

# **Isótopos Estables como Indicadores Paleoclimáticos y Paleohidrológicos en Medios Continentales**

*A. Delgado y E. Reyes*

**Dpto. Ciencias de la Tierra y Química Ambiental  
Estación Experimental del Zaidín CSIC  
Prof. Albareda 1, 18008 Granada**

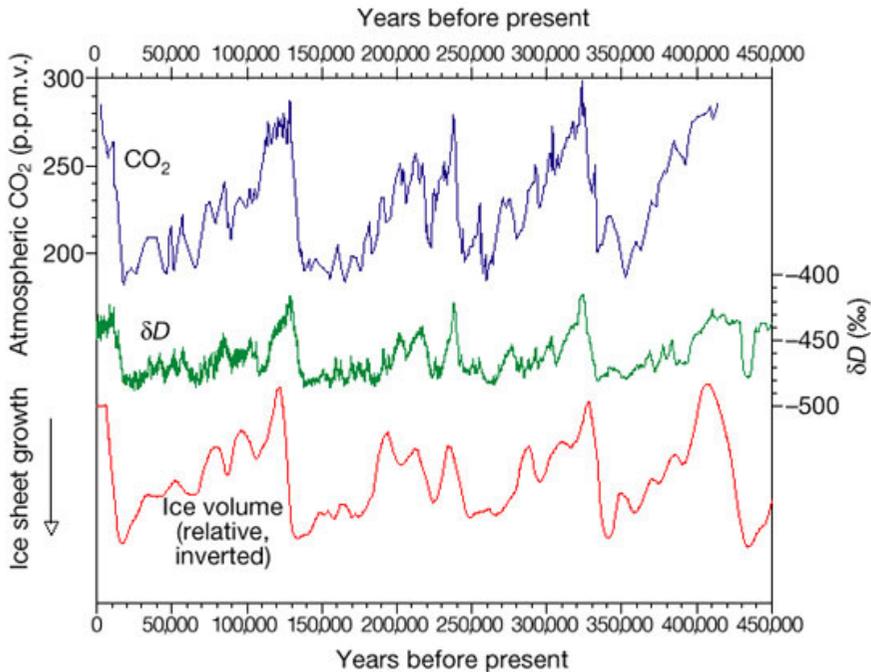
## **Resumen**

El uso de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  como indicadores paleoclimáticos de medios continentales encuentra su principal obstáculo en la variabilidad de la composición isotópica de las aguas meteóricas. En este trabajo se discute el empleo de nuevas ecuaciones en carbonatos, arcillas y fosfatos que nos permiten calcular este parámetro o que, al menos, contemplan sus tendencias a la hora del cálculo de paleotemperaturas. Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  aportan información sobre el tipo y densidad de la cobertera vegetal, temperatura, e incluso sobre la evolución en la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, lo que resulta complementario a la información suministrada por las razones isotópicas del H y O.

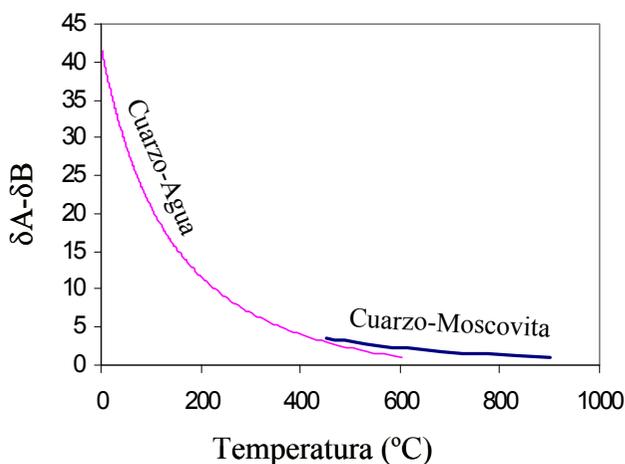
## **Introducción**

El uso de las razones isotópicas de oxígeno en carbonatos marinos ha sido frecuentemente utilizado para el cálculo de paleotemperaturas. Sin embargo, a pesar de ser las series continentales más accesibles para el hombre y de ser la evolución climática en estas áreas un objetivo prioritario, el número de trabajos “exitosos” dedicados a estos estudios ha sido relativamente escaso. Esto se debe, en gran medida, a la gran variabilidad que presenta la composición isotópica de las aguas meteóricas frente a la regularidad de las aguas marinas (próximas a 0‰ SMOW). La composición isotópica de las aguas meteóricas está afectada por factores climáticos y geográficos (latitud, continentalidad, altitud, temperatura, estacionalidad, procedencias de las masas nubosas etc.), siendo normal encontrar valores próximos a 0‰ o incluso positivos en áreas cercanas al ecuador hasta valores más negativos de -50‰ (SMOW) en áreas de altas latitudes (Craig, 1961; Rozanski et al. 1993). En ambiente marino, durante los períodos más cálidos, la fusión del hielo de los casquetes polares (constituidos por aguas meteóricas muy negativas, debido a su localización en altas latitudes) involucra la liberación de agua ligera (enriquecida en oxígeno-16) provocando el correspondiente empobrecimiento relativo en oxígeno-18 en el agua de los océanos. Por otra parte, un enfriamiento global tiene un efecto opuesto, de modo que el  $^{16}\text{O}$  liberado preferentemente del agua marina durante los procesos de evaporación queda retenido en forma de hielo en los casquetes polares debido a las precipitaciones isotópicamente

muy ligeras que se dan en estas latitudes, lo que conduce a un enriquecimiento progresivo en  $^{18}\text{O}$  del agua oceánica (Figura 1). Según Craig (1965) la variación en  $\delta^{18}\text{O}$  del agua oceánica entre un máximo y un mínimo de glaciación sería de, aproximadamente, 1,5‰. Matthews y Poore (1980) estiman, mediante los datos isotópicos de foraminíferos planctónicos y bentónicos, que las aguas marinas, en los últimos 50 Ma, tendrían valores de -1‰ (SMOW) cuando el planeta estuviera exento de casquetes de hielo, frente a valores de +0,8‰ en épocas glaciares.



**Figura 1.-** Los valores isotópicos del hielo y contenidos en  $\text{CO}_2$  de las burbujas de aire atrapadas en él, han permitido reconstruir con precisión la historia climática del planeta durante los últimos 450.000 años. El estudio de sondeos de hielo de más de 2000 m en Groenlandia (sondeo GRIP, Dansgaard et al., 1993) y de otros similares realizados en la Antártida, han demostrado que durante los últimos 450.000 años no se han dado unas condiciones climáticas tan estables como las que hemos tenido en los últimos 10.000 años. Justo cuando el hombre ha desarrollado la agricultura y la civilización que conocemos hoy. Es importante resaltar que los valores más negativos en  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el agua de precipitación, relacionados con temperaturas más bajas, coinciden con máximo desarrollo de los casquetes polares (Sigman y Boyle, 2000). Por otra parte, se constata que los valores  $\delta\text{D}$  máximos (más temperatura) coinciden con máximas concentraciones de  $\text{CO}_2$  (efecto invernadero). Como puede observarse, durante el último medio millón de años, nunca la tierra ha soportado concentraciones de  $\text{CO}_2$  tan altas como las actuales (370 p.p.m.v.) y, menos aun, como las que se esperan en un futuro próximo (más de 500 p.p.m.v. a finales de este siglo).



**Figura 2.- Fraccionamiento isotópico del oxígeno en los sistemas cuarzo-moscovita y cuarzo-agua. Obsérvese como la diferencia entre los valores isotópicos “ $\delta$ ” de las dos fases en equilibrio (el fraccionamiento isotópico) aumenta exponencialmente cuando disminuye la temperatura, lo que incrementa el potencial de los isótopos estables como geotermómetros hasta el punto de tener un interés**

**paleoclimático. Sin embargo, mientras que en el sistema de alta temperatura podemos contar con los valores isotópicos de las dos fases, a bajas temperaturas (sistemas cuarzo-agua, calcita-agua, caolinita-agua, etc.) contamos con el valor isotópico del mineral pero no del agua. Problema que, como se menciona en el texto, resulta especialmente complejo en ambientes continentales. En la figura, la fase A es cuarzo y la fase B representa agua o moscovita.**

El análisis de la composición isotópica de sondeos de hielo en las regiones polares (Dansgaard et al., 1993; Kapsner et al., 1995; Sigman y Boyle, 2000) y en glaciares situados, a una considerable altitud, en montañas de zonas tropicales (Thompson et al, 1995), ha proporcionado información paleoclimática local de zonas muy frías, siendo especialmente destacables las series situadas en altas latitudes por su información paleoclimática global (Figura 1). Sin embargo, datos paleohidrológicos cuantitativos de áreas continentales de clima templado o cálido (bajas y medias latitudes) son relativamente escasos (Delgado et al., 1997). En ambientes continentales, los minerales precipitan en equilibrio con aguas de composición isotópica muy variable, lo cual complica su uso para el cálculo de paleotemperaturas (Figura 2). Además, con el descenso de temperatura el contenido en  $^{18}\text{O}$  en el agua de lluvia disminuye, mientras que en el mineral que se forman en equilibrio con el agua ocurre lo contrario, ya que el fraccionamiento isotópico aumenta con el descenso de temperatura (ver Figura 3 e intervalos en Tabla 1). Por tanto, ambos fenómenos se contraponen, lo cual complica cualquier relación simple entre temperatura y composición isotópica del mineral.

Nuestro propósito es exponer aquellos enfoques que al contar con una buena base paleohidrológica (esencialmente datos isotópicos de las aguas) aportan datos aceptables de paleoclimatología cuantitativa en medios continentales. Finalmente, se resalta la información complementaria que aportan los valores  $\delta^{13}\text{C}$  gracias a su relación con el desarrollo de la cobertera vegetal.

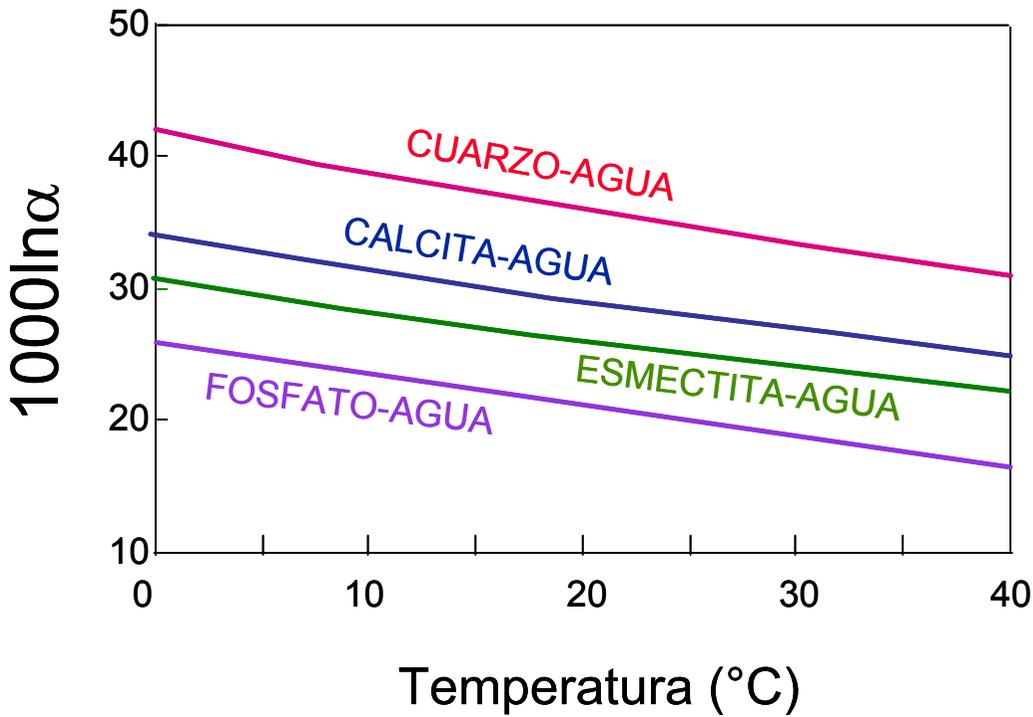


Figura 3.- El fraccionamiento isotópico de aquellos sistemas más frecuentes a bajas temperaturas presenta pendientes similares, lo que dificulta que el estudio conjunto de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  de las diferentes fases pueda ser utilizado para el cálculo del valor isotópico del agua (o temperatura) implicada en su génesis.

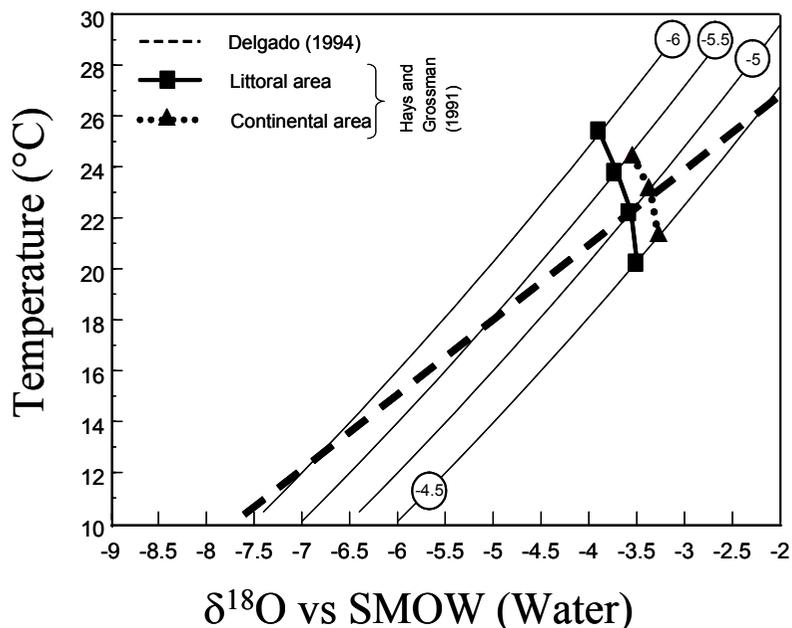
Tabla 1. Magnitudes: efectos isotópicos con el incremento de 1 °C de temperatura

Agua de precipitación mundial	+0,69‰/°C	Dansgaard (1964)
Agua de precipitación (Granada)	+0,34‰/°C	Delgado et al., (1991)
Agua de precipitación (Sicilia)	+0,39‰/°C	Hauser et al., (1980)
Agua de precipitación (El Berrocal, Toledo)	+0,51‰/°C	Datos no publicados (Enresa)
Fraccionamiento isotópico mineral-agua (esmectita, calcita, dolomita, cuarzo)	-0,2 a -0,26‰/°C	Savin y Lee (1988), O'Neil et al., (1969), Irwin et al., (1977), Clayton et al., (1972).

## Sistemas mineral-agua más frecuentes en medios continentales

Los minerales más ampliamente utilizados para obtener alguna información paleoclimática han sido carbonatos, arcillas, fosfatos, hielo, oxi-hidróxidos de hierro y sulfatos. De ellos, los tres últimos no están presentes en todos los lugares y en especial el hielo.

La geoquímica de isótopos estables ha prestado especial atención a los carbonatos debido a su amplia presencia en diversos tipos de climas y ambientes sedimentarios: paleosuelos, lagos, espeleotemas, travertinos, rellenos fisurales, etc. En lo referente a los silicatos: arcillas y sílice son muy frecuentes, en especial los minerales de la arcilla que al igual que los carbonatos están presentes en prácticamente todas las latitudes y medios. Y, lo mismo ocurre con los fosfatos, allí donde encontremos un vertebrado encontraremos fosfato en abundancia, al menos, para utilizar sus razones isotópicas con fines paleoclimáticos.



**Figura 4.- Carbonatos. Modelos gráficos para las ecuaciones mencionadas en el texto. Como puede observarse, cuando se aplican las ecuaciones de Hays y Grossman (1991) al intervalo de valores isotópicos obtenidos en rellenos fisurales calcínicos procedentes del Cabo de Gata (-4,5‰ a -6‰ vs V-PDB), se obtienen valores más negativos a medida que la temperatura es mayor. Este efecto es contrario al llamado “efecto temperatura” que se observa en el agua de precipitación (Dansgaard 1964; Rozanski et al., 1993). Las curvas continuas representan la temperatura teórica de calcitas de valores -4,5‰ a -6‰ (V-PDB) en equilibrio con diferentes tipos de aguas (-9‰ to -2‰ vs SMOW). La línea discontinua representa la relación entre composición isotópica del agua de lluvia y temperatura en el área de Cabo de Gata.**

## Carbonatos

El estudio isotópico de estos minerales, al igual que en la mayor parte de los sistemas mineral-agua, parte del problema de conocer un parámetro ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonato}}$ ) y desconocer dos (temperatura y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua}}$ ). Por tanto, nos encontramos ante un sistema que, en principio, no tiene solución. Se han intentado diversas aproximaciones que en la mayoría de los casos han tenido poco éxito. Por ejemplo, Hays y Grossman (1991) aportan ecuaciones con las que, a partir del valor isotópico de la calcita, se pueden obtener temperaturas. Sin embargo, cuando se aplican estas ecuaciones se obtienen datos contradictorios de temperatura y de composición isotópica de las aguas. De hecho, se derivan aguas más positivas con el descenso de temperatura, lo cual no ocurre en la naturaleza (ver Figura 4).

Nosotros proponemos una ecuación que parte de parámetros climáticos locales y la relación existente entre temperatura y el fraccionamiento isotópico de oxígeno en el sistema calcita-agua. Esta ecuación es utilizable a escala mundial, donde a partir de la composición isotópica de la calcita meteórica se puede calcular la temperatura:

$$T^{\circ}\text{C} = M + P^{-1}(3,84P^{-1} - A + \delta^{18}\text{O}_{\text{C}} - 15,92) + [7,69P^{-2}(\delta^{18}\text{O}_{\text{C}}P^{-1} + M + AP^{-1} - 15,93P^{-1}P^{-1} + 1,92P^{-2} + 16,96)]^{1/2}$$

donde  $\delta^{18}\text{O}_{\text{C}}$  = composición isotópica de la calcita en ‰ con respecto a V-PDB.

$P = d(\delta^{18}\text{O})/dT$  en la zona objeto de estudio (agua de precipitación).

$M$  = temperatura media anual de la zona objeto de estudio.

$A$  = composición isotópica de las aguas meteóricas de la zona.

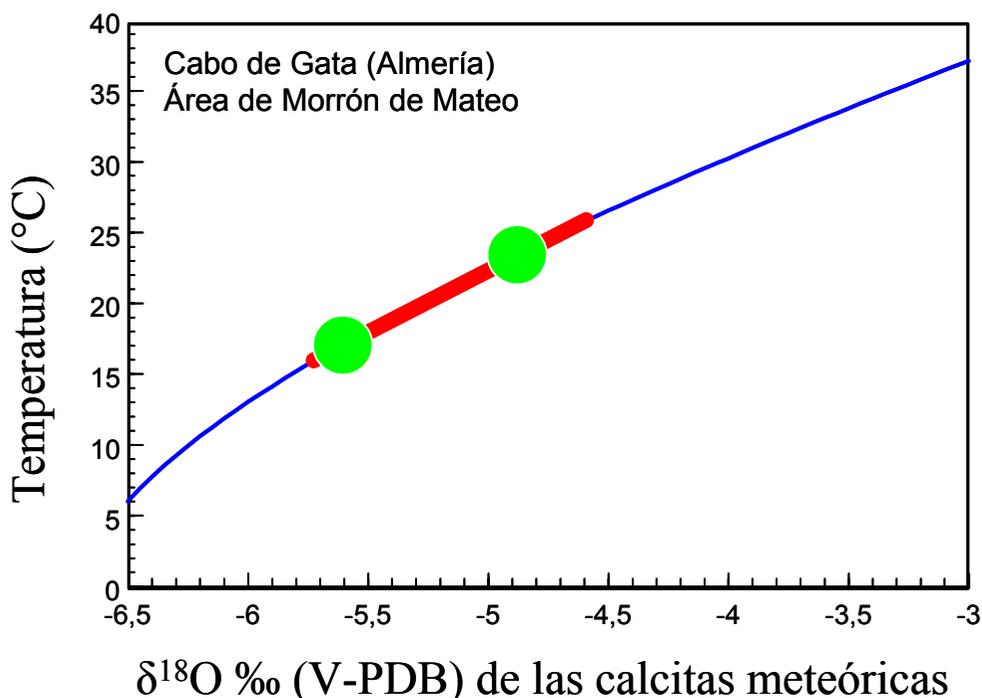
Esta ecuación general se simplifica cuando se introducen los datos de una localidad. Por ejemplo, cuando introducimos los parámetros del área de Cabo de Gata en Almería, se obtiene esta versión:

$$T^{\circ}\text{C} = 19,14 + 2,94\delta^{18}\text{O}_{(\text{calcita})} + [1295,56 + (195,71\delta^{18}\text{O}_{(\text{calcita})})]^{1/2}$$

donde el  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcita se expresa en ‰ con respecto al patrón V-PDB.

Esta ecuación sería válida para los últimos millones de años en los que los cambios de latitud de las zonas emergidas han sido insignificantes; siendo especialmente válida para zonas del sur de Europa y norte de África situadas a cotas próximas al nivel del mar (Delgado, 1994; Delgado y Reyes, 2001). El empleo de esta ecuación con datos de rellenos fisurales calcíticos del área de Cabo de Gata (Almería) ha dado valores de temperatura bastante coherentes, lo que apoya el buen funcionamiento de la ecuación (Figura 5).

Finalmente, deben tenerse muy en cuenta sus limitaciones. Los procesos de evaporación pueden inducirnos a error, ya que los carbonatos precipitados en equilibrio con aguas enriquecidas en  $^{18}\text{O}$  darían temperaturas aparentes superiores a las reales. Por

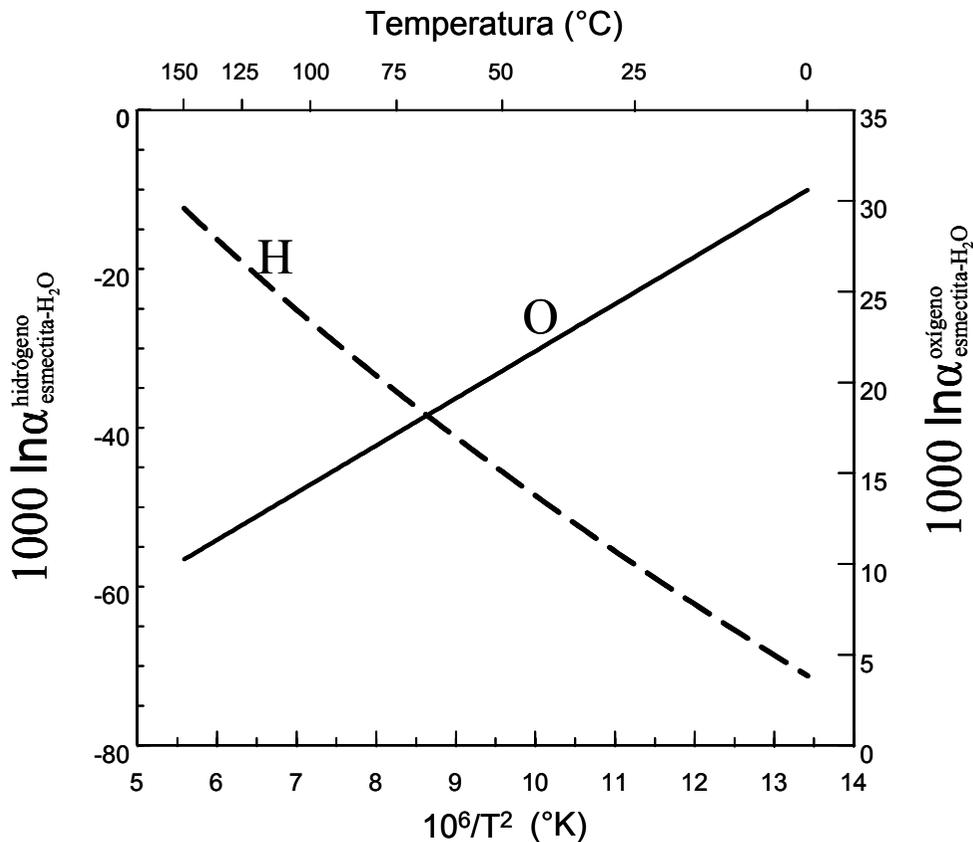


**Figura 5.-** Aplicación de la ecuación propuesta en el texto a rellenos fisurales calcínicos de un área de Cabo de Gata (Almería). La curva representa la ecuación, el segmento el rango de valores  $\delta^{18}\text{O}$  obtenidos y los círculos corresponden con la mayor frecuencia de datos isotópicos y, por tanto, de condiciones climáticas que se han dado en el área (Delgado, 1994).

otra parte, en las zonas donde “P” sea muy próximo al valor del fraccionamiento calcita-agua ( $0,24\text{‰}/\text{°C}$ ) los errores, lógicamente, se incrementarán (al contrarrestarse ambos valores).

### Arcillas

Los minerales de la arcilla contienen en su estructura dos elementos (O, H) cuyos isótopos se fraccionan de modo opuesto en función de la temperatura (Figura 6). En este sistema mineral-agua a medida que aumenta la temperatura el isótopo pesado del oxígeno ( $^{18}\text{O}$ ) está presente en menor proporción en el mineral de la arcilla mientras que aumentan los contenidos relativos del isótopo pesado del hidrógeno (D). Por tanto, se puede decir que los minerales de la arcilla funcionarían como un geotermómetro de mineral único (Delgado, 1994; Delgado y Reyes, 1996). Así partiendo de las siguientes expresiones:



**Figura 6.- Fraccionamiento isotópico del hidrógeno y oxígeno en los sistemas arcilla-agua. En este caso se ha representado el caso de la esmectita. Obsérvese como ambas tendencias son opuestas, lo que permite que se desarrollen ecuaciones utilizando a estos minerales como geotermómetros de mineral único. Las curvas se han calculado usando las ecuaciones de Capuano (1992) y Savin y Lee (1998) que relacionan el fraccionamiento isotópico del hidrógeno y oxígeno con la temperatura (sistema esmectita-agua).**

- La ecuación de las aguas meteóricas:  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$  (Craig, 1961)

- La ecuación que relaciona el fraccionamiento isotópico del oxígeno con la temperatura en el sistema esmectita-agua:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{esmectita-agua}}^{\text{ox}} = 2.60 (10^6 T^{-2}) - 4.28 \text{ (Savin and Lee, 1988)}$$

- La ecuación que relaciona el fraccionamiento isotópico del hidrógeno con la temperatura en el sistema esmectita-agua:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{esmectita-agua}}^{\text{hy}} = -45.3 (10^3/T) + 94.7 \text{ (Capuano, 1992)}$$

$$(\text{en función de } T^{-2}) \quad 10^3 \ln \alpha_{\text{esmectita-agua}}^{\text{hy}} = -7.50 (10^3/T^{-2}) + 27.37$$

se puede derivar una ecuación mediante la cual se calcula la composición isotópica de las aguas a partir de los valores isotópicos del mineral:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua}} = -19.25 + 0.125\delta\text{D}_{\text{Sm}} + (12.33\delta^{18}\text{O}_{\text{Sm}} - 1.54\delta\text{D}_{\text{Sm}} + 252.20)^{1/2} \quad (0-150^\circ\text{C})$$

(Delgado y Reyes, 1996)

La expresión es algo más simple cuando se calcula directamente la temperatura:

$$3.54 \cdot 10^6 T^{-2} = \delta^{18}\text{O}_{\text{sm}} - 0.125\delta\text{D}_{\text{sm}} + 8.95 \quad (0-150^\circ) \quad (\text{Delgado y Reyes, 1996})$$

Estas ecuaciones son aplicables a sistemas abiertos donde las razones agua/roca son altas, es decir, estudio de paleosuelos, sedimentos lacustres, sistemas hidrotermales de baja temperatura etc. Sin embargo, puede presentar problemas en sistemas cerrados o cuando han intervenido aguas muy evaporadas. La aplicación de esta ecuación en datos isotópicos de esmectitas de Cabo de Gata (Almería) da valores coherentes para las aguas meteóricas, similares a los actuales y a los obtenidos a partir de las calcitas meteóricas (Figura 7).

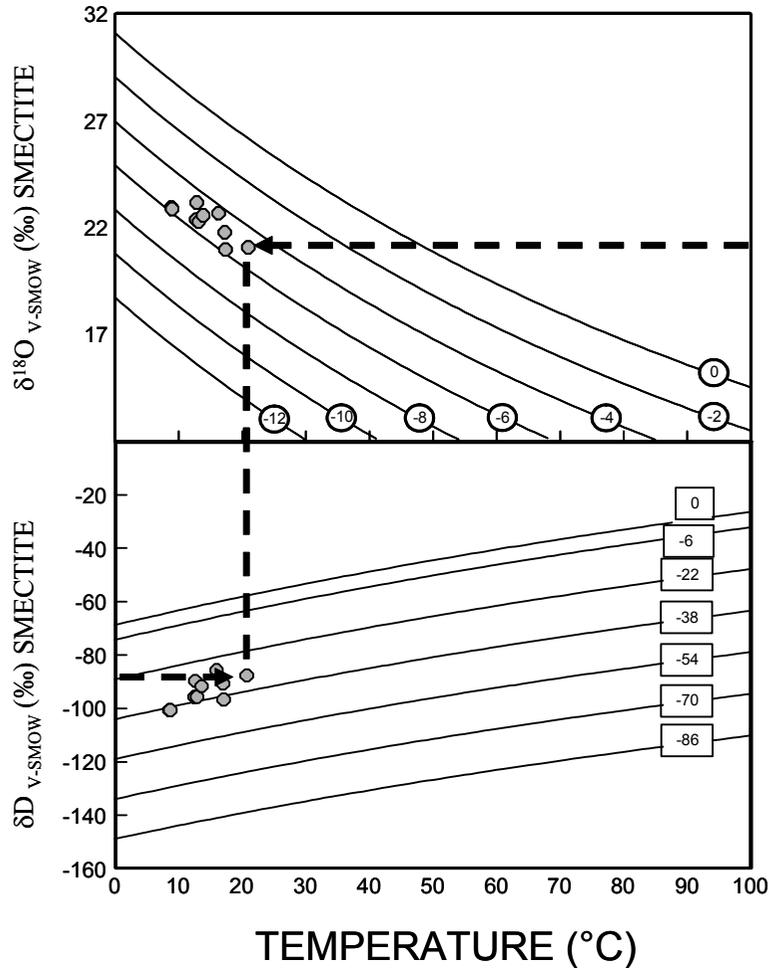
### Fosfatos

Longinelli (1973, 1984) demostró que la composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ) del fosfato presente en los huesos y dientes de mamíferos, es proporcional a la del agua meteórica local. Lo más importante de esta técnica se debe a que la temperatura corporal de los mamíferos es, aproximadamente, constante ( $\approx 37^\circ\text{C}$ ), y por tanto, puede eliminarse el parámetro temperatura (ver Fig. 8). Así, el estudio de la señal isotópica de dichos fosfatos aporta información sobre las variaciones isotópicas del agua de lluvia que, a su vez, está directamente relacionada con la temperatura (ver Tabla 1). Este enfoque está teniendo un gran apogeo en los últimos años y, posiblemente, será clave en el conocimiento real de las condiciones paleohidrológicas y paleoclimáticas de los últimos miles de años.

A partir del estudio isotópico de huesos y dientes de cabra (*Capra ibex*), muflón (*Ovis ammon*), corzo (*Capreolus capreolus*), caballo (*Equus caballus*) procedentes de diferentes partes del mundo, donde el clima y la composición isotópica del agua de lluvia son muy diversos, se han podido dar las siguientes ecuaciones (Delgado et al., 1995):

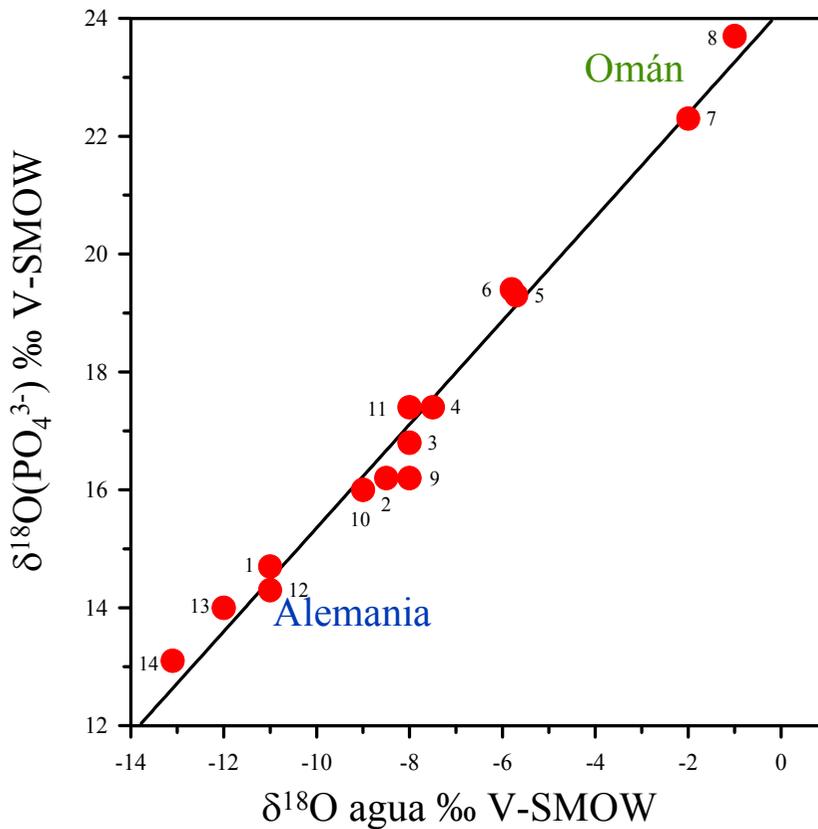
$$\delta^{18}\text{O PO}_4^{3-} = 0,91 \delta^{18}\text{Ow} + 24,39 \quad r^2=0,99 \quad (\text{cabra})$$

$$\delta^{18}\text{O PO}_4^{3-} = 0,88 \delta^{18}\text{Ow} + 24,1 \quad r^2=0,98 \quad (\text{cabra + corzo})$$



$$\delta^{18}\text{O PO}_4^{3-} = 0,71 \delta^{18}\text{Ow} + 22,6 \quad r^2=0,77 \quad (\text{Caballo})$$

Figura 7.- Minerales de la arcilla como geotermómetros de mineral único: modelo gráfico del funcionamiento de la ecuación expuesta en el texto para el caso de la esmectita (Delgado y Reyes, 1996). Se representa el fraccionamiento isotópico del oxígeno e hidrógeno frente a la temperatura para el sistema esmectita-agua. Las curvas indican valores teóricos de esmectitas originadas en equilibrio con diferentes tipos de aguas. Los valores isotópicos de las aguas se representan para el oxígeno rodeados de un círculo (gráfico superior) mientras que para el hidrógeno están rodeados de un rectángulo (grafico inferior). Es importante hacer notar que los pares concordantes con la línea de la aguas meteóricas MWL( $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ ) son -2/-6, -4/-22, -6/-38, -8/-54, -10/-70 y -12/-86. Como ejemplo se señalan los valores isotópicos de una de las muestras de esmectita (flechas horizontales discontinuas) y se demuestra que esos valores son únicamente compatibles para una posición que automáticamente señalaría la temperatura (línea de trazos vertical).

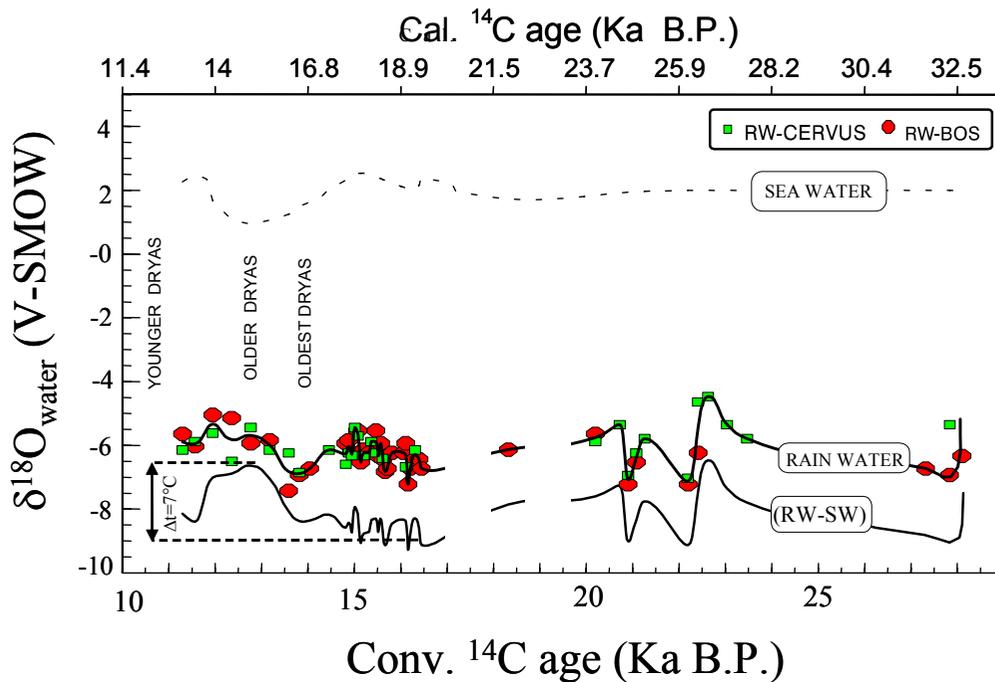


**Figura 8.-** La composición isotópica  $\delta^{18}\text{O}(\text{PO}_4^{3-})$  de huesos y dientes de mamíferos está relacionada con la composición isotópica de las aguas de cada localidad. Por tanto, la composición isotópica de los restos fósiles de estos animales puede proporcionar información de la evolución en la composición isotópica de las aguas meteóricas. Y, por tanto, aportar información no solo paleohidrológica si no también paleoclimática. En este caso se presenta la recta que relaciona los valores isotópicos encontrados en el fosfato de huesos y dientes de cabra, muflón y corzo en relación con el agua meteórica local (Delgado et al., 1995).

Los valores isotópicos de conejos (*Sylvialgus*, *Oryctolagus*) y liebres (*Lepus*) procedentes de climas muy diversos no han mostrado una buena correlación con las aguas meteóricas locales, pero sin embargo si se ha podido constatar una correlación con la humedad relativa. Para el caso de las muestras de España se ha podido dar la siguiente ecuación (Delgado et al., 1995):

$$\text{H.R (verano)} = -3,74(\delta^{18}\text{O PO}_4^{3-}) + 33 \quad r^2 = 0,86 \quad (\text{conejo})$$

La aplicación de estas y otras ecuaciones que relacionan composición isotópica del fosfato con la composición isotópica de aguas meteóricas en una serie de fósiles de



**Figura 9.- Cálculo de la evolución en la composición isotópica del agua de precipitación mediante el estudio isotópico de fosfatos procedentes de restos de mamíferos (ciervo y buey) procedentes de Paglicci S. Italia (modificado de Delgado et al., 1997). Para el cálculo de las temperaturas ha sido considerada la variación de la composición isotópica del agua oceánica aportada por Duplessy et al. (1992), ya que el agua de precipitación procede de la evaporación del agua oceánica. De esta forma, se ha podido calcular un cambio en la composición isotópica del agua de precipitación de 2.8 ‰ lo que corresponde con cambios mínimos de 4 °C de temperatura media anual (considerando la pendiente de 0.69 ‰/°C dada por Dansgaard, 1964) o un cambio más probable de unos 7°C (considerando la pendiente obtenida para el Mediterráneo de 0.34‰/°C obtenida por Delgado et al., 1991).**

edades comprendidas entre los 33.000 y 13.000 años B.P. han permitido conocer por primera vez, en latitudes intermedias, la evolución en la composición isotópica del agua de lluvia durante el final de la última glaciación (Delgado et al., 1997) (Fig. 9). Las tendencias encontradas son similares a las obtenidas en GRIP (Dansgaard et al. 1993) lo que abre unas enormes perspectivas al uso de fosfatos como indicadores paleohidrológicos en zonas continentales.

## $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ en materia orgánica y carbonatos

La razón isotópica del  $\text{CO}_2$  atmosférico (-8‰ en actualidad; -6,5‰ antes de la revolución industrial; Friedli et al., 1986) constituye una fuente de carbono de composición relativamente homogénea a escala global, que ya desde hace más de 3.000 millones de años tenía una composición relativamente próxima a la actual (Schidlowski, 1988, 1993). Las plantas pueden ser clasificadas como C3, C4 y CAM según el tipo de ciclo fotosintético que siguen, lo que, por otra parte, deja un rastro isotópico. En la medida en que la abundancia de un tipo de plantas u otro depende de las condiciones ambientales, la composición isotópica de los restos de materia orgánica presentes en el sedimento, así como, también, los valores isotópicos de los carbonatos, van a aportar una información única a la hora de comprender las condiciones ambientales del pasado (Figura 10). Las plantas que siguen el ciclo fotosintético C4 (-15‰ <  $\delta^{13}\text{C}$  < -11‰) se adaptan muy bien a los ambientes cálidos (Sage, 2004). De hecho, no suelen vivir en ambientes en los que la temperatura nocturna desciende de los 8°C (Teeri y Stowe, 1976). Por otra parte, soportan muy bien el estrés al agua y a los suelos salinos. Por el contrario, las plantas C3 (-35‰ <  $\delta^{13}\text{C}$  < -20‰) están mejor adaptadas a los ambientes más fríos y húmedos, donde la luminosidad es más escasa. Las plantas CAM cierran sus estomas durante el día, perdiendo así una mínima cantidad de agua por evapotranspiración. Por tanto, realizan su respiración durante la noche y dependiendo de las condiciones ambientales pueden funcionar como C3 si no existe un estrés al agua o, como C4, cuando el ambiente es árido, lo que lógicamente se traducen en una composición isotópica muy variable. Sin embargo, es importante hacer notar que este tipo de plantas es relativamente escaso y contribuye muy poco a la biomasa del planeta. También es necesario remarcar que las plantas C4, aunque aparecieron hace unos 11 millones de años, no se extendieron a todo el planeta hasta hace unos 6 millones de años (Cerling, 1991; Sage, 2004). Por tanto, discusiones de variabilidad isotópica del carbono en carbonatos edáficos de hace más de 7 millones de años debería interpretarse en función del porcentaje de cobertura vegetal (Cerling, 1991) lo que abre importantes perspectivas a este tipo de estudios. Lógicamente, carbonatos edáficos, rellenos fisurales, espeleotemas, depósitos lacustres, etc. y, en general, cualquier tipo de carbonato de origen meteórico va a estar muy influenciado por la fuente correspondiente de carbono (Fig. 10). Pero también, los valores  $\delta^{13}\text{C}$  de restos de materia orgánica en el sedimento (plantas esencialmente), el carbonato presente fundamentalmente en la estructura del esmalte de dientes o los restos de colágeno presentes en restos fósiles de huesos y dientes de herbívoros (en restos de edades inferiores a los 50.000 años suele estar presente) pueden aportar importantes “pistas” que nos ayuden a comprender las condiciones climáticas del pasado.

En los sistemas lacustres, se debe prestar especial atención ya que se dan explosiones biológicas estacionales (importante secuestro preferencial del  $^{12}\text{C}$ ) que producen enriquecimientos importantes en  $^{13}\text{C}$  que pueden afectar tanto a las razones isotópicas de los carbonatos que precipitan como de la propia materia orgánica (Spiro et al., 1993). Por otra parte, los procesos de desgasificación, ligados frecuentemente a procesos de evaporación, pueden dar lugar a valores muy altos en  $\delta^{13}\text{C}$ , incluso

superiores a +10‰ (Valero-Garcés et al., 1999) lo que, unido a los valores  $\delta^{18}\text{O}$ , aporta información paleohidrológica difícil de obtener por otros métodos.

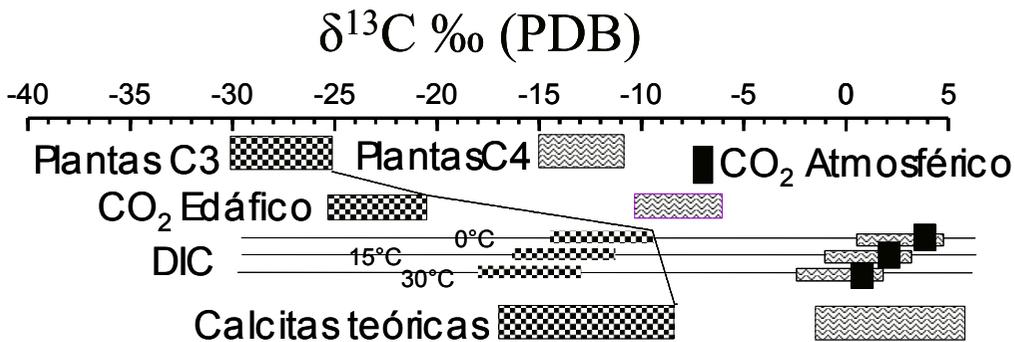


Figura 10. En la parte superior se representan los valores isotópicos más frecuentes de plantas de tipo C3 y C4 (Deines, 1980). El CO<sub>2</sub> edáfico está enriquecido en, aproximadamente, un 4.5 ‰ con respecto a la biomasa vegetal (Cerling, 1984; 1991). La diferencia entre los valores del CO<sub>2</sub> edáfico y el DIC (Dissolved Inorganic Carbon) depende de la temperatura y del pH. Este valor será próximo a 0‰ a pH cercanos a 5, pero llega a ser relativamente independiente del pH a valores comprendidos entre 7.5 y 8 (Romanek et al., 1992). Considerando que los medios en que precipitan los carbonatos son relativamente básicos podemos despreciar el efecto del pH (solo efectivo a pH inferiores a 7,5) y considerar únicamente el efecto temperatura. De este modo, podemos hacer cálculos teóricos de DIC y calcita, considerando que: a) el sistema calcita-bicarbonato es relativamente simple e independiente de la temperatura, enriqueciéndose siempre la calcita en un 1 ‰ (Romanek et al., 1992). b) la ecuación que relaciona el fraccionamiento isotópico del carbono para el sistema calcita-CO<sub>2</sub> en función de la temperatura (Romanek et al., 1992). Para la realización del esquema hemos considerado temperaturas de 0°C, 15°C y 30°C. Es importante resaltar que, por ejemplo, en sistemas graníticos (u otros ambientes con suelos relativamente ácidos) se generarán DIC en las zonas mas superficiales relativamente negativos (efecto pH), independientemente de que a mayor profundidad, con pH mas básico, precipiten carbonatos que, lógicamente, serán algo más negativos de lo esperado debido a esos DIC “heredados” relativamente negativos (Figura modificada de Reyes et al., 1998).

## Conclusiones

1.- Las razones isotópicas del oxígeno en carbonatos meteóricos permiten obtener información paleoclimática tanto en series de alta resolución como estudios puntuales. Sin embargo deben tenerse muy en cuenta parámetros locales como

composición isotópica del agua de lluvia, pendiente en función de la temperatura, temperatura media anual y parámetros globales como son la composición isotópica del agua marina en el momento de depositarse el carbonato. La ecuación antes propuesta puede ser una buena solución, ya que integra todos estos parámetros. Pero además, series recientes deberían complementarse con el estudio de fosfatos, al menos de forma puntual. En materiales relativamente antiguos (millones o decenas de millones de años) y afloramientos puntuales la información de los carbonatos debería complementarse con la información procedente de arcillas o fosfatos.

2.- Los minerales de la arcilla pueden aportar información paleohidrológica y paleoclimática especialmente de tipo puntual. Serán especialmente útiles en el estudio de muestras relativamente antiguas (millones de años), cuando no se conocen con exactitud parámetros como son la orografía, latitud, procedencia de masas nubosas, altitud etc.

3.- Los fosfatos tienen muy buenas perspectivas tanto en estudios en detalle de series relativamente recientes como en afloramientos puntuales más antiguos. Los valores obtenidos en la Gruta Paglicci (Delgado et al. 1997) han confirmado plenamente su utilidad como indicadores paleohidrológicos en zonas de latitudes intermedias.

4.- Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  en carbonatos pueden ser indicativos del grado de cobertura vegetal (en paleosuelos más antiguos de los 7 Ma) o de la presencia de plantas de tipo C3 o C4 en ambientes más recientes. En sistemas lacustres valores muy positivos en  $\delta^{13}\text{C}$  pueden ser indicativos tanto de explosiones de actividad biológica como de procesos de desgasificación y evaporación y (en este último caso correlacionados con valores muy positivos en  $\delta^{18}\text{O}$ ).

## **Referencias**

- Capuano, R.M. (1992) The temperature dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: Evidence from a geopressed system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2547-2554.
- Craig H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Craig, H. (1965) The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. En: E. Tongiorgi (editor), *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Spoleto, Italy, 162-182.
- Cerling, T.E. (1991) Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from cenozoic and mesozoic paleosols. *Am. J. Science*. 291, 377-400.
- Cerling, T.E. (1984) The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 71, 229-240.
- Clayton, R.N., O'Neil, J.R. y Mayeda, T.K., (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, 77, 3057-3067.
- Dansgaard, W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436-468.

- Dansgaard, W., Johnsen, S.J, Clauson, H.B, Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S, Hammer, C.U, Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjornsdottir, A.E., Jouzel, J. y Bond, G. (1993) Evidence for general instability in past climate from a 250 kyr ice-core record. *Nature*, 364, 218-220.
- Deines, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. En P. Fritz y J. C. Fontes (Editores), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 1, The Terrestrial Environment, Elsevier, Amsterdam, 329-406.
- Delgado, A. (1994) Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). Tesis Doctoral Univ. Granada, 413 p.
- Delgado, A., Iacumin, P. y Longinelli, A. (1997) A stable isotope study of fossil mammal remains from the Paglicci Cave, S. Italy, 13 to 33 Ka BP: Palaeoclimatological considerations. *Chemical Geology*, 141, 211-223.
- Delgado, A., Iacumin, P., Steni, B., Sanchez Chillon, B. y Longinelli, A. (1995) Oxygen isotope variations of phosphate in mammalian bone and tooth enamel. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 4299-4305.
- Delgado, A., Núñez, R., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C. y Reyes, E. (1991) Composición isotópica del agua de lluvia en Granada. IV Congr. Geoquim. España. 1, 350-358.
- Delgado, A. y Reyes, E. (1996) Oxygen and hydrogen isotope composition in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4285-4294.
- Delgado, A. y Reyes, E. (2001) Oxygen and hydrogen isotopes as paleoclimatic indicators in continental environments. III Congreso Ibérico de Geoquímica. 235-239.
- Duplessy, J.C., Labeyrie, L., Juillet-Leclerc, A. y Duprat, J. (1992) A new method to reconstruct sea salinity: application to the North Atlantic ocean during the Younger Dryas, En: E. Bard and W.S. Broecker (Editores), *NATO ASI Series 2, The last deglaciation: absolute and radiocarbon chronologies*, 201-217.
- Friedli, H., Lotscher, H., Oeschger, H. y Stauffer, B. (1986) Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries. *Nature*. 324, 237-238.
- Hays, Ph.D. y Grossman, E.L. (1991) Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate. *Geology*. 19, 441-444.
- Hauser, S., Dongarrá, G., Favara, R. y Longinelli, A. (1980) Composizione isotopica delle piogge in Sicilia. Riferimenti di base per studi idrogeologici e relazioni con altre aree mediterranee. *Rendic. Soc. Ital. di Miner. e Petrol.* 36(2), 671-650.
- Irwin, H., Curtis, C.H. y Coleman, M. (1977) Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*. 269, 209-213.
- Kapsner, W.R., Alley, R.B., Shuman, C.A., Anandakrishnan, S. y Grootes, P.M. (1995) Dominant influence of atmospheric circulation on snow accumulation in Greenland over the past 18,000 years. *Nature*, 373, 52-54.

- Longinelli, A. (1973) Preliminary oxygen-isotope measurements of phosphate from mammal teeth and bones. *Coll. Inter. C.N.R.S.*, 219: " Les méthodes quantitatives d'étude des variations du climat au cours du Pléistocène", 267-271.
- Longinelli, A. (1984) Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for paleohydrological and palaeoclimatological research?. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 385-390.
- Matthews, R.K. y Poore R.Z. (1980) Tertiary  $\delta^{18}\text{O}$  record and glacio-eustatic sea-level fluctuations. *Geology*, 8, 501-504.
- O'Neil J.R., Clayton R.N. y Mayeda T.K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547-5558.
- Reyes, E, Pérez del Villar, L, Delgado, A., Cortecchi, G., Núñez, R., Pelayo, M. y Cózar, J. (1998) Carbonatation processes at the El Berrocal analogue granitic system (Spain): mineralogical and isotopic study. *Chemical Geology*, 150, 293-315.
- Romanek, C. S., Grossman, E.L. & Morse, J.W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 419-430.
- Rozanski K., Araguás L., y Gonfiantini R. (1993) Isotopic patterns in modern global precipitation. En: *Climatic Change in Continental Isotopic Records* (ed. A.G.U.). *Geophysical Monograph* 78:1-36.
- Sage, R.F. (2004) The evolution of  $\text{C}_4$  photosynthesis. *New Phytologist*, 161, 341-370.
- Savin S.M. y Lee, M. (1988) Isotopic Studies of phyllosilicates. En: S.W. Bailey (editor) *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*, *Reviews in Mineralogy*, 19, 189-223.
- Schidlowski, M. (1988) A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rock. *Nature*, 333, 313-318.
- Schidlowski, M. (1993) The initiation of biological processes on Earth. Summary of empirical evidence. en: M.H. Engel and S.A. Macko (editores) *Organic Geochemistry. Principles and Applications*, New York, London, 639-655.
- Sigman, D.M. y Boyle, E.A. (2000) Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide *Nature*, 407 (6806), 859-869.
- Spiro, B., Gibson P.J. y Shaw. H.F. (1993) Eogenetic siderites in lacustrine oil shales from Queensland, Australia, a stable isotope study. *Chem. Geol.* 106, 415-427.
- Teeri, J. y Stowe, L.G. (1976) Climatic patterns and the distribution of  $\text{C}_4$  grasses in North America. *Oecologia*. 23, 1-12.
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Davis, M.E., Lin, P.N., Henderson, K.A., Cole-Dai, J., Bolzan, J.F. y Liu, K.B. (1995) Late Glacial Stage and Holocene Tropical Ice Core Records from Huascarán, Peru, *Science*, 269, 46-50.
- Valero-Garcés, B.L., Delgado-Huertas, A., Ratto, N., Navas, A. y Machin, J. (1999) Large  $^{13}\text{C}$  enrichment in primary carbonates from Andean Altiplano lakes, Northwest Argentina. *Earth Planet. Sci. Let.*, 171, 253-266.

Referencia de este artículo:

Delgado, A y Reyes, E. (2004): Isótopos Estables como Indicadores Paleoclimáticos y Paleohidrológicos en Medios Continentales. En: L. Barbero y M.P. Mata (Eds.). *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente*, Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía (ISSN: 1698-5478), 1, 37-53.