

Estratigrafía de isótopos de oxígeno y la reconstrucción de los cambios climáticos del pasado

Oxygen isotope stratigraphy and the reconstruction of past climate changes

JAVIER MARTÍN CHIVELET^{1,2} Y MARÍA BELÉN MUÑOZ-GARCÍA¹

¹ Departamento de Estratigrafía, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España. E-mails: martinch@ucm.es, mbmunoz@ucm.es

² Instituto de Geociencias (CSIC, UCM). c./José Antonio Nováis, 12, 28040 Madrid, España

Resumen En este artículo se presentan las bases de la quimioestratigrafía de isótopos estables de oxígeno y su aplicación en el campo de la reconstrucción de la variabilidad climática del pasado, a diferentes escalas espaciales y temporales. Esta disciplina, de enorme desarrollo en las últimas dos décadas, está aportando las claves para caracterizar, con una resolución sin precedentes, los cambios climáticos, sus causas y sus impactos, y tiene por ello un gran interés en un mejor entendimiento del cambio climático actual y su evolución futura. Se incluye un caso práctico para su posible desarrollo en clase.

Palabras clave: Carbonatos, educación, paleoclima, paleoambiente, quimioestratigrafía de isótopos estables, sondeo de hielo.

Abstract *This paper presents the fundamentals of the oxygen stable isotope chemostratigraphy and its application in the scientific field of past climate variability reconstruction, for different time and space scales. The discipline, which has experienced an enormous progress in the last few decades, is providing new clues for the characterization of climatic changes, their causes and impacts, at an unprecedented resolution. This progress will contribute to a better understanding of today's climate change and its future evolution. The article includes a practical case which could be used with students in the classroom.*

Keywords: Carbonates, education, ice core, paleoclimate, paleoenvironment, stable isotope chemostratigraphy.

INTRODUCCIÓN

La quimioestratigrafía ha revolucionado nuestro conocimiento sobre muchos aspectos ambientales y climáticos de la historia de nuestro planeta. La razón de estos avances hay que buscarla en la sinérgica integración de dos disciplinas que tradicionalmente se han desarrollado de forma paralela y algo alejada. Son la Estratigrafía y la Geoquímica. Mientras que la primera aporta series y registros cada vez más completos y mejor datados y caracterizados, la segunda contribuye con un entendimiento cada vez mejor de los procesos responsables de la composición química de los minerales y las rocas, a la vez que con incorpora técnicas analíticas altamente resolutivas.

Dentro de esa simbiosis científica han surgido en las últimas décadas varias ramas que giran en torno a aspectos geoquímicos (elementos mayores, menores, trazas, relaciones isotópicas) sobre minerales y rocas de muy diferente índole que permiten la reconstrucción de diferentes parámetros

paleoambientales y paleoclimáticos y la caracterización de los cambios que éstos experimentan a lo largo del tiempo, bien en una zona, en una región, o en el conjunto del planeta. Dado el interés que tiene la caracterización de los cambios ambientales y climáticos del pasado (de sus causas, sus patrones y sus consecuencias) para el mejor entendimiento del cambio climático actual, estas líneas de investigación están experimentando un enorme desarrollo.

De todas ellas, posiblemente la estratigrafía de isótopos estables sea la que más rápidamente ha evolucionado, y de la que se están obteniendo los resultados más espectaculares. Los isótopos estables, a diferencia de los radiactivos, no se desintegran y, por tanto, permanecen en el tiempo. Pero sus proporciones en cada mineral o compuesto sí varían en función de las condiciones físicoquímicas bajo las que éstos se forman. Con esta premisa, el estudio de las relaciones isotópicas de distintos elementos muy abundantes en la litosfera (carbono, oxígeno, azufre...) en minerales singenéticos (generados en el medio sedimentario, como pueda

ser la calcita de la concha de un molusco) permiten reconstruir los parámetros ambientales bajo los que se formaron (p.ej. la paleotemperatura). Más importante todavía, los análisis isotópicos realizados a lo largo de las series estratigráficas permiten caracterizar los cambios ambientales y climáticos del pasado a lo largo del tiempo (Fig. 1). Para aquellos que quieran profundizar sobre este tema de notable actualidad recomendamos aquí algunos libros de carácter educativo que han sido publicados recientemente: Croning (2010), Gornitz (2009), St John et al. (2012), Leng (2006), y Ruddiman (2013).

En este trabajo nos centraremos en uno de esos elementos y sus relaciones isotópicas: el oxígeno. Con este elemento se están obteniendo resultados superlativos en el conocimiento de los cambios climáticos del pasado, en todos los rangos temporales (de años a millones de años) y en todas las escalas y ámbitos espaciales posibles (local a global, continental o marino, latitudes altas y bajas...). El oxígeno presenta tres isótopos estables, ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O , definidos por su diferente masa (dada por el diferente número de neutrones) para un mismo número atómico (número de protones) (Fig. 2).

¿POR QUÉ EL OXÍGENO?

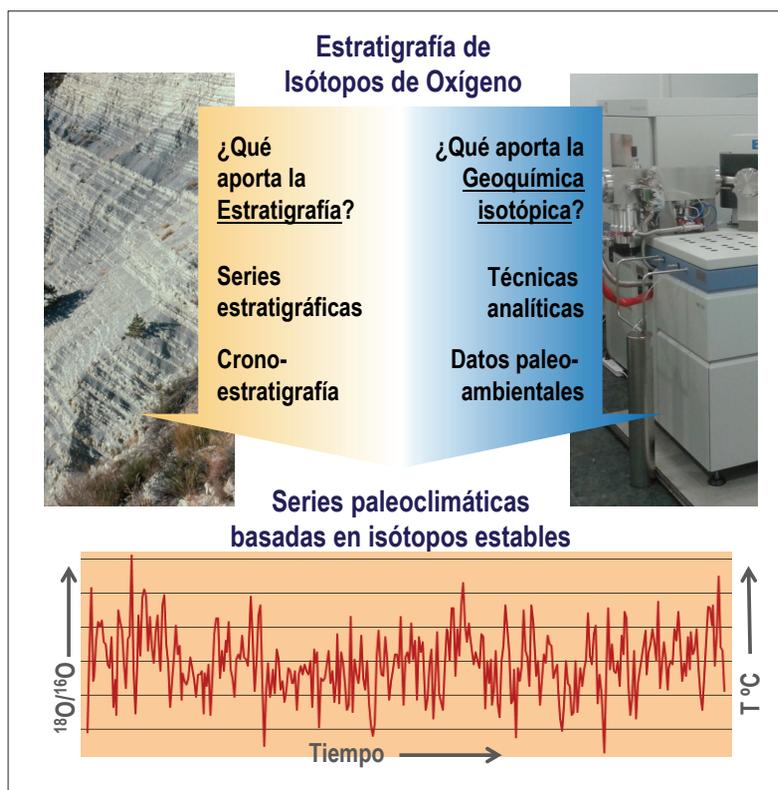
Como ya se ha comentado, son varios los elementos cuyas relaciones isotópicas son usadas con frecuencia en las reconstrucciones paleoambientales (C, H, O, S...). Sin embargo son los isótopos estables del oxígeno los que están contribuyendo de forma más decisiva en los avances en el conocimiento sobre el paleoclima de la Tierra. Tres motivos lo explican:

- En primer lugar, el oxígeno es muy abundante en el Sistema Climático (atmósfera, hidrosfera, criosfera, biosfera, y litosfera) y es un componente mayoritario del agua, los carbonatos, la materia orgánica y otros compuestos que se generan en el sistema de forma abundante y que pueden ser utilizados como indicadores paleoambientales o paleoclimáticos.

- En segundo lugar, el oxígeno presenta isótopos con masas lo suficientemente diferentes como para generar un fraccionamiento importante durante los cambios de fase o las reacciones químicas, y también como para poder ser discernidos por los equipos analíticos que miden las relaciones isotópicas.

- En tercer lugar, la cantidad de isótopo pesado (^{18}O) es lo suficientemente grande en el sistema como para que los equipos analíticos puedan analizarlo con precisión.

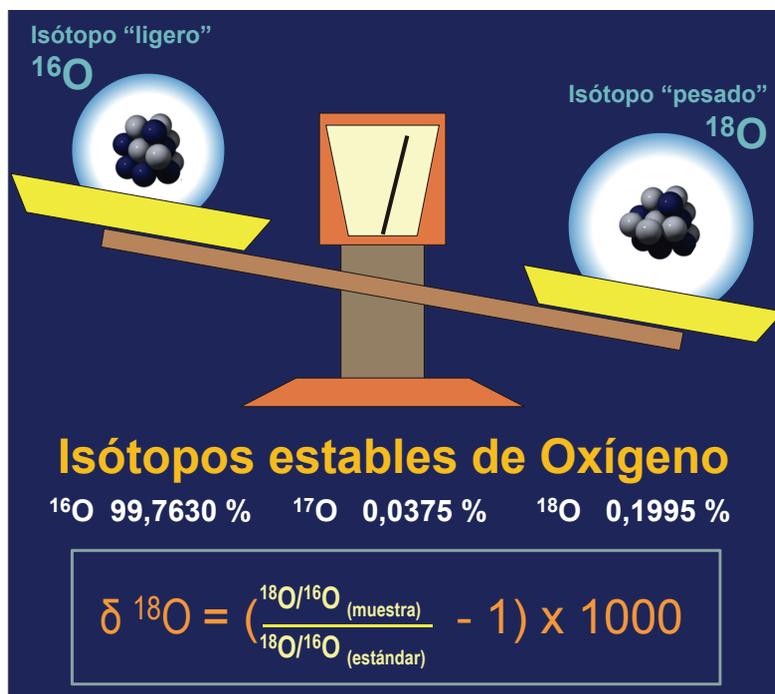
El uso de las relaciones isotópicas del oxígeno en la reconstrucción de los climas del pasado se basa en la premisa, ya mencionada, de que la composición isotópica de un compuesto depende de las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales se formó. Esas condiciones determinan que se produzca un mayor o menor fraccionamiento isotópico (o "reparto") de los diferentes isótopos de oxígeno durante la reacción química o el cambio de fase) que va a definir la composición isotópica del compuesto. Por tanto, si somos capaces de medir esa composición isotópica podremos inferir aquellas condiciones e interpretarlas en términos de parámetros paleoclimáticos o paleoambientales.



En este trabajo nos centraremos en las relaciones isotópicas del oxígeno en el agua (en sus diferentes fases) y en los carbonatos (minerales muy abundantes en el registro sedimentario: conchas de moluscos, foraminíferos, braquiópodos, ostrácodos, corales, espeleotemas, travertinos, micrita, etc.). Teniendo en cuenta que los carbonatos precipitan a partir de soluciones acuosas con carbono disuelto (CO_2 acuoso, ion bicarbonato, ion carbonato) es fácil entender que exista una relación directa entre las relaciones isotópicas del agua y de esos minerales. Con ello, tenemos un nexo muy

Fig. 1. Bases de la Estratigrafía de Isótopos de Oxígeno en su aplicación para la reconstrucción de las variaciones climáticas en el pasado.

Fig. 2. Isótopos estables del oxígeno y sus proporciones relativas en la naturaleza.



fuerte entre las relaciones isotópicas del agua en sus diferentes fases y a lo largo del ciclo hidrológico, y los carbonatos que crecen a partir de los solutos de esa agua.

TERMINOLOGÍA, ESTANDARIZACIÓN Y LABORATORIOS

Una relación isotópica R en una sustancia o mineral X indica la proporción del isótopo pesado frente al ligero (en el caso del oxígeno, $R_X = {}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$). Esta relación usualmente se reporta mediante la notación δ (referida a la misma relación isotópica de un estándar y en ‰):

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = 1000 ((R_X/R_{\text{std}})-1)$$

donde R_X and R_{std} son las relaciones ${}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$ de la muestra X y del estándar.

Si se analiza ligeramente la expresión se deduce que los valores del $\delta^{18}\text{O}$ serán positivos cuando la muestra sea más rica en ${}^{18}\text{O}$ que el estándar, y negativos cuando sea más pobre en ese isótopo. Es igualmente obvio que cuanto mayor es el $\delta^{18}\text{O}$, mayor es la proporción del isótopo pesado frente al ligero, y hablamos por ello de que la muestra es isotópicamente “más pesada” o “más positiva”. Por el contrario, valores más bajos en la notación δ implicarían que la muestra es “más ligera” o “más negativa” desde un punto de vista isotópico.

Los estándares aceptados para los isótopos de oxígeno son el SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) y el PDB (*PeeDee Belemnite*). SMOW es un estándar de agua con una composición próxima a la media del agua marina (Craig, 1961). Dado que se ha agotado, ha sido reemplazado por uno nuevo de composición idéntica (Gonfiantini, 1984; Gröning, 2004) que se ha denominado VSMOW donde la V deriva de la inicial de Viena, sede de la Agencia Internacional de la Energía Atómica. El estándar PDB es calcita procedente del belemnites *Belemnitella americana*, recogido en la Fm. Peedee del Cretácico de Carolina del Sur, y usado en los trabajos pioneros de geoquímica isotópica para la determinación de paleotemperaturas (Urey et al., 1951). Este estándar ya se agotó hace ya tiempo, razón por la cual se recurre

a otros estándares como el NBS-19 y el NBS-18, del Servicio Geológico de los EEUU, preparados a partir de un mármol y una carbonatita respectivamente (Friedman et al., 1982). El procedimiento usual en la actualidad es calibrar a PDB usando estos estándares alternativos, y se reporta como VPDB (Vienna PDB) (Coplen et al., 1996). Para convertir datos de relaciones isotópicas de oxígeno de una muestra X entre las dos estandarizaciones podemos utilizar las expresiones:

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{X\text{-VSMOW}} &= 1,03091 \delta^{18}\text{O}_{X\text{-VPDB}} + 30,91 \\ \delta^{18}\text{O}_{X\text{-VPDB}} &= 0,970017 \delta^{18}\text{O}_{X\text{-VSMOW}} - 29,98 \end{aligned}$$

Las medidas de las relaciones isotópicas se realizan mediante espectrómetros específicos (IRMS, *Isotope Ratio Mass Spectrometry*), que son capaces de separar las masas de un mismo gas (Fig. 3). Así, por ejemplo, para la medición del $\delta^{18}\text{O}$ de una calcita se precisa de un ataque ácido de este mineral, que provoca la liberación de su carbono y oxígeno en forma de CO_2 (gas). En el espectrómetro, las moléculas de ese CO_2 son ionizadas y aceleradas contra un campo magnético generado por un potente imán, que es capaz de separar las moléculas de CO_2 de acuerdo con su peso molecular (que está lógicamente determinado por su composición isotópica). Así, la mayor parte de las moléculas de CO_2 tendrán una masa 44 (dos átomos de ${}^{16}\text{O}$ y uno de ${}^{12}\text{C}$), pero aquellas que contengan ${}^{18}\text{O}$ tendrán masas más pesadas (usualmente 46). De la relación entre las moléculas pesadas y ligeras del CO_2 podremos inferir la relación isotópica del oxígeno del mineral inicial. Los sistemas más resolutivos permiten trabajar con muestras de carbonato muy pequeñas, inferiores a 20 microgramos. En España son varios los centros de investigación y universidades que cuentan con laboratorios dedicados a la analítica de isótopos estables (Fig. 3), y que ofrecen sus servicios analíticos. Muchos de ellos realizan cada año programas de visitas didácticas y jornadas de puertas abiertas, que son una buena oportunidad para conocerlos de cerca.

FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO DEL OXÍGENO EN AGUA Y EN CARBONATOS

El hecho de que la composición isotópica de dos compuestos (por ejemplo, dos masas de agua) no sea la misma se debe al fraccionamiento isotópico que tiene lugar cada vez que se produce una reacción química o un cambio de estado, y que ya hemos descrito como un “reparto” de isótopos. El fraccionamiento isotópico entre un mineral de carbonato (p.ej. calcita) y el agua a partir de la cual precipita puede expresarse mediante el factor de fraccionamiento α ,

$$\alpha_{C-A} = R_C / R_A$$

donde R representa la relación isotópica de oxígeno del mineral C y del agua A respectivamente.

Así, el vapor de agua no tendrá el mismo $\delta^{18}\text{O}$ que el agua del que deriva ni un cristal de carbonato cálcico tendrá la composición de la solución acuosa

Fig. 3. Espectrómetro para la medición de relaciones isotópicas (Laboratorio de isótopos estables de la Universidad Complutense de Madrid).



Clima, $\delta^{18}\text{O}$ y ciclo hidrológico

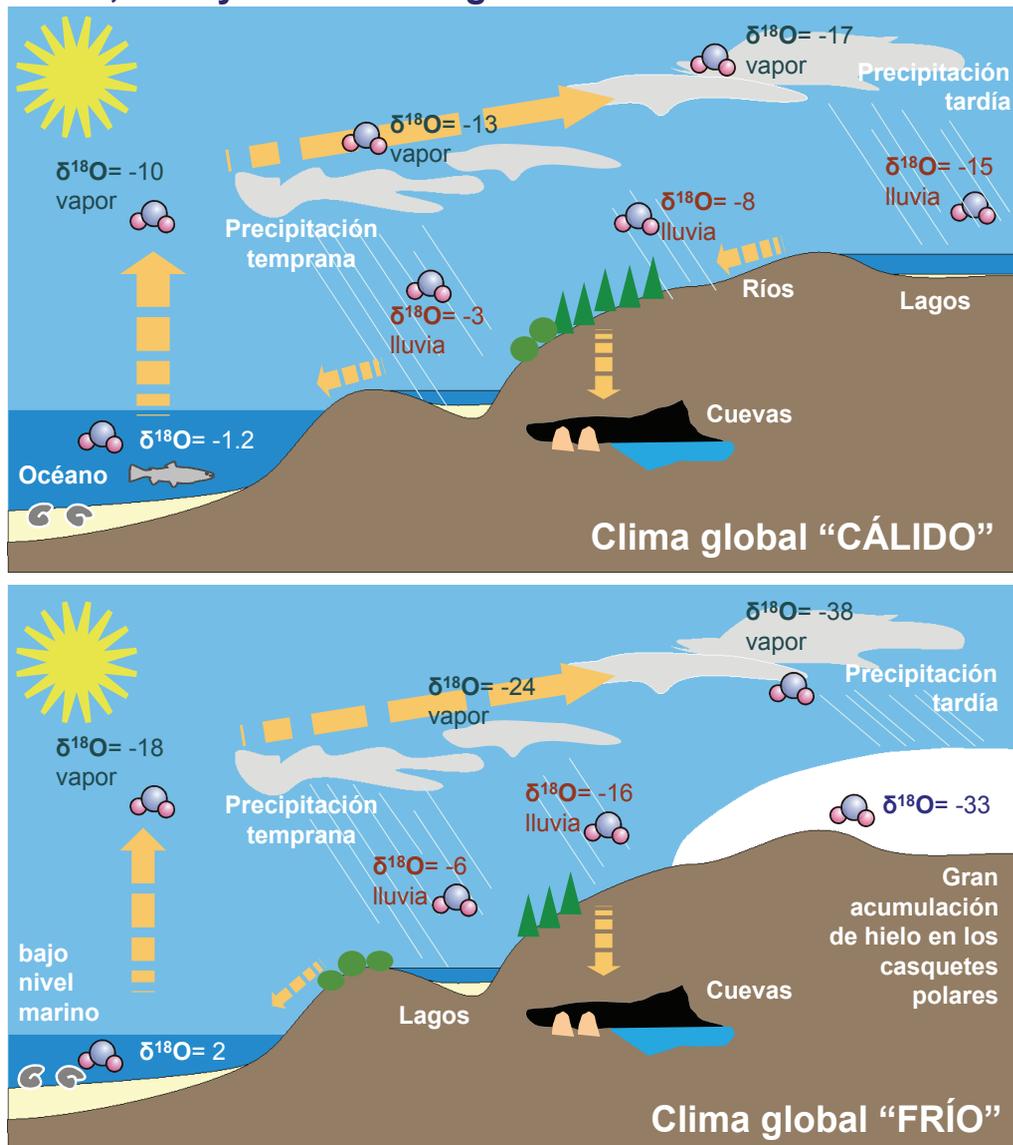


Fig. 4. Valores típicos del $\delta^{18}\text{O}$ del agua (en forma de vapor, agua líquida o hielo) a lo largo del ciclo hidrológico en dos contextos climáticos diferentes: Arriba: Clima global cálido, sin casquetes polares, nivel del mar elevado. Abajo: Clima frío con desarrollo estimable de casquetes polares y el consiguiente descenso del nivel del mar. En este segundo caso, el nivel del mar queda enriquecido en $\delta^{18}\text{O}$, al existir en el sistema un gran reservorio de agua (hielo) isotópicamente muy ligera.

a partir de la cual precipita. El fraccionamiento siempre se produce según dos aspectos clave:

- 1) Los átomos del isótopo pesado tienen a concentrarse en la forma que presenta los enlaces más fuertes. Es decir, que los isótopos pesados se concentran en la fase sólida frente a la líquida (por ejemplo, hielo frente a agua líquida), y en la forma líquida frente a la gaseosa (agua frente a vapor).
- 2) El fraccionamiento disminuye al incrementarse la temperatura. Es decir, que a temperaturas más altas, la diferencia entre las composiciones isotópicas de las dos fases o estados será menor.

A estos dos factores fundamentales se les pueden sumar otros mecanismos cinéticos que alteran las condiciones de equilibrio isotópico y que modifican el fraccionamiento. Procesos tales como la evaporación, la desgasificación rápida, o la precipitación de carbonato cálcico inducida biológicamente son ejemplos de alteraciones de las condiciones de equilibrio.

ISÓTOPOS DE OXÍGENO EN EL CICLO HIDROLÓGICO

La evaporación y la condensación controlan, a lo largo del ciclo hidrológico, la proporción relativa de isótopo pesado (^{18}O) frente al ligero (^{16}O) en el agua presente en cada punto de la atmósfera, la hidrosfera y la criosfera. Las moléculas de agua están formadas por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Si consideramos las dos claves fundamentales del fraccionamiento isotópico que ya hemos explicado, será fácil entender que las moléculas que contienen oxígeno ligero se evaporen de forma levemente preferente que las que contienen el isótopos pesados, y que cuanto mayor sea la temperatura a la que se produce la evaporación, menor será esa diferencia en la evaporación de moléculas "ligeras" y "pesadas". Por este motivo, el vapor de agua de la atmósfera tiene una composición isotópica del oxígeno siempre más ligera que el agua de la que procede, aunque cuanto mayor sea la temperatura, menor será esa diferencia.

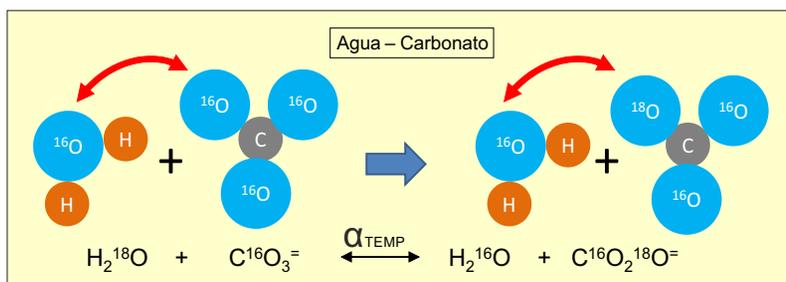


Fig. 5. Esquema ilustrando el fraccionamiento entre el agua y los iones carbonato disueltos en ella. A temperatura constante, si se incrementa el $\delta^{18}O$ del agua se incrementará también el del ion carbonato, con el fin de mantener el equilibrio isotópico.

Siguiendo el mismo razonamiento, cuando el vapor de agua se enfría en la atmósfera, condensa de forma preferente las moléculas más pesadas, que quedan concentradas en el agua de precipitación (lluvia o nieve), que es siempre más pesada que el vapor de agua del que deriva. Cuanto menor es la temperatura, mayor es ese fraccionamiento y más pesada será la precipitación. Es importante entender que el vapor de agua restante queda empobrecido en el isótopo pesado, y que conforme se vaya enfriando más y más, será cada vez más ligero como también lo será la precipitación que derive de él. Este proceso (conocido como destilación Rayleigh) condiciona la existencia de una zonación en la composición isotópica del agua de precipitación, que será más ligera cuanto más lejos se encuentre del área fuente del vapor, y cuanto menor sea la temperatura de condensación. Esto determina que en las zonas polares, muy frías y distantes de los trópicos, la composición isotópica de la nieve tenga valores bajísimos ($\delta^{18}O \approx -50\text{‰}$ en la Antártida), es decir, en torno a un 5% inferior al agua oceánica ($\delta^{18}O \approx 0\text{‰}$).

Lógicamente, el agua de los glaciares, los ríos y los lagos, así como las aguas subterráneas tendrán una composición que dependerá de la del agua de precipitación y también de los factores que la puedan afectar con posterioridad (evaporación, evapotranspiración...). Su drenaje hacia las cuencas marinas cerrará finalmente el ciclo que se había iniciado con la evaporación en la superficie marina.

EL OXÍGENO DE LOS CARBONATOS

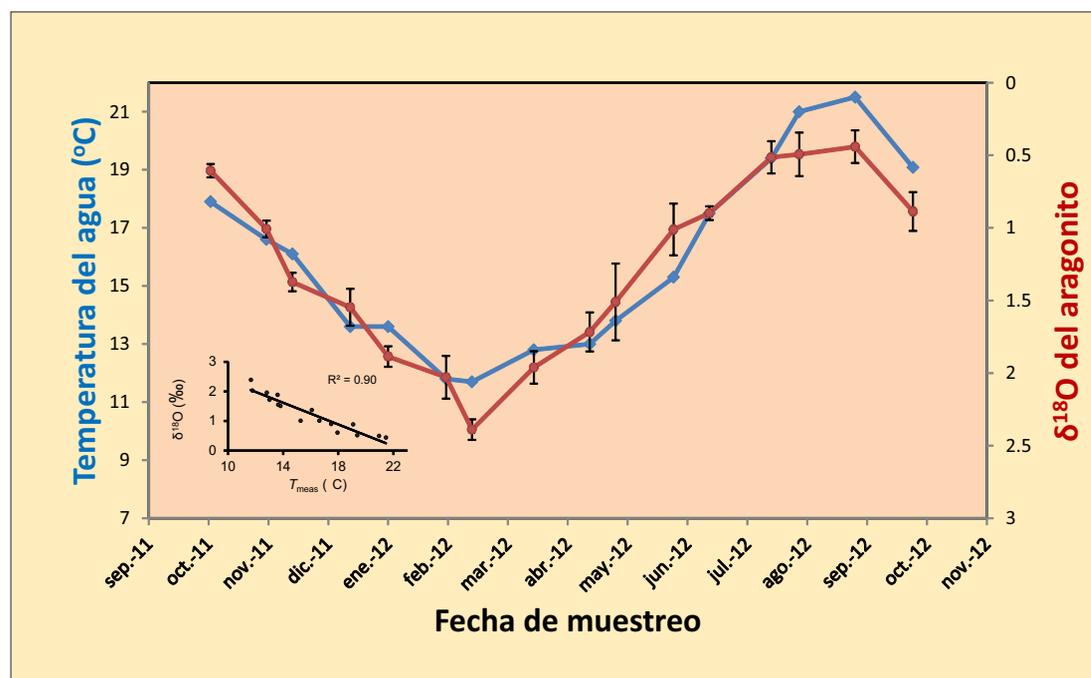
Los minerales de carbonato cálcico (calcita o aragonito) que constituyen el caparazón o la concha de muchos organismos acuáticos, marinos o dulceacuícolas, o que se desarrollan en cuevas kársticas (espeleotemas) o en fuentes y surgencias (travertinos) a partir del agua kárstica, tienen una composición isotópica que (si se forma en condiciones de o próximas al equilibrio isotópico) va a depender de:

1) La composición isotópica de la solución acuosa a partir de la cual precipitan. Lógicamente, cuanto mayor sea la relación $^{18}O/^{16}O$ del agua, mayor será esa relación en los iones carbonato disueltos en ella, y en el carbonato cálcico que precipite a partir de éstos. Por ello, los minerales de carbonato que se formen en aguas isotópicamente ligeras (valores de $\delta^{18}O$ bajos) tendrán normalmente valores también bajos (aunque siempre más pesados que las soluciones a partir de las cuales precipitan).

2) La temperatura del agua. Cuanto menor sea la temperatura, mayor será el fraccionamiento, es decir, mayor reparto de ^{18}O tendremos, que se concentrará en la forma con los enlaces más fuertes, que es el carbonato.

Así, si analizamos la composición isotópica del aragonito a lo largo de una concha de un gasterópodo marino que haya vivido en aguas con una composición isotópica aproximadamente constante en el tiempo, podremos observar los cambios en la temperatura del agua relacionados con las estaciones frías y cálidas (Fig. 6). Ese control térmico de la composición isotópica del oxígeno ha hecho que los carbonatos antiguos fuesen investigados desde los tiempos pioneros de la geoquímica isotópica (p.ej.: Urey et al., 1951; Emiliani, 1955) como posibles paleotermómetros, es decir, usados para inferir la temperatura de los océanos en el pasado. En épocas más cálidas, los carbonatos de moluscos, foraminíferos, corales, etc. tendrían en general valores isotópicos más ligeros que en las épocas frías; y en

Fig. 6. Comparación entre la composición isotópica del carbonato de las conchas de gasterópodos marinos (*Phorcus linneatus*) en la costa cantábrica y la temperatura del agua en la que han crecido (Gutiérrez-Zugasti et al., 2015)



las épocas más frías ocurriría lo contrario. Y esto debería de permitir establecer patrones de cambios en el clima en épocas pasadas. Esta aproximación tropezaba con un problema fundamental para llegar a cuantificar esos cambios climáticos: ¿cómo ha variado el valor isotópico del oxígeno en las aguas oceánicas en los tiempos geológicos?

SERIES ESTRATIGRÁFICAS MARINAS, $\delta^{18}\text{O}$ EN CARBONATOS Y CAMBIOS CLIMÁTICOS

El ciclo hidrológico representado de forma esquemática en la figura 4 sufre una modificación fundamental cuando se produce un cambio climático global: el volumen de agua almacenada en forma de hielo en el sistema (fundamentalmente en los casquetes polares) se va a incrementar durante las etapas frías, y va a disminuir durante las cálidas. El volumen de hielo que se estima en la actualidad en 28,7 millones de kilómetros cúbicos (Marshall, 2012), sería durante el último máximo glacial (hace unos 21.000 años) entre 2,5 y 3 veces ese valor (Lambeck et al., 2014), mientras que en épocas más cálidas (como las que han dominado la mayor parte de la historia de la Tierra) sería esencialmente despreciable (ausencia de casquetes polares).

Teniendo en cuenta que el volumen de hielo es significativo en las épocas más frías, y que la composición isotópica de ese hielo es muy negativa, tendremos que esperar cambios importantes en la composición isotópica del agua de los océanos. Los océanos de las épocas glaciales tendrán de promedio valores isotópicamente más pesados que los de hoy ($\delta^{18}\text{O} > 0\text{‰}$) y los de épocas más cálidas que la actual, valores isotópicamente más ligeros ($\delta^{18}\text{O} < 0\text{‰}$).

Después de lo dicho, es fácil entender que la composición isotópica de los carbonatos oceánicos de épocas pasadas no dependa únicamente de la temperatura en la que se formaron, sino también de la etapa climática en la que nos encontremos y, en particular, del volumen de hielo acumulado en los polos. Al efecto de la temperatura (composición isotópica más ligera cuanto mayor temperatura) se le sumará por tanto el de la composición del agua del mar (composición isotópica más ligera cuanto menor sea el volumen de hielo almacenado en los polos), de tal manera que durante una época fría (con bajas temperaturas en las aguas oceánicas y gran cantidad de volumen de hielo en la criosfera) tendremos valores isotópicos, para un punto dado del océano, más altos que los de una época cálida para el mismo punto. Esta aproximación es la base para la construcción de series paleoclimáticas a partir de registros estratigráficos, por ejemplo, el procedente de un sondeo realizado en el fondo marino o de una columna estratigráfica de sedimentos marinos.

La cronoestratigrafía de las series marinas se fundamenta en los métodos estratigráficos clásicos (superposición de estratos, estratigrafía genética, bioestratigrafía, magnetoestratigrafía, etc.). El principal problema que encuentra es que esos métodos confieren resoluciones modestas y en muchos casos sólo cronologías relativas. Los métodos radiométricos también se han incorporado a esta tarea,

pero cuentan con notables limitaciones en cuanto a resolución y rango temporal (existen algunas excepciones, como puedan ser la presencia de intercalaciones de origen volcánico que puedan datarse mediante técnicas radiométricas). Por todo ello, para la elaboración de series temporales sobre registros marinos se recurre con frecuencia a la cicloestratigrafía y su calibración astronómica. La identificación en el registro de ciclos de duración conocida, como los de origen astronómico, permite establecer cronologías con una resolución sin precedentes en muchos casos. Estos ciclos están definidos por cambios periódicos en diferentes variables: en las facies sedimentarias, en la susceptibilidad magnética u otras propiedades físicas del material sedimentario, o en las propiedades geoquímicas del sedimento (incluyendo los isótopos estables). Las principales limitaciones de este método cicloestratigráfico son la propia identificación y caracterización de ciclicidades en las sucesiones estratigráficas (pues pueden existir diferentes tipos de ciclos superpuestos) y la asignación de una duración (periodo) a esas ciclicidades, que requiere de un método complementario de datación (por ejemplo, el tiempo comprendido en la serie estudiada estimado a partir de cronobioestratigrafía).

ESTRATIGRAFÍA DEL HIELO POLAR, $\delta^{18}\text{O}$ Y CAMBIOS CLIMÁTICOS

Como hemos visto, la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) de la nieve que se acumula en los polos es muy ligera, principalmente por el proceso de destilado isotópico del vapor de agua que se produce en la atmósfera a escala global (Fig. 4), como por las bajísimas temperaturas reinantes. Esa composición tan baja, sin embargo, no es constante en el tiempo, y refleja también los cambios climáticos. Así, los sondeos realizados en el hielo de las zonas polares muestran una fuerte variabilidad en el $\delta^{18}\text{O}$ del hielo de tiempos pasados, que se correlaciona de forma directa con la temperatura local: valores muy bajos del $\delta^{18}\text{O}$ indican temperaturas muy bajas y valores “menos” bajos (pero siempre muy negativos) señalan temperaturas más elevadas (pero siempre, lógicamente, muy bajas).

La estratigrafía isotópica del hielo tiene una enorme importancia en paleoclimatología por su valor como indicador de las condiciones de temperatura en el pasado, las cuales son claves además para enmarcar otros parámetros paleoclimáticos en unas condiciones climáticas precisas. Debemos de recordar aquí que el hielo polar es además un excelente indicador (o “proxy”, en la terminología anglosajona) proxy de paleoprecipitación (cantidad de nieve acumulada por unidad de tiempo), del polvo en suspensión en la atmósfera (partículas atrapadas en el hielo de origen eólico), de la concentración de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono y metano del aire “fósil” atrapado en el hielo en forma de inclusiones de gas), etc.

El hielo acumulado en la Antártida y en Groenlandia ha permitido realizar sondeos de más de 3000 metros de espesor en ambos casquetes, lo que ha representado un llamativo desafío tecnoló-

gico. Esas series estratigráficas del hielo polar comprenden un lapso temporal que abarca (hasta este momento) los últimos 125.000 años en Groenlandia y en torno a 800.000 en la Antártida. La datación de esas series de hielo es una tarea compleja, especialmente cuando nos alejamos de los niveles más superficiales (más modernos). En la parte superior de los sondeos, la datación se realiza mediante métodos estratigráficos, particularmente el conteo de capas anuales (que son reconocibles en las partes más someras de los registros mediante estratigrafía visual o quimioestratigrafía) y su calado preciso con la identificación de grandes erupciones volcánicas históricas (mediante la identificación de cenizas volcánicas o cambios abruptos en la acidez del hielo). A una cierta profundidad, la alta presión y/o el flujo glacial determinan que esa delicada estratigrafía sea indiferenciable; entonces se recurre a modelización de las tasas de acumulación y flujo glacial.

SERIES CONTINENTALES, $\delta^{18}\text{O}$ EN CARBONATOS Y CAMBIOS CLIMÁTICOS

La composición isotópica de las aguas meteóricas (que derivan de la precipitación, y que incluyen el agua de lagos, ríos, cuevas...) varía en el conjunto del ciclo hidrológico cuando se produce un cambio climático. La figura 4 ilustra los cambios esperables más generales, relacionados con la temperatura global y la evaporación en los océanos, aunque en realidad los cambios pueden ser mucho más complejos, ya que las pautas de la circulación atmosférica pueden cambiar notablemente con las variaciones climáticas, y ello determinar modificaciones en las masas de aire que llegan a cada región, en las fuentes de humedad atmosférica, en las pautas de precipitación, etc.

Con todo ello también cambia la composición de los carbonatos que precipiten a partir de esas aguas y que puedan preservarse en el registro estratigráfico. Por este motivo, los carbonatos generados en lagos (p.ej.: conchas de ostrácodos), sistemas fluviales (travertinos) o sistemas kársticos (espeleotemas) son analizados con gran interés en la búsqueda de información paleoclimática. A diferencia de los fondos de las cuencas oceánicas, la mayor parte de los sistemas continentales van a ser, por su tamaño, muy sensibles a los condicionantes locales, que también dejan su impronta en los registros isotópicos. Esto hace que los datos de los isótopos de oxígeno de carbonatos continentales sean con frecuencia difíciles de interpretar (son numerosos los factores ambientales que pueden modularlos) y que su validez tenga un rango mucho más limitado tanto en el espacio (local vs. global) como en el tiempo (registros en general más cortos). Sin embargo, estos registros tienen un enorme interés porque caracterizan el clima y su variabilidad en el entorno en el que vivimos (zonas continentales, latitudes no polares, etc.).

Un caso particular son los espeleotemas (carbonatos precipitados en sistemas kársticos, como las estalagmitas y las estalactitas). En ocasiones, las cuevas en las que crecen están lo suficientemente aisladas como para ser poco sensibles a los cambios

térmicos que se producen en el exterior a escalas temporales rápidas (eventos meteorológicos, rigores estacionales, variabilidad interanual, etc.) pero sí registran los cambios que se producen a escalas temporales mayores. En estos casos, la composición isotópica del carbonato que precipita en la cueva (por ejemplo, en una estalagmita), puede reflejar la composición del agua meteórica de superficie (en promedio anual o interanual). El agua meteórica que se infiltra en superficie, percola a través del epikarst, genera el goteo en la cueva, y finalmente determina la formación de carbonato del espeleotema. Si en ese camino el $\delta^{18}\text{O}$ del agua no sufre modificaciones importantes, el $\delta^{18}\text{O}$ del espeleotema puede ser un reflejo del agua de lluvia y, por tanto, de los cambios de acaezcan en el ciclo hidrológico.

La cronoestratigrafía de las series isotópicas basadas de los depósitos continentales se fundamenta en los métodos estratigráficos clásicos (superposición de estratos, estratigrafía genética, bioestratigrafía, identificación y caracterización de discontinuidades, magnetoestratigrafía, etc.) cuyo uso dependerá de la casuística del registro estudiado, así como en la aplicación de técnicas de datación absoluta, que también dependerán del tipo de material a datar y de su edad. En particular cabe reseñar el método del Carbono-14, de enorme utilidad para series con menos de 50.000 años que contengan restos vegetales, o las Series de Uranio, de gran precisión en la datación de cristales de carbonato cálcico que se hayan comportado como sistemas cerrados desde el momento de su formación y que tengan menos de 500.000 años. En la actualidad se está produciendo un remarkable desarrollo de nuevas técnicas de datación absoluta, basadas en series de isótopos radiogénicos y fundamentada en el desarrollo de sistemas analíticos cada vez más potentes y resolutivos. Este desarrollo hace que algunas series continentales, como las basadas en espeleotemas, tengan la mayor precisión de todos los registros paleoclimáticos del último medio millón de años, superior a los registros de sedimentos marinos o de hielo polar.

UN ANÁLISIS COMPARADO PARA TRABAJAR EN EL AULA

Veremos ahora un ejemplo para ilustrar la aproximación a la reconstrucción de series paleoclimáticas basadas en la estratigrafía de los isótopos del oxígeno en diferentes registros. Este ejemplo (u otros similares) pueden desarrollarse en el aula, en el marco de una asignatura de Grado o Máster enfocada a paleoclimatología, análisis paleoambiental, cambio climático, geoarqueología, historia de la Tierra, Cuaternario, etc. En enseñanza secundaria su aplicación es más compleja, sobre todo por la base necesaria de química y de estratigrafía por parte del alumno. Sin embargo, es muy interesante que los profesores de enseñanzas medias conozcan las técnicas y los avances científicos en disciplinas como la paleoclimatología, de rápido desarrollo en los últimos años, y que poco a poco se van colando en los programas de bachillerato.

Existen varios grandes repositorios de datos

paleoclimáticos en internet, muchos de ellos de acceso libre (el más importante está en el portal de la NOAA: <http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/data.html>). En ellos pueden escogerse las series paleoclimáticas con las que queramos trabajar. Dependiendo del nivel de la asignatura y del tiempo disponible para el ejercicio, se puede encargar la búsqueda a los alumnos (realmente muy didáctico) o bien preparar los datos seleccionados para poder trabajar directamente con ellos. De igual manera, se les puede pedir que trabajen las series y preparen gráficas con la ayuda de una hoja de cálculo. El grado de análisis que se alcance dependerá igualmente del nivel del curso.

Para desarrollar el ejemplo hemos escogido tres series isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$) procedentes respectivamente de un registro oceánico, un registro de hielo polar, y un registro espeleotémico. Los tres cubren un rango temporal de los últimos 400.000 años (Fig. 7). Para interpretar correctamente la información de este tipo de series, debemos entender dos aspectos claves: 1) Cómo se ha construido el “modelo de edad” de cada serie, que nos permite analizar el indicador paleoclimático (o “proxy”) en un marco temporal de alta resolución; y 2) Qué significan los valores y, de modo muy especial, los cambios que se producen en el “proxy” paleoclimático.

Un sondeo marino en el Pacífico ecuatorial

El primero de los registros es una serie que procede del fondo oceánico del Pacífico ecuatorial ($3^{\circ}05'42''\text{S}$, $90^{\circ}49'06''\text{W}$; batimetría: 3296 metros), el cual se ha obtenido mediante la realización de un sondeo marino profundo (ODP-846) en el marco del programa de perforación oceánica ODP (*Ocean Dri-*

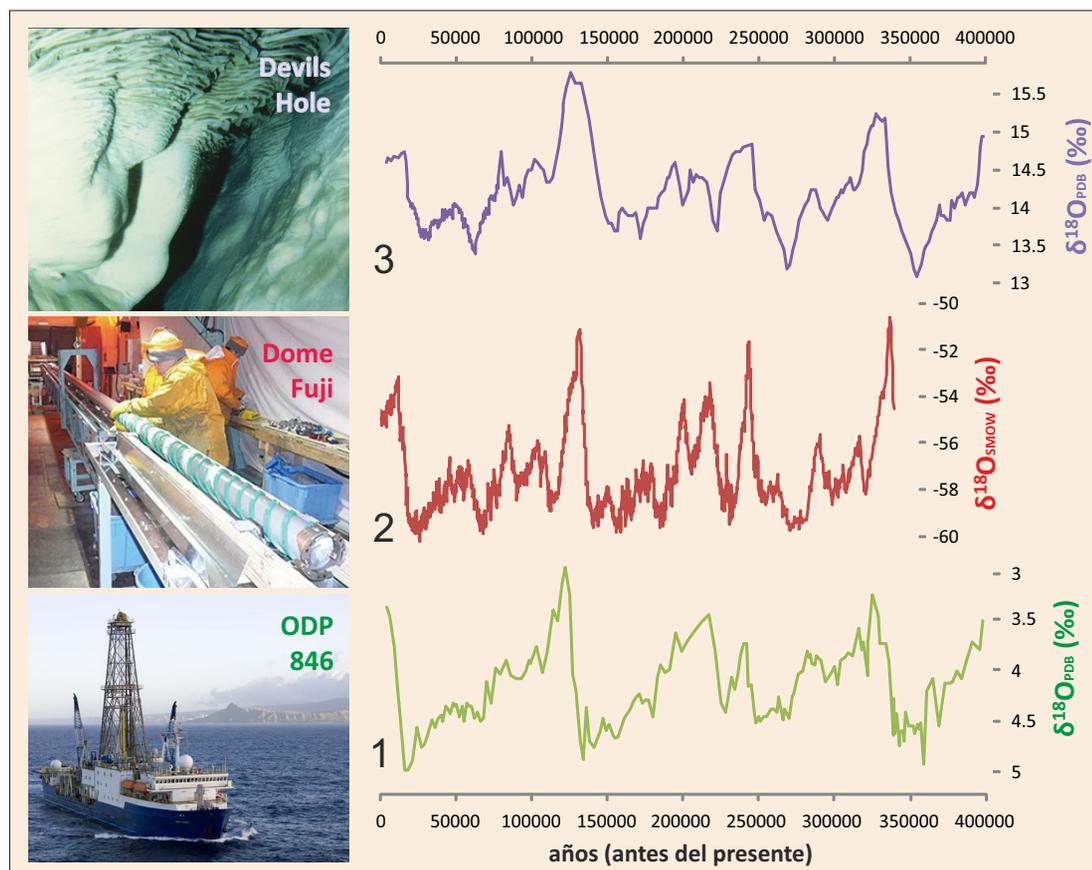
lling Project), y cuya información está disponible en la página web de la NOAA <http://www.ncdc.noaa.gov/data-access/paleoclimatology-data>. Los datos del $\delta^{18}\text{O}$ derivan del análisis isotópico del caparazón de calcita de foraminíferos bentónicos extraídos del material sedimentario del sondeo (Mix et al., 1995). El modelo de edad está basado en técnicas estratigráficas clásicas y en la calibración astronómica de la propia serie isotópica (para información sobre este tipo de calibración, ver Martín-Chivelet et al., en este volumen).

En cuanto a la información paleoambiental, para poder inferirla de forma correcta y lo más precisa posible, es fundamental tener en cuenta la naturaleza de material a estudiar. En este caso son los caparazones calcáreos de organismos bentónicos de aguas profundas. Estos vivieron en el fondo marino y seguramente a profundidad lo suficientemente grande como para que los cambios de temperatura del agua sean pequeños incluso cuando se produce un cambio climático importante. Si esto fue así, las variaciones isotópicas que se encuentren a lo largo de la serie temporal no van a depender lógicamente de los cambios de temperatura y sí podrían en cambio estar controladas por las variaciones en el volumen de hielo de los casquetes polares. Valores más altos del $\delta^{18}\text{O}$ representarían entonces un mayor volumen de hielo en los casquetes polares, y viceversa (Fig. 7).

Un sondeo en el hielo antártico

El segundo registro que hemos escogido es el sondeo japonés de Dome Fuji, que perforó durante 1995-96 más de 2500 metros de hielo en la Antártida ($77^{\circ}19'\text{S}$, $39^{\circ}42'\text{E}$, elevación: 3810m). Esa perfora-

Fig. 7. Tres series de relaciones isotópicas del oxígeno que abarcan los últimos 400.000 años y que proceden de registros muy diferentes: 1.- Caparazones de foraminíferos bentónicos profundos (composición calcárea) extraídos a lo largo de un sondeo marino profundo realizado en el Pacífico ecuatorial (ODP 846), próximo a las costas de Sudamérica. 2.- Hielo acumulado en el corazón de la Antártida y extraído mediante la realización de un sondeo de más de 3000 metros de espesor. 3.- Calcita de origen espeleotémico precipitada en un ambiente freático en la cueva de Devils Hole (Nevada, USA), donde se extrajeron, con la ayuda de buceadores, testigos de roca de algunos decímetros de longitud. Nótese que la escala vertical, que representa $\delta^{18}\text{O}$ en las tres gráficas, está invertida en el registro ODP846 para facilitar la correlación (que es inversa) con las otras dos series. Para más detalles referimos al texto y a las referencias que se incluyen.



ción se continuó posteriormente hasta alcanzar los 3035 metros en el verano austral de 2006-07. Los datos de este proyecto de investigación, así como información adicional y material gráfico, pueden encontrarse en www.ncdc.noaa.gov/paleo/icecore/antarctica/domefujidomefuj.html

El testigo de hielo, con sus más de 3000 metros de longitud, recoge la acumulación de nieve durante 360.000 años (Kawamura et al., 2007). La conversión de las medidas de profundidad de hielo en unidades de tiempo se basó en datos empíricos de acumulación de hielo en el área del sondeo y en un modelo de régimen estacionario para flujo glaciar. La variable considerada, el $\delta^{18}\text{O}$ del hielo, presenta una notable variabilidad a lo largo del registro. Los trabajos glaciológicos en el entorno de la estación de perforación mostraron que el $\delta^{18}\text{O}$ de la nieve dependía directamente de la temperatura de condensación del vapor en la atmósfera. Por tanto, los valores del $\delta^{18}\text{O}$ del testigo extraído van a poder expresarse en términos de la paleotemperatura para el momento en el cual se produjo la nevada y la consiguiente acumulación de la nieve, existiendo una relación directa entre ambas variables, que de acuerdo con Watanabe et al. (2003) sería $\delta^{18}\text{O}=0,852 \cdot T-7,92$. Resulta claro por tanto que lo que estamos obteniendo en este caso es una serie de temperatura local.

Una cueva del oeste americano

La tercera serie vuelve a basarse en el análisis isotópico de calcita, pero ahora se trata de un registro continental: espeleotemas que crecieron en Devils Hole, en el estado norteamericano de Nevada ($36^{\circ}25'32''\text{N}$, $116^{\circ}17'27''\text{W}$, elevación 719 m). La mayor parte de la serie procede del análisis de una vena de calcita, que creció rellenando una fisura de forma continuada entre hace 567.000 y 60.000 años (Devils Hole DH-11, Winograd et al. 1997), con un espesor de unos 40 centímetros. Ese registro ha sido recientemente completado con el análisis de otras dos muestras procedentes de una cavidad muy próxima a la localización de la anterior, y que permite extender el registro hasta hace 4.500 años (Landwehr et al., 2011; Winograd et al., 2006). Los datos pueden bajarse desde <ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/paleo/speleothem/northamerica/>

A diferencia de los dos registros previos (sedimentos oceánicos en el pacífico ecuatorial y hielo antártico), el modelo de edad de esta serie se basa esencialmente en dataciones mediante técnicas radiométricas (series de uranio). Esto permite obtener edades absolutas a lo largo de toda la serie y, por tanto, un registro temporal más preciso que en los anteriores casos.

Los valores del $\delta^{18}\text{O}$ tomados de micromuestras a lo largo del eje de crecimiento de los espeleotemas (la vena de calcita y dos estalagmitas) muestran, al igual que en los registros anteriores, una notable variabilidad. En este caso (medio continental, latitudes medias, sistema kárstico subterráneo, etc.) son múltiples los factores ambientales que *a priori* podrían determinar la composición isotópica de la calcita espeleotémica y sus variaciones a lo largo de medio millón de años. Esto complica notablemente la lectura de los valores isotópicos en términos de un parámetro climático concreto, un aspecto que

puede analizarse y discutirse en clase, partiendo de dos hipótesis opuestas:

Hipótesis 1: La variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita de Devils Hole está determinada fundamentalmente por cambios en la temperatura del sistema kárstico (es decir, de la temperatura del agua a partir de la cual precipitó el carbonato), y por tanto refleja los cambios térmicos del SW de Estados Unidos. En este caso, dado que el fraccionamiento isotópico es mayor a menores temperaturas, valores más altos del $\delta^{18}\text{O}$ significarían condiciones climáticas más frías (y viceversa).

Hipótesis 2: La variabilidad del $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita de Devils Hole está determinada fundamentalmente por cambios en la composición isotópica del agua a partir de la cual precipitó el carbonato (agua de lluvia que recarga el acuífero), y por tanto refleja los cambios en la composición de esa agua, que se producen en sintonía con parámetros climáticos. Si este fuese el caso, los valores más elevados del $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita podrían indicarnos condiciones climáticas más cálidas, es decir, lo opuesto que en la hipótesis 1.

Para inclinarnos por una u otra hipótesis precisamos de una aproximación empírica, que puede realizarse en clase mediante la comparación de la serie de Devils Hole con las otras dos series que ya hemos interpretado (el hielo antártico de Fuji Dome y el sedimento oceánico del registro del ODP). El análisis comparativo de las gráficas de las series permite reconocer la existencia de una correlación “directa” entre Devils Hole y Fuji Dome, e “inversa” entre estos dos y el sondeo del ODP.

Esta correlación evidencia que el registro de Devils Hole debe de entenderse según la Hipótesis 2: El $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita refleja los cambios en la composición isotópica del agua meteórica y éstos a su vez los cambios en el clima. Durante los periodos más cálidos, el agua de lluvia de Devils Hole es más pesada por el menor fraccionamiento que se produce durante la evaporación de las aguas oceánicas que suponen la fuente de vapor, y el mayor fraccionamiento que se produce durante la condensación del vapor en las nubes. Por el contrario, los cambios de temperatura en el interior de la cavidad kárstica (Hipótesis 2) serían demasiado pequeños como para ser determinantes en la variabilidad observada en el $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita.

La integración de los tres registros

El final de la práctica propuesta estaría encaminado al análisis integrado de las tres series (un ejercicio que ya se ha iniciado con la correlación planteada en el apartado anterior). Ese análisis debería de basarse en una primera fase en la identificación de cambios climáticos en cada uno de los registros por separado, para después entrar en la comparación entre ellos. Así, resulta útil y didáctico trabajar primero sobre cada una de las gráficas impresa y con la ayuda de lápices de diferentes colores, marcando aspectos tales como: máximos y mínimos climáticos, tendencias y rupturas en las mismas, intervalos de cambio rápido, posibles ciclicidades, etc. Posteriormente, realizaríamos el estudio conjunto, comparando los registros (sin olvidar lo que representa cada uno). En esta fase las oportunidades de discusión son también muy amplias: delimitación de

etapas frías y cálidas a escala global (identificación de etapas comunes en la Antártida, el Océano Pacífico y en el oeste de Norteamérica), definición de intervalos glaciales e interglaciales, reconocimiento de cambios de menor escala (interstadios...), y de los cambios más abruptos (terminaciones...). De nuevo, el grado de la discusión y de las conclusiones de la práctica vendrá determinado por el nivel del grupo de alumnos y de la asignatura.

NO TODO EL MONTE ES ORÉGANO

Con esta frase proverbial el refranero español expresa que en cualquier tarea existen trabas que impiden hacer las cosas con facilidad. La estratigrafía de isótopos de oxígeno no es una excepción. Cuando está orientada a la reconstrucción de series paleoclimáticas presenta importantes limitaciones y problemáticas que deben de conocerse, y que pueden estar relacionadas con aspectos estratigráficos o geoquímicos. Mencionamos algunos de ellos:

Diagénesis: Los procesos geoquímicos que se producen desde el momento de la sedimentación y durante el enterramiento pueden alterar la señal isotópica de los minerales de carbonato que se generaron en el medio inicial, ya sea el agua marina, el agua dulce de un lago, o el interior de una cueva. Procesos tales como la recristalización, la generación de cementos o la dolomitización, pueden modificar la composición isotópica original. Por ello, es fundamental que cualquier trabajo enfocado a la interpretación paleoambiental basada en isótopos estables lleve emparejado un estudio petrográfico previo de las rocas o fósiles a analizar.

Continuidad del registro estratigráfico: El registro sedimentario es, por definición, discontinuo (la acumulación de material sedimentario se alterna con periodos sin depósito o con erosión). La detección y caracterización de lagunas estratigráficas (en un afloramiento, en un sondeo, en un espeleotema, etc.) es una tarea fundamental en la preparación de cualquier serie temporal, pues cada laguna supone un lapso de tiempo del que no vamos a tener información isotópica.

Homogeneidad del registro sedimentario y paleontológico: La estratigrafía de isótopos de oxígeno busca preferentemente, para los trabajos de reconstrucción paleoclimática, series lo más homogéneas posible en cuanto a lito- y biofacies. Pero esto no es siempre posible dada la naturaleza cambiante de los medios sedimentarios. Los cambios en las condiciones de sedimentación (por ejemplo una somerización que induzca la instalación de condiciones marinas someras sobre otras profundas) pueden modificar las relaciones isotópicas del registro sin que esto tenga ninguna implicación más allá del mero cambio local (en el ejemplo, el propio avance de la costa). Por ello los análisis sedimentológicos y paleoecológicos previos resultan vitales para discernir aspectos locales de otros que no lo son.

Calibración del $\delta^{18}\text{O}$ como indicador paleoclimático (proxy): El $\delta^{18}\text{O}$ de un carbonato depende de la temperatura de formación, la composición isotópica del agua, y de factores cinéticos que modifican el

fraccionamiento. Estos factores a su vez vienen condicionados por numerosos parámetros ambientales, que con frecuencia son difíciles de discernir. Entender estos procesos bajo condiciones controladas (p.ej. en el laboratorio) puede ayudar a interpretar las señales isotópicas más complejas.

Datación del registro estratigráfico: En muchas ocasiones el principal problema del método es precisamente la datación del registro. Dado que las series paleoclimáticas se definen como la variación de un parámetro paleoclimático en el tiempo, la precisión y resolución de la cronoestratigrafía y el consiguiente modelo de edad determinarán la calidad del resultado y su significancia.

CONCLUSIÓN

La estratigrafía de isótopos estables del oxígeno, aplicada sobre diferentes tipos de registros sedimentarios y de hielo, es una poderosa metodología para la reconstrucción de series paleoclimáticas. En estas series las variaciones en relaciones entre los isótopos estables de oxígeno pueden leerse en términos de variabilidad de diferentes parámetros climáticos, que permiten caracterizar los cambios climáticos del pasado a escalas espaciales que van de locales a globales y temporales que van desde el rango estacional o interanual a los millones de años. En este artículo, donde se ha pretendido realizar una aproximación general a la técnica desde un punto de vista divulgador y de enseñanza, se explican las bases estratigráficas y geoquímicas del método, y se exponen algunos ejemplos prácticos así como ideas para su introducción en el aula.

BIBLIOGRAFÍA

- Coplen, T. B., De Bièvre, P., Krouse, H.R., Vocke, R.D. Jr., Gröning, M. y Rozanski, K. (1996). Ratios for light-element isotopes standardized for better interlaboratory comparison. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 77 (27), 255.
- Craig, H. (1961). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133, 1833-1834.
- Croning, T.M. (2010): *Paleoclimates. Understanding Climate Change Past and Present* Columbia University Press. 441 p.
- Dabrio C.J. y Polo, M.D. (2015): Cambios del nivel del mar. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, Este volumen.
- Emiliani, C. (1955). Pleistocene Temperatures. *Journal of Geology*, 63, 538-578.
- Friedman, I., O'Neil, J., Cebula G. (1982) Two new carbonate stable-isotope standards. *Geostandards Newsletter*, 6: 11-12.
- Gonfiantini, R. (1984). *Advisory group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. Report to the Director General*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 19-21 September 1983, 77 p.
- Gornitz, V. (2009): *Encyclopaedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Springer. 1048 p.
- Gröning, M. (2004). International stable isotope reference materials. En: *Handbook of Stable Isotope Analytical*

Techniques, Vol. 1, P.A. de Groot (Ed.), Elsevier, Amsterdam, p. 874–906

Gutiérrez-Zugasti, I., García-Escárcaga, A., Martín-Chivelet, J., y González-Morales, M.R. (2015). Determination of sea surface temperatures using oxygen isotope ratios from *Phorcus lineatus* (Da Costa, 1778) in northern Spain: implications for paleoclimate and archaeological studies. *The Holocene*, 25(6), 1002-1014. doi: 10.1177/0959683615574892 .

Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J.P., Hutterli, M.A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M.E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, Y. y Watanabe, O. (2007). Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years. *Nature*, 448, 912-916. doi:10.1038/nature06015.

Lambeck K., Rouby H., Purcell A., Sun Y. y Sambridge M. (2014). Sea level and global ice volumes from the Last Glacial Maximum to the Holocene. *PNAS*, 111 (43), 15296–15303. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1411762111

Landwehr, J.M., Sharp, W.D., Cople, T.B., Ludwig, K.R. y Winograd, I.J. (2011). The chronology for the $d^{18}O$ record from Devils Hole, Nevada, extended into the mid-Holocene. U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1082, 5 p. <http://pubs.usgs.gov/of/2011/1082/>

Leng, M.L. (ed.) (2006): *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Springer. 307 p.

Marshall, J.S. (2012). *The Cryosphere*. Princeton University Press. 283 p.

Martín-Chivelet, J., Palma, R.M., 3, Domingo, L., López-Gómez, J. (2015): Cicloestratigrafía, Cambio Climático y la Escala de Tiempo Astronómico. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, Este volumen.

Mix, A.C., Le, J., y Shackleton, N.J. (1995). Benthic foraminiferal stable isotope stratigraphy of Site 846: 0-1.8 Ma. En: N.G. Pisias, L. Mayer, T. Janecek, A. Palmer-Julson, T.H. vanAndel (eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, 138, 839-854. College Station. Texas. USA.

Ruddiman W.F. (2013): *Earth's Climate: Past and Future*. 3rd edition. W.H. Freeman and Co. 445 p.

St John, K., Leckie, R.M., Pound, K., Jones, M. y Krissek, L. (2012): *Reconstructing Earth's Climate History: Inquiry-Based Exercises for Lab and Class*. First Edition. 2012 John Wiley & Sons. 528 p.

Urey, H.C., Lowenstam, H. A., Epstein, S., y McKinney, C. R. (1951). Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Geological Society of America Bulletin*, 62, 399–416.

Watanabe, O., Jouzel, J., Johnsen, S., Parrenin, F., Shoji, H. y Yoshida N. (2003). Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles. *Nature*, 422, 509-512.

Winograd, I.J., Landwehr, J.M., Cople, T.B., Sharp, W.D., Riggs, A.C., Ludwig, K.R. y Kolesar, P.T. (2006). Devils Hole, Nevada, $d^{18}O$ record extended to the mid-Holocene. *Quaternary Research*, 66, 202–212.

Winograd, I.J., Landwehr, J.M., Ludwig, K.R., Cople, T.B. y Riggs, A.C. (1997). Duration and structure of the past four interglaciations. *Quaternary Research*, 48, 141-154 ■

Este artículo fue solicitado desde E.C.T. el día 10 de octubre de 2014 y aceptado definitivamente para su publicación el 16 de abril de 2015.