas (Lechleitner, Baldini, et al., 2016) (**Figura 6.9**).



**Figura 6.9.** Simulación y caracterización del DCF en el periodo instrumental de la estalagmita Guillermina usando la detección del Bomb Peak, junto con el resto de dataciones del  $^{14}\text{C}$  del espeleotema como parámetros de entrada. La cronología utilizada es la generada a partir del método espectral wavelet. En línea roja se muestra el ajuste ideal del bomb peak realizado por el modelo, en base a los resultados obtenidos en la simulación, y se detallan los puntos de los que se obtuvo muestra de  $F^{14}\text{C}$ , con la cronología ajustada en base a los resultados.

Los resultados obtenidos nos mostraron como única cronología compatible con el periodo analizado y con los resultados obtenidos en espeleotemas de las mismas características geoquímicas, la cronología realizada con el método espectral wavelet, con un valor DCF del 13.4 %. Si para el análisis con el modelo de incluía la cronología realizada con Bchron, el valor obtenido del DCF era muy superior, alcanzándose valores superiores incluso al 50 %, aspecto que es totalmente imposible teniendo en cuenta que nos encontramos con un espeleotema crecido en una cueva localizada a latitudes extratropicales, con una climatología como la que ya hemos descrito en la *Sección 2.2* y con los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  con los que cuenta el espeleotema en la zona en la que se ha detectado el “*Bomb Peak*” (**Tabla 20**) (Fohlmeister et al., 2011a; 2011b; Fohlmeister & Lechleitner, 2019; Griffiths et al., 2012; Lechleitner, et al., 2016; Lechleitner, et al., 2016b). Con estos resultados queda demostrada la viabilidad de esta nueva metodología de cálculo de cronologías usando el análisis espectral wavelet, sobretodo y especialmente indicado para espeleotemas que cuenten con una variabilidad estacional significativa en alguno de sus *proxies*, y que además hayan crecido en un periodo reciente, momento en el que el método de dataciones U/Th combinadas incluso con dataciones por el método  $^{14}\text{C}$ , pueden ser especialmente imprecisas.

### 6.4.3. Caracterización de la variabilidad de los elementos traza en Guillermina.

La variabilidad geoquímica observada en los diferentes *proxies* contenidos en la estalagmita Guillermina difiere notablemente de los resultados obtenidos en su homóloga de Cueva Fría. A diferencia de lo que ocurría en Sarla (*Capítulo 4*), en Guillermina la abundancia de los elementos detríticos es muy baja, de tal manera que ni tan siquiera en la técnica analítica que más señal podía proporcionar de los mismos (LA-ICP-MS) se pudieron obtener concentraciones de estos elementos que superasen el límite de detección del ICP-MS conectado al sistema de ablación láser. Esta disminución tan notable de la concentración de elementos detríticos en el crecimiento del espeleotema ha generado que las diferencias entre las concentraciones de elementos traza obtenidas mediante la técnica LA-ICP-MS y la técnica ICP-OES se redujera al máximo de tal manera que las diferencias observadas se deben principalmente a la homogeneización de capas que se produce a la hora de la obtención de la muestra mediante el método “trinchera” en el caso de las medidas mediante el ICP-OES

**Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.**

respecto al spot rectangular de tan solo 175 mm x 20 mm con el que se realiza la ablación con el sistema LA-ICP-MS.

Otra de las consecuencias de esta disminución de los elementos traza asociados a detríticos es que del conjunto total de elementos que se analizan en el protocolo analítico diseñado para el estudio de los espeleotemas ( $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  y  $^{238}\text{U}$ ), tan solo se pueden analizar las series de la mitad de ellos ( $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138}\text{Ba}$  y  $^{238}\text{U}$ ), dos de los cuales ( $^{25}\text{Mg}$  y  $^{88}\text{Sr}$ ) también han sido analizados en secciones posteriores de este capítulo a baja resolución. En vista de la variabilidad observada en el  $^{88}\text{Sr}$ , utilizada para la elaboración de la cronología espectral en base a su variabilidad estacional, y que esta variabilidad también se observaba en menor medida en el  $^{138}\text{Ba}$ , la principal hipótesis que se baraja como causa de este comportamiento estacional es el fenómeno del PCP (del inglés: *Prior Calcite Precipitation*), que recordemos ya afectaba a la variabilidad del  $^{88}\text{Sr}$  en Sarla (*Capítulo 4*). En este caso, Cueva Vallina si cuenta con una variabilidad claramente estacional en la concentración del  $\text{CO}_2$  en el interior de la cueva. A esta variabilidad hay que añadir además un ligero aumento de la temperatura en el periodo veraniego respecto del periodo invernal de incluso  $2^\circ\text{C}$ . Ambos factores, junto con el hecho de que la variabilidad del  $^{138}\text{Ba}$  y el  $^{88}\text{Sr}$  parece ser muy similar según los análisis realizados para la cronología espectral, suelen ser factores condicionantes del porcentaje de PCP ocurrido en el crecimiento de un espeleotema (*Sección 1.5.1 – Sección 1.5.2.1*) (Fairchild & Baker, 2012; Fairchild et al., 2000, 2006; Fairchild & Treble, 2009; Stoll et al., 2012, 2013).

Elementos Trazas	Mg	P	Sr	Y	Ba	U
Mg	1					
P	0.17	1				
Sr	-0.07	-0.61	1			
Y	0.14	0.56	-0.44	1		
Ba	0.06	-0.45	0.85	-0.30	1	
U	0.26	0.23	0.06	0.15	0.20	1

**Tabla 21.** Valores de los índices de correlación de Pearson entre los diferentes elementos traza analizados por la técnica de análisis LA-ICP-MS en los 300 mm analizados de Guillermina. Todos los análisis de correlación analizados son significativos dentro del intervalo de confianza del 95 %.



Para intentar caracterizar matemáticamente todas las relaciones existentes desde un punto de vista geoquímico, se construyó la matriz de correlación de los datos de concentración de elementos traza obtenidos mediante el análisis por LA-ICP-MS (**Tabla 21**). El resultado más destacado es la altísima correlación existente entre los datos de concentración de  $^{88}\text{Sr}$  y de  $^{138}\text{Ba}$  lo que confirma la existencia de una misma fenomenología afectando a ambos elementos. Otro punto a destacar es que no existe ningún otro elemento traza cuyo comportamiento sea similar al  $^{25}\text{Mg}$ , comportamiento que también cumple el  $^{238}\text{U}$ . Curiosamente ambos comparten el índice de correlación más alto en cada caso, con un valor de tan solo 0.26. Otro factor a destacar tiene que ver tanto con el  $^{89}\text{Y}$  y el  $^{31}\text{P}$ , ambos elementos normalmente condicionados por la mayor o menor presencia de coloides, como ya vimos en el *Capítulo 4*. Una fenomenología que parece también producirse en este espeleotema ya que aparte de presentar entre ellos una correlación importante y positiva (0.56), ambos también están caracterizados por presentar una clara anti-correlación con respecto a los dos elementos que parecen estar condicionados por el PCP (**Tabla 21**), siendo más apreciable entre el  $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{31}\text{P}$  (-0.61).

Elementos traza	Componentes Principales					
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6
Ba	<b>0.50</b>	0.35	0.17	0.31	0.29	0.64
Mg	-0.10	<b>0.54</b>	-0.83	0.11	-0.01	-0.06
P	<b>-0.50</b>	0.21	0.19	-0.01	0.80	-0.13
Sr	<b>0.56</b>	0.19	0.14	0.22	0.13	-0.74
U	-0.04	<b>0.66</b>	0.36	-0.57	-0.30	-0.01
Y	<b>-0.42</b>	0.23	0.31	0.71	-0.39	-0.05
Varianza	<b>26.4%</b>	<b>14.6%</b>	7.9%	6.2%	3.6%	1.1%

**Tabla 22.** Auto-valores de las 6 componentes principales que conforman el PCA de los datos de concentración de elementos traza medidos mediante LA-ICP-MS a lo largo de toda la estalagmita Guillermina. Separados del resto, destacan los dos primeros componentes que explican el 41 % de la variabilidad observada, junto con los principales auto-valores (negrita) que contribuyen a la varianza de cada uno de ellos.

Complementando a este análisis de correlación, también se elaboró un análisis por componentes principales (PCA, del inglés: *Principal Component Analysis*), con los datos de concentración de los mismos elementos ya analizados anteriormente para todo el espeleotema (**Tabla 22**). Los resultados vuelven a confirmar la variabilidad inicialmente descrita por la matriz de correlación. Para empezar la primera de las

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.

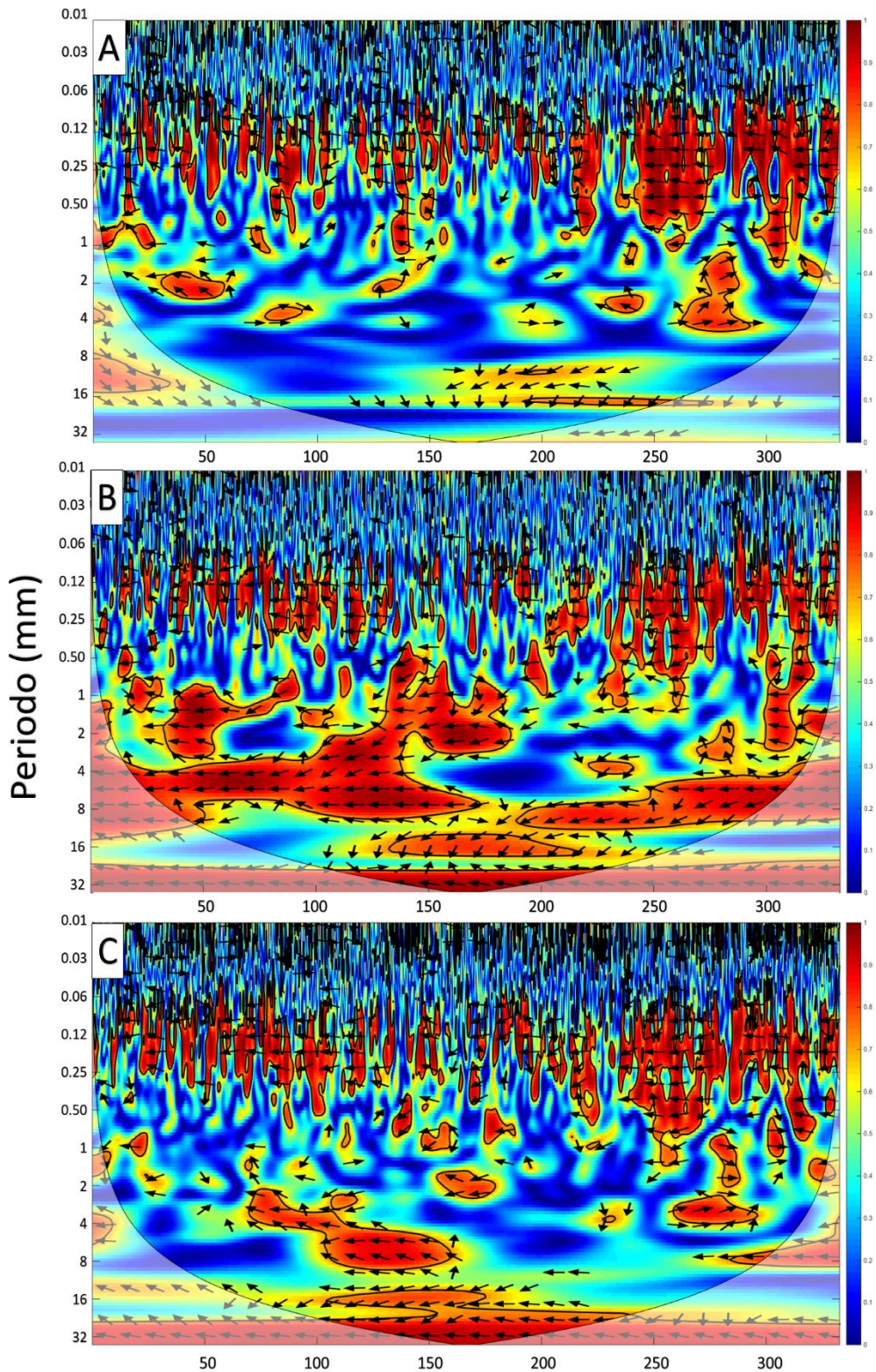
componentes principales generadas en el análisis explica un 26,4% de la varianza total de los datos analizados, y precisamente caracteriza la correlación que ya habíamos visto entre el  $^{138}\text{Ba}$  y el  $^{88}\text{Sr}$  y su común anti-correlación con el  $^{89}\text{Y}$  y el  $^{31}\text{P}$ . Como podemos apreciar en la **tabla 22** los coeficientes que caracterizan la CP1 son mayores en estos 4 elementos. Mientras que los del Mg y el U son apenas relevantes. Este comportamiento sugiere la existencia de dos patrones o procesos geoquímicos diferentes que controlan la variabilidad del  $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{138}\text{Ba}$ , por un lado, y del  $^{89}\text{Y}$  y el  $^{31}\text{P}$  por el otro, pero cuyas características y procesos están conectadas entre sí y dependen el uno del otro. Y puede corroborar las hipótesis que se barajan como condicionantes de la variabilidad de ambos grupos de elementos, ya que tanto la presencia de coloides en el goteo y el espeleotema, como la mayor o menor presencia de PCP traducida en esa variabilidad estacional, pueden depender de procesos que tienen que ver con el mayor o menor tiempo de residencia del agua de goteo en el subsuelo, que a su vez se traduce en una mayor o menor tasa de goteo sobre el espeleotema, y que dependiendo de la fase del año en que se produzcan estas alteraciones, puede también verse afectado por la mayor o menor concentración del  $\text{CO}_2$  en la cueva, que puede generar una mayor o menor desgasificación de la misma. En periodos más cálidos y más secos como los veranos, aunque el estudio se desarrolle en un entorno sin estación seca y con poca variabilidad en las precipitaciones a lo largo del año (*Sección 2.2*), el tiempo de residencia del agua en el subsuelo se ve incrementada como consecuencia de esa disminución de las precipitaciones. Este mayor tiempo de residencia producido por una disminución del aporte superficial de las precipitaciones, genera por un lado una disminución de los flujos del agua en el subsuelo, lo que se traduce en una disminución del arrastre de coloides y por tanto una disminución de la concentración de dichos elementos en el agua de goteo y por ende en el espeleotema ( $^{89}\text{Y}$  y el  $^{31}\text{P}$ ). Por el contrario, este mayor tiempo de residencia en el subsuelo, produce un aumento de la acidez lo que permite un aumento de la concentración de los elementos alcalinotérreos en el agua de goteo del espeleotema. Además de este incremento de las concentraciones, hay que añadir que el tiempo de residencia de la gota en la estalactita una vez llega a la cavidad se ve incrementado como consecuencia de la disminución de la tasa de goteo, por lo que el tiempo al que se ve sometido el agua de goteo a procesos de desgasificación se ve incrementado, generando un incremento de la PCP, lo que se traduce en un enriquecimiento de la estalagmita en dichos elementos alcalinotérreos ( $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{138}\text{Ba}$ ). Si bien la correlación entre ambos elementos es muy alta y significativa (**Tabla 21**), en la metodología espectral desarrollada para la cronología ya se pudo observar como a pesar de que la variabilidad de alta frecuencia era prácticamente

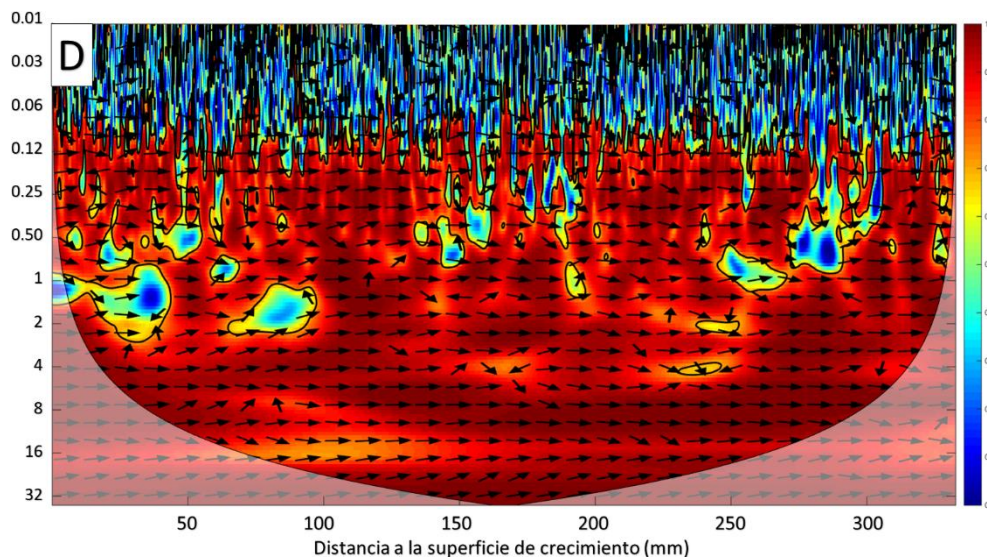
idéntica entre ambos elementos, la señal era mucho más clara en el caso del  $^{88}\text{Sr}$  que en el caso del  $^{138}\text{Ba}$ . Además, la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  supera con creces la del  $^{138}\text{Ba}$  a lo largo de todo el espeleotema. La razón de estas diferencias viene como consecuencia de las diferencias en el coeficiente de partición de cada elemento. Otro aspecto a tener en cuenta en la variabilidad del espeleotema, que ya se observó en los últimos 150 años de crecimiento (**Figura 6.3**), pero que se confirmó a lo largo del resto del espeleotema, con especial importancia en el sector comprendido entre los 200 mm y los 250 mm (**Figura 6.7**), es el aumento de la tasa de crecimiento del espeleotema en los momentos en los que se produce un incremento notable de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$ , momentos en los que parece coincidir también con un aumento de las temperaturas alcanzándose los valores más altos de todo el periodo analizado (Calentamiento global actual y Óptimo Medieval). Diversos autores han constatado la relación existente entre la variación de la temperatura, la concentración del  $\text{CO}_2$  y la mayor o menor tasa de goteo (Ayalon et al., 1999; Borsato et al., 2007; Fairchild & Baker, 2012; Fairchild et al., 2000; Fairchild & Treble, 2009; Stoll et al., 2012, Stoll et al., 2013), con resultados muy similares a los obtenidos en este espeleotema.

Complementando el análisis de correlación junto con el PCA, se han realizado los análisis de Coherencia Wavelet y de Transformada Wavelet Cruzada de las todas las series de concentración de elementos traza obtenidas entre sí. De esta manera además de analizar la correlación existente, se puede aportar información de en qué parte del espeleotema se produce esa correlación y a que frecuencias se produce esa variabilidad común (**Figura 6.10**). Comenzando por el  $^{25}\text{Mg}$  (**Figura 6.10 – A**), se puede apreciar un comportamiento muy singular. A pesar de que se ha podido comprobar como la correlación es apenas existente entre el  $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{25}\text{Mg}$  (**Tabla 21**), y que solo la segunda CP (**Tabla 22**) explica un pequeño porcentaje de la variabilidad, lo que se observa en el análisis de coherencia es que, a frecuencias altas, la anticorrelación existente entre el  $^{25}\text{Mg}$  y el  $^{88}\text{Sr}$  es muy significativa, mientras que a frecuencias bajas, no existe correlación alguna entre ambos elementos. Lo que implica este análisis es la existencia de dos fenomenologías diferentes condicionantes de la variabilidad del  $^{25}\text{Mg}$ , una a altas frecuencias que probablemente esté relacionada con el PCP y la mayor o menor tasa de goteo, y otro a bajas frecuencias que nada tiene que ver con los factores que condicionan la variabilidad del  $^{88}\text{Sr}$ .

Mismo comportamiento se observa en el caso del  $^{31}\text{P}$  y el  $^{89}\text{Y}$  a altas frecuencias, con una anticorrelación muy marcada entre ambos elementos y el  $^{88}\text{Sr}$  (**Figura 6.10 – B, C**). A altas frecuencias es donde observamos un comportamiento diferente, que ca-

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.





**Figura 6.10.** Análisis de la Coherencia Wavelet realizada para la totalidad del espeleotema usando los datos obtenidos mediante la técnica analítica LA-ICP-MS. A) Análisis entre sí de las series de concentración del  $^{25}\text{Mg}$  y el  $^{88}\text{Sr}$ . B) Análisis entre sí de las series de concentración del  $^{31}\text{P}$  y el  $^{88}\text{Sr}$ . C) Análisis entre sí de las series de concentración del  $^{89}\text{Y}$  y el  $^{88}\text{Sr}$ . D) Análisis entre sí de las series de concentración del  $^{138}\text{Ba}$  y el  $^{88}\text{Sr}$ .

-saría con el comportamiento descrito en el análisis PCA (Tabla 22). A bajas frecuencias se sigue observando una clara anticorrelación significativa entre ambos elementos con el  $^{88}\text{Sr}$ , lo que sugiere la presencia de un único factor dominante en la variabilidad de estos elementos, factor relacionado con el que condiciona la concentración del  $^{88}\text{Sr}$ . Finalmente, analizamos el  $^{138}\text{Ba}$  con el  $^{88}\text{Sr}$  (Figura 6.10 – D), elementos que como ya vimos en los anteriores análisis elaborados, parecen ser los elementos que más correlación presentan entre sí (Tabla 21). Los resultados obtenidos sirven de claro ejemplo de lo que ocurre cuando dos elementos cualesquiera están condicionados por un único factor, y dicho factor, lo condiciona de la misma forma a ambos en lo que a variabilidad se refiere. La coherencia entre ambos elementos es absoluta a todas las frecuencias, en fase y además significativa.

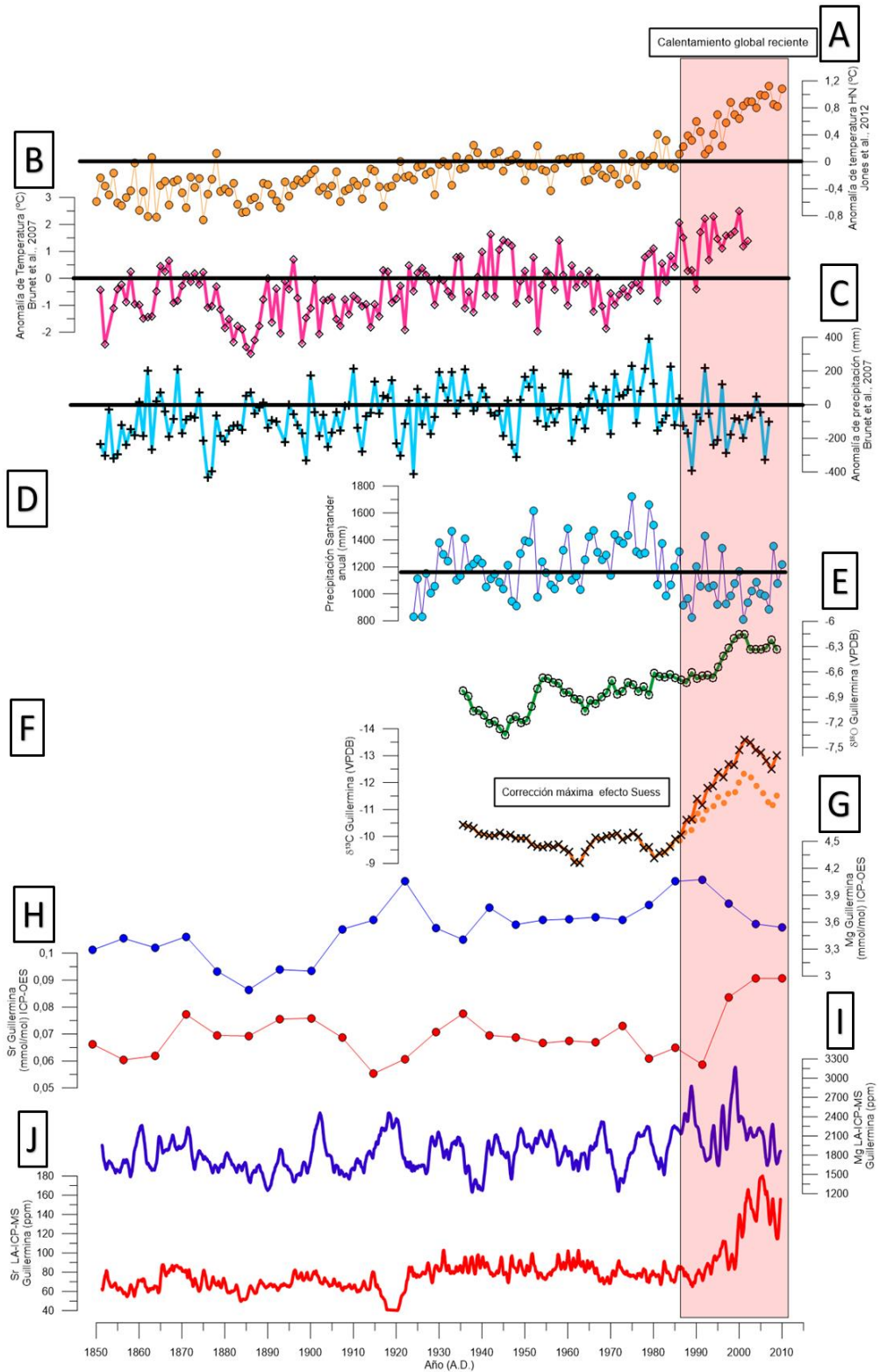
Estos resultados obtenidos en el análisis espectral de coherencia wavelet, vienen a certificar como correctas las hipótesis que barajamos en relación a la fenomenología causante de la variabilidad de los elementos traza en este espeleotema, aportando una solidez matemática espectral al análisis que nos va a permitir interpretar con una mayor certeza, los datos completos del *proxie* a lo largo del tiempo en función de la variabilidad climática característica de la zona de estudio de este trabajo.

#### 6.4.4. La variabilidad climática del periodo instrumental en Guillermina.

Una vez que la cronología ha sido debidamente construida, y en vista de que ningún tipo de parón en el crecimiento ha sido observado a lo largo del periodo instrumental, tras analizar e hipotetizar cuáles eran los diferentes procesos que condicionan la variabilidad geoquímica observada en el conjunto de los *proxies* contenidos en el espeleotema, el siguiente paso consiste en realizar una comparación entre esta variabilidad y los diferentes registros instrumentales existentes en la zona de estudio, para establecer si existe alguna relación entre los factores que condicionan esa variabilidad geoquímica observada y la variabilidad climatológica de la zona (**Figura 6.11**).

---

**Figura 6.11.** *Análisis de la variabilidad geoquímica en el espeleotema Sarla durante los últimos 150 años (Periodo instrumental). Mediante un recuadro rosa se resalta el periodo de calentamiento global que ha tenido lugar durante los últimos 30 años y que ha sido recogido por la totalidad de registros instrumentales existentes en la actualidad. A) Serie actualizada de la anomalía de temperatura del hemisferio norte correspondiente al periodo instrumental y denominada como CRUTEM4v (Jones et al., 2012b). B) Serie de la anomalía de temperatura de la zona cantábrica correspondiente al periodo instrumental (Brunet et al., 2007). C) Serie de la anomalía de precipitación de la zona cantábrica correspondiente al periodo instrumental (Brunet et al., 2007). D) Serie de la precipitación anual correspondiente a la estación meteorológica de Santander perteneciente a la red de observatorios de AEMET. Se trata del registro de precipitaciones más largo y más próximo al área de estudio, con datos ininterrumpidos desde 1924 A.D. E) Variación del  $\delta^{18}\text{O}$  medida mediante la técnica analítica GB-IRMS con una resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$ . F) Variación del  $\delta^{13}\text{C}$  medida mediante la técnica analítica GB-IRMS con una resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$ . Mediante una línea de puntos discontinua se ha incluido la máxima corrección posible de los datos de variabilidad según el efecto Suess. G) Concentración de  $^{25}\text{Mg}$  en mmol/mol medidas mediante la técnica analítica ICP-OES con una resolución espacial de 1 mm. H) Concentración de  $^{88}\text{Sr}$  en mmol/mol medidas mediante la técnica analítica ICP-OES con una resolución espacial de 1 mm. I) Serie de la concentración de  $^{25}\text{Mg}$  medido mediante la técnica analítica LA-ICP-MS. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 21 puntos para poder obtener una resolución espacial equivalente a la anual. J) Serie de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$  medido mediante la técnica analítica LA-ICP-MS. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 21 puntos para poder obtener una resolución espacial equivalente a la anual.*



A diferencia de lo que ocurrió en el otro espeleotema analizado en el *Capítulo 4* de este trabajo, en donde la influencia de los elementos detríticos era dominante respecto del resto de elementos traza, en este caso como hemos podido ver en anteriores secciones, la presencia de estos elementos es prácticamente inapreciable, por lo que para el análisis de la posible influencia climatológica existente en los *proxies* contenidos en Guillermina, se han utilizado los datos obtenidos mediante la técnica LA-ICP-MS, promediados de manera que la variabilidad observada sea similar a la anual (**Figura 6.11 – I, J**). El primero de los elementos traza analizados es el  $^{88}\text{Sr}$  por varias razones. Primero porque constituye el elemento traza cuya variabilidad está mejor representada por la primera de las componentes principales obtenidas en el análisis precedente (**Tabla 22**). Segundo por tratarse de uno de los elementos que mejor suele representar la mayor o menor presencia de PCP en la variabilidad geoquímica presente en los espeleotemas. Tercero por ser el elemento que ha sido seleccionado para la aplicación de la metodología espectral en la elaboración de la cronología, y que presenta una variabilidad estacional más significativa a lo largo de todo el registro paleoclimático. Y cuarto y último por ser uno de los elementos traza que mejor escenifica los cambios en la tasa de crecimiento del espeleotema (**Figura 6.7**).

El otro elemento traza analizado es el  $^{25}\text{Mg}$  por razones similares a las anteriormente comentadas con el primero de los elementos traza. La primera de todas ellas nuevamente tiene que ver con el análisis PCA elaborado, siendo el  $^{25}\text{Mg}$  uno de los principales elementos traza representativo de la variabilidad de la segunda componente del mismo. La segunda razón importante en la elección, es la diferente correlación que experimenta el elemento en relación con el  $^{88}\text{Sr}$  (**Figura 6.10 A**), lo que sugiere la presencia de dos factores condicionantes de la variabilidad del elemento como ya se comentó en la anterior sección de este capítulo. La tercera y última razón está relacionada con su concentración, siendo el  $^{25}\text{Mg}$  el elemento traza más abundante en el espeleotema y con oscilaciones multianuales que pueden llegar a superar incluso las 1200 ppm (**Figura 6.11 – I**). La causa de estas fuertes oscilaciones en rangos temporales plurianuales puede estar relacionada con la cercanía de la cavidad al Mar Cantábrico, siendo los aerosoles de tipo oceánico la causa de este tipo de oscilaciones, y de que el  $^{25}\text{Mg}$  sea el elemento traza más abundante en el espeleotema.

Junto con los datos de concentración de ambos elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS con resolución interanual, también se han incluido los datos de concentración obtenidos mediante la técnica ICP-OES a baja resolución, por si pudieran resultar de alguna ayuda a la hora de detectar variabilidad de baja frecuencia



en el periodo instrumental (**Figura 6.11 – G, H**). Y los datos de la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  y el  $\delta^{18}\text{O}$  con una resolución espacial de 200  $\mu\text{m}$  para caracterizar al máximo el calentamiento global reciente de los últimos 30 años, y el periodo precedente (**Figura 6.11 – E, F**).

Para intentar caracterizar la variabilidad de todos los *proxies* analizados en el periodo instrumental con respecto a la variabilidad climática del mismo periodo, se usaron cuatro series climatológicas diferentes, dos de temperatura (**Figura 6.11 – A, B**) y dos de precipitaciones (**Figura 6.11 – C, D**). El objetivo es analizar tanto la variabilidad climática del entorno en el que se encuentra en la cueva, como la variabilidad asociada al hemisferio norte, más generalista. En las precipitaciones, una generalización a nivel hemisférico no tiene ningún sentido climático ya que la variabilidad de las precipitaciones está condicionada por factores locales que si se generalizan en estudios a nivel hemisférico resultan imposible de poder caracterizar. Por ello se ha usado la serie de anomalías de precipitación desarrollada para la zona Cantábrica por Brunet et al, (2007) desde un punto de vista más genérico (**Figura 6.11 – C**), y de forma más local se ha usado la serie de precipitaciones del observatorio de AEMET en la ciudad de Santander (**Figura 6.11 – D**). Un emplazamiento costero que además de ser el que cuenta con la serie más larga de precipitación en el entorno de la cueva (desde 1924), su climatología es parecida a la que presenta el entorno de la cueva. En lo que respecta a las temperaturas, la generalización a nivel hemisférico sí que es más factible, ya que su variabilidad está condicionada por factores a escala incluso planetaria (*Sección 1.4*). Por ello se han usado por un lado la serie de la anomalía de temperatura del hemisferio norte CRUTEM4v desarrollada por Jones et al, (2012), y por el otro y más localmente la de anomalías de temperatura en la zona Cantábrica desarrollada por Brunet et al, (2007), con tendencias similares en ambas series confirmado esa globalización existente en las tendencias de la temperatura.

En vista de lo observado en la **figura 6.11**, el primer punto que merece destacarse es la resolución por parte de prácticamente todos los *proxies* del calentamiento global acontecido en los últimos años. Comenzando por el  $^{88}\text{Sr}$  (**Figura 6.11 – J**), tanto a baja como a alta resolución, se observa como durante el calentamiento ocurrido en los últimos 30 años se ha producido un incremento de la concentración del elemento de prácticamente el 50% del valor promedio durante el resto del periodo observacional. La respuesta a estos cambios de temperatura parece que también se cumple en el resto del periodo observacional, aunque de manera mucho menos marcada que en los últimos 20 años. La hipótesis barajada respecto a este

comportamiento del  $^{88}\text{Sr}$  es que si bien en condiciones normales la temperatura ambiental de la zona no es un factor que domine directamente sobre la variabilidad de la concentración del elemento traza a medias y bajas frecuencias, cuando se supera un umbral determinado de la temperatura, se produce un incremento de la tasa de crecimiento del espeleotema. Este aumento de la tasa de crecimiento, se traduce a su vez un aumento notable de las concentraciones de este elemento que es precisamente la fenomenología que observamos respecto al calentamiento global actual. Tal es la precisión con la que se observa este fenómeno climático, que incluso en la última década se aprecia una tendencia a la estabilización de la concentración, que casa perfectamente con el estancamiento de la tendencia alcista de las temperaturas que tuvo lugar en la primera década del nuevo siglo. Fenomenología que también se puede visualizar, aunque con mucho menos detalle, en los datos proporcionados por el ICP-OES (**Figura 6.11 – I**).

Otro *proxy* que resuelve perfectamente el calentamiento global actual es la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  (**Figura 6.11 – G**). Incluso suponiendo una corrección máxima del efecto Suess por la quema de combustibles fósiles, que tiende a negativizar los valores del  $\delta^{13}\text{C}$ , la transición de los valores entre el periodo anterior al calentamiento y el posterior es de como mínimo del 3 ‰. Como ya vimos en la *Sección 1.5.2.2* de este trabajo, existen diversos factores que pueden afectar a la variabilidad de este isótopo estable del carbono. En este caso parece que el aumento de la temperatura en superficie genera un aumento notable de la productividad vegetal en la superficie de la cueva, y esta se traduce en una clara tendencia a la negatividad de los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  incluso teniendo en cuenta el posible aporte del efecto Suess. Otro de los factores que podría estar afectando a esa negatividad es el incremento de la tasa de crecimiento que parece acompañar a este incremento de las temperaturas en el espeleotema. Dada la presencia de raíces en la sala en la que se recolectó el espeleotema, y la más que rápida respuesta que parece tener la geoquímica del espeleotema a los cambios exteriores a la cueva, con especial atención al carbono y su detección del “*Bomb Peak*”, hace que bajo condiciones climáticas que fomentan la productividad vegetal en la superficie y la actividad microbiana en el subsuelo, se traduzca en la señal que observamos en este *proxy* con valores más negativos a medida que la temperatura aumenta (Genty et al., 2006; Genty et al., 2003; Genty et al., 2010; Pérez-Mejías et al., 2017). La utilización de este *proxy* como fuente de información sobre la variabilidad de la temperatura ya se ha utilizado en otros estudios llevados a cabo en las cercanías de Cueva Vallina (Martin-Chivelet et al., 2011). Sin embargo, la

interpretación que se hace en este caso está relacionada con otros factores que nada tienen que ver con la mayor o menor actividad vegetal existente en la cueva. Y es que la señal que caracteriza el calentamiento actual es inversa a la que experimentamos en Guillermina.

Si nos centramos en la variabilidad del  $^{25}\text{Mg}$ , el comportamiento resulta mucho más complejo de interpretar que en el caso de su homólogo menos abundante. Como ya se descubrió en la sección anterior de este capítulo, en donde se pudo verificar que existía una clara anticorrelación a altas frecuencia entre el  $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{25}\text{Mg}$ , parece ser que en este rango de frecuencias el factor que condiciona su variabilidad es la mayor o menor presencia de PCP durante el goteo en la estalagmita. La existencia de una variabilidad estacional de más de 2500ppm entre el verano y el invierno en la cavidad, bajo unas condiciones de goteo que en condiciones normales permanecen constantes a lo largo de este ciclo estacional del  $\text{CO}_2$  dada la ausencia de estación seca en el entorno de la cueva, hace que el  $^{25}\text{Mg}$  también muestre esa variabilidad estacional con la que se construyó la cronología de este espeleotema. La dificultad radica en la interpretación de la variabilidad plurianual que presenta el *proxy* y que es perceptible en los datos de alta resolución (**Figura 6.11 – I**).

Bajo condiciones pluviométricas en el exterior de la cueva normales y estables, parece ser que la variación de la concentración del  $\text{CO}_2$  es el parámetro que condiciona la mayor o menor presencia del PCP en el goteo de Guillermina, pero ¿Que ocurre cuando las condiciones pluviométricas existentes en el exterior se desvían de la normalidad? La respuesta parece encontrarse en esa variabilidad plurianual observada en el  $^{25}\text{Mg}$  que llega a superar incluso los 1500 ppm y las precipitaciones existentes en la zona. Si comparamos con el registro pluviométrico de Santander con su concentración se observa como los tres años en los que se han producido una precipitación anual más baja coinciden con los puntos en los que la concentración del  $^{25}\text{Mg}$  es máxima. Tendencia que incluso se aprecia a muy baja resolución (**Figura 6.11 – G**). En condiciones de aridez, la disminución de la tasa de goteo asociada probablemente genere un aumento considerable del PCP por el aumento del tiempo de residencia de la gota en la estalactita. Ese aumento del tiempo hace que el proceso de desgasificación que sufre la gota se vea incrementado, lo que se traduce en un aumento considerable de la concentración de este elemento hasta alcanzar concentraciones como las que se pueden apreciar a lo largo de todo el periodo instrumental. La fenomenología inversa también parece producirse, de tal manera que los años en los que se produjeron precipitaciones más cuantiosas, y que por tanto la

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.

---

tasa de goteo podría sufrir incrementos sustanciales, los valores de la concentración del elemento traza sufren un claro descenso.

Por último nos encontramos con la clásica variación de poca amplitud que suelen presentar los *proxies* de la variación del  $\delta^{18}\text{O}$  en los espeleotemas de la zona de estudio. Dada la complejidad en lo que respecta a los procesos que condicionan la variabilidad de este *proxy* en el área de estudio, que ya han sido debidamente desgranados en el *Capítulo 5* de este trabajo, resulta complicado establecer conclusiones sólidas con el poco periodo de tiempo con el que contamos datos de alta resolución de esta variabilidad isotópica. En este caso parece constatarse una cierta tendencia a valores menos negativos a medida que se produce el incremento de las temperaturas de los últimos 30 años, pero no es tan pronunciado como su homólogo del carbono o como el  $^{88}\text{Sr}$ . A bajas frecuencias parece que la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  no sigue un patrón que sea interpretable desde un punto de vista climático.

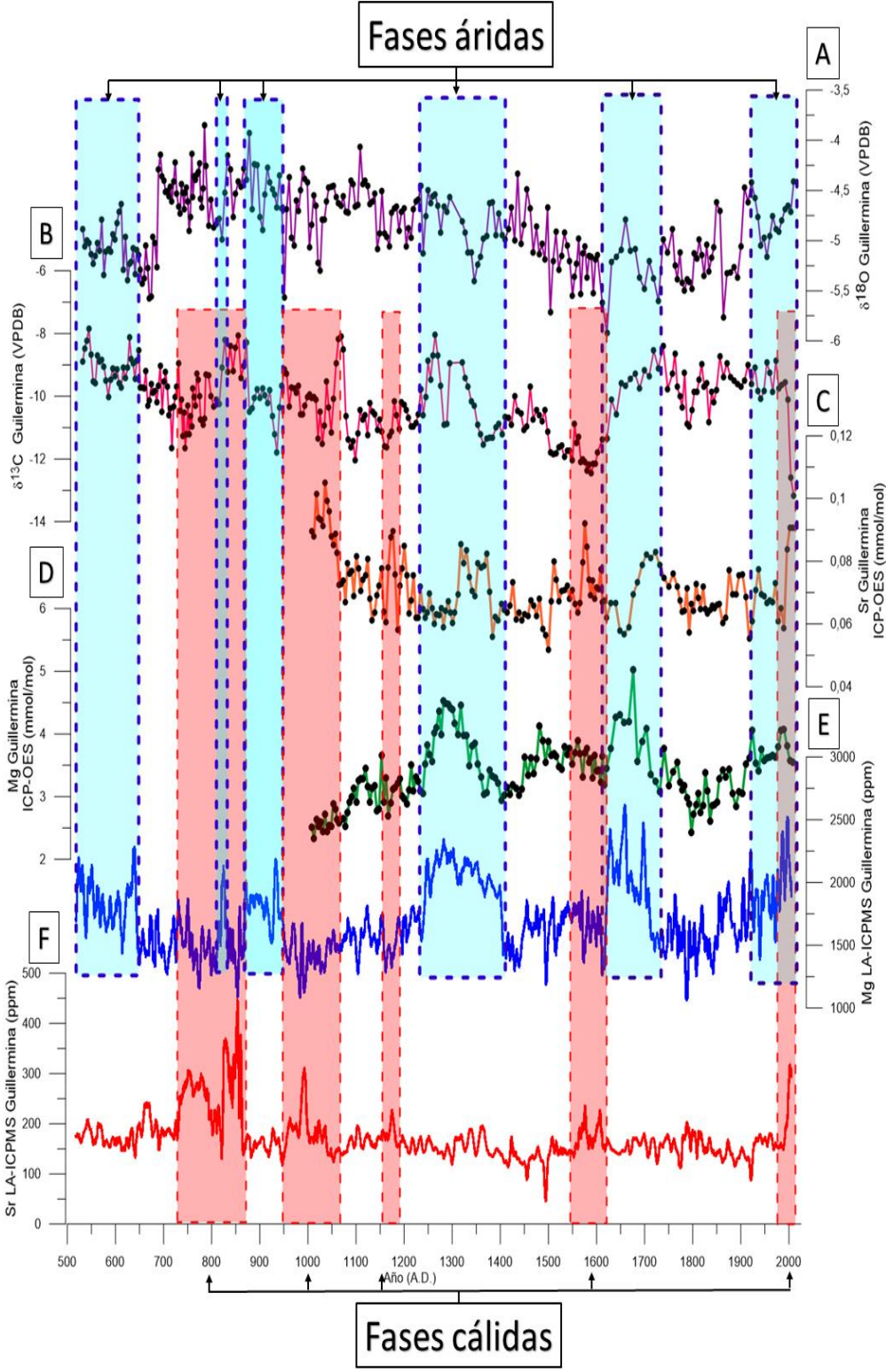
Finalmente, y antes de pasar a analizar a variabilidad de todo el registro paleoclimático del espeleotema de los últimos 1500 años, merece la pena resaltar un evento que se produce en torno a 1920, en el que se aprecia una clara disminución de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  coincidente con un máximo en la concentración del  $^{25}\text{Mg}$ , fenomenología que se ve reflejada incluso en el registro de baja resolución. Dados los factores que barajamos como condicionantes de la variabilidad de ambos elementos traza, este periodo parece ser un periodo seco o muy seco, en el que la tasa de crecimiento disminuye notablemente, perdiéndose incluso la variabilidad estacional que caracteriza al  $^{88}\text{Sr}$ . Que este fenómeno se produzca solo en momentos puntuales y no en general podría ser debido a que el periodo seco se diera en un periodo continuo lo suficientemente grande como para que en la variabilidad del  $^{88}\text{Sr}$  dejara de dominar la tasa de crecimiento por pasar a tener valores bajos o muy bajos y pasara a ser el PCP, reduciéndose así la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  y alcanzando un valor alto el  $^{25}\text{Mg}$ .

#### **6.4.5. Caracterización de la variabilidad climática de los últimos 1500 años.**

Una vez caracterizada la influencia de la variabilidad climática sobre los diferentes *proxies* contenidos en Guillermina durante el periodo instrumental, el siguiente paso es extender esta misma interpretación al resto del registro paleoclimático que cubre los últimos 1500 años, caracterizando así la variabilidad climática de la fase más reciente del Holoceno tardío (**Figura 6.12**).

Comenzando por el análisis de la serie de concentración del  $^{88}\text{Sr}$  de alta resolución obtenida con la técnica LA-ICP-MS (**Figura 6.12 – F**), se pueden identificar cinco periodos diferentes (rectángulos rojos), en los que la concentración del elemento es equiparable a la concentración obtenida durante los últimos 30 años del periodo observacional, y que por tanto supondría la existencia de condiciones cálidas o muy cálidas similares a las que tenemos en la actualidad. El primero de los periodos es el que ya hemos analizado en la sección anterior que coincide con el calentamiento global que se lleva produciendo desde los últimos 30 años. Como podemos apreciar en la **figura 6.12 – F**, el incremento de la concentración teniendo en cuenta el *proxy* completo podría considerarse como súbito, siendo de los más pronunciados del registro. Sin embargo, parecen existir precedentes similares o incluso más abruptos. El segundo de los periodos cálidos se produce en plena fase fría de la Pequeña Edad de Hielo entorno al año 1550-1600 A.D. A pesar de ser un periodo frío, las concentraciones del elemento traza sufren un incremento apreciable hasta alcanzar concentraciones que se quedan entorno a las 200 ppm en promedio, con valores puntuales superiores. La estructura de esta segunda fase cálida está formada por dos periodos cálidos separados entre ambos por un periodo normal, con incrementos de la concentración que son mucho más paulatinos que en el caso reciente analizado. A pesar de producirse en un periodo climático apreciablemente más frío que el actual, el incremento se llega incluso a visualizar en los datos de la concentración del elemento a baja resolución (**Figura 6.12 – C**), por lo que su duración tuvo que ser como mínimo superior a los 30 años que ha durado el calentamiento actual, que ha tenido reflejo también a baja resolución. El siguiente periodo cálido lo encontramos centrado en torno al año 1175 A.D. y es el periodo más corto de los cinco identificados. Además, las concentraciones que se han llegado a alcanzar son bastante inferiores a las del presente, lo que sugieren temperaturas por debajo de las actuales. Finalmente encontramos los dos periodos cálidos más importantes que se han identificado en el *proxy*, que teniendo en cuenta la cronología, se producen en otro de los periodos más cálidos de los que se tienen constancia en el Holoceno tardío: El Óptimo Medieval. El primero de los periodos tiene su comienzo entorno al 1075 A.D. con un periodo álgido entorno al 1000 A.D. Las concentraciones del  $^{88}\text{Sr}$  llegan a alcanzar en ese periodo más cálido valores muy similares a los que se tenían en el momento de la recolección del espeleotema con máximos entorno a las 300 ppm, lo que sugieren unas condiciones de temperaturas equivalentes. Si tenemos en cuenta los datos de baja resolución, que precisamente terminan en el año 1000 A.D. las concentraciones son incluso superiores a las alcanzadas recientemente con valores máximo superiores incluso a los 0.1 mmol/mol

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.



(Figura 6.12 – C). El segundo de los periodos cálidos identificado en el Óptimo Medieval, constituye el periodo cálido más largo y más intenso del que se tienen constancia en este *proxy*. Con una duración aproximada de unos 100 años según la cronología espectral, puntualmente llega a alcanzar concentraciones de  $^{88}\text{Sr}$  superiores a las 400 ppm, lo que suponen 100 ppm superiores a las concentraciones que se alcanzaron durante el calentamiento global reciente. Merece especial atención el periodo localizado en torno al 875 A.D. con una duración de 50 años aproximadamente, en donde las concentraciones, aparte de alcanzar el valor máximo de la serie, sufren un incremento súbito aun mayor al ocurrido en la actualidad, con un incremento de 248 ppm en apenas 10 años según la cronología. Aparte de la fenomenología ya citada, hay que resaltar que es este periodo concreto el momento en el que se ha identificado una tasa de crecimiento superior a lo largo de todo el espeleotema, con un valor de  $375 \mu\text{m}$  al año (Figura 6.7), lo que concordaría con la fenomenología ya descrita en la anterior sección.

El siguiente *proxy* analizado es el de la concentración del  $^{25}\text{Mg}$  tanto a alta (Figura 6.12 – E) como a baja resolución (Figura 6.12 – D), que parece ser indicador de mayor o menor aridez como consecuencia de la mayor o menor presencia de PCP en el goteo que alimentaba el crecimiento de Guillermina. En la figura 6.12 se han detallado aquellos periodos en los que la concentración del elemento traza ha sido su-

---

**Figura 6.12.** *Caracterización del régimen pluviométrico y termométrico del Principado de Asturias de los últimos 1500 años mediante el uso de las fases de concentración alta del  $^{88}\text{Sr}$  como indicador de altas temperaturas y la variabilidad de la concentración del  $^{25}\text{Mg}$  como indicador de mayor o menor aridez. Señalados con cuadrados de color rojo se encuentran las fases cálidas observadas caracterizadas por presentar concentraciones de  $^{88}\text{Sr}$  similares al calentamiento actual. Con cuadrados azules se identifican las fases más áridas según la concentración de  $^{25}\text{Mg}$ . A) Serie de la variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  con baja resolución espacial de 1 mm medida mediante la técnica GP-IRMS a lo largo de todo el espeleotema. B) Serie de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  con resolución espacial de 1 mm medida mediante la técnica GP-IRMS a lo largo de todo el espeleotema. C) Serie de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  medida mediante la técnica analítica ICP-OES a baja resolución espacial de 1mm D) Serie de la concentración del  $^{25}\text{Mg}$  medida mediante la técnica analítica ICP-OES a baja resolución espacial de 1mm E) Serie de la concentración de  $^{25}\text{Mg}$  de todo el espeleotema medido mediante la técnica analítica LA-ICP-MS de alta resolución. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 51 puntos para poder obtener una resolución espacial equivalente a la plurianual. F) Serie de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$  de todo el espeleotema medido mediante la técnica analítica LA-ICP-MS de alta resolución. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 51 puntos para poder obtener una resolución espacial equivalente a la plurianual.*

-terior al valor promedio del periodo instrumental completo, y por tanto con características áridas o muy áridas en función de la concentración de  $^{25}\text{Mg}$  alcanzada. Un total de seis periodos diferentes han sido identificados con concentraciones superiores a las 2000 ppm en todos ellos (rectángulos azules). El más importante de todos ellos es el ocurrido según la cronología en el periodo comprendido entre el año 1650 A.D. y el 1750 A.D., con concentraciones que llegaron a superar puntualmente las 2500 ppm. Este periodo es el más árido tanto a alta como a baja resolución, pero no es el más extenso en el tiempo. Esa calificación la ostenta el periodo comprendido entre el 1250 A.D. y el 1400 A.D. con concentraciones promedio superiores a las 2000 ppm durante todo el periodo (**Figura 6.12 – E**). El resto de los periodos identificados, incluido el más reciente del periodo instrumental, no llegan ni en extensión en el tiempo ni en concentración, a valores tan destacados como los dos anteriormente citados, pero en cambio sí que parece observarse un cierto patrón de comportamiento de ocurrencia de fases áridas o muy áridas cada 300 años aproximadamente, a lo largo de todo el registro paleoclimático. Al tratarse de una periodicidad de tan baja frecuencia, no pudo ser identificada anteriormente en el análisis espectral wavelet elaborado para cada elemento traza analizado en este espeleotema (*Sección 6.4.3*). Respecto a la identificación de periodos húmedos mediante este *proxy*, considerándolos como aquellos en los que la concentración de  $^{25}\text{Mg}$  es baja o muy baja, no se ha llevado a cabo como consecuencia de la variabilidad anticorrelacionada existente entre este elemento y el  $^{88}\text{Sr}$  ya identificada en anteriores secciones de este capítulo. Dado este comportamiento, y teniendo en cuenta los datos con los que contamos en este trabajo, resulta difícil establecer si las concentraciones mínimas del  $^{25}\text{Mg}$  se debe a la existencia de un periodo húmedo o muy húmedo, o por el contrario se debe a la presencia de un periodo cálido que hace que tanto la tasa de crecimiento como los diferentes coeficientes de partición de los elementos dómicos sobre el PCP y por tanto disminuya la concentración de este elemento traza. Solo existen dos periodos en los que la concentración del  $^{25}\text{Mg}$  es baja o muy baja y no coincide con un momento en el que el  $^{88}\text{Sr}$  alcanza valores altos. El primero de ellos se encuentra entorno a los años 1800 A.D. – 1850 A.D. y el segundo entorno al año 1450 A.D. Curiosamente, en el caso del primero de los eventos, coincidiría con una fase húmeda o muy húmeda identificada en el registro paleoclimático de Sarla, posterior al periodo más seco descubierto en ese registro, que también parece coincidir con uno de los periodos más áridos vistos en este *proxy* de la concentración de  $^{25}\text{Mg}$  (**Figura 4.12**, *Sección 4.4.4*). Este resultado confirmaría la interpretación que se está haciendo de este *proxy*, reproduciéndose la

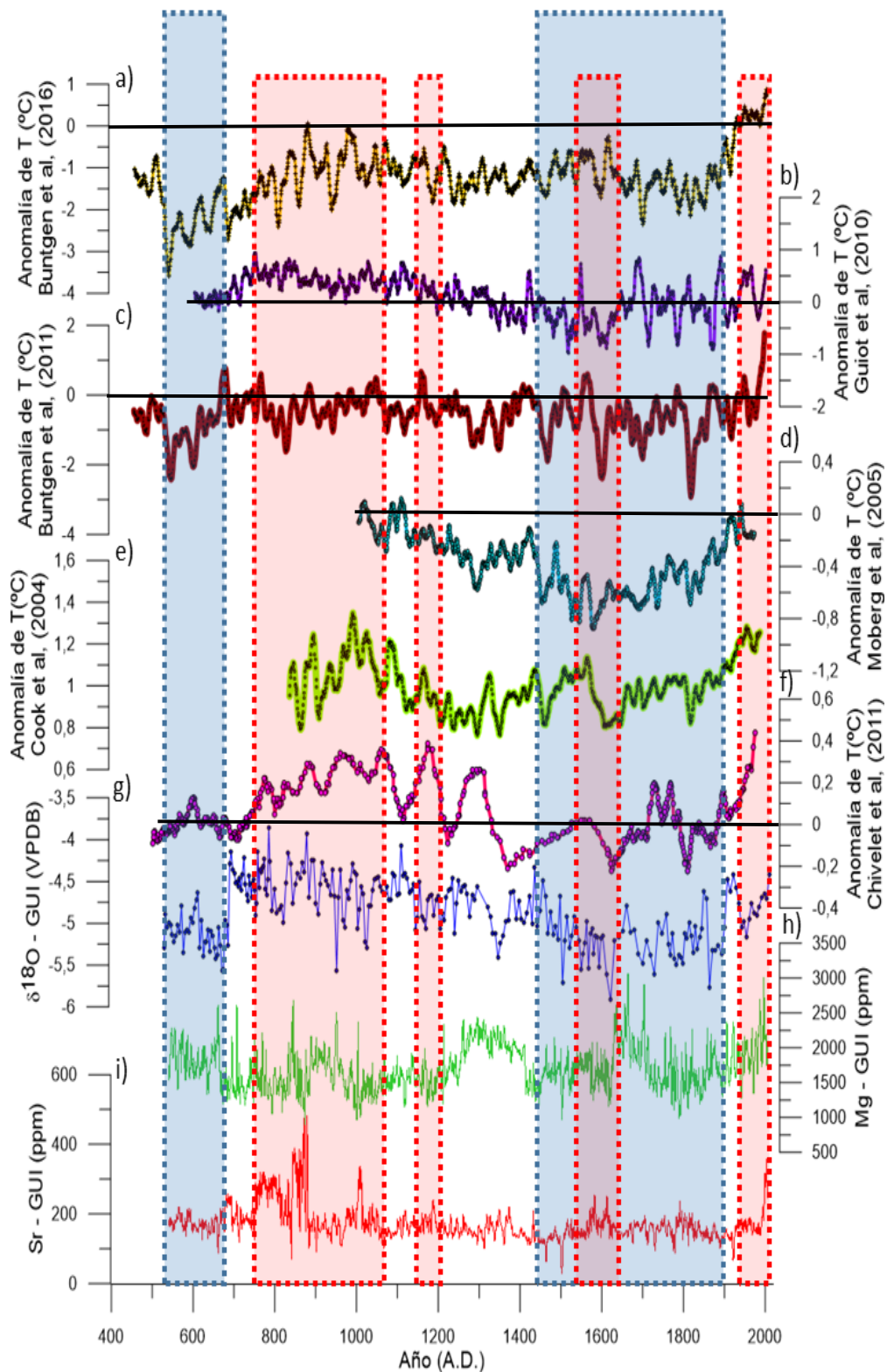


misma variabilidad climática en diferentes *proxies* pertenecientes a espeleotemas de diferentes cuevas localizadas en la misma zona de estudio.

Complementando a ambos *proxies* tenemos los datos a baja resolución de los isótopos estables del carbono (**Figura 6.12 – B**), y el oxígeno (**Figura 6.12 – A**). La variabilidad obtenida en el  $\delta^{18}\text{O}$ , a pesar de contar con poca amplitud, describe un comportamiento muy particular susceptible de ser analizado como variabilidad de temperatura. Y es que hay dos factores determinantes que sugieren a la temperatura como factor dominante a baja resolución. La primera es que existen dos periodos concretos dentro del *proxy* en los que el valor isotópico es más negativo coinciden con los periodos en los que más temperatura en el Hemisferio Norte ha sido más baja de los últimos 2000 años: La Pequeña Edad de Hielo, con un valor mínimo precisamente entorno a los años 1650 A.D.; y La Época Oscura entorno al año 500 A.D. (**Figura 1.8, Sección 1.4.3**). Destaca además la transición abrupta reflejada en la Época Oscura hacia valores más negativos similares incluso a los mínimos alcanzados en la fase más fría de la Pequeña Edad de Hielo. Dada la baja resolución existente, es imposible determinar si esta señal de temperatura es de tipo atmosférico u oceánico. Teniendo en cuenta el *proxy* completo junto con la respuesta analizada a alta resolución en el periodo instrumental en el calentamiento global actual, la hipótesis que barajamos como más probable es que la señal sea de tipo oceánico, con una respuesta similar a la que se ha podido analizar en el registro paleoclimático de Sarla, y que concordaría con la fenomenología analizada en el *Capítulo 5* de esta tesis doctoral. No obstante, para confirmar esta hipótesis sería muy recomendable aumentar la resolución analítica en el espeleotema. Por lo que respecta al  $\delta^{13}\text{C}$ , la variabilidad del *proxy* completo parece confirmar la hipótesis barajada de que la mayor o menor actividad vegetal de la superficie junto con la mayor o menor tasa de crecimiento son los principales factores que intervienen en ella. Aunque al igual que ocurre con los periodos húmedos y el  $^{25}\text{Mg}$ , dada la influencia de estos factores resulta difícil poder extraer información relacionada con la variabilidad climática de este *proxy*, y separarla de los factores geoquímicos, sobre todo teniendo en cuenta la baja resolución de este *proxy* en Guillermina.

Una vez analizada la variabilidad de todos los *proxies* de Guillermina, el siguiente paso es comparar dicha variabilidad con otros registros paleoclimáticos bien de la misma zona de estudio si existen, bien del Continente Europeo, o bien del Hemisferio Norte. Dada la información paleoclimática que parecen aportar el registro paleoclimático contenido en Guillermina, esta comparativa se realizó tanto desde el

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.



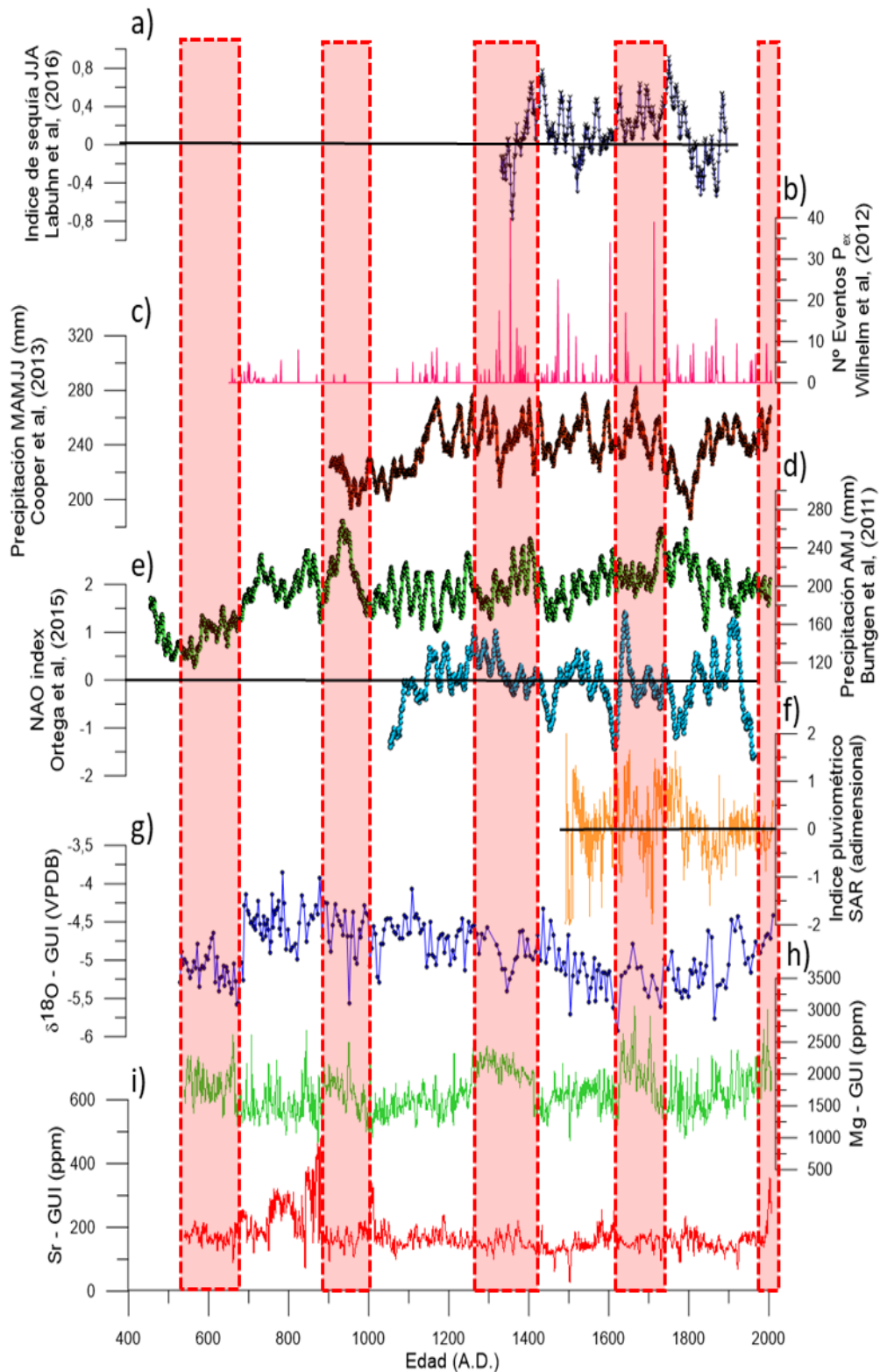
punto de vista de la variabilidad de las temperaturas (**Figura 6.13**), como desde el punto de vista de la de las precipitaciones (**Figura 6.14**).

Usando por un lado la concentración alta o muy alta del  $^{88}\text{Sr}$  como detector de periodos cálidos, y los periodos de tiempo con los valores promediados más negativos del  $\delta^{18}\text{O}$  como detector de fases frías, se han podido identificar 4 periodos cálidos, dos de los cuales podrían considerarse prácticamente como un único periodo, y dos periodos fríos (**Figura 6.13**). Analizando la serie del  $\delta^{18}\text{O}$  con el resto de las reconstrucciones incluidas en la **figura 6.13** se puede apreciar claramente como en este espeleotema en concreto y a baja frecuencia, el  $\delta^{18}\text{O}$  está condicionado por la temperatura, de tal manera que es fácil observar la Pequeña Edad de Hielo (PEH) y la Época Oscura (EO) como los momentos en los que el valor de la relación isotópica era más negativo, y por el contrario el periodo cálido reciente y el Óptimo Medieval, como los periodos en los que los valores eran más positivos. Resulta muy destacable la transición tan abrupta existente entre el final de la Época Oscura y el comienzo del Óptimo Medieval entorno al año 700 A.D. que vendría a confirmar las diferentes hipótesis planteadas hasta el momento que sugerían esta transición como uno de los cambios climáticos más abruptos de todo el Holoceno (Büntgen et al., 2016).

---

**Figura 6.13.** *Caracterización de la variabilidad de la temperatura durante los últimos 1500 años mediante la utilización de diferentes reconstrucciones de zonas de Europa y del Hemisferio Norte junto con los diferentes proxies analizados en el espeleotema Guillermina. A) Reconstrucción de la anomalía de temperatura de la zona de Altai durante los últimos 1500 años (Büntgen et al., 2016). B) Reconstrucción de la anomalía de temperatura de Europa de los últimos 1500 años mediante la utilización de diferentes proxies distribuidos a lo largo de toda su extensión (Guiot et al., 2010). C) Reconstrucción de la anomalía de temperatura de los Alpes durante los últimos 1500 años mediante la utilización de anillos de árboles (Büntgen, Trouet, et al., 2011). D) Reconstrucción de la anomalía de temperatura del Hemisferio Norte mediante la utilización de varios proxies de diversa naturaleza (Moberg et al., 2005). E) Reconstrucción de la anomalía de temperatura en latitudes extratropicales del Hemisferio Norte de los últimos 1000 años (Cook et al., 2004). F) Reconstrucción de la anomalía de la temperatura del norte de la Península Ibérica de los últimos 1500 años mediante el uso del proxy de  $\delta^{13}\text{C}$  de varios espeleotemas (Chivelet et al., 2011). G) Proxy completo de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  registrado por el espeleotema Guillermina durante los últimos 1500 años. H) Serie de alta resolución de la concentración de  $^{25}\text{Mg}$  a lo largo de todo el espeleotema Guillermina. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 51 puntos para poder obtener una resolución temporal plurianual. I) Serie de alta resolución de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$  a lo largo de todo el espeleotema Guillermina. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 51 puntos para poder obtener una resolución temporal plurianual.*

Datando una estalagmita de la Península Ibérica que cubre los últimos 1500 años usando la variabilidad estacional de los elementos traza.



Hay que tener en cuenta que la resolución de este *proxy* es de 1mm, por lo que uno de probablemente esta transición tan abrupta se deba en parte a dicha resolución analítica. No obstante, si comparamos esa transición en las reconstrucciones de la zona de los Alpes y de Altai (**Figura 6.13 – C, A**), a pesar de que dichas reconstrucciones se han elaborado con registro de anillos de árboles y que por tanto cuentan con mucha más resolución temporal, dicha transición también se produce de manera bastante brusca. En lo que respecta a la PEH, la correspondencia entre la reconstrucción de la anomalía de temperatura del Hemisferio norte de (Moberg et al., 2005) es manifiesta (**Figura 6.13 – D**), reduciéndose esa variabilidad común cuando se compara con otras series más locales desde un punto de vista espacial. A pesar de la baja resolución del *proxy* de Guillermina, se observan transiciones importantes en los valores tanto en la Pequeña Edad de Hielo, como en el Óptimo Medieval, lo que sugiere la existencia de variabilidad de alta frecuencia, similar a la que se contempló en el periodo observacional (**Figura 6.11 – E**), y que probablemente presentaría una variabilidad similar a la que se observan en reconstrucciones más resueltas temporalmente (**Figura 6.13 – A, B y C**).

Respecto a las fases más cálidas de los últimos 1500 años observadas en el *proxy*

---

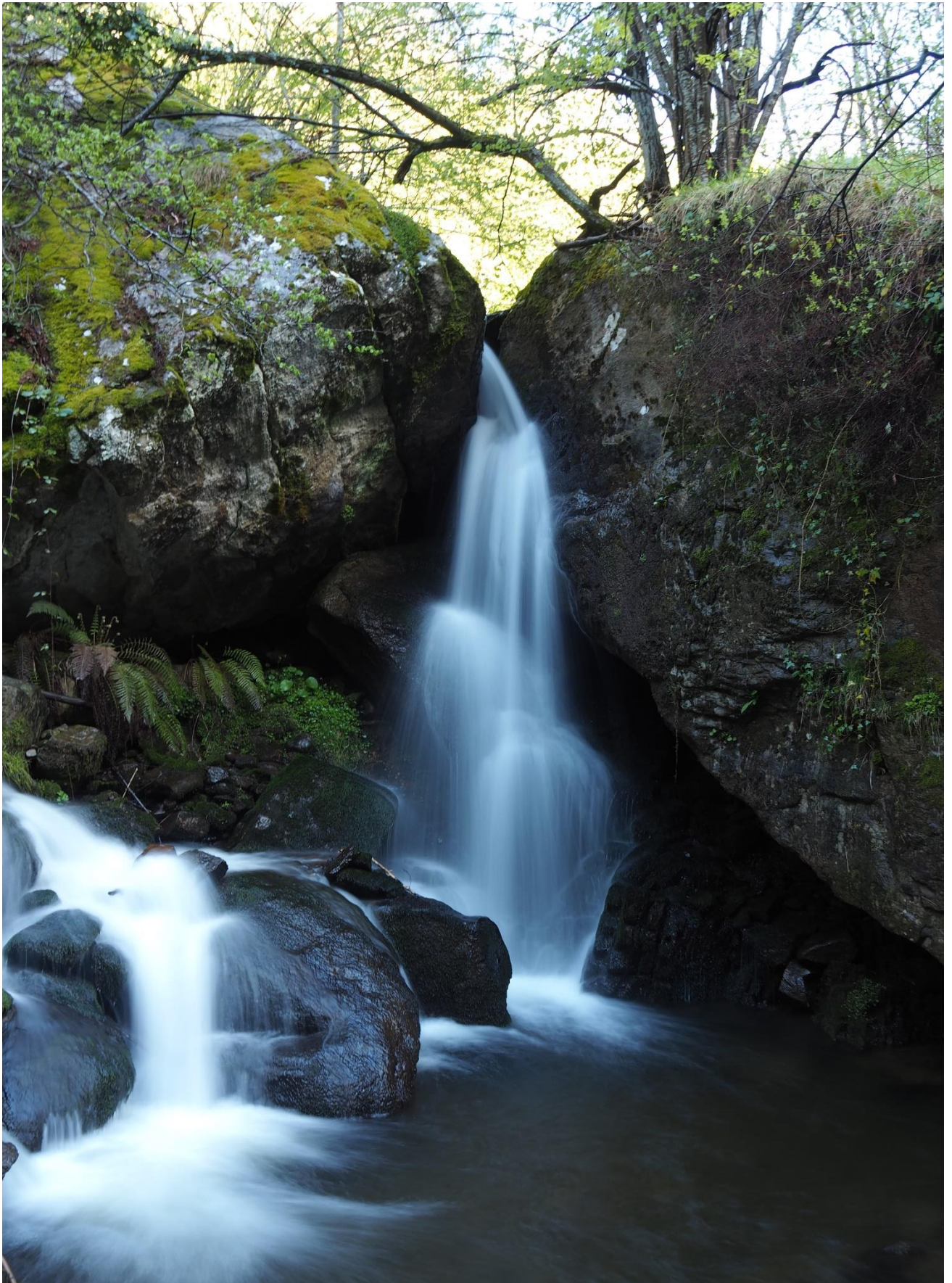
**Figura 6.14.** *Caracterización de la variabilidad de las precipitaciones durante los últimos 1500 años mediante la utilización de diferentes reconstrucciones de zonas de Europa junto con los diferentes proxies analizados en el espeleotema Guillermina. A) Reconstrucción del índice de sequía para los meses del verano en la zona más septentrional de Francia (Labuhn et al., 2016). B) Reconstrucción del número de eventos extremos de precipitación acontecidos en la zona de los Alpes Franceses durante los últimos 1400 años (Wilhelm et al., 2012). C) Reconstrucción de la cantidad de precipitación acumulada durante la primavera y el verano en la zona de Anglia oriental durante los últimos 1100 años (Cooper et al., 2013). D) Reconstrucción de la precipitación acumulada en los meses de Abril, Mayo y Junio en la zona de los Alpes durante los últimos 1500 años (Büntgen et al., 2011). E) Reconstrucción de la variabilidad del índice de la NAO (del inglés: North Atlantic Oscillation) durante los últimos 100 años (Ortega et al., 2015). F) Índice del régimen pluviométrico del Principado de Asturias normalizado, construido a partir de la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  contenido en el espeleotema Sarla. A valores más positivos mayor nivel de aridez (Capítulo 4). G) Proxy completo de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  registrado por el espeleotema Guillermina durante los últimos 1500 años. H) Serie de alta resolución de la concentración de  $^{25}\text{Mg}$  a lo largo de todo el espeleotema Guillermina. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 51 puntos para poder obtener una resolución temporal plurianual. I) Serie de alta resolución de la concentración de  $^{88}\text{Sr}$  a lo largo de todo el espeleotema Guillermina. Los datos mostrados constituyen el valor promediado a 51 puntos para poder obtener una resolución temporal plurianual.*

del  $^{88}\text{Sr}$ , se puede apreciar como aquellas fases más cálidas coinciden con periodos en los que la reconstrucción de temperatura más cercana a la zona de estudio del mismo periodo (Chivelet et al., 2011) alcanza también valores máximos (**Figura 6.13 – F**). En este caso, la resolución temporal máxima la tenemos en nuestro *proxy*, junto a lo que hay que añadir que la cronología elaborada en este estudio reduce al máximo la incertidumbre del modelo de edad, por lo que el cierto desfase que existe a escala temporal en el segundo periodo cálido identificado en la serie podría deberse a estas causas. Comparando con registro paleoclimáticos con mayor resolución (**Figura 6.13 – A, B, C y E**) se puede apreciar como sobretodo en el periodo Óptimo Medieval los valores máximos coinciden teniendo en cuenta las incertidumbres cronológicas de las series, con mayor coincidencia curiosamente con la reconstrucción perteneciente a Altai que con la de los Alpes. Un aspecto reseñable es que a diferencia de lo que ocurre en Guillermina, en donde parece que existió un periodo de tiempo más cálido que el actual entorno al año 900 A.D., en el resto de las reconstrucciones analizadas en este estudio no parece que se haya superado en ningún momento la temperatura actual (**Figura 6.13 – A, B, D, E y F**), aunque sí que se encuentran muy cerca de los registros pertenecientes al calentamiento global actual. Es cierto que el periodo registrado en Guillermina sería de apenas unos 20-40 años, por lo que, dada esta altísima resolución temporal en comparación con el resto de reconstrucciones, no es descartable que también se registrara en otros puntos del Hemisferio Norte, pero que no fueran registrados por los *proxies* analizados en cada caso.

Una vez analizados los *proxies* asociados a la variabilidad de la temperatura, acabamos este capítulo de la tesis comparando los registros del régimen pluviométrico de zonas del continente europeo con el *proxy* de la concentración del  $^{25}\text{Mg}$  que parece ser máxima en periodos secos (**Figura 6.14**). Dada la conexión existente entre factores locales y el régimen pluviométrico, que en la mayor parte de las ocasiones condicionan en gran medida la variabilidad observada de los registros, resulta complicado establecer comparativas de este tipo entre *proxies* pertenecientes a registros paleoclimáticos de diferente naturaleza (espeleotemas, anillos de árboles, sedimentos lacustres...). Como ya vimos en la *Sección 2.2.2* de esta tesis doctoral, incluso en la misma zona de estudio de este trabajo, existen diferencias más que notables tanto en el régimen de precipitaciones como en la climatología asociada a las mismas, con un gradiente importante entre las zonas de montaña y las zonas costeras. Quizás por ello existe alguna diferencia apreciable entre la información aportada por Guillermina y la reconstrucción del régimen pluviométrico elaborada en el *Capítulo 4* a partir del

espeleotema Sarla en lo que a la primera de las fases secas se refieren (**Figura 6.14 – F, H**). En ambos casos parece coincidir una fase seca, sin embargo, lo que en el *proxy* de Guillermina es una fase conjunta, en el caso de la reconstrucción de Sarla, es una fase seca intercalada con una fase húmeda o muy húmeda. Dada la localización de Cueva Fría, mucho más al interior y en plena Cordillera Cantábrica, dichas diferencias podrían venir de la mano de precipitaciones de origen convectivo durante el periodo estival. En general las precipitaciones convectivas que tienen lugar durante el verano en la Cordillera Cantábrica, no suelen llegar activas a la línea de costa, de ahí que la diferencia pluviométrica entre ambas zonas de estudio se dé principalmente en verano (*Sección 2.2*), y que por ello pueden existir ciertas diferencias entre ambos registros. A pesar de ello, en el Capítulo 4 y en este ha quedado patente la existencia de un periodo seco o muy seco en la Península Ibérica entorno al año 1700 A.D.

Respecto al resto de las reconstrucciones analizadas en la **figura 14**, como se puede apreciar se tratan de reconstrucciones que no reflejan el régimen pluviométrico anual, sino más bien de unos determinados meses del año, probablemente a que su obtención se fundamenta en registros de anillos de árboles o de sedimentos lacustres. Destacar que tanto la segunda como la tercera fase seca identificadas en Guillermina coinciden dentro de las incertidumbres asociadas en cada caso, con periodos en los que el índice de aridez en el S de Francia era alto (**Figura 6.14 – A**), una zona cuya climatología es muy similar a la existente en la Costa del Cantábrico. El resto de periodos áridos no parecen tener reflejo en las otras reconstrucciones analizadas, salvo el más antiguo que coincide con la Época Oscura, y que parece tener repercusión a nivel más general tanto en los registros europeos, como en la zona Cantábrica, si bien es cierto que es un periodo árido menos intenso que sus homólogos más jóvenes. Finalmente merece la pena resaltar también que las dos principales fases áridas identificadas en el *proxy* del  $^{25}\text{Mg}$ , coinciden con fases en las que la climatología del índice NAO (del inglés: *North Atlantic Oscillation*) adquiriría valores positivos o muy positivos según la reconstrucción de Cook et al, (2015) (**Figura 6.14 – E**).



*Cascada del río Orlé, Caso (Asturias).*



*“A menudo encontramos nuestro destino, por los caminos que tomamos para evitarlo”.*

Jean de la Fontaine.

# Capítulo

# 7

Epílogo





Tras exponer el conjunto de todos los resultados que se han obtenido en el desarrollo de esta tesis doctoral a lo largo de los últimos cuatro años, con las respectivas interpretaciones y discusiones de los mismos, finalizamos el presente estudio detallando las conclusiones a las que se han ido llegando distribuidas en tres grandes bloques correspondientes a los tres capítulos de resultados en los que se ha estructurado este trabajo (*Capítulos 4, 5 y 6*). En cada uno de estos tres grupos se van a incluir los principales hallazgos obtenidos, los resultados más innovadores y las repercusiones más importantes asociadas a ellos. Estas conclusiones serán incluidas en el idioma en el que se escribe esta tesis doctoral, así como en inglés para poder optar a una titulación de PhD con Mención Internacional. Finalmente se detallarán brevemente aquellos factores que sería susceptibles de ser desarrollados en un futuro en base a las conclusiones a las que se han llegado en esta tesis doctoral, y que podrían abrir nuevas líneas de investigación relacionadas con la materia tratada en este trabajo.

## 7.1. Conclusiones.

El primer bloque de conclusiones está relacionado con el *Capítulo 4* en el que se realiza una reconstrucción del régimen pluviométrico existente en el entorno de Cueva Fría mediante el análisis de diversos *proxies* contenidos en la estalagmita Sarla:

- ✓ La presencia de laminación de naturaleza detrítica en la parte más antigua del espeleotema implica un aumento de la concentración de este tipo de elementos ( $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  y  $^{208}\text{Pb}$ ), hasta unos niveles que impiden la obtención de dataciones precisas mediante el método U/Th. Por lo que un método analítico para detectar regiones en el espeleotema en las que reducir la incertidumbre de las dataciones por el método U/Th sería obtener la muestra en aquellos puntos en las que las concentraciones de estos elementos son mínimas.
- ✓ Dada la insolubilidad que caracteriza a los elementos detríticos contenidos en el crecimiento del  $\text{CaCO}_3$  que caracteriza la formación del espeleotema Sarla, para el análisis de su variabilidad es recomendable el uso de técnicas analíticas basadas en la ablación del material y no en la disolución, siendo la técnica de LA-ICP-MS la que más resolución espacial puede aportar.

- ✓ Para el análisis de elementos traza que no tengan que ver con la variabilidad de la concentración de elementos detríticos ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138}\text{Ba}$  y  $^{238}\text{U}$ ) la mejor técnica analítica debe estar fundamentada en la disolución (ICP-OES, ICP-MS-QQQ entre otras). De esta manera se puede realizar un filtrado de la señal detrítica al no ser disuelto en el tratamiento químico de las muestras, y clarificar así la caracterización de la variabilidad del resto de elementos.
- ✓ El análisis por componentes principales es una herramienta matemática fundamental a la hora de caracterizar la fenomenología físico-química que condiciona la evolución de la concentración de los elementos traza en una estalagmita. En el caso de Sarla, nos ha permitido identificar al  $^{88}\text{Sr}$  como marcador de la presencia de precipitación previa de calcita, al  $^{89}\text{Y}$  como marcador de la presencia de coloides y al  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{29}\text{Si}$  como principales marcadores de la presencia de detríticos.
- ✓ El  $^{89}\text{Y}$  es el único elemento que presenta cierta periodicidad multianual variable a lo largo del espeleotema, cuyos incrementos de concentración suelen preceder en la mayor parte de los casos a incrementos en la concentración de los elementos detríticos. La interpretación que se ha realizado de esta fenomenología está relacionada con las precipitaciones. Tras una fase más árida de lo normal, con la llegada de la normalización del régimen de precipitaciones se incrementa la concentración de los coloides en el goteo del espeleotema, y a medida que se mantiene o se incrementa las características húmedas del periodo analizado, su concentración va disminuyendo en detrimento de los detríticos que van sufriendo un aumento paulatino.
- ✓ Se ha identificado la presencia de variabilidad multidecadal con un periodo oscilante en el intervalo entre los 60 y los 90 años en la variabilidad de la concentración de elementos traza detríticos, que podría estar relacionada con la AMO (del inglés: *Atlantic Multidecadal Oscillation*), lo que indicaría la influencia de esta variabilidad multidecadal de origen oceánico en la variabilidad de las precipitaciones en el norte de la Península Ibérica.
- ✓ Tras la comparativa con la variabilidad climatológica existente en el periodo instrumental, se ha podido comprobar como la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  constituye un indicador del régimen pluviométrico del entorno de la cueva,

con un aumento de la concentración en periodos áridos y disminución en periodos húmedos. El  $\delta^{13}\text{C}$  parece ser un indicador de mayor o menor productividad vegetal y el  $\delta^{18}\text{O}$  parece aportar información sobre la variabilidad de temperatura en superficie del océano en el entorno latitudinal en el que se encuentra la Península Ibérica. Asimismo, tanto el  $^{27}\text{Al}$  como sobre todo el  $^{29}\text{Si}$  suponen un marcador de periodos y eventos extremos de precipitación cuando su concentración se sitúa por encima del valor  $2\sigma$  analizado en el periodo observacional, y dicho incremento se produce simultáneamente.

- ✓ En base a la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  se ha construido un índice de aridez que ha permitido identificar 9 periodos muy húmedos y 7 periodos muy áridos. El evento climático más extremo y duradero en el periodo de estudio es un periodo muy árido ocurrido en el intervalo de tiempo entre el año 1700 A.D. y el 1800 A.D. que parece haberse manifestado además en la totalidad de la Península Ibérica. No se observa tendencia alguna a la extremalización del régimen de precipitaciones en el entorno de estudio durante el periodo instrumental.
- ✓ En base a la variabilidad conjunta del  $^{27}\text{Al}$  y el  $^{29}\text{Si}$  se ha construido una reconstrucción de eventos extremos de precipitación en los últimos 500 años, donde se ha podido constatar como el periodo de mayor ocurrencia se produce en el intervalo de 50 años ocurrido entre 1525 A.D. y 1575 A.D., el de menor ocurrencia durante el periodo muy árido ocurrido entre el año 1700 A.D. y el año 1800 A.D., y sin observarse ningún incremento significativo de este tipo de eventos durante el periodo instrumental.

El segundo bloque de conclusiones está relacionado con el *Capítulo 5* en el que se ha realizado una monitorización exhaustiva de 104 eventos de precipitación acontecidos durante los años 2015 y 2016 para intentar caracterizar la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y del  $\delta\text{D}$  en base a parámetros meteorológicos y oceanográficos, y de esta manera facilitar la interpretación de la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  observado en los *proxies* de los espeleotemas analizados en esta tesis doctoral:

- Tras un año sin perder la cadena de frío en las muestras de lluvia y con un aislamiento debidamente testado de los viales, se ha podido verificar como la

tendencia hacia la positivización de la relación del  $\delta^{18}\text{O}$  es de un 0.26 ‰, factor que debe ser corregido si se trabaja con muestras que han sido almacenadas durante largos periodos de tiempo, a pesar de no perder en ningún momento la cadena de frío que minimiza los efectos de evaporación.

- No existe una correlación significativa lo suficientemente alta entre el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  de las muestras de precipitación recogidas y el valor promedio de la temperatura y de la cantidad de precipitación para cada uno de los 104 casos analizados con valores de 0.34 y -0.38 respectivamente ( $p < 0.01$ ). La aplicación de un análisis multivariante nos muestra que la conjunción de la temperatura y la precipitación solo es capaz de explicar de manera significativa un 20% de la variabilidad observada, porcentaje que se ve incrementado en el periodo estival, y solo a nivel de eventos, no a escala mensual.
- La línea meteórica local del agua en la zona de estudio viene definida por la ecuación  $\delta\text{D} = 8.36 \cdot \delta^{18}\text{O} + 13.67$  ( $r^2 = 0.93$ ), lo que sugiere la poca presencia de eventos de evaporación significativos. En invierno y en verano, las ecuaciones se parecen mucho más a la ecuación que define la línea meteórica global, mientras que en primavera y en otoño las diferencias se acrecientan, lo que sugiere la presencia de factores meteorológicos que inestabilizan esa relación durante las fases del año más variables.
- Analizando la procedencia de las masas de aire que dan lugar a las precipitaciones se ha podido concluir que la mayor parte de las masas de aire fueron de procedencia atlántica, distinguiéndose entre masas de aire de procedencia subtropical y masas de aire de procedencia extratropical a lo largo de todo el año, sin apenas presencia de masas de aire de origen mediterráneo (6-8%).
- No existe ningún tipo de patrón identificable que relacione la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  con la procedencia de la masa de aire en ninguno de los rangos temporales (24h y 120h) ni en ninguno de los niveles atmosféricos analizados (850 hPa, 700 hPa y 500 hPa). Tampoco se ha visto relación alguna entre este mismo parámetro y la cantidad de precipitación presente en los eventos muestreados.

- Aplicando la clasificación de patrones sinópticos diseñada para este estudio para cada evento de precipitación analizado se ha podido concluir que los patrones: anticiclónico en cuña (AR) y ciclónico aislado con presencia de una DANA (AD<sub>cl</sub>), son los patrones caracterizados con un valor del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  menos negativo y son aquellos que se dan con menor frecuencia. Mientras que los patrones: omega y ciclónico planetario (SAA y AD), son los más comunes y los que presentan unos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  más negativos. En el caso del patrón ciclónico aislado (CL) la variabilidad es mucho mayor dependiendo de si existe o no la presencia de fenómenos convectivos en el evento.
- No existe relación alguna entre la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  observada en los eventos muestreados y los valores de la NAO (del inglés: *North Atlantic Oscillation*).
- La zona de recarga de humedad de las masas de aire que dan lugar a las precipitaciones en la zona de estudio se produce fundamentalmente en la franja latitudinal existente entre las Islas Británicas y Canarias, con un claro incremento de la densidad de puntos a medida que nos acercamos a la Península Ibérica.
- Dentro de la zona que rodea a la Península Ibérica se han identificado tres patrones de recarga de humedad distribuidos en tres zonas diferentes y que se caracterizan por una señal isotópica particular: La zona de la Cordillera Cantábrica con un valor promedio del  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-2.1\text{‰}$ , La zona costera Cantábrica con un valor promedio del  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-5.8\text{‰}$  y la zona costera Atlántica un valor promedio del  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-5.4\text{‰}$ . Ordenadas en orden creciente de ocurrencia.
- Las masas de aire de más del 95% de los eventos de precipitación monitorizados en este estudio han sufrido procesos de recarga de humedad en el entorno de la Península Ibérica, por lo que de existir influencia de la temperatura superficial del océano en la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$ , la zona que condicionará esa variabilidad será las diversas zonas costeras del NW de la Península Ibérica.

- El tipo de nubes generadoras de una señal isotópica menos negativa en el valor del  $\delta^{18}\text{O}$  son los stratus (-2.4 ‰), seguidos por los stratocumulus (-5.15 ‰), los cumulonimbus (-6.15 ‰) y los nimbostratus (- 6.88 ‰). Ordenadas en orden creciente de ocurrencia.
- El tamaño de las gotas parece ser un factor condicionante de la mayor o menor presencia de fenómenos de evaporación en las lluvias, y por tanto de la señal isotópica de las mismas. Esta fenomenología explicaría por qué la señal isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  es menos negativa en las nubes bajas cuyo tamaño de gota es muy inferior, y su señal va volviéndose más negativa a medida que el tamaño de la gota va aumentando.
- A precipitaciones con un tamaño de gota similar en promedio, a medida que la altitud de la base de las nubes es mayor, aumenta la evaporación que sufren las gotas de lluvia y esto genera una tendencia a alcanzar valores menos negativos en la relación isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$ .

El tercer y último bloque de conclusiones está relacionado con el *Capítulo 6* en el que se ha desarrollado una nueva metodología de cálculo de la cronología de cualquier *proxy* que cuente con variabilidad estacional mediante el uso de una técnica matemática de análisis espectral (transformada wavelet continua) que reduce al máximo la incertidumbre y corrige posibles errores asociados a las dataciones por el método U/Th y  $^{14}\text{C}$ , y se ha aplicado a Guillermina, una estalagmita que contiene diversos *proxies* que describen los últimos 1500 años en la zona de estudio:

- El nuevo método cronológico desarrollado en esta tesis doctoral permite reducir al máximo la incertidumbre de las cronologías de cualquier *proxy* que cuente con variabilidad estacional, mediante la caracterización espacial en el plano espectral de dicha variabilidad. Esta caracterización permite determinar la evolución anual de cualquier registro paleoclimático con estas características obteniendo una cronología con resolución anual.
- La detección del “*Bomb Peak*” en cualquier espeleotema permite reducir al máximo la incertidumbre cronológica en el periodo instrumental sirviendo de punto de enlace para el ajuste de la cronología desarrollada por el método



espectral wavelet. De esta manera se facilita exponencialmente la identificación de posibles factores climatológicos en la variabilidad de los *proxies* analizados.

- En la estalagmita Guillerima se han detectado 17 sectores diferentes en los que la variabilidad estacional y por tanto la tasa de crecimiento anual del espeleotema ha sufrido cambios, mediante la utilización de la variabilidad estacional existente en la concentración del  $^{88}\text{Sr}$  en el espeleotema.
- Existe una correlación significativa muy alta (0.85) entre el  $^{88}\text{Sr}$  y el  $^{138}\text{Ba}$  y sus valores de concentración máximos se alcanzan en periodos cálidos en las que se produce un notable incremento de la tasa de crecimiento del espeleotema, por lo que parece que tanto la presencia de PCP como la tasa de crecimiento son los dos factores que condicionan su variabilidad de manera conjunta. Ambos elementos constituyen uno de los pocos *proxies* que han sido capaces de caracterizar el calentamiento global existente en la actualidad, y que a la vez han registrado el periodo del Óptimo Medieval acontecido entre el año 800 A.D y el 1200 A.D.
- El  $^{89}\text{Y}$  y el  $^{31}\text{P}$  están antagónicamente relacionados con los anteriores elementos traza según el análisis por componentes principales, pero no presentan variabilidad estacional alguna por lo que parecen ser nuevamente la presencia de coloides el factor que condiciona su variabilidad. Finalmente, el comportamiento del  $^{25}\text{Mg}$  tiene la peculiaridad de ser notablemente diferente dependiendo de la frecuencia de la variabilidad que estemos analizando. A alta frecuencia, la anti-correlación que presenta con el  $^{88}\text{Sr}$  sugiere al PCP como factor dominante mientras que a bajas frecuencias parece que la temperatura y la tasa de crecimiento no es el factor que domina su variabilidad.
- Analizando la variabilidad de los diferentes *proxies* durante el periodo instrumental se ha podido comprobar como los máximos de concentración del  $^{88}\text{Sr}$  es un buen indicador de periodos climáticos cálidos, describiendo perfectamente el calentamiento global actual y el pequeño estancamiento de las temperaturas ocurrido entre el año 2000 A.D. y el año 2010 A.D. Asimismo, la concentración del  $^{25}\text{Mg}$  parece ser indicativo de mayor o menor aridez, con un incremento de las concentraciones del elemento en los periodos áridos. La

variabilidad del  $\delta^{13}\text{C}$  vuelve a estar relacionado con la productividad vegetal y la tasa de crecimiento, de tal manera que los valores más negativos se dan en periodos cálidos y húmedos. Finalmente, la variabilidad del  $\delta^{18}\text{O}$  está relacionada con la variabilidad de la temperatura en superficie en la zona de estudio, de tal manera que a medida que las temperaturas bajan, los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  tienden a ser más negativos.

- En base a la variabilidad del  $^{88}\text{Sr}$  y del  $\delta^{18}\text{O}$ , se ha podido concluir que, durante el periodo del Óptimo Medieval, ha habido momentos en los que la temperatura en la zona de estudio ha sido más alta que en el momento de la recolección del espeleotema (año 2010 A.D.). Además, las temperaturas alcanzadas durante la Época Oscura son similares a las alcanzadas durante el máximo de la Pequeña Edad de Hielo, produciéndose una transición climática abrupta entre el final de la Época Oscura y el principio del Óptimo Medieval, probablemente superior a la que se está produciendo en los últimos años con el calentamiento global.
- En base a la variabilidad del  $^{25}\text{Mg}$  se han podido caracterizar 5 periodos áridos o muy áridos uno de los cuales también ha sido registrado en la reconstrucción elaborada con el espeleotema Sarla. El más importante de todos ellos en cuanto a duración ha tenido lugar entre el año 1275 A.D. y el 1425 A.D., mientras que, en cuanto a intensidad, es el ocurrido entre 1625 A.D y 1750 A.D. el más importante.

## 7.2. Conclusions.

The first conclusions block is related with *Chapter 4*, where a reconstruction of the pluviometry in Cueva Fría surroundings is carried out by analyzing several proxies contained in Sarla stalagmite:

- ✓ The presence of lamination in the bottom of the speleothem implies an increase in the concentration of detrital trace elements ( $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  y  $^{208}\text{Pb}$ ), up to values which do not allow to get accurate U/Th chronology. Therefore, an analytical method to detect regions in the speleothem, where uncertainty of dates made by the U/Th method would be reduced, consist on take samples in stalagmite sectors where the concentrations of these trace elements are minimal.
- ✓ Taking into account the insolubility that characterizes detrital trace elements contained in the growth of  $\text{CaCO}_3$  that characterizes the structure of speleothem Sarla, to analyze its variability, analytical techniques based on the ablation and not on dissolution are recommended, with special interest in LA-ICP-MS which provide us highest spatial resolution.
- ✓ The best analytical technique for the analysis of trace elements not related with detrital compounds ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138}\text{Ba}$  y  $^{238}\text{U}$ ) must be based on dissolution processes (ICP-OES, ICP-MS-QQQ...), so a filter of detrital signal can be produced because of detrital trace elements insolubility. This filter can clarify the characterization of non-detrital trace elements variability along the whole speleothem.
- ✓ Principal component analysis is a fundamental mathematical tool, when physical-chemical phenomenology which conditions the evolution of the concentration of the trace elements in a stalagmite, is characterized. In Sarla stalagmite, it allowed us to identify  $^{88}\text{Sr}$  as a marker of the presence of previous calcite precipitation,  $^{89}\text{Y}$  as a marker of the presence of colloids, and  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  as the main markers of the presence of detrital compounds.
- ✓  $^{89}\text{Y}$  is the only trace element, which presents multiannual variability along the whole speleothem. Its increases in concentration tend to precede increases in

the concentration of detrital trace elements. Its phenomenology interpretation is related with precipitations. After an arid period, when precipitation anomaly tends to be positive, colloids concentration in drip water increases. After this increment of precipitations anomaly, when the period analyzed is stabilized in humid or very humid conditions,  $^{89}\text{Y}$  concentration decreases at the expense of detrital trace elements which are on the increase.

- ✓ Multidecadal variability has been identified in trace elements concentration variability along the whole speleothem, with a period between 60 and 90 years. This multidecadal variability could be related with the AMO (Atlantic Multidecadal Oscillation), which seems to be an important factor influencing precipitation variability in the north of the Iberian Peninsula.
- ✓ After compared Sarla proxies with climatic variability during the instrumental period, it has been verified  $^{88}\text{Sr}$  concentrations as an indicator of cave surroundings pluviometry, with a concentration increase during arid periods and a decrease during humid periods.  $\delta^{13}\text{C}$  seems to give information about greater or lesser vegetable productivity and  $\delta^{18}\text{O}$  seems to provide information about sea surface temperature variability along latitudinal band where Iberian Peninsula is located. Likewise, both  $^{27}\text{Al}$  and specially  $^{29}\text{Si}$  concentration, provide information of extreme precipitation periods and events, only when their concentration is above  $2\sigma$  value calculated during instrumental period, and its increase occurs simultaneously.
- ✓ Taking into account  $^{88}\text{Sr}$  concentration, a pluviometry index has been built, with which 9 very humid periods and 7 very arid periods have been identified. The most extreme and long-lasting climatic event identified in the period studied is a huge drought occurring between 1700 A.D. and 1800 A.D., which also has been identified in the whole of the Iberian Peninsula in other paleoclimate reconstruction. There is no evidence of an increase in extreme precipitation events during the instrumental period, even during the last 30 years.
- ✓ Based on  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  concentration variability combined, an extreme precipitation events reconstruction has been created for the last 500 yr. This reconstruction allows us to identified the 50 yr period between 1525 A.D. and

1575 A.D., as the most productive period, and 100 yr period between 1700 A.D and 1800 A.D as the least productive period which is agree with the severe drought occurred during this same 100 yr interval.

The second conclusions block is related with *Chapter 5* where an exhaustive monitoring of 104 precipitation events occurred during 2015 and 2016, has been carried out to try to characterize  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  variability, taking into account meteorological and oceanographic parameters, so that the interpretation of speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  variability observed, would be easier to carry out in this doctoral thesis:

- After one year without losing cold chain and with a properly tested insulation of rain sample vials, it has been possible to verify a 0.26 ‰ positive tendency of  $\delta^{18}\text{O}$  ratio. This tendency must be corrected if samples analyzed have been stored for long time periods, even if cold chain which minimizes the effects of evaporation are applied during the whole stored period.
- There is not enough high significant correlation between precipitation  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values, averaged temperature and precipitation amount for each of 104 events analyzed, with 0.34 and -0.38 values respectively ( $p < 0.01$ ). The application of a multivariate analysis shows that the conjunction of temperature and precipitation is only able to explain 20% of the observed variability in a significant way, a percentage which is increased during summer season, and only at event scale, not on a monthly scale.
- The local meteoric water line in the study area is defined by equation  $\delta\text{D} = 8.36 \cdot \delta^{18}\text{O} + 13.67$  ( $r^2 = 0.93$ ), suggesting the presence of low number of significant evaporation events. In winter and summer, equations are much more similar to the global meteoric line than in spring and autumn, where differences are increased, suggesting the presence of meteorological factors becoming unstable that relationship during these seasons.
- Analyzing the origin of air masses which generate precipitations over the study area, it has been able to conclude that most of the air masses come from an Atlantic origin, separated between subtropical origin air masses and extratropical origin air masses, both presented along the whole year, with only a small presence of Mediterranean air masses (6-8%).

- There is no evidence of any pattern or relation between  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  variability in precipitation waters and the air mass origin in any of the time ranges analyzed (24 h and 120 h) and in any of the atmospheric levels studied (850 hPa, 700 hPa and 500 hPa). Neither any relationship has been identified between this same parameters and amount of precipitation of each sampled events.
- Applying the synoptic patterns classification created and developed in this dissertation for each precipitation event analyzed, it has been able to conclude that: Anticyclone Ridge pattern (AR) and Atlantic Depression Pattern with the presence of a DANA ( $\text{AD}_{\text{cl}}$ ), are the less frequently patterns, characterized with less negative averaged values of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ . On the other hand, Strong Atlantic Anticyclone pattern and Atlantic Depression pattern (SAA and AD) are the most common, with more negative averaged values of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ . In Cut-off Low pattern (CL)  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  variability is bigger depending on the presence of convective phenomena in the event or not.
- There is no evidence of any relationship or correlation between  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  variability observed in sampled events and North Atlantic Oscillation (NAO) values.
- Moisture uptake regions of air masses which produce precipitations over the region studied are mainly located in the latitudinal band between British Islands and Canary Islands, with an important point density increase in the northwest Iberian Peninsula coastline.
- Focalizing on Iberian Peninsula surroundings, three different moisture uptake regions have been identified, characterized with a particular  $\delta^{18}\text{O}$  averaged value: Cantabrian Mountains zone with a  $\delta^{18}\text{O}$  averaged value of  $-2.1\text{‰}$ , Cantabrian coastline zone with a  $\delta^{18}\text{O}$  averaged value of  $-5.8\text{‰}$  and finally Atlantic coastline zone with a  $\delta^{18}\text{O}$  averaged value of  $-5.4\text{‰}$ . All of them ranked in increased occurrence order.
- More than 95 % of air masses monitored in this dissertation, which were able to produce precipitation over the studied area, experimented a moisture uptake process in the oceanic region close to the Iberian Peninsula, so if  $\delta^{18}\text{O}$

variability is influenced by sea surface temperature, this region will control its variability compared with the rest of the latitudinal band identified.

- The less common cloud type whose  $\delta^{18}\text{O}$  averaged value is also the less negative is stratus (-2.4 ‰), followed by stratocumulus (-5.15 ‰), cumulonimbus (-6.15 ‰) and nimbostratus (-6.88 ‰). All of them are also ranked in increasing order of occurrence.
- Drop size seems to be an important factor controlling evaporation processes during rainfall events, and therefore in  $\delta^{18}\text{O}$  variability observed. This phenomenology would explain why the  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic signal is less negative in low clouds whose droplet size is much smaller, so evaporation is increased; than in cumulonimbus or nimbostratus where drop size gets increased and its signal becomes more negative because of a decrease in evaporation.
- When precipitation events are characterized by the same averaged drop size, as the altitude of the cloud base is higher, raindrops evaporation is increased, so an increase in  $\delta^{18}\text{O}$  rain values is also observed.

The last conclusions block is related with *Chapter 6*, where a new methodology used to calculate chronologies of any proxy with seasonal variability, has been created and developed using a mathematical technique of spectral analysis (continue wavelet transform). This technique maximizes uncertainty reduction and corrects possible errors associated with U/Th and  $^{14}\text{C}$  datings. And it has been applied to stalagmite Guillermina, which contains several proxies describing climate variability of the last 1500 years in the study area:

- The new chronological method developed in this dissertation reduce chronologies uncertainty in either proxy with seasonal variability, by spatial characterization of its variability in the spectral plane. This characterization allows to determine annual evolution of any paleoclimate record with an annual resolution chronology.
- With bomb peak detection in any speleothem, it is possible to reduce chronological uncertainty at the lowest possible values during the instrumental period, is possible by using its detection as a tie point in the

wavelet spectral chronology. In this way, identification of climatological factors controlling each proxy variability is facilitated exponentially.

- In Guillerima stalagmite, 17 different sectors where seasonal variability and therefore annual growth-rate changes have been detected, by using seasonal variability of  $^{88}\text{Sr}$  concentration along the whole speleothem.
- There is a very high significant correlation (0.85) between  $^{88}\text{Sr}$  and  $^{138}\text{Ba}$ , and in both cases their maximum concentration values are reached in warm periods where a notable increase in the speleothema growth-rate is also identified. It seems that both, prior calcite precipitation (PCP) and growth-rate are the two main factors conditioning its variability. Both elements constitute one of the uncommon proxies in the Iberian Peninsula which have been able to characterize the present global warming, together with the Medieval warm period developed between 800 A.D and 1200 A.D.
- $^{89}\text{Y}$  and  $^{31}\text{P}$  are uncorrelated with previous trace elements according to the principal component analysis, but they do not present any seasonal variability, so the presence of colloids seems to be the main factor conditioning its variability. Finally,  $^{25}\text{Mg}$  variability is remarkably different depending on the frequency analyzed. At high frequencies, anti-correlation with  $^{88}\text{Sr}$  suggests PCP as the dominant factor, while at low frequencies temperature and growth-rate are not dominant factors in its variability and PCP continue as the main one.
- When all Guillermina proxies are compared with climate variability during instrumental period, maximum values of  $^{88}\text{Sr}$  concentration are characterized as good indicators of warm climatic periods, with an exceptional description of the whole recent global warming developed during the last 50 yr, and even the hiatus in the temperature increase produced between 2000 A.D. and 2010 A.D. Likewise,  $^{25}\text{Mg}$  concentration seems to be a good index of precipitation variability, with an increase in its concentrations during arid or very arid periods.  $\delta^{13}\text{C}$  variability is again related with vegetation productivity together with growth-rate, so that most negative values are presented in warm and humid periods. Finally,  $\delta^{18}\text{O}$  variability is influenced by temperature, with the lowest values presented during the Little Ice Age and the Dark Ages, and the



highest values presented during the Medieval Warm Period and in the recent Global Warming.

- Taking into account  $^{88}\text{Sr}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variability, it has been able to conclude the presence of warmer than current (2010 A.D.) periods during the Medieval Warm Period. In addition, temperatures reached during the Dark Ages and the coldest period of the Little Ice Age are similar, with an abrupt climate transition between the end of the Dark Ages and the beginning of the Medieval Warm Period, probably bigger than current temperature increase.
- Based on  $^{25}\text{Mg}$  concentration variability, 5 different arid periods have been identified. The most recent one is also detected in Sarla reconstruction. The longest one took place between 1275 A.D. and 1425 A.D. and the most powerful took place between 1625 A.D. and 1750 A.D. which is the same detected in Sarla stalagmite.

## 7.2 Perspectivas futuras.

Conforme se han ido desarrollado los diferentes objetivos planteados inicialmente para esta tesis doctoral, han ido surgiendo nuevos objetivos y nuevas perspectivas susceptibles de ser abordadas en un futuro como nuevas investigaciones relacionadas con la materia ya desarrollada en el presente trabajo:

- ✓ La primera de todas ellas surge a partir de la reconstrucción del régimen pluviométrico realizado en Cueva Fría con el espeleotema Sarla. Hasta este momento se ha investigado con profundidad tanto la variabilidad geomorfológica de la cueva (González-Lemos et al., 2015<sup>a</sup>; 2015b), como la variabilidad geoquímica de la misma ante eventos extremadamente húmedos. Sin embargo, no se ha analizado en profundidad la variabilidad meteorológica y los umbrales de precipitación necesarios para poder caracterizar lo que se considera como periodo extremadamente húmedo o evento extremo de precipitación. Se ha podido verificar la presencia de un evento concreto (Junio 2010), en el que estas características se cumplieron y saturaron completamente la cavidad, pero no se conocen que rangos de precipitación son necesarios para que el río interior de la cavidad comience a salirse de su curso normal e inunde la cavidad. Para ello plantearía una campaña de monitorización exterior e interior exhaustiva, con la instalación de una estación meteorológica completa justo encima de la cavidad que monitorice minuto a minuto todos los parámetros, y dentro de la cavidad la instalación de varios sensores de monitorización de caudal con la que describir las subidas y bajadas en base a la variabilidad meteorológica externa. De esta manera una vez comprobado, se podría caracterizar los patrones sinópticos y toda la variabilidad meteorológica característica de estas situaciones, y complementar los resultados ya obtenidos hasta ahora. Además de todo ello, encima de la cavidad existen un buen número de árboles de muy avanzada edad que probablemente cubran más de 200 años, tanto tejos como hayas, que podría ser un complemento excepcional desde un punto de vista paleoclimatológico a los resultados obtenidos en esta tesis doctoral. El mero hecho de caracterizar y comparar el desarrollo vegetal de estos individuos tan antiguos con el registro paleoclimático de la cueva, arrojaría información sin precedentes en la Península Ibérica.

- En relación con los resultados obtenidos en el estudio de las lluvias, resultaría muy beneficioso el continuar con esta monitorización de las mismas, a poder ser en un entorno en el que se realizaran radiosondeos físicos todos los días. Mi recomendación sería que se realizaran monitorizaciones de eventos de precipitación en el Aeropuerto de Santander siempre que fuera posible y manteniendo el procedimiento detallado en este trabajo. Esto mejoraría la fiabilidad de los resultados obtenidos. Además de continuar con el proceso de la toma de muestras, en este trabajo se utilizó un modelo meteorológico hidrostático de resolución media para el cálculo de la mayor o menor evaporación a modo de análisis preliminar. Una mejora sustancial de los resultados obtenidos se podría realizar con la medición del tamaño de gotas de lluvia muestreadas mediante el uso de difracción láser, junto con el análisis modelístico del perfil vertical de la atmósfera usando un modelo mesoescalar no-hidrostático (recomiendo el Harmonie-Arome).
- Finalmente, en relación a la reconstrucción paleoclimática de la variabilidad de la temperatura de los últimos 1500 años realizada con Guillermina. Sería recomendable aumentar la resolución analítica del espeleotema para isótopos estables en la totalidad del mismo, con especial atención a la transición entre el final de la Época Oscura y el inicio del Óptimo Medieval, para poder determinar con una mayor precisión la transición climática ocurrida en ese periodo, que parece que podría ser incluso más abrupta que la que estamos teniendo en la actualidad con el Calentamiento Global. Este aumento de la resolución, que podría realizarse mediante la aplicación del método de muestreo de “trinchera” podría arrojar luz sobre esta incógnita que ha surgido a lo largo de la investigación realizada en relación con esta transición climática de la cual apenas existe información alguna en la Península Ibérica, e incluso en el continente europeo. Otro aspecto que sería interesante analizar es la afectación que sufre la cavidad desde el punto de vista de la concentración del CO<sub>2</sub>, la temperatura y el resto de parámetros que pueden condicionar la geoquímica de los espeleotemas de la cavidad, cuando se activa el río existente en el piso inferior de Cueva Vallina. De confirmarse la afectación de alguno de estos parámetros, sería interesante repetir el mismo análisis que se planteó con Cueva Fría.



*Lago de Zürich, Suiza.*

## Referencias.

- Adam, J. C., Clark, E. A., Lettenmaier, D. P., Wood, E. F., Adam, J. C., Clark, E. A., ... Wood, E. F. (2006). Correction of Global Precipitation Products for Orographic Effects. *Journal of Climate*, *19*(1), 15–38.
- A.E.G. & A.D.GEMA, (1994). Avance realizado en la zona alta del rio Color: Magma. Boletín de información espeleológica, v. 1, p. 5-15.
- AEMET. (2015). *Informe climático del año 2015*. Agencia estatal de Meteorología. Madrid
- AEMET. (2016). *Informe climático del año 2016*. Agencia estatal de Meteorología. Madrid.
- Agency, I. A. E. (2005). *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate: final report of a coordinated research project, 2000-2004*.
- Aggarwal, P. K., Romatschke, U., Araguas-Araguas, L., Belachew, D., Longstaffe, F. J., Berg, P., ... Funk, A. (2016). Proportions of convective and stratiform precipitation revealed in water isotope ratios. *Nature Geoscience*, *9*(8), 624–629.
- Aichner, B., Feakins, S. J., Lee, J. E., Herzsuh, U., & Liu, X. (2015). High-resolution leaf wax carbon and hydrogen isotopic record of the late Holocene paleoclimate in arid Central Asia. *Climate of the Past*, *11*(4), 619–633.
- Alexander, M. A., Bladé, I., Newman, M., Lanzante, J. R., Lau, N. C., & Scott, J. D. (2002). The atmospheric bridge: The influence of ENSO teleconnections on air-sea interaction over the global oceans. *Journal of Climate*, *15*(16), 2205–2231.
- Alexandrov, M. D., Cairns, B., Fridlind, A., Ackerman, A. S., Emde, C., Van Diedenhoven, B., ... Rajapakshe, C. (2018). *Derivation of Vertical Profiles of Droplet Size in Cumulus Clouds from Passive Remote Sensing Observations by the Research Scanning Polarimeter*. Retrieved from <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20180005571>
- Allègre, C. J., Manhès, G., & Göpel, C. (1995). The age of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(8), 1445–1456.
- Allen, R. G., Jensen, M. E., Wright, J. L., & Burman, R. D. (1989). Operational Estimates of Reference Evapotranspiration. *Agronomy Journal*, *81*(4), 650.
- Aller, J., Álvarez-Marrón, J., Bastida, F., Bulnes, M., Heredia, N., Marcos, A., ... & Rodríguez-Fernández, L. R. (2004). Zona Cantábrica. Estructura, deformación y metamorfismo. Geología de España. SGE-IGME. Madrid, 42-47.

- Alley, R. B., & Ágústssdóttir, A. M. (2005). The 8k event: Cause and consequences of a major Holocene abrupt climate change. *Quaternary Science Reviews*, 24(10–11), 1123–1149.
- Alley, R. B., Clark, P. U., Huybrechts, P., & Joughin, I. (2005). Ice-sheet and sea-level changes. *Science*, 310(5747), 456–460.
- Alonso, J. L., Marcos, A., & Suárez, A. (2009). Paleogeographic inversion resulting from large out of sequence breaching thrusts: The León Fault (Cantabrian zone, NW Iberia). A new picture of the external Variscan thrust belt in the Ibero-American arc. *Geologica Acta*, 7(4), 451–473.
- Alonso-Zarza, A. M., & Martín-Pérez, A. (2008). Dolomite in caves: Recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments. Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology*, 205(3–4), 160–164.
- Alvarez-Marrón, J., Heredia, N., & Pérez-Estaún, A. (1989). Mapa geológico de la Región del Ponga.
- Alvarez-Marron, J. (1995). Three-dimensional geometry and interference of fault-bend folds: examples from the Ponga Unit, Variscan Belt, NW Spain. *Journal of Structural Geology*, 17(4), 549–560.
- Andersen, K. K., Svensson, A., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Bigler, M., Röthlisberger, R., ... Dahl-Jensen, D. (2006). The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15–42ka. Part 1: constructing the time scale. *Quaternary Science Reviews*, 25(23–24), 3246–3257.
- Appenzeller, C., Stocker, T. F., & Anklin, M. (1998). North Atlantic Oscillation Dynamics Recorded in Greenland Ice Cores. *Science*, 282(October), 446–449.
- Araguás-Araguás, L., Froehlich, K., & Rozanski, K. (2000). Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrological Processes*, 14(8), 1341–1355.
- Araguas-Araguas, L. J., & Diaz Teijeiro, M. F. (2005). Isotope composition of precipitation and water vapour in the Iberian Peninsula: first results of the Spanish network of isotopes in precipitation. International Atomic Energy Agency Technical Report, 1453, 173–190.
- Arrillaga, J. A., Yagüe, C., Sastre, M., & Román-Cascón, C. (2016). A characterisation of sea-breeze events in the eastern Cantabrian coast (Spain) from observational data and WRF simulations. *Atmospheric Research*, 181, 265–280.

- Ayalon, A., Bar-Matthews, M., & Kaufman, A. (1999). Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq Cave, Israel. *Holocene*, *9*(6), 715–722.
- Baker, A., Genty, D., & Fairchild, I. J. (2000). Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter. *Hydrology and Earth System Sciences*, *4*(3), 439–449.
- Baker, Andy, & Bradley, C. (2010). Modern stalagmite  $\delta^{18}\text{O}$ : Instrumental calibration and forward modelling. *Global and Planetary Change*, *71*(3–4), 201–206.
- Baker, A., Hartmann, A., Duan, W., Hankin, S., Comas-Bru, L., Cuthbert, M. O., ... Werner, M. (2019). Global analysis reveals climatic controls on the oxygen isotope composition of cave drip water. *Nature Communications*, *10*(1), 2984.
- Bakke, J., Lie, Ø., Dahl, S. O., Nesje, A., & Bjune, A. E. (2008). Strength and spatial patterns of the Holocene wintertime westerlies in the NE Atlantic region. *Global and Planetary Change*, *60*(1–2), 28–41.
- Baldini, J. U. L., McDermott, F., Baker, A., Baldini, L. M., Matthey, D. P., & Railsback, L. B. (2005). Biomass effects on stalagmite growth and isotope ratios: A 20th century analogue from Wiltshire, England. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*(2), 486–494.
- Baldini, J.U.L., McDermott, F., & Fairchild, I. J. (2006). Spatial variability in cave drip water hydrochemistry: Implications for stalagmite paleoclimate records. *Chemical Geology*, *235*(3–4), 390–404.
- Baldini, J.U.L., McDermott, F., & Fairchild, I. J. (2007). Structure of the 8200-year cold event revealed by a speleothem trace element record. *Science*, *317*(5839), 748.
- Baldini, L. M., McDermott, F., Baldini, J. U. L., Fischer, M. J., & Möllhoff, M. (2010). An investigation of the controls on Irish precipitation  $\delta^{18}\text{O}$  values on monthly and event timescales. *Climate Dynamics*, *35*(6), 977–993.
- Baldini, L. M., McDermott, F., Baldini, J. U. L., Arias, P., Cueto, M., Fairchild, I. J., ... Richards, D. A. (2015). Regional temperature, atmospheric circulation, and sea-ice variability within the Younger Dryas Event constrained using a speleothem from northern Iberia. *Earth and Planetary Science Letters*, *419*, 101–110.
- Ballesteros C. R., (2016). Mapa Climatológico de la Clasificación de Köppen-Geiger de la Península Ibérica 1981-2010. Repositorio de AEMET.

- Banasiak, A. (2008), *The Rain in Spain Does Not Fall Mainly on the Plain: Geochemical Variation in Cave Dripwater and Stalagmite Records From Asturias, Northern Spain*, 110 pp., Williams College., Williamstown, Mass.
- Bar-Matthews, M., Matthews, A., & Ayalon, A. (1991). Environmental Controls of Speleothem Mineralogy in a Karstic Dolomitic Terrain (Soreq Cave, Israel). *The Journal of Geology*, *99*(2), 189–207.
- Barber, D. C., Jennings, A. E., Andrews, J. T., Kerwin, M. W., & Morehead, M. D. (1999). Forcing of the cold event of 8,200 years ago by catastrophic drainage of Laurentide lakes. *Nature*, *400*(6742), 344–348.
- Barreiro-Lostres, F., Moreno, A., Giralt, S., Caballero, M., & Valero-Garcés, B. (2014). Climate, palaeohydrology and land use change in the Central Iberian Range over the last 1.6 kyr: The La Parra Lake record. *Holocene*, *24*(10), 1177–1192.
- Bartlett, M. S. (1937). Properties of sufficiency and statistical tests. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, *160*(901), 268–282.
- Bartolomé, M., Sancho, C., Moreno, A., Oliva-Urcia, B., Belmonte, Á., Bastida, J., ... Edwards, R. L. (2015). Upper Pleistocene interstratal piping-cave speleogenesis: The Seso Cave System (Central Pyrenees, Northern Spain). *Geomorphology*, *228*, 335–344.
- Bartolomé, M., Moreno, A., Sancho, C., Stoll, H. M., Cacho, I., Spötl, C., ... Hellstrom, J. C. (2015). Hydrological change in Southern Europe responding to increasing North Atlantic overturning during Greenland Stadial 1. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*(21), 6568–6572.
- Bartolomé, M. (2016). *La cueva del caserío de seso (pirineo central): espeleogénesis, dinámica actual y reconstrucción paleoambiental de los últimos 13000 años* (Doctoral dissertation, Universidad de Zaragoza)
- Becker, J. S. (2007). *Inorganic mass spectrometry : principles and applications*. John Wiley & Sons.
- Berger, A. (1988). The peak at 3-7 days 3 . Extensive swampg ( at the origin of coal the “ Little Ice Age ,” which began seventeenth century with rapid expansion of the radiation. *Geophysique*, *26*(4), 624–657.
- Berggren, W. A., & Van Couvering, J. A. (2011). *The late Neogene: biostratigraphy, geochronology, and paleoclimatology of the last 15 million years in marine and continental sequences* (Vol. 2). Elsevier.



- Bernárdez, P., González-Álvarez, R., Francés, G., Prego, R., Bárcena, M. A., & Romero, O. E. (2008). Late Holocene history of the rainfall in the NW Iberian peninsula-Evidence from a marine record. *Journal of Marine Systems*, *72*(1–4), 366–382.
- Blaauw, M. (2010). Methods and code for “classical” age-modelling of radiocarbon sequences. *Quaternary Geochronology*, *5*(5), 512–518.
- Bond, G. C., Showers, W., Elliot, M., Evans, M., Lott, R., Hajdas, L., ... Johnson, S. (1999). The north Atlantic’s 1-2 Kyr climate rhythm: Relation to heinrich events, dansgaard/oeschger cycles and the little ice age. *Geophysical Monograph Series*, *112*, 35–58.
- Bornstein, R. D. (2002). Observations of the Urban Heat Island Effect in New York City. *Journal of Applied Meteorology*, *7*(4), 575–582.
- Borsato, A., Frisia, S., Fairchild, I. J., Somogyi, A., & Susini, J. (2007). Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(6), 1494–1512.
- Bradley, R. S., Hughes, M. K., & Díaz, H. F. (2003). Climate in Medieval Time. *Science*, *302*(5644), 404–405.
- Bradley, R. S., & Jones, P. D. (1993). “Little ice age” summer temperature variations: Their nature and relevance to recent global warming trends. *Holocene*, *3*(4), 367–376.
- Breitenbach, S. F. M., Rehfeld, K., Goswami, B., Baldini, J. U. L., Ridley, H. E., Kennett, D. J., ... Marwan, N. (2012). Constructing proxy records from age models (COPRA). *Climate of the Past*, *8*(5), 1765–1779.
- Breitkreuz, C., Paul, A., Kurahashi-Nakamura, T., Losch, M., & Schulz, M. (2018). A Dynamical Reconstruction of the Global Monthly Mean Oxygen Isotopic Composition of Seawater. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *123*(10), 7206–7219.
- Briffa, K. R., Osborn, T. J., & Schweingruber, F. H. (2004). Large-scale temperature inferences from tree rings: A review. *Global and Planetary Change*, *40*(1–2), 11–26.
- Brockwell, P. J., & Davis, R. A. (2016). *Introduction to Time Series and Forecasting*. In *Springer Texts in Statistics*.
- Broecker, W., Bond, G., Klas, M., Clark, E., & McManus, J. (1992). Origin of the northern Atlantic’s Heinrich events. *Climate Dynamics*, *6*(3–4), 265–273.

- Brunet, M., Jones, P. D., Sigró, J., Saladié, O., Aguilar, E., Moberg, A., ... López, D. (2007). Temporal and spatial temperature variability and change over Spain during 1850-2005. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *112*(12), D12117.
- Büntgen, U., Tegel, W., Nicolussi, K., McCormick, M., Frank, D., Trouet, V., ... Esper, J. (2011a). 2500 Years of European Climate Variability and Human Susceptibility. *Science*, *331*(February), 578-582.
- Büntgen, U., Trouet, V., Frank, D., Leuschner, H. H., Friedrichs, D., Luterbacher, J., & Esper, J. (2011b). Tree-ring indicators of German summer drought over the last millennium. *Quaternary Science Reviews*, *29*(7-8), 1005-1016. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.01.003>
- Büntgen, U., Myglan, V. S., Ljungqvist, F. C., McCormick, M., Di Cosmo, N., Sigl, M., ... Kirdyanov, A. V. (2016). Cooling and societal change during the Late Antique Little Ice Age from 536 to around 660 AD. *Nature Geoscience*, *9*(3), 231-236.
- Cacho, I., Grimalt, J. O., Sierro, F. J., Shackleton, N., & Canals, M. (2000). Evidence for enhanced Mediterranean thermohaline circulation during rapid climatic coolings. *Earth and Planetary Science Letters*, *183*(3-4), 417-429.
- Cacho, I., Grimalt, O., Canals, M., Sbaifi, L., Shackleton, N. J., Schrönfeld, J., & Zahn, R. (2001). Variability of the western Mediterranean Sea surface temperature during the last 25,000 years and its connection with the Northern Hemisphere climatic change. *Paleoceanography*, *16*(1), 40-52.
- Cañadas Serrano, E., & Trueba González, J. J. (2004). Morfodinámica Periglaciaria En El Grupo Peñavieja. *Rev. C. & G.*, (18), 73-88.
- Carlson, P. E., Banner, J. L., Johnson, K. R., Casteel, R. C., & Breecker, D. O. (2019). Carbon cycling of subsurface organic matter recorded in speleothem  $^{14}\text{C}$  records: Maximizing bomb-peak model fidelity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *246*, 436-449.
- Castro, M. D., Martín-Vide, J., & Alonso, S. (2005). El clima de España: pasado, presente y escenarios de clima para el siglo XXI.
- Celle-jeanton, H., Travi, Y., & Blavoux, B. (2001). Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean region at the three different time scales. *Geophysical Research Letters*, *28*(7), 1215-1218.
- Celle-jeanton, H., Gonfiantini, R., Travi, Y., & Sol, B. (2004). Oxygen-18 variations of rainwater during precipitation: application of the Rayleigh model to selected rainfalls in Southern France. *Journal of Hydrology*, *289*(1-4), 165-177.

- Chen, S., Yau, M. K., Bartello, P., Chen, S., Yau, M. K., & Bartello, P. (2018). Turbulence Effects of Collision Efficiency and Broadening of Droplet Size Distribution in Cumulus Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, *75*(1), 203–217.
- Cheng, H., Lawrence Edwards, R., Shen, C.-C., Polyak, V. J., Asmerom, Y., Woodhead, J., ... Calvin Alexander, E. (2013). Improvements in <sup>230</sup>Th dating, <sup>230</sup>Th and <sup>234</sup>U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, *371–372*, 82–91.
- Churakova, O. V., Fonti, M. V., Saurer, M., Guillet, S., Corona, C., Fonti, P., ... Stoffel, M. (2019). Siberian tree-ring and stable isotope proxies as indicators of temperature and moisture changes after major stratospheric volcanic eruptions. *Climate of the Past*, *15*(2), 685–700.
- Chylek, P., Folland, C., Frankcombe, L., Dijkstra, H., Lesins, G., & Dubey, M. (2012). Greenland ice core evidence for spatial and temporal variability of the Atlantic Multidecadal Oscillation. *Geophysical Research Letters*, *39*(9),
- Cisneros, M., Martrat, B., Casado, M., Frigola, J., Grimalt, J. O., Pena, L. D., ... Masqué, P. (2016). Sea surface temperature variability in the central-western Mediterranean Sea during the last 2700 years: a multi-proxy and multi-record approach. *Climate of the Past*, *12*(4), 849–869.
- Clark, I. D., & Fritz, P. (2013). Environmental isotopes in hydrogeology. CRC press.
- Cobb, K. M., Adkins, J. F., Partin, J. W., & Clark, B. (2007). Regional-scale climate influences on temporal variations of rainwater and cave dripwater oxygen isotopes in northern Borneo. *Earth and Planetary Science Letters*, *263*(3–4), 207–220.
- Cohen, J. E. (1995). Population growth and earth's human carrying capacity. *Science*, *269*(5222), 341–346.
- Collister, C., & Matthey, D. (2008). Controls on water drop volume at speleothem drip sites: An experimental study. *Journal of Hydrology*, *358*(3–4), 259–267.
- Cook, E. R., Esper, J., & Arrigo, R. D. (2004). Extra-tropical Northern Hemisphere land temperature variability over the past 1000 years. *Quaternary Science Reviews*, *23*(20–22 SPEC. ISS.), 2063–2074.
- Cooper, R. J., Melvin, T. M., Tyers, I., Wilson, R. J. S., & Briffa, K. R. (2013). A tree-ring reconstruction of East Anglian (UK) hydroclimate variability over the last millennium. *Climate Dynamics*, *40*(3–4), 1019–1039.

- Corella, J. P., Moreno, A., Morellón, M., Rull, V., Giralt, S., Rico, M. T., ... Valero-Garcés, B. L. (2011). Climate and human impact on a meromictic lake during the last 6,000 years (Montcortès Lake, Central Pyrenees, Spain). *Journal of Paleolimnology*, 46(3), 351–367.
- Corella, J. P., Stefanova, V., El Anjoumi, A., Rico, E., Giralt, S., Moreno, A., ... Valero-Garcés, B. L. (2013). A 2500-year multi-proxy reconstruction of climate change and human activities in northern Spain: The Lake Arreo record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 386, 555–568.
- 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.
- Corrège, T. (2006). Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232(2–4), 408–428.
- Cosford, J., Qing, H., Eglington, B., Matthey, D., Yuan, D., Zhang, M., & Cheng, H. (2008). East Asian monsoon variability since the Mid-Holocene recorded in a high-resolution, absolute-dated aragonite speleothem from eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 275(3–4), 296–307.
- Cronin, T. M., Hayo, K., Thunell, R. C., Dwyer, G. S., Saenger, C., & Willard, D. A. (2010). The Medieval Climate Anomaly and Little Ice Age in Chesapeake Bay and the North Atlantic Ocean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 297(2), 299–310.
- Cruz, J. A., Turrero, M. J., Cáceres, J. O., Marín-Roldán, A., Ortega, A. I., Garralón, A., ... Martín-Chivelet, J. (2015). Long-term hydrological changes in northern Iberia (4.9–0.9 ky BP) from speleothem Mg/Ca ratios and cave monitoring (Ojo Guareña Karst Complex, Spain). *Environmental Earth Sciences*, 74(12), 7741–7753.
- Cuadrat, J. M. y Pita, M.F. (1997). El sistema de clasificación de Köppen. Climatología, ED. Catedra.
- Cuadrat Prats, J. M. (2012). Reconstrucción de los episodios de sequía en el nordeste de España a partir de las ceremonias de rogativas. Repositorio UAL.
- Daubechies, I. (1992). Ten lectures on wavelets (Vol. 61). Siam.
- Daly, C., Neilson, R. P., Phillips, D. L., Daly, C., Neilson, R. P., & Phillips, D. L. (1994). A Statistical-Topographic Model for Mapping Climatological Precipitation over Mountainous Terrain. *Journal of Applied Meteorology*, 33(2), 140–158.

- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, *16*(4), 436–468.
- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., ... Bond, G. (1993). Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, *364*(6434), 218–220.
- Davis, C. H., Li, Y., McConnell, J. R., Frey, M. M., & Hanna, E. (2005). Climate change: Snowfall-driven growth in East Antarctic ice sheet mitigates recent sea-level rise. *Science*, *308*(5730), 1898–1901.
- De Cisneros, C. J., Caballero, E., Vera, J. A., Durán, J. J., & Juliá, R. (2003). A record of pleistocene climate from a stalactite, Nerja Cave, southern Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *189*(1–2), 1–10.
- De la Rosa, J. M., Araújo, M. F., González-Pérez, J. A., González-Vila, F. J., Soares, A. M., Martins, J. M., ... Fatela, F. (2012). Organic matter sources for tidal marsh sediment over the past two millennia in the Minho River estuary (NW Iberian Peninsula). *Organic Geochemistry*, *53*, 16–24.
- De Luis, M., Brunetti, M., Gonzalez-Hidalgo, J. C., Longares, L. A., & Martin-Vide, J. (2010). Changes in seasonal precipitation in the Iberian Peninsula during 1946–2005. *Global and Planetary Change*, *74*(1), 27–33.
- De Villiers, S., Greaves, M., & Elderfield, H. (2002). An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *3*(1).
- Dememorcal, P., Ortiz, J., Guilderson, T., Adkins, J., Sarnthein, M., Baker, L., ... Yarusinsky, M. (2000). Abrupt onset and termination of the African Humid Period : rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quaternary Science Reviews*, *19*(1–5), 347–361.
- Denniston, R. F., Houts, A. N., Asmerom, Y., Wanamaker, A. D., Haws, J. A., Polyak, V. J., ... Bicho, N. F. (2018). A stalagmite test of North Atlantic SST and Iberian hydroclimate linkages over the last two glacial cycles. *Climate of the Past*, *14*(12), 1893–1913.
- Desprat, S., Sánchez Goni, M. F., & Loutre, M. F. (2003). Revealing climatic variability of the last three millennia in northwestern Iberia using pollen influx data. *Earth and Planetary Science Letters*, *213*(1–2), 63–78.
- Díaz-Teijeiro, M. F., Rodríguez-Arévalo, J. A. V. I. E. R., & Castaño, S. I. L. V. I. N. O. (2009). La Red Española de Vigilancia de Isótopos en la Precipitación (REVIP): distribución isotópica espacial y aportación al conocimiento del ciclo hidrológico. *Ingeniería Civil*, *155*, 87-97.

- Domínguez-Castro, F., Ramos, A. M., García-Herrera, R., & Trigo, R. M. (2015). Iberian extreme precipitation 1855/1856: An analysis from early instrumental observations and documentary sources. *International Journal of Climatology*, *35*(1), 142–153.
- Domínguez-Villar, D., Wang, X., Cheng, H., Martín-Chivelet, J., & Edwards, R. L. (2008). A high-resolution late Holocene speleothem record from Kaite Cave, northern Spain:  $\delta^{18}\text{O}$  variability and possible causes. *Quaternary International*, *187*(1), 40–51.
- Domínguez-Villar, D., Fairchild, I. J., Baker, A., Wang, X., Edwards, R. L., & Cheng, H. (2009). Oxygen isotope precipitation anomaly in the North Atlantic region during the 8.2 ky event. *Geology*, *37*(12), 1095–1098.
- Domínguez-Villar, D., Carrasco, R. M., Pedraza, J., Cheng, H., Edwards, R. L., & Willenbring, J. K. (2013). Early maximum extent of paleoglaciers from Mediterranean mountains during the last glaciation. *Scientific Reports*, *3*(1), 2034.
- Dorale, J. A., González, L. A., Reagan, M. K., Pickett, D. A., Murrell, M. T., & Baker, R. G. (1992). A high-resolution record of holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science*, *258*(5088), 1626–1630.
- Dorale, J. A., Edwards, R. L., Jr, E. C. A., Shen, C. C., Richards, D. A., & Cheng, H. (2004). Uranium-series dating of speleothemes: Current techniques, limits and Applications. In *Studies of Cave Sediments: Physical and Chemical Records of Paleoclimate* (pp. 177–197).
- Doran, P. T., Berger, G. W., Lyons, W. B., Wharton, R. A., Davisson, M. L., Southon, J., & Dibb, J. E. (1999). Dating Quaternary lacustrine sediments in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *147*(3–4), 223–239.
- Dore, M. H. I. (2005). Climate change and changes in global precipitation patterns: What do we know? *Environment International*, *31*(8), 1167–1181.
- Draxler, R. R., & Rolph, G. D. (2010). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model access via NOAA ARL READY website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resources Laboratory. Silver Spring, MD, 8, 26.
- Durán, J., López-Martínez, J., & Del Val, J. (1989). Perspectiva general del karst en España. Durán y López-Martínez, El karst en España. Sociedad Española de Geomorfología, 4, 13-28.

- Durán, J. J., Grün, R., & Ford, D. C. (1993). Dataciones geocronológicas absolutas (Métodos ESR y Series de Uranio) en la Cueva de Nerja y su entorno. Implicaciones evolutivas, paleoclimáticas y neosismotectónicas. *Geología de la Cueva de Nerja. Patronato de la Cueva de Nerja*, 231-248.
- Durán, J., López-Martínez, J., Dallai, L., Bruschi, G., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., & Fulià, R. (1999). Palaeoenvironmental reconstruction based on a detailed stable isotope analyses and dating Holocene speleothems from Valporquero Cave, Northern Spain. *Geogaceta*, 27, 63–66.
- Eddy, J. A. (1976). The Maunder Minimum. *Science*, 192(4245), 1189–1202.
- Ehrlich, P. R., & Holdren, J. P. (1971). Impact of population growth. *Science*, 171(3977), 1212-1217.
- Enfield, D. B., Mestas-Nuñez, A. M., & Trimble, P. J. (2001). The Atlantic Multidecadal Oscillation and its relation to rainfall and river flows in the continental U.S. *Geophysical Research Letters*, 28(10), 2077–2080.
- Estrella-Martínez, J., Ascough, P. L., Schöne, B. R., Scourse, J. D., & Butler, P. G. (2019). 8.2 ka event North Sea hydrography determined by bivalve shell stable isotope geochemistry. *Scientific Reports*, 9(1), 6753.
- Evans, M. N., Kaplan, A., & Cane, M. A. (2002). Pacific sea surface temperature field reconstruction from coral  $\delta^{18}\text{O}$  data using reduced space objective analysis. *Paleoceanography*, 17(1), 7-1-7–13.
- Fairchild, I. J., Borsato, A., Tooth, A. F., Frisia, S., Hawkesworth, C. J., Huang, Y., ... Spiro, B. (2000). Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 166(3–4), 255–269.
- Fairchild, I. J., Smith, C. L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., Matthey, D., & McDermott, F. (2006). Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*, 75(1–4), 105–153.
- Fairchild, I. J., & Treble, P. C. (2009). Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews*, 28(5–6), 449–468.
- Fairchild, I. J., & Baker, A. (2012). *Speleothem science: from process to past environments* (Vol. 3). John Wiley & Sons.
- Farge, M. (1992). Wavelet Transforms and their Applications to Turbulence. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 24(1), 395–458.

- Farias, P., Gallastegui, G., González Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín Parra, L. M., Martínez Catalán, J. R., ... & Rodríguez Fernández, L. R. (1987). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. *Memórias da Faculdade de Ciências, Universidade do Porto*, 1, 411-431.
- Feng, W., Banner, J. L., Guilfoyle, A. L., Musgrove, M., & James, E. W. (2012). Oxygen isotopic fractionation between drip water and speleothem calcite: A 10-year monitoring study, central Texas, USA. *Chemical Geology*, 304–305, 53–67.
- Feng, W., Casteel, R. C., Banner, J. L., & Heinze-Fry, A. (2014). Oxygen isotope variations in rainfall, drip-water and speleothem calcite from a well-ventilated cave in Texas, USA: Assessing a new speleothem temperature proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 127, 233–250.
- Fernández, C. J., & Bravo, J. I. (2007). Evaluation of diverse geometric and geostatistical estimation methods applied to annual precipitation in asturias (NW Spain). *Natural Resources Research*, 16(3), 209–218.
- Finlayson, B. L., McMahon, T. A., & Peel, M. C. (2007). Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences*, 1633–1644.
- Fischer, M. J., & Treble, P. C. (2008). Calibrating climate- $\delta^{18}\text{O}$  regression models for the interpretation of high-resolution speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  time series. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113(17), D17103.
- Fischer, Matt J., & Baldini, L. M. (2011). A climate-isotope regression model with seasonally-varying and time-integrated relationships. *Climate Dynamics*, 37(11–12), 2235–2251.
- Fohlmeister, J., Kromer, B., & Mangini, A. (2011a). The Influence of Soil Organic Matter Age Spectrum on the Reconstruction of Atmospheric  $^{14}\text{C}$  Levels Via Stalagmites. *Radiocarbon*, 53(1), 99–115.
- Fohlmeister, J., Scholz, D., Kromer, B., & Mangini, A. (2011b). Modelling carbon isotopes of carbonates in cave drip water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(18), 5219–5228. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2011.06.023>
- Fohlmeister, Jens, & Lechleitner, F. A. (2019). STAlagmite dating by radiocarbon (star): A software tool for reliable and fast age depth modelling. *Quaternary Geochronology*, 51, 120–129.
- Font, E., Veiga-Pires, C., Pozo, M., Carvalho, C., de Siqueira Neto, A. C., Camps, P., ... Mirão, J. (2014). Magnetic fingerprint of southern Portuguese speleothems and implications for paleomagnetism and environmental magnetism. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119(11), 7993–8020.



- Fritts, H. C. (2012). *Tree rings and climate*. Elsevier.
- Frumkin, A., & Stein, M. (2004). The Sahara–East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, *217*(3–4), 451–464.
- Gabitov, R. I., & Watson, E. B. (2006). Partitioning of strontium between calcite and fluid. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *7*(11).
- Gagnon, J. E., Fryer, B. J., Samson, I. M., & Williams-Jones, A. E. (2008). Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *23*(11), 1529.
- Gasse, F. (2000). Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews*, *19*(1–5), 189–211.
- Genty, D., Baker, A., Massault, M., Proctor, C., Gilmour, M., Pons-Branchu, E., & Hamelin, B. (2001). Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for  $^{13}\text{C}$  variations in speleotherms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(20), 3443–3457.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., & Van-Exter, S. (2003). Precise dating of Dansgaard–Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature*, *421*(6925), 833–837.
- Genty, D., Blamart, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Bakalowicz, M., ... Bourges, F. (2006). Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African  $\delta^{13}\text{C}$  stalagmite profiles—comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites. *Quaternary Science Reviews*, *25*(17–18), 2118–2142.
- Genty, D., Combourieu-Nebout, N., Peyron, O., Blamart, D., Wainer, K., Mansuri, F., ... Brauer, A. (2010). Isotopic characterization of rapid climatic events during OIS3 and OIS4 in Villars Cave stalagmites (SW-France) and correlation with Atlantic and Mediterranean pollen records. *Quaternary Science Reviews*, *29*(19–20), 2799–2820.
- Gil-García, M. J., Ruiz Zapata, M. B., Santisteban, J. I., Mediavilla, R., López-Pamo, E., & Dabrio, C. J. (2007). Late holocene environments in Las Tablas de Daimiel (south central Iberian peninsula, Spain). *Vegetation History and Archaeobotany*, *16*(4), 241–250.
- Gimeno, L., Drumond, A., Nieto, R., Trigo, R. M., & Stohl, A. (2010). On the origin of continental precipitation. *Geophysical Research Letters*, *37*(13).

- Gimeno, L., Stohl, A., Trigo, R. M., Dominguez, F., Yoshimura, K., Yu, L., ... Nieto, R. (2012). Oceanic and terrestrial sources of continental precipitation. *Reviews of Geophysics*, 50(4).
- Gonzalez, S., & Bech, J. (2017). Extreme point rainfall temporal scaling: a long term (1805–2014) regional and seasonal analysis in Spain. *International Journal of Climatology*, 37(15), 5068–5079.
- Gimeno, L., Nieto, R., Drumond, A., Castillo, R., & Trigo, R. (2013). Influence of the intensification of the major oceanic moisture sources on continental precipitation. *Geophysical Research Letters*, 40(7), 1443–1450.
- González-Lemos, S., Jiménez-Sánchez, M., & Stoll, H. M. (2015a). Sediment transport during recent cave flooding events and characterization of speleothem archives of past flooding. *Geomorphology*, 228, 87–100.
- González-Lemos, S., Müller, W., Pisonero, J., Cheng, H., Edwards, R. L., & Stoll, H. M. (2015b). Holocene flood frequency reconstruction from speleothems in northern Spain. *Quaternary Science Reviews*, 127, 129–140.
- González Lemos, S. (2016). Desarrollo de indicadores petrográficos en estalagmitas y cocolitos aplicados al estudio del paleoclima. Tesis.
- González-Sampériz, P., Valero-garcés, B. L., Moreno, A., Jalut, G., & García-ruiz, J. M. (2006). Climate variability in the Spanish Pyrenees during the last 30 , 000 yr revealed by the El Portalet sequence. *Quaternary Research*, 66, 38–52.
- González-Sampériz, P., Valero-garcés, B. L., & Moreno, A. (2008). Vegetation changes and hydrological fluctuations in the Central Ebro Basin ( NE Spain ) since the Late Glacial period : Saline lake records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 259, 157–181.
- González-Sampériz, P., Utrilla, P., Mazo, C., Valero-garcés, B., Sopena, M. C., & Morellón, M. (2009). Patterns of human occupation during the early Holocene in the Central Ebro Basin ( NE Spain ) in response to the 8 . 2 ka climatic event. *Quaternary Research*, 71(2), 121–132.
- González Trueba, J. J., & Serrano Cañadas, E. (2010). La nieve en Picos de Europa. *Cuadernos de Investigación Geográfica / Geographical Research Letters, ISSN 0211-6820, N° 36, 2, 2010, Págs. 61-84, (36), 61–84.*
- Goosse, H., Crespin, E., Dubinkina, S., Loutre, M. F., Mann, M. E., Renssen, H., ... Shindell, D. (2012). The role of forcing and internal dynamics in explaining the “Medieval Climate Anomaly.” *Climate Dynamics*, 39(12), 2847–2866.

- Gou, X., Deng, Y., Gao, L., Chen, F., Cook, E., Yang, M., & Zhang, F. (2015). Millennium tree-ring reconstruction of drought variability in the eastern Qilian Mountains, northwest China. *Climate Dynamics*, *45*(7–8), 1761–1770.
- Graham, N. E., Ammann, C. M., Fleitmann, D., Cobb, K. M., & Luterbacher, J. (2011). Support for global climate reorganization during the “Medieval Climate Anomaly.” *Climate Dynamics*, *37*(5), 1217–1245.
- Gray, S. T., Graumlich, L. J., Betancourt, J. L., & Pederson, G. T. (2004). A tree-ring based reconstruction of the Atlantic Multidecadal Oscillation since 1567 A.D. *Geophysical Research Letters*, *31*(12).
- Griffiths, M. L., Fohlmeister, J., Drysdale, R. N., Hua, Q., Johnson, K. R., Hellstrom, J. C., ... Zhao, J. -x. (2012). Hydrological control of the dead carbon fraction in a Holocene tropical speleothem. *Quaternary Geochronology*, *14*, 81–93.
- 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.
- Grove, J. M. (2012). *The Little Ice Age* (1st ed.). Routledge.
- Guiot, J., & Corona, C. (2010). Growing season temperatures in Europe and climate forcings over the past 1400 years. *PLoS ONE*, *5*(4).
- Haslett, J., & Parnell, A. (2008). A simple monotone process with application to radiocarbon-dated depth chronologies. *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, *57*(4), 399–418.
- Hellstrom, J. ., & McCulloch, M. . (2000). Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, *179*(2), 287–297.
- Hemming, S. R. (2004). Heinrich events: Massive late Pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint. *Reviews of Geophysics*, *42*(1).
- Hendy, C. . (1971). The isotopic geochemistry of speleothems—I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *35*(8), 801–824.
- Hennig, G. J., Bangert, U., Herr, W., & Freundlich, J. (1980). Uranium series dating of calcite formations in caves: recent results and a comparative study on age determinations via  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ,  $^{14}\text{C}$ , TL and ESR. *Revue d'Archéométrie*, *4*(1), 91–100.

- Hodge, E., McDonald, J., Fischer, M., Redwood, D., Hua, Q., Levchenko, V., ... Fink, D. (2011). Using the  $^{14}\text{C}$  Bomb Pulse to Date Young Speleothems. *Radiocarbon*, *53*(2), 345–357.
- Hoegh-Guldberg, O., Mumby, P. J., Hooten, A. J., Steneck, R. S., Greenfield, P., Gomez, E., ... Hatzios, M. E. (2007). Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science*, *318*(5857), 1737–1742.
- Hoffmann, D. L., Pike, A. W. G., Wainer, K., & Zilhão, J. (2013). New U-series results for the speleogenesis and the Palaeolithic archaeology of the Almonda karstic system (Torres Novas, Portugal). *Quaternary International*, *294*, 168–182.
- Holterman, H. J. (2003). Kinetics and evaporation of water drops in air (Vol. 2012). Wageningen: IMAG.
- Hönisch, B., Ridgwell, A., Schmidt, D. N., Thomas, E., Gibbs, S. J., Sluijs, A., ... Williams, B. (2012). The geological record of ocean acidification. *Science*, *335*(6072), 1058–1063.
- Hopley, P. J., Marshall, J. D., Weedon, G. P., Latham, A. G., Herries, A. I. R., & Kuykendall, K. L. (2007). Orbital forcing and the spread of C4 grasses in the late Neogene: stable isotope evidence from South African speleothems. *Journal of Human Evolution*, *53*(5), 620–634.
- Hu, J., Emile-Geay, J., & Partin, J. (2017). Correlation-based interpretations of paleoclimate data – where statistics meet past climates. *Earth and Planetary Science Letters*, *459*(December), 362–371.
- Huang, Y., Fairchild, I. J., Borsato, A., Frisia, S., Cassidy, N. J., McDermott, F., & Hawkesworth, C. J. (2001). Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, *175*(3–4), 429–448.
- Huber, M., & Knutti, R. (2014). Natural variability, radiative forcing and climate response in the recent hiatus reconciled. *Nature Geoscience*, *7*(9), 651–656.
- Imbrie, J., Boyle, E. a., Clemens, S. C., Duffy, A., Howard, W. R., Kukla, G., ... Shackleton, N. J. (1992). Linear Responses to Milankovitch Forcing ulate new observational and modeling efforts. *Paleoceanography*, *7*(6), 701–738.
- IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.

- Jalut, G., Esteban, A., Bonnet, L., Gauquelin, T., & Fontugne, M. (2000). Holocene climatic changes in the Western Mediterranean , from south-east France to south-east Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *160*, 255–290.
- Jex, C. N., Baker, A., Fairchild, I. J., Eastwood, W. J., Leng, M. J., Sloane, H. J., ... Bekaroğlu, E. (2010). Calibration of speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  with instrumental climate records from Turkey. *Global and Planetary Change*, *71*(3–4), 207–217.
- Jo, K., Woo, K. S., Hong, G. H., Kim, S. H., & Suk, B. C. (2010). Rainfall and hydrological controls on speleothem geochemistry during climatic events (droughts and typhoons): An example from Seopdong Cave, Republic of Korea. *Earth and Planetary Science Letters*, *295*(3–4), 441–450.
- Johnson, K. R., Hu, C., Belshaw, N. S., & Henderson, G. M. (2006). Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, *244*(1–2), 394–407.
- Jolliffe, I. (2011). Principal Component Analysis. In *International Encyclopedia of Statistical Science*, 1094–1096.
- Jones, P. D., Hulme, M., & Briffa, K. R. (1993). A comparison of Lamb circulation types with an objective classification scheme. *International Journal of Climatology*, *13*(6), 655–663.
- Jones, P. D., Lister, D. H., Osborn, T. J., Harpham, C., Salmon, M., & Morice, C. P. (2012). Hemispheric and large-scale land-surface air temperature variations: An extensive revision and an update to 2010. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *117*(D5).
- Jouzel, J., Alley, R. B., Cuffey, K. M., Dansgaard, W., Grootes, P., Hoffmann, G., ... White, J. (1997). Validity of the temperature reconstruction from ice cores. *J. Geophys. Res.*, *102*(C12), 26471–26487.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., ... Wolff, E. W. (2007). Orbital and millennial antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science*, *317*(5839), 793–796.
- Judge, J. S. (1971). A Study of the Dissolution of  $\text{SiO}_2$  in Acidic Fluoride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, *118*(11), 1772.
- Kaiser, H. F. (1974). An index of factorial simplicity. *Psychometrika*, *39*(1), 31–36.
- Karl, T. R., Arguez, A., Huang, B., Lawrimore, J. H., McMahon, J. R., Menne, M. J., ... Zhang, H. M. (2015). Possible artifacts of data biases in the recent global surface warming hiatus. *Science*, *348*(6242), 1469–1472.

- Kaufmann, R. K., Kauppi, H., Mann, M. L., & Stock, J. H. (2011). Reconciling anthropogenic climate change with observed temperature 1998-2008. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *108*(29), 11790–11793.
- Knight, J. R., Folland, C. K., & Scaife, A. A. (2006). Climate impacts of the Atlantic Multidecadal Oscillation. *Geophysical Research Letters*, *33*(17), L17706.
- Knudsen, M. F., Jacobsen, B. H., Seidenkrantz, M.-S., & Olsen, J. (2014). Evidence for external forcing of the Atlantic Multidecadal Oscillation since termination of the Little Ice Age. *Nature Communications*, *5*(1), 3323.
- Konecky, B. L., Noone, D. C., & Cobb, K. M. (2019). The Influence of Competing Hydroclimate Processes on Stable Isotope Ratios in Tropical Rainfall. *Geophysical Research Letters*, *46*(3), 1622–1633.
- Kosaka, Y., & Xie, S.-P. (2013). Recent global-warming hiatus tied to equatorial Pacific surface cooling. *Nature*, *501*(7467), 403–407.
- Koster, R. D., de Valpine, D. P., & Jouzel, J. (1993). Continental water recycling and H<sub>2</sub>18O concentrations. *Geophysical Research Letters*, *20*(20), 2215–2218.
- Labuhn, I., Daux, V., Girardclos, O., Stievenard, M., Pierre, M., & Masson-Delmotte, V. (2016). French summer droughts since 1326 CE: A reconstruction based on tree ring cellulose δ18O. *Climate of the Past*, *12*(5), 1101–1117.
- Lachniet, M. S., Burns, S. J., Piperno, D. R., Asmerom, Y., Polyak, V. J., Moy, C. M., & Christenson, K. (2004). A 1500-year El Niño/Southern Oscillation and rainfall history for the Isthmus of Panama from speleothem calcite. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, *109*(20), 1–8.
- Lachniet, M. S. (2009). Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*, *28*(5–6), 412–432.
- Lamb, H. H. (1972). British Isles weather types and a register of the daily sequence of circulation patterns 1861-1971. Her Majesty's stationery office.
- Lawrence Edwards, R., Chen, J. H., & Wasserburg, G. J. (1987). <sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>230</sup>Th-<sup>232</sup>Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, *81*(2–3), 175–192.
- Lead, J. R., & Wilkinson, K. J. (2006). Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends. *Environmental Chemistry*, *3*(3), 159.
- Lechleitner, F. A., Baldini, J. U. L., Breitenbach, S. F. M., Fohlmeister, J., McIntyre, C., Goswami, B., ... Eglinton, T. I. (2016a). Hydrological and climatological controls on radiocarbon concentrations in a tropical stalagmite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *194*, 233–252.

- Lechleitner, F. A., Fohlmeister, J., McIntyre, C., Baldini, L. M., Jamieson, R. A., Hercman, H., ... Baldini, J. U. L. (2016b). A novel approach for construction of radiocarbon-based chronologies for speleothems. *Quaternary Geochronology*, *35*, 54–66.
- LeGrande, A. N., & Schmidt, G. A. (2006). Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophysical Research Letters*, *33*(12), L12604.
- Lekshmy, P. R., Midhun, M., & Ramesh, R. (2018). Influence of stratiform clouds on  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  of monsoon water vapour and rain at two tropical coastal stations. *Journal of Hydrology*, *563*, 354–362.
- Li, Q., Zhang, H., Liu, X., & Huang, J. (2004). Urban heat island effect on annual mean temperature during the last 50 years in China. *Theoretical and Applied Climatology*, *79*(3–4), 165–174.
- Liu, Z., & Alexander, M. (2007). Atmospheric bridge, oceanic tunnel, and global teleconnections. *Reviews of Geophysics*, *45*(2005), 1–34.
- Liu, Z., Zhu, J., Rosenthal, Y., Zhang, X., Otto-Bliesner, B. L., Timmermann, A., ... Elison Timm, O. (2014). The Holocene temperature conundrum. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *111*(34), 3501–3505.
- Long, H., Lai, Z. P., Wang, N. A., & Zhang, J. R. (2011). A combined luminescence and radiocarbon dating study of Holocene lacustrine sediments from arid northern China. *Quaternary Geochronology*, *6*(1), 1–9.
- Lorrey, A., Williams, P., Salinger, J., Martin, T., Palmer, J., Fowler, A., ... Neil, H. (2008). Speleothem stable isotope records interpreted within a multi-proxy framework and implications for New Zealand palaeoclimate reconstruction. *Quaternary International*, *187*(1), 52–75.
- Luetscher, M., Boch, R., Sodemann, H., Spötl, C., Cheng, H., Edwards, R. L., ... Müller, W. (2015). North Atlantic storm track changes during the Last Glacial Maximum recorded by Alpine speleothems. *Nature Communications*, *6*(1), 6344.
- Mann, M. E., Zhang, Z., Rutherford, S., Bradley, R. S., Hughes, M. K., Shindell, D., ... Ni, F. (2009). Global signatures and dynamical origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Science*, *326*(5957), 1256–1260.
- Marcott, S. a., Shakun, J. D., Clark, P. U., & Mix, A. C. (2013). A Reconstruction of Regional and Global Temperature for the Past 11,300 Years. *Science (New York, N.Y.)*, *339*(6124), 1198–1201.
- Markle, B. R., Steig, E. J., Buizert, C., Schoenemann, S. W., Bitz, C. M., Fudge, T. J., ... Sowers, T. (2017). Global atmospheric teleconnections during Dansgaard-Oeschger events. *Nature Geoscience*, *10*(1), 36–40.

- Marquínez, J. (1989). Mapa geológico de la Región del Cuera y los Picos de Europa. *Trabajos de Geología*, 18, 137-144.
- Martin-Chivelet, J., Muñoz-García, M. B., Domínguez-Villar, D., Turrero, M. J., & Ortega, A. I. (2006). Comparative analysis of stalagmites from two caves of Northern Spain. Implications for Holocene paleoclimate studies. *Geologica Belgica*, 9(3/4), 323-335.
- Martín-Chivelet, J., Muñoz-García, M. B., Edwards, R. L., Turrero, M. J., & Ortega, A. I. (2011). Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000 yr BP, based on  $\delta^{13}\text{C}$  of speleothems. *Global and Planetary Change*, 77(1–2), 1–12.
- Martín-García, R., Alonso-Zarza, A. M., & Martín-Pérez, A. (2009). Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: Evidences from Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology*, 221(1–4), 141–149.
- Martín-Puertas, C., Valero-Garcés, B. L., Mata, M. P., González-Sampériz, P., Bao, R., Moreno, A., & Stefanova, V. (2008). Arid and humid phases in southern Spain during the last 4000 years: The Zoñar Lake record, Córdoba. *Holocene*, 18(6), 907–921.
- Martín-Puertas, C., Valero-Garcés, B. L., Brauer, A., Mata, M. P., Delgado-Huertas, A., & Dulski, P. (2009). The Iberian-Roman Humid Period (2600-1600 cal yr BP) in the Zoñar Lake varve record (Andalucía, southern Spain). *Quaternary Research*, 71(2), 108–120.
- Martin-Vide, J., & Lopez-Bustins, J. A. (2006). The western Mediterranean oscillation and rainfall in the Iberian Peninsula. *International Journal of Climatology: A Journal of the Royal Meteorological Society*, 26(11), 1455-1475.
- Martínez-García, A., Rosell-Melé, A., Jaccard, S. L., Geibert, W., Sigman, D. M., & Haug, G. H. (2011). Southern Ocean dust-climate coupling over the past four million years. *Nature*, 476(7360), 312–315.
- Mattey, D., Lowry, D., Duffet, J., Fisher, R., Hodge, E., & Frisia, S. (2008). A 53 year seasonally resolved oxygen and carbon isotope record from a modern Gibraltar speleothem: Reconstructed drip water and relationship to local precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(1–2), 80–95.
- Mattey, D.P., Fairchild, I. J., Atkinson, T. C., Latin, J.-P., Ainsworth, M., & Durell, R. (2010). Seasonal microclimate control of calcite fabrics, stable isotopes and trace elements in modern speleothem from St Michaels Cave, Gibraltar. *Geological Society, London, Special Publications*, 336(1), 323–344.



- Mattey, D.P., Fisher, R., Atkinson, T. C., Latin, J.-P., Durrell, R., Ainsworth, M., ... Fairchild, I. J. (2013). Methane in underground air in Gibraltar karst. *Earth and Planetary Science Letters*, *374*, 71–80.
- Mattey, D.P., Atkinson, T. C., Barker, J. A., Fisher, R., Latin, J.-P., Durrell, R., & Ainsworth, M. (2016). Carbon dioxide, ground air and carbon cycling in Gibraltar karst. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *184*, 88–113.
- Mayewski, P. A., Rohling, E. E., Stager, J. C., Karlén, W., Maasch, K. A., Meeker, L. D., ... Steig, E. J. (2004). Holocene climate variability. *Quaternary Research*, *62*(3), 243–255.
- Mccabe-Glynn, S., Johnson, K. R., Strong, C., Berkelhammer, M., Sinha, A., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2013). Variable North Pacific influence on drought in southwestern North America since AD 854. *Nature Geoscience*, *6*(8), 617–621.
- McDermott, F., Baker, a., Borsato, a., Hinton, R. W., Fairchild, I. J., Tooth, a. F., & Frisia, S. (2001). Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society*, *158*(5), 831–841.
- McDermott, Frank. (2004). Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: A review. *Quaternary Science Reviews*, *23*(7–8), 901–918.
- McDermott, F, Mattey, D. P., & Hawkesworth, C. (2005). Centennial-scale Holocene climate variability revealed by a high-resolution speleothem delta O-18 record from SW Ireland (9 Nov, pg 1328, 2001). *Science*, *309*(5742), 1816.
- McDonald, J., Drysdale, R., Hill, D., Chisari, R., & Wong, H. (2007). The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan Caves, SE Australia. *Chemical Geology*, *244*(3–4), 605–623.
- McGregor, H. V., & Gagan, M. K. (2004). Western Pacific coral  $\delta^{18}\text{O}$  records of anomalous Holocene variability in the El Niño-Southern Oscillation. *Geophysical Research Letters*, *31*(11), 1–4.
- McIntyre, C. P., Wacker, L., Haghypour, N., Blattmann, T. M., Fahrni, S., Usman, M., ... Synal, H.-A. (2017). Online  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  Gas Measurements by EA-IRMS-AMS at ETH Zürich. *Radiocarbon*, *59*(3), 893–903.
- McMillan, E. A., Fairchild, I. J., Frisia, S., Borsato, A., & McDermott, F. (2005). Annual trace element cycles in calcite-aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200-1100 yr BP. *Journal of Quaternary Science*, *20*(5),

- Meehl, G. A., Arblaster, J. M., Fasullo, J. T., Hu, A., & Trenberth, K. E. (2011). Model-based evidence of deep-ocean heat uptake during surface-temperature hiatus periods. *Nature Climate Change*, *1*(7), 360–364.
- Meeker, L. D., & Mayewski, P. A. (2002). A 1400-year high-resolution record of atmospheric circulation over the North Atlantic and Asia. *The Holocene*, *12*(3), 257–266.
- Meyers, P. A., & Ishiwatari, R. (1993). Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, *20*(7), 867–900.
- Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, *27*(5–6), 213–250.
- Miles, N. L., Verlinde, J., Clothiaux, E. E., Miles, N. L., Verlinde, J., & Clothiaux, E. E. (2000). Cloud Droplet Size Distributions in Low-Level Stratiform Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, *57*(2), 295–311.
- Mitra, A., & Rimstidt, J. D. (2009). Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(23), 7045–7059.
- Moberg, A., Sonechkin, D. M., Holmgren, K., Datsenko, M. H., & Karlén, W. (2005). Highly variable Northern Hemisphere temperatures reconstructed from low- and high-resolution proxy data. *Nature*, *433*(7026), 613–617.
- Morellón, M., Valero-garce, B., Delgado-huertas, A., Mata, P., Moreno, A., Rico, M., & Pablo, J. (2009). Lateglacial and Holocene palaeohydrology in the western Mediterranean region: the Lake Estanya record ( NE Spain ). *Quaternary Science Reviews*, *28*, 2582–2599.
- Morellón, M., Valero-Garcés, B., González-Sampériz, P., Vegas-Vilarrúbia, T., Rubio, E., Rieradevall, M., ... Soto, J. (2011). Climate changes and human activities recorded in the sediments of Lake Estanya (NE Spain) during the Medieval Warm Period and Little Ice Age. *Journal of Paleolimnology*, *46*(3), 423–452.
- Morellón, M., Pérez-Sanz, A., Corella, J. P., Büntgen, U., Catalán, J., González-Sampériz, P., ... Valero-Garcés, B. (2012). A multi-proxy perspective on millennium-long climate variability in the Southern Pyrenees. *Climate of the Past*, *8*(2), 683–700.
- Morellón, M., Aranbarri, J., Moreno, A., González-Sampériz, P., & Valero-Garcés, B. L. (2018). Early Holocene humidity patterns in the Iberian Peninsula reconstructed from lake , pollen and speleothem records. *Quaternary Research (United States)*, *181*.

- Moreno, A., Valero-Garcés, B. L., González-Sampériz, P., & Rico, M. (2008). Flood response to rainfall variability during the last 2000 years inferred from the Taravilla Lake record (Central Iberian Range, Spain). *Journal of Paleolimnology*, *40*(3), 943–961.
- Moreno, A., Stoll, H., Jiménez-Sánchez, M., Cacho, I., Valero-Garcés, 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*(3–4), 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.
- Moreno, A., Belmonte, A., Sancho, C., Oliva, B., Stoll, H., Edwards, L. R., ... Hellstrom, J. (2013). Formación de espeleotemas en el noreste peninsular y su relación con las condiciones climáticas durante los últimos ciclos glaciares. *Geographical Research Letter*, *39*(1), 25–47.
- Moreno, A., Sancho, C., Bartolomé, M., Oliva-Urcia, B., Delgado-Huertas, A., Estrela, M. J., ... Cacho, I. (2014). Climate controls on rainfall isotopes and their effects on cave drip water and speleothem growth: The case of Molinos cave (Teruel, NE Spain). *Climate Dynamics*, *43*(1–2), 221–241.
- Moreno, A., Bartolomé, M., Pérez, C., Sancho, C., Cacho, I., Stoll, H., ... & Cheng, H. (2015). Tracking the origin of  $\delta^{18}\text{O}$  variability in speleothems: examples from the Ordesa and Monte Perdido National Park (NE Iberia). In *Una Visión Global del Cuaternario. El Hombre como Condicionante de Procesos Geológicos* (82–85). Reunión Nacional de Cuaternario Granada (España).
- Moreno, A., Iglesias, M., Azorín-Molina, C., Pérez-Mejias, C., Bartolomé, M., ... Vimeux, F. (2019). Spatial variability of northern Iberian rainfall isotope values: investigating climatic controls on daily and monthly timescales. Under review.
- Morse, J. W., & Bender, M. L. (1990). Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology*, *82*, 265–277.
- Müller, W., Shelley, M., Miller, P., & Broude, S. (2009). Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *24*(2), 209–214.

- Muñoz, A., Sen, A. K., Sancho, C., & Genty, D. (2009). Wavelet analysis of late holocene stalagmite records from Ortigosa caves in Northern Spain. *Journal of Cave and Karst Studies*, 71(1), 63–72.
- Muñoz, A., Bartolomé, M., Muñoz, A., Sancho, C., Moreno, A., Hellstrom, J. C., ... Cacho, I. (2015). Solar influence and hydrological variability during the Holocene from a speleothem annual record (Molinos Cave, NE Spain). *Terra Nova*, 27(4), 300–311.
- Muñoz-García, M. B., Martín-Chivelet, J., Rossi, C., Ford, D. C., & Schwarcz, H. P. (2007). Chronology of termination II and the last interglacial period in North Spain based on stable isotope records of stalagmites from Cueva del Cobre (Palencia). *Journal of Iberian Geology*, 33(1), 17–30.
- Muñoz-García, M. B., Cruz, J., Martín-Chivelet, J., Ortega, A. I., Turrero, M. J., & López-Elorza, M. (2016). Comparison of speleothem fabrics and microstratigraphic stacking patterns in calcite stalagmites as indicators of paleoenvironmental change. *Quaternary International*, 407, 74–85.
- Muñoz, A., Peña, J. L., Sancho, C., & Martínez, M. A. (2001). Los espeleotemas de las cuevas de Ortigosa de Cameros (La Rioja): datos cronológicos y consideraciones paleoambientales. *The Speleothems from the Ortigosa de Cameros Caves (La Rioja, Spain): Chronological Data and Paleoenvironmental Considerations.*, (30), 95–98.
- Muñoz-Jimenez, J. (1982). Geografía Física. El relieve, el clima, las aguas. En: Geografía de Asturias (F. Quirós, Ed.). Ayalga, Oviedo.
- Muñoz-Sobrino, C., Ramil-Rego, P., Gómez-Orellana, L., & Varela, R. A. D. (2005). Palynological data on major Holocene climatic events in NW Iberia. *Boreas*, 34(3), 381–400.
- Nagra, G., Treble, P. C., Andersen, M. S., Bajo, P., Hellstrom, J., & Baker, A. (2017). Dating stalagmites in mediterranean climates using annual trace element cycles. *Scientific Reports*, 7(1), 621.
- Nesje, A., & Dahl, S. O. (2003). The “Little Ice Age” - only temperature?. *The Holocene*, 13(1), 139–145.
- Nieto-Moreno, V., Martínez-Ruiz, F., Giralt, S., Jiménez-Espejo, F., Gallego-Torres, D., Rodrigo-Gámiz, M., ... De Lange, G. J. (2011). Tracking climate variability in the western Mediterranean during the Late Holocene: A multiproxy approach. *Climate of the Past*, 7(4), 1395–1414.
- Oliva, M., Ruiz-Fernández, J., Barriendos, M., Benito, G., Cuadrat, J. M., Domínguez-Castro, F., ... Vicente-Serrano, S. M. (2018). The Little Ice Age in Iberian mountains. *Earth-Science Reviews*, 177, 175–208.

- Olivares, C. (2015). *Climatología en el Principado de Asturias en el periodo 1981-2010*. Universidad de Oviedo.
- Orland, I. J., Burstyn, Y., Bar-Matthews, M., Kozdon, R., Ayalon, A., Matthews, A., & Valley, J. W. (2014). Seasonal climate signals (1990–2008) in a modern Soreq Cave stalagmite as revealed by high-resolution geochemical analysis. *Chemical Geology*, *363*, 322–333.
- Ortega, P., Montoya, M., González-Rouco, F., Beltrami, H., & Swingedouw, D. (2013). Variability of the ocean heat content during the last millennium—an assessment with the ECHO-g Model. *Clim. Past*, *9*, 547–565.
- Ortega, P., Lehner, F., Swingedouw, D., Masson-Delmotte, V., Raible, C. C., Casado, M., & Yiou, P. (2015). A model-tested North Atlantic Oscillation reconstruction for the past millennium. *Nature*, *523*(7558), 71–74.
- Osácar, M. C., Sancho, C., Muñoz, A., Bartolomé, M., Moreno, A., Delgado-Huertas, A., & Cacho, I. (2014). Tracking the oxygen isotopic signature from the rainfall to the speleothems in Ortigosa de Cameros caves (La Rioja, Spain). *Estudios Geológicos*, *70*(2).
- Pacton, M., Breitenbach, S. F. M., Lechleitner, F. A., Vaks, A., Rollion-Bard, C., Gutareva, O. S., ... Vasconcelos, C. (2013). The role of microorganisms in the formation of a stalactite in Botovskaya Cave, Siberia-paleoenvironmental implications. *Biogeosciences*, *10*(9), 6115–6130.
- Pagani, M., Zachos, J. C., Freeman, K. H., Tipple, B., & Bohaty, S. (2005). Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene. *Science*, *309*(5734), 600-603.
- Pagani, M., Liu, Z., Lariviere, J., & Ravelo, A. C. (2010). High Earth-system climate sensitivity determined from Pliocene carbon dioxide concentrations. *Nature Geoscience*, *3*(1), 27–30.
- Parnell, A.C., Haslett, J., Allen, J. R. M., Buck, C. E., & Huntley, B. (2008). A flexible approach to assessing synchronicity of past events using Bayesian reconstructions of sedimentation history. *Quaternary Science Reviews*, *27*(19–20), 1872–1885.
- Parnell, A.C., Buck, C. E., & Doan, T. K. (2011). A review of statistical chronology models for high-resolution, proxy-based Holocene palaeoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, *30*(21–22), 2948–2960.
- Pearson, C., Manning, S. W., Coleman, M., & Jarvis, K. (2005). Can tree-ring chemistry reveal absolute dates for past volcanic eruptions? *Journal of Archaeological Science*, *32*(8), 1265–1274.

- Pereira, A. R., & Pruitt, W. O. (2004). Adaptation of the Thornthwaite scheme for estimating daily reference evapotranspiration. *Agricultural Water Management*, *66*(3), 251–257.
- Pérez-Estaún, A., & Bea, F. (2004). Macizo Ibérico. Geología de España, 19-230
- Pérez-Mejías, C., Moreno, A., Sancho, C., Bartolomé, M., Stoll, H., Cacho, I., ... Edwards, R. L. (2017). Abrupt climate changes during Termination III in Southern Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *114*(38), 10047–10052.
- Pérez-Mejías, C., Moreno, A., Sancho, C., Bartolomé, M., Stoll, H., Osácar, M. C., ... Delgado-Huertas, A. (2018). Transference of isotopic signal from rainfall to dripwaters and farmed calcite in Mediterranean semi-arid karst. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *243*, 66–98.
- Pérez-Sanz, A., González-sampérez, P., Moreno, A., Valero-garcés, B., Gil-romera, G., Sevilla-callejo, M., & Navas, A. (2013). Holocene climate variability , vegetation dynamics and fire regime in the central Pyrenees : the Basa de la Mora sequence (NE Spain). *Quaternary Science Reviews*, *73*, 149–169.
- Pirla, G. (2011). Estudio paleoclimático en Asturias durante el Penúltimo Glacial en registros de espeleotemas de la cueva La Vallina (Porrúa). Universidad de Oviedo.
- Ponte, J. M., Font, E., Veiga-Pires, C., Hillaire-Marcel, C., & Ghaleb, B. (2017). The effect of speleothem surface slope on the remanent magnetic inclination. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *122*(6), 4143–4156.
- Priestley, M. B. (1996). Wavelets and time-dependent spectral analysis. *Journal of Time Series Analysis*, *17*(1), 85–103.
- Proctor, C. J., Baker, A., Barnes, W. L., & Gilmour, M. A. (2000). A thousand year speleothem proxy record of North Atlantic climate from Scotland. *Climate Dynamics*, *16*(10–11), 815–820.
- Quirantes, J. A. & Gallego J.A. (2011). Atlas de Nubes y Meteoros. Cantabria Tradicional. ISBN:978-84-15112-16-7.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., & Rosenfeld, D. (2001). Atmosphere: Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, *294*(5549), 2119–2124.
- Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A. M., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., ... Ruth, U. (2006). A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *111*(6), 1–16.

- Rasmussen, S. O., Bigler, M., Blockley, S. P., Blunier, T., Buchardt, S. L., Clausen, H. B., ... Winstrup, M. (2014). A stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: Refining and extending the INTIMATE event stratigraphy. *Quaternary Science Reviews*, *106*, 14–28.
- Reimer, P. J., Brown, T. A., & Reimer, R. W. (2004). Discussion: Reporting and calibration of post-bomb  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon*, *46*(3), 1299–1304.
- Rein, B., Lückge, A., & Sirocko, F. (2004). A major Holocene ENSO anomaly during the Medieval period. *Geophysical Research Letters*, *31*(17), 2–5.
- Richards, D. A., & Dorale, J. A. (2003). Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *52*(1), 407–460.
- Richner, H., & Hächler, P. (2013). Understanding and forecasting Alpine foehn. In *Mountain Weather Research and Forecasting* (pp. 219–260). Springer, Dordrecht.
- Rignot, E., Bamber, J. L., Van Den Broeke, M. R., Davis, C., Li, Y., Van De Berg, W. J., & Van Meijgaard, E. (2008). Recent Antarctic ice mass loss from radar interferometry and regional climate modelling. *Nature Geoscience*, *1*(2), 106–110.
- Rodrigo, F. S., Esteban-Parra, M. J., Pozo-Vázquez, D., & Castro-Díez, Y. (1999). A 500-year precipitation record in Southern Spain. *International Journal of Climatology*, *19*(11), 1233–1253.
- Rodriguez-Puebla, C., Encinas, A. H., Nieto, S., & Garmendia, J. (1998). Spatial and temporal patterns of annual precipitation variability over the Iberian Peninsula. *International Journal of Climatology: A Journal of the Royal Meteorological Society*, *18*(3), 299–316.
- Roe, G. H. (2005). Orographic Precipitation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *33*(1), 645–671.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., & Gonfiantini, R. (1993). *Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation*.
- Rudzka, D., McDermott, F., Baldini, L. M., Fleitmann, D., Moreno, A., & Stoll, H. (2011). The coupled  $\delta^{13}\text{C}$ -radiocarbon systematics of three Late Glacial/early Holocene speleothems; insights into soil and cave processes at climatic transitions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *75*(15), 4321–4339.

- Rudzka, D., McDermott, F., Jackson, A., & Fleitmann, D. (2013). Inverse modelling of the  $^{14}\text{C}$  bomb pulse in stalagmites to constrain the dynamics of soil carbon cycling at selected European cave sites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *112*, 32–51.
- Russell, C. T., Luhmann, J. G., & Jian, L. K. (2010). How unprecedented a solar minimum? *Reviews of Geophysics*, *48*(2).
- Schimpf, D., Kilian, R., Kronz, A., Simon, K., Spötl, C., Wörner, G., ... Mangini, A. (2011). The significance of chemical, isotopic, and detrital components in three coeval stalagmites from the superhumid southernmost Andes (53°S) as high-resolution palaeo-climate proxies. *Quaternary Science Reviews*, *30*(3–4), 443–459.
- Scholz, D., & Hoffmann, D. L. (2011). StalAge - An algorithm designed for construction of speleothem age models. *Quaternary Geochronology*, *6*(3–4), 369–382.
- Scholz, D., Tolzmann, J., Hoffmann, D. L., Jochum, K. P., Spötl, C., & Riechelmann, D. F. C. (2014). Diagenesis of speleothems and its effect on the accuracy of  $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -ages. *Chemical Geology*, *387*(1), 74–86.
- Seki, O., Foster, G. L., Schmidt, D. N., Mackensen, A., Kawamura, K., & Pancost, R. D. (2010). Alkenone and boron-based Pliocene  $\text{pCO}_2$  records. *Earth and Planetary Science Letters*, *292*(1–2), 201–211.
- Shakun, J. D., Clark, P. U., He, F., Marcott, S. A., Mix, A. C., Liu, Z., ... Bard, E. (2012). Global warming preceded by increasing carbon dioxide concentrations during the last deglaciation. *Nature*, *484*(7392), 49–54.
- Shepherd, A., & Wingham, D. (2007). Recent sea-level contributions of the Antarctic and Greenland ice sheets. *Science*, *315*(5818), 1529–1532.
- Shindell, D. T., Schmidt, G. A., Mann, M. E., Rind, D., & Waple, A. (2001). Solar forcing of regional climate change during the Maunder Minimum. *Science*, *294*(5549), 2149–2152.
- Short, M. B., Baygents, J. C., Beck, J. W., Stone, D. A., Toomey, R. S., & Goldstein, R. E. (2005). Stalactite growth as a free-boundary problem: A geometric law and its platonic ideal. *Physical Review Letters*, *94*(1), 14–17.
- Sigl, M., Winstrup, M., McConnell, J. R., Welten, K. C., Plunkett, G., Ludlow, F., ... Woodruff, T. E. (2015). Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years. *Nature*, *523*(7562), 543–549.
- Smith, Andrew C. (2014). Speleothem Climate Capture: A Holocene Reconstruction of Northern Iberian Climate and Environmental Change. Lancaster University (United Kingdom).



- Smith, Andrew C., Wynn, P. M., Barker, P. A., & Leng, M. J. (2015). Drip water electrical conductivity as an indicator of cave ventilation at the event scale. *Science of The Total Environment*, *532*, 517–527.
- Smith, Andrew C., Wynn, P. M., Barker, P. A., Leng, M. J., Noble, S. R., & Stott, A. (2016a). Cave monitoring and the potential for palaeoclimate reconstruction from Cueva de Asiul, Cantabria (N. Spain). *International Journal of Speleology*, *45*(1), 1–10.
- Smith, Andrew C., Wynn, P. M., Barker, P. A., Leng, M. J., Noble, S. R., & Tych, W. (2016b). North Atlantic forcing of moisture delivery to Europe throughout the Holocene. *Scientific Reports*, *6*(1), 24745.
- Spötl, C., Fairchild, I. J., & Tooth, A. F. (2005). Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*(10), 2451–2468.
- Steffensen, J. P., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-jensen, D., Fischer, H., ... White, J. W. C. (2008). Happens in Few Years. *Science*, *321*(5889), 680–684.
- Steinhilber, F., Beer, J., & Fröhlich, C. (2009). Total solar irradiance during the Holocene. *Geophysical Research Letters*, *36*(19), 1–5.
- Stocker, T. (Ed.). (2014). Climate change 2013: the physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.
- Stoll, H.M., Müller, 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*(1), 1–27.
- 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 (United States)*, *80*(2), 284–290.
- Stoll, H.M., Mendez-Vicente, A., Gonzalez-Lemos, S., Moreno, A., Cacho, I., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2015). Interpretation of orbital scale variability in mid-latitude speleothem  $\delta^{18}\text{O}$ : Significance of growth rate controlled kinetic fractionation effects. *Quaternary Science Reviews*, *127*, 215–228.
- Stoll, H.M., Cacho, I., Gasson, E., Moreno, A., Iglesias, M., Perez, C., R. Lawrence Edwards, ChengH., (2019). Unprecedented rate of deglaciation during Termination II. Under reviewed.

- Strandberg, G., Kjellström, E., Poska, A., Wagner, S., Gaillard, M. J., Trondman, A. K., ... Sugita, S. (2014). Regional climate model simulations for Europe at 6 and 0.2 k BP: Sensitivity to changes in anthropogenic deforestation. *Climate of the Past*, 10(2), 661–680.
- Sun, C., Shanahan, T. M., & Partin, J. (2019). Controls on the Isotopic Composition of Precipitation in the South-Central United States. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018JD029306.
- Svenson, H., Planke, S., Maithe-Sørensen, A., Jamtveit, B., Myklebust, R., Eidem, T. R., & Rey, S. S. (2004). Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature*, 429(6991), 542–545.
- Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., ... & Roethlisberger, R. (2008). A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology. *Climate of the Past*, 4(1), 47–57.
- Svensson, A., Bigler, M., Blunier, T., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., ... Winstrup, M. (2013). Direct linking of Greenland and Antarctic ice cores at the Toba eruption (74 ka BP). *Climate of the Past*, 9(2), 749–766.
- Taha, H. (1997). Urban climates and heat islands: albedo, evapotranspiration, and anthropogenic heat. *Energy and Buildings*, 25(2), 99–103.
- Tang, K., & Feng, X. (2001). The effect of soil hydrology on the oxygen and hydrogen isotopic compositions of plants' source water. *Earth and Planetary Science Letters*, 185(3–4), 355–367.
- Tans, P. P., De Jong, A. F. M., & Mook, W. G. (1979, August). Natural atmospheric <sup>14</sup>C variation and the Suess effect. *Nature*, Vol. 280, 826–828.
- Tejedor, E., Ángel Saz, M., María, J. C., Esper, J., & Martín, L. De. (2017). Temperature variability in the Iberian Range since 1602 inferred from tree-ring records. *Climate of the Past*, 13(2), 93–105.
- Thomas, E. R., Hosking, J. S., Tuckwell, R. R., Warren, R. A., & Ludlow, E. C. (2015). Twentieth century increase in snowfall in coastal West Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 42(21), 9387–9393.
- Torrence, C., Compo, G. P., Torrence, C., & Compo, G. P. (1998). A Practical Guide to Wavelet Analysis. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79(1), 61–78.
- Torrence, C., Webster, P. J., Torrence, C., & Webster, P. J. (1999). Interdecadal Changes in the ENSO–Monsoon System. *Journal of Climate*, 12(8), 2679–2690.
- Trachsel, M., & Telford, R. J. (2017). All age–depth models are wrong, but are getting better. *Holocene*, 27(6), 860–869.

- 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(1–2), 141–153.
- Treble, P., Budd, W. F., Hope, P. K., & Rustomji, P. K. (2005). Synoptic-scale climate patterns associated with rainfall  $\delta^{18}\text{O}$  in southern Australia. *Journal of Hydrology*, 302(1–4), 270–282.
- Treble, P., Fairchild, I. J., Griffiths, A., Baker, A., Meredith, K. T., Wood, A., & McGuire, E. (2015). Impacts of cave air ventilation and in-cave prior calcite precipitation on Golgotha Cave dripwater chemistry, southwest Australia. *Quaternary Science Reviews*, 127, 61–72.
- Treble, P., Fairchild, I. J., Baker, A., Meredith, K. T., Andersen, M. S., Salmon, S. U., ... McGuire, E. (2016). Roles of forest bioproductivity, transpiration and fire in a nine-year record of cave dripwater chemistry from southwest Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184, 132–150.
- Tremaine, D. M., Froelich, P. N., & Wang, Y. (2011). Speleothem calcite farmed in situ: Modern calibration of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  paleoclimate proxies in a continuously-monitored natural cave system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17), 4929–4950.
- Trigo, R. M., Pozo-Vázquez, D., Osborn, T. J., Castro-Díez, Y., Gámiz-Fortis, S., & Esteban-Parra, M. J. (2004). North Atlantic Oscillation influence on precipitation, river flow and water resources in the Iberian Peninsula. *International Journal of Climatology: A Journal of the Royal Meteorological Society*, 24(8), 925–944.
- Tripathi, A. K., Roberts, C. D., & Eagle, R. A. (2009). Coupling of CO<sub>2</sub> and Ice sheet stability over major climate transitions of the last 20 million years. *Science*, 326(5958), 1394–1397.
- Tyler, J. J., Jones, M., Arrowsmith, C., Allott, T., & Leng, M. J. (2016). Spatial patterns in the oxygen isotope composition of daily rainfall in the British Isles. *Climate Dynamics*, 47(5–6), 1971–1987.
- Valenzuela, P., Iglesias, M., Domínguez-Cuesta, M., & Mora García, M. (2018). Meteorological Patterns Linked to Landslide Triggering in Asturias (NW Spain): A Preliminary Analysis. *Geosciences*, 8(1), 18.
- Valero-Garcés, B., Morellón, M., Moreno, A., Corella, J. P., Martín-Puertas, C., Barreiro, F., ... Mata-Campo, M. P. (2014). Lacustrine carbonates of Iberian Karst Lakes: Sources, processes and depositional environments. *Sedimentary Geology*, 299, 1–29.

- Van der Schrier, G., Jones, P. D., & Briffa, K. R. (2011). The sensitivity of the PDSI to the Thornthwaite and Penman-Monteith parameterizations for potential evapotranspiration. *Journal of Geophysical Research*, *116*(D3), D03106.
- Veiras, X., & Soto, M. A. (2011). *La conflictividad de las plantaciones de eucalipto en España (y Portugal)*.
- Veres, D., Bazin, L., Landais, A., Toyé Mahamadou Kele, H., Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., ... Wolff, E. W. (2013). The Antarctic ice core chronology (AICC2012): An optimized multi-parameter and multi-site dating approach for the last 120 thousand years. *Climate of the Past*, *9*(4), 1733–1748.
- Vicente-Serrano, Sergio M. (2006a). Differences in Spatial Patterns of Drought on Different Time Scales: An Analysis of the Iberian Peninsula. *Water Resources Management*, *20*, 37–60.
- Vicente-Serrano, Sergio M. (2006b). Spatial and temporal analysis of droughts in the Iberian Peninsula. *Hydrological Sciences Journal*, *51*(1), 83–97.
- Vicente-Serrano, S. M., & Cuadrat-Prats, J. M. (2007). Trends in drought intensity and variability in the middle Ebro valley (NE of the Iberian peninsula) during the second half of the twentieth century. *Theoretical and Applied Climatology*, *88*(3–4), 247–258.
- Vimeux, F., Gallaire, R., Bony, S., Hoffmann, G., & Chiang, J. C. H. (2005). What are the climate controls on  $\delta D$  in precipitation in the Zongo Valley (Bolivia)? Implications for the Illimani ice core interpretation. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*(2), 205–220.
- Vimeux, F., Ginot, P., Schwikowski, M., Vuille, M., Hoffmann, G., Thompson, L. G., & Schotterer, U. (2009). Climate variability during the last 1000 years inferred from Andean ice cores: A review of methodology and recent results. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *281*(3–4), 229–241.
- Walczak, I. W., Baldini, J. U. L., Baldini, L. M., McDermott, F., Marsden, S., Standish, C. D., ... Slater, J. (2015). Reconstructing high-resolution climate using CT scanning of unsectioned stalagmites: A case study identifying the mid-Holocene onset of the Mediterranean climate in southern Iberia. *Quaternary Science Reviews*, *127*, 117–128.
- Walker, M., Johnsen, S., Rasmussen, S. O., Popp, T., Steffensen, J.-P., Gibbard, P., ... Schwander, J. (2009). Formal definition and dating of the GSSP (Global Stratotype Section and Point) for the base of the Holocene using the Greenland NGRIP ice core, and selected auxiliary records. *Journal of Quaternary Science*, *24*(1), 3–17.

- Walsh, J. E., Fetterer, F., Scott Stewart, J., & Chapman, W. L. (2017). A database for depicting Arctic sea ice variations back to 1850. *Geographical Review*, *107*(1), 89–107.
- Wang, T., Surge, D., & Mithen, S. (2012). Seasonal temperature variability of the Neoglacial (3300-2500BP) and Roman Warm Period (2500-1600BP) reconstructed from oxygen isotope ratios of limpet shells (*Patella vulgata*), Northwest Scotland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *317–318*, 104–113.
- Wang, T., Surge, D., & Walker, K. J. (2013). Seasonal climate change across the Roman Warm Period/Vandal Minimum transition using isotope sclerochronology in archaeological shells and otoliths, southwest Florida, USA. *Quaternary International*, *308–309*, 230–241.
- Wanner, H., Solomina, O., Grosjean, M., Ritz, S. P., & Jetel, M. (2011). Structure and origin of Holocene cold events. *Quaternary Science Reviews*, *30*(21–22), 3109–3123.
- Wassenburg, J. A., Immenhauser, A., Richter, D. K., Jochum, K. P., Fietzke, J., Deininger, M., ... Sabaoui, A. (2012). Climate and cave control on Pleistocene/Holocene calcite-to-aragonite transitions in speleothems from Morocco: Elemental and isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *92*, 23–47.
- Wilhelm, B., Arnaud, F., Sabatier, P., Cruzet, C., Brisset, E., Chaumillon, E., ... Delannoy, J. J. (2012). 1400years of extreme precipitation patterns over the Mediterranean French Alps and possible forcing mechanisms. *Quaternary Research (United States)*, *78*(1), 1–12.
- Wilson, R., Anchukaitis, K., Briffa, K. R., Büntgen, U., Cook, E., D'Arrigo, R., ... Zorita, E. (2016). Last millennium northern hemisphere summer temperatures from tree rings: Part I: The long term context. *Quaternary Science Reviews*, *134*, 1–18.
- Wolff, E. W., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G. C., ... Gaspari, V. (2006). Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, *440*(7083), 491–496.
- Wong, C. I., Banner, J. L., & Musgrove, M. L. (2015). Holocene climate variability in Texas, USA: An integration of existing paleoclimate data and modeling with a new, high-resolution speleothem record. *Quaternary Science Reviews*, *127*, 155–173.

- 
- Yan, H., Soon, W., & Wang, Y. (2015). A composite sea surface temperature record of the northern South China Sea for the past 2500years: A unique look into seasonality and seasonal climate changes during warm and cold periods. *Earth-Science Reviews*, *141*, 122–135.
- Yang, B., Qin, C., Wang, J., He, M., Melvin, T. M., Osborn, T. J., & Briffa, K. R. (2014). A 3,500-year tree-ring record of annual precipitation on the northeastern Tibetan Plateau. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *111*(8), 2903–2908.
- Zhang, H. C., Ma, Y. Z., Wünnemann, B., & Pachur, H. (2000). A Holocene climatic record from arid northwestern China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *162*, 389–401.
- Zhang, R., & Delworth, T. L. (2006). Impact of Atlantic multidecadal oscillations on India/Sahel rainfall and Atlantic hurricanes. *Geophysical Research Letters*, *33*(17), L17712.
- Zhou, H. C., B., Lawrence, M., Zhao, J., Yan, J., Greig, A., & Feng, Y. (2008). High-resolution and Precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare-earth elements in a stalagmite from Central China. *Quaternary Research*, *69*(03).



