



UNIVERSIDAD DE
GRANADA



CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**DENDROCLIMATOLOGÍA ISOTÓPICA EN EL
SUR DE LA PENÍNSULA IBÉRICA:
IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y
PALEOHIDROLÓGICAS**

INSTITUTO ANDALUZ DE CIENCIAS DE LA TIERRA
CSIC-UGR

Línea de investigación Geoquímica de Isótopos Estables

Sonia Granados Páez
Granada, 2011

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Sonia Granados Páez
D.L.: GR 2013-2011
ISBN: 978-84-694-1315-9



CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS



UNIVERSIDAD DE
GRANADA

INSTITUTO ANDALUZ DE CIENCIAS DE LA TIERRA
Geoquímica de Isótopos Estables

**DENDROCLIMATOLOGÍA ISOTÓPICA EN EL SUR
DE LA PENÍNSULA IBÉRICA: IMPLICACIONES
PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOHIDROLÓGICAS**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Granada, dentro del programa de doctorado de Ciencias de la Tierra, por Sonia Granados Páez

El Dr. D. Antonio Delgado Huertas, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR) en Granada,

CERTIFICA que,

Los trabajos de investigación que se exponen en la presente Memoria de Tesis Doctoral titulada “DENDROCLIMATOLOGÍA ISOTÓPICA EN EL SUR DE LA PENÍNSULA IBÉRICA: IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOHIDROLÓGICAS” fueron realizados en el Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, por la Licenciada en Ciencias Ambientales D^a Sonia Granados Páez, bajo su dirección y supervisión, durante el período 2007-2010.

V^oB^o Director

Doctorando

Fdo.
Antonio Delgado Huertas

Fdo.
Sonia Granados Páez

AGRADECIMIENTOS

Estos últimos cuatro años han sido los más intensos y fascinantes de mi vida profesional y he tenido la suerte de conocer y de trabajar con personas que me han ayudado de una manera u otra a la realización de esta tesis doctoral. A todos ellos estoy profundamente agradecida. Aunque el hecho de escribir esta parte resulte difícil, por la posibilidad de olvidar a alguien, quiero hacer una mención especial a las siguientes personas.

A mis padres, Gregorio y Saturnina, siempre preocupados por mi felicidad. Por su comprensión y ayuda en los momentos malos y no tan malos y a los que es imposible pagar su cariño como se merecen. A mis hermanos, amigos, cómplices y compañeros, por la confianza que siempre han depositado en mí.

A mi director de tesis, el doctor D. Antonio Delgado Huertas, ejemplo de dedicación, esfuerzo y perseverancia. Por haberme dado la posibilidad de introducirme en el mundo de la investigación y poder realizar esta tesis doctoral. Quiero también agradecerle su enseñanza y apoyo tanto en el ámbito profesional como en el personal.

Gracias especiales al doctor D. Emilio Reyes Camacho, fuente de motivación y maestro. Por su atención, ayuda y ánimo en la realización de este trabajo.

A Juan José, a él especialmente le dedico esta tesis. Por su paciencia, comprensión, por su amor. Porque es la persona que más directamente ha sufrido las consecuencias del trabajo realizado y me ha dado el equilibrio que necesito, para dar el máximo de mí.

A mis compañeros del laboratorio: Antonio, Arsenio, Amanda, José Antonio, Manolo, Manu, y Yurena. Y también a los que se fueron y he tenido la suerte de conocer. A todos ellos les agradezco, su compañerismo, amistad y entusiasmo en el trabajo.

A los doctores D. Arndt Schimmelmann y D. Jan Esper, por haberme acogido tan bien durante mis estancias en Estados Unidos y Suiza, respectivamente. Por sus consejos y ayuda en la parte de la tesis que realicé en estos países.

Al personal de la Reserva Biológica de Doñana (RBD). Especialmente al Prof. D. Fernando Hiraldo (director de la Estación Biológica de Doñana), José Juan Chans y a David Paz (del equipo de seguimiento de la RBD) por sus múltiples sugerencias y apoyo.

Al personal del Centro de Visitantes Dehesa Boyal (Villamanrique de la Condesa) por su ayuda logística. .

A la Delegación Provincial de la Consejería de Medio Ambiente de Jaén y a los técnicos de EGMASA de la misma provincia, por su ayuda en la recogida y selección de muestras en el Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas.

Finalmente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por financiarme mediante el programa I3P la beca predoctoral, gracias a la cual he podido realizar este trabajo de investigación.

A todos ellos GRACIAS de todo corazón.

ÍNDICE

I. Introducción	1
I. Resumen.....	2
II. Objetivos.....	5
III. Antecedentes	6
II. Aspectos previos	10
II.1 El ciclo del carbono	11
II.2 Los isótopos estables	15
II.2.1 Fraccionamiento isotópico.....	17
II.2.1.1 Intercambio isotópico en el equilibrio	17
II.2.1.2 Fraccionamiento cinético.....	18
II.2.1.3 Difusión	19
II.2.1.4 Factor de fraccionamiento isotópico.....	19
II.2.1.5 Concepto del valor δ	20
II.3 Isótopos estables en dendroclimatología	23
II.3.1 Isótopos del carbono y fisiología vegetal	23
II.3.2 Variación en la composición isotópica del CO ₂ atmosférico	28
II.3.3 Isótopos de oxígeno e hidrógeno en fisiología vegetal.....	31
II.4 Variabilidad climática en la Península Ibérica durante el Holoceno.....	36
II.4.1 El clima en los últimos milenios de la Península Ibérica	36
II.4.2 Tendencias climáticas actuales en la Península Ibérica.....	38
III. Materiales y métodos	43
III.1 Descripción de la zona de estudio	44
III.2 Material de partida	47
III.3 El anillo de crecimiento anual.....	52
III.4 Datación de las muestras	54
III.5 Análisis isotópicos.....	56
III.5.1 Preparación de las muestras (extracción de celulosa).....	56
III.5.2 Funcionamiento de un espectrómetro de masas	57
III.5.3 Análisis de $\delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles	58
III.5.4 Análisis de δD en anillos de árboles	60
III.5.5 Análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en anillos de árboles.....	62
III.6 Datos meteorológicos.....	63
III.7 Discriminación isotópica del carbono y WUE.....	65
III.8 Análisis estadísticos	67
IV. Resultados	68
IV.1 $\delta^{13}\text{C}$ en madera y celulosa.....	70
IV.2 Composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ de anillos de crecimiento del P.N. Doñana.....	72
IV.2.1 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ de anillos crecimiento del P.N. Doñana	73
IV.2.1.1 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles durante el último siglo.....	74
IV.2.1.2 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles durante los últimos 30 años.....	77

IV.2.1.3 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles durante los últimos 300 años.....	83
IV.2.2 WUE en el P.N. Doñana en el último siglo	86
IV.2.3 Variabilidad en la composición isotópica de hidrógeno en el P.N. Doñana.....	88
IV.2.3.1 Relación entre el δD de la celulosa, δD precipitación y humedad relativa	92
IV.2.4 Variabilidad en la composición isotópica de oxígeno en el P.N. Doñana.....	95
IV.2.4.1 Relación entre $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa, $\delta^{18}\text{O}$ precipitación y humedad relativa	98
IV.3 Composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ de anillos de crecimiento del P.N. Cazorla, Segura y las Villas.....	101
IV.3.1 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ de anillos de crecimiento del P.N. Cazorla, Segura y las Villas	102
IV.3.2 Eficiencia en el uso del agua (WUE) en el P.N. Cazorla Segura y las Villas.....	109
IV.3.3 Variabilidad en la composición isotópica de hidrógeno en el P.N. Cazorla, Segura y las Villas.....	111
IV.4 Variabilidad isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de anillos de crecimiento de <i>Nothofagus pumilio</i> en Ushuaia (sur Argentina). Comparación con latitudes mediterráneas. Efecto Suess.....	112
V. Discusión.....	117
VI. Conclusiones.....	135
VII. Bibliografía	139
VIII. Anexos.....	165

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Resumen

El Holoceno (últimos 10.000 años), constituye uno de los períodos climáticos más estables del último millón de años, una “línea recta” en la historia climática del Cuaternario. Sin embargo, incluso en este período extremadamente estable, en las últimas décadas se han sucedido numerosos eventos climáticos extremos (Conway, 1998) que han supuesto máximos o mínimos absolutos dentro del registro instrumental. Este hecho ha desatado las alertas de buena parte de la comunidad científica así como de diversos organismos nacionales e internacionales, sobre la posibilidad de que estemos asistiendo a un momento de alteración de los parámetros climáticos, que podría interferir en la conservación de los ecosistemas naturales, así como en las infraestructuras y en el desarrollo de las actividades antrópicas sobre el territorio.

A partir de la Revolución industrial, la influencia del factor antrópico sobre el sistema climático, empieza a ser apreciable según el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático-IPCC (Houghton et al., 1996; Houghton et al., 2001; IPCC 2007).

En este sentido, la Península Ibérica, por su situación geográfica, es especialmente vulnerable a las consecuencias del cambio climático, ya que está en una zona intermedia entre latitudes templadas y tropicales, donde existen ambientes semidesérticos, mediterráneos, atlánticos y de alta montaña. Además, ya ha sido señalada, como zona especialmente sensible, por el IPCC 2007, para la que se pronostica un aumento de los fenómenos extremos como la disminución de las precipitaciones y el aumento de las temperaturas, que en conjunto puede suponer una disminución superior al 40% en el agua de escorrentía. Todo esto, unido al déficit hidrológico que manifiesta el sur de la Península Ibérica, hacen que el estudio de la evolución del clima y de los factores que le afectan a escala regional, sean de gran importancia para la previsión de cambios climáticos futuros. Para lograr este objetivo, además de la información climática instrumental, que en el mejor de los casos no pasa de un siglo y medio en España, necesitamos de otros métodos (métodos paleoclimáticos) que nos ayuden a conocer los momentos anteriores a la masiva intervención antrópica en el sistema climático.

Por otra parte, incluso disponiendo de datos climáticos relativamente abundantes durante los últimos 50 años, resulta difícil cuantificar su efecto real sobre determinados ecosistemas.

Una de las técnicas con mejores resultados para la reconstrucción del clima de los últimos milenios es la **dendroclimatología**, cuyo fin es extraer la información climática a partir de las características que presentan los anillos de crecimiento de los árboles utilizados para generar las cronologías (**dendrocronología**) (Glock, 1955; Fritz, 1966; Eddy, 1977; Schweingruber, 1988; Cook, 1995). Este método presenta la gran ventaja de poder proporcionar información objetiva y cuantitativa (temperatura y precipitación) de los últimos siglos, con una resolución temporal anual e incluso intraanual, con la única limitación que supone la longevidad de los árboles usados en la cronología. Sin embargo, la dendroclimatología tiene el inconveniente de que el clima no es el único factor que afecta a la anchura de los anillos, ya que ésta puede estar influenciada por otros factores no climáticos (plagas de insectos, incendios forestales, etc.) que pueden interferir en la señal climática que se obtiene al observar el crecimiento anual de los árboles. Por otro lado, se sabe que los factores climáticos como la cantidad de precipitación, temperatura, humedad relativa del aire, etc. influyen sobre la composición isotópica de los componentes que forman estos anillos de crecimiento (Edwards y Fritz, 1986; Ramesh et al., 1986a; Switsur et al., 1996; Anderson et al., 1998; Heaton, 1999; McCarroll y Loader 2004, 2005; Treydte et al., 2006), lo que esta aportando un enorme potencial a esta línea de investigación. A pesar de su interés, la dificultad analítica de esta técnica ha conducido a que, incluso a escala internacional, el número de artículos aún sea relativamente escaso, especialmente los que usan las razones isotópicas de hidrógeno y oxígeno.

En este contexto, se ha iniciado una nueva línea de investigación en el grupo que está especialmente centrada en el estudio de los isótopos estables en los anillos de árboles (**dendroclimatología isotópica**) de especies del sur de la Península Ibérica, que es el objeto de esta tesis doctoral. Una de las ventajas de esta técnica, es que nos permite un conocimiento más detallado de los factores que afectan al crecimiento de los árboles a través del estudio de los procesos que influyen en la asimilación del carbono, hidrógeno y oxígeno de los componentes que forman el anillo. Por tanto, el análisis y estudio de isótopos estables en anillos de árboles nos aporta información integrada y precisa sobre las tendencias climáticas pasadas con una resolución anual e incluso intraanual y resulta especialmente útil para el estudio de eventos climáticos recientes como puede ser la Pequeña Edad del Hielo o cuantificar los efectos del Cambio Global a escala regional. Esta información aporta nuevas

perspectivas sobre cómo están siendo afectados los espacios protegidos por el Cambio Global, lo que afecta a sus estrategias de manejo, o qué medidas deberán tomarse en agricultura, red de infraestructuras hídricas, etc. ante los posibles escenarios futuros del clima en la Península Ibérica y, en general, en el entorno peri mediterráneo.

I.2 Objetivos

El propósito general de este trabajo ha sido investigar como se integran diversos efectos climáticos en la variabilidad isotópica asociada a los anillos de crecimiento de distintas especies arbóreas situadas en espacios protegidos del sur de la Península Ibérica. Estas zonas están preservadas de una acción antrópica directa pero, sin embargo, están siendo afectadas por los efectos del Cambio Global producidos por el hombre. Por otra parte, este contexto también las hace idóneas, ya que están libres de una influencia antrópica directa, para extrapolar con gran detalle como ha evolucionado nuestro clima durante los últimos siglos.

Los objetivos específicos de esta investigación son los siguientes:

1. Establecer el grado de sensibilidad de la señal isotópica ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H) de los anillos de crecimiento a diferentes factores climáticos en los contextos de las principales variantes del clima mediterráneo del Sur de la Península Ibérica.
2. Puesta a punto de metodologías para el estudio isotópico de C, H y O en anillos de árboles.
3. Cuantificar los efectos del Cambio Global sobre la biomasa forestal en ambientes mediterráneos con influencia atlántica (P.N de Doñana) y del interior con más influencia de clima de montaña (P.N. de Cazorla).
4. Estudiar la evolución en las señales isotópicas del hidrogeno (D/H) y carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) durante los últimos 500 años en especímenes de *Pinus nigra* subsep. *Salmannii* del Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas.
5. Determinar la frecuencia y efectos de las épocas de sequía durante dos periodos especialmente significativos en la historia climática del Holoceno como han sido la Pequeña Edad del Hielo y el Calentamiento Global

Algunos de estos objetivos, además de su importancia en sí misma, tienen el valor añadido de que no existe ningún estudio de este tipo en las zonas de estudio, y es la primera vez que se estudian isótopos de hidrógeno en anillos de árboles en la Península Ibérica. Por lo tanto, se presenta como una novedad, que puede abrir nuevos caminos de investigación en el campo de la dendroclimatología isotópica en ambientes mediterráneos.

I.3 Antecedentes en estudios isotópicos de anillos de árboles

Existen muchos métodos para estudiar la historia del clima (testigos de hielo, sedimentos lacustres, depósitos de travertinos o espeleotemas, análisis de polen, fauna, anchuras de anillos de árboles, etc). Sin embargo, de todos los métodos disponibles, los análisis isotópicos en anillos de árboles ofrecen la información climática más detallada para, al menos, períodos relativamente recientes, con el único inconveniente que supone la longevidad de los árboles usados en el estudio, y su preservación cuando se acude a restos subactuales o fósiles. En cualquier caso, los árboles de climas templados pueden vivir hasta miles de años y en áreas montañosas y/o de clima frío se han podido conservar congelados, lo que ha permitido que se pueden estudiar series continuas de hasta más de 10.000 años.

Fue Urey (1947), quien por primera vez observó que la celulosa de los árboles, contenía información climática, debido a que las plantas sintetizaban compuestos con diferentes cantidades de ^{13}C , dependiendo de la temperatura. Más tarde, Epstein et al. (1976) postuló lo siguiente: *“las variaciones de temperatura de la superficie de la tierra están correlacionadas con las variaciones en las composiciones isotópicas de D/H y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua de lluvia, por tanto, los sistemas naturales que registren variaciones de D/H y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua de lluvia, deberían registrar variaciones de la temperatura del pasado”*. Por consiguiente, como la madera está compuesta fundamentalmente por hidrógeno, carbono y oxígeno, los análisis isotópicos de los anillos de árboles reportan información relacionada con el clima existente en el momento de síntesis de los componentes que formaron el anillo (Epstein y Yapp, 1976).

Además, estos análisis no sólo aportan información climática, sino que también aportan información sobre la evolución del CO_2 atmosférico. Por tanto, los análisis de isótopos estables, nos permiten estudiar también los procesos de fotosíntesis de los árboles (ver revisiones de Long, 1982; Ramesh, et al., 1986b; White, 1988; Yakir, 1992).

Estudios previos han mostrado altas correlaciones entre $\delta^{13}\text{C}$ con temperatura y humedad relativa en los últimos 30 años (eg. Ramesh et al., 1985; 1986a; Lipp et al., 1991; 1993; Saurer y Siegenthaler, 1989) y otros estudios han encontrado correlaciones similares para el último siglo en *Quercus robur* y *Pinus sylvestris* (Switsur et al., 1994; Loader, 1995; Sonninen y Jungner, 1995; Switsur et al., 1995; Loader y Switsur, 1996; Switsur et al., 1996).

En cuanto a los análisis de δD y $\delta^{18}\text{O}$ en anillos de árboles, se han encontrado relaciones indirectas entre estos isótopos en la celulosa y el agua de precipitación (Epstein y Yapp, 1976;

Yapp and Epstein, 1977; 1982; Lipp et al., 1994; White et al., 1994). Yapp and Epstein (1982) dedujeron una ecuación para una determinada especie de planta:

$$\delta D_{CN} = 0.87\delta D_{ew} + 11$$

donde δD_{CN} es la composición isotópica del nitrato de celulosa y D_{ew} es la composición isotópica del agua ambiental local. Trabajos previos han encontrado relaciones entre δD de los anillos de árboles con la temperatura media anual (Yapp y Epstein, 1982; Gray y Song, 1984), con la temperatura de la estación de crecimiento (Schiegl, 1974; Ramesh et al., 1986a; Lipp et al., 1992,1993,1994), con la humedad relativa estacional (Ramesh et al., 1986a; Lipp et al., 1992,1993,1994; Pendall, 2000) y la cantidad de precipitación (Epstein y Yapp, 1976; Lawrence y White, 1984; Yapp y Epstein, 1985; Ramesh et al., 1986a; Tang et al., 2000).

Para los valores $\delta^{18}O$, se han encontrado relaciones similares con la temperatura media mensual (Gray y Thompson, 1976; Burk y Stuiver, 1981), con la temperatura de la estación de crecimiento (Switsur et al., 1996) y con la humedad relativa estacional (Ramesh et al., 1986a; Switsur et al., 1996; Robertson et al., 2001; Anderson et al., 2002). Estas relaciones observadas entre los isótopos de anillos de árboles y los parámetros ambientales, hacen de esta técnica una poderosa herramienta para las reconstrucciones paleoclimáticas.

I.3.1 Metodología en análisis de $\delta^{13}C$

Los primeros estudios de isótopos en anillos de árboles (Craig, 1954; Farmer y Baxter, 1974; Libby y Pandolfi, 1974) se hacían sobre bloques de entre 5 y 20 anillos. Estas estrategias, si bien son más rápidas y económicas, tenían la desventaja de que no podían ofrecer información anual, por lo que la tendencia ha sido a trabajar sobre anillos individuales. Sin embargo, una vez establecida la evidencia de que es más riguroso el estudio de los anillos de crecimiento de un año concreto, algunos autores mezclan la madera de anillos procedentes de varios árboles y de una fecha concreta. En cuanto a la decisión de usar árboles individuales de un lugar de muestreo o una mezcla de varios árboles previos al análisis isotópico, por lo general se ha usado esta última estrategia, debido al elevado coste de los análisis isotópicos que supone analizar todos los anillos de cada una de las muestras. No obstante, Leavitt y Long, (1984) afirmaron que una mezcla de cuatro árboles de un mismo lugar, debería ser suficiente, para aportar valores $\delta^{13}C$ representativos de ese lugar. Pero, el hecho de mezclar muestras de varios árboles, antes de hacer los análisis isotópicos, tiene la gran desventaja, de la posible pérdida de información climática, producida por las tendencias individuales de cada árbol. En esta tesis doctoral, hemos analizado anillos individuales de

cada árbol. Ya que consideramos que en áreas con una orografía y litología heterogéneas que determinan mosaicos de desarrollo de suelos y niveles freáticos a veces muy diferentes, a lo que se le suma un clima irregular, resulta más riguroso un estudio isotópico individual. Este gran esfuerzo y coste analítico nos ha permitido explorar la variabilidad isotópica de cada individuo, aportando datos nuevos en este campo.

En cuanto al análisis de $\delta^{13}\text{C}$ sobre madera o celulosa, existen algunas controversias. Los primeros trabajos de $\delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles se hacían sobre madera (Craig, 1954; Farmer y Baxter, 1974; Libby et al., 1976), pero desde que Wilson y Grinsted (1977) demostraron que los diferentes componentes de la madera (celulosa, hemicelulosa, lignina, resina, taninos, etc) tenían diferentes firmas isotópicas, se decidió aislar la α -celulosa y realizar en ella los análisis isotópicos. El análisis de $\delta^{13}\text{C}$ sobre α -celulosa, tiene la ventaja de que en teoría reduce la variabilidad isotópica que hay en la razón celulosa/lignina y, por otra parte, aumenta la homogeneidad de la muestra durante el proceso químico, lo que disminuye la variabilidad isotópica dentro de la misma muestra. Sin embargo estudios realizados posteriormente, no encontraron diferencias apreciables entre las tendencias de la señal climática de la madera y la de la celulosa (Borella y Leuenberger, 1998) o encontraron correlaciones más altas entre el clima y la madera que con la celulosa (Loader et al., 2003). Si existen dudas acerca del uso de análisis isotópicos en madera o celulosa, hay que tener en cuenta, que en estudios paleoclimáticos, lo verdaderamente importante es la tendencia isotópica, y no el valor exacto de un año concreto. Por tanto, en este caso, sí hemos considerado positivamente el ahorro en tiempo y dinero que supone realizar el análisis sobre madera en lugar de celulosa.

I.3.2 Metodología de análisis de δD y $\delta^{18}\text{O}$

Para el análisis de δD y $\delta^{18}\text{O}$ en anillos de árboles la celulosa es el componente favorito por lo dicho en la sección anterior. Para el aislamiento de la misma se han usado diversos métodos como el de Green, (1963) y modificado por Mullane (1988) y por Tans y Mook (1980). Otras variantes de este método se han descrito más recientemente como las de Leavitt y Danzer, (1993), Loader et al., (1997); Brendel et al., (2000). La preparación de las muestras para análisis de δD es bastante complicada ya que el 30% de los hidrógenos de la celulosa son intercambiables con los hidrógenos del agua ambiental (vapor de agua). Este intercambio puede enmascarar o incluso eliminar la señal climática de la celulosa. Para eliminar la influencia de estos hidrógenos de grupos hidroxilos que son intercambiables, la celulosa debe

ser nitrada o equilibrada previamente al análisis isotópico. La nitración consiste en reemplazar los hidrógenos intercambiables por grupos nitro (NO_2), mientras que la técnica del equilibrado, consiste en intercambiar todos los hidrógenos de grupos hidroxilo por hidrógenos de agua de composición isotópica conocida, posteriormente es necesario realizar un balance de masas para estimar el δD de los hidrógenos no intercambiables, es decir, los que están unidos a átomos de carbono. Los métodos de nitración han sido varios, destacando Bennett y Timmell, (1955), Green, (1963), Ramesh et al., (1986)a. Para el método del equilibrado, se han desarrollado variantes para modificar la naturaleza y duración del equilibrio (Schimmelmann, 1991; Feng y Epstein, 1993). Ambos métodos (nitración y equilibrado) consumen tiempo y reactivos relativamente caros, por este motivo el uso de δD en estudios paleoclimáticos es escaso, por lo que se usa más el $\delta^{18}\text{O}$ que no plantea tantos problemas. Sin embargo, recientemente se están desarrollando nuevos métodos más rápidos que faciliten estos análisis en el futuro (Sauer et al., 2009).

II. ASPECTOS PREVIOS

II. ASPECTOS PREVIOS

II.1 El ciclo del Carbono

El ciclo del carbono está regulado por procesos biogeoquímicos en los que intervienen la litosfera, la atmósfera, la hidrosfera y la biosfera del sistema Tierra. Desde que existen las primeras pistas de agua líquida sobre nuestro planeta, hace unos 3800 millones de años, se sabe que la litosfera ha constituido un sumidero de carbono (carbonatos y materia orgánica) que es liberado por diferentes procesos geológicos (meteorización, emisiones volcánicas, etc), que está caracterizado por períodos de residencias en una escala de millones de años. No ocurre así con otras piezas del sistema como la atmósfera o la biosfera, en los que los períodos de residencia son mucho menores (10-20 años en la atmósfera y biosfera). En cada momento de la historia de la Tierra los diferentes procesos biogeoquímicos han alcanzado un equilibrio que ha determinado una concentración concreta de CO₂ en nuestra atmósfera. Por ejemplo, hace unos 50 millones de años comenzó un paulatino descenso en la concentración de CO₂ atmosférico que ha estado asociado a un proceso de enfriamiento del planeta. De hecho, solo cuando la concentración de CO₂ en la atmósfera descendió a niveles menores de 450 ppmv, hace unos 35 millones de años, fue cuando comenzó a originarse una capa de hielo relativamente permanente en la Antártida y, más tarde, hace tan solo unos 5 millones de años, y con una concentración de CO₂ algo inferior fue cuando comenzó a originarse los casquetes polares en el hemisferio norte (Zachos et al., 2001; DeConto et al., 2003). Así durante prácticamente todo el cuaternario, la concentración de CO₂ en la atmósfera ha oscilado entre 180 ppm en los períodos de máxima glaciación y 280 ppm en los períodos interglaciares como el actual (Kapsner et al., 1995; Petit et al., 1999). Sin embargo, desde la revolución industrial, el hombre está poniendo en circulación grandes cantidades de carbono fósil, generado durante la fotosíntesis de millones de años. En realidad, este carbono estaba retirado del sistema en forma de carbón o petróleo, lo que está acarreando unas consecuencias que aún la ciencia no ha terminado de evaluar con el suficiente rigor. Quizá estamos ante un equilibrio más frágil de lo que nos pensamos.

Si bien, el principal factor que altera este ciclo natural es la emisión a la atmósfera de CO₂ procedente de la quema de combustible fósil, también los cambios de uso del suelo llevados a cabo desde la prehistoria, pero en especialmente en el último siglo (deforestación, erosión y agricultura intensiva) están alterando los equilibrios biogeoquímicos del planeta

(Houghton et al., 1996). De los principales componentes del ciclo del carbono, tres están caracterizados por períodos de residencia relativamente rápidos (decenas o centenas de años): los océanos (aguas más superficiales), la biosfera terrestre y la atmósfera. Siendo esta última, el componente más homogéneo y más fácil de medir, por lo que las primeras medidas del CO₂ atmosférico se hicieron en 1958 por C.D. Keeling en la región del Pacífico (Keeling, 1958; Keeling et al., 1979, 1989, 1995). Posteriormente y hasta la actualidad se ha seguido monitoreando las concentraciones de CO₂ a lo largo del mundo (Nakazawa et al., 1993; Boden et al., 1994; Levin et al., 1995) siendo la mayor base de datos NOAA/CMDL (Conway et al., 1988, 1994; Troiler et al., 1996). Alrededor de 1977, se empezó a medir el $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂ atmosférico (Keeling et al., 1979), estas medidas aportan más información sobre el ciclo de carbono ya que permiten identificar los flujos de carbono entre la atmósfera y el océano y distinguirlos de los flujos entre la atmósfera y la biosfera, debido a las diferentes composiciones isotópicas de los reservorios.

El contenido en carbono en sus diferentes fuentes y sumideros son: atmósfera (~600 Gt carbono), biosfera (~600-970 Gt), combustible fósil (~5000 Gt), suelos (100-300 Gt), océanos (~36000 Gt), sedimentos (10×10^6 Gt), bosques (500 Gt) (Bowen, 1991). La biota terrestre absorbe cada año aproximadamente ~103 Gt debido a la fotosíntesis de los cuales ~100 Gt son devueltos por los procesos de descomposición y respiración (Legget, 1990). Los flujos océano/atmósfera son de aproximadamente 100 Gt en ambos sentidos, ya que unos 100 Gt son absorbidos por el fitoplancton y unos 100 Gt son devueltos a la atmósfera por respiración. Aparentemente este ciclo está en equilibrio, pero el dióxido de carbono generado en incendios (naturales y provocados), actividad volcánica y por la quema de combustibles fósiles ha incrementado las concentraciones de CO₂ en la atmósfera en los últimos 200 años.

Durante la primera mitad del siglo XX las principales contribuciones antropogénicas al CO₂ atmosférico eran las debidas a la deforestación y a la agricultura intensiva. Sin embargo, éstas han sido reemplazadas en la segunda mitad del siglo XX, por la quema de combustibles fósiles y las cementeras. La emisión de CO₂ aumentó en 250Mt desde 1860 hasta 1930.

Después de la crisis de 1930 ha seguido aumentando y desde 1945 se ha incrementado unos 112 Mt por año (Bowen, 1991). De toda esta producción de CO₂, los océanos absorben aproximadamente un 30-40%, de ahí la importancia del océano en este ciclo y en la regulación del clima de la tierra (Bowen, 1991).

En la figura 2.1 se representa una breve descripción del ciclo global del carbono. Los valores en color negro, corresponden a los niveles en la época preindustrial, mientras que los rojos son las contribuciones antropogénicas a los flujos de carbono. El intercambio de CO₂

entre la tierra y la atmósfera es clave en el ciclo del carbono actual. La quema de combustible fósil y las cementeras son los dos factores que más contribuyen al CO₂ atmosférico en la era industrial. Por otra parte, las emisiones de CO₂, debidas a los cambios en los usos del suelo antes de 1950, tenían su origen en las regiones templadas, mientras que en los últimos años provienen de las zonas tropicales.

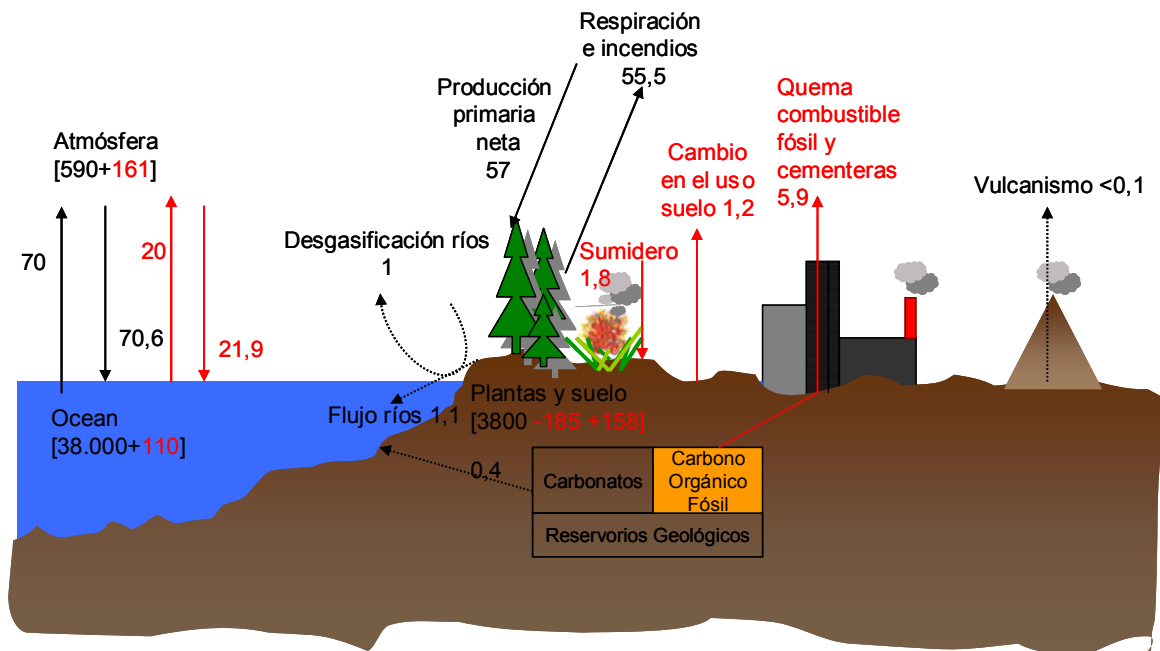


Figura 2.1. Breve descripción del ciclo global del carbono. Los valores en rojo son las aportaciones antropogénicas a este ciclo, posteriores a la época industrial (Fuente de datos: NOAA/CMDL (Conway et al., 1988, 1994; Troiler et al., 1996).

La trazabilidad isotópica del carbono (¹³C, ¹²C, ¹⁴C) ha jugado un importante papel en la cuantificación de los diferentes flujos y procesos relacionados con el ciclo del carbono. Por ejemplo, el estudio isotópico de los anillos de árboles, junto con el aire atrapado en el hielo de los polos, ha permitido evaluar los cambios en las concentraciones del CO₂ atmosférico del pasado y sus efectos en diversos ecosistemas. Esto se debe a que la fuente de carbono para las plantas es el CO₂ atmosférico, por lo que los anillos de árboles registran muy bien su impronta isotópica a lo largo del tiempo. De hecho, numerosos estudios han aportado datos de las tendencias del δ¹³C del CO₂ atmosférico, gracias a las cronologías del δ¹³C de los anillos de árboles (Stuiver, 1978; Peng et al., 1983; Stuiver et al., 1984; Leavitt y Long, 1988). Así, por ejemplo, la quema de combustibles fósiles ha aportado CO₂ con valores muy bajos en

$\delta^{13}\text{C}$ (≈ -30 vs PDB) a la atmósfera, frente al valor de $-6,5\text{‰}$ (V-PDB) de la época preindustrial, quedando reflejado en la madera de los árboles. La evolución en la señal isotópica ha permitido monitorizar con detalle su efecto sobre la atmósfera y sobre la cobertura vegetal del planeta.

II. 2 Los isótopos estables

Los isótopos son átomos del mismo elemento con el mismo número de protones (Z), pero distinto número de neutrones (N). El hecho de que tengan distinta masa, les confiere distintas propiedades físicas y físico-químicas. Los isótopos pueden ser divididos en dos tipos: estables e inestables (radiactivos). Se conocen unos 3100 tipos diferentes de isótopos de los que aproximadamente unos 260 son estables. Pero el término “estable” es relativo, ya que depende del límite de detección del tiempo de desintegración radiactiva. En el rango de Z comprendido entre 1 (H) y 83 (Bi), los nucleidos son en general estables, excepto las masas 5, 8, 3 y 14. Sólo existen 21 elementos que son “puros”, es decir, no tienen isótopos, todos los demás elementos son mezclas de al menos dos isótopos.

La estabilidad de los nucleidos está regida por varias reglas básicas. La primera de ellas es la “Regla de la simetría”, según la cual, en los nucleidos de bajo número atómico, el número de neutrones es aproximadamente igual al número de protones ($N/Z=1$). La segunda regla es la de “Oddo-Harkins”, según la cual, los nucleidos con Z par son más abundantes que los de Z impar.

Elemento Químico	Isótopo	Abundancia promedio (%)
Hidrógeno	^1H ,	99,985
	^2H ó D	0,015
Carbono	^{12}C	98,89
	^{13}C	1,11
Oxígeno	^{16}O	99,759
	^{17}O	0,037
	^{18}O	0,204
Nitrógeno	^{14}N	99,63
	^{15}N	0,37
Azufre	^{32}S	95,0
	^{33}S	0,76
	^{34}S	4,22
	^{35}S	0,014

Tabla 2.1. Abundancia promedio en la Tierra de los isótopos estables presentes en las moléculas orgánicas (Ehleringer y Osmond, 1989).

Efectos Isotópicos

Se conoce con el nombre de “efecto isotópico” a las diferencias en las propiedades químicas y físico-químicas debidas a las diferencias de masa de los isótopos de un mismo elemento. Por ejemplo, la sustitución en cualquier átomo de alguno de sus isótopos en una molécula, produce una pequeña perturbación de su comportamiento químico. Sin embargo, la adición de un neutrón más puede ralentizar considerablemente la tasa de reacción química. Las diferencias de masa entre isótopos son más notables en los elementos más ligeros como el hidrógeno. Desde que Urey et al., (1932a,b) descubriera los isótopos de hidrógeno, se han ido estudiando diferencias en las propiedades químicas de los isótopos de los elementos H, C, N, O, S. Estas diferencias en las propiedades químicas producen efectos isotópicos considerables en las reacciones químicas. Entre los trabajos más relevantes con respecto a los efectos isotópicos se pueden citar los de Bigeleisen y Mayer (1947), Urey (1947), Melander (1960), Bigeleisen (1965), Bottinga y Javoy (1973), Javoy (1977), Richet et al., (1977), Hulston (1978), O’Neil (1986) y otros.

Propiedades físicas	H₂¹⁶O	D₂¹⁶O	H₂¹⁸O
Densidad (20°C, en g/cm ³)	0,997	1,1051	1,1106
Temperatura de la mayor densidad (°C)	3,98	11,24	4,30
Punto fusión (a 760 Torr, en °C)	0,00	3,81	0,28
Punto ebullición (a 760 Torr, en °C)	100,00	101,42	100,14
Presión vapor (a 100°C, en Torr)	760,00	721,60	
Viscosidad (a 20°C, en centipois)	1,002	1,247	1,056

Tabla 2.2 Propiedades físicas características de las distintas formas isotópicas de la molécula de agua (Hoefs, 1980).

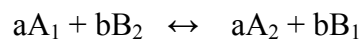
II. 2.1 Fraccionamiento isotópico

Se llama fraccionamiento isotópico a la diferencia producida en la razón isotópica entre dos sustancias o entre dos fases de la misma sustancia. Los principales procesos de fraccionamiento isotópico son tres:

- 1) Intercambio isotópico en el equilibrio
- 2) Fraccionamiento cinético
- 3) Difusión

II. 2.1.1 Intercambio isotópico en el equilibrio

Este es el caso de las situaciones en las que no hay una reacción química neta, sino que la distribución de isótopos cambia entre diferentes sustancias químicas, entre diferentes fases o entre moléculas. Es el caso general de una reacción de equilibrio químico:



Donde las especies A y B contienen la molécula ligera (1) o pesada (2). Para esta reacción, la constante de equilibrio es igual a:

$$K = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1} \right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1} \right)^b}$$

Donde los términos en paréntesis son las razones molares de cualquier compuesto. Si se utiliza la mecánica estadística, esta constante se expresa en términos de la función de partición Q.

$$K = \frac{Q_{A2}}{Q_{A1}} \bigg/ \frac{Q_{B2}}{Q_{B1}}$$

Por lo que la constante de equilibrio es simplemente el producto o cociente de dos funciones de partición:

$$Q = \sum_i (g_i \exp(-E_i / KT))$$

Donde la sumatoria representa todos los niveles de energía permitidos (E_i), g_i es el peso estadístico de cada nivel, K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

Las funciones de partición de una molécula pueden separarse en factores correspondientes a cada tipo de energía: translacional, rotacional y vibracional (Urey, 1947):

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_{TRANS} \times \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_{ROT} \times \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_{VIBR}$$

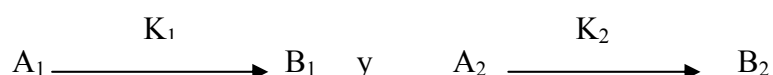
La energía de translación y de rotación es más o menos la misma, entre los compuestos del lado derecho e izquierdo de la reacción de intercambio isotópico, excepto para el hidrógeno donde la rotación debe tenerse en cuenta.

La energía vibracional puede separarse en dos componentes. El primero está relacionado con la diferencia de energía en el punto cero ($^{\circ}\text{K}$) y el segundo representa las contribuciones de todos los estados de enlace y no es muy diferente de la unidad. Las principales complicaciones que pueden surgir de este modelo, están relacionadas con la oscilación “armónica” o “inarmónica”, que precisa por tanto, de una corrección.

En estudios geológicos, la temperatura es el principal factor que controla a la constante de equilibrio (K). Para reacciones de gases ideales hay dos rangos de temperatura donde el comportamiento de la constante de equilibrio (K) es simple: a bajas temperatura (por debajo de la temperatura ambiental): $\ln K \sim 1/T$, donde T es la temperatura absoluta; y a altas temperaturas, el comportamiento es el siguiente: $\ln K \sim 1/T^2$.

II. 2.1.2 Fraccionamiento cinético

Este tipo de fraccionamiento ha sido estudiado por Bigeleisen y Wolfsberg (1958), Melander (1960) y Melander y Saunders (1980). Está asociado a procesos incompletos y unidireccionales como la evaporación, reacciones de disociación, difusión y algunos procesos biológicos. En este tipo de reacciones siempre hay un enriquecimiento del isótopo ligero en los productos de reacción.



El cociente de las constantes de reacción de las especies con isótopos pesados y ligeros (K_1/K_2) se expresa en dos términos de la función de partición, uno representa las dos especies

isotópicas reactantes y el otro para las dos especies isotópicas del complejo activado o estado de reacción A*.

$$\frac{K_1}{K_2} = \left[\frac{Q^*_{(A_2)}}{Q^*_{(A_1)}} / \frac{Q^*_{(A_2)}}{Q^*_{(A_1)}} \right] \frac{v_1}{v_2}$$

El factor v_1/v_2 hace referencia a la razón de masas de las dos especies isotópicas. La determinación del cociente de las constantes de equilibrio es similar a la determinación de la constante de equilibrio, pero en el cálculo se debe tener en cuenta el estado de transición.

II. 2.1.3 Difusión

La difusión constituye la principal vía de transporte de moléculas en los procesos biológicos. Es la causante de importantes fraccionamientos isotópicos ya que los isótopos ligeros son más móviles y difunden mejor que los pesados. Para gases, el coeficiente de la razón de difusión es igual a la raíz cuadrada de sus masas. Por ejemplo, en el caso del CO₂, con las masas 44 (¹²C¹⁶O¹⁶O) y 45 (¹³C¹⁶O¹⁶O) y despejando de la ecuación de la energía cinética, $E_c = 1/2 mv^2$, para ambas especies, la razón de velocidades es igual a la raíz cuadrada del cociente de las masas 45/44, es decir, 1,01. Por tanto, la velocidad media de la especie ¹²C¹⁶O¹⁶O, es aproximadamente 1‰ mayor que la de la molécula ¹³C¹⁶O¹⁶O.

II. 2.1.4 Factor de fraccionamiento isotópico

En la práctica el factor de fraccionamiento isotópico (α) es más interesante que la constante de equilibrio (K). Se define como la razón entre la proporción de los dos isótopos de dos compuestos químicos A y B.

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \text{ siendo } R = \text{Isótopo pesado/isótopo ligero}$$

La relación del factor de fraccionamiento con la constante de equilibrio es la siguiente: $\alpha = K^{1/n}$. Donde “n” es el número de átomos intercambiados.

Procesos de evaporación-condensación

En geoquímica isotópica los procesos de evaporación-condensación son de gran importancia ya que producen significantes fraccionamientos isotópicos asociados a las diferencias entre las presiones parciales de las moléculas que contienen los isótopos ligeros y pesados, respectivamente. Por ejemplo, en el caso de la molécula de agua (ver tabla 2.2) se

observa que la presión vapor para H_2^{16}O a 100°C es de 760 Torr, mientras que la presión vapor para $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ a 100°C es de 721 Torr., lo que indica que la fase vapor, está enriquecida en moléculas de agua con el isótopo ligero.

El fraccionamiento isotópico debido a los procesos de condensación fue descrito teóricamente por Rayleigh (1896):

$$\frac{R_v}{R_{v0}} = f^{\alpha-1}$$

Donde R_v es la razón isotópica del vapor de agua residual, R_{v0} es la razón isotópica del vapor de agua inicial, f es la fracción de vapor residual y α es el factor de fraccionamiento a una determinada temperatura.

II. 2.1.5 Concepto del valor δ

En geoquímica isotópica se usan los espectrómetros de masas de razones isotópicas para medir de forma cuantitativa las razones isotópicas de las distintas masas de un elemento. Como la razón entre la cantidad de átomos pesados y ligeros de un elemento daría un número muy largo y difícil de manejar, se usa el valor δ relativo a un material estándar de referencia (patrón). Para un compuesto A, las composiciones isotópicas medidas en el laboratorio se expresan así:

$$\delta = \left(\frac{R_A}{R_{st}} - 1 \right) \times 10^3 (\text{‰})$$

Donde R_A , y R_{st} son las razones isotópicas del compuesto A y del estándar respectivamente. La I.A.E.A. (Agencia Internacional de la Energía Atómica) es la encargada de la preparación, calibración y distribución de estos patrones internacionales.

El valor δ de dos compuestos está relacionado con el factor de fraccionamiento isotópico (α) a través de la siguiente expresión:

$$\alpha_{A-B} = [(\delta_A/10^3) + 1] / [(\delta_B/10^3) + 1] = (\delta_A + 10^3) / (\delta_B + 10^3)$$

Para cada elemento, cada laboratorio usa un “patrón de trabajo” adecuado. Sin embargo, todos los valores medidos de estos patrones de trabajo deben calcularse y darse en la literatura como relacionados a patrones universales.

Para transformar los valores δ de un patrón a otro, Craig (1957) propuso la siguiente ecuación:

$$\delta_{(X-A)} = \delta_{(X-B)} + \delta_{(B-A)} + 10^{-3} \delta_{(X-B)} \delta_{(B-A)}$$

Donde $\delta_{(X-A)}$ y $\delta_{(X-B)}$ son los valores δ de la muestra X frente a los patrones A y B respectivamente, mientras que $\delta_{(B-A)}$ es el valor δ de B frente a A.

Para el carbono, el patrón internacionalmente aceptado es el V-PDB (Vienna Belemnite Pee Dee formation) (Craig, 1957). Para el hidrógeno y oxígeno se usa el V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) (Gonfiantini, 1978).

Para la realización de este trabajo, hemos usado tanto patrones internos del propio laboratorio como internacionales (ver tabla 2.3).

PATRÓN	MATERIAL	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (V-PDB)	$\delta^2\text{D}\text{‰}$ (V-SMOW)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (V-SMOW)	PROCEDENCIA
C3	Celulosa	-24,72			I.A.E.A (Internacional)
CH ₆	Sacarosa	-10,45			I.A.E.A (Internacional)
CH ₇	Polietileno	-32,15	-100,3		I.A.E.A (Internacional)
NBS-22	Aceite		-118,5		I.A.E.A (Internacional)
C-36	Hexatriacontano		-246,7		Indiana University (Internacional)
NO-3	Nitrato potásico			+25,6	I.A.E.A (Internacional)
USGS-34	Nitrato potásico			-27,93	I.A.E.A (Internacional)
USGS-35	Nitrato sódico			+57,5	I.A.E.A (Internacional)
EEZ-14	Ácido Tálico	-30,63		+8,16	Patrón interno
EEZ-12	Azúcar de caña	-12,29			Patrón interno
EEZ-24	Hexatriacontano		-207,00		Patrón interno
EEZ-25	Naylon		-86,37		Patrón interno
EEZ-12	Cumarina		+65,00	+14,1	Patrón interno
EEZ-16	Ácido benzoico			+23,16	Patrón interno

Tabla 2.3. Patrones internacionales e internos usados en los análisis isotópicos de este estudio.

II.3 Isótopos estables en dendroclimatología

Una de las ventajas en la utilización de los isótopos estables en anillos de árboles es que ofrecen una oportunidad para explorar la influencia del clima en los principales procesos de la fisiología vegetal. Los isótopos estables comúnmente usados en este campo son el carbono, oxígeno e hidrógeno.

Craig (1953,1954) fue de los primeros en medir isótopos estables en material vegetal y descubrió que las plantas tenían unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -25‰ y -35‰. Años más tarde, Vogel (1980), Farquhar et al. (1982), Edwards y Fritz (1986), Barbour y Farquhar (2000) y Roden et al. (2000) descubrieron que los procesos fotosintéticos y ecofisiológicos como la eficiencia en el uso del agua (WUE, *Water-Use Efficiency*), la fuente de agua y el grado de fijación de N_2 simbiótico, influían en los valores isotópicos.

En general, la composición isotópica del carbono en las plantas registra el balance entre la conductancia estomatal y la tasa fotosintética que en regiones secas está dominada por la humedad relativa y la humedad del suelo y en lugares húmedos está dominada por la temperatura y la irradiancia de verano. Por otro lado, los isótopos de hidrógeno y oxígeno registran la composición isotópica de la fuente de agua, la cual está influenciada por la temperatura y la transpiración de la hoja que está controlada por la presión del vapor de agua.

II.3.1 Isótopos del carbono y fisiología vegetal

El carbono es el elemento más abundante de la biosfera y por tanto el que más influye en los procesos biológicos. Como hemos dicho en secciones anteriores el estudio isotópico del carbono en anillos de árboles nos aporta información muy útil acerca de los procesos fisiológicos de la planta y de la respuesta de la misma a los factores ambientales.

En la naturaleza, el rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ oscila desde -40‰ a +100‰ (Ehleringer y Rundel, 1988), sin embargo los valores más usuales en la geosfera y biosfera están entre -40‰ y 0‰ (Fig. 2.2).

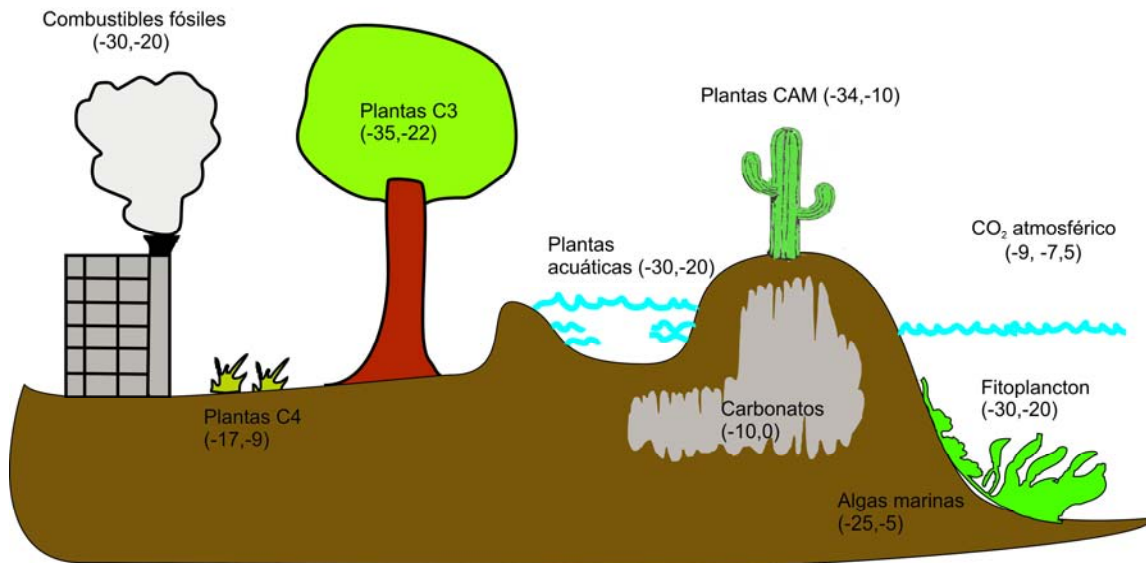


Figura 2.2 Rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ en el sistema biosfera-geosfera. (Datos originales de Ehleringer y Rundel, 1988)

La composición isotópica media del CO_2 atmosférico actual es de -8 ‰ (V-PDB), aunque este valor se hace cada año más negativo ($0,02\text{-}0,03\text{‰}$ /año) debido a los efectos de la deforestación y la quema de combustible fósil (Keeling et al., 1979). El carbono atmosférico que se incorpora en las hojas y la madera de los árboles tienen valores mucho más negativos (-20‰ a -30‰), esta discriminación isotópica de la planta se expresa comúnmente como sigue (Farquhar et al., 1989):

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{plant}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{air}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}}{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}}{1000}\right)}$$

Donde $\delta^{13}\text{C}_{\text{air}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$ son las composiciones isotópicas del CO_2 atmosférico y de la planta, respectivamente. Este parámetro refleja la cantidad de isótopo pesado ^{13}C que es discriminado con respecto al ligero ^{12}C durante los procesos físicos y químicos en la síntesis de materia orgánica (Farquhar et al., 1989).

Los principales procesos de fraccionamiento isotópico del carbono en las plantas son dos (Fig.2.3):

1. **Fraccionamiento por difusión.** Las moléculas de CO₂ con el isótopo ligero (¹²CO₂) se difunden más fácilmente a través de los estomas que las que contienen el isótopo pesado (¹³CO₂). El efecto neto es que el aire del interior de la hoja está empobrecido en ¹³C con respecto al aire exterior, resultando un fraccionamiento del -4,4‰. Este efecto isotópico está relacionado con las diferentes movibilidades del CO₂, la temperatura, la presión vapor e incluso de la apertura estomatal. Así, por ejemplo cuando los estomas tienen aperturas inferiores a 0,1μ el fraccionamiento es mucho mayor, debido a que entran menos moléculas de CO₂ que contienen ¹³C esto es importante en especies con estomas muy pequeños como los cítricos (Farquhar y Lloyd, 1993).
2. **El fraccionamiento durante la fotosíntesis.** Durante la síntesis de azúcares por carboxilación la encima RuBisCO (Ribulosa Bifosfato Carboxilasa) produce una discriminación contra las moléculas de ¹³CO₂, como resultado, se produce un fraccionamiento del -27‰. Si la tasa de fotosíntesis es muy elevada, el ¹²CO₂ del interior de la hoja disminuiría rápidamente, quedando ésta enriquecida en moléculas de CO₂ con el isótopo pesado, por lo que la discriminación isotópica sería menor en este caso. Por tanto, en este fraccionamiento es muy importante la conductancia estomatal y la tasa fotosintética. Estos parámetros están influenciados por factores climáticos.

El modelo más usado que describe estos fraccionamientos es el de Farquhar et al., (1982).

$$\Delta^{13}C = a \frac{C_a - C_i}{C_a} + b \frac{C_i}{C_a} = a + (b - a) \frac{C_i}{C_a}$$

Donde C_a y C_i son las presiones parciales del CO₂ ambiental e intercelular, respectivamente, a es el fraccionamiento por difusión y b es el fraccionamiento por fotosíntesis. Cuando los estomas están abiertos el CO₂ difunde más fácilmente entre los espacios intercelulares, por tanto C_i se aproxima a C_a , y $\Delta^{13}C$ se aproxima al valor de b (aprox. 30‰), es decir, la encima RuBisCO no está limitada por la concentración de CO₂, por lo que el fraccionamiento por carboxilación es mayor. Por otro lado, cuando los estomas están más cerrados, como en situaciones de estrés hídrico, la conductancia estomatal es menor y el flujo de CO₂ disminuye. En este caso C_i es significativamente más baja que C_a , por lo que la

fotosíntesis está limitada por la concentración de CO₂ en el interior de la hoja y Δ¹³C se aproxima al valor de a (aprox. 4,4‰).

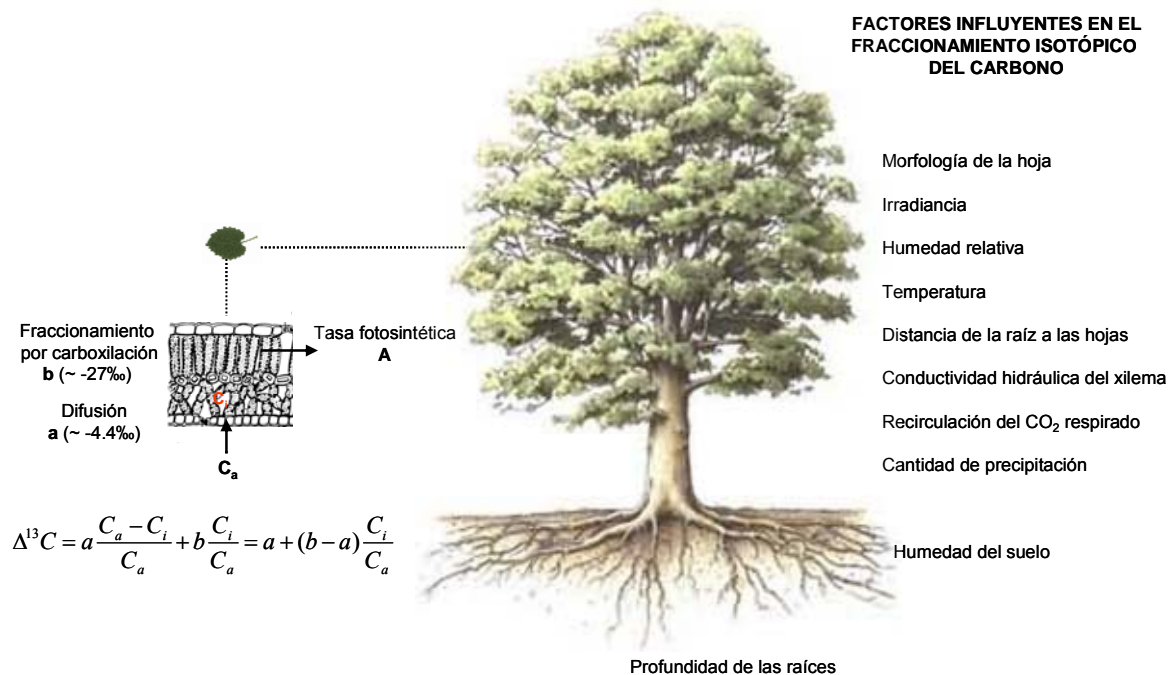


Figura 2.3 Representación de los principales procesos de fraccionamiento isotópico del carbono en las plantas (Datos de McCarroll y Loader, 2004).

Además de estos fraccionamientos existen otros factores que influyen sobre la composición isotópica de la planta tales como:

1. **Intensidad de la luz:** La intensidad de la luz tiene una relación positiva con δ¹³C. Este es el caso de numerosos estudios hechos sobre la variación de δ¹³C en un perfil vertical de un bosque (Vogel, 1978; Berry et al., 1997). Pero los resultados de estos estudios muestran algunas controversias. Por ejemplo, Vogel, (1978) atribuía este efecto a la recirculación del CO₂ del suelo, el cual era aproximadamente un 12‰ más bajo que el δ¹³C del CO₂ atmosférico. Sin embargo, otros estudios realizados por Berry et al., (1997) y Francey et al., (1985) encontraron correlaciones significativas entre δ¹³C de la planta con la altura de la misma. Otros trabajos han demostrado la existencia de un efecto directo de la luz en δ¹³C, al menos cuando ésta es limitante (Zimmerman y Ehleringer 1990; Broadmeadow et al. 1993; Yakir y Israeli 1995;). Broadmeadow et al. (1993) y Yakir y Israeli, (1995) concluyeron que el principal

factor influyente en las variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ con la intensidad de luz son el aumento de la capacidad fotosintética, mientras que Zimmerman y Ehleringer, (1990) proponían como principal factor causante de la variabilidad del $\delta^{13}\text{C}$ con la intensidad de luz la disminución de la conductancia estomatal.

2. **Concentración del CO_2 atmosférico:** En los años 60 Park y Epstein, (1960) demostraron que las plantas de tomate que crecían a altas concentraciones de CO_2 exhibían unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos que las que crecían a bajas concentraciones. Posteriormente, otros estudios han mostrado resultados similares como los realizados por Polley et al. (1993); Beerling y Woodward, (1995); Beerling (1997); Picon et al. (1997). Esto se debe a que en plantas C_3 , la concentración de CO_2 es el principal factor limitante para la fotosíntesis, por lo que a mayor concentración de CO_2 , mayor tasa fotosintética.
3. **Disponibilidad de agua.** Ante una situación de estrés hídrico, las plantas reaccionan cerrando los estomas, por lo que la concentración de CO_2 en el espacio intercelular (C_i) disminuye y, por consiguiente, aumenta la $\delta^{13}\text{C}$ (Farquhar et al., 1989), ya que la discriminación del ^{13}C no es tan eficiente. Esta disponibilidad de agua para la planta no sólo depende de las entradas de agua, sino también de su estructura física, y su resistencia hidráulica dentro del xilema (Masle y Farquhar 1988; Warren y Adams 2000). Otro factor que también influye en la disponibilidad de agua es la tasa de evaporación del agua de la hoja, la cual depende del gradiente de presión de vapor desde la hoja al aire. Cuando este gradiente de presión aumenta, la concentración de CO_2 intercelular (C_i) disminuye, y por tanto la discriminación isotópica ($\Delta^{13}\text{C}$) también disminuye. Según esto, cabe esperar correlaciones significantes entre $\delta^{13}\text{C}$ de la planta y los parámetros ambientales que regulan la disponibilidad de agua como gradiente de presión vapor, humedad relativa y evapotranspiración potencial. Estudios llevados a cabo por Ehleringer y Cooper, (1988) y Peñuelas et al., (1999) mostraron correlaciones entre la disponibilidad de agua y $\delta^{13}\text{C}$ de las plantas. Es importante resaltar que la relación entre la disponibilidad de agua y el $\delta^{13}\text{C}$ de la planta no es lineal, sino que muestra una tendencia a la saturación cuando la disponibilidad de agua iguala (o supera) a la tasa de evapotranspiración (Araus et al., 1997a; Korol et al., 1999; Warren et al., 2001).

II.3.2 Variación en la composición isotópica del CO₂ atmosférico.

La principal fuente de carbono para las plantas es el CO₂ atmosférico, por tanto en los constituyentes del anillo (celulosa, hemicelulosa, lignina...) podemos encontrar registros de las variaciones del $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico, influenciado por los efectos de la quema de combustibles fósiles y de las fuentes naturales de CO₂. En los últimos 250 años, el CO₂ ha aumentado exponencialmente, este aumento todavía continúa debido a la quema de combustibles fósiles y a los cambios de uso del suelo. En poco tiempo la concentración del CO₂ atmosférico ha aumentado 100 ppm, desde 280 ppm de la era preindustrial hasta 380 ppm en la actualidad (media global, NOAA CMDL CCGG). Además el CO₂ procedente de la quema de combustibles fósiles y de los cambios de uso del suelo está empobrecido en ¹³C, es decir, hay una tendencia hacia valores más negativos de $\delta^{13}\text{C}$ en el CO₂ atmosférico.

Medidas del CO₂ atmosférico de miles de años atrás se obtienen gracias al estudio isotópico del CO₂ almacenado en las burbujas de aire de los testigos de hielo de los casquetes polares (Friedli et al., 1986; Leuenberger et al., 1992; Smith et al., 1997 a,b; Fischer et al., 1999; Francey et al., 1999). Además, desde finales de los años 70 se vienen realizando medidas directas del CO₂ atmosférico en muchas localidades, estos datos están disponibles en una gran base de datos NOAA/CMDL/CCGG/ network (<http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg/iadv/index.php>). Bases de datos similares, pero más pequeñas son CSIRO/CAR (<http://www.bom.gov.au/inside/cgbaps/>) y Scripps institution of oceanography and the Canadian Meteorological Service. Todos estos trabajos están basados en medidas continuas de un gran número de observatorios. Desde 2005 los europeos han empezado a crear su propia base de datos dentro de los proyectos europeos AEROCARB y seguido de CARBOEUROPE-IP (<http://www.carboeurope.org/>).

Medidas realizadas por Friedli et al. 1986 y posteriormente por Leuenberger et al. 1992, Smith et al. 1997, Fischer et al. 1999 y Francey et al. 1999 indican que ha habido una disminución del valor de $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico desde -7,5‰ y -7,6‰ hasta -7,7‰ y -7,8‰, entre 1982 y 1994.

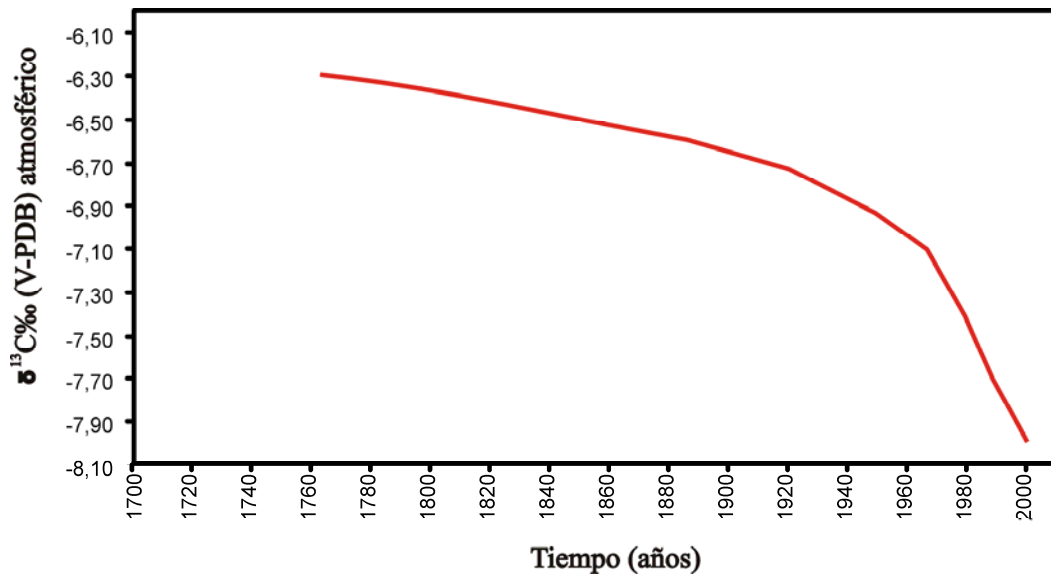


Figura 2.3. Variación del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico. (http://web.udl.es/usuarios/x3845331/AIRCO2_LOESS.xls)

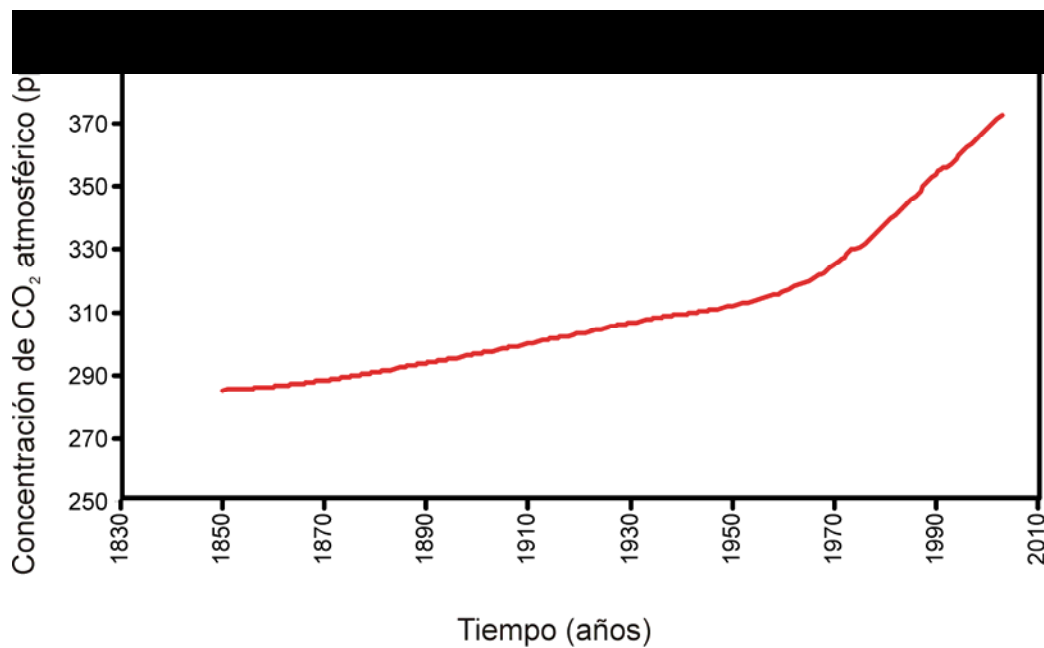


Figura 2.4. Concentración de CO_2 atmosférico en partes por millón de volumen (ppmv). (Datos de McCarroll y Loader, 2004).

La concentración de CO_2 atmosférico al igual que su composición isotópica tiene cambios estacionales debidos a los procesos de intercambio gaseoso con la biosfera (fotosíntesis y respiración). La diferencia entre el máximo y el mínimo estacional está cercana al 1‰ para el $\delta^{13}\text{C}$ y 15ppm para $[\text{CO}_2]$. La figura 2.5 muestra las variaciones en la

composición isotópica y en la concentración del CO₂ atmosférico en tres escenarios diferentes: Islas Azores, situadas a 38°N, estación de Alert en Nunavut (Canadá) situada a 70°N y en el hemisferio sur, la estación de Cape Grim (Tasmania) a 40°S.

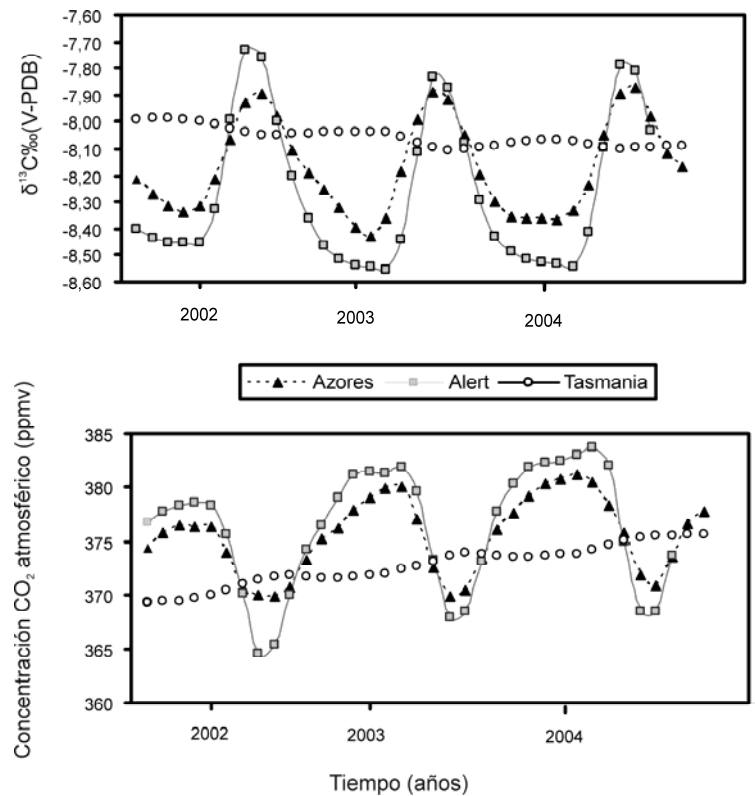


Figura 2.5. Variación mensual desde enero 2002 hasta diciembre de 2004 del $\delta^{13}\text{C}$ y concentración del CO₂ atmosférico tres estaciones: Azores (38°N), Alert, Canadá (70°N) y Tasmania (40°S). (Datos de <ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/flask/month/>).

Las diferencias observadas en la fuerza de la estacionalidad de la figura 2.5 son una señal de identidad de cada región. La estación de Alert (Canadá), muestra la estacionalidad más fuerte, lo que es esperable en un lugar influenciado por un clima continental, con una gran entrada de CO₂ de origen biosférico. Sin embargo, los datos de la estación de Cape Grim (Tasmania), apenas muestran estacionalidad, debido a su lejanía de zonas continentales.

Estos cambios en las variaciones del CO₂ atmosférico entre lugares diferentes deben tenerse en cuenta cuando se comparen especies con diferentes ciclos de crecimiento, o que

estén en regiones diferentes, también debe considerarse la cercanía a las fuentes de contaminación por quema de combustible fósil.

II.3.3 Isótopos de Oxígeno e Hidrógeno y fisiología vegetal.

La interpretación de la variabilidad de los isótopos de oxígeno e hidrógeno en las plantas es más compleja que en el caso del carbono, ya que en su fraccionamiento influyen tanto procesos bióticos como abióticos. El estudio de los isótopos de oxígeno está tradicionalmente unido al del hidrógeno, desde que Urey et al., (1932) descubriera el isótopo estable más pesado del hidrógeno: Deuterio (^2H ó D) a partir de estudios de la densidad del agua de orígenes diferentes. Posteriormente Dansgaard (1964) realizó una serie de estudios de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de aguas continentales y marinas y descubrió que las aguas marinas contenían una mayor proporción de ambos isótopos que las aguas continentales. Por otra parte, Craig, (1961), dedujo una relación lineal entre $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de aguas meteóricas frescas, llamada “línea de agua meteórica”: $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$. Esta relación es una consecuencia de que los procesos de fraccionamiento isotópico afectan paralelamente al hidrógeno y el oxígeno.

Existe también un efecto latitud, las aguas meteóricas de zonas templadas están más enriquecidas (más positivas) en ambos isótopos, que las aguas de zonas frías, las cuales son más negativas. Esta diferencia se debe a los diferentes fraccionamientos isotópicos que se producen durante el ciclo hidrológico. Como regla general la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) del agua de precipitación es más negativa: con el incremento en la latitud, la altitud, hacia el interior del continente y cuánto mayor es la cantidad de precipitación (“efecto cantidad”) (Schield, 1970).

Por otra parte, los isótopos ligeros (^{16}O y ^1H) se evaporan con mayor facilidad que los pesados, por lo que el vapor de agua está isotópicamente empobrecido en isótopos pesados (valores δ más negativos) que la fuente de agua (por ejemplo, el océano). Sin embargo, durante la precipitación ocurre lo contrario, es decir, los isótopos pesados (^{18}O y ^2H), condensan más rápidamente que los ligeros, por lo que el agua de precipitación está más enriquecida isotópicamente (valor δ más positivo) en la gota que se desprende que en la nube, a este fenómeno se le llama “rainout effect” (Dansgaard, 1964).

En general, la composición isotópica del agua de lluvia esta afectada por la temperaturas medias superficiales. Dansgaard (1964) encuentra que como media con el incremento de un grado en la temperatura se incrementa el valor isotópico del oxígeno en un 0,69%. Otros

autores, han refinado posteriormente esta tendencia relacionándola con otros parámetros locales. Por ejemplo, Barbour et al.(2001) aporta la siguiente ecuación:

$$\delta^{18}O_r = 0,52T - 0,006T^2 + 2,42P - 1,43P^2 - 0,046\sqrt{E_v} - 13,0$$

Donde $\delta^{18}O_r$ es la composición isotópica media del agua de precipitación; T es la temperatura (°C); P es la cantidad de precipitación (mm); E es la elevación del lugar (m).

Otros efectos isotópicos están relacionados con que las primeras precipitaciones son las más positivas, ya que después, la nube se va quedando con más cantidad de isótopos ligeros y consecuentemente más empobrecidos en términos isotópicos. De ahí el “efecto cantidad”, según el cual, a mayor cantidad de precipitación, aguas más empobrecidas y por tanto valores δ más negativos (Rozanski et al., 1993).

La principal fuente de oxígeno e hidrógeno para las plantas procede del agua de lluvia, así que parte de su composición isotópica quedará registrada en los tejidos de la planta. No obstante, hay varios fraccionamientos potenciales desde el agua de lluvia, hasta que las plantas la incorporan para la formación de celulosa.

1. **Composición isotópica del agua fuente.** Es importante considerar las posibles variaciones de $\delta^{18}O$ y δ^2H del agua que alimenta a las plantas (White, 1989; Dawson 1993). Estas variaciones en la composición isotópica del agua ambiental utilizada por las plantas son debidas principalmente a los fraccionamientos isotópicos que se producen durante el ciclo hidrológico (Epstein y Mayeda, 1953; Craig, 1961; Dansgaard, 1964). Las variaciones en la composición isotópica del agua de lluvia depende en gran medida de la localización geográfica (Craig, 1961; Dansgaard, 1964). Existe una base de datos a nivel mundial disponible sobre la composición isotópica del agua de precipitación en distintos lugares del mundo (I.A.E.A., 1990). Otro aspecto importante a tener en cuenta es la evaporación al nivel del suelo que puede enriquecer isotópicamente el agua residual que finalmente se infiltra para posteriormente ser asimilada por la planta (Buhay y Edwards, 1995). También es importante la profundidad de las raíces, ya que la composición isotópica del agua del suelo varía en un perfil vertical con la profundidad (Dawsom y Ehleringer, 1991; Dawson ,1993; Midwood et al., 1993). Por ejemplo, el enriquecimiento del agua del suelo debido a la evaporación en los primeros 5-10 cm puede ser hasta del 10%. En general, el agua vadosa del suelo estará más enriquecida en isótopos pesados que la del freático.

2. **Enriquecimiento evaporativo del agua de la hoja.** El agua captada por las raíces es transportada hasta las hojas sin apenas fraccionamiento isotópico. En las hojas, por evapotranspiración, el agua con los isótopos más ligeros (^{16}O y ^1H) se evapora más rápidamente que las moléculas de agua que contienen los isótopos pesados, en un proceso similar al intercambio gaseoso entre el CO_2 y el O_2 de la hoja con la atmósfera. Por otra parte, si la masa de aire que transporta el vapor de agua, no es turbulento, las moléculas de agua con los isótopos ligeros difundirán más rápido que las que tienen los isótopos pesados. El nivel de enriquecimiento del agua de la hoja se define con la siguiente expresión general (Craig and Gordon, 1965; Dongmann et al., 1974; Barbour et al., 2001, 2002).

$$R_{wl} = \alpha^* \left[\alpha_k R_{wx} \left(\frac{e_i - e_s}{e_i} \right) + \alpha_{kb} R_{wx} \left(\frac{e_s - e_a}{e_i} \right) + R_a \left(\frac{e_a}{e_i} \right) \right]$$

Donde los subíndices wl , a , i , s , y wx se refieren al agua de la hoja, aire atmosférico, aire de los espacios intercelulares, superficie de la hoja y agua del xilema, respectivamente. Los factores de fraccionamiento (α) difieren, según estemos modelando oxígeno o hidrógeno. α^* es el factor de fraccionamiento isotópico en el equilibrio líquido-vapor y varía con la temperatura según las ecuaciones de Majoube (1971) para D/H y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. α_k es el fraccionamiento cinético asociado con la difusión del aire ($\text{H}/\text{D}=1.025$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}= 1.0285$) y α_{kb} es el fraccionamiento cinético asociado a la difusión.

Estos modelos explican la composición isotópica del interior de la hoja, pero además se debería tener en cuenta el movimiento del agua enriquecida/empobrecida isotópicamente desde y hacia los sitios de evaporación (efecto Péclet: Barbour y Farquhar, 2000; Barbour et al., 2001), lo que puede hacer que se desvíen los valores observados con respecto a los predichos (Yakir et al. 1990, Barbour et al. 2000, Helliker y Ehleringer 2000, Gan et al. 2002, Helliker y Ehleringer 2002, Barbour et al. 2004).

3. **Fraccionamiento bioquímico durante la síntesis de celulosa.** El agua enriquecida de la hoja pasa a las moléculas orgánicas formadas en la hoja por intercambio de los átomos de oxígeno entre los grupos carbonilo y el agua. Este intercambio se produce gracias a la formación de un compuesto orgánico el gem-

diol, el cual es muy inestable y formado por dos grupos hidroxilos en el mismo átomo de carbono (Samuel y Silver, 1965). Por tanto, el $\delta^{18}\text{O}$ de la sacarosa formada en la hoja es proporcional al $\delta^{18}\text{O}$ del agua de la hoja, aunque enriquecido un 27‰ (Sternberg, 1989; Yakir, 1992; Barbour et al., 2000). Como la celulosa, se forma a partir de la sacarosa, cabe esperar que el $\delta^{18}\text{O}$ de la celulosa refleje también el $\delta^{18}\text{O}$ del agua de la hoja.

Sin embargo, los isótopos de la celulosa (oxígeno e hidrógeno) intercambian con el agua del xilema durante el metabolismo heterotrófico de la biosíntesis de celulosa (Roden et al., 2000; Sternberg et al. 2003), este intercambio se describe matemáticamente de esta manera:

$$\delta_c = f (\delta_w + \varepsilon) + (1 - f) \delta_{\text{no intercambiable}}$$

donde los sufijos *c*, *w* y *no intercambiable* indican los valores isotópicos $\delta^{18}\text{O}$ ó $\delta^2\text{H}$ de la celulosa sintetizada, el agua e isótopos estables no intercambiables del sustrato, respectivamente; ε es el factor de fraccionamiento isotópico mediado enzimáticamente para oxígeno o hidrógeno y *f* es la proporción de enlaces carbono-hidrógeno u oxígeno que intercambian con el agua del medio.

Por tanto, la composición isotópica de la celulosa de los anillos de árboles, puede modelarse como una función de la composición isotópica de la sacarosa y de la composición isotópica del agua del xilema:

$$\begin{aligned} \delta D_{\text{ex}} &= f_h (\delta D_{\text{wx}} + \varepsilon_{\text{hh}}) + (1-f_h)(\delta D_{\text{wl}} + \varepsilon_{\text{hA}}) \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{ex}} &= f_o (\delta^{18}\text{O}_{\text{wx}} + \varepsilon_o) + (1-f_o)(\delta^{18}\text{O}_{\text{wl}} + \varepsilon_o) \end{aligned}$$

Donde f_h y f_o es la fracción de enlaces carbono-hidrógeno u oxígeno que intercambian con el agua del medio; el subíndice *wl* indica el agua de la hoja; ε_{hh} , ε_{hA} es el fraccionamiento para el hidrógeno en el metabolismo heterotrófico y autotrófico, respectivamente; ε_o es el fraccionamiento biológico neto para el oxígeno desde los carbohidratos hasta la formación de celulosa.

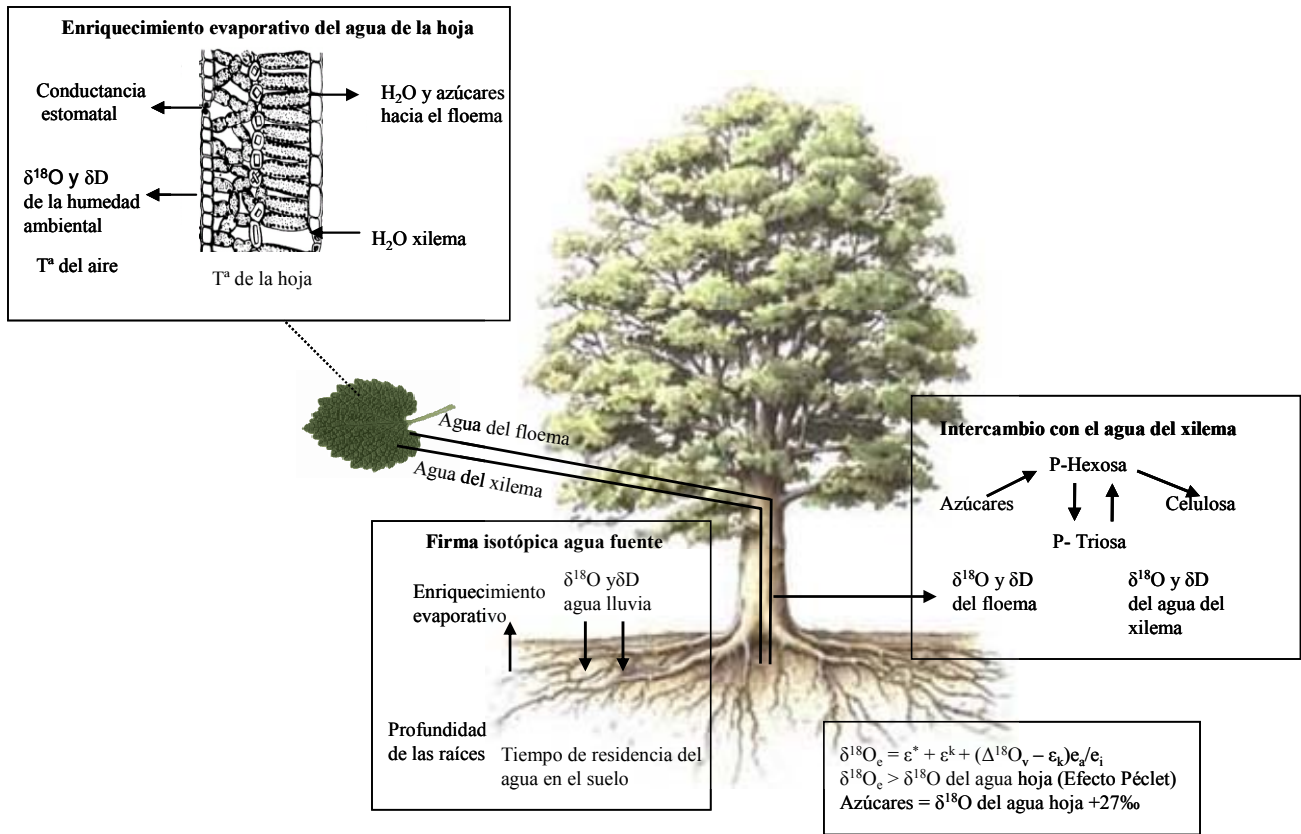


Figura 2.6. Diagrama de los principales procesos de fraccionamiento de oxígeno e hidrógeno desde el agua fuente hasta la formación de celulosa

II.4 Variabilidad climática en la Península Ibérica durante el Holoceno

Numerosos estudios realizados sobre la Península Ibérica, muestran un gran número de oscilaciones climáticas rápidas durante los últimos 10000 años (Mayewski et al., 2004). La más significativa es la oscilación *8.2 Ka BP*, que hace referencia a la edad a la que se produjo.

Este evento no se manifiesta en todos los estudios paleoclimáticos hechos en la Península Ibérica, pero sí se observa un período de mayor aridez en algunas secuencias polínicas continentales como en Laguna Medina (Cádiz) (Reed et al., 2001) ó en el lago de Estanya (Morellón et al., 2009). Sin embargo este evento se observa mejor en registros marinos como las reconstrucciones de temperatura del Mar de Alborán (Cacho et al., 2001) donde se observan una disminución de 1°C de la temperatura durante dicho período o la reventilación del estancamiento del fondo marino del Mediterráneo occidental (Cacho et al., 2002; Rogerson et al., 2008).

II.4.1 El clima en los últimos milenios en la Península Ibérica

El estudio del clima de los últimos milenios de la Península Ibérica es de gran importancia, ya que permite la comparación con las fuentes paleoclimáticas históricas e incluso instrumentales en las últimas décadas. Se han observado tres oscilaciones climáticas en los últimos 2000 años, de escalas de siglos: el período Húmedo Íbero Romano (HIR), la Anomalía Climática Medieval (ACM) y la Pequeña Edad de Hielo (PEH). Estos eventos se han descrito a escala global (Verschuren et al., 2000; Mann y Jones, 2003; Osborn, 2006; Valero-Garcés et al., 2006) y empiezan a describirse a escala regional (Cheddadi et al., 1997; González-Sampériz et al., 2008). Este tipo de variabilidad climática se ha asociado a variaciones en la actividad solar y a cambios en los patrones de circulación de la corriente del Atlántico Norte (NAO).

Los registros de los últimos milenios de la Península Ibérica muestran (ver tabla 2.4) una gran variedad a escala de siglos. El período Húmedo Íbero Romano aparece bien caracterizado en el registro lacustre del sur (Zóñar) (Martín Puertas et al., 2009), donde aparece: 1) un aumento progresivo de la humedad en los años 2600-2460 BP, 2) el intervalo más húmedo de ese período, 2460-2140 BP, 3) el intervalo árido de la época imperial romana, 2140-1800 BP, y 4) el período húmedo final entre 1800-1600 BP.

La Anomalía Climática Medieval se ha detectado en varios registros como un período relativamente árido (Martínez-Cortizas et al., 1999; Martín-Puertas et al., 2009; Morellón et al., 2009;). La transición entre la Anomalía Climática Medieval y la Pequeña Edad de Hielo (1400-1600 años BP), aparece bien marcada en los registros marinos atlánticos como la Ría de Vigo, Lisboa, sin embargo, parecen existir diferencias latitudinales o interferencia entre factores marinos y terrestres. En los registros continentales, la Pequeña Edad de Hielo, aparece como una época de gran disponibilidad hídrica (Benito et al., 2003; Moreno et al., 2008). Pero también el descenso de las temperaturas durante este período, pudo haber provocado una disminución en las tasas de evaporación en áreas mediterráneas durante el verano, el aumento significativo de la recarga detectada en los lagos kársticos de la Península Ibérica (Julià et al., 1998; Martín-Puertas et al., 2008; Moreno et al., 2008), se debió de producir por las precipitaciones de invierno. Estos registros son coherentes con otros resultantes de la Cuenca del Tajo que indican un aumento de las avenidas durante la PEH (Lebreiro et al., 2006; Moreno et al., 2008).

También se ha correlacionado esta variabilidad climática de los últimos milenios con cambios en la actividad solar, por ejemplo condiciones de máxima aridez coinciden con etapas de máxima actividad solar y viceversa (Magny et al., 2008; Martín-Puertas et al., 2008).

Por otra parte, los registros instrumentales, han permitido realizar reconstrucciones de temperatura de los últimos 150 años (Brunet et al., 2006) y documentos históricos y dendrocronológicos muestran incrementos en la temperatura y la precipitación durante el siglo XIV (Saz, 2003) y un aumento de precipitación en la costa mediterránea a finales de los siglos XVI y XVIII y durante la segunda mitad del siglo XIX.

Ámbito geográfico	Localización	Referencia bibliográfica
Este Península Ibérica	Lisboa (Portugal)	Abrantes et al., 2005
Noroeste Península Ibérica	Ría de Vigo	Álvarez et al., 2005
Noroeste España	Traba, Galicia	Bao et al., 2007
Sur Península Ibérica	Costa Mediterránea	Barriendos y Martín-Vide, 1998
España central	Cuenca del Tajo	Benito et al., 2003
Noroeste Península Ibérica	Galicia	Bérnardez et al., 2008 a y b
Noroeste Península Ibérica	Rías gallegas	Desprat et al., 2003
Oeste del Mar Mediterráneo	Menorca	Frigola et al., 2007
Centro Península Ibérica	Tablas de Daimiel	Gil- García et al., 2007
Sureste Península Ibérica	Sierra Nevada	Gómez Ortiz, 1996
Noreste de España	Cuenca del Ebro y parte de los Pirineos	Gutiérrez-Elorza, 1998
Este Península Ibérica	Delta del Tajo y Ría Muros	Lebreiro et al., 2006
Sur Península Ibérica	Laguna Grande de Archidona (Málaga)	Luque y Julià, 2002; Luque et al., 2004
Noroeste de España	Turbera Penido Vello	Martínez-Cortizas et al., 1999
Sur Península Ibérica	Lago Zóñar	Martín-Puertas et al., 2008,2009
Noreste de España	Lago Estanya (Pre-Pirineos)	Morellón et al., 2008,2009
Centro Península Ibérica	Lago Taravilla	Moreno et al., 2008
Noroeste región Mediterránea	Pirineos	Pla y Catalán, 2005
Noreste de España	Lago Estanya (Pre-Pirineos)	Riera et al., 2004
Mitad norte de España		Saz, 2003
Suroeste de la Península Ibérica	Parque Nacional de Doñana	Sousa y García-Murillo, 2003
Sur Península Ibérica	Lago Zóñar	Valero Garcés et al., 2006
Centro Península Ibérica	Lago de Taravilla	Valero Garcés et al., 2008
Noreste Península Ibérica	Complejo lagunar de la salada de Chiprana	Valero-Garcés et al., 2000c
Noreste España	Valle del Ebro	Vicente-Serrano y Cuadrat, 2007

Tabla 2.4. Registros paleoclimáticos de los últimos tres milenios de la Península Ibérica.

II.4.2 Tendencias climáticas actuales en la Península Ibérica

En la Península Ibérica, el clima del último milenio se puede desglosar a grandes rasgos en tres fases: un período cálido llamado Anomalía Climática Medieval (ACM), un período frío llamado Pequeña Edad de Hielo (PEH) y por último una fase de calentamiento, por causas probablemente antrópicas, en las últimas décadas (NRC, 2006), de hecho, los últimos 15 años (1995-2009) son los más cálidos de los registros instrumentales (IC, 2009). Según el IPCC (2007) las temperaturas medias del hemisferio norte durante la segunda mitad del siglo XX han sido probablemente las más altas de los últimos 500 años. Además, este índice indica que la temperatura superficial global media ha aumentado $0,74^{\circ}\text{C} \pm 0,18$, según observaciones de los últimos 100 años, pero el ritmo de calentamiento de los últimos 50 años ha sido casi el doble que el de los últimos 100 años. La amplitud térmica diaria (DTR) ha disminuido $0,07^{\circ}\text{C}$ / década en el período 1950-2004 (Vose et al., 2005) y los efectos de calor de la isla urbana son reales pero locales y no sesgan las tendencias a gran escala. Pero los datos del IPCC, (2007) son a escala global y no son homogéneos para todas las regiones y localidades.

En la Península Ibérica, se han hecho algunos estudios sobre la evolución de la temperatura en las últimas décadas como la construcción de una base de datos ajustados a escala diaria llamada Spanish Daily Adjusted Temperature Series (SDATS) (Brunet et al., 2006, 2007), donde se muestran que los promedios anuales de temperatura media diaria se han incrementado significativamente en $0,13^{\circ}\text{C}/\text{década}$, para el período 1902-2005. Dentro de la tendencia general de aumento de temperatura media, existen varias fases: un período entre 1950-1972, en el cual, las temperaturas anuales no aumentaron y dos períodos entre 1901-1949 y 1973-2005 de aumento significativo de temperaturas, siendo el período más reciente, el que registra mayores incrementos. Según el IPCC, 2007, este ritmo de aumento en la Península Ibérica ha sido un 50% mayor que el de la temperatura media sobre la tierra en el hemisferio norte, por lo que sitúa a nuestra región como una de las zonas más sensibles a las consecuencias del cambio climático global. Las estaciones que más han contribuido a esta reciente fase de calentamiento han sido la de primavera y la de verano (ver Fig. 2.7).

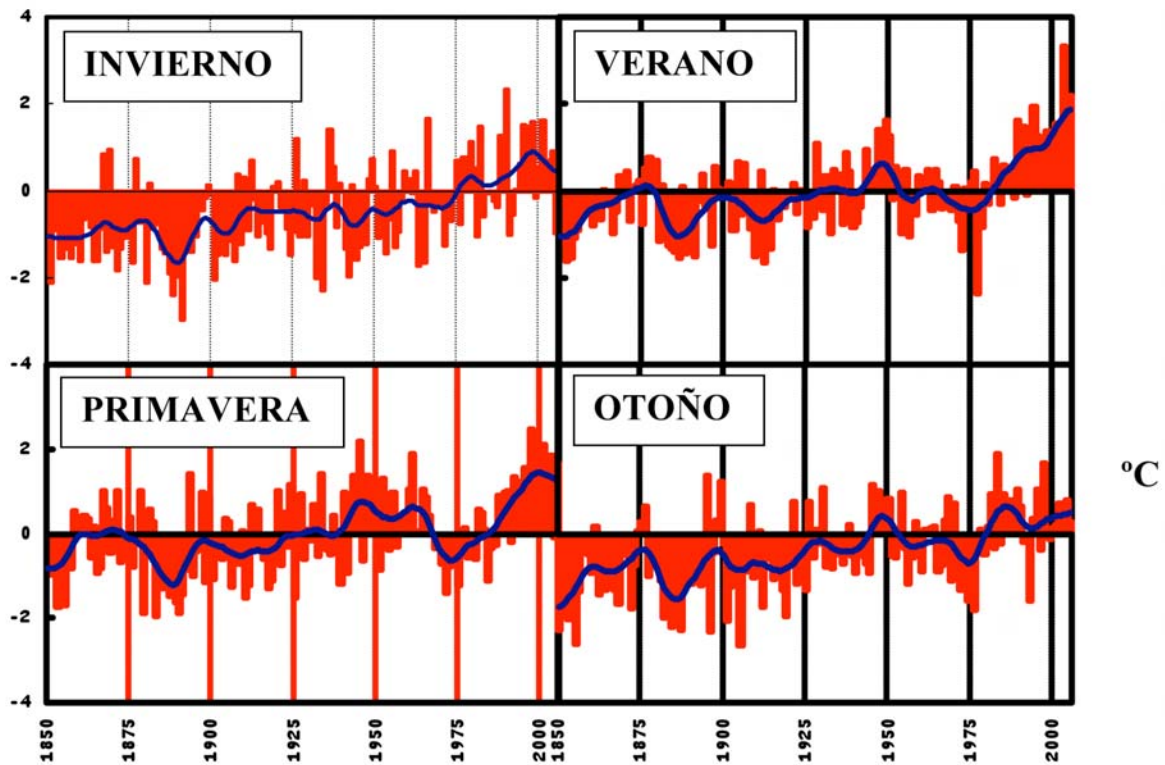


Figura 2.7. Variaciones estacionales de la temperatura media diaria de la península Ibérica para el período 1850-2005, expresadas en anomalías (en °C) respecto a la media del período 1961-1990 (datos de SDATS). La curva en azul representa un filtro gaussiano de 13 año (Fuente CLIVAR, 2010).

Con respecto a las variaciones en las condiciones extremas, la ocurrencia de días fríos ha disminuido en 0,85 días/década y la de días cálidos ha aumentado un 0,83 días/década (Brunet et al., 2007). Dentro de la Península Ibérica, en Andalucía, se ha producido el mayor aumento de las temperaturas máximas en verano que en invierno y un estancamiento de las temperaturas mínimas de invierno (Esteban Parra et al., 2009).

Con respecto a la precipitación, se esperan cambios en la distribución espacial de la misma, debido a que los cambios en temperatura afectarán al ciclo hidrológico. En términos generales se prevé una disminución de la precipitación en la región Mediterránea como consecuencia del calentamiento del planeta. Esto se debe a una tendencia generalizada de disminución de precipitación en los subtropicos (Held y Soden, 2006) y por otro, a la migración hacia el norte del cinturón anticiclónico subtropical (Trenberth et al., 2007). Las simulaciones del siglo XXI pronostican una importante disminución de la precipitación en todo el Mediterráneo y en especial en la Península Ibérica. Sin embargo, a lo largo del siglo XX, no se ha registrado una disminución significativa de la precipitación en la región

Mediterránea o en la Península Ibérica (Giorgi, 2002; Norrant y Douguédroit, 2006; Trenberth et al., 2007). Esto puede ser debido a que la señal antropogénica esté tardando en emerger por encima del “ruido de fondo” natural de la precipitación. Por otro lado, el sistema climático posee variabilidad natural a escala de tiempo de décadas, que pueden manifestarse como oscilaciones de baja frecuencia, anomalías persistentes o tendencias pronunciadas durante dos o tres décadas (Giorgi, 2002), lo que haría imprescindible disponer de series de precipitación largas, con períodos donde el forzamiento antropogénico sea despreciable, pero eso en la actualidad es bastante difícil. La ausencia de una base de datos global de precipitación en la Península Ibérica dificulta la comprensión de la evolución a escala peninsular, ya que la mayoría de los estudios realizados son regionales y a diferentes escalas de tiempo, lo que hace más difícil su extrapolación. Según un estudio global de la precipitación del último siglo en la Península Ibérica recogido en el informe CLIVAR (2010), no se ha detectado una disminución generalizada de la precipitación a lo largo del siglo XX.

La precipitación anual de las últimas décadas ha descendido de forma significativa, sólo en relación a la década de los 60 y 70, con una señal más marcada a finales de invierno (Febrero- Marzo). La década que está a punto de concluir, registra los valores más bajos de precipitación anual desde 1950, lo que sugiere un cambio en el régimen pluviométrico de la Península Ibérica causado por el calentamiento antropogénico. No obstante, la falta de series largas impide que se pueda afirmar que la precipitación ha descendido a mínimos históricos en los últimos 50 años.

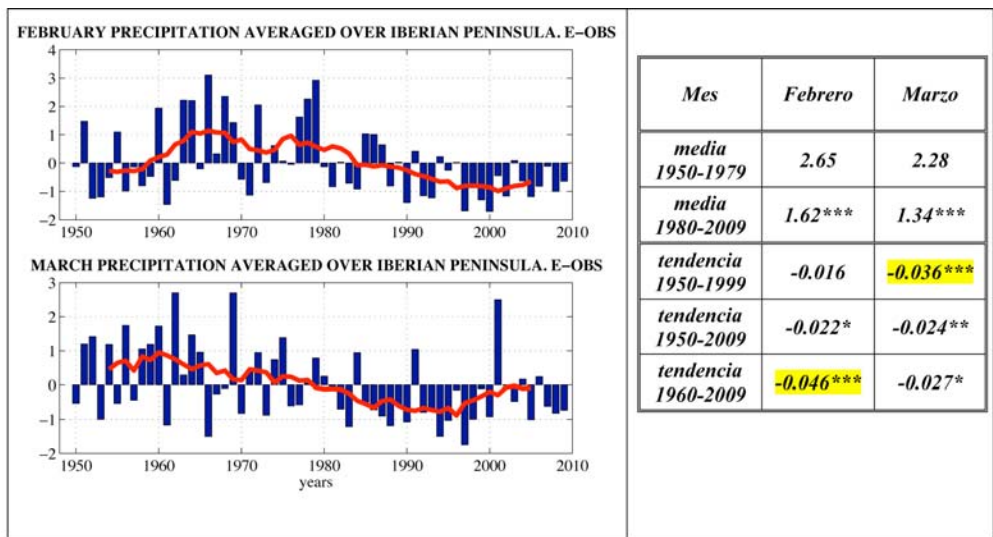


Figura 2.8. Serie temporal de anomalías de precipitación mensual media (mm/día) promediada sobre la Península Ibérica, para el período 1950-2009. La curva roja representa una media móvil de 9 años. La tabla de la derecha indica los valores medios de precipitación absoluta (mm/día) y las tendencias (mm/días/año). En asterisco, se muestran los valores significativos *95%, **99%, ***99.9%. (Fuente CLIVAR, 2010)

III. MATERIAL Y MÉTODOS

III. MATERIAL Y MÉTODOS

III.1 Descripción de la zona de estudio

Cómo hemos comentado en la sección anterior, el sur de la Península Ibérica, es una de las zonas más sensibles a las consecuencias del Cambio Global. De hecho, se espera que para el final de este siglo el aumento de la temperatura media y la disminución en los regímenes de precipitaciones reduzcan el agua de escorrentía entre un 30 y 40% (IPCC 2007). En este contexto, es esencial, estudiar la posible interacción entre los cambios climáticos regionales asociados al Cambio Global y la variabilidad isotópica en los anillos de árboles en el área peri mediterránea.

Las zonas de muestreo elegidas fueron el suroeste y sureste de la Península Ibérica. La primera zona estudiada fue el Parque Nacional de Doñana (36° 48' - 37° 08' N y 6° 16' - 6° 34' W). Este espacio constituye uno de los humedales más importantes de Europa (Serrano et al., 2006; García Novo et al., 2007). Fue declarado Reserva de la Biosfera en 1980. En 1988 se declaró Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA) y en 1995 Patrimonio de la Humanidad. El tipo de suelo donde estaban localizados los árboles estudiados se denomina arenosol, según el sistema de clasificación de suelos de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación). El nivel freático está a una profundidad media de 2 metros.

Doñana se caracteriza por dos tipos de paisajes principales: marisma y arenas de origen eólico. Las marismas son el lugar de tránsito, cría e invernada para miles de aves europeas y africanas, constituyendo la mayor reserva ecológica de Europa. Las arenas de origen eólico están formadas por material marino del Holoceno.

La vegetación predominante es el matorral mediterráneo que se puede clasificar según la distancia al nivel freático (González-Bernáldez, et al., 1971) en vegetación xerófila, en áreas donde el nivel freático está a más de tres metros donde se encuentran especies como *Juniperus phoenicia*, *Cistus libanotis*, *Rosmarinus officinalis*, *Halimium commutatum* y *Halimium halimifolium*; vegetación hidrófila como *Calluna vulgaris*, *Erica scoparia*, *Erica ciliaris*, *Ulex minor*, *Cistus salvifolius* y *Quercus suber* en zonas donde el nivel freático está a menos de 1.5 metros. En las dunas de arena encontramos pinares de *Pinus pinea*, *Pinus*

pinaster y *Pinus halepensis*. *Eucalytus globulus* se encuentran en el corazón del parque y en las proximidades a la costa.

Con respecto al clima, Doñana tiene un clima mediterráneo con influencia atlántica clasificado como seco subhúmedo. La temperatura media anual del suelo está entre 19-20°C, y la del aire oscila entre 18-19°C (Custodio et al., 1996). La temperatura mínima estacional se registra en invierno, la máxima en Julio con medias entre 25-29°C. La precipitación media anual es de 500-600 mm. La mayor cantidad de precipitación se produce en el norte del parque y la menor en las marismas, con una clara estacionalidad, con mínimos en verano (Junio-Septiembre) y máximos en invierno (Diciembre), con un máximo secundario en primavera (Abril-Mayo).

Otra de las zonas de estudio, el Parque Natural de la Sierra de Cazorla, Segura y las Villas, se encuentra en el sureste de la Península Ibérica (38°05'N, 2° 45'W). Es la mayor extensión protegida de España y la segunda de Europa (214300 ha). En 1983 fue declarada Reserva de la Biosfera por la UNESCO y en 1987 Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA). Pertenece al sistema montañoso Subbético, con altitudes comprendidas entre 460-2.190 metros. Esta sierra es uno de los principales nudos hidrográficos de la geografía española, ya que aquí nacen los ríos Guadalquivir y Segura. En estas montañas se encuentra el mayor bosque continuo de pinos de España (Oliver, 2007), cuya especie dominante es el *Pinus nigra* subsp. *Salzmannii*.

En cuanto al resto de la vegetación, hay un gran número de endemismos, debido a la existencia de numerosos microclimas, relacionados con las variaciones altitudinales. Por encima de los 850 metros se encuentran ejemplares de *Quercus ilex* subsp. *Ballota*, *Phillyrea angustifolia*, *Pistacia lentiscus*, *Rhamnus alaternus*, *Rhamnus lycioides*, *Prunus spinosa*, y *Lonicera implexa*. Entre los 850-1.200 metros crecen especies leñosas como *Quercus ilex* subsp. *Ballota*, *Q. faginea*, *Arbutus unedo*, *Phillyrea latifolia*, *Viburnum tinus*, *Erica arborea*, *Sorbus domestica*, *Clematis vitalba* y *Hedera helix*. Entre los 1.200-1.500, se encuentran bosques de *Pinus nigra* con *Crataegus monogyna*, *Juniperus phoenicea* *Berberis hispanica* y *Ilex aquifolium*. Entre 1.500-1.800 metros encontramos en suelos fértiles y profundos, *Acer granadense*, *Prunus mahaleb*, *Crataegus monogyna*, *Sorbus aria*, y *Lonicera arborea*. Por encima de los 1.800 metros crecen ejemplares de *Pinus nigra*, *Juniperus communis* subsp. *Hemisphaerica*, *J. sabina*, *Prunus prostrata* y *Genista longipes*.

En cuanto al clima, hay una notable variedad, debido a su orografía. En general, es de tipo continental, con inviernos fríos y en algunos lugares de la sierra con precipitaciones abundantes en forma de lluvia, o nieve por encima de los 1.200 metros. Los veranos son secos

y calurosos. La temperatura media en los meses más cálidos oscila entre 20-25°C y en los más fríos es de -2°C. Las precipitaciones se distribuyen según la altitud, registrándose una media de 500 mm en las partes más bajas y unos 1.600-2.000 mm en las cumbres. El valor máximo en las precipitaciones se registra en los meses de Diciembre y Enero, aunque puede haber un máximo secundario en primavera y otoño. Los vientos predominantes son los del suroeste (solano) y los del noroeste (cierzo).

Los individuos seleccionados para esta tesis doctoral crecían al sur del Parque Natural (Sierra de las Villas) a unos 1.400 metros de altitud con lo que la temperatura y la precipitación media anual es de 11,9°C y 1.076 mm, respectivamente. El tipo de suelo se denomina cambisol cálcico, según la FAO.

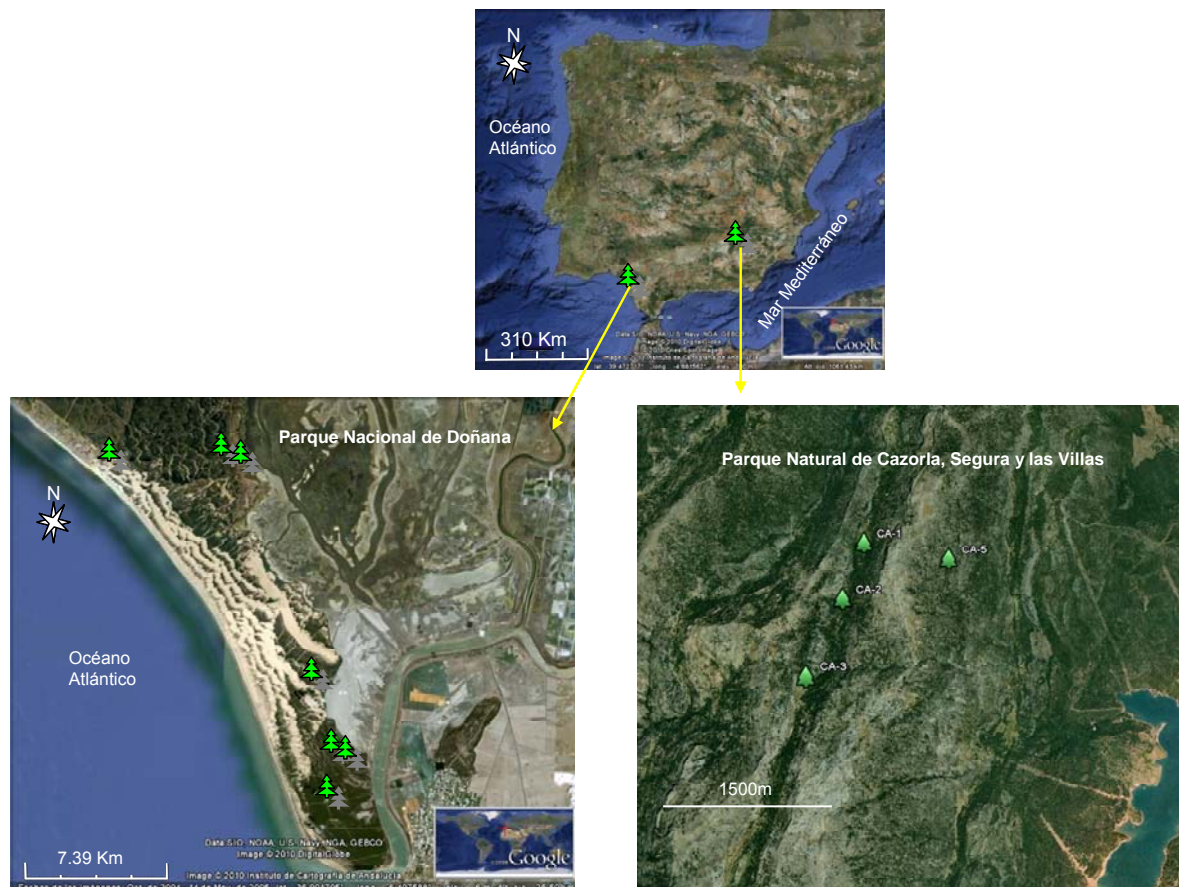



Figura 3.1. Localización geográfica de las zonas de muestreo en el sur de la Península Ibérica. A la izquierda el parque Nacional de Doñana y a la derecha el Parque Natural de Sierra de Cazorla, Segura y las Villas. Los símbolos  son los puntos donde se tomaron las muestras.

III.2 Material de partida

Para la realización de esta tesis doctoral se ha muestreado fundamentalmente las regiones del suroeste y sureste de la Península Ibérica: el Parque Nacional de Doñana y el Parque Natural de Sierra de Cazorla, Segura y las Villas. Además hemos comparado nuestros resultados, de una región Mediterránea, con muestras procedentes de otras latitudes y clima muy diferente, Ushuaia, (sur de Argentina), para comprobar los efectos que puede tener sobre la composición isotópica de carbono de la madera la mayor industrialización y fuentes de emisión de CO₂ atmosférico del hemisferio norte con respecto al hemisferio sur.



Figura 3.2. Muestras procedentes del Parque Nacional de Doñana utilizadas en esta tesis doctoral, recogidas durante las tareas de aclareo.

En el Parque Nacional de Doñana, tomamos muestras (discos del tallo) de las especies *Pinus pinea*, *Eucalyptus globulus* y *Pinus pinaster* (ver tabla 3.1), aprovechando la realización de tratamientos silvícolas de aclareo selectivo. Se obtuvieron secciones transversales, a 1.3 m de la base, de árboles sin síntomas aparentes de decaimiento. Esto nos permitió obtener muestras de gran calidad, (ya que la mayoría de los estudios de dendroclimatología isotópica usan cores obtenidos por barrenas, por lo que la cantidad de muestra obtenida es considerablemente menor).

La principal especie muestreada en esta zona fue *Pinus pinea*, ya que es la especie arbórea dominante, propia de la región mediterránea y típica de zonas costeras, por lo que tolera relativamente bien la salinidad y la sequía. Se distribuye desde el nivel del mar hasta los 1.000 metros. Su principal característica es que contribuye a la fijación y protección de las dunas de arena de Doñana. Hasta la fecha, no hay ningún estudio de dendroclimatología isotópica de esta especie en nuestro país, por lo que los datos aportados en esta tesis doctoral constituyen una aportación novedosa. Otra de las especies muestreadas fue *Eucalyptus globulus*, a diferencia de la anterior esta especie exótica, de origen australiano, fue introducida en este espacio natural en los años 50. Se trata de una especie invasora y peligrosa para los ecosistemas naturales que tiene una gran capacidad de colonización. Además requiere de grandes cantidades de agua, lo que plantea un problema para el resto de las especies vegetales, ya que en ecosistemas mediterráneos, la disponibilidad hídrica es limitada. Se extiende desde el nivel del mar hasta los 300 metros. Desde los años 90 se vienen realizando tareas de erradicación de esta especie.

La tercera especie analizada en esta zona fue *Pinus pinaster*, esta especie es autóctona de la región mediterránea pudiéndose encontrar desde el nivel del mar hasta los 1.500 metros. En la zona de estudio, se presenta acompañando a *Pinus pinea*, aunque con una presencia más discreta.

Como estrategia de muestreo, se procuró seleccionar los individuos situados a la mayor distancia posible al nivel freático. De esta manera, serían más sensibles a condiciones ambientales desfavorables (como altas temperaturas y escasas precipitaciones) y cabría esperar una mayor variabilidad isotópica, según lo observado en estudios previos (Schweingruber et al., 1990; Saurer et al., 1995).

Los individuos muestreados en esta zona tienen un rango de edad variable, desde los 25 años (DO-18) hasta los 268 (DO-38), esto nos permite explorar la variabilidad isotópica entre individuos de diferentes edades.

<i>id. Árbol</i>	<i>Especie (nombre científico)</i>	<i>Especie (nombre vulgar)</i>	<i>Nº anillos/ árbol</i>	<i>Fecha corte</i>	<i>Localización geográfica</i>	<i>Coordenadas (grados decimales)</i>	<i>Altitud (m.s.n.m.)</i>
DO-3	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	106	27/02/2009	Parque Nacional de Doñana	N 36,831509° ; W 6,384446°	8
DO-4	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	120	27/02/2009	Parque Nacional de Doñana	N 36,832785° ; W 6,384861°	7
DO-19	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	45	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,887779° ; W 6,395874°	10
DO-33	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	76	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,854463° ; W 6,381227°	4
DO-25	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	74	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,99232° ; W 6,45194°	12
DO-23	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	74	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,99005° ; W 6,45308°	14
DO-22	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	75	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,99005° ; W 6,45308°	12
DO-18	<i>Pinus pinaster</i>	Pino resinero	25	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N36,98851° ; W6,51705°	25
DO-36	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	106	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,85477° ; W 6,38306°	6
DO-28	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	76	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,85415° ; W 6,38507°	7
DO-31	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	72	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,85415° ; W 6,38507°	7
DO-24	<i>Eucalyptus Globulus</i>	Eucalipto	73	28/01/2008	Parque Nacional de Doñana	N 36,989084° ; W 6,441484°	2
DO-38	<i>Pinus pinea</i>	Pino piñonero	268	28/01/2001	Chucena, proximidades P. N. de Doñana	N 37,339621° ; W 6,378756°	108
CA-2	<i>Pinus nigra</i>	Pino laricio	167	27/03/2006	P.N. Sierra Cazorla, Segura y las Villas	N 38,127096° ; W 2,835272°	1448
CA-5	<i>Pinus nigra</i>	Pino laricio	500	27/03/2006	P.N. Sierra Cazorla, Segura y las Villas	N 38,130848° ; W 2,824076°	1429
CA-1	<i>Pinus nigra</i>	Pino laricio	157	27/03/2006	P.N. Sierra Cazorla, Segura y las Villas	N 38,132524° ; W 2,833193	1373
CA-3	<i>Pinus nigra</i>	Pino laricio	164	28/03/2006	P.N. Sierra Cazorla, Segura y las Villas	N 38,120083° ; W 2,838612	1560
L-Ush	<i>Nothofagus pumilio</i>	Lenga	120	29/03/2008	Ushuaia (Argentina)	S 54,83292° ; W 67,489913°	108
Nº total muestras	>2.000						

Tabla 3.1 Listado de especies utilizadas en esta tesis doctoral y su localización geográfica.

En el Parque Natural de Sierra de Cazorla, Segura y las Villas muestreamos al individuo más longevo de esta tesis doctoral, perteneciente a la especie *Pinus nigra* subsp. *Salzmannii* con 500 años. En este espacio natural se encuentra uno de los bosques relictos que quedan en España de esta especie, que se distribuye desde los 1200 a los 1850 metros.

En esta región tomamos muestras de *Pinus nigra* subsp. *Salzmannii* situadas a aproximadamente 1.400 metros de altitud (ver tabla 3.1). El tipo de suelo donde crecieron los individuos era cambisol cálcico, con orientación sureste (CA-5) y noroeste (CA-1, CA-2 y CA-3) y con una pendiente del 15%. Aquí encontramos mayor número de individuos con edades superiores a los 100 años que en el caso anterior. El rango de edad de los pinos seleccionados para análisis isotópicos de esta zona fue desde 157 hasta 500 años, lo que nos

permitió explorar la variabilidad isotópica durante algunos eventos climáticos recientes del Holoceno como la Pequeña Edad de Hielo y el actual calentamiento global.



Figura 3.3 Muestras de *Pinus nigra salmannii* del P.N de Cazorla, Segura y las Villas, estudiadas en esta tesis doctoral.

Para comparar nuestros resultados con material de otras latitudes, analizamos muestras de *Nothofagus pumilio*, procedente del sur de Argentina (Ushuaia). Esta región, está cercana a la Antártida (1000 Km) y es una zona atmosféricamente más limpia que el sur de la Península Ibérica. Además se encuentra más alejada de zonas industrializadas y de fuentes emisoras de CO₂ con respecto a nuestra zona de estudio.

Esta especie es típica del hemisferio sur, su rango de distribución va desde 36°50'-56° S (Donoso, 1981), necesita unas temperaturas medias anuales entre 3,5°C-6,5°C y su principal factor limitante es la pluviometría y el tipo de suelo. El árbol de esta especie seleccionado para los análisis isotópicos tenía 120 anillos, lo que nos permitió estudiar y comparar la

variabilidad isotópica del último siglo, en una región con unas características climáticas y ambientales diferentes.

III.3 El anillo de crecimiento anual

El crecimiento en grosor de los árboles se caracteriza por dos fases bien diferenciadas: un primer período vegetativo, en el que no se produce crecimiento, y un segundo período de latencia, en el que por eficiencia energética de la fotosíntesis y otros factores ambientales, tiene lugar el crecimiento del árbol. El resultado de estos procesos es la formación de anillos en el xilema secundario. Estos anillos pueden identificarse por variaciones de la actividad del cambium (Esau, 1982). Este está compuesto por células embrionarias situadas entre la corteza y el leño, que cada año origina dos capas de células adultas: hacia el interior, dando lugar al xilema (formación de anillos de crecimiento) y hacia el exterior, dando lugar al floema.

El anillo formado, tiene una serie de características como densidad, color o número de células, que son consecuencia de las condiciones climáticas, edáficas, biológicas y químicas, que han afectado a su desarrollo. Normalmente cada año se forma un anillo, no obstante, si las condiciones ambientales impiden o limitan su formación, se producen los anillos ausentes y dobles o falsos anillos. Los primeros son el resultado de un crecimiento parcial o nulo del xilema y los segundos se generan cuando el árbol sufre alguna incidencia negativa durante la época vegetativa (sequías, heladas tempranas o tardías) que interrumpen su crecimiento y posteriormente lo reanuda, cuando las condiciones vuelven a ser favorables, dando lugar a la formación de un nuevo anillo.

En nuestras latitudes, cada anillo está formado por dos capas de células bien diferenciadas: la primera, que comienza a formarse en primavera, contiene células grandes y numerosas con las paredes finas que forman la madera temprana (earlywood) y la segunda, formada al final del verano por células más pequeñas y con las paredes gruesas, llamada madera tardía (latewood).

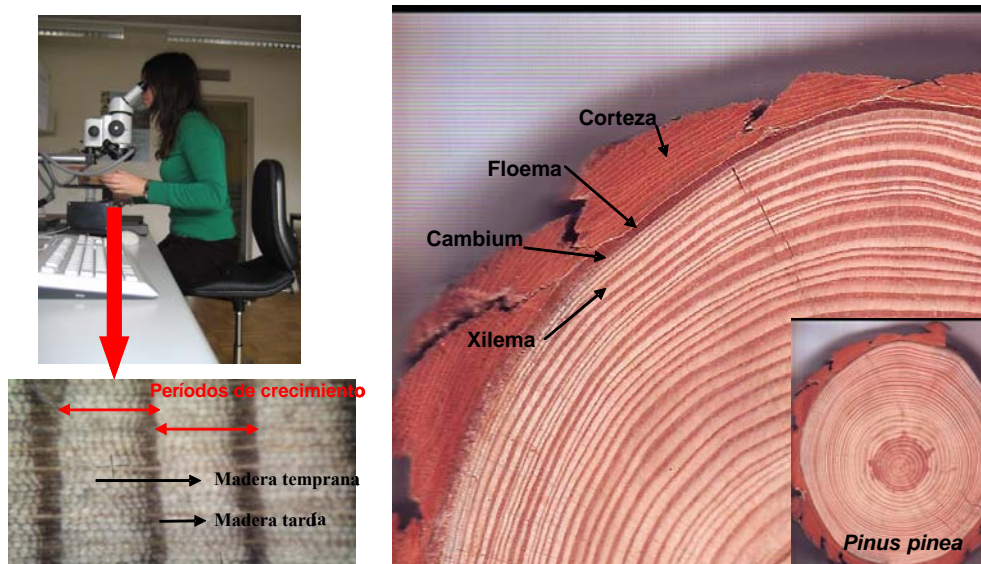


Figura 3.4 A la derecha se muestran partes de la sección transversal de un tronco de *Pinus pinea* del P.N Doñana, usado en esta tesis doctoral (Foto de Sonia Granados Páez). A la izquierda se muestran las partes de un anillo de crecimiento de la especie anterior, vista bajo la lupa del equipo TSAP (Time Series Analysis and Presentation, Frank Rinn, Heidelberg, Alemania).

III.4 Datación de las muestras

Previamente al análisis dendrocronológico, las muestras se dejaron secar en el laboratorio durante 48 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, con ayuda de una lijadora, se lijó cada muestra varias veces, con papel de lija de tamaño de grano progresivamente más fino. Una vez que los anillos son claramente visibles, se realiza la datación de las muestras. Esto consiste en asignar a cada anillo un año calendario, en base a pautas comunes de crecimiento. Para ello, medimos sus anchuras con una lupa binocular conectada a un equipo de medida TSAP (Time Series Analysis and Presentation, Frank Rinn, Heidelberg, Alemania) y con el software TSAP-WINTM versión 0.53. Posteriormente realizamos la datación cruzada o crossdating (Stokes y Smiley 1968; Yamaguchi 1991) con ayuda del software COFECHA. Este programa no sólo analiza las series por tramos, sino que permite la comparación de varias a la vez, mediante la transformación de las series mediante filtros y funciones logarítmicas con objeto de minimizar la varianza de baja frecuencia y examinar la de alta. Con los datos transformados, elabora una serie maestra media que se usa como serie de referencia para comparar cada una con las demás por correlación en segmentos de 50 años con solapamiento de 25. Para cada segmento se calcula su relación con la serie maestra, obteniendo su posición correcta en el tiempo e indicando cuántos son los anillos dobles o ausentes de cada tramo.

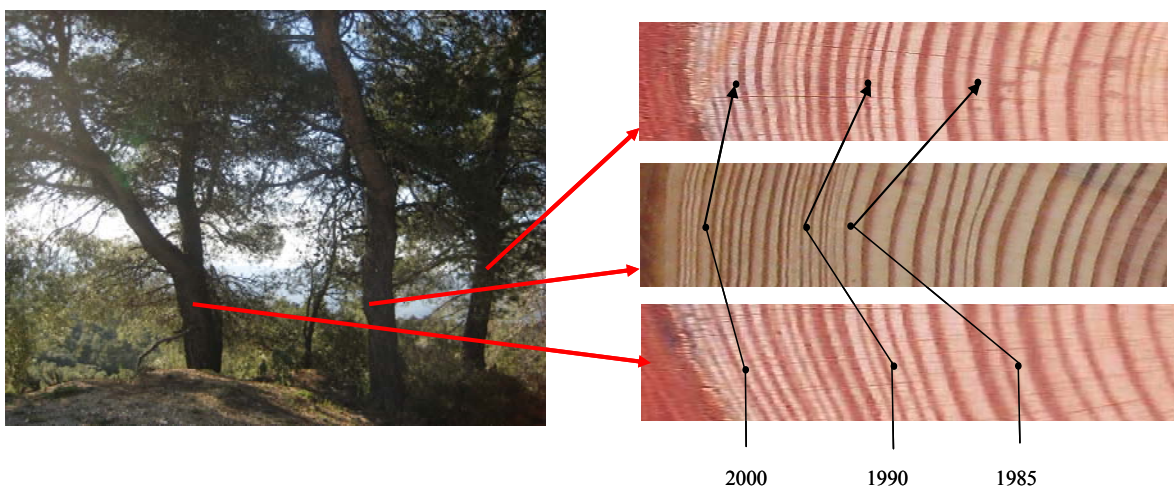


Figura 3.5 Ejemplo para ilustrar el proceso de datación cruzada (crossdating). A la izquierda tres ejemplares de *Pinus nigra* subsp. *Salmazinii* del P.N. de Sierra de Cazorla, Segura y las Villas. A la derecha crossdating de estas muestras.

Después de haber asignado a cada anillo un año del calendario, se extrajeron unos 80 mg de muestra de madera de cada uno de ellos, con ayuda de un dremel y con brocas de 1mm o menores, dependiendo del grosor del anillo. Para que las muestras fueran representativas, se tomaron a lo largo de toda la circunferencia del anillo, ya que estudios previos (Leavitt y Long, 1984, 1989) han observado diferencias de 1-2‰ dentro de la circunferencia del anillo. Posteriormente se realizaron los análisis isotópicos.

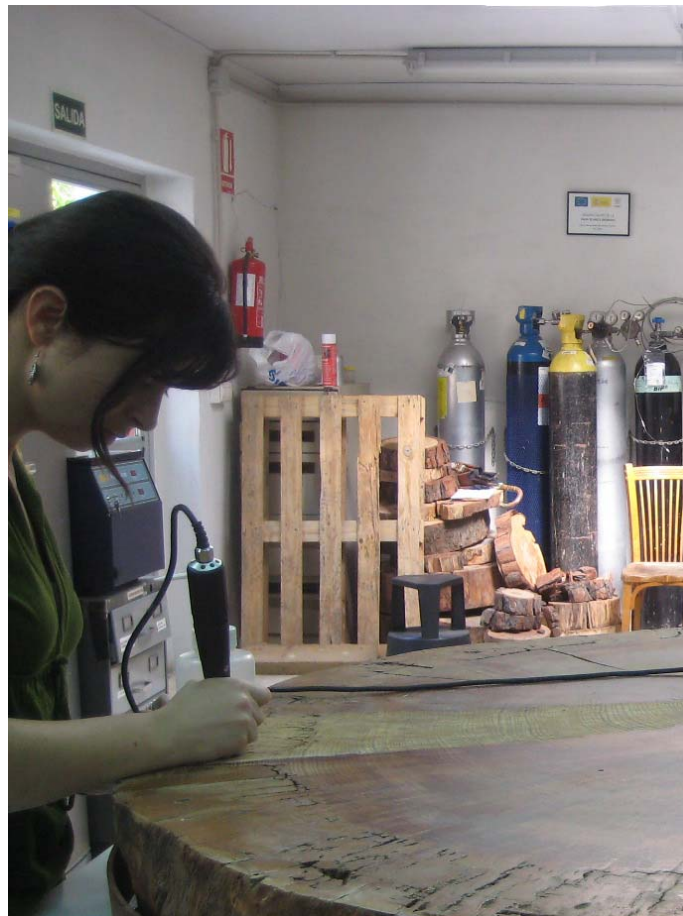


Figura 3.6 Extrayendo muestras de madera de anillos de crecimiento, usados en esta tesis doctoral

III.5 Análisis isotópicos

Los análisis isotópicos de esta tesis doctoral se han llevado a cabo en el Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables, actualmente perteneciente al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR). El espectrómetro de masas usado fue un DELTA PLUS XL, de la marca Thermo-Finnigan.

III. 5.1 Preparación de las muestras (extracción de celulosa)

Como se ha indicado anteriormente, se extrajeron muestras de madera de cada anillo de cada árbol estudiado, por lo que el número de muestras a analizar fue >2.000 . Después de la extracción con ayuda de un dremel, cada muestra debe ser homogenizada, esto se hizo con un molino de bolas. Este paso, es de gran importancia, ya que si la muestra no está bien homogenizada, los valores isotópicos podrían no ser representativos (Borella et al., 1998).

Después de este paso, procedimos a la extracción de celulosa de cada muestra, mediante el método Brendel et al., (2000), descrito brevemente a continuación: se tomaron 50mg de madera molida y se introdujeron en tubos de pyrex de 10ml, al que se añadieron 2ml de ácido acético al 80%, 0.2 ml de ácido nítrico al 69%, tras taparlos se agitaron con vortex y se dejaron durante 20 minutos a 120°C. Transcurrido este tiempo se dejaron enfriar y se añadieron 2.5 ml de etanol al 99%. Una vez cerrados se volvieron a agitar, con vortex, se centrifugaron durante 5 minutos a 2.000rpm y se retiró el sobrenadante. Posteriormente se añadieron de nuevo 2.5 ml de etanol al 99% se agitó y centrifugó con las mismas condiciones que en el caso anterior. Este paso se repitió de nuevo con etanol 99%, después con agua destilada, luego con etanol al 99% y por último con acetona. A continuación dejamos evaporar la acetona (50°C, 24h). Finalmente, liofilizamos (24-48h), para quitar los restos de ácidos o residuos que pudieran quedar.

Este método tiene la ventaja de que elimina el riesgo de toxicidad por dióxido de cloro que se genera con otros métodos que usan el clorito sódico para la delignificación, además la cantidad de ácido nítrico empleado es mínima (11.2 ml para procesar 56 muestras) y los residuos de desecho (aproximadamente 50% etanol, 20% agua, 20% acetona, 10% ácido acético y 1% ácido nítrico) no generan problemas en la retirada de residuos. El inconveniente sería que si los lavados con agua destilada no se realizaran correctamente, el ácido nítrico podría interferir en las medidas isotópicas de nitrógeno. En cualquier caso, este inconveniente no nos afecta, ya que no medimos $\delta^{15}\text{N}$ en este trabajo.

III.5.2 Funcionamiento de un espectrómetro de masas

El principio básico de un espectrómetro de masas es la separación de iones de diferentes masas y la medición de sus abundancias relativas. El gas que contiene los diferentes isótopos (Fig. 3.7), se ioniza en la fuente de ionización mediante el impacto de electrones. Los iones son acelerados hasta 3keV por un alto voltaje y focalizados por lentes electrostáticas hasta formar un haz. Este haz iónico tiene una trayectoria circular debido a la Fuerza de Lorentz. El radio de esta trayectoria dependerá de la masa del ión: los iones más ligeros, tendrán una trayectoria más corta y viceversa. De esta manera, los diferentes iones isotópicos se separan e impactan en el colector. En el colector los iones pierden su carga eléctrica, causando una corriente eléctrica que se detecta y amplifica.

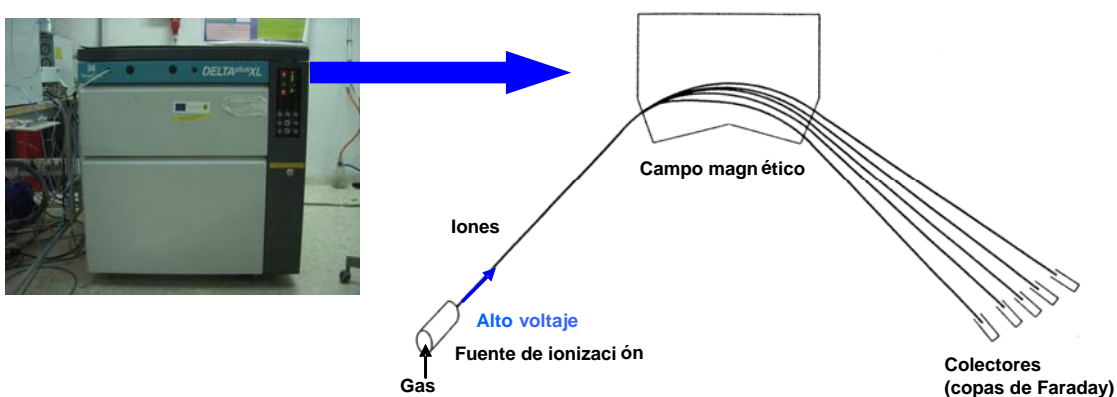


Figura 3.7. Esquema de la separación de masas en el espectrómetro de masas Delta Plus XL. El gas se ioniza mediante impacto electrónico en la fuente de ionización. Posteriormente, los iones acelerados por el alto voltaje, se separan por fuerzas electrostáticas en iones ligeros y pesados que son recogidos en los colectores (copas de Faraday).

III.5.3 Análisis de $\delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles

Los análisis isotópicos de carbono en anillos de árboles pueden realizarse en la muestra de madera o en la celulosa extraída, dependiendo del objetivo del estudio. Como se indicó en la introducción, actualmente existen algunas controversias acerca del uso de la madera en lugar de celulosa para este tipo de análisis, pero varios estudios han demostrado que no existen diferencias significativas entre la señal climática aportada por la celulosa y por la madera (Borella et al., 1998; Korol et al., 1999; Barbour et al., 2001; Warren et al., 2001; Loader et al., 2003). En esta tesis doctoral, se han realizado análisis isotópicos de carbono en ambos componentes (celulosa y madera). Los resultados corroboran los estudios previos antes citados, al encontrar muy buena correlación entre la celulosa y la madera, por lo que la mayoría de los análisis de $\delta^{13}\text{C}$ se realizaron sobre esta última. Por otro lado, para minimizar la influencia del efecto juvenil (Schleser y Jayasekera, 1985), que se manifiesta por unos valores isotópicos más negativos en los primeros años de vida del árbol, en los resultados no se han considerado las primeras décadas de vida de cada individuo.

Para realizar este tipo de análisis se tomaron 0,5-0,6 mg de muestra que se introdujeron en una cápsula de estaño, posteriormente se cerraron bien de manera que no quedara nada de muestra en contacto con el exterior. Se prepararon dos cápsulas de cada muestra con objeto de realizar dos medidas de la misma y obtener un valor medio con una desviación estándar de las dos medidas inferior a 0,15.

A continuación se introdujeron las muestra en el autosampler del Analizador Elemental Carlo Erba 1500 NC conectado a un IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) Thermo Finnigan Delta Plus XL para el análisis de las mismas.

El funcionamiento de este Analizador Elemental se basa en la llamada “Flash Combustión”, por la cual, todas las sustancias se convierten en productos de combustión por oxidación instantánea y completa de las mismas. Las muestras procedentes del autosampler se purgan con un flujo continuo de Oxígeno y Helio como gas portador. Así entran en el reactor de combustión relleno de óxido de cromo y óxido de cobalto donde se produce la oxidación de la muestra a una temperatura de 1.020 °C y, posteriormente, estos gases de combustión entran en un reactor relleno de cobre elemental a 650 °C donde se produce la reducción de la muestra. Después de la reducción, la mezcla de gases entra en una trampa de agua compuesta de anhídrona para eliminar cualquier resto de humedad y posteriormente pasa a la columna cromatográfica, con He actuando como gas portador, donde se separan los distintos componentes gaseosos. Éstos se transfieren al sistema Conflo III y finalmente se analizan en

el IRMS, que permite una determinación precisa de la composición isotópica y de las concentraciones de los componentes individuales de la mezcla. El sistema Conflo III es una interfase de flujo continuo que consta de dos secciones, por un lado la sección de referencia regula la entrada de los gases de referencia utilizados según el análisis a realizar y por otro la sección de muestras donde se produce la dilución de la misma para su entrada al IRMS vía “open split”.

En este caso el gas analizado en el IRMS es el CO₂ formado en el Analizador Elemental, después el software del ordenador conectado al IRMS nos dará el valor de $\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB) obtenido por el detector. Además para la obtención de este valor, es necesario la utilización de un gas de referencia (en nuestro caso CO₂) de valor conocido y contrastado con patrones internacionales para compararlo con el valor de la muestra y tener la seguridad de que el IRMS funciona correctamente. Por consiguiente, en el ordenador aparecerá un espectrograma en el que los dos primeros picos son los del CO₂ del gas de referencia y el tercer pico es el del CO₂ de la muestra por comparación con los anteriores. La duración de cada análisis es de 600 segundos aproximadamente.

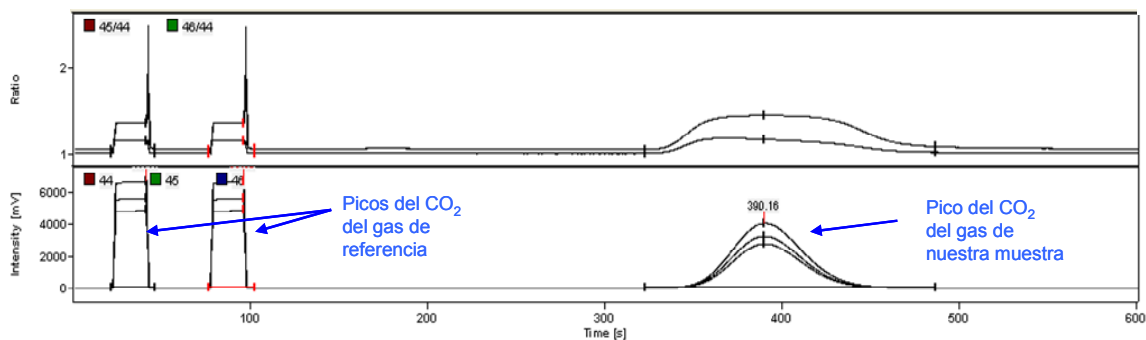


Figura 3.8. Espectrograma de análisis de $\delta^{13}\text{C}$ de madera de *Pinus pinea* del P.N. de Doñana utilizados en este estudio. Los dos primeros picos corresponden al gas de referencia y el tercero a la muestra.

III.5.4 Análisis de δD en anillos de árboles

A diferencia de los análisis de $\delta^{13}C$, los análisis de δD y $\delta^{18}O$, suelen hacerse sobre α -celulosa, para reducir los problemas asociados a la variabilidad isotópica en la razón lignina/celulosa (McCarroll y Loader, 2004).

Uno de los problemas que presentan estos análisis isotópicos es que el hidrógeno se intercambia fácilmente después de su formación o incluso durante su manipulación en el laboratorio. La celulosa contiene un 70% de enlaces C-H que se comportan como isotópicamente no intercambiables, sin embargo, el 30% restante, se comporta como hidrógeno intercambiable (se encuentra como hidroxilos, OH) (Epstein et al., 1976; Feng et al., 1993). El hidrógeno presente en los OH intercambia rápidamente con el agua ambiental (Heuser, 1944), por lo que no es útil para estudios paleoclimáticos.

En los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas en el análisis de δD y $\delta^{18}O$ de anillos de árboles, enfocadas a minimizar este inconveniente. Las primeras medidas de δD en α -celulosa se hacían con el método de la nitración (Heuser, 1944). Con esta técnica se quitaban los hidrógenos de los grupos hidroxilos de la celulosa capaces de intercambiar con el agua ambiental (son aproximadamente un 30% de los hidrógenos totales), ya que los hidrógenos unidos a átomos de carbono no son intercambiables (Epstein et al., 1976; Yapp y Epstein, 1977). Posteriormente se procedía a la pirólisis de la celulosa nitrada con óxido de cobre, utilizando agentes reductores metálicos como zinc (Coleman et al., 1982; Hayes y Johnson, 1988) o uranio (Bigeliesen et al., 1952). Otro método usa el intercambio isotópico que ocurre entre los hidrógenos de los grupos hidroxilo y el agua para calcular el δD de los hidrógenos unidos a átomos de carbono de la celulosa. Esta técnica fue descrita por primera vez por Wilson and Grinsted (1975). Este intercambio se lleva a cabo usando agua de composición isotópica conocida. Cuando el intercambio alcanza el equilibrio, los valores de δD de los hidrógenos de la celulosa unidos a átomos de carbono se calculan sabiendo el δD del agua usada. Este método ha sido modificado en varias ocasiones por Schimmelmann, (1991), Feng et al., (1993), Sauer et al., (2009). En esta tesis doctoral, se ha usado el método de equilibrado modificado de Sauer et al., (2009).

Para realizar estos análisis isotópicos de hidrógeno se tomaron 0.8 mg de muestra de celulosa y se introdujeron en una cápsula de plata, previamente perforada con agujeros lo suficientemente pequeños para no perder muestra y lo suficientemente grandes para permitir el paso de vapor de agua. Posteriormente se cerraron las cápsulas y se equilibraron las muestras con vapor de agua de composición isotópica conocida durante 8 horas, en un horno a

115°C (Sauer et al., 2009), tras enfriar las muestras con nitrógeno seco se introdujeron en el autosampler del TC/EA (High Temperature Conversión/Elemental Analyzer) Thermo Finnigan conectado a un IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) Thermo Finnigan Delta Plus XL.

El funcionamiento del TC/EA se basa en el método de pirólisis, mediante el cual el oxígeno presente en un compuesto se convierte en CO y el hidrógeno se convierte en H₂ en un ambiente reductor a altas temperaturas (>1.400°C). Las muestras procedentes del autosampler del TC/EA se purgan con un flujo continuo de helio y entran en el reactor que consiste en un tubo de cerámica relleno de carbón vitrificado para asegurarse de que ni los gases de reacción ni la muestra entren en contacto con el oxígeno que contienen las superficies, por ejemplo Al₂O₃ a altas temperaturas (>1.400°C). Después la mezcla de gases entra en la columna cromatográfica, con He actuando como gas portador, donde se separan los distintos componentes gaseosos, éstos se transfieren al sistema Conflo III y finalmente se analizan en el IRMS. En el caso del análisis del δD, el gas analizado en el IRMS es el H₂ formado en el TC/EA. Después el software del ordenador (ISODAT NT) conectado al IRMS da el valor de δD ‰ (V-SMOW) obtenido por el detector. En este caso utilizamos como gas de referencia H₂ de valor conocido y contrastado con patrones internacionales para compararlo con los valores de la muestra y asegurar de que el IRMS funciona correctamente.

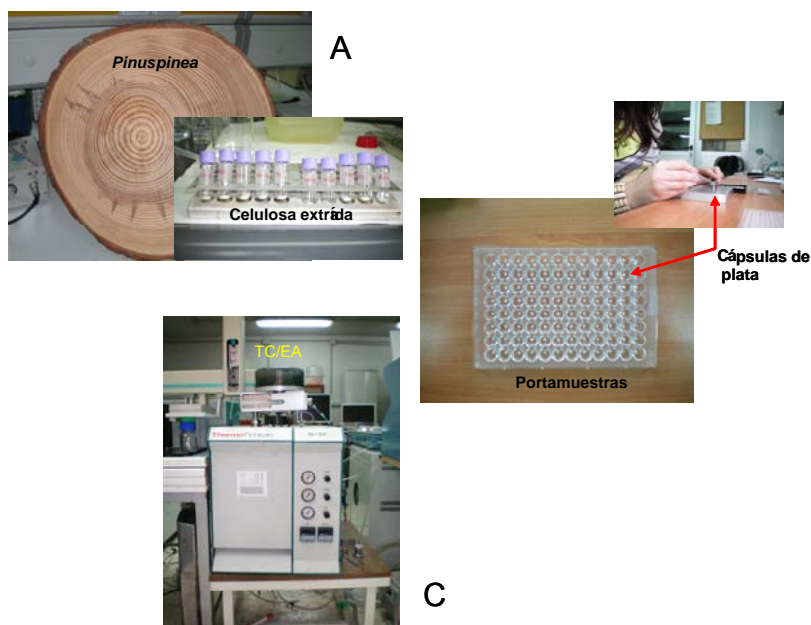


Figura 3.9. A) Extracción de celulosa, mediante el método de Brendel et al., (2000). B) Pesando e introduciendo las muestras de celulosa en cápsulas de plata. C) Análisis de δD y δ¹⁸O en el TC/EA conectado al IRMS.

III.5.5 Análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en anillos de árboles

El primer método desarrollado para medir $\delta^{18}\text{O}$ en celulosa de anillos de árboles, fue descrito por Rittenberg y Pontecorvo (1956). Este método implica la pirólisis de celulosa con cloruro de mercurio (II). Este proceso transforma el oxígeno de la celulosa a una mezcla de CO y CO₂. Como el CO resultante es isotópicamente 0.5‰ más pesado que el CO₂ (Thompson y Gray, 1977), el CO es convertido a CO₂ por una descarga eléctrica (Agget et al., 1965). Por tanto todos los oxígenos de la celulosa se convierten a CO₂. La pirólisis con cloruro de mercurio (II) también produce cloruro de hidrógeno, que puede eliminarse usando bases débiles. La generación de estos compuestos de alta toxicidad es el gran inconveniente de estos métodos. Pero en los últimos años se han desarrollado métodos online para el análisis de oxígeno e hidrógeno, como la pirólisis a alta temperatura de la celulosa que ya se explicaron en la sección anterior.

Para el análisis $\delta^{18}\text{O}$ se tomaron 0,3 mg de celulosa extraída de cada anillo de crecimiento junto con 0,6 mg de grafito, éste se utiliza para ayudar a la combustión y así poder detectar errores durante las medidas de la muestras. En el caso del análisis de $\delta^{18}\text{O}$, el gas analizado en el IRMS es el CO formado en el TC/EA. Después el software ISODAT NT dará el valor de $\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-SMOW) obtenido por el detector. El gas de referencia usado fue CO al 99% de riqueza.

Además de las muestras analizadas es necesario preparar patrones de referencia internacionales e internos de valor conocido para medirlos en las mismas condiciones que las muestras y hacer la posterior corrección en la medida de las muestras analizadas. Se debe tener un amplio rango de valores en los patrones dentro del cual se encuentren los valores de nuestras muestras para que la corrección sea precisa (ver tabla 2.3).

III.6 Datos meteorológicos

La base de datos empleada en esta tesis doctoral consta de series mensuales de temperatura y precipitación, de estaciones meteorológicas cercanas a cada zona de estudio. Se seleccionaron aquellas estaciones que presentaban series temporales más largas de precipitación y temperatura y que se encontraban en ambientes similares a la zona de recogida de muestras.

Para el caso del Parque Nacional de Doñana, se usaron los datos meteorológicos de la estación Palacio de Doñana para el período 1978-2008 proporcionados por el Equipo de Seguimiento de los procesos naturales de Doñana. Para períodos previos se utilizaron los datos de estaciones próximas proporcionados por KNMI (Royal Netherlands Meteorological Institute) Climate Explorer y por Custodio et al., (2005) para la serie reconstruida Sevilla-Iglesia.

I.D. Estación	Nombre	Población	Fuente datos	Período	Latitud	Longitud	Altitud (m.s.n.m.)
DO	Palacio de Doñana	P.N. Doñana	Equipo de Seguimiento de Doñana	1978-2008	36° 59'N	-6° 26' E	6
GI	Gibraltar	Gibraltar	KNMI Climate Explorer	1852-2009	36° 8'N	-5° 20' E	315
TS	Tablada-Sevilla	Tablada (Sevilla)	KNMI Climate Explorer	1862-2005	37° 24'N	-6° 0.03' E	13
RO	Rota	Rota (Cádiz)	KNMI Climate Explorer	1959-2009	36° 39'N	-6° 21' E	27
CA	Bahía Cádiz	Cádiz	Meteored	1973-1986	36° 53'N	-6° 28' E	32

Tabla 3.2 Características de las estaciones meteorológicas incluidas en el estudio para la zona del Parque Nacional de Doñana.

Para la zona del Parque Natural de Sierra de Cazorla, Segura y las Villas, se usaron los datos meteorológicos de las estaciones cercanas a la zona de muestreo. La estación de Beas de Segura es la más representativa de esta área de muestreo, ya que es un pueblo situado en pleno parque natural de Cazorla, Segura y las Villas y rodeado de pinares. Sin embargo es la serie más corta, por lo que también hemos usado datos de estaciones no tan cercanas,

sustancialmente más largas. Esto nos servirá para observar la evolución de las condiciones ambientales del último siglo y correlacionarlas con los datos isotópicos.

I.D. Estación	Nombre	Población	Fuente datos	Período	Latitud	Longitud	Altitud (m.s.n.m.)
BS	Beas de Segura	Beas de segura (Jaén)	KNMI Climate Explorer	1978-2008	38° 15' N	-2° 52' E	600
JA	Jaén	Jaén	KNMI Climate Explorer	1866-1994	37° 46' N	-3° 48' E	569
AB	Albacete	Albacete	KNMI Climate Explorer	1866-2004	38° 57' N	-1° 51' E	704
CR	Ciudad Real	Ciudad Real	KNMI Climate Explorer	1904-2004	38° 57' N	-3° 55' E	629
MA	Madrid Retiro	Madrid	KNMI Climate Explorer	1840-2004	40° 24' N	-3° 42' E	657
GR	Granada aeropuerto	Granada	KNMI Climate Explorer	1974-2004	37° 6' N	-3° 42' E	559

Tabla 3.3 Características de las estaciones meteorológicas incluidas en el estudio para la zona del Parque Natural de Sierra de Cazorla, Segura y las Villas.

III.7 Discriminación isotópica del carbono y WUE (Eficiencia en el uso del agua, *water use efficiency*)

La composición isotópica del CO₂ atmosférico, se está haciendo cada vez más negativa como consecuencia de la emisión a la atmósfera de CO₂ procedente de la quema de combustibles fósiles (el cual, está isotópicamente empobrecido en ¹³C) y de los cambios de usos del suelo del último siglo. Como la fuente de carbono para los árboles es el CO₂ atmosférico, este empobrecimiento isotópico se está reflejando en las series de δ¹³C de sus anillos (Freyer y Belacy, 1983; Epstein y Krishnamurthy, 1990; Leavitt y Lara, 1994; Feng y Epstein, 1995a, b; February y Stock, 1999; Treydte et al., 2001).

Para eliminar esta tendencia atmosférica en la composición isotópica de los anillos de crecimiento, se ha expresado la composición isotópica en términos de discriminación isotópica contra ¹³C, usando la ecuación de Farquhar et al., (1982).

$$\Delta^{13}\text{C} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{wood}}) / (1 + (\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}/1000)) \quad (1)$$

Donde $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$, y $\delta^{13}\text{C}_{\text{wood}}$ son las composiciones isotópica del CO₂ atmosférico y de la madera de cada anillo respectivamente, expresado en ‰ en relación al estándar internacional V-PDB (Vienna Pee Dee belemnites). Para calcular $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ se usaron los datos publicados por McCarroll and Loader (2004) desde 1850 hasta el año 2003 y la ecuación de Leuenberger, (2007) para los años 2004-2007.

La discriminación isotópica del carbono está relacionada inversamente con la eficiencia en el uso del agua por parte de la planta (Water use efficiency). Este parámetro indica la tolerancia de la planta al estrés hídrico o por salinidad Farquhar et al. (1982) y se define tradicionalmente como:

$$\text{WUE}_i = A/E \quad (2)$$

Donde WUE_i es la eficiencia en el uso del agua intrínseca, A es la fotosíntesis neta (tasa de asimilación de CO₂) y E es la tasa de transpiración. A nivel de la hoja, la tasa de asimilación de CO₂, descrita por Farquhar et al., (1989) se define como:

$$A = g_{\text{CO}_2} (c_a - c_i) \quad (3)$$

Donde g_{CO_2} es la conductancia del CO_2 en la hoja, y c_a , c_i son las concentraciones del CO_2 atmosférico e intercelular, respectivamente.

La tasa de transpiración (E) se expresa según Ehleringer et al., (1993) como:

$$E=vg \quad (4)$$

Donde g es la conductancia del vapor de agua en la hojas.

$$v = \frac{e_i - e_a}{P} \quad (5)$$

Los parámetros e_i y e_a son las presiones del vapor de agua dentro de la hoja y en el aire exterior, respectivamente y P es la presión atmosférica total.

El parámetro g está relacionado con g_{CO_2} mediante esta ecuación:

$$g=1.6g_{CO_2} \quad (6)$$

Combinando las ecuaciones 3 y 6, se obtiene la fotosíntesis neta (A):

$$A=g(c_a-c_i)/1.6 \quad (7)$$

La razón A/E , se define entonces como:

$$\frac{A}{E} = \frac{c_a(1-c_i/c_a)}{1.6v} \quad (8)$$

Finalmente, la eficiencia en el uso del agua intrínseca WUE_i , despejando de las ecuaciones anteriores, se define como:

$$WUE = \frac{A}{g} = \frac{c_a - c_i}{1.6} = \frac{c_a(1-c_i/c_a)}{1.6} \quad (9)$$

III.8 Análisis estadísticos

Para investigar la correlación entre las variables climáticas de cada zona de estudio y la composición isotópica usamos el software PAST 1.39 (Hammer et al., 2001). Se hicieron correlaciones lineales simples entre los datos isotópicos y los parámetros climáticos (precipitación total anual y estacional, temperatura media anual y estacional, temperatura máxima y temperatura mínima).

También usamos el software Dendroclim2002 (Biondi y Waikul, 2004). Este software es una herramienta estadística que permite determinar los intervalos de confianza tanto de la función respuesta como del coeficiente de correlación entre los datos instrumentales meteorológicos y los isotópicos. Las variables usadas fueron la temperatura mensual, la precipitación mensual y los datos isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{13}\text{C}$). Además en las funciones de correlación utilizamos 14 predictores mensuales: desde Septiembre del año previo a la formación del anillo hasta Octubre del año de formación. Todos los datos resultantes de este test tuvieron un intervalo de confianza del 95%.

IV. RESULTADOS

IV. RESULTADOS

En este capítulo se van a presentar los resultados isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de los anillos anuales de crecimiento de las especies arbóreas estudiadas en cada una de las zonas de estudio. El número de anillos muestreados fue > 2000 (ver Tab. 3.1). De todos ellos se han analizado la composición isotópica del carbono de la madera total y en algunos casos también de la celulosa, para ver la correlación entre ambos componentes, que se desarrollará en la próxima sección. Teniendo en cuenta que cada muestra se ha analizado como mínimo por duplicado (para posteriormente poder obtener el promedio y desviación estándar $<0.1\%$) el número de análisis hechos como mínimo sólo para la determinación de $\delta^{13}\text{C}$ ha sido de más de 4000. A esta cifra hay que sumar el número de anillos analizados para $\delta^2\text{H}$ (~ 1000 anillos) y $\delta^{18}\text{O}$ (~ 200 anillos). En el caso del análisis isotópico de hidrógeno y oxígeno, las muestras se midieron por triplicado para obtener una desviación estándar $<1\%$ para $\delta^2\text{H}$ y $<0.2\%$ para el $\delta^{18}\text{O}$, por lo que el número total de análisis isotópicos entre $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ fue aproximadamente más de 8000. Debido al gran volumen de datos, los valores isotópicos promedios anuales para cada árbol, se mostrarán en el anexo I.

Nosotros también hemos expresado la composición isotópica del carbono en términos de discriminación contra ^{13}C ($\Delta^{13}\text{C}$), para descontar el efecto de la tendencia negativa del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico observada en el último siglo, como consecuencia de los cambios de uso del suelo y de la quema de combustibles fósiles. Esto es lo que se conoce con el nombre de *efecto Suess* (Keeling, 1979; Friedli et al., 1986). Para ello usamos la ecuación 1 (Farquhar et al., 1982).

También hemos calculado la eficiencia en el uso del agua (WUE, *Water Use Efficiency*), a partir de la ecuación 9. Este parámetro mantiene una relación inversa con la discriminación isotópica del carbono ($\Delta^{13}\text{C}$) y es un indicador de la tolerancia de la planta al estrés hídrico o por salinidad.

Por otra parte hemos explorado la relación entre los valores isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de cada árbol y las variables meteorológicas (temperatura media anual, estacional, máxima, mínima y precipitación total anual y estacional).

IV.1. $\delta^{13}\text{C}$ en madera total y celulosa.

La madera está compuesta principalmente por tres componentes (celulosas, hemicelulosas y ligninas), cada uno de los cuales tiene su propia firma isotópica como consecuencia de las distintas vías de formación (Wilson y Grinsted, 1977). Por este motivo cabe pensar que el análisis isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ en madera total, podría estar influenciado por este “ruido” que alteraría la señal climática de la madera. Por esta razón, muchos de los estudios de isótopos estables en anillos de árboles, se centran en la separación y posterior análisis de la celulosa (p.ej. Saurer et al., 1997; Anderson et al., 1998). Sin embargo, en estudios con un gran volumen de muestras y cuando las series temporales son demasiado largas, el consumo de tiempo que lleva la extracción de celulosa, es un inconveniente que debe ser tenido en cuenta. Por ello, en los últimos años han proliferado los estudios que exploran la correlación entre $\delta^{13}\text{C}$ de la madera y $\delta^{13}\text{C}$ de la celulosa (p.ej. Borella et al., 1998; Barbour et al., 2001; Loader et al., 2003). Estos estudios muestran una gran correlación entre los datos isotópicos de cada componente, siendo la madera entre un 0.8‰ y 1.5‰ más negativa que la celulosa (Borella et al., 1998, Loader et al., 2003).

En esta tesis doctoral se ha incluido también objetivos metodológicos encaminados a evaluar hasta que punto en ambientes climáticos más heterogéneos como el mediterráneo, la necesidad del aislamiento de celulosa para análisis de $\delta^{13}\text{C}$ puede evitarse. Para ello tomamos al azar muestras de madera de *Pinus pinea*, *Eucalyptus globulus* y *Pinus pinaster* del Parque Nacional de Doñana y de *Pinus nigra* del Parque Natural de Sierra de Cazorla, Segura y las Villas, respectivamente y analizamos tanto la madera como la celulosa extraída de cada muestra. Los resultados se muestran en la figura 4.1. En ambas zonas de estudio las series isotópicas de madera y celulosa muestran tendencias muy similares ($r^2=0,88$, en P.N. Doñana y $r^2=0,85$ en P.N. Cazorla). Estas correlaciones son similares a las obtenidas por Borella et al., (1998) y Loader et al., (2003) de aproximadamente 0,90. En nuestro caso, encontramos que los valores isotópicos de la madera son un 0,93‰ más negativos para las muestras del P.N. Doñana y 0.86‰ más negativos para las de P.N. Cazorla, Segura y las Villas, lo que está dentro del rango observado en estudios previos de 0,8-1,5‰ (Borella et al., 1998, Loader et al., 2003). Y, en cualquier caso se obtiene una corrección media de 0,9 ‰ para ambos ambientes, con una dispersión entre ambas medias de 0,04 que llega a ser inferior al error analítico (0,1 ‰).

En base a estos resultados, en primera instancia, hemos realizado los análisis de $\delta^{13}\text{C}$ sobre madera total. Posteriormente extraímos celulosa sólo de las muestras seleccionadas para análisis de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$.

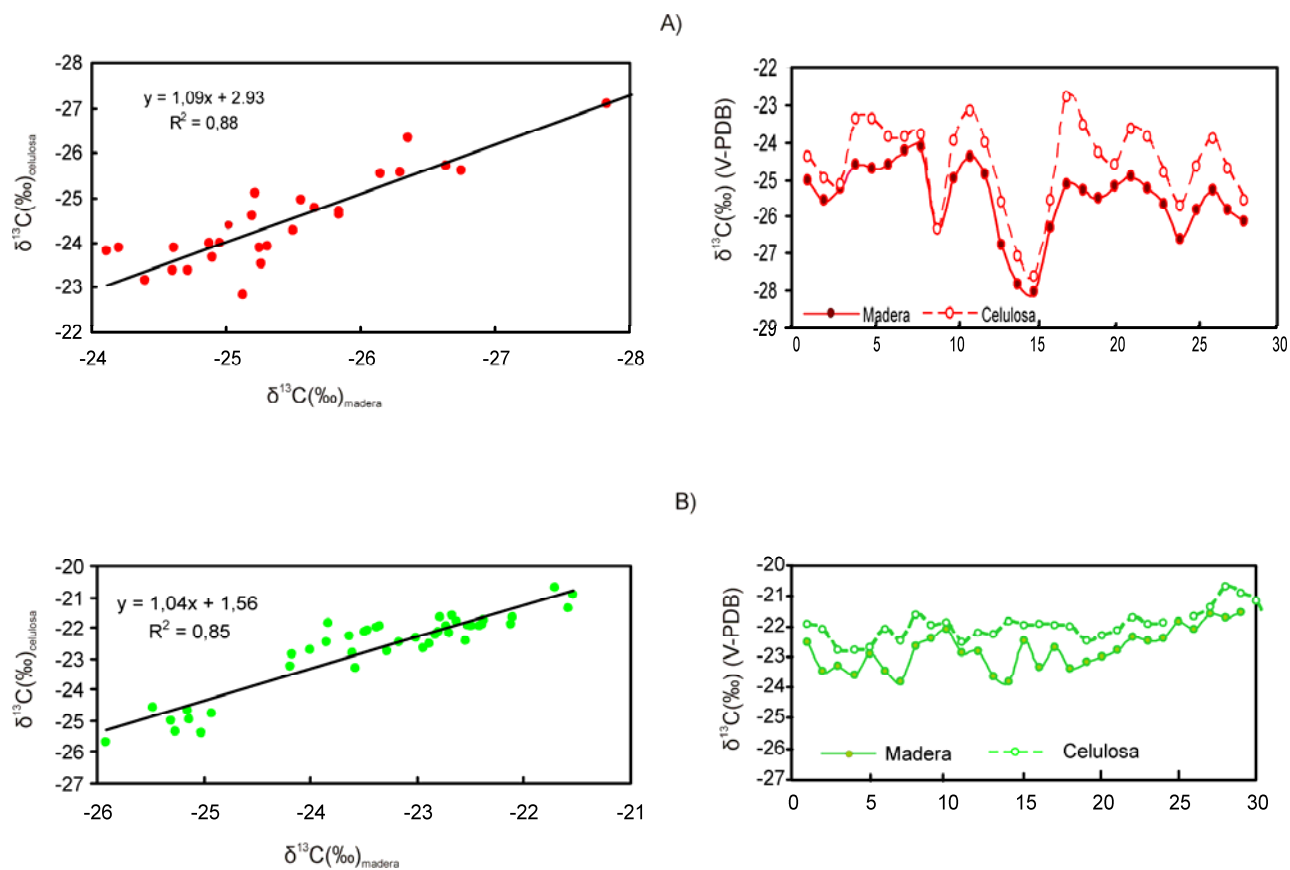


Figura 4.1 Relación entre a) la composición isotópica del carbono de madera y celulosa de especies arbóreas del P.N. de Doñana y b) del P.N. de Cazorla, Segura y las Villas.

IV.2 Composición isotópica del $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ de anillos de crecimiento de especies arbóreas del Parque Nacional de Doñana.

En esta sección se van a presentar los resultados de la composición isotópica de las especies arbóreas estudiadas en el Parque nacional de Doñana (*Pinus pinea*, *Pinus pinaster* y *Eucalyptus globulus*). El rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ de madera de cada individuo se refleja en la tabla 4.1.

I.d. árbol	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{máx}}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{mín}}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{medio}}$	$\Delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{máx}}$	$\Delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{mín}}$	$\Delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{medio}}$
DO-3	-24,6	-27,7	-26,3±0,8	21,1	17,9	19,6±0,9
DO-4	-23,6	-28,1	-25,8±0,9	21,3	17,1	19,3±1,0
DO-19	-25,1	-27,4	-26,5±0,7	20,4	18,1	19,4±0,6
DO-33	-23,8	-27,9	-25,8±0,8	20,5	16,3	18,4±0,9
DO-25	-23,9	-26,2	-25,0±0,6	19,3	16,4	17,7±0,6
DO-23	-23,2	-26,0	-25,0±0,6	19,4	16,8	18,4±0,6
DO-22	-23,2	-26,8	-25,3±0,7	20,1	15,9	18,6±0,8
DO-18	-24,4	-26,9	-25,5±0,7	19,7	16,8	17,9±0,9
DO-36	-23,6	-26,8	-25,1±0,7	20,6	16,4	18,3±0,9
DO-28	-25,5	-28,6	-26,5±0,7	22,4	17,9	19,6±1,0
DO-31	-24,6	-27,9	-26,2±0,6	21,6	17,1	19,3±0,9
DO-24	-23,8	-30,0	-26,9±1,2	23,0	16,9	20,1±1,4
DO-38	-22,2	-25,7	-24,0±1,03	18,7	15,2	17,0±0,8
Promedio todos los árboles	-24,0	-27,4	-25,7	20,6	16,8	18,7
Desviación estándar todos los árboles	0,9	1,2	0,8	1,2	0,8	0,9

Tabla 4.1. Variabilidad isotópica entre árboles. Valores máximos, mínimos y medios de $\delta^{13}\text{C}$ de madera de cada individuo y valores promedio de todos ellos.

La composición isotópica media de carbono de la madera de los árboles analizados en el Parque Nacional de Doñana, es de $-25,7\text{‰} \pm 0,8$ y el correspondiente a la discriminación isotópica ($\Delta^{13}\text{C}$) es de $18,7\text{‰} \pm 0,9$. Las diferencias en $\delta^{13}\text{C}$ entre individuos oscilan entre 0,9-1,2‰. Estas diferencias son algo menores que las publicadas en estudios previos de

árboles individuales (Francey y Farquhar, 1982; Leavitt y Long, 1984; Berninger et al., 2000), lo que indica homogeneidad en las condiciones ambientales de los individuos seleccionados.

Diferencias microambientales, como el contexto edáfico (mayor contenido de humedad del subsuelo, drenaje, desarrollo de la raíz) ó competencia entre individuos son responsables de las variabilidad isotópica inter e intraespecífica (Schweingruber et al., 1990; Saurer et al., 1995).

Es también interesante reseñar que el valor $\delta^{13}\text{C}$ medio más bajo (-26,9‰) correspondiente al individuo DO-24 (*Eucalyptus globulus*) y el valor medio más elevado (-24,0‰) correspondiente al individuo DO-38 (*Pinus pinea*). Estos resultados son esperables, ya que *Pinus pinea* es una especie propia de esta región, resistente a la sequía, de ahí esos valores más elevados de $\delta^{13}\text{C}$. Por otra parte, la diferencia en la morfología de la hoja de *Eucalyptus globulus* (mayor densidad estomática) con respecto a las coníferas (Pereira y Kozlowski, 1976) puede también haber influido en los valores de $\delta^{13}\text{C}$, al tener una mayor conductancia de CO_2 , que provocaría que la limitación de CO_2 sea menor lo que se traduce en una mayor discriminación del ^{13}C .

IV.2.1 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ de anillos de crecimiento de especies arbóreas del Parque Nacional de Doñana.

Como hemos mencionado en secciones previas, la composición isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en anillos de árboles está relacionada con la eficiencia en el uso del agua (WUE, *Water Use Efficiency*) (Farquhar et al., 1982) por parte de la planta y constituye una poderosa herramienta para estudiar el clima del pasado. Además, la principal fuente de carbono para las plantas es el CO_2 atmosférico, por lo que el estudio de isótopos de carbono en anillos de crecimiento, también nos informa de la evolución del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico.

En este apartado hemos estudiado la variabilidad en la señal isotópica del carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en anillos de crecimiento de árboles procedentes del Parque Nacional de Doñana. Para una mejor exposición de los resultados y para evitar la posible influencia de la composición isotópica de los individuos más jóvenes sobre los más viejos, hemos considerado tres períodos de tiempo: los últimos 200-300 años, el último siglo y los últimos 30 años. Por consiguiente, hemos agrupado los árboles en tres grupos de edad 70-120 años para estudiar el último siglo; 45-75 años para los últimos 30 años y 200-300 años para el estudio de los últimos 300 años, para de este modo tener una representación adecuada de los tres períodos de tiempo.

IV. 2.1.1 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles durante el último siglo.

Las series isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ de los individuos DO-33, DO-36, DO-3 y DO-4 se representan en la figura 4.2. Los valores de la composición isotópica media de los cuatro individuos oscilan entre $-26,9\text{‰}$ y $-24,4\text{‰}$, promediando en $-25,7\text{‰} \pm 0,6$ para el período considerado 1926-2007. Los valores $\delta^{13}\text{C}$ más bajos los encontramos durante el período 1926-1946 (promediando en $-26,1\text{‰} \pm 0,3$). Desde 1946 a 1950, se observa un cambio hacia valores menos negativos de $\delta^{13}\text{C}$, que coincide con un período de temperaturas medias anuales más elevadas. Desde 1950 a 2007, se registra una tendencia negativa en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los anillos de crecimiento (Fig. 4.2). Este cambio es del orden del $0,02\text{‰}$ por año (según la pendiente de la línea de regresión). Estos datos, fueron también comparados con la tendencia negativa observada en $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico del último siglo, como consecuencia de la quema de combustibles fósiles y de los cambios de uso del suelo. Esta última tendencia es similar a la registrada por diferentes autores en diferentes partes del mundo (Freyer y Belacy, 1983; Epstein y Krishnamurthy, 1990; Leavitt y Lara, 1994; Feng y Epstein, 1995a, b; February y Stock, 1999; Treydte et al., 2001; Liu et al., 2004; Gebrekirstos et al., 2009). Por consiguiente, para tener una visión más clara de la evolución del $\delta^{13}\text{C}$ de la masa arbórea de Doñana, hemos expresado también los resultados en términos de discriminación isotópica del carbono ($\Delta^{13}\text{C}$), usando la ecuación 1 (Farquhar et al., 1982), de esta manera, descontamos el efecto debido a la evolución en los valores del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico (Fig. 4.3).

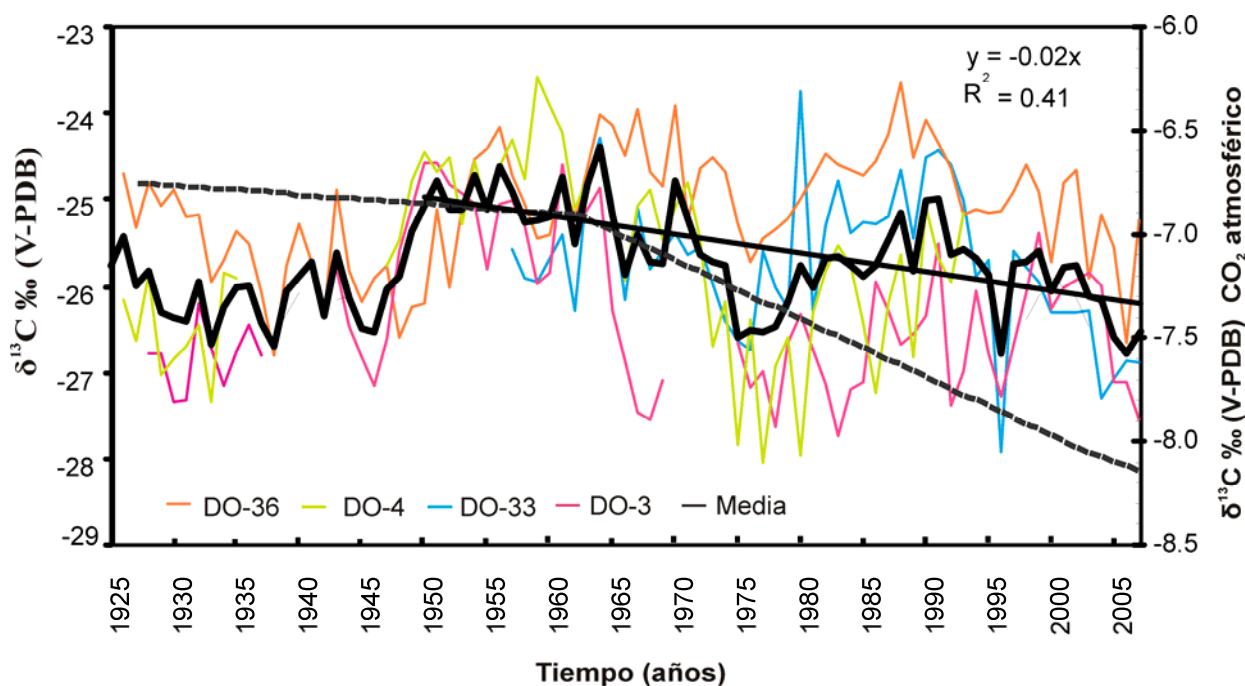


Figura 4.2. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de anillos de árboles individuales del P.N. Doñana (líneas de colores) (Granados y Delgado 2010a). $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico (línea punteada) (datos de McCarroll y Loader 2004 y Leuerenberg, 2007). Línea de regresión de la media de todos los individuos (línea recta continua), para el período 1950-2007. Notese que la escala usada para dibujar la tendencia del valor isotópico del CO_2 atmosférico (eje derecho) es diferente a la usada para los anillos.

Los valores $\Delta^{13}\text{C}$ de la media de los cuatro individuos oscilan entre 17,7‰ a 20,4‰, promediando en $19,0\text{‰} \pm 0,7$ (Fig. 4.3). Los valores más elevados los encontramos en el período 1926-1946 ($\sim 19,8\text{‰} \pm 0,4$), lo que coincide con unas condiciones ambientales más favorables. De hecho, durante ese período se dan las temperaturas medias anuales más bajas de todo el registro disponible de las estaciones meteorológicas cercanas ($17,3\text{°C} \pm 0,5$, $n=21$) (Fig. 4.3). Desde 1946 hasta 1950, se observa un cambio hacia valores más bajos de $\Delta^{13}\text{C}$ (20,2‰ en 1946 y 18,7‰ en 1950), lo que coincide con cambio hacia unas temperaturas medias anuales más elevadas (16,8°C en 1946 and 17,8°C en 1950).

Para explorar la influencia de las variables climáticas en $\delta^{13}\text{C}$ de los anillos de árboles, analizamos las relaciones entre los parámetros meteorológicos mensuales (temperatura y precipitación) y $\Delta^{13}\text{C}$, mediante el software Dendroclim2002 (Biondi and Waikul, 2004). Para el período 1926-2007 (Fig. 4.4), se obtuvo una correlación significativa positiva con la precipitación de Marzo ($r=0,25$, $p<0,05$) y una correlación negativa significativa con la temperatura de verano (Mayo, Junio, Julio y Agosto) ($r=-0,36$; $p<0,05$; $r=-0,35$; $p<0,05$; $r=-0,55$; $p<0,05$; $r=-0,35$; $p<0,05$, respectivamente).

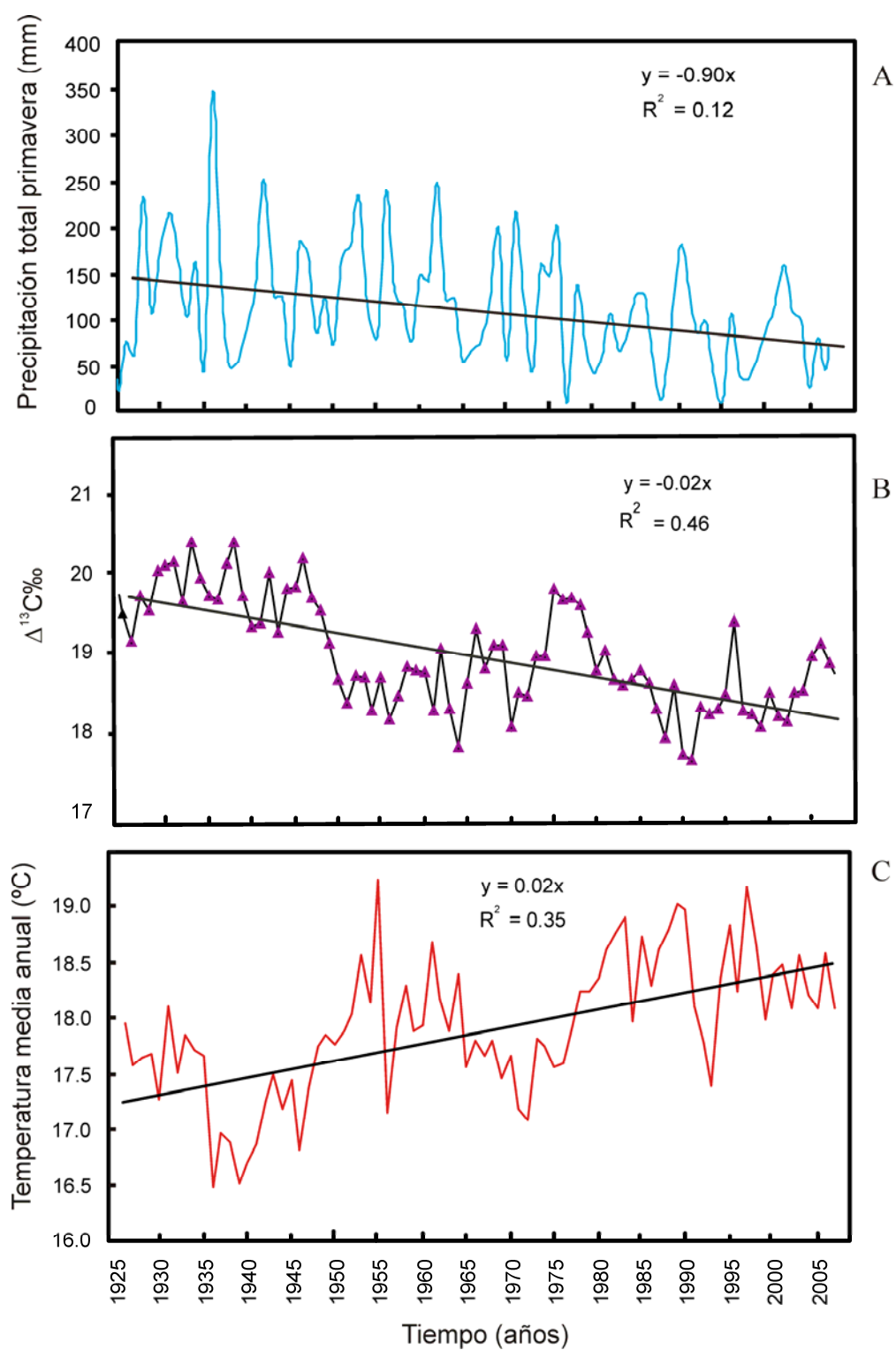


Figura 4.3. a) Precipitación total de primavera de la zona de estudio. b) Discriminación isotópica del carbono de la media de todos los individuos. c) Temperatura media anual de la zona de estudio (Granados y Delgado, 2010a)

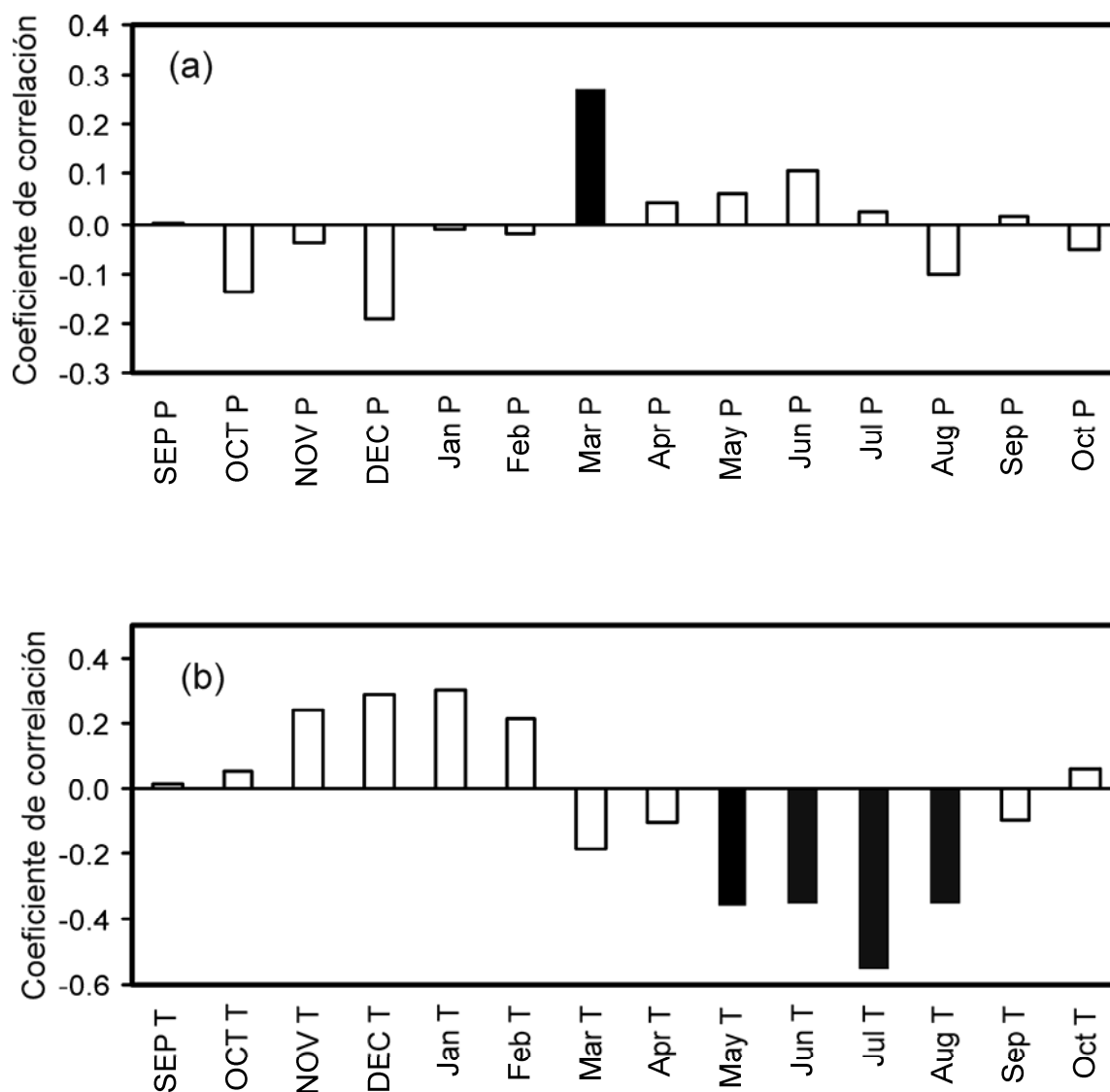


Figura 4.4. Coeficientes de correlación entre la discriminación isotópica media de todos los individuos ($\Delta^{13}\text{C}$) y a) la precipitación mensual, b) la temperatura media mensual, para el período 1926-2007. Las barras negras representan los meses con un nivel de significancia: $p < 0,05$. (Granados y Delgado, 2010a)

IV. 2.1.2 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles durante los últimos 30 años.

Para estudiar de forma más detallada la evolución de la composición isotópica de carbono de la masa arbórea del Parque Nacional de Doñana en las últimas décadas, hemos seleccionado el período 1975-2007 y árboles más jóvenes que en el caso anterior (DO-22, DO-19, DO-24, DO-28 y DO-31). Las series de valores de $\delta^{13}\text{C}$ de todos los individuos se muestran en la figura 4.5. El rango de la composición isotópica media de los cinco individuos esta comprendida entre -27,4‰ hasta -25,3‰, promediando en $-26,2\text{‰} \pm 0,5$. Estos valores, son más negativos que en el caso anterior, debido a que se trata de individuos más jóvenes,

con lo que podrían estar influenciados todavía por el efecto juvenil (aún habiendo eliminado las primeras décadas en estos resultados), ó también puede ser debido a la influencia del “efecto Suess”. Este efecto es más patente en las últimas décadas por el incremento exponencial en las emisiones relacionadas con la quema de combustibles fósiles. Por tanto, este importante incremento en la concentración de CO₂, ya descontado el cambio isotópico, estaría incidiendo en que incluso en condiciones hídricas desfavorables, la señal isotópica del carbono sea más negativa de lo que le correspondería. Esto podría explicar estos valores de δ¹³C más empobrecidos isotópicamente con respecto a los individuos más viejos. Por tanto, en las décadas más recientes estaríamos ante valores de WUE “falseados” por el incremento en CO₂

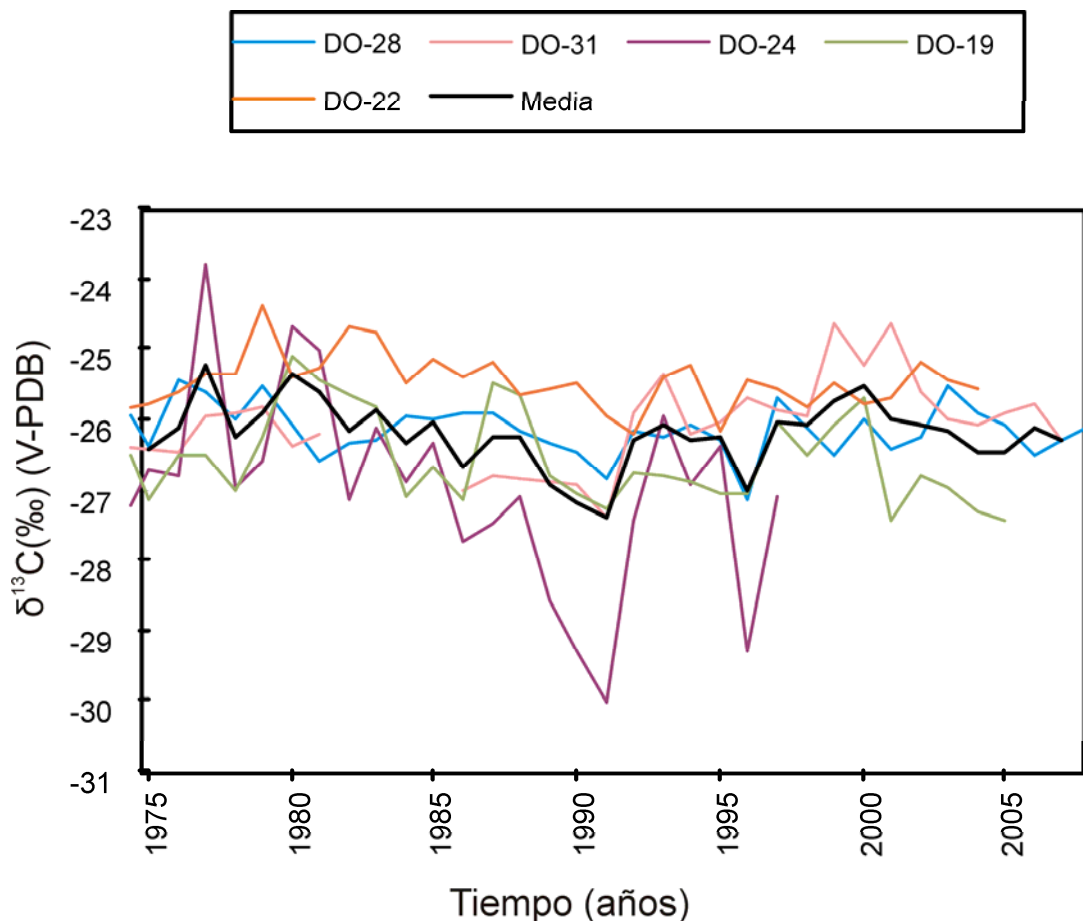


Figura 4.5 δ¹³C de árboles individuales para el período 1975-2007. La línea negra representa los valores medios de los cinco individuos

El valor δ¹³C mínimo corresponde al año 1991, siendo significativamente más negativo para el individuo DO-24 (δ¹³C: -30,1‰). En este año se obtuvo una de las temperaturas

máximas más bajas de los últimos 30 años, según los datos meteorológicos de la Estación Palacio de Doñana.

En los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de todos los individuos, se observa una ligera tendencia hacia valores isotópicos más negativos, probablemente influenciados por la tendencia negativa del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico (efecto Suess, Keeling, 1979; Friedli et al., 1986). De la misma manera que en el caso anterior hemos calculado la discriminación isotópica del carbono ($\Delta^{13}\text{C}$). Para ello se ha usado la ecuación 1 Farquhar et al., (1982), minimizando así los efectos de la tendencia negativa del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico; lo que, como se ha indicado anteriormente, nos permite encontrar una relación más precisa entre los datos isotópicos y los parámetros climáticos. Los valores medios de discriminación isotópica para los cinco individuos oscilan entre 18,0‰ hasta 20,2‰ (media de 19,0‰ \pm 0,5), para el período 1975-2007 (Fig. 4.6).

Usando el software PAST 1.39 (Hammer et al., 2001) hemos obtenido correlaciones significativas entre $\delta^{13}\text{C}$ de la media de los cinco individuos con la temperatura máxima anual ($r=0,38$, $p<0,05$) y con la precipitación total de primavera ($r=-0,34$, $p<0,1$). También obtuvimos correlaciones significativas entre $\Delta^{13}\text{C}$ de la media de los cinco individuos con la temperatura máxima anual ($r=-0,52$, $p<0,01$) y la precipitación de primavera ($r=0,38$, $p<0,05$). Todas estas correlaciones se hicieron para el período 1979-2007 debido a que los datos de temperatura máxima disponibles en la Estación Palacio de Doñana, abarcan solamente estos años. Obsérvese, como las correlaciones obtenidas para la discriminación isotópica del carbono ($\Delta^{13}\text{C}$), al quitar el efecto del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico de los anillos, son mayores que las obtenidas para los datos de $\delta^{13}\text{C}$ no corregidos

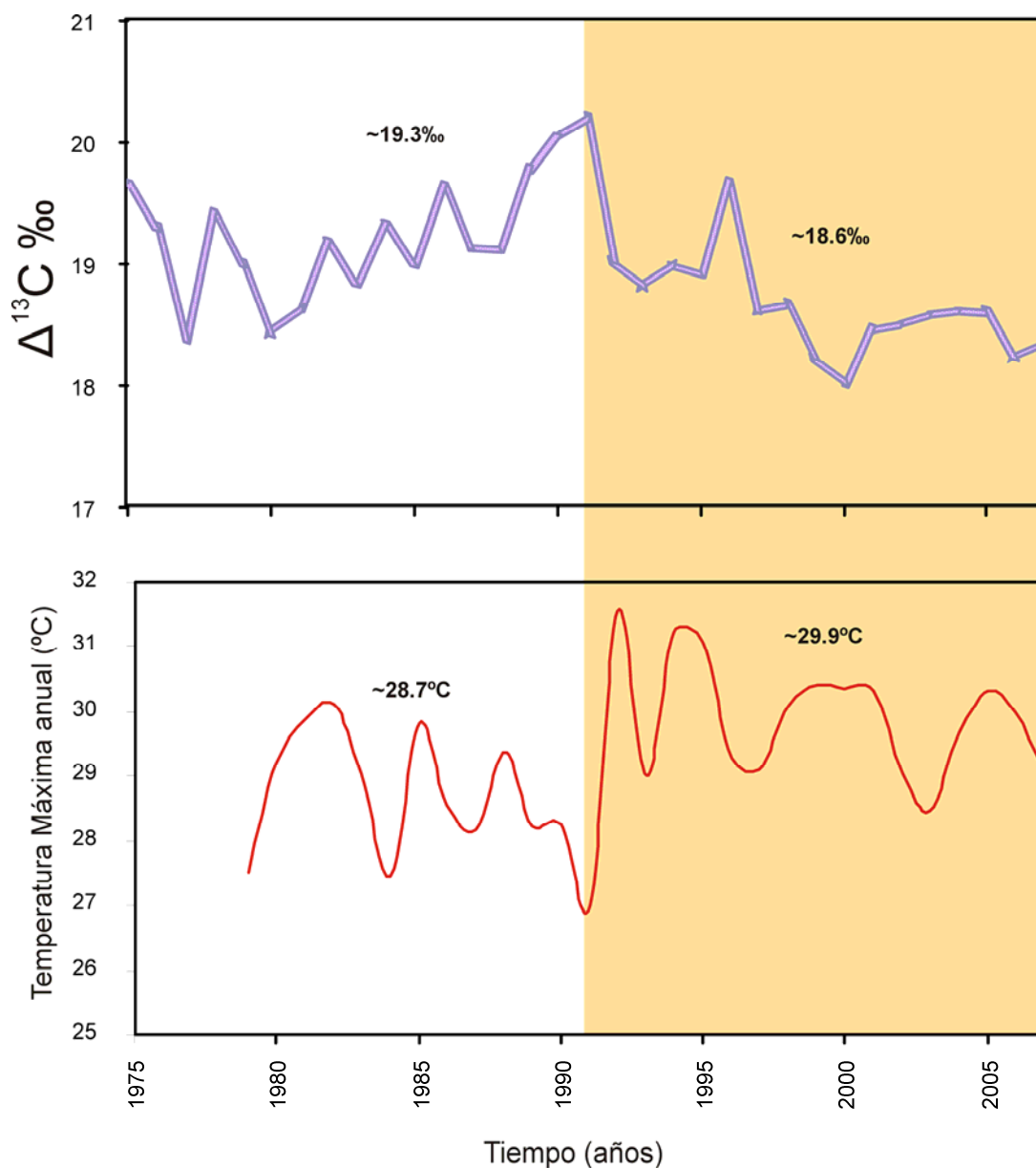


Figura 4.6. Arriba, la discriminación isotópica media de todos los individuos (línea morada). En la figura inferior, los valores de temperatura máxima anual de la zona de estudio, para el período 1979-2007.

También aquí el factor limitante para el crecimiento del árbol es la temperatura y la precipitación de primavera. Estos resultados indican que en años en los que se alcanzan temperaturas máximas muy elevadas y/o la precipitación de primavera es escasa, los estomas de la planta se cierran para evitar pérdida de agua por transpiración, por consiguiente la concentración de CO_2 intercelular disminuye y la discriminación hacia el isótopo pesado ^{13}C , también lo hace (Francey y Farquhar, 1982, Ehleringer et al., 1993, Saurer et al., 1995). Esto se puede observar por ejemplo, durante el período 1992-2007 donde la media de la temperaturas máximas fue de $29,9^\circ\text{C} \pm 0,8$, $n=16$ y el valor medio de $\Delta^{13}\text{C}$ en el mismo

período es de $18,6\text{‰} \pm 0,4$, $n=16$. Es interesante señalar que en este período las medias de temperaturas máximas en los meses de verano rondaron los 40°C . Sin embargo en el período 1979-1991, la media de la temperatura máxima anual es $1,2^{\circ}\text{C}$ inferior que en el período posterior y el valor medio $\Delta^{13}\text{C}$ para el mismo es de $19,3\text{‰} \pm 0,5$, $n=13$. Por otro lado si consideramos la precipitación de primavera (Fig.4.7), observamos que los años de primaveras lluviosas como son 1978, 1985, 1990 y 1996 se corresponden con los valores $\delta^{13}\text{C}$ más negativos y con los valores más altos de $\Delta^{13}\text{C}$. También ocurre lo contrario, es decir, los años con primaveras secas como son 1977, 1980, 1995 y 2005, se corresponden con los valores $\delta^{13}\text{C}$ menos negativos y con los valores más bajos de $\Delta^{13}\text{C}$.

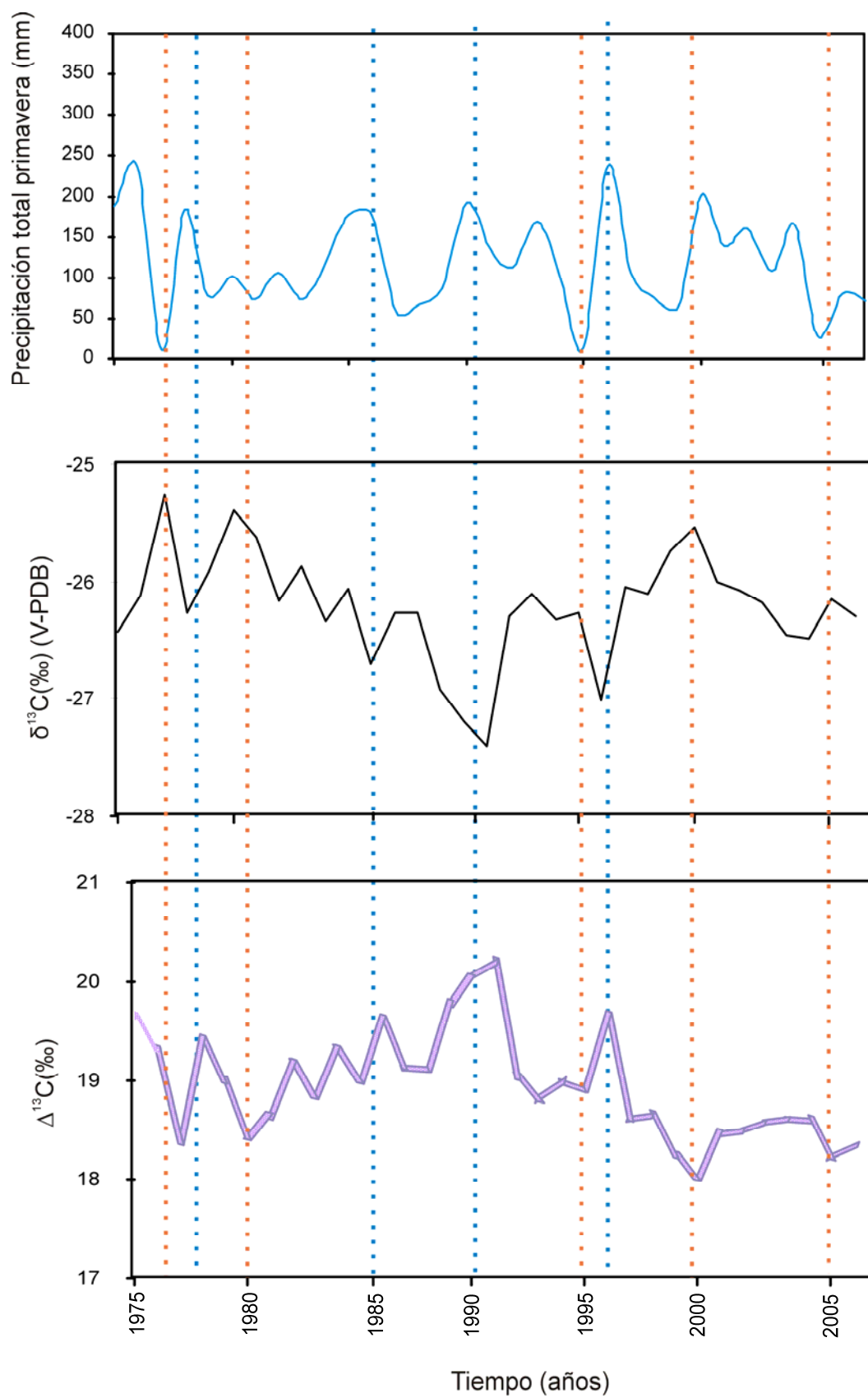


Figura 4.7. Relación entre la precipitación total de primavera (línea continua azul), con los valores medios de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$, de los árboles analizados en el período 1975-2007. Las líneas discontinuas naranja y azul, indican los años más secos y húmedos de las últimas décadas, respectivamente.

IV. 2.1.3 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ en anillos de árboles durante los últimos 300 años.

Para el estudio del período (1754-2000) analizamos al individuo más longevo de esta zona de estudio (DO-38). Este árbol procede de Chucena, a pocos kilómetros de P.N de Doñana. Este período tiene el valor añadido de que comprende el final de la Pequeña Edad de Hielo. Las consecuencias de este período en el sur de la Península Ibérica, todavía no se conocen bien, por lo que en la interpretación de los resultados nos ayudaremos además de los registros instrumentales (Estación meteorológica Palacio de Doñana para el período 2000-1979 y Estación de Gibraltar para el período 1978-1864), de estudios climáticos basados en fuentes documentales (Rodrigo et al., 1994, 1999; Barriendos y Martín-Vide, 1998; y Rodrigo 2007) y en cambios paisajísticos (Sousa y García-Murillo, 2003).

La serie completa de valores de $\delta^{13}\text{C}$ se muestra en la figura 4.8. El rango de valores isotópicos de carbono está comprendido entre $-26,9\text{‰}$ y $-22,2\text{‰}$, promediando en $-24,9\text{‰} \pm 1,0$. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos se obtienen en el período 1754-1850 ($\delta^{13}\text{C} = -25,8\text{‰} \pm 0,5$, $n=95$). En los datos isotópicos de este período, se reflejan algunas de las anomalías de precipitación reconstruidas en el sur de España (Rodrigo et al., 1999; Sousa y García-Murillo, 2003; Benito et al., 2010), es decir, períodos de intensas precipitaciones que provocaron inundaciones y catástrofes en esta zona, como por ejemplo la anomalía de los años 1820-1840, que se corresponde con valores de $\delta^{13}\text{C}$ de la madera más negativos ($\delta^{13}\text{C}: -25,7\text{‰} \pm 0,3$, $n=20$). El pulso seco de finales del siglo XVIII, no aparece en esta serie, aunque se puede observar una tendencia hacia valores más positivos entre 1780-1800. Desde 1850 a 1950 se observa, en términos generales, una marcada tendencia hacia valores $\delta^{13}\text{C}$ menos negativos, que concuerda con la desecación y desaparición de la mayoría de las zonas pantanosas del Parque Nacional de Doñana (Sousa y García-Murillo, 2003) y con el fin de la Pequeña Edad de Hielo (p.ej. Rodrigo et al., 1994, 1999; Barriendos y Martín-Vide, 1998), en el sur de la Península Ibérica. Esto también concuerda con la disminución de la precipitación total anual registrada en la estación de Gibraltar a principios del siglo XX. A partir de 1950 se muestra una tendencia hacia valores $\delta^{13}\text{C}$ más negativos. Estos datos fueron también comparados con la evolución del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico y se observa una gran correlación entre la variación del $\delta^{13}\text{C}$ de los anillos de crecimiento y $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico en el período 1950-2000 ($r=0,64$, $p<0,001$). Esta tendencia ha quedado también registrada en muchas de las series de $\delta^{13}\text{C}$ de anillos de árboles (Freyer y Belacy, 1983; Epstein y Krishnamurthy, 1990; Leavitt y Lara, 1994; Feng y Epstein, 1995a, b; February y Stock, 1999; Treydte et al., 2001; Liu et al., 2004 Gebrekirstos et al., 2009).

También hemos expresado la composición isotópica de carbono en términos de discriminación isotópica ($\Delta^{13}\text{C}$), para minimizar la tendencia negativa del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico. Para ello usamos la ecuación 1 (Farquhar et al, 1982) en el período 1850-2000 (datos de $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico hasta 1850, McCarroll y Loader, 2004). Los valores de $\Delta^{13}\text{C}$, oscilan desde 15,3‰ hasta 19,3‰, promediando en 17,3‰ $\pm 0,8$. Se observa una tendencia hacia una disminución de la discriminación isotópica desde 1850 hasta 1950, que concuerda también con la disminución de la precipitación de Gibraltar observada a principios del siglo XX, con la desaparición de zonas húmedas y pantanosas en el P.N. de Doñana, durante dicho período y con el fin de la Pequeña Edad de Hielo (PEH). Posteriormente se observa un ligero aumento de los valores $\Delta^{13}\text{C}$ (hasta 1975), que concuerda con un aumento de la precipitación total anual de la zona de estudio, la cual, vuelve a disminuir a finales de los 70, disminuyendo también la discriminación isotópica de la planta, en el mismo período (Fig. 4.9).

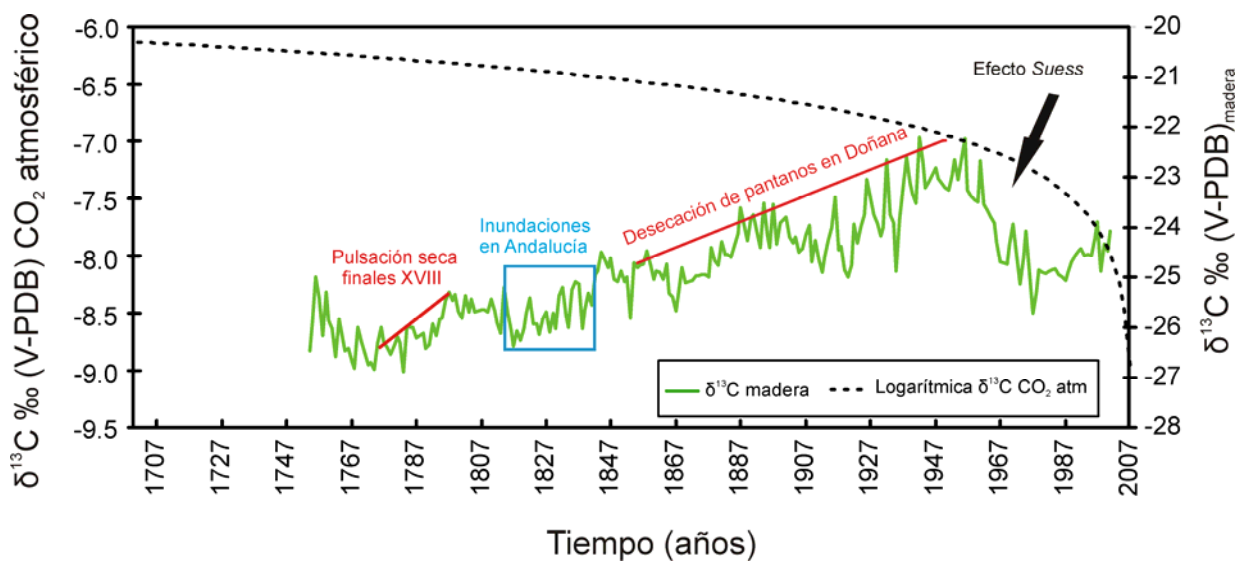


Figura 4.8. $\delta^{13}\text{C}$ del individuo DO-38 del P. N. de Doñana. Logaritmo del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico (línea punteada). Los principales períodos húmedos y episodios secos, se reflejan en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los anillos de crecimiento.

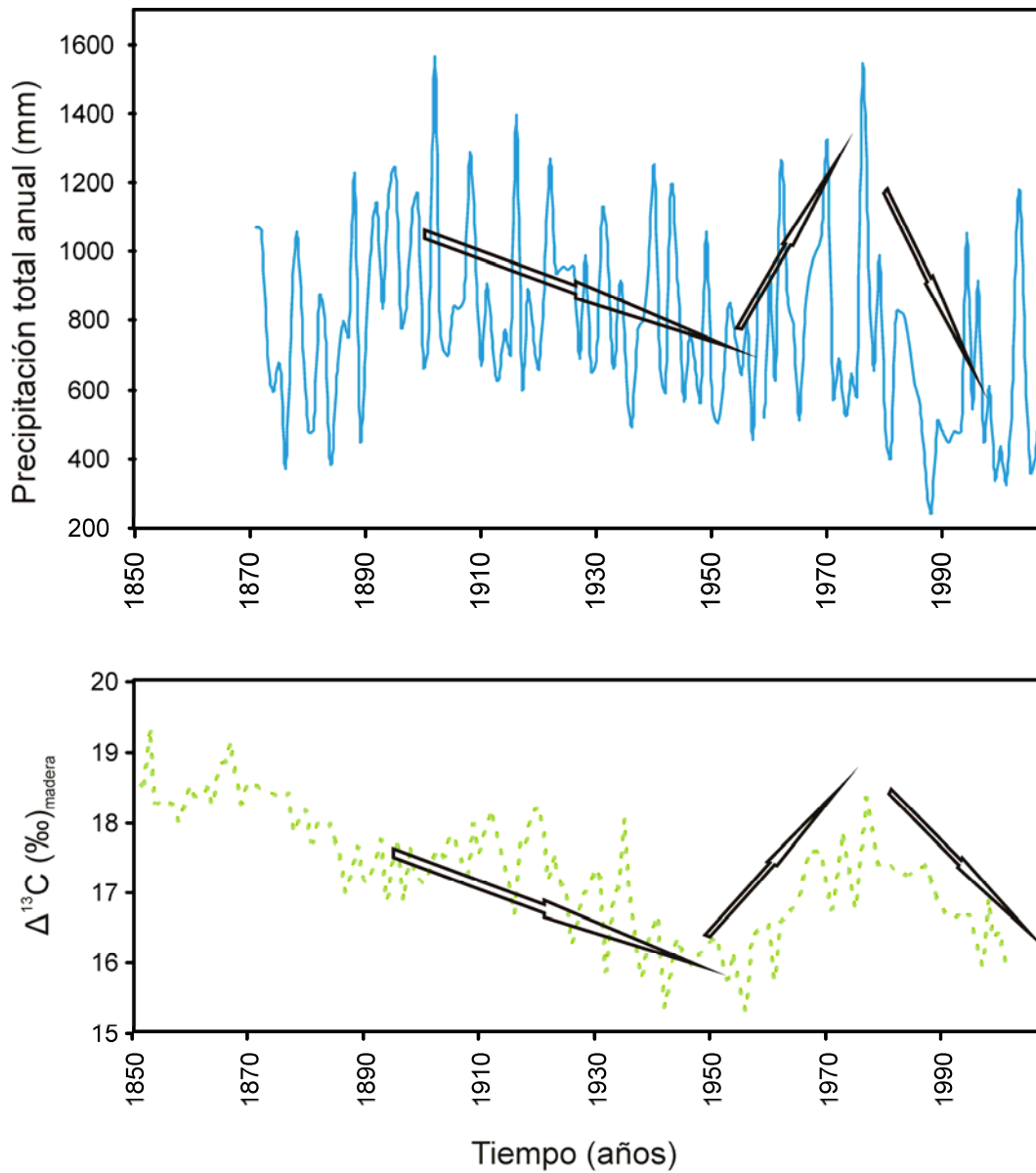


Figura 4.9. En la figura superior se representa la precipitación total anual para el período 1870-2007. En la figura inferior se representa la discriminación isotópica del carbono de DO-38. Obsérvese que las tendencias en la precipitación, se reflejan también en los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ de los anillos de crecimiento.

IV.2.2 Eficiencia en el uso del agua (WUE) de la masa arbórea del P.N. de Doñana en el último siglo.

Los resultados de WUE obtenidos a partir de la ecuación 9 se muestran en la figura 4.10. Las tendencias para esta variable son concordantes con las tendencias obtenidas para $\Delta^{13}\text{C}$. Todos los árboles estudiados muestran una tendencia al alza en los valores WUE a partir de 1950 (Fig. 4.10), lo que concuerda con el aumento en las concentraciones de CO_2 atmosférico y temperatura media de las últimas décadas, observado en la zona de estudio durante el último siglo (ver apartado IV 2.1.1).

Usando el software PAST 1.39 (Hammer et al., 2001) hemos obtenido correlaciones significativas entre WUE con la concentración de CO_2 atmosférico y con distintas variables climáticas: temperatura media anual, temperatura de verano, y precipitación total de primavera (Tab. 4.2).

	Concentración CO_2 atmosférico (ppmv)	Temperatura media anual ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de verano ($^{\circ}\text{C}$)	Precipitación total de primavera (mm)
WUE_{media}	$r=0,92, p<0,001$	$r=0,65, p<0,001$	$r=0,34, p<0,05$	$r=-0,34, p<0,05$

Tabla 4.2 Coeficientes de correlación (r) y nivel de significancia (p) entre WUE media de todos los individuos y diversos parámetros ambientales

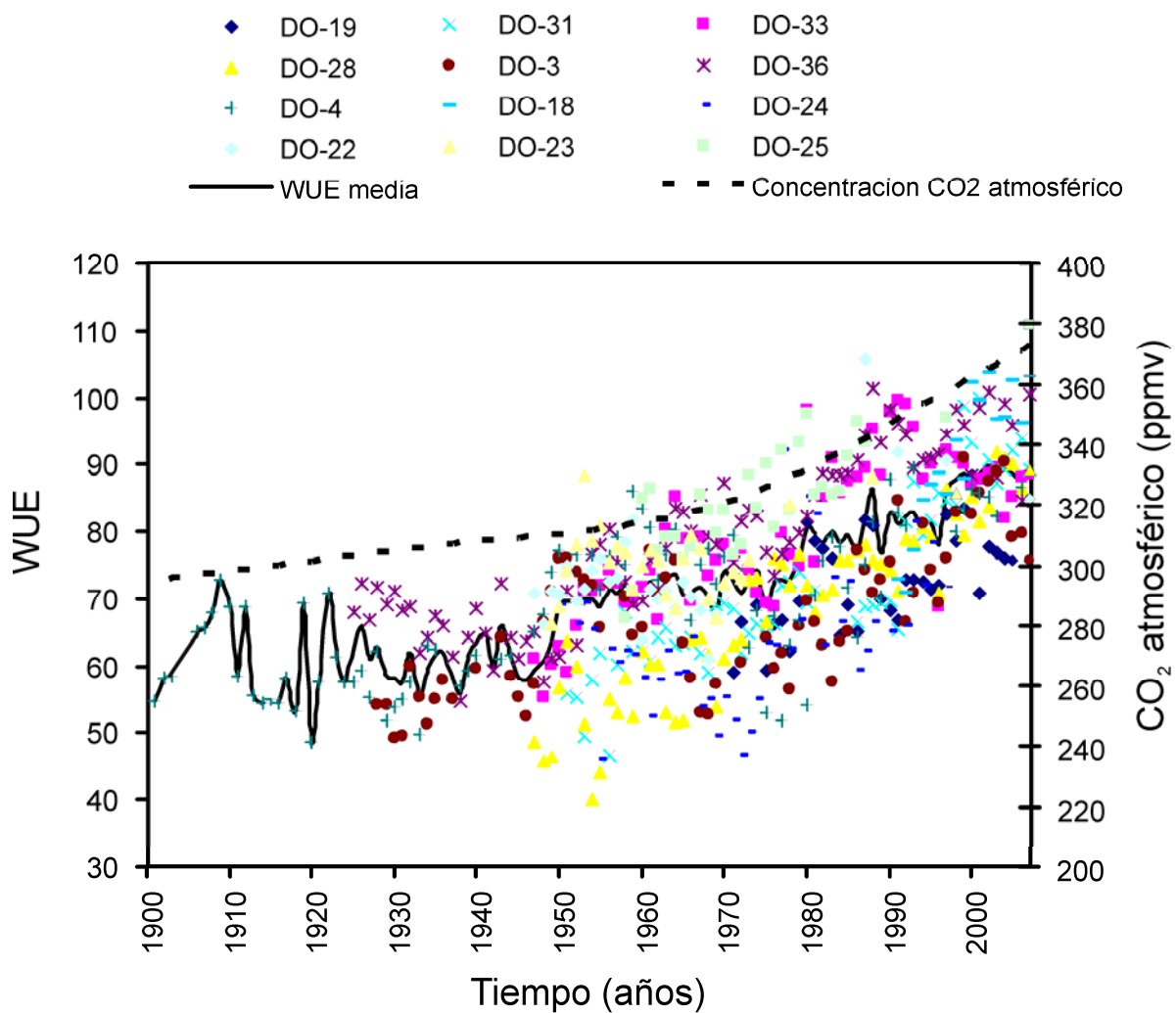


Figura 4.10. Eficiencia en el uso del agua (WUE) de todos los individuos del Parque nacional de Doñana, a lo largo del último siglo y evolución de la concentración del CO₂ atmosférico. Obsérvese que a partir de 1950, hay una tendencia de claro incremento de la eficiencia del uso del agua (WUE) que coincide con la tendencia a unas mayores concentraciones de CO₂ durante las últimas décadas.

IV.2.3 Variabilidad en la composición isotópica de hidrógeno en el P.N. de Doñana

La dificultad analítica en las medidas de δD de celulosa, comentadas en la sección de materiales y métodos, unido al consumo de tiempo que conllevan estos análisis hace que éste sea el isótopo menos estudiado en los estudios paleoclimáticos de anillos de árboles. De hecho, en la Península Ibérica no existen hasta la fecha estudios de este tipo por lo que, estos datos suponen una aportación nueva a este campo.

Los valores máximos, mínimos y promedios de δD de celulosa de cada individuo analizado se muestran en la tabla 4.3. Los valores promedio de δD de celulosa del P.N. Doñana para el período 1922-2007 son de $-37,0\% \pm 6,1\%$. Las diferencias entre individuos son $\sim 14,8\%$, se explica por la variabilidad en el tipo de agua usada por cada individuo (vadosa, freática). Por otra parte, se ha observado que las aguas superficiales en Doñana tienen fuerte fluctuaciones a lo largo del año, haciéndose incluso positivas en los años más secos, debido a los procesos de evaporación. Diferencias locales de esta magnitud eran esperables, teniendo en cuenta que el radio de separación entre estos individuos va desde 0,5 a 14 Km (Gray y Song, 1984).

I.d. árbol	$\delta D(\text{‰})_{\text{máx}}$	$\delta D(\text{‰})_{\text{mín}}$	$\delta D(\text{‰})_{\text{medio}}$
DO-33	-38,9	-68,4	-54,8 \pm 7,3
DO-36	-25,1	-52,1	-36,5 \pm 5,4
DO-19	-4,8	-50,3	-26,2 \pm 9,4
DO-22	-21,3	-61,1	-34,1 \pm 9,1
DO-18	3,3	-24,4	-9,1 \pm 7,3
DO-3	-12,9	-53,5	-33,9 \pm 10
Promedio todos los árboles	-37,1	-51,6	-37,1\pm6,5
Desviación estándar todos los árboles	15,1	15,0	14,8

Tabla 4.3. Valores δD máximos, mínimos y medios de celulosa de árboles individuales (*Pinus pinea*).

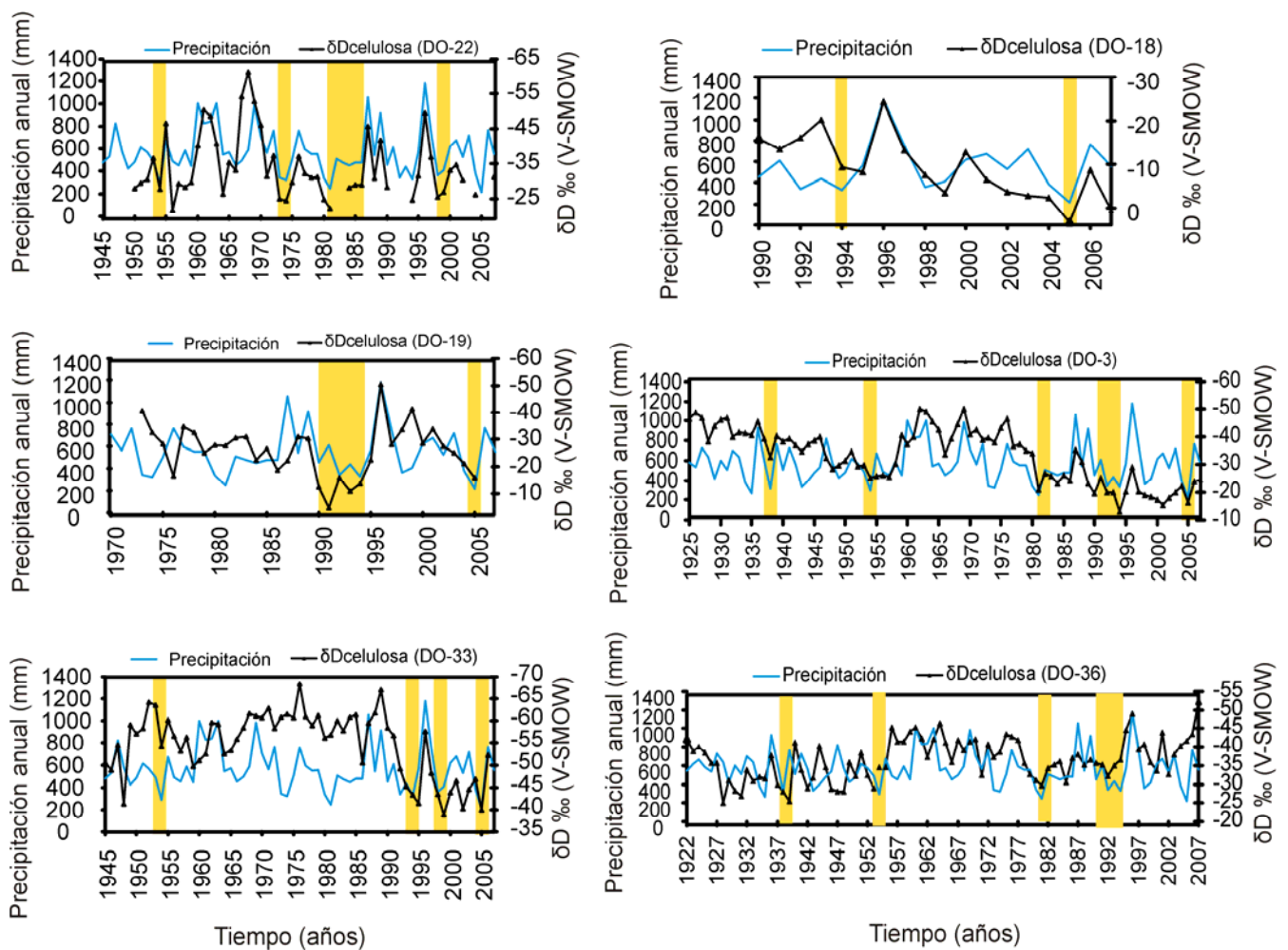


Figura 4.11. Composición isotópica de la celulosa (línea continua negra) frente a la precipitación total anual (línea azul), de los diferentes árboles individuales estudiados (Granados y Delgado, 2010b). Las líneas amarillas representan los años de sequías, que se corresponden con unos valores de δD de celulosa más positivos.

Se han obtenido correlaciones significativas entre el δD de celulosa y la precipitación total anual, precipitación estacional, con la temperatura media anual y con la temperatura máxima (ver tabla 4.4). Los años con mayor pluviometría, coinciden con los valores isotópicos más negativos, esto ocurre por ejemplo en el año 1996 (1181mm/año) y en el período lluvioso de los años 60 (918,5mm/año \pm 97,1, $n=4$, promedio para el período 1960-1963) (Fig. 4.11). Por otra parte, los años y períodos secos se corresponden con unos valores de δD de celulosa, isotópicamente más enriquecidos (menos negativos). Esto se debe fundamentalmente a que cuando la precipitación es menor, los procesos de evaporación, tanto en las aguas superficiales como en el propio suelo, dan lugar a que el agua residual se enriquezca paulatinamente en los isótopos pesados (^{18}O y D). A esto, hay que añadirle que los procesos de evapotranspiración en la propia planta dan lugar a que el agua del interior de la

hoja se enriquezca aún más en isótopo pesado (Lawrence y White, 1984; Krishnamurthy y Epstein, 1985). Esto puede observarse, por ejemplo en las principales sequías del último siglo: 1938, 1943, 1954, 1972-1974, 1981-1986, 1990-1994, 2005 (Fig. 4.11).

En la variabilidad isotópica del hidrógeno de la celulosa de *Pinus pinea* del P. N. de Doñana, influye también las temperaturas, como se deduce de la relación positiva entre la temperatura media y máxima con los valores de δD de celulosa (Fig.4.12). Relaciones similares se han observado en estudios previos en coníferas (Gray y Se, 1984; Ramesh et al., 1989; Lipp et al., 1991). No hay que olvidar que como se ha mencionado en los apartados introductorios, la composición isotópica del agua de precipitación está correlacionada con la temperatura. Cuando las temperaturas medias son más bajas el agua de lluvia es más negativa tanto en δD como en $\delta^{18}O$: Los años con temperaturas (máxima y/o media) más elevadas coinciden con los valores isotópicos más positivos y viceversa. Desde mediados de los años 70 se observa una tendencia hacia valores de δD de celulosa más positivos (Fig.4.12), lo que concuerda con un cambio hacia temperaturas más elevadas. Una tendencia similar se vio reflejada en la discriminación isotópica de carbono de los últimos 30 años (ver sección IV.2.1.2).

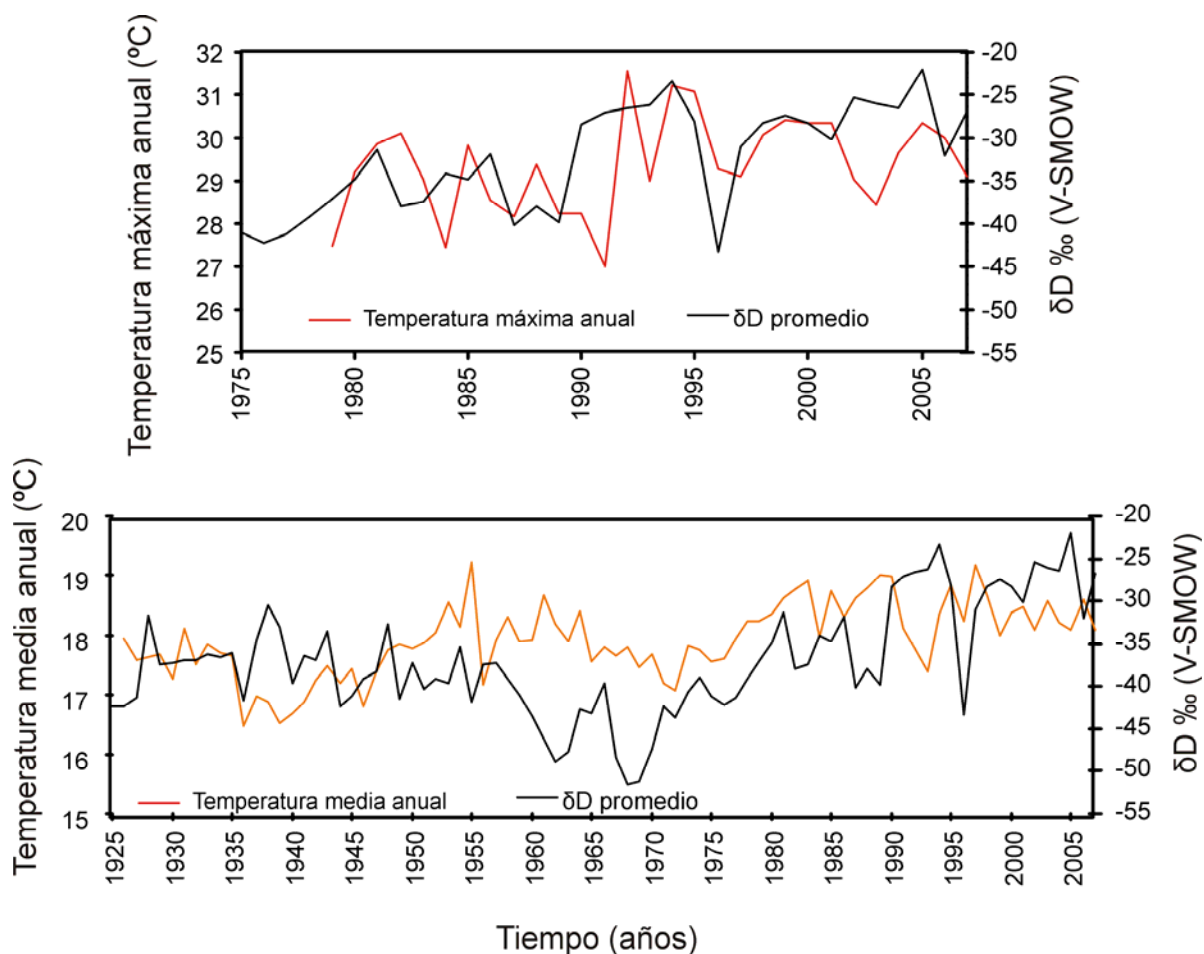


Figura 4.12. Relación entre δD de celulosa (media de todos los árboles) con la temperatura máxima (figura superior) y la temperatura media anual (figura inferior).

	δD (DO-33)	δD (DO-36)	δD (DO-19)	δD (DO-22)	δD (DO-18)	δD (DO-3)	δD promedio
Pp.anual	$r=-0,29, p<0,05$	N.S.	N.S.	$r=0,60, p<0,001$	$r=-0,45, p<0,05$	$r=-0,30, p<0,01$	$r=-0,45, p<0,001$
Pp.primavera	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	$r=-0,62, p<0,01$	$r=-0,33, p<0,01$	$r=-0,28, p<0,01$
Pp.verano	$r=-0,34, p<0,01$	N.S.	$r=-0,40, p<0,05$	$r=-0,22, p<0,1$	N.S.	$r=-0,30, p<0,01$	$r=-0,26, p<0,05$
Pp.otoño	N.S.	N.S.	N.S.	$r=-0,46, p<0,001$	N.S.	N.S.	N.S.
Pp.invierno	N.S.	$r=-0,27, p<0,05$	N.S.	$r=-0,51, p<0,001$	N.S.	N.S.	$r=-0,22, p<0,05$
Tªmedia anual	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	$r=0,52, p<0,001$	$r=0,22, p<0,05$
Tªprimavera	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Tªverano	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
TªOtoño	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Tªinvierno	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Tª máxima	N.S.	N.S.	N.S.	$r=0,33, p<0,1$	N.S.	$r=0,50, p<0,01$	$r=0,39, p<0,05$

Tabla 4.4. Coeficientes de correlación (r) y su significancia (p), entre los valores δD de celulosa de cada individuo con las variables climáticas de la zona de estudio. Pp (precipitación), Tª (temperatura), N.S. (no significativo).

IV.2.3.1 Relación entre δD de celulosa con el δD del agua de lluvia y la humedad relativa.

La composición isotópica de hidrógeno de la celulosa (δD) de los anillos de árboles, está relacionada con la precipitación local y/o humedad relativa ya que la principal fuente de hidrógeno para las plantas viene del agua de lluvia (Epstein y Yapp, 1976; Yapp y Epstein, 1982a; Edwards y Fritz, 1986; White et al., 1994). Pero la humedad relativa y el δD del agua de lluvia, no son los únicos factores que afectan al δD de celulosa, ya que también intervienen las reacciones físicas entre el agua de la planta y la atmósfera y reacciones bioquímicas. En esta sección exploramos la relación entre el δD de la celulosa de cada individuo y el δD promedio de todos los árboles con el δD del agua de lluvia del sur de la Península Ibérica (datos procedentes de las estaciones de Gibraltar, Faro, Morón, Almería, Ciudad Real, Murcia, Trujillo y Valencia, <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih7index.html>) para el período 1973-2006 y con la humedad relativa (datos de la estación de Cádiz Bay, para el período 1973-1986, http://www.tutiempo.net/clima/CADIZ_BAY/84520.htm).

Los resultados obtenidos muestran una relación positiva entre δD de la celulosa de cada individuo y el promedio de todos ellos con el δD del agua de lluvia anual, siendo esta correlación mayor en los individuos DO-19 y DO-3 (Fig. 4.13) y más débil en los individuos DO-22 y DO-36. Esto es debido a que cada individuo tiene acceso a diferentes fuentes de agua y a que la composición isotópica de esta varía a lo largo del año en función de los efectos estacionales, cantidad, temperatura, proceso de evaporación etc.

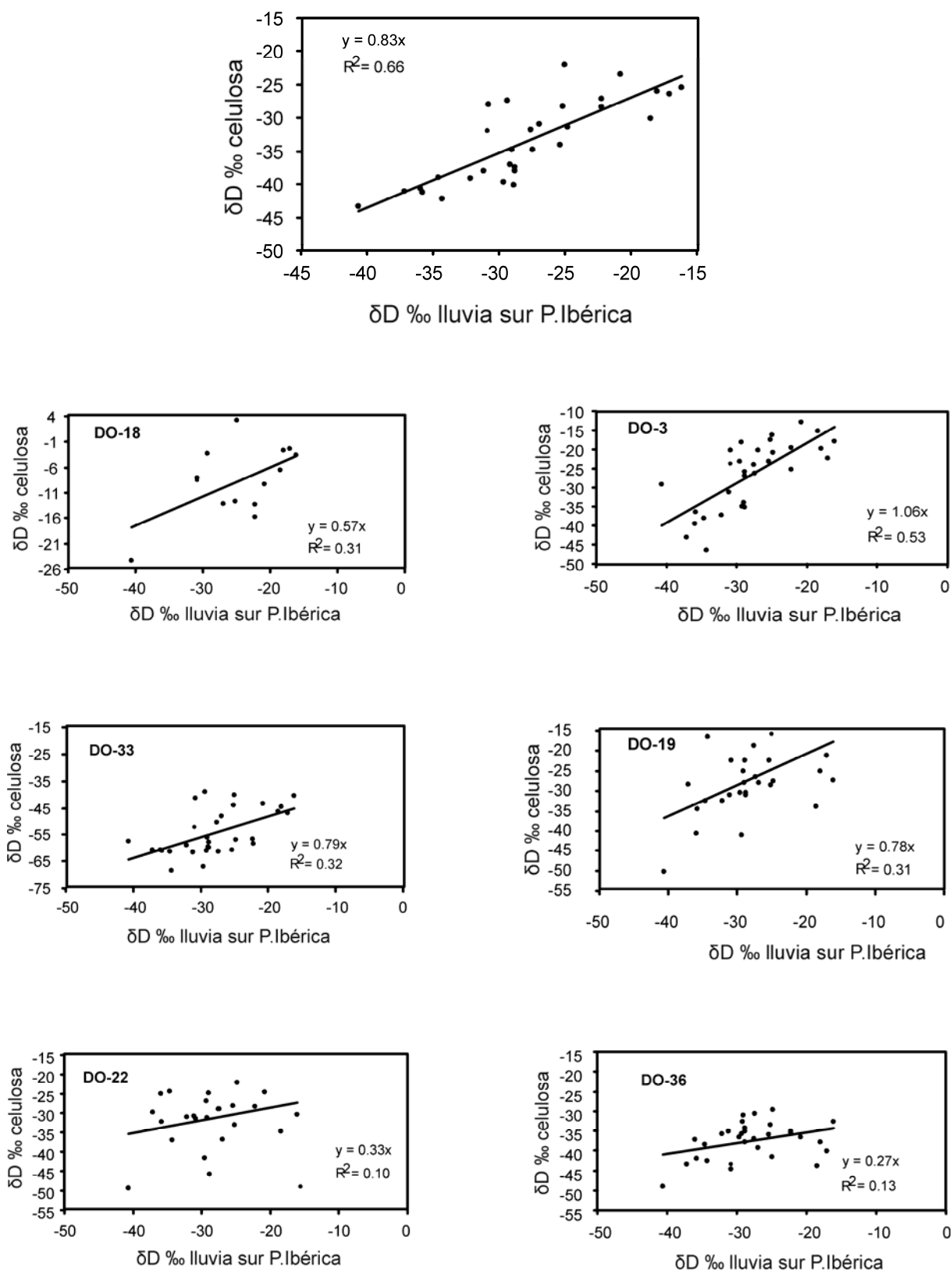


Figura 4.13. δD del agua de lluvia del sur de la Península Ibérica frente a δD de celulosa de los árboles individuales del P.N. de Doñana, para el periodo 1973-2006.

Del análisis de correlación entre δD de celulosa y la humedad relativa para el período 1973-1986, se obtuvieron correlaciones negativas entre el δD de celulosa promedio de todos los árboles con la humedad relativa media de Julio a Noviembre. Estos resultados indican que cuánto más baja es la humedad relativa, y más se alarga el período de estiaje, se va acumulado el efecto Rayleigh de fraccionamiento isotópico. Es decir, tenemos un efecto de acumulación de procesos. De modo que cada mes que pasa sin llover las aguas superficiales se hacen más ricas en isótopos pesados. A esto se le suman los efectos isotópicos de la propia hoja, en los que las moléculas con isótopos ligeros (1H_2O) transpiran más rápidamente que las que contienen los isótopos pesados (2H_2O), por lo que el agua del interior de las hojas quedará enriquecida isotópicamente, obteniéndose por tanto unos valores de δD de celulosa más positivos (Fig. 4.14).

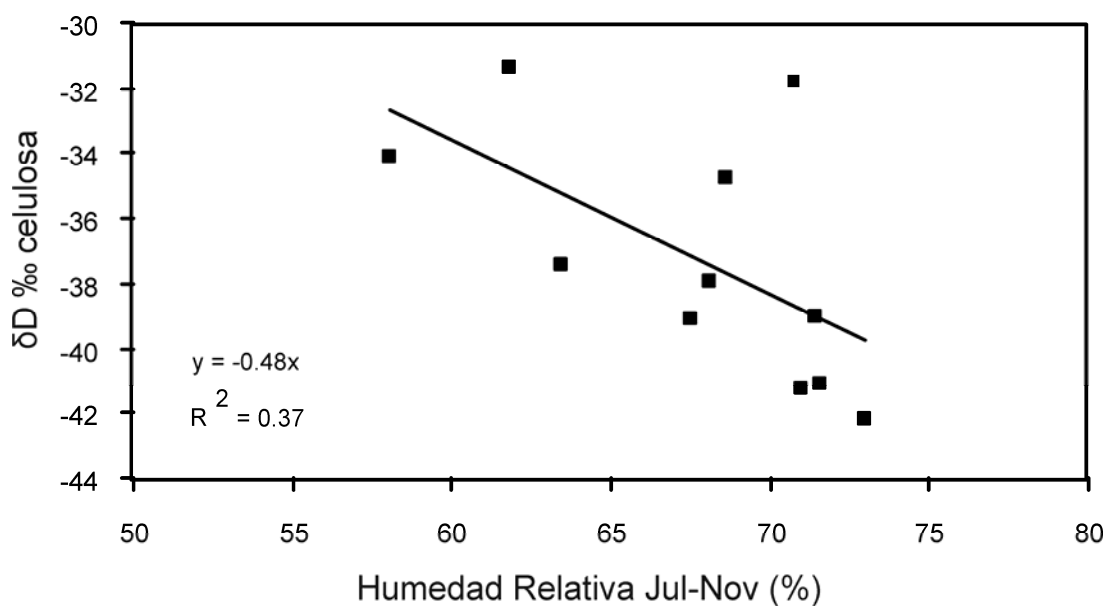


Figura 4.14. Humedad relativa media de Julio a Noviembre frente a la composición isotópica de hidrógeno de la celulosa del P.N. Doñana, para el período 1973-1986.

IV.2.4 Variabilidad en la composición isotópica de oxígeno en el P.N. de Doñana

Los valores máximos, mínimos y promedios de $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa de cada individuo de *Pinus pinea* se muestran en la tabla 4.5. Los valores promedio de $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa del P.N. Doñana para el período 1919-2007 son de $27.8\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$.

I.d. árbol	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{máx}}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{mín}}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{medio}}$
DO-19	29,9	26,8	$28,7 \pm 0,7$
DO-36	32,3	24,3	$28,8 \pm 1,7$
DO-3	29,0	24,1	$26,8 \pm 1,3$
Promedio todos los árboles	30,0	25,1	$27,8 \pm 1$
Desviación estándar todos los árboles	1,7	1,5	1,1

Tabla 4.5. Valores $\delta^{18}\text{O}$ máximos, mínimos y medios de celulosa de árboles individuales (*Pinus pinea*).

Se han obtenido correlaciones significativas positivas entre $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa y la temperatura media anual, temperatura máxima, temperatura de verano, temperatura de primavera y correlaciones negativas más débiles, con precipitación total anual y precipitación de verano (Tabla 4.6). Los años más calurosos, (con temperaturas estacionales y medias anuales más elevadas), se corresponden en general con valores isotópicos más positivos y viceversa)(Fig. 4.15). Esta mayor dependencia del $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa con la temperatura se ha registrado en estudios previos (p.ej. Libby et al., 1976; Burk y Stuiver, 1981; Anderson et al., 1998) y realza la posibilidad de usar $\delta^{18}\text{O}$ de la celulosa de anillos de árboles como “termómetros isotópicos”, según sugirió Libby et al., (1976).

	$\delta^{18}\text{O}$ (DO-36)	$\delta^{18}\text{O}$ (DO-19)	$\delta^{18}\text{O}$ (DO-3)	$\delta^{18}\text{O}$ promedio
Pp.anual	N.S.	$r=-0,27, p<0,1$	$r=-0,20, p<0,05$	N.S
Pp.verano	N.S.	N.S.	$r=-0,25, p<0,05$	$r=-0,24, p<0,05$
T ^a media anual	$r=0,48, p<0,001$	$r=0,32, p<0,05$	$r=0,42, p<0,001$	$r=0,41, p<0,001$
T ^a primavera	$r=0,49, p<0,001$	N.S.	N.S.	N.S.
T ^a verano	$r=0,51, p<0,001$	N.S.	N.S.	N.S.
T ^a máxima	N.S.	$r=0,40, p<0,05$	N.S.	$r=0,32, p<0,05$

Tabla 4.6. Coeficientes de correlación (r) y su nivel de significancia (p), entre los valores $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa de cada individuo con las variables climáticas de la zona de estudio. Pp (precipitación), T^a (temperatura), N.S. (no significativo).

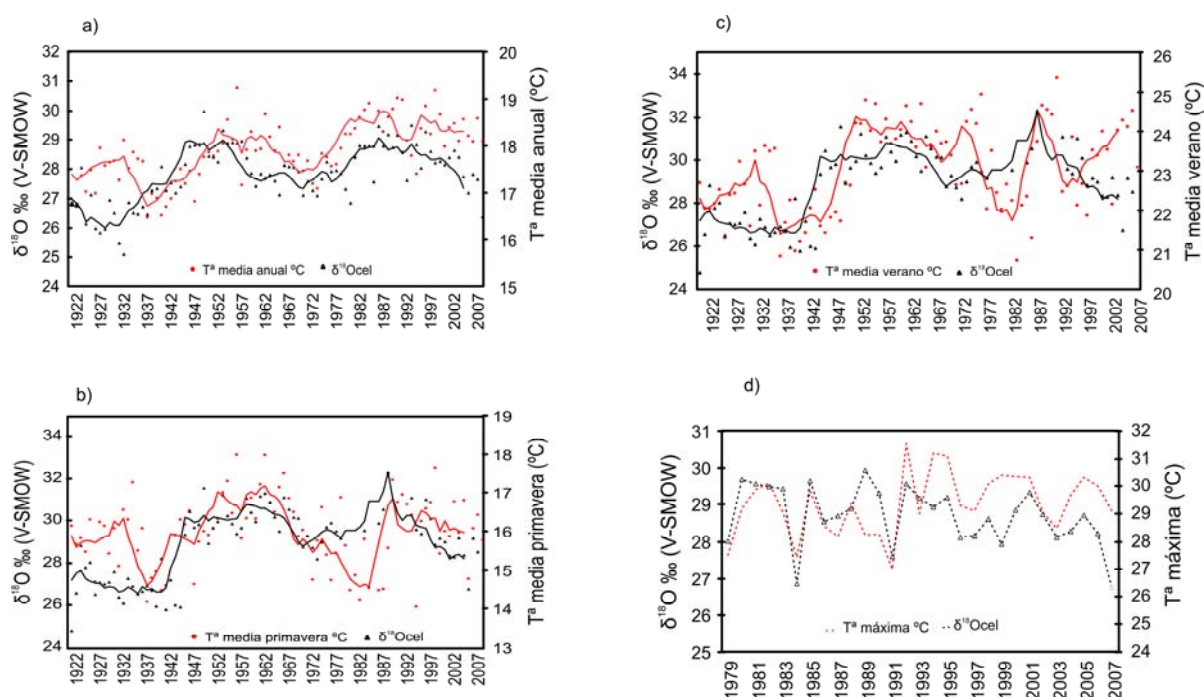


Figura 4.15 a) Relación entre el $\delta^{18}\text{O}$ promedio de los tres árboles de *Pinus pinea* del P.N. de Doñana con la temperatura media anual, b) Relación entre el $\delta^{18}\text{O}$ del individuo DO-36 con la T^a media de verano, y c) con la temperatura media de primavera, d) Relación entre el $\delta^{18}\text{O}$ del individuo DO-19 con la T^a máxima anual. Las líneas continuas roja y negra representan la media móvil de cinco años para la temperatura y composición isotópica, respectivamente.

En la figura 4.16 se muestra la relación negativa entre $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa del individuo DO-19 con la precipitación total anual. Las principales sequías de las últimas décadas se reflejan en los valores más positivos de la celulosa. Por ejemplo, esto puede observarse en las sequías de los años 1974, 1981, 1986, 1990-1995 y 2005 (Fig. 4.16). Al igual que con el δD , esto se debe fundamentalmente a que durante los períodos secos, los procesos de evaporación tanto en las aguas superficiales como en el propio suelo dan lugar a un proceso de enriquecimiento de los isótopos pesados (^2H y ^{18}O). A esto, hay que añadirle que los procesos de evapotranspiración en la propia planta dan lugar a que el agua del interior de la hoja se enriquezca también en estos isótopos (Lawrence y White, 1984; Krishnamurthy y Epstein, 1985).

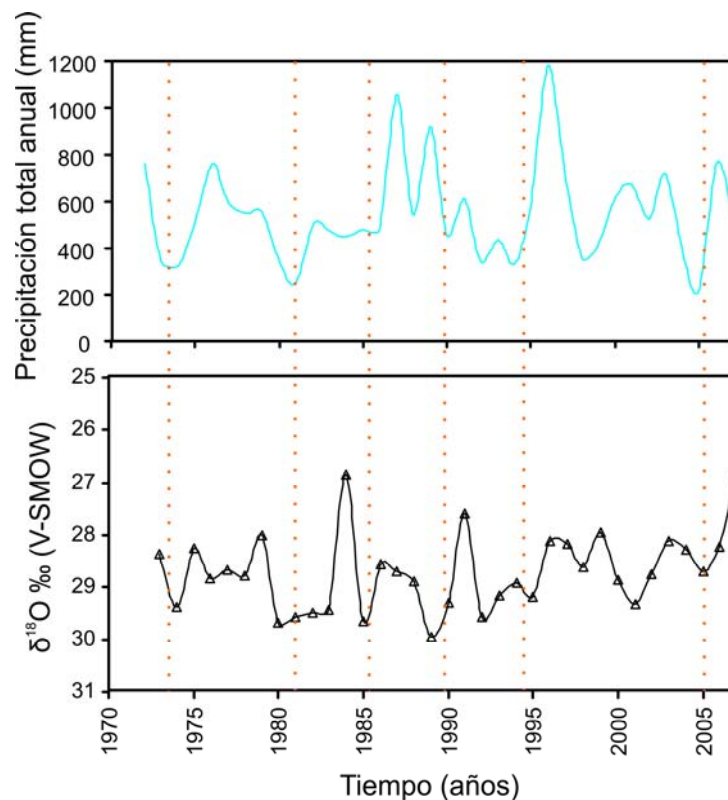


Figura 4.16 Relación entre la precipitación total anual y el $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa de anillos de crecimiento de *Pinus pinea* (DO-19), (escala inversa para observar mejor la relación con la precipitación). La línea discontinua naranja indica la correspondencia entre las principales sequías de las últimas décadas con los valores más positivos de $\delta^{18}\text{O}$.

IV.2.4.1 Relación entre $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa con el $\delta^{18}\text{O}$ del agua de lluvia y la humedad relativa.

Al igual que el δD , el $\delta^{18}\text{O}$ de los anillos de árboles está relacionado con la precipitación local y/o humedad relativa ya que la principal fuente de oxígeno para las plantas viene también del agua de lluvia (Epstein y Yapp, 1976; Yapp y Epstein, 1982; Edwards y Fritz, 1986; White et al., 1994). Cabría esperar que al $\delta^{18}\text{O}$ de la celulosa contribuyeran también los átomos de oxígeno procedente del CO_2 atmosférico, sin embargo, los átomos de oxígeno procedentes del CO_2 atmosférico intercambian completamente con el H_2O antes de la síntesis de carbohidratos (DeNiro y Epstein, 1979), por lo que el $\delta^{18}\text{O}$ de los productos fotosintéticos dependerá de la humedad relativa y del $\delta^{18}\text{O}$ del agua que toma la planta mediante su sistema radicular. Por tanto, se ha explorado la relación entre el $\delta^{18}\text{O}$ de la celulosa de cada individuo y el $\delta^{18}\text{O}$ promedio de todos los árboles con el $\delta^{18}\text{O}$ del agua de lluvia del sur de la Península Ibérica (datos procedentes de las estaciones de Gibraltar, Faro, Morón, Almería, Ciudad Real, Murcia, Trujillo y Valencia, <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih7index.html>) para el período 1973-2006 y con la humedad relativa (datos de la estación de Cádiz Bay, para el período 1973-1986).

Los resultados obtenidos muestran una relación positiva entre el $\delta^{18}\text{O}$ de la celulosa de cada individuo (excepto para el DO-36, para el cual no se ha observado ninguna correlación significativa) y el promedio de todos ellos con el $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación mensual para el período 2000-2006 (Fig. 4.17). Esta relación es más débil que en el caso del hidrógeno. Esto puede ser debido a que durante los procesos de evaporación del agua del suelo, se produce un mayor enriquecimiento en ^{18}O que en ^2H , por lo que disminuiría la pendiente de la ecuación de la línea meteórica ($\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$, Craig (1961)). De hecho, las típicas rectas para las aguas evaporadas en Doñana tienen pendientes próximas a 4.

Del análisis de correlación entre $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa y la humedad relativa para el período 1973-1986, se obtuvieron correlaciones negativas entre el $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa de los árboles DO-3 con la humedad relativa media de Julio a Noviembre y de DO-36 con la humedad relativa de Febrero (Fig. 4.18). Estas correlaciones, son significativamente más débiles que para el caso del hidrógeno, donde las pendientes de las líneas de regresión eran mayores (ver Fig. 4.14).

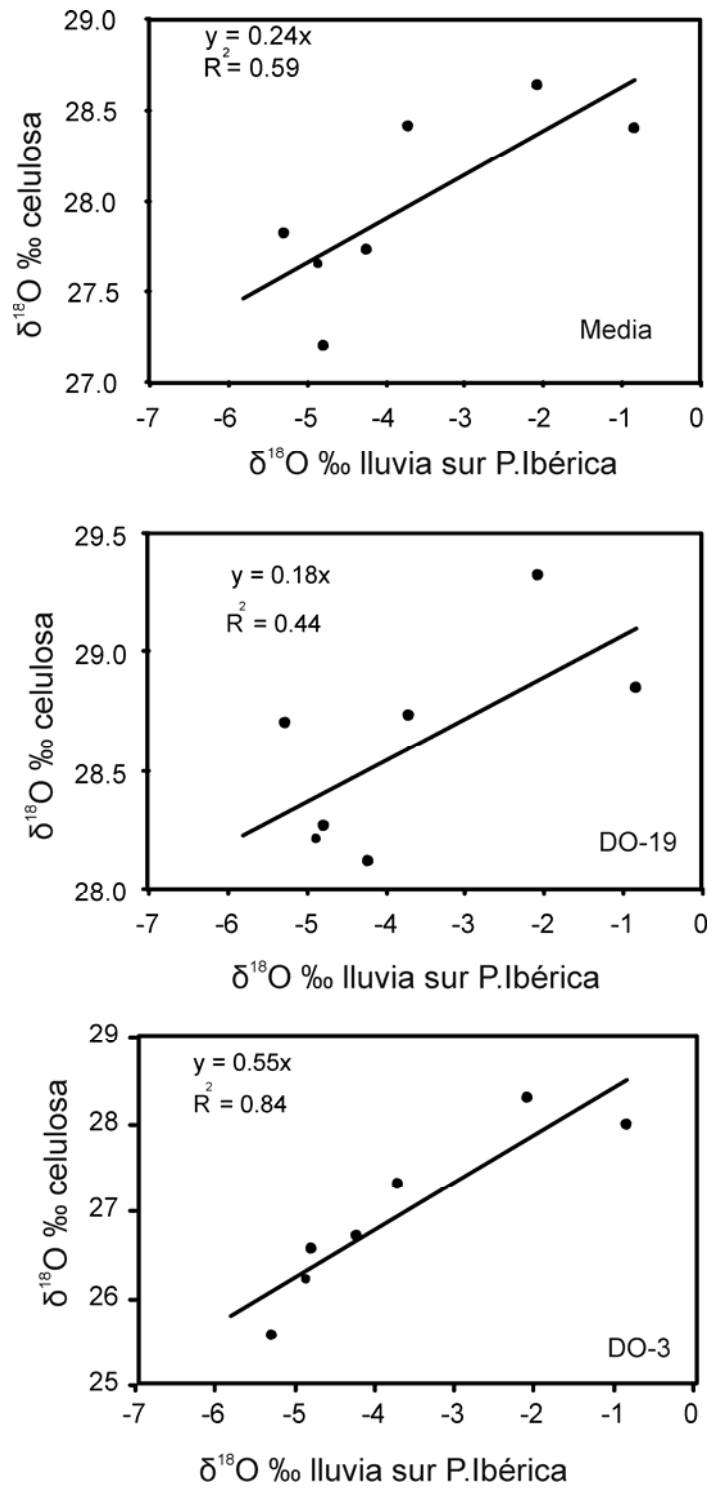


Figura 4.17. $\delta^{18}\text{O}$ del agua de lluvia del sur de la Península Ibérica frente a $\delta^{18}\text{O}$ de celulosa de los árboles individuales, así como de la media, para la zona de estudio del P.N. Doñana, para el período 2000-2006.

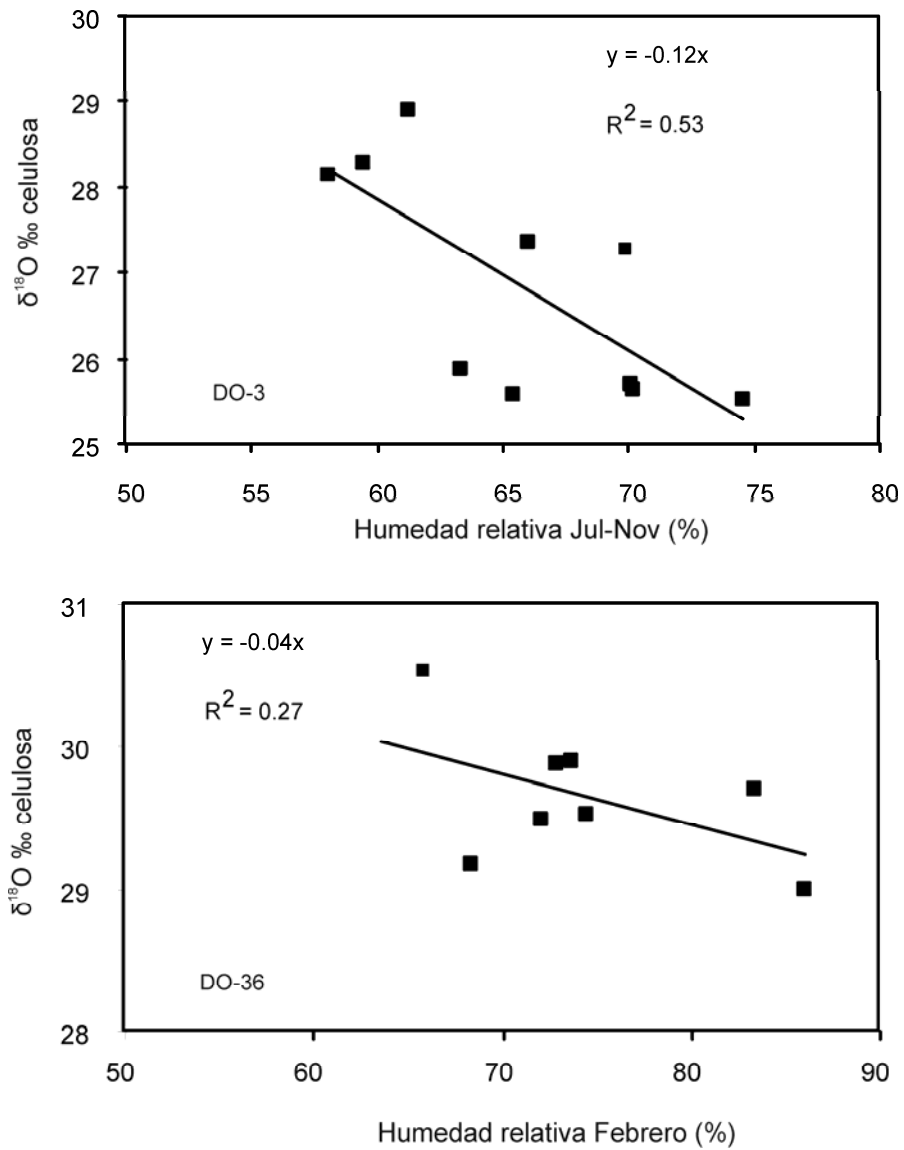


Figura 4.18. Humedad relativa media de Julio a Noviembre (arriba) y de febrero (abajo) frente a la composición isotópica de oxígeno de la celulosa del P.N. Doñana, para el período 1973-1986.

IV.3 Composición isotópica del $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ de anillos de crecimiento de *Pinus nigra salzmannii* del Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas.

En esta sección se van a presentar los resultados de la composición isotópica de los árboles individuales estudiados en el Parque Natural de Sierra de Cazorla, Segura y las Villas (*Pinus nigra salzmannii*). El rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ de madera de cada individuo se refleja en la tabla 4.7.

I.d. árbol	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{máx}}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{mín}}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{medio}}$	$\Delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{máx}}$	$\Delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{mín}}$	$\Delta^{13}\text{C}(\text{‰})_{\text{medio}}$
CA-5	-20,9	-23,9	-22,6 ± 0,5	17,7	13,9	15,6 ± 0,5
CA-3	-22,6	-26,0	-24,5 ± 0,6	18,6	15,9	17,5 ± 0,5
CA-2	-22,9	-25,2	-24,2 ± 0,5	18,6	15,4	17,3 ± 0,6
CA-1	-22,7	-26,0	-24,3 ± 0,7	18,3	15,7	17,3 ± 0,5
Promedio todos los árboles	-22,3	-25,3	-23,9	18,3	15,2	16,9
Desviación estándar todos los árboles	0,9	0,7	0,9	0,4	0,9	0,9

Tabla 4.7. Variabilidad isotópica entre árboles. Valores máximos, mínimos y medios de $\delta^{13}\text{C}$ de madera de cada individuo y valores promedio de todos ellos.

La composición isotópica media de carbono de la madera de *Pinus nigra salzmannii* del P.N. de Cazorla, Segura y las Villas, es de $-23,9\text{‰} \pm 0,9$ y el correspondiente a la discriminación isotópica ($\Delta^{13}\text{C}$) es de $16,9\text{‰} \pm 0,9$. La desviación estándar entre los valores de $\delta^{13}\text{C}$ oscila entre 0,7-0,9‰. Estas diferencias son algo menores que las publicadas en estudios previos de árboles individuales (Francey y Farquhar, 1982; Leavitt y Long, 1984; Berninger et al., 2000), lo que indica homogeneidad en las condiciones ambientales de los individuos seleccionados. El valor medio de $\delta^{13}\text{C}$ más alto lo encontramos curiosamente, en el individuo más longevo, es decir en CA-5 ($-22,6\text{‰} \pm 0,5$), que está aproximadamente un 2‰ isotópicamente más enriquecido que los demás individuos estudiados. Este enriquecimiento en ^{13}C , probablemente se deba al hecho de que este individuo crecía en orientación sur, recibiendo por tanto más radiación solar y menos humedad que los otros tres que se situaban

en la zona de más umbría y cuyos suelos mantienen durante más tiempo la humedad. Respuestas similares se han encontrado en otros estudios hechos también sobre especies arbóreas del bosque mediterráneo (Ferrio et al.2003, Linares et al., 2009)

IV.3.1 Evolución de $\delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{13}\text{C}$ de anillos de crecimiento de *Pinus nigra salmannii* del P.N. de Cazorla, Segura y las Villas.

Al igual que en caso anterior (P.N. de Doñana), en este apartado se ha estudiado la variabilidad de la señal isotópica del carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en anillos de crecimiento de *Pinus nigra salmannii* en los últimos 500 años (Fig. 4.19). El árbol más longevo analizado en esta tesis doctoral (CA-5) pertenece a esta zona de estudio y nos permite estudiar la influencia de eventos climáticos recientes como la Pequeña edad de Hielo (PEH) con una alta resolución (anual). Además, y como ya se ha mencionado anteriormente, sus valores isotópicos también nos informan de la evolución del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico de los últimos 5 siglos.

Debido a que los datos meteorológicos disponibles de estaciones cercanas sólo alcanzan el último siglo, hemos utilizado también trabajos publicados basados en fuentes documentales que reconstruyen el clima de la Península Ibérica durante la PEH (Rodrigo et al., 1994,1995; Barriendos Vallve, 1997; Barriendos Vallve y Martín Vide, 1998) así como trabajos basados en cambios geomorfológicos (Grove et al., 2001), y cambios en la vegetación (Sousa y Garcia Murillo, 2003). Estos trabajos muestran que durante la Pequeña edad de Hielo (1300-1850), hubo importantes cambios en el régimen de las precipitaciones en el sur de la Península Ibérica.

En la figura 4.19, se muestran las series temporales de $\delta^{13}\text{C}$ de todos los individuos analizados. A partir de la segunda mitad del siglo XX, se observa claramente el “Efecto Suess” (Keeling, 1979; Friedli et al., 1986). Por tanto, para evitar la interferencia de este efecto y obtener unas correlaciones más precisas con los parámetros meteorológicos (precipitación anual y estacional, temperatura media anual, estacional y máxima) hemos expresado la composición isotópica del carbono en términos de discriminación para el ^{13}C , usando la ecuación 1 (Farquhar et al., 1982), excepto para el caso del individuo más longevo (CA-5), para el cual hemos corregido sus valores de $\delta^{13}\text{C}$, mediante la ecuación: $\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{plan}} - (\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} + 6.4)$ McCarroll et al., (2009). Ambas correcciones son similares, pero si lo expresamos en términos de discriminación isotópica, sólo llegaríamos hasta el año 1850 (datos anuales para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ desde 1850-2003, McCarroll y Loader, 2004). Sin embargo, con esta corrección, podemos observar la serie temporal completa de $\delta^{13}\text{C}$, ya que sólo usamos la

ecuación para corregir los datos a partir de la revolución industrial (1850-2003), para los años anteriores a 1850, no es necesario corregir los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de la madera.

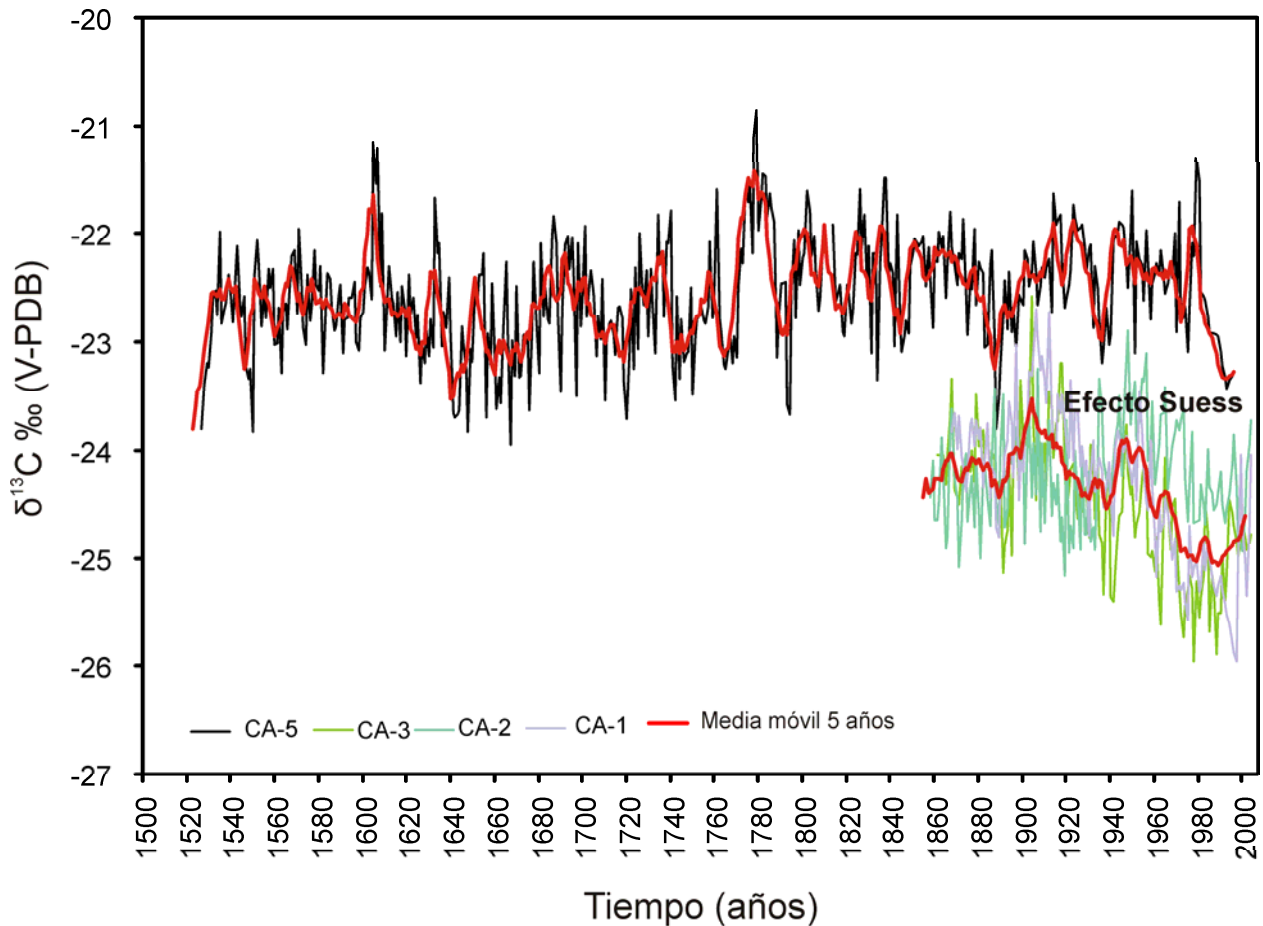


Figura 4.19. $\delta^{13}\text{C}$ de la madera de los individuos de *Pinus nigra salmannii* del P.N. Cazorla, Segura y las Villas. Obsérvese la tendencia hacia valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos a partir de 1900 (Efecto Suess).

Usando el software PAST 1.39 (Hammer et al., 2001) se han obtenido correlaciones significativas entre la discriminación isotópica media ($\Delta^{13}\text{C}$) de los individuos CA-1, CA-2 y CA-3 y la precipitación total anual ($r=0,25$, $p<0,01$), precipitación de primavera ($r=0,21$, $p<0,05$), precipitación de verano ($r=0,31$, $p<0,001$), temperatura máxima ($r=-0,57$, $p<0,001$) y temperatura mínima ($r=-0,55$, $p<0,01$).

En la figura 4.20, puede observarse que a finales del siglo XIX (1880-1900), hubo un período húmedo (promedio de la precipitación anual para ese período 724.6mm, $n=21$), que se corresponde con los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ más elevados ($17,6\% \pm 0,3$). Posteriormente, a principios del siglo XX, se suceden una serie de años menos lluviosos, por lo que la discriminación

isotópica de carbono ($\Delta^{13}\text{C}$) tiende a disminuir durante dicho período. Las principales sequías del siglo XX se reflejan en valores más bajos de $\Delta^{13}\text{C}$ como por ejemplo, los años secos de 1907 ($\Delta^{13}\text{C}=16,5\text{‰}$), 1912 ($\Delta^{13}\text{C}=16,6\text{‰}$), 1944 ($\Delta^{13}\text{C}=17,1\text{‰}$), 1953 ($\Delta^{13}\text{C}=17,0\text{‰}$), 1964 ($\Delta^{13}\text{C}=17,0\text{‰}$) y la disminución en la precipitación total anual observada a partir de 1970.

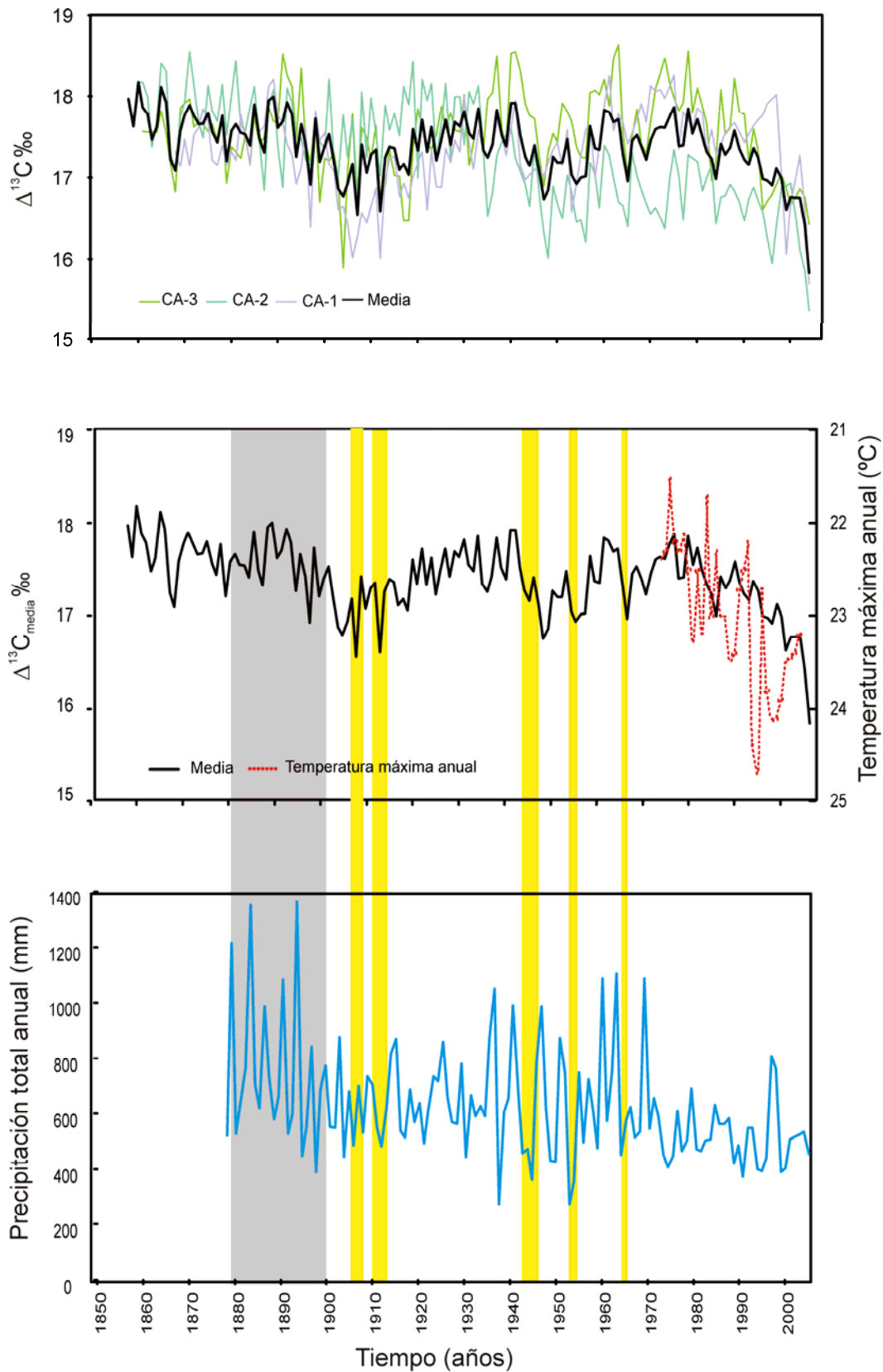


Figura 4.20. Discriminación isotópica del carbono ($\Delta^{13}\text{C}$) de todos los individuos y de la media de los mismos (línea negra). Las principales sequías del último siglo, se corresponden con los mínimos en los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ (líneas amarillas). La temperatura máxima (línea roja discontinua) se representa en escala inversa, para observar visualmente mejor, su relación con $\Delta^{13}\text{C}$.

La temperatura máxima, es el principal factor que controla la apertura estomatal y, por tanto, los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ en *Pinus nigra salmannii* (debido a la gran correlación existente entre ambas variables). Esto puede observarse en la figura 4.20, donde a partir de 1970, hay un incremento de la temperatura máxima, que está acompañado de una disminución en la $\Delta^{13}\text{C}$.

Estos resultados sugieren que durante los años más secos y calurosos, la planta cierra sus estomas, para evitar la pérdida de agua por transpiración, por lo que la concentración de CO_2 intercelular disminuye y por tanto la discriminación contra $^{13}\text{CO}_2$ es menor (Francey y Farquhar, 1982, Ehleringer et al., 1993, Saurer et al., 1995).

En la figura 4.21, se representa la serie completa de $\delta^{13}\text{C}$ del individuo CA-5, corregida para la tendencia cada vez más negativa del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico. Se obtuvo una correlación negativa significativa con la precipitación total anual ($r=-0,20$, $p<0,05$).

Como se ha indicado anteriormente, los datos instrumentales solo alcanzan, en el mejor de los casos, hasta un siglo o siglo y medio, por tanto, hemos acudido a fuentes documentales y a otros tipos de estudios que reconstruyen el clima en la península ibérica durante este período de tiempo. De este modo, podemos comprender mejor la relación entre los datos isotópicos y el clima..

El valor $\delta^{13}\text{C}$ más negativo de de la serie CA-5, corresponde al año 1667 ($\delta^{13}\text{C}$: $-23,9\%$ vs V-PDB) (Fig. 4.21). Este año está dentro del período conocido como “Mínimo de Maunder”, que se extiende desde 1645 hasta 1715 (Eddy, 1976). Este período se caracterizó por una disminución de las manchas solares, observadas por los astrónomos de la época. De las 40.000-50.000 manchas solares, observadas en períodos anteriores, se pasó a unas 50. Además coincidió con una disminución de las temperaturas globales del planeta, siendo el período más frío de la PEH. En 1779, se registra uno de los valores más elevados de $\delta^{13}\text{C}$ ($-20,9\%$ vs V-PDB), que está dentro del período 1750-1800, caracterizado por una recuperación de las temperaturas globales que tuvo lugar al final del siglo XVIII y principios del siglo XIX. También coincide con el pulso seco de finales del siglo XVIII detectado en estudios dendroclimáticos del norte de España (Saz, 2003). Por otra parte, también se encontró una gran concordancia con estudios basados en fuentes documentales históricas, como el estudio de Rodrigo et al., (1994), en el que recopilaron documentos sobre los principales eventos climatológicos ocurridos en Sevilla y Granada durante la PEH, con el objetivo de conocer como afectó este período a Andalucía. Según este estudio en 1605, hubo una fuerte sequía en Granada y Sevilla que concuerda con el valor más positivo de $\delta^{13}\text{C}$ en el mismo año ($-21,1\%$ vs V-PDB). Por otro lado, en 1623-1624, se registraron fuertes

inundaciones en las mismas ciudades, que coinciden con valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos (1623: $-22,7\text{‰}$ vs V-PDB, 1624: $-23,0\text{‰}$ vs V-PDB). El período 1626-1629, se caracterizó por desbordamientos del río Guadalquivir (Rodrigo et al., 1994), los datos de $\delta^{13}\text{C}$ son también más negativos en este período ($-23,2\text{‰} \pm 0,2$, $n=3$). En los años 1645-1646, se registraron inundaciones en Granada provocadas por los ríos Genil y Darro, siendo $\delta^{13}\text{C}$ de $-23,0\text{‰}$ vs V-PDB en 1645 y $-23,1\text{‰}$ vs V-PDB en 1646. Estos valores isotópicos concuerdan también con el estudio de González Trueba et al., (2007), según el cual hubo avance en los glaciares de las principales montañas de la Península Ibérica: Pirineos, Picos de Europa y Sierra Nevada, alcanzando su máximo en el período 1670-1720. Durante el avance de estos glaciares en el norte de Europa, se registraron fuertes nevadas e inviernos muy duros, mientras que en el sur de Europa tuvieron lugar importantes aluviones e inundaciones de los valles de los principales ríos (Grove, 2001).

Barriendos y Martín-Vide (1998), llamaron a los años 1617 y 1626, “años del diluvio”, por las intensas precipitaciones e inundaciones registradas en documentos históricos. Entre 1691-1720 el este de España, experimentó inundaciones importantes (Rodrigo et al., 1995; Barriendos y Martín Vide, 1998). Los valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de los anillos de crecimiento de *Pinus nigra salmannii* registran todos estos períodos húmedos: 1617 ($\delta^{13}\text{C}$: $-23,0\text{‰}$ vs V-PDB), 1626 ($\delta^{13}\text{C}$: $-23,4\text{‰}$ vs V-PDB), 1684 ($\delta^{13}\text{C}$: $-22,8\text{‰}$ vs V-PDB) y 1691-1720 ($\delta^{13}\text{C}$: $-22,7\text{‰} \pm 0,5$, $n=30$). Finalmente, en la serie isotópica corregida de CA-5 (Fig. 4.21) se observa una tendencia hacia valores más elevados de $\delta^{13}\text{C}$ en la década de los 80 del siglo XVIII, que concuerda con períodos de duras sequías registrados en la mitad norte de España, (Barriendos, 1994, 1996, 1997; Saz, 2003).

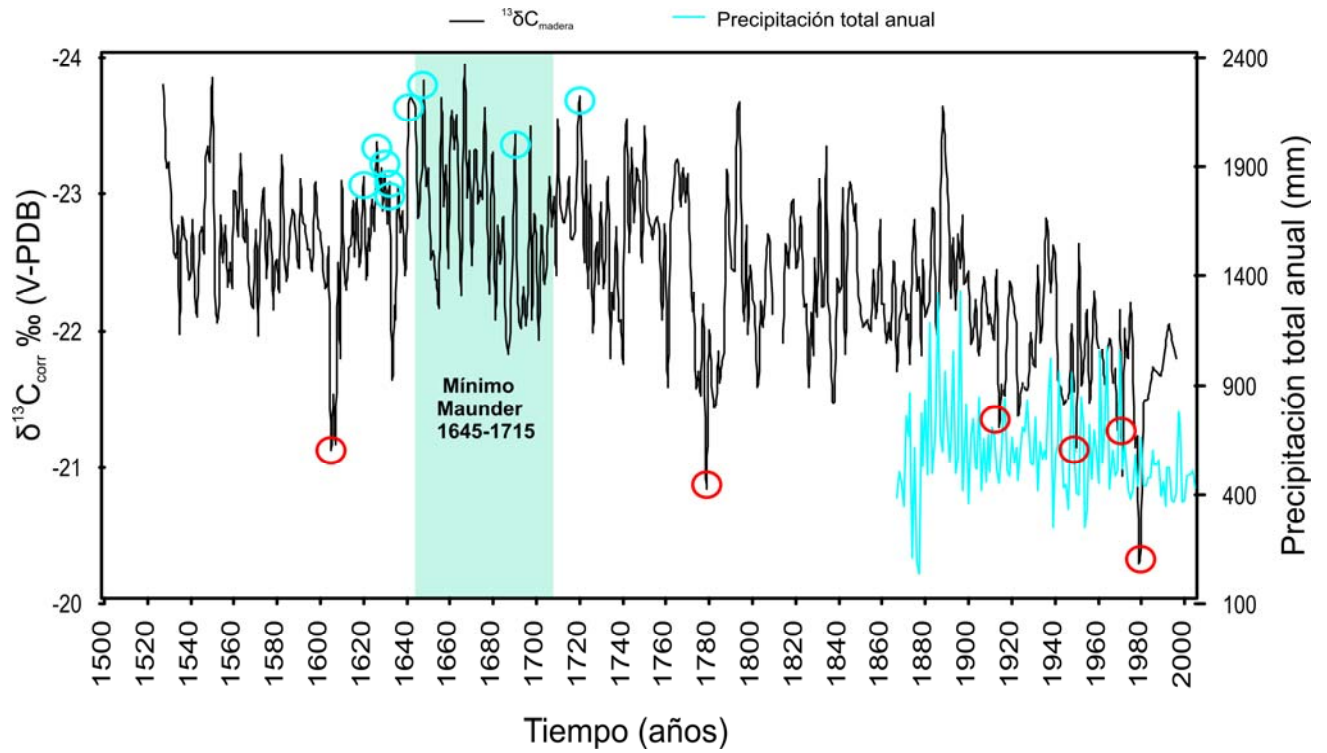


Figura 4.21. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *Pinus nigra salmannii* corregidos para la tendencia del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico. El período más frío de la PEH (Mínimo de Maunder), se corresponde con los valores isotópicos más negativos. Los principales eventos de inundaciones y fuertes lluvias descritos en la bibliografía (círculos azules), así como las intensas sequías (círculos rojos) se corresponden con los valores mínimos y máximos de $\delta^{13}\text{C}$, respectivamente.

IV.3.2 Eficiencia en el uso del agua (WUE) de la masa arbórea del Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas.

Los resultados de WUE obtenidos a partir de la ecuación 9 se muestran en la figura 4.22. Las tendencias para esta variable son concordantes con las tendencias obtenidas para $\Delta^{13}\text{C}$. Todos los árboles estudiados muestran una tendencia al alza en los valores WUE a partir de 1950 (Fig. 4.22), al igual que sucedía en el P.N. de Doñana (ver sección IV.2.2). Esto concuerda con el aumento en las concentraciones de CO_2 atmosférico y temperatura media de las últimas décadas.

Mediante el software PAST 1.39 (Hammer et al., 2001) hemos obtenido correlaciones significativas entre WUE con la concentración de CO_2 atmosférico y con distintas variables climáticas: temperatura media anual, temperatura de invierno, temperatura de otoño, precipitación total de primavera y precipitación de primavera (Tab. 4.8).

	Concentración CO_2 atmosférico (ppmv)	Temperatura media anual ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de otoño ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de invierno ($^{\circ}\text{C}$)	Precipitación total anual (mm)	Precipitación total primavera (mm)
$\text{WUE}_{\text{media}}$	$r=0,95,$ $p<0,001$	$r=0,25,$ $p<0,01$	$r=0,34, p<0,001$	$r=0,49, p<0,001$	$r=-0,28, p<0,001$	$r=-0,32, p<0,001$

Tabla 4.8 Coeficientes de correlación (r) y nivel de significancia (p) entre WUE media de todos los individuos y diversos parámetros ambientales

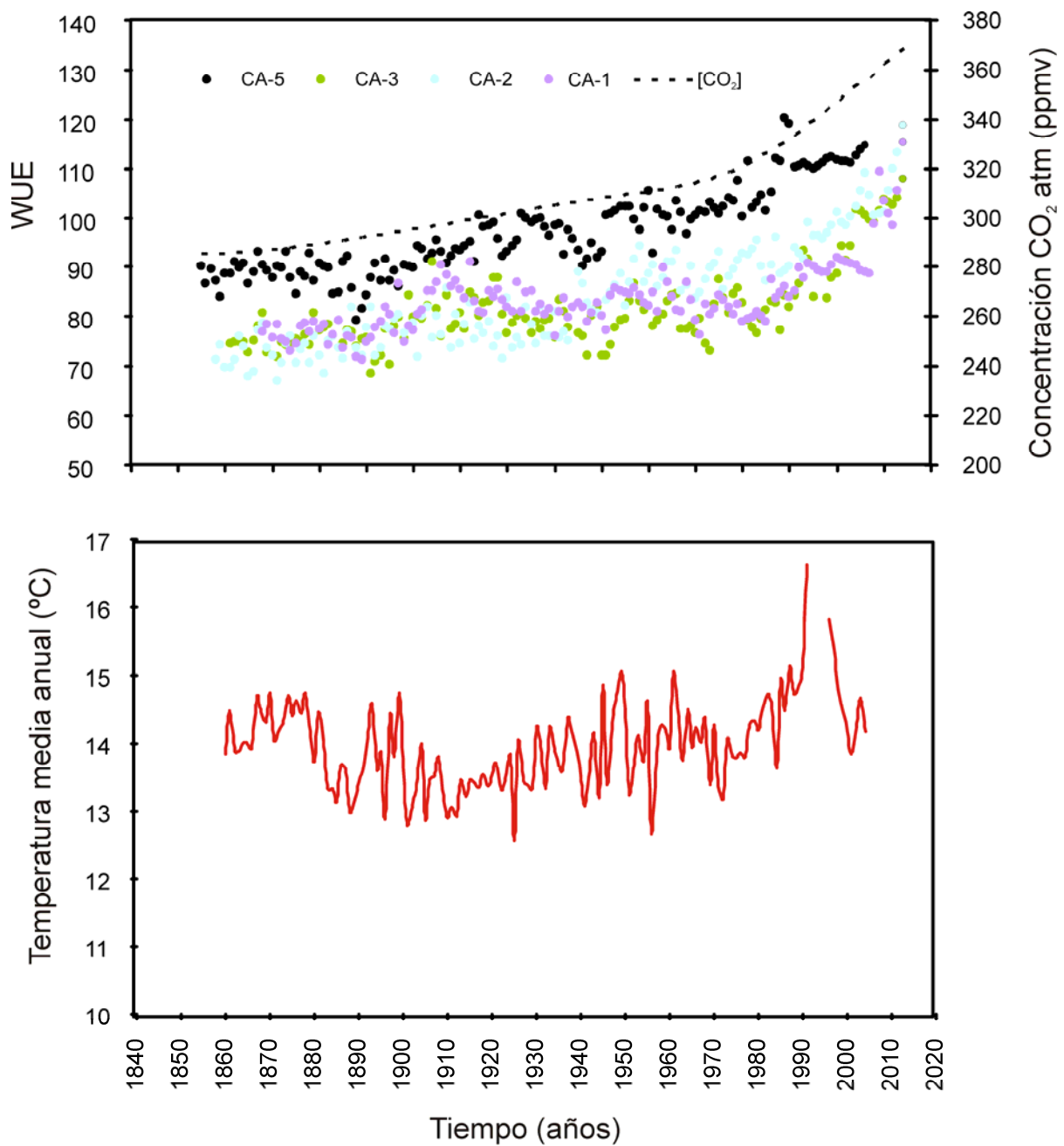


Figura 4.22. Eficiencia en el uso del agua (WUE) de cada uno de los individuos de *Pinus nigra salmannii*. A partir de 1950, se observa una tendencia hacia unos valores mayores en la WUE, que concuerdan con el aumento de la concentración del CO₂ atmosférico y con la tendencia creciente de la temperatura media anual.

IV.3.3 Variabilidad en la composición isotópica de hidrógeno en el Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas.

La composición isotópica de hidrógeno de la celulosa de *Pinus nigra salmannii* (CA-5) para el período 1525-1950, oscila de -4,9‰ a -40,8‰. Este período de tiempo comprende la PEH y sus años más fríos (Mínimo de Maunder, 1645-1715). En la figura 4.23 se muestra la serie completa de δD de celulosa. Las sequías de comienzos del siglo XVII (Rodrigo et al., 1994), y las de 1779-1780 (Barriendos, 1994, 1996, 1997; Saz, 2003) se reflejan en los valores isotópicos más positivos de la celulosa. Por otro lado, los episodios húmedos de 1607-1614 (Saz, 2003), así como catástrofes por inundaciones registradas históricamente en los años 1617, 1626, 1684 y el período húmedo 1691-1720 (Rodrigo et al., 1995; Barriendos y Martín Vide, 1998) se corresponden con valores significativamente más negativos del δD de la celulosa.

En la última fase de la PEH los valores δD se hacen menos negativos (Fig. 4.23) lo que indica condiciones más cálidas y/o incremento de la aridez. Esto concuerda también con un incremento en el estrés del árbol, que también se manifiesta, con unos valores más elevados de la composición isotópica de carbono.

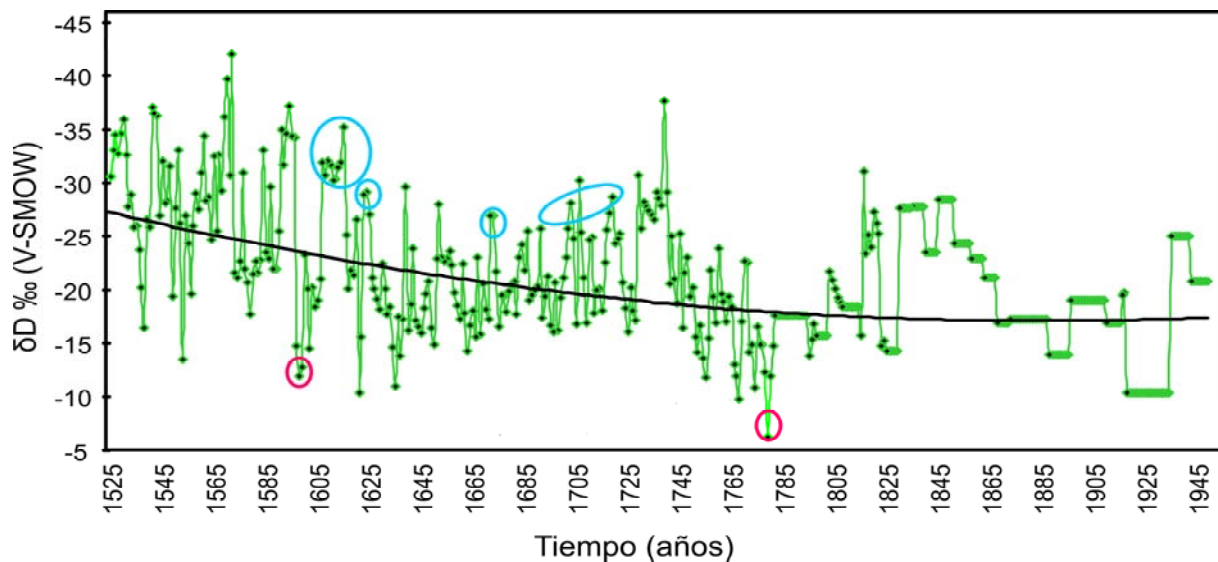


Figura 4.23. Composición isotópica de hidrógeno de la celulosa del individuo CA-5 del P.N. de Cazorla Segura y las Villas (línea verde). Línea de tendencia (línea negra continua). Principales períodos húmedos y secos (círculos azules y rojos, respectivamente).

IV. 4 Variabilidad isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de anillos de crecimiento de *Nothofagus pumilio* en Ushuaia (Sur de Argentina). Comparación con latitudes mediterráneas. Efecto Suess.

La composición isotópica del carbono en anillos de árboles ($\delta^{13}\text{C}$) no sólo es sensible a los cambios en el clima (temperatura, precipitación, insolación, etc.), como hemos visto en los resultados anteriores, sino que además constituye un reflejo de la influencia antropogénica (Rakowski et al. 2004a,b, 2005). En los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de la madera de los anillos de árboles se registra además, la tendencia cada vez más negativa del $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico, debido a la quema de combustibles fósiles empobrecidos en $^{13}\text{CO}_2$ (Efecto Suess), de los últimos 150 años. Este efecto ha quedado patente en los resultados obtenidos en las dos zonas de estudio del sur de la Península Ibérica (Parque Nacional de Doñana y Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas). Sin embargo, en zonas alejadas de zonas industrializadas, este efecto no es tan evidente, como es el caso de la serie isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ de *Nothofagus pumilio*. Sus valores de $\delta^{13}\text{C}$ máximos y mínimos están comprendidos entre -23,0‰ y -26,2‰ para el período 1900-2007.

En la figura 4.24 se observan las series isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ de los últimos 50 años, obtenidas del sur de la Península Ibérica (P.N. Doñana y P.N. Cazorla, Segura y las Villas) y la obtenida en Ushuaia (sur de Argentina). En los datos correspondientes a la región mediterránea del Hemisferio Norte, se observan unos cambios hacia unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos de -0,02‰ y -0,01‰/año para el P.N. de Doñana y P.N. de Cazorla, Segura y las Villas, respectivamente, para el período 1950-2007 (véase las pendientes de las rectas de regresión). Sin embargo, los datos de $\delta^{13}\text{C}$ de Ushuaia, no muestran ninguna tendencia significativa, para el mismo período. Esto, puede explicarse por la mayor distancia a zonas altamente industrializadas, ya que esta región está situada a tan sólo a 1000 kilómetros de la Antártida. De hecho, si se observa el mapa global de emisiones de CO_2 publicado por la NASA (figura 4.25), en Ushuaia, (sur de Argentina), las emisiones de CO_2 a la atmósfera (color verde), son inferiores a las emisiones que tienen lugar en Andalucía (color naranja-rojo). La mayoría de las áreas más contaminadas están en el hemisferio norte, siendo China, India, América del Norte y Medio Este las que emiten más contaminantes, mientras que Ushuaia, se encuentra en una zona “limpia” atmosféricamente hablando. Además España según los datos de CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center,

<http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/spa.html>), emite más toneladas métricas de carbono al año per cápita que Argentina (Fig 4.26) (Marland et al., 2005). Esto puede explicar, por tanto, la mayor evidencia del “Efecto Suess” observado en el sur de la P. Ibérica en comparación con Ushuaia, donde no se evidencia tan claramente este efecto. Pero considerando que los valores isotópicos de carbono integran una serie de parámetros climáticos que en el caso de Ushuaia son muy diferentes al Sur de la Península Ibérica, pueden existir otros factores ambientales que no hemos podido interpretar correctamente y que pueden estar dando lugar a un aparente “no cambio” en la tendencia de los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los últimos 50 años. Por ejemplo, la influencia en los anillos de crecimiento de los valores más negativos del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico se podría estar anulando con una tendencia hacia unas condiciones menos favorables para la planta como la disminución en el agua disponible ó un incremento de la temperatura.

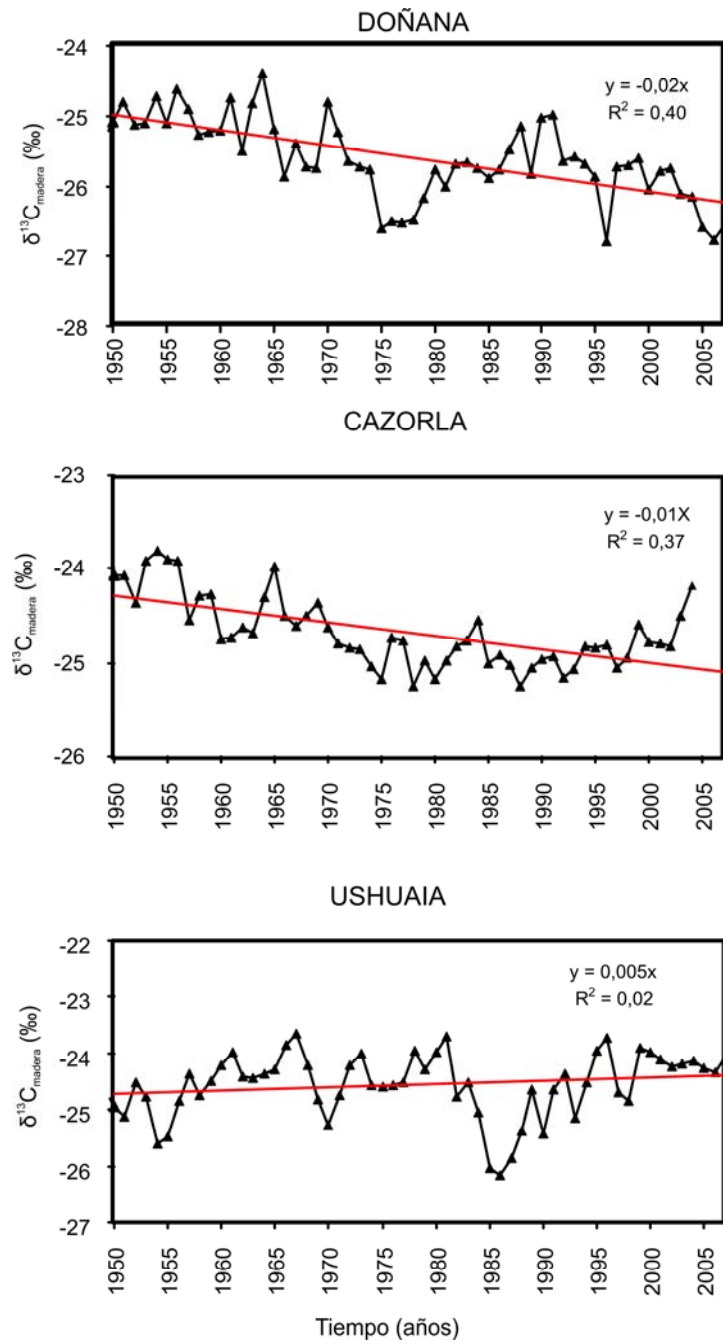


Figura 4.24. Series isotópicas de $\delta^{13}C$ de madera de anillos de especies arbóreas de Doñana, Cazorla y Ushuaia. Rectas de regresión (línea roja) para el período 1950-2007.

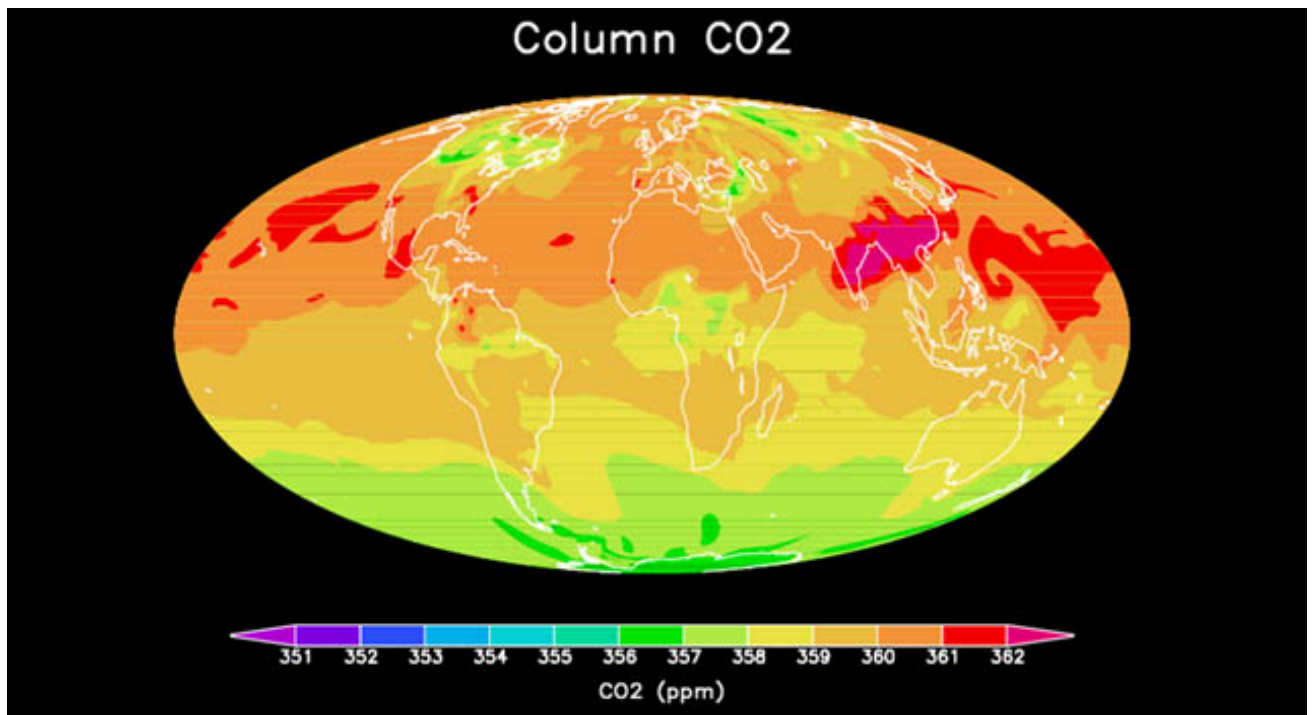


Figura 4.25. Mapa global de emisiones de CO₂ (NASA, <http://www.jpl.nasa.gov/news/>). Ushuaia, muestra menor concentración de CO₂ (colores verdes) que el sur de la Península Ibérica (colores naranja-rojo).

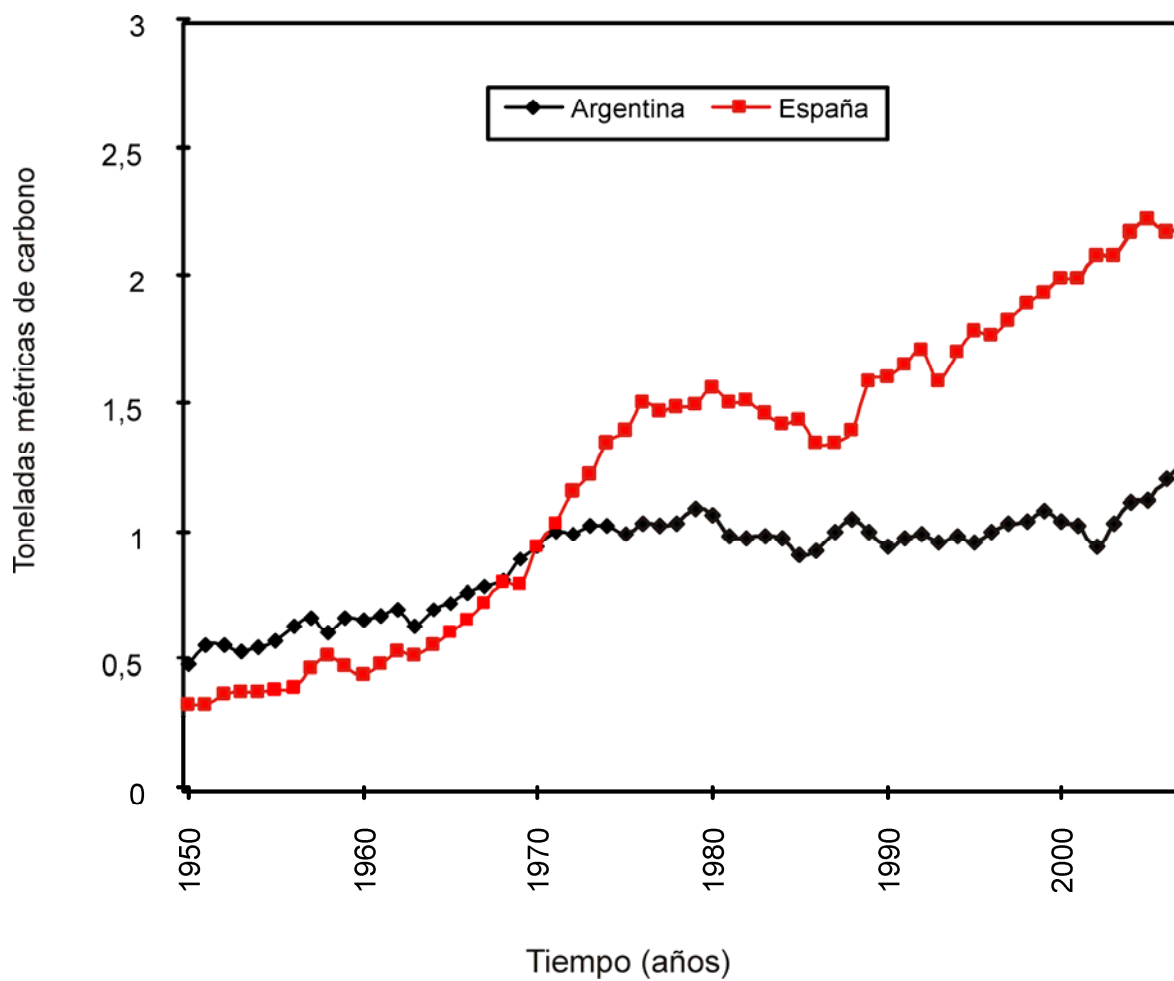


Figura 4.26. Emisión a la atmósfera de toneladas métricas de carbono por año, desde Argentina y España, para el período 1950-2007 (Marland et al., 2005).

V. DISCUSIÓN

V. DISCUSIÓN

Huellas isotópicas del CO₂ atmosférico

El cambio de uso del suelo y la quema de combustibles fósiles están cambiando la química de la atmósfera y los ecosistemas protegidos a una acción antrópica directa, no lo están, frente a los efectos globales. Antes de la revolución industrial, y durante gran parte del Holoceno, nuestro planeta ha tenido concentraciones en CO₂ próximas a 290 ppmv y valores $\delta^{13}\text{C}$ de -6,5‰ (V-PDB) (Friedli et al., 1986). En la actualidad la concentración media es 385 ppmv y presenta valores $\delta^{13}\text{C}$ de -8 ‰ (V-PDB). Sin embargo, en los núcleos urbanos la concentración de CO₂ puede llegar a superar los 1000 ppmv y sus valores ser más negativos de -17 ‰ (V-PDB). En este contexto, el estudio de la composición isotópica de carbono de anillos de árboles de los Parques Nacionales de Doñana o la Sierra de Cazorla nos permite conocer como ha sido la evolución de esta señal antrópica global en el sur de la Península Ibérica.

La quema de combustibles fósiles aporta a la atmósfera CO₂ muy negativo, en torno a -30‰ (V-PDB), lo que está provocando que los valores del $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂ atmosférico sean cada vez más negativos. Medidas directas de la composición isotópica del carbono de la atmósfera, realizadas por Friedli et al., (1986) y posteriormente por Leuenberger et al. (1992), Smith et al. (1997), Fischer et al. (1999) y Francey et al. (1999) han registrado una disminución del valor de $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico desde -7,5‰ y -7,6‰ hasta -7,7‰ y -7,8‰, entre 1982 y 1994, estando actualmente en torno -8‰ (según los datos de NOAA/CMDL (Conway et al., 1988, 1994; Troiler et al., 1996), a este fenómeno se le conoce con el nombre de “Efecto Suess” (Keeling, 1979; Friedli et al., 1986). Como la fuente de carbono para los árboles es el CO₂ atmosférico, parte de esta tendencia negativa, se está registrando en la composición isotópica del carbono de la madera de los anillos de crecimiento (p.ej. Freyer y Belacy, 1983; Epstein y Krishnamurthy, 1990; Leavitt y Lara, 1994; Feng y Epstein, 1995a, b; February y Stock, 1999; Treydte et al., 2001; Battipaglia et al., 2009).

Esta señal isotópica hacia valores más negativos también ha quedado reflejada en los anillos de los árboles estudiados tanto en Doñana como en Cazorla. Por ejemplo, si se observa la figura 5.1, la composición isotópica de carbono en los pinos de Doñana ha disminuido anualmente un -0,02‰ desde 1950 hasta la actualidad. En el caso de Cazorla ha disminuido -0,01‰ en el mismo periodo. Estas tendencias negativas de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ a partir de

1950 son congruentes, con la disminución del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico en el mismo período (0,02 ‰; Leuenberger, 2007). En general, durante los últimos 50 años se observa una disminución entre 1 y 1,5 ‰. A esta evolución de la “impronta” isotópica se le añade un factor más, que “trabaja” en la misma dirección, que es el incremento en la concentración de CO_2 atmosférico. Esto último hace que entre más CO_2 al interior de la planta y sea menos un “factor limitante”. Sin embargo, tenemos que tener en cuenta que estos efectos están siendo “enmascarados” por el cambio climático asociado, ya que el incremento de temperaturas y la disminución de las precipitaciones está incrementando el estrés de las plantas, lo que repercute en una tendencia hacia valores menos negativos. Estas condiciones adversas provocan que las plantas cierren sus estomas para perder menos agua por transpiración y al disminuir la concentración de CO_2 en el interior de la hoja la discriminación del ^{13}C es menor.

Por tanto, ambas tendencias en cierto modo se están anulando. El seguimiento de esta señal es interesante ya que nos puede mostrar incluso un “crossover” en el que las condiciones de estrés lleguen a superar a la tendencia hacia valores más negativos. Esto es lo que parece observarse en varias de las series estudiadas hacia el año 1975. Desde el año 1950 hasta, aproximadamente, el año 1975, la tendencias de valores $\delta^{13}\text{C}$ encontradas en los anillos de los árboles son, en general, similares a la tendencia isotópica del valor del CO_2 atmosférico (Fig. 5.1). Sin embargo, en los siguientes 25 años ambas tendencias parecen haberse anulado. Esto indica que se ha traspasado un límite en determinados parámetros ambientales que, en su conjunto, están incidiendo negativamente hacia unas condiciones más desfavorables para la planta.

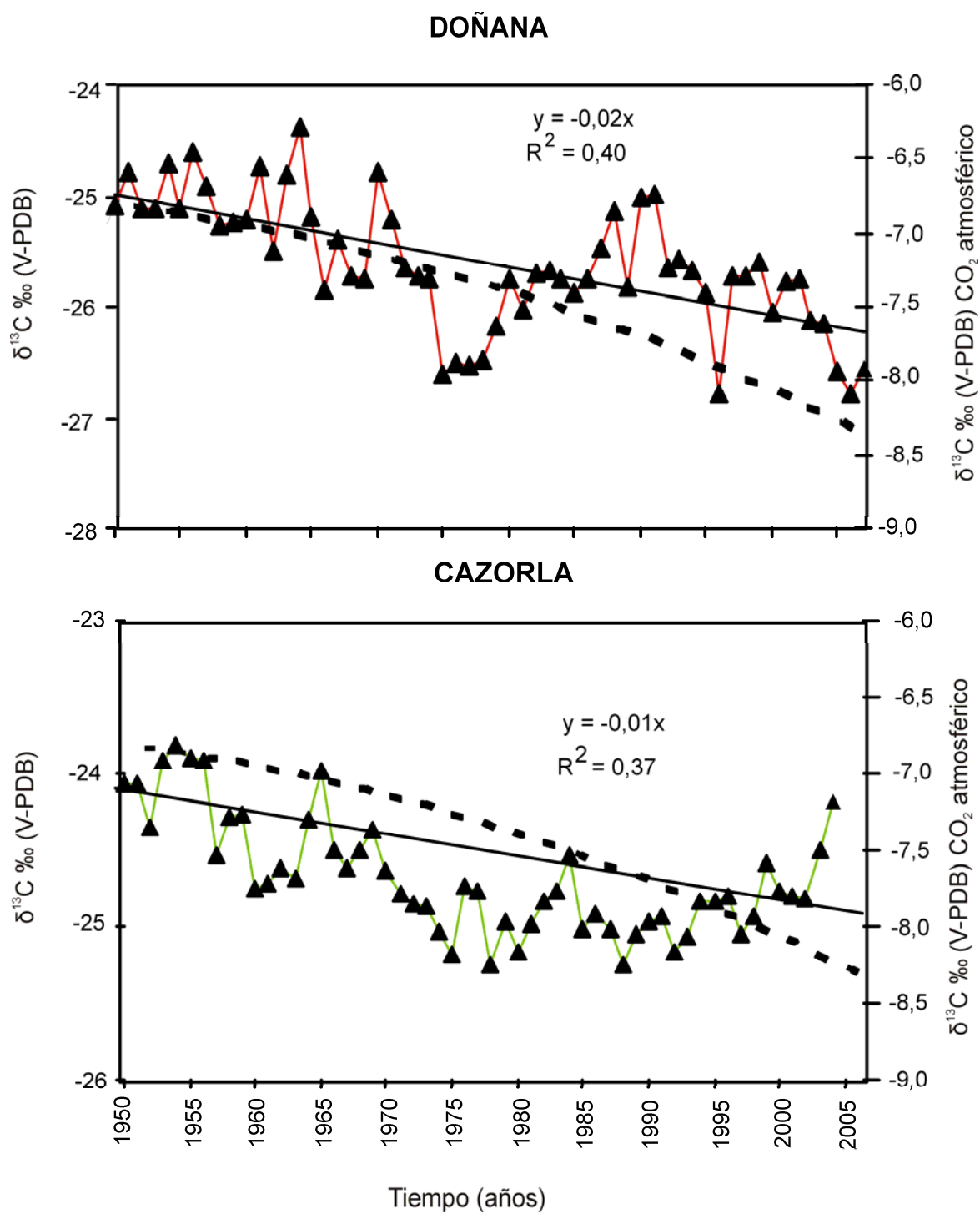


Figura 5.1. ▲ Composición isotópica de carbono de la madera de los últimos 50 años, en las dos zonas de estudio (datos sin corregir para el efecto Suess) y evolución del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico (línea discontinua).

Composición isotópica de carbono de anillos de árboles del sur de la Península Ibérica. Relación con el clima.

Con el fin de obtener una información más real de la relación existente entre la composición isotópica de carbono de los anillos de los árboles estudiados y los diferentes parámetros climáticos, es necesario descontar o minimizar en la medida de lo posible, el llamado “Efecto Suess” ó la tendencia del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico. Como ya se indicó en el capítulo IV, la precipitación pero especialmente, la temperatura son los factores principales que parecen determinar las variaciones en los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los anillos en los ambientes del Sur de la Península Ibérica (Granados y Delgado, 2010a; Granados et al., 2010). Incluso a pesar de ser dos ambientes con características ecológicas diferentes, uno de marisma (Doñana) y otro zona de montaña (Cazorla), las respuestas llegan a ser muy similares.

En los resultados del Parque Nacional de Doñana (apartados IV. 2.1.1), los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ más elevados de todo el siglo XX, los encontramos en el período 1926-1946 ($\Delta^{13}\text{C}$: $19,8\text{‰} \pm 0,4$, $n=21$), este período se caracteriza por unas condiciones ambientales favorables con temperaturas locales más suaves (T^a verano: $21,0^\circ\text{C} \pm 0,8$, $n=21$). Entre 1946-1950, se observa un cambio a unos valores de $\Delta^{13}\text{C}$ más bajos, que coincide con un incremento en la temperatura media anual y de verano de la zona de estudio ($20,3^\circ\text{C}$ en 1946 y $21,4^\circ\text{C}$ en 1950) y con varias primaveras secas sucedidas en esos años como la de 1948 (180mm), 1949 (132mm) y 1950 (151mm). Los valores más bajos de $\Delta^{13}\text{C}$ (condiciones más desfavorables), se observan en el período 1988-1991 ($\Delta^{13}\text{C}$: $18,0\text{‰} \pm 0,3$, $n=4$), que coincide también con un período con máximos en las temperaturas medias anuales y de verano (T^a media verano: $23,5^\circ\text{C} \pm 0,3$, $n=4$) (Fig.5.2 c, d).

Además, los efectos sumados del incremento de la temperatura máxima y la disminución de la lluvia estacional (primavera) de los últimos treinta años (Fig. 5.2d), parecen estar afectando muy negativamente a la masa arbórea de Doñana, lo que se deduce de las correlaciones obtenidas con los datos isotópicos de carbono de los individuos más jóvenes (Fig. 5.2 a,b) con la lluvia total de primavera ($r=0,38$, $p<0,05$) y con la temperatura máxima anual ($r=-0,52$, $p<0,01$). Además coincide con ese despegue o “crossover” que se observa tanto en Doñana como en Cazorla de la deriva ocasionada por el efecto “Suess”, que comienza aproximadamente en el año 1975 (Fig. 5.1).

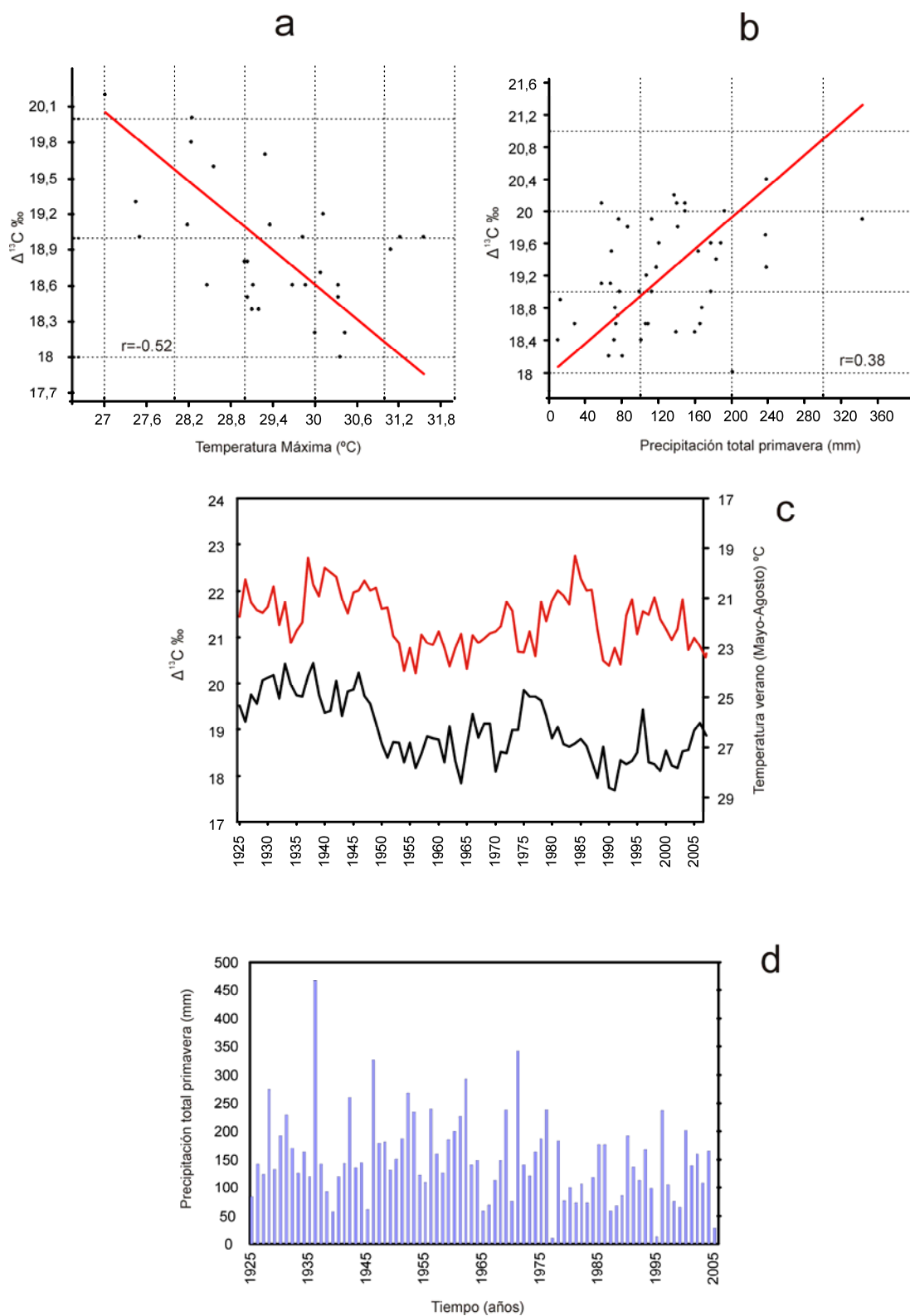


Figura 5.2. Relación entre $\Delta^{13}\text{C}$ de los individuos más jóvenes del P.N. de Doñana en el período 1975-2007 con a) la temperatura máxima y b) precipitación total de primavera. c) Relación de $\Delta^{13}\text{C}$ para el último siglo en el P.N. de Doñana; d) Precipitación total de primavera de las estaciones próximas al P.N. de Doñana

Con respecto a la sensibilidad al clima estacional de los isótopos de carbono de los anillos de crecimiento del P.N. de Doñana, los períodos del año que más influyen en la firma isotópica de la madera son la primavera y el verano, lo que es congruente con la máxima actividad del cambium de *Pinus pinea* que en climas mediterráneos suele ser de Abril a Noviembre (Lipshitz et al. 1984). Después del análisis mensual realizado, para el período 1926-2007 (ver Fig. 4.4) la precipitación del mes de Marzo junto con la temperatura de verano (Mayo, Junio, Julio y Agosto), son los meses más influyentes en la composición isotópica de carbono de *Pinus pinea*. Estos resultados son congruentes con la disminución de la precipitación del mes de Marzo del sector occidental de la Península Ibérica, constatada por diversos autores (Galán et al., 1999; Serrano et al., 1999; Paredes et al., 2006). A lo que se le suma el aumento de la temperatura media anual y de verano registrado en la zona de estudio.

Otra posible explicación a la variabilidad de $\Delta^{13}\text{C}$ en el último siglo sería los cambios en el uso del suelo de este Parque Nacional, como por ejemplo el aumento de las plantaciones de arroz o las reforestaciones con *Eucalyptus globulus* (Custodio et al., 2005) a partir de 1940. Esta especie es alóctona de esta zona y se caracteriza por el consumo de grandes cantidades de agua. Desde su introducción se han registrado disminuciones de varios centímetros en el nivel piezométrico (Trick, 1998; Manzano et al., 2002). Además a partir de 1970, han aumentado las extracciones de agua subterránea por la realización de sondeos en la zona. Algunas o todas estas hipótesis, además de la clara influencia del clima pueden explicar la variabilidad isotópica del carbono en esta zona.

Por otro lado, el análisis de $\Delta^{13}\text{C}$ entre individuos de todas las especies arbóreas del Parque Nacional de Doñana (tabla 4.1), muestra que el valor de $\Delta^{13}\text{C}$ promedio es de $18,7\text{‰} \pm 0,9$. Se espera que los individuos con menor $\Delta^{13}\text{C}$ y por tanto, mayor WUE, crezcan mejor en condiciones secas que los individuos con mayor $\Delta^{13}\text{C}$ (Ferrio et al., 2003; Ramírez-Valiente et al., 2010). En nuestros resultados encontramos que el valor medio de $\Delta^{13}\text{C}$ más elevado corresponde al individuo DO-24 ($20,1\text{‰} \pm 1,4$), el cual se trata de la especie *Eucalyptus globulus*, mientras que el más bajo corresponde a DO-38 ($17,0\text{‰} \pm 0,8$), correspondiente a la especie *Pinus pinea*. Esto es coherente, ya que *Pinus pinea* es una especie autóctona del clima Mediterráneo propia de la zona de estudio adaptada a la sequía (de ahí su menor valor en $\Delta^{13}\text{C}$), mientras que *Eucalyptus globulus* es una especie australiana, introducida en el Parque Nacional de Doñana en los años 1940-1950 (Custodio et al., 2005) y con menor resistencia a la sequía que *Pinus pinea*, esto podría explicar los valores más elevados de $\Delta^{13}\text{C}$ en *Eucalyptus globulus*.

Con respecto a los resultados de la variabilidad de la composición isotópica de carbono de *Pinus nigra* subesp. *salmannii* en el P.N. de Cazorla, Segura y las Villas, encontramos que los principales factores que controlan los fraccionamientos del carbono en esta especie vuelven a ser la precipitación (anual, primavera y verano) y las temperaturas máximas y mínimas (Fig 5.3). Al igual que en los resultados de Doñana, se han encontrado correlaciones significativas con la precipitación anual y de primavera. Con la única diferencia de que se han encontrado una correlación mayor con la precipitación de verano, que a esta altitud (~1400m) parece tener más importancia que en ambientes cercanos al nivel del mar como Doñana.

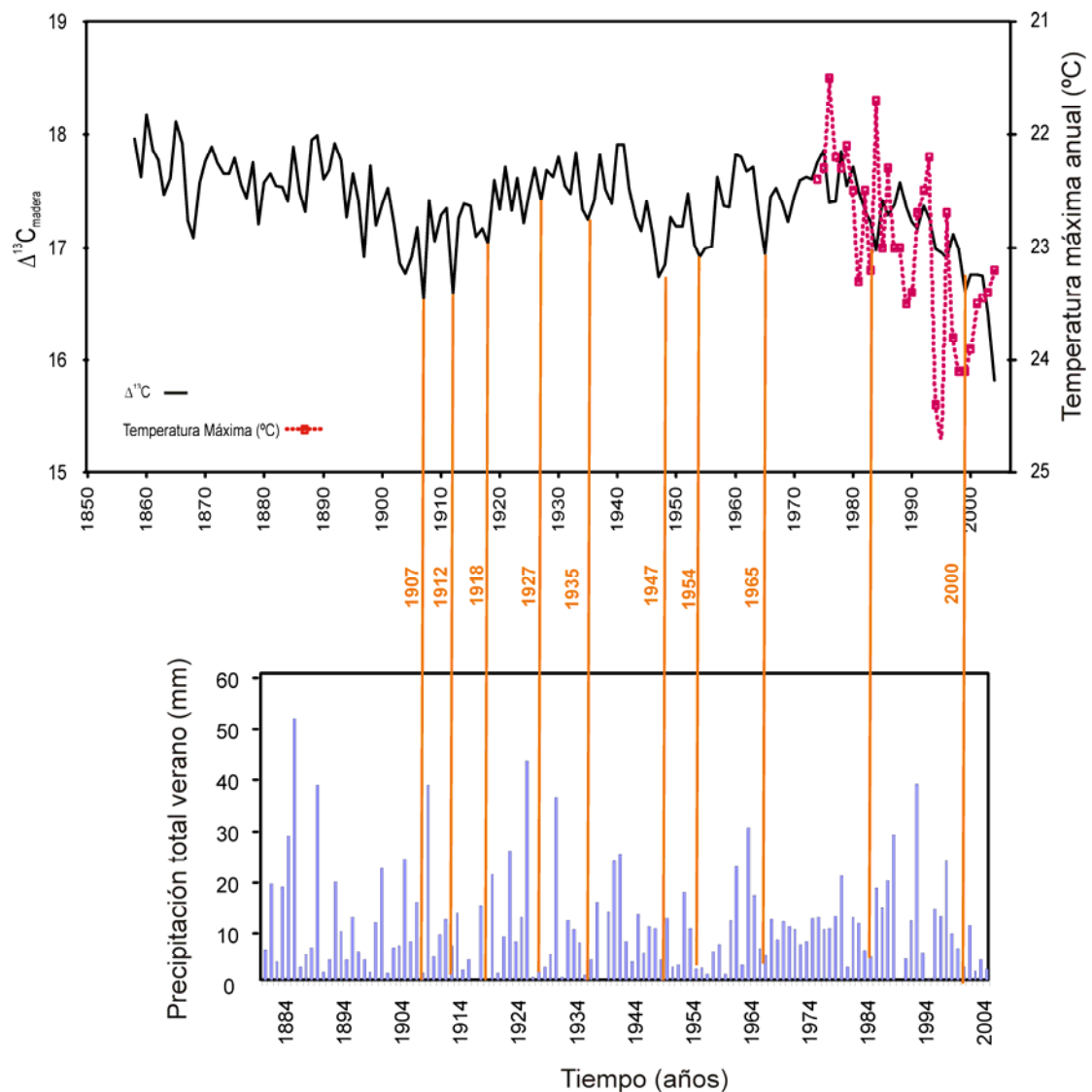


Figura 5.3. En la figura superior la discriminación isotópica de carbono media ($\Delta^{13}\text{C}$) del P.N. Cazorla junto con la temperatura máxima anual (línea roja), representada en escala inversa. En la figura inferior, la precipitación total de verano. En líneas naranjas, se representan la correspondencia entre los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ y los veranos más secos.

Para el período 1860-2004, los valores más elevados de $\Delta^{13}\text{C}$ de *Pinus nigra* subesp. *salmannii* los encontramos a finales del siglo XIX (Fig. 5.3) que concuerda con un período húmedo (y veranos más lluviosos de lo habitual) registrado en las estaciones meteorológicas cercanas (Jaén). Posteriormente, se suceden una serie de años con precipitaciones anuales (y estacionales) más escasas, que concuerda con unos valores más bajos en $\Delta^{13}\text{C}$, con mínimos en los años con veranos muy secos como por ejemplo el de 1907 (1,3mm y $\Delta^{13}\text{C}$: 16,5‰), 1912 (6,8 mm y $\Delta^{13}\text{C}$: 16,6‰), 1947 (10 mm y $\Delta^{13}\text{C}$: 16,7‰), 1954 (2,2mm y $\Delta^{13}\text{C}$: 16,9‰), 1965 (6,2mm y $\Delta^{13}\text{C}$: 16,9‰). A partir de 1970, se observa una tendencia decreciente en los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ que mantiene una alta correlación negativa ($r=-0,57$, $p<0,001$) con la temperatura máxima anual.

Estos resultados demuestran que durante los años secos y calurosos, las plantas reaccionan cerrando los estomas, para evitar la pérdida de agua por transpiración, con lo que disminuye la concentración de CO_2 intercelular, y por tanto la discriminación hacia $^{13}\text{CO}_2$ es menor (Francey y Farquhar, 1982, Ehleringer et al., 1993, Saurer et al., 1995), de ahí los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ más bajos, durante los periodos secos. Correlaciones similares entre $\delta^{13}\text{C}$ y la precipitación y temperaturas de verano se han encontrado también en otros bosques españoles del norte de la Península (Andreu et al., 2008; Ferrio et al., 2005; Peñuelas et al., 2008). Esto parece indicar que en términos generales, los árboles de la Península Ibérica se ven afectados de manera similar por el mismo conjunto de variables ambientales relacionadas con el clima, así como factores exógenos al clima tales como incendios, plagas o explotación forestal (Cook, 1990), con diferencias particulares marcadas por las condiciones ambientales locales (tipo de suelo, profundidad de las raíces, competencia entre individuos, etc).

La relación encontrada entre composición isotópica y parámetros climáticos en el periodo más reciente, nos permite extrapolar con cierta seguridad, las fluctuaciones climáticas de los últimos 500 años. Además, disponemos de una amplia variedad de estudios paleoclimáticos basados en documentos de origen histórico, en cambios del paisaje y avance de los glaciares, que nos han ayudado a interpretar los resultados en este período de tiempo, en el que no disponemos de registros climáticos instrumentales.

Como comentamos en la sección IV. 3.1, la Pequeña edad de Hielo (PEH) (1300-1850) ha sido el último período frío a escala planetaria de los últimos 2000 años. Forzó la salida de los Vikingos de Groenlandia, provocó hambrunas en el norte de Europa, enfermedades como la peste negra y el abandono del cultivo de la vid en el Reino Unido, entre otras. En el sur de la Península Ibérica, este período se caracterizó por alteración de los regímenes

pluviométricos ocasionando alternancia entre períodos de inundaciones y fuertes lluvias con otros períodos de intensas sequías (Rodrigo et al., 1994,1995; Barriendos Vallve, 1997; Barriendos Vallve y Martín Vide, 1998). La mayoría de los eventos catastróficos registrados en documentos históricos (Rodrigo et al., 1994,1995; Barriendos, 1994,1996,1997; Barriendos y Martín-Vide, 1998; Saz, 2003) o en otros tipos de estudios como los basados en avances de glaciares (González Trueba et al., 2007) y cambios geomorfológicos (Grove 2001) aportan información de cómo fue la PEH. En general, en el Sur de la Península Ibérica, la PEH se mostró como un período especialmente favorable para los bosques, con los valores isotópicos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$) más negativos en los anillos de crecimiento del individuo CA-5. En estos resultados aparece bien caracterizado el período más frío de la PEH llamado “Mínimo de Maunder” (1645-1715) (Fig.4.21), que se caracterizó por una disminución en el número de manchas solares (Stuiver y Braziunas, 1993), lo que ocasionó una disminución de las temperaturas globales. En los datos de $\delta^{13}\text{C}$ del individuo CA-5, los valores más negativos aparecen en este período, lo que es congruente con otros estudios realizados en otras partes de Europa (Polonia), que muestran valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *Pinus sylvestris* y *Quercus robur* mínimos en este período (Pazdur et al., 2007).

La serie de $\Delta^{13}\text{C}$ del individuo más longevo de la zona del Parque Nacional de Doñana (DO-38) (y una vez descontados los efectos del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico), muestra que los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ más elevados los encontramos en las últimas décadas del siglo XIX. A continuación, se observa una fuerte tendencia a una disminución de la discriminación isotópica del carbono desde mediados del siglo XIX hasta la actualidad. Solo se observa una ligera recuperación entre 1960-1975 hacia unos valores más elevados de $\Delta^{13}\text{C}$. Estos cambios en la discriminación isotópica reflejan los cambios del régimen pluviométrico (Fig.4.9) en dicho período. Esta tendencia tan notable registrada en los valores de $\Delta^{13}\text{C}$ del individuo DO-38, puede ser debido a que ciertos individuos (aún dentro de la misma especie) son más sensibles que otros (por su posición y contexto edáfico) al estrés hídrico y, por tanto, responden con una mayor intensidad a los cambios en el ambiente que les rodea (Schweingruber et al., 1990; Saurer et al., 1995). La recuperación de las temperaturas que tuvo lugar al final de la PEH, junto con una disminución de las precipitaciones, que provocaron variaciones del nivel piezométrico y la desecación de la mayoría de los humedales de Doñana, a mediados del siglo XIX (Sousa y García Murillo, 2003), pueden explicar la variabilidad isotópica de la serie DO-38.

La eficiencia en el uso del agua (WUE, Water Use Efficiency).

En los ecosistemas mediterráneos, la sequía de los meses de verano es el principal factor limitante para el crecimiento de las plantas (Fotelli et al. 2000; Ackerly 2004; Lloret et al. 2004; Valladares et al., 2004). El aumento de la WUE, es una estrategia de las plantas frente a situaciones de estrés hídrico, frente a las cuales, las plantas economizan el consumo de agua, maximizando la asimilación de carbono. Por tanto, este parámetro fisiológico nos informa de la resistencia de la planta ante las actuales condiciones climáticas. Además, la concentración de CO₂ influye directamente en la WUE (Asimilación de carbono/Transpiración), ya que aumentos en la concentración de CO₂ atmosférico, provocan una disminución de la conductancia estomática y de la transpiración, incrementándose por tanto la WUE. Por tanto, el estudio de la eficiencia en el uso del agua, integra información sobre la evolución de las condiciones ambientales (concentración de CO₂, temperatura, precipitación, disponibilidad de agua) de una zona concreta.

La eficiencia en el uso del agua (WUE, *Water Use Efficiency*) calculada en ambas zonas de estudio, muestra un aumento significativo a partir de 1950 (disminución de la discriminación isotópica del carbono para el mismo período). Durante este período la concentración de CO₂ atmosférico se ha incrementado desde 310 ppm en 1950 hasta 368 ppm en 2004 (datos de McCarroll y Loader, 2004). Esto, unido al aumento de temperatura y a la irregularidad de las precipitaciones de las últimas décadas, han provocado un aumento de las condiciones de estrés para planta, que reaccionan reduciendo su conductancia estomática, de ahí la disminución en $\Delta^{13}\text{C}$ y el incremento en WUE.

Los valores de WUE más elevados los encontramos en *Pinus nigra salmannii* de la Sierra de Cazorla (Fig 5.4). Esto es congruente, ya que la abrupta orografía de este espacio natural y la orientación sur de la ladera, permite que haya una mayor escorrentía superficial del agua, y por tanto, la disponibilidad de ésta para las raíces sea menor, sobre todo en los períodos secos. Sin embargo en Doñana, a pesar de que las precipitaciones anuales sean menores cuantitativamente, la poca pendiente de este espacio natural, hace que el agua, permanezca durante más tiempo en el suelo, y por tanto, obtengamos aquí unos valores de WUE más bajos. Otra posible explicación sería, el descenso de la discriminación isotópica observado en muchas especies con la altitud (Körner et al., 1988; Körner et al., 1991; Marshall y Zhang 1994). Este descenso ha sido relacionado con la caída de las presiones parciales de CO₂ y O₂ atmosféricos y con variaciones anatómicas, morfológicas y fisiológicas

de las hojas (Hultine y Marshall 2000), lo que podría justificar los valores más elevados de WUE en Cazorla.

Con respecto al aumento de WUE a través de las décadas se observa que en 1950 (media entre 1925-1975) la WUE se incrementó en Cazorla un 5% con respecto a 1900 (promedio entre 1875-1925). Los mayores incrementos en WUE son para las últimas décadas. La WUE en Cazorla se incrementó un 13% en Cazorla y un 19% en Doñana para el período 1975-2004. Esta mayor intensidad en el incremento de la WUE en Doñana con respecto a Cazorla en las últimas décadas, podría deberse no sólo a las desfavorables condiciones ambientales (aumento de temperatura, disminución de la precipitación de primavera), sino también a descensos del nivel freático debido a la sobre explotación de los acuíferos de la zona (Custodio et al 2005), lo que estaría causando un mayor estrés en estos árboles.

Estos resultados son acordes con datos de otros estudios (Bert et al., 1997; Duquesnay et al 1998; Waterhouse et al., 2004; Saurer et al., 2004; Peñuelas et al., 2008; Linares et al., 2009) que muestran un mayor aumento de la WUE en los últimos 50 años. Sin embargo, otros estudios han observado lo contrario, es decir, una disminución de la WUE con el aumento del estrés hídrico (Reichstein et al., 2002), debido a la disminución no sólo de la transpiración, sino también, de la ganancia de carbono de la planta. Por otra parte, aumentos en la WUE, no necesariamente implican aumento en biomasa y/o en el crecimiento secundario, ya que el aumento de la tasa fotosintética provocado por el aumento de la concentración de CO₂, puede invertirse en aumento de exudados por las raíces o de carbohidratos no estructurales (Pinkard et al., 2010). Por tanto, aunque es difícil cuantificar el efecto de elementos individuales del cambio climático (aumento de temperatura, escorrentía, déficit hídrico, CO₂ atmosférico), sobre los individuos analizados sí existe una respuesta isotópica que integra la variabilidad de las condiciones ambientales, deducida de las correlaciones significativas encontradas entre WUE y la concentración de CO₂ atmosférico ($r=0.92$, $p<0.001$ en Doñana y $r=0.95$, $p<0.001$ en Cazorla), la precipitación de primavera ($r=-0.34$, $p<0.05$ en Doñana y $r=-0.32$, $p<0.001$ en Cazorla) y la temperatura media anual ($r=0.65$, $p<0.001$ en Doñana y $r=0.25$, $p<0.01$ en Cazorla), que está indicando un claro y rápido deterioro de las condiciones de las plantas durante las últimas 3 décadas tanto en Doñana como en Cazorla. Por otra parte, si las condiciones actuales de emisiones de CO₂ y de aumento de temperatura y déficit hídrico siguen aumentando en el sur de la Península Ibérica, es posible que ésta respuesta de los individuos analizados cambie, y en lugar de ser sumideros de carbono, se saturen y se conviertan en emisores de CO₂ debido al incremento de la respiración.

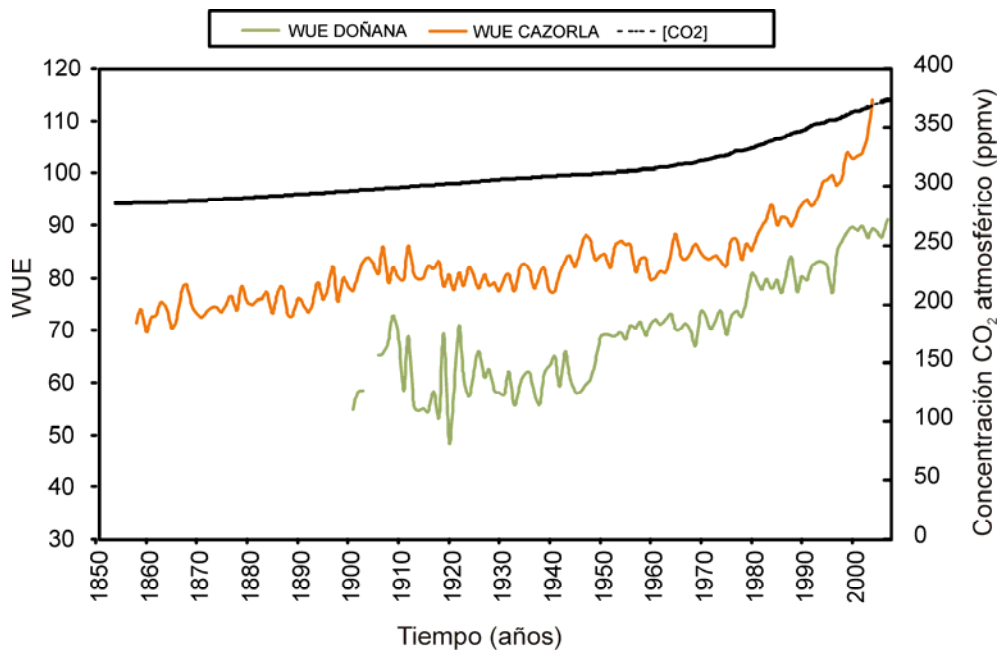


Figura 5.4. Eficiencia en el uso del agua media (WUE) de las dos zonas de estudio del sur de la Península Ibérica frente a la evolución en la concentración del CO₂ atmosférico (datos de McCarroll y Loader, 2004).

Variabilidad de la composición isotópica de hidrógeno y oxígeno de anillos de árboles del sur de la Península Ibérica.

Como se indicó en secciones anteriores, la composición isotópica de hidrógeno y oxígeno de la celulosa de los anillos de crecimiento (δD , $\delta^{18}O$) está relacionada con la precipitación local, y con los procesos de enriquecimiento que sufre el agua del suelo debido a la evaporación (Epstein y Yapp, 1976; Yapp y Epstein, 1982; Edwards y Fritz, 1986; White et al., 1994). Existen modelos mecanicistas que expresan el δD y/o $\delta^{18}O$ de la celulosa como una función de la firma isotópica de la precipitación y la humedad relativa:

$$(\delta D/^{18}O_{\text{cel}} + 1000) / (\delta D/^{18}O_{\text{llovía}} + 1000) = \alpha_{\beta} \alpha_{\epsilon} \alpha_k - \alpha_{\beta} (\alpha_{\epsilon} \alpha_k - 1) RH$$

Donde $\alpha_{\beta}, \alpha_{\epsilon}, \alpha_k$ son los fraccionamientos netos bioquímicos, en el equilibrio y cinéticos, respectivamente y RH es la humedad relativa (Yapp y Epstein, 1982; Edwards y Fritz, 1986; White et al., 1994; Terwilliger y DeNiro, 1995; Pendall et al., 1999). Según este modelo, la temperatura y la humedad relativa influirían en la composición isotópica de la celulosa.

Los valores de δD de la celulosa de los anillos de crecimiento de este estudio demuestran claramente la influencia de la precipitación en la firma isotópica de la celulosa, al obtenerse con el hidrógeno correlaciones más altas con la cantidad de precipitación anual y estacional (Tabla 4.4), que en el caso del carbono (Granados y Delgado, 2010b). Los principales momentos de recarga, que tienen lugar durante el invierno o la primavera y especialmente los procesos de evaporación de las aguas superficiales se ven reflejados en los valores δD de la celulosa (Figura 4.11).

La temperatura, uno de los principales factores que influyen en la composición isotópica de hidrógeno de la precipitación, (Dansgaard, 1964; Gat, 1980; Rozanski et al., 1993), también conserva una correlación positiva con el δD de la celulosa (ver tabla 4.4).

Las correlaciones positivas obtenidas entre el δD de la celulosa y el δD del agua de lluvia del sur de la Península Ibérica y las negativas obtenidas con la humedad relativa (ver Fig. 4.13 y Fig. 4.14), están de acuerdo con los modelos mecanicistas descritos anteriormente.

Al igual que para el δD , el $\delta^{18}O$ de los anillos de árboles está relacionado con la precipitación local y/o humedad relativa, puesto que la principal fuente de oxígeno para las plantas es el agua de lluvia (Epstein y Yapp, 1976; Yapp y Epstein, 1982 ; Edwards y Fritz, 1986; White et al., 1994), pero cabría esperar que el oxígeno procedente del CO_2 atmosférico

también contribuya en la firma isotópica de la celulosa, sin embargo, los átomos de oxígeno procedentes del CO₂ atmosférico intercambian completamente con el H₂O antes de la síntesis de carbohidratos, por tanto el $\delta^{18}\text{O}$ de los productos resultantes (celulosa) dependerá del $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación y de la humedad relativa. Nuestros resultados afirman esta hipótesis, ya que se han encontrado correlaciones lineales positivas entre el $\delta^{18}\text{O}$ promedio de la celulosa y el $\delta^{18}\text{O}$ del agua de lluvia del sur de la Península Ibérica, aunque estas correlaciones son más débiles que las obtenidas con el hidrógeno, probablemente debido a que los procesos de evaporación del agua del suelo producen un mayor enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ con respecto a δD . Con respecto a las relaciones del $\delta^{18}\text{O}$ de la celulosa del Parque Nacional de Doñana con los parámetros climáticos, las mayores correlaciones entre el $\delta^{18}\text{O}$ promedio de todos los individuos analizados, se obtienen con la temperatura media anual (ver tabla 4.6), seguido de la temperatura máxima y la precipitación de verano.

Al igual que el hidrógeno, los procesos de evaporación de las aguas superficiales y del propio suelo, se ven reflejados en valores más positivos de ambos isótopos, lo que ocurre en años con temperaturas medias y/o máximas más elevadas. Pero especialmente el enriquecimiento es mayor, cuando se dan muchos meses seguidos con pocas precipitaciones (invierno seco más una primavera también seca). En las últimas décadas, los efectos del Cambio Global se están haciendo notar en el sur de la Península Ibérica. Está aumentando el número de años con temperaturas máximas y la tendencia al incremento de las temperaturas medias, y en especial, de la temperatura de verano (IPCC, 2007; CLIVAR, 2010). Esto está haciendo que los procesos de evaporación de agua del suelo y de transpiración de la vegetación, provoquen un cambio en la abundancia isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de la celulosa, al evaporarse en las hojas (y suelo), preferentemente las moléculas de agua que contienen los isótopos ligeros (H₂¹⁶O), con respecto a las que contienen los isótopos pesados (²H₂¹⁸O) (Epstein y Yapp, 1976; Yapp y Epstein, 1982), este enriquecimiento isotópico evaporativo podría explicar la tendencia de los isótopos de hidrógeno y de oxígeno, hacia valores más positivos en las últimas décadas (Fig. 5.4).

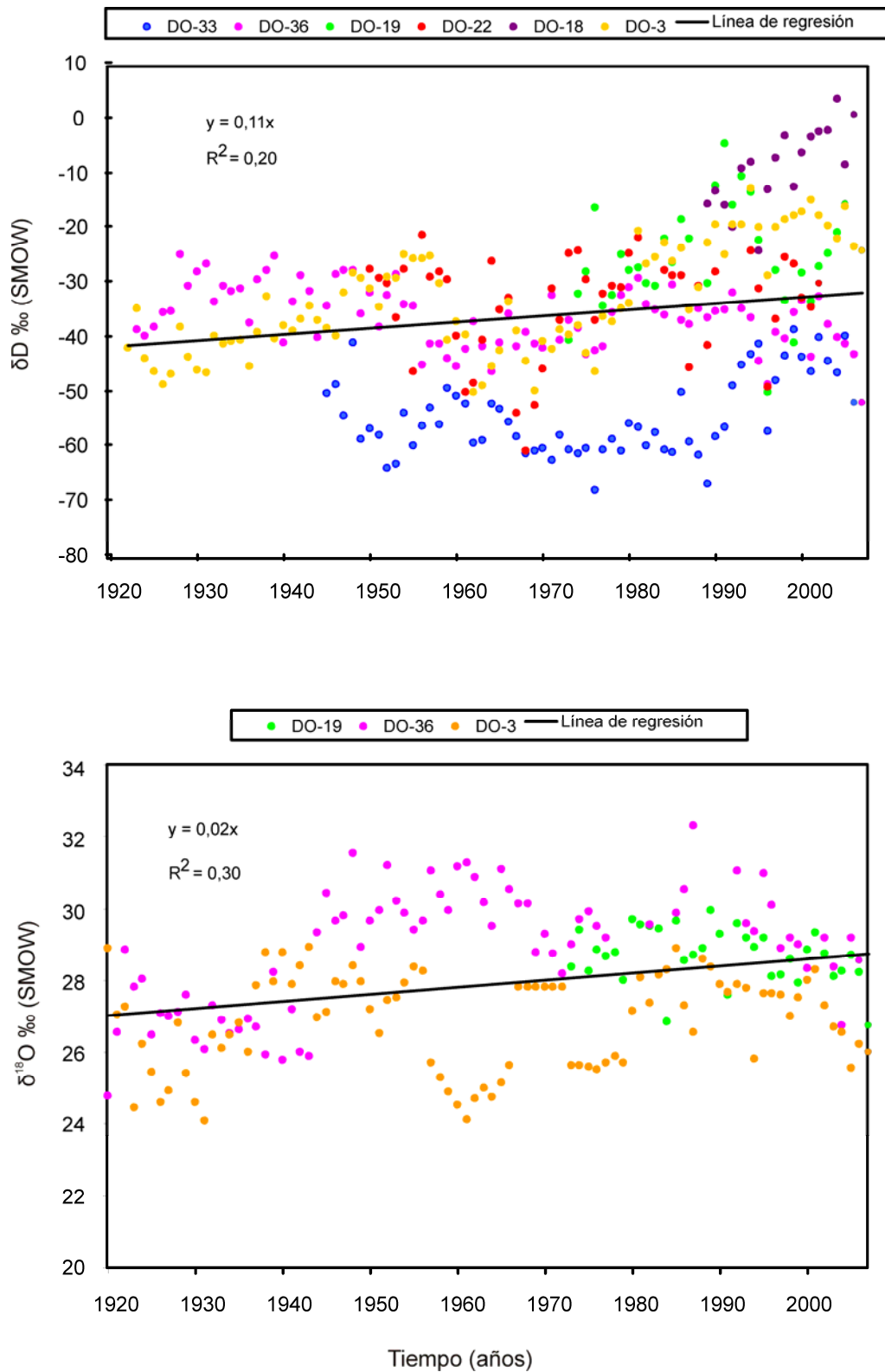


Figura 5.4. Valores de δD y $\delta^{18}O$ de la celulosa de los árboles individuales analizados en el Parque Nacional de Doñana y la línea de regresión (línea negra) de los valores medios. Obsérvese como gran parte de las series, durante las dos últimas décadas, aumentan de forma exponencial los valores de δD de la celulosa.

Los valores δD en el individuo más longevo (CA-5) concuerdan con los datos de $\delta^{13}C$, ya que indican que la PEH fue un período especialmente favorable para la cobertura vegetal en el Sur de la Península Ibérica. Los datos isotópicos son en general más negativos en este período lo que indica que las precipitaciones fueron más abundantes y/o las temperaturas fueron menores, repercutiendo en un menor estrés para la biomasa vegetal. Estos valores más negativos son ligeramente interrumpidos durante el mínimo de Maunder (1645-1715) (ver figura 5.5). A continuación sobre el 1750 parecen finalizar los efectos de la PEH, al menos en el sur de la Península Ibérica. A continuación aparece una tendencia hacia valores δD menos negativos lo que indica condiciones más cálidas y/o incremento de la aridez. Lo que es congruente con una disminución de la discriminación isotópica del carbono.

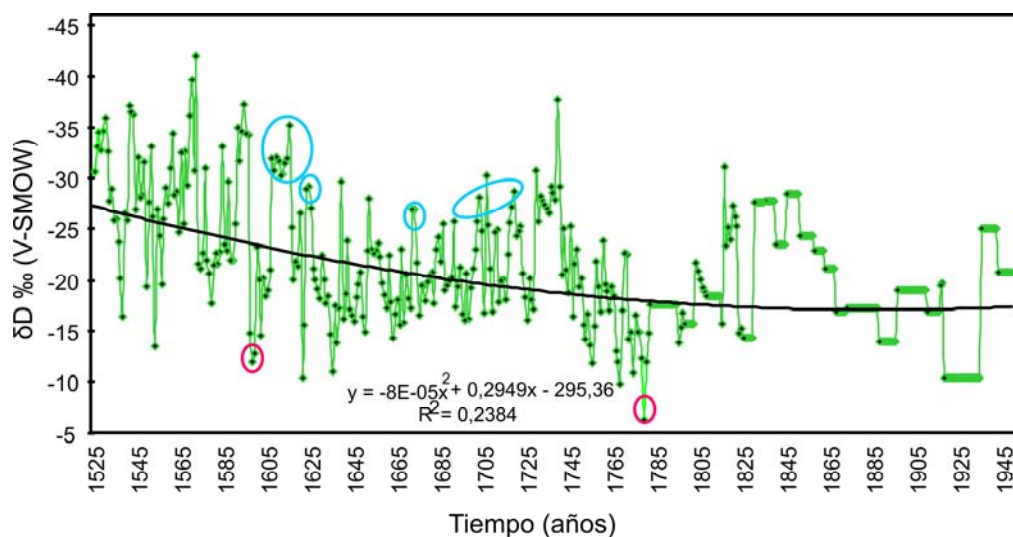


Figura 5.5. Composición isotópica de hidrógeno de la celulosa en la serie CA-5 (P.N de Cazorla Segura y las Villas). Tendencia (línea negra continua). Principales períodos húmedos y secos (círculos azules y rojos, respectivamente).

Los estadios finales de la PEH coinciden con algunos de los períodos de sequía (tendencia hacia valores menos negativos de $\delta^{13}C$) más prolongados y acusados de los últimos 500 años (Fig. 4.21). Concretamente, en la década de los 80 del siglo XVIII, se registraron períodos de duras sequías en la mitad norte de España (Barriendos, 1994, 1996, 1997; Saz, 2003). Justo en este período se pierden muchas cosechas en Europa y se dan episodios de hambruna que posiblemente contribuyen a hacer estallar la Revolución Francesa (1789-1799). Además el año previo a la Revolución, 1788, fue muy seco en Francia, a lo que le siguió un invierno muy frío. Este período previo a la Revolución Francesa también coincide con los

valores menos negativos de δD , lo que refuerza cuantitativamente la envergadura de ese período de sequía. Por tanto, el final de la PEH asignado por muchos autores aproximadamente a 1850 está más relacionado con la casuística de un período más húmedo dentro de ese período post PEH que con el verdadero final, que según los resultados isotópicos, fue aproximadamente sobre 1750 (un siglo antes).

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de la variabilidad isotópica de especies arbóreas del sur de la Península Ibérica, nos permiten establecer las siguientes conclusiones:

1. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en madera total muestran tendencias similares a los obtenidos en las muestra de celulosa extraída, existiendo una alta correlación entre la variabilidad isotópica de ambos componentes. Esto implica que, en determinados casos, es posible utilizar únicamente el análisis de $\delta^{13}\text{C}$ sobre madera, en lugar de celulosa. Este es el caso, de los estudios enfocados a reconstrucciones paleoclimáticas, que necesiten de series isotópicas largas, donde la extracción de celulosa supone un consumo importante de tiempo, lo que limita el alcance de estos estudios. En cambio, si lo que se pretende es estudiar un período de tiempo o un año concreto, resulta recomendable realizar también la extracción de celulosa.
2. En áreas del sur de la Península Ibérica, los factores limitantes, o que al menos desde un punto de vista isotópico causan más estrés a las especies arbóreas, y esto ocurre tanto en el Parque Nacional de Doñana como en el Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas, son la temperatura y la precipitación. En el Parque Nacional de Doñana, la temperatura de verano y la precipitación de primavera, son en concreto los factores que más influyen en la composición isotópica de carbono. En el Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas la precipitación de verano y las temperaturas máximas, resultan también, al menos en los últimos treinta años, las variables climáticas con mayor correlación significativa con los isótopos de carbono.
3. Los efectos del Cambio Global se han manifestado con un incremento en la eficiencia en el uso del agua (WUE) en las dos áreas estudiadas. Este aumento es considerable en la segunda mitad del siglo XX y, especialmente, en las últimas 3 décadas en la que se incrementa en un 13% y un 19% en Cazorla y Doñana, respectivamente. Esta información se ha obtenido gracias a la discriminación isotópica del carbono, que disminuye en el mismo período. Esto significa que el incremento en el estrés en las plantas (ya sea por la disminución en el agua disponible y/o por las mayores temperaturas medias en las últimas décadas) está siendo real y es cuantificable.
4. Los resultados de los isótopos estables de hidrógeno tienen una buena correlación con la cantidad de precipitación anual y estacional (primavera e invierno) y con la

temperatura (media anual y máxima). En este caso, los procesos de evaporación tienen una importancia relativa mayor, lo que se traduce en incrementos en los contenidos de deuterio. De esta manera, los años más secos están caracterizados con valores altos de δD . Por tanto, el uso combinado de valores isotópicos de hidrógeno y carbono constituye una excelente herramienta para localizar períodos de sequía en el pasado.

5. Los isótopos de oxígeno de la celulosa del Parque Nacional de Doñana tienen una buena correlación con la temperatura media, máxima y precipitación de verano. Al igual que con el hidrógeno, los procesos de evaporación de las aguas superficiales y del propio suelo dan lugar al enriquecimiento en isótopo pesado. Si bien es menos sensible que el hidrógeno. Por tanto, los años con temperaturas medias y/o máximas más elevadas, asociados con períodos de sequía, se corresponden con los valores isotópicos más positivos.
6. En la composición isotópica (hidrógeno y oxígeno) de la celulosa de árboles procedentes del Parque Nacional de Doñana, se han encontrado correlaciones positivas con la composición isotópica del agua de lluvia del sur de la Península Ibérica. Por el contrario, las correlaciones son negativas con la humedad relativa. Esto indica, que a pesar de los procesos de fraccionamiento de ambos isótopos debidos a la evaporación de las hojas y posteriores intercambios isotópicos con el agua del xilema, se conserva indirectamente parte de la firma isotópica de la lluvia del año de formación del anillo.
7. El factor antrópico debe ser tenido en cuenta, al comparar datos isotópicos de carbono de diferentes décadas. Los incrementos en la concentración de CO_2 atmosférico, empobrecido isotópicamente, ha provocado que los valores de $\delta^{13}C$ del CO_2 atmosférico sean cada vez más negativos, lo que ha quedado reflejado en las series isotópicas de los anillos de crecimiento. Por tanto, es necesario descontar esta tendencia para obtener unas correlaciones más precisas con los parámetros meteorológicos.
8. Es necesario tener en cuenta que algunos individuos son más sensibles que otros a los cambios ambientales, aún siendo de la misma especie, debido al tipo de suelo, insolación recibida, desarrollo de la raíz, distancia al nivel freático, etc. De ahí, por ejemplo, los mayores valores en $\delta^{13}C$ del individuo CA-5 (P.N. Cazorla), el cual se encontraba en la vertiente sur (recibiendo, mayor insolación y por tanto más estrés hídrico).

9. El estudio de los isótopos estables ha resultado ser una herramienta especialmente válida para estudios paleoclimáticos en ambientes mediterráneos del sur de la Península Ibérica. La mayor ventaja de los isótopos estables en dendroclimatología es la capacidad que tienen estos para integrar con una precisión anual las variables climáticas de una región concreta, lo que se ha confirmado con datos del Parque Nacional de Doñana y del Parque natural de Cazorla, Segura y las Villas.
10. La Pequeña Edad del Hielo fue, en general, un período favorable para la cobertura vegetal en el sur de la Península Ibérica. Un incremento en la cantidad de precipitación y temperaturas más suaves durante el verano fueron la causa. Los valores más negativos en δD y $\delta^{13}C$, lo confirman. Un importante período de sequía de más de 10 años, entre 1774 y 1787, pudo ser ya el inicio del período post PEH. Estas condiciones desfavorables pudieron producir hambruna generalizada en Europa que terminaron en Francia por desencadenar el inicio de la Revolución Francesa.
11. Los datos isotópicos de hidrógeno y carbono indican que, al menos en el Sur de la Península Ibérica, el final de la PEH se adelantó sobre un siglo, finalizando en 1750.

VII. BIBLIOGRAFÍA

VII. BIBLIOGRAFÍA

- Abrantes, F., Lebreiro, S., Rodrigues, T., Gil, I., Bartels-Jónsdóttir, H., Oliveira, P., Kissel, C., Grimalt, J.O. 2005, Shallow-marine sediment cores record climate variability and earthquake activity off Lisbon (Portugal) for the last 2000 years, *Quaternary Science Reviews* 24, 2477.
- Ackerly D., 2004. Functional strategies of chaparral shrubs in relation to seasonal water deficit and disturbance. *Ecol Monogr* 74:25–44.
- Álvarez, M.C., Flores, J.A., F.J. Sierro, F.J., Diz, P., Francés, G., Pelejero, C., Grimalt, J. 2005. Millennial surface water dynamics in the Ría de Vigo during the last 3000 years as revealed by coccoliths and molecular biomarkers, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 218, 1.
- Anderson, W.T., Bernasconi, S.M., McKenzie, J.A. 1998. Oxygen and carbon isotopic record of climatic variability in tree ring cellulose (*Picea abies*): an example from central Switzerland (1913–1995). *J. Geophys. Res.* 103, 31625–31636.
- Anderson, W.T., Bernasconi, S.M., McKenzie, J.A., Saurer, M., Schweingruber, F. 2002. Model evaluation for reconstructing the oxygen isotopic composition in precipitation from tree ring cellulose over the last century. *Chemical Geology* 182, 121–137.
- Andreu, L., Planells, O., Gutiérrez, E., Helle, G., Schleser, G.H. 2008. Climatic significance of tree-ring width and $\delta^{13}C$ in a Spanish pine forest network. *Tells B* 60, 771–781
- Araus, J.L., Febrero, A., Buxó, R., Camalich, M.D, Martin, D, Molina, F, Rodriguez-Ariza, M.O, Romagosa, I. (1997a) Changes in carbon isotope discrimination in grain cereals from different regions of the western Mediterranean basin during the past seven millennia. Palaeoenvironmental evidence of a differential change in aridity during the late Holocene. *Global Change Biology* 3, 107-118.
- Bao, R., Alonso, A., Delgado, C., Pages, J.L. 2007, Identification of the main driving mechanisms in the evolution of a small coastal wetland (Traba, Galicia, NW Spain) since its origin 5700 cal yr BP, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 247, 296-312.
- Barbour, M.G., Fites-Kaufmann, J.A., Rizzo, D.M., Lindstrom, S., Kelley, E., Maloney, P.E. 2000. Issue 1: Define desired future conditions for old-growth forests in the Lake Tahoe Basin, pp 408-433.in: D.D. Murphy & C.M. Knopp. (eds.) *Lake Tahoe Watershed*

- Assessment , Volume I, USDA Forest Service, General Technical Report PSW-GTR-175, Albany, CA.
- Barbour, M.M., Farquhar, G.D. 2000. Relative humidity- and ABA induced variation in carbon and oxygen isotope ratios of cotton leaves. *Plant, Cell and Environment* 23, 473–485.
- Barbour, M.M., Andrews, T.J., Farquhar, G.D. 2001. Correlations between oxygen isotope ratios of wood constituents of *Quercus* and *Pinus* samples from around the world. *Austr. J. Plant Physiol.* 28, 335– 348.
- Barbour, M.M., Walcroft, A.S., Farquhar, G.D. 2002. Seasonal variation in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of cellulose from growth rings of *Pinus radiata*. *Plant, Cell and Environment* 25, 1483–1499.
- Barbour, M.M., Roden, J.S., Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R. 2004. Expressing leaf water and cellulose oxygen isotope ratios as enrichment above source water reveals evidence of a Peclet effect. *Oecologia* 138, 426-435.
- Barriendos, M., 1994. Climatología histórica de Cataluña. Aproximación a sus características generales (ss XV- XIX). Barcelona: Departamento de Geografía Física y Análisis Geográfico Regional. Universidad de Barcelona. Tesis doctoral inédita.
- Barriendos, M. 1996-1997. El clima histórico de Cataluña (ss XIV-XIX). Fuentes, métodos y primeros resultados. *Revista de Geografía*, XXX-XXXI, 69-96.
- Barriendos Vallve, M. 1997. El clima de la Península Ibérica a través de los registros históricos. En: Ibáñez, J.J., Valero, B.L. y Machado, C. (Eds) *El paisaje mediterráneo a través del espacio y del tiempo. Implicaciones en la desertificación*. Geoforma Ediciones. Logroño. pp. 343- 361.
- Barriendos, M., Martín-Vide, J. 1998. Secular climatic oscillations as indicated by catastrophic floods in the Spanish Mediterranean coastal area (14th-19th centuries). *Climatic Change* 38, 473–491.
- Battipaglia, G., Saurer, M., Cherubini, P., Siegwolf, R.T.W., Cotrufo, M.F. 2009. Tree rings indicate different drought resistance of a native (*Abies alba* Mill.) and a nonnative (*Picea abies* (L.) Karst.) species co-occurring at a dry site in Southern Italy. *Forest Ecology and Management* 257, 820-828.
- Beerling, D.J. 1997. Carbon isotope discrimination and stomatal responses of mature *Pinus sylvestris* L. trees exposed in situ for three years to elevated CO_2 and temperature. *Acta Oecologica* 18, 697-712.

- Beerling, D.J., Woodward, F.I. 1995. Leaf stable carbon isotope composition records increased water-use efficiency of C3 plants in response to atmospheric CO₂ enrichment. *Functional Ecology* 9, 394-401.
- Benito, G., Díez-Herrero, A., Fernández de Villalta, M. 2003. Magnitude and Frequency of Flooding in the Tagus Basin (Central Spain) over the Last Millennium. *Climatic Change*, 58, 171.
- Benito, G., Rico M., Sánchez-Moya, Y., Sopena, A., Thorndycraft, V.R., Barriandos, M. 2010. The impact of late Holocene climatic variability and land use change on the flood hydrology of the Guadalentín River, southeast Spain. *Global and Planetary Change* 70, 53-63.
- Bennett, C.F., Timmell, T.E. 1955. Preparation of cellulose trinitrate. *Svensk Papperstidning* 58, 281–286.
- Bernárdez, P., González-Alvarez, R., Francés, G., Prego, R., Bárcena, M.A., and Romero, O.E. 2008a. Palaeoproductivity changes and upwelling variability in the Galicia Mud Patch during the last 5000 years: geochemical and microfloral evidence. *The Holocene* 18, 1207-1218.
- Bernárdez, P., González-Álvarez, R., Francés, G., Prego, R., Bárcena, M.A., Romero, O.E. 2008b. Late Holocene history of the rainfall in the NW Iberian peninsula-Evidence from a marine record, *Journal of Marine Systems* 72, 366.
- Berninger, F., Sonninen, E., Aalto, T., Lloyd, J. 2000. Modelling ¹³C discrimination in tree rings. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 213–223.
- Berry SC, Varney GT, Flanagan LB (1997) Leaf $\delta^{13}\text{C}$ in *Pinus resinosa* trees and understory plants: variation associated with light and CO₂ gradients. *Oecologia* 109, 499-506.
- Bert, D., Leavitt, S.W., Dupouey, J.L. 1997. Variations of wood $\delta^{13}\text{C}$ and water-use efficiency of *Abies alba* during the last century. *Ecology* 78, 1588-1596.
- Bigeleisen, J. 1965. Chemistry of isotopes. *Science* 147, 463-471.
- Bigeleisen, J., Mayer, M.G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* 15, 261
- Bigeleisen, J., Perlman, M.L., Prosser, H.C. 1952. Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. *Anal Chem.* 24, 1356.
- Bigeleisen, J., Wolfsberg, M. 1958. Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics. *Adv. Chem. Phys.* 1, 15-76

- Biondi, F., Cayan, D.R., Berger, W.H. 1999: Decadal-scale changes in Southern California tree-ring records. Preprints, 10th Symp. on Global Change Studies, Dallas, TX, Amer. Meteor. Soc., 303–306.
- Biondi, F., Waikul, K., 2004. DENDROCLIM2002: a C++ program for statistical calibration of climate signals in tree-ring chronologies. *Comp & Geos* 30, 303– 311.
- Boden, T.A., Kaiser, D.P., Sepanski, R.J., Stoss, F.W. 1994. *Trends '93: A Compendium of Data on Global Change*. CDIAC Oak Ridge ESD publication 4195.
- Borella, S., Leuenberger, M. 1998. Reducing uncertainties in $\delta^{13}\text{C}$ analysis of tree rings: pooling, milling and cellulose extraction. *Journal of Geophysical Research* 103, 19519–19526.
- Borella, S., Leuenberger, M., Saurer, M. 1999. Analysis of $\delta^{18}\text{O}$ in tree rings: wood–cellulose comparison and method dependent sensitivity. *Journal of Geophysical Research* 104, 19267–19273.
- Bottinga, Y., Javoy, M. 1973. Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth Planet Sci Lett* 20, 250-265.
- Bowen, R. 1991. *Isotopes and Climate*. Elsevier Applied Science, London 483 pp.
- Brendel O., Lannetta P.P.M., Steward D. 2000. A rapid and simple method to isolate pure alpha-cellulosa. *Phytochemical análisis* 11, 7-10.
- Broadmeadow, M.S.J., Griffiths, H., Ehleringer, J.R., Hall, A.E., Farquhar, G.D. 1993. Carbon isotope discrimination and the coupling of CO_2 fluxes within forest canopies. In 'Stable isotopes and plant carbon-water relations'. (Eds JR Ehleringer, AE Hall, and GD Farquhar) (Academic Press, Inc.: San Diego)
- Brunet, M., Saladié, O., Jones, P., Sigró, J., Aguilar, E., Moberg, A., Lister, D., Walther, A.M., López, D., Almarza, C. 2006. The development of a new dataset of Spanish daily adjusted temperature series (SDATS) (1850-2003), *International Journal of Climatology* 26, 1777-1802.
- Brunet, M., P.D. Jones, J. Sigró, O. Saladié, E. Aguilar, A. Moberg, P. Della-Marta, D. Lister, A. Walther, A., López, D. 2007. Temporal and spatial temperature variability and change over Spain during 1850-2005, *Journal of Geophysical Research*, 112, D12117, doi: 10.1029/2006JD008249.
- Buhay, W.M., Edwards, T.W.D. 1995. Climate in southwestern Ontario, Canada, between AD 1610 and 1885 inferred from oxygen and hydrogen isotopic measurements of wood cellulose from trees in different hydrologic settings. *Quaternary Research* 44, 438–446.

- Burk, R. L., Stuiver, M. 1981 Oxygen isotope ratios in trees reflect mean annual temperature and humidity. *Science* 211, 1417– 1419.
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Canals, M., Saffi, L., Shackleton, N.J., Schönfeld, J., Zahn, R. 2001. Variability of the western Mediterranean Sea surface temperatures during the last 25,000 years and its connection with the northern hemisphere climatic changes. *Paleoceanography* 16, 40-52.
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Canals, M. 2002. Response of the western Mediterranean Sea to the rapid climatic variability that occurred during the last 50,000 years. A molecular biomarker approach. *Journal of Marine Systems* 33-34, 253-272.
- Clivar, 2010. Informe de evaluación del cambio climático regional. Editores: Fiz F. Pérez y Roberta Boscolo.
- Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E., Moore, G.R. 1982. Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Analytical Chemistry* 66, 2989–2991.
- Conway, D. 1998. Recent climate variability and future climate change scenarios for Great Britain. *Progress in Physical Geography* 22, 350-374.
- Conway, T. J., Tans, P.P., Waterman, L.S., Thoning, K.W., Masarie, K.A., Gammon, R.H. 1988. Atmospheric carbon dioxide measurement in the remote global troposphere, 1981-1984, *Tellus*, 40B, 81-115.
- Conway, T.J., Tans, P.P., Waterman, S.L., Thoning, K.W., Kitzis, D.R., Masarie, K.A., Thang, N. 1994. Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the NOAA/CMDL global air sampling network. *J. Geophys. Res.* 99, 22831-22855.
- Cook, E. R. 1990. A conceptual linear aggregate model for tree rings. 98-104. Ed, Cook & L.A. Kairiukstis in: *Method of dendrochronology*. Kluger Academic Publishers.
- Cook, E.R. 1995. Temperature histories from tree rings and corals. *Climate dynamics* 11, 211-222.
- Craig, H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 3, 53-92.
- Craig, H., 1954. Carbon-13 variations in Sequoia rings and the atmosphere. *Science* 119, 141–144.
- Craig, H., 1957 Isotopic Standard for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 133.
- Craig, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.

- Craig H., Gordon, L.I. 1965. In Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures ed. E. Tongiorgi. 9–130.
- Creus, J., Puigdefábregas, J. 1983. Climatología histórica y dendrocronología de *Pinus uncinata* Arnold. Avances sobre la investigación en bioclimatología. CSIC, 121-127.
- Custodio, E., Manzano, M., Iglesias, M. 1996. Análisis térmico preliminar de los acuíferos de Doñana. IV SIAGA. Vol II: 89-98.
- Custodio, E., Dolz, J., Manzano, M. 2005. Fund. Doñana 21. 190 pp.
- Cheddadi, R., Yu, G., Guiot, J., Harrison, S.P., Prentice, I.C. 1997. The climate of Europe 6000 years ago, *Climate Dynamics* 13, 1-9.
- Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.
- Dawson, T.E. 1993. Water sources of plants as determined from xylem-water isotopic composition: perspectives on plant competition, distribution and water relations. In: Ehleringer, J.R., Hobbie, E.H., Peterson, G.J., Tieszen, L.L., eds. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Academic Press, San Diego, 115–138.
- Dawsom, T.E., Ehleringer, J.R. 1991. Streamside trees that do not use stream water: Evidence from hydrogen isotope ratios. *Nature* 350, 335-337.
- DeNiro, M.J., Epstein, S. 1979. Relationship between oxygen isotope ratios of terrestrial plant cellulose, carbon dioxide, and water. *Science* 204, 51-53.
- Desprat, S., Sánchez-Goñi, M.F., Loutre, M.F. 2003. Revealing climatic variability of the last three millennia in northwestern Iberia using pollen influx data. *Earth Planet. Sci. Lett.* 213, 63-78.
- Donoso, C. 1981. Árboles nativos de Chile. Guía de reconocimiento. Ed. Alborada, Valdivia, Chile, 116pp.
- Dongmann, G., Nurnberg, H.W., Forstel, H., Wagener, K. 1974. On the enrichment of ^2H ^{18}O in leaves of transpiring plants. *Radiation, Environment and Biophysics* 11, 41–52.
- Douglass, A.E. 1933. Evidences of cycles in tree ring records. *Proceedings National Academy of Sciences* 19, 350-360.
- Duquesnay, A., Breda, N., Stievenard, M. 1998. Changes of tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ and water-use efficiency of beech (*Fagus sylvatica* L.) in north-eastern France during the past century. *Plant Cell and Environment* 21, 565–572.
- Eddy, J.A., 1976. The Maunder Minimum. *Science* 192, n° 4245, 1189-1202.
- Eddy, J.A. 1977. Tree rings. Climate and a changing sun. *Bulletin of the American physical society* 22, 1244-1244.

- Edwards, T.W.D., Fritz, P. 1986. Assessing meteoric water composition and relative humidity from ^{18}O and ^2H in wood cellulose Paleoclimatic implications for southern Ontario, Canada. *Appl. Geochem.* 1, 715–723.
- Ehleringer, J.R., Cooper, T.A. 1988. Correlations between carbon isotope ratio and microhabitat in desert plants. *Oecologia* 76, 562-566.
- Ehleringer, J.R., Rundel, P.W. 1988. Stable Isotopes: History, Units, and Instrumentation. In: *Stable isotopes in ecological research.* (Eds. PW Rundel., J.R Ehleringer, and K.A Nagy) pp. 1-54. (Springer-Verlag: New York)
- Ehleringer, J.R., Hall, A.E., Farquhar, G.D. 1993. Introduction: water use in relation to productivity. In: *Stable isotopes and plant carbon–water relations.* (Ed Ehleringer, J.R., Hall, A.E., Farquhar, G.D.). Academic Express, New York, 3–18.
- Ehleringer, J.R., Osmond, (1989). *Stable isotopes.* In: Pearcy R.W., Ehleringer J.R., Mooney, H.A. y Rundel P.W. Eds. *Plant Physiological Ecology: Field methods and instrumentation*, pp. 281-300. Chapman & Hall. Londres.
- Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of ^{18}O content of water from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 213-224.
- Epstein, S., Yapp, C.J., Hall, J.H. 1976. The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants. *Earth Plan. Sci. Lett.* 30, 241-251.
- Epstein, S., Yapp, C.J. 1976. Climatic implications of the D/H ratio of hydrogen in C–H groups in tree cellulose. *Earth and Planetary Science Letters* 30, 252–261.
- Epstein, S., Krishnamurthy, R.V. 1990. Environmental information in the isotopic record in trees. *Philos T R Soc* 330A, 427–439.
- Esau, K. 1982. *Anatomía de las plantas con semilla*, Ed. Hemisferio Sur. Buenos Aires, 512pp.
- Esteban-Parra, M.J., Gámiz-Fortis, S.R., Castro-Díez, Y. 2009. The evolution of temperature extreme events in the south of the Iberian Peninsula, Submitted to *International Journal of Climatology*.
- Farmer, J.G., Baxter, M.S. 1974. Atmospheric carbon dioxide levels as indicated by the stable isotope record in wood. *Nature* 247, 273–275.

- Farquhar, G.D., O'Leary, M.H., Berry, J.A. 1982. On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves. *Aust. J. Plant Physiol.* 9. 121-137.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K.T. 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annu. Rev. Plant Phys.* 40, 503-537.
- Farquhar, G.D., Lloyd, J. 1993. Carbon and oxygen isotope effects in the exchange of carbon dioxide between terrestrial plants and the atmosphere. In: Ehleringer, J.R., Hall, A.E., Farquhar, G.D. (Eds.), *Stable Isotopes and Plant Carbon–Water Relations*. Academic Press, New York, pp. 47–70.
- February, E.C., Stock, W.D. 1999. Declining trends in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide from tree rings of South African *Widdringtonia cedarbergensis*. *Quaternary Res.* 52, 229–236.
- Feng, X., Krishnamurthy, R.V., Epstein, S. 1993. Determination of D/H ratios of non-exchangeable hydrogen in cellulose: A method based on the water-cellulose exchange reaction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4249-4256.
- Feng, X., Epstein, S. 1995a. Carbon isotopes of trees from arid environments and implications for reconstructing atmospheric CO_2 concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2599–2608.
- Feng, X., Epstein, S. 1995b. Climatic temperature records in δD data from tree rings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3029–3037.
- Ferrio, J.P., Florit, A., Vega, A., Serrano, L., Voltas, J. 2003. $\Delta^{13}\text{C}$ and tree-ring width reflect different drought responses in *Quercus ilex* and *Pinus halepensis*. *Oecologia* 137, 512–518.
- Ferrio J.P., Voltas, J., 2005. Carbon and Oxygen isotope ratios in wood constituents of *Pinus halepensis*, as indicators of precipitation, temperature and vapour pressure deficit. *Tellus* 57B, 164-173.
- Fischer, H., Wahlen, M., Smith, J., Mastroianni, D., Deck, B. 1999. Ice core records of atmospheric CO_2 around the last three glacial terminations, *Science* 283, 1712-1714.
- Fotelli M.N, Radoglou K.M, Constantinidou H.I.A. 2000. Water stress responses of seedlings of four Mediterranean oak species. *Tree Physiol* 20, 1065–1075.
- Francey, R.J., Farquhar, G.D. 1982. An explanation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in tree rings. *Nature* 297:28-31

- Francey, R.J., Gifford, R.M., Sharkey, T.D., Weir, B. 1985. Physiological influences on carbon isotope discrimination in huon pine (*Lagarostrobos franklinii*). *Oecologia* 66, 211-218
- Francey, R. J., Robbins, F.J., Allison, C.E., Richards, N.G. 1990. The CSIRO global survey of CO₂ stable isotopes. In: Baseline Atmospheric Research Program (Australia) 1988 (Edited by S. R. Wilson and G. P. Ayers), Ayers, Department of Administrative Services/Bureau of Meteorology and CSIRO Division of Atmospheric Research.
- Francey, R.J., Allison, C.E., Etheridge, D.M., Trudinger, C.M., Enting, I.G., Leuenberger, M., Langenfelds, R.L., Michel, E., Steele, L.P. 1999. A 1000-year high precision record of $\delta^{13}\text{C}$ in atmospheric CO₂. *Tellus* 51B, 170–193.
- Freyer, H.D., Belacy, N. 1983. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ records in Northern Hemispheric trees during the past 500 years- anthropogenic impact and climate superpositions. *J. Geophys. Res.* 88, 6844-6852
- Friedli, H., Lotscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U., Stauffer, B. 1986. Ice core record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratio of atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature* 324, 327-328.
- Frigola, J., Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Sierro, F.J., Flores, J.A., Grimalt, J.O., Hodell, D.A., Curtis, J.H. 2007. Holocene climate variability in the Western Mediterranean Sea from a deep-water sediment record, *Paleoceanography*, 22, doi:10.1029/2006PA001307.
- Fritz, H.C. 1966. Growth rings of trees. Their correlations with climate. *Science* 154, 973-&.
- Galán, E., Cañada, R., Rasilla, D., Fernández, F., Cervera, B. 1999. “Evolución de las precipitaciones anuales en la Meseta Meridional durante el siglo XX”, en Raso, J. M. y Martín Vide, J. (eds.), *La Climatología española en los albores del siglo XXI*, Publicaciones de la Asociación Española de Climatología (AEC), serie A, n.º 1, pp. 169-180.
- García Novo, F., Martín, A., Toja, J. 2007. La frontera de Doñana. Universidad de Sevilla, Sevilla. 317 pp.
- Gat, J.R. 1980. The relationship between surface and subsurface waters: water quality aspects in areas of low precipitation. *Hydrol. Sci.* 25: 257-267.
- Gebrekirostos, A., Worbes, M., Teketay, D., Fetene, M., Mitlöhner, R. 2009. Stable carbon isotopes ratios in tree rings of co-occurring species from semi-arid tropics in Africa: Patterns and climatic signals. *Global Planetary Change* 66, 253–260.

- Gil-García, M., Ruiz Zapata, M., Santisteban, J., Mediavilla, R., López-Pamo, E., Dabrio, C. 2007. Late Holocene environments in Las Tablas de Daimiel (south central Iberian Peninsula, Spain), *Vegetation History and Archaeobotany* 16, 241-250.
- Giorgi, F. 2002. Variability and trends of sub-continental scale surface climate in the twentieth century. Part I: Observations, *Clim. Dyn.* DOI 10.1007/s00382-001-0204-x.
- Glock, N.S. 1955. Growth rings and climate II. *The Bot. Rev.* 21, 73-188
- Gómez Ortiz, 1996. Claves para conocer mejor el glaciario de Sierra Nevada Enseñanza de las Ciencias de la Tierra, 2006. (13.3) 296-302
- Gonfiantini, R. 1978. Standard for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature (London)* 271, 534
- González-Bernáldez, F., García-Novo, F., Ramírez-Díaz, L. 1971. Analyse factorielle de la végétation des dunes de la Reserve Biologique de Doñana (Espagne). In: *Colloques Phytosociologiques I, La végétation des Dunes.* Géhu JM (ed.). J. Cramer: Vaduz, Paris, France; 185 –200.
- González Trueba, J.J., Martín Moreno, R., Martínez de Pisón, Serrano, E. 2007. Little Ice Age glaciation and current glaciers in the Iberian Peninsula. *The Holocene* 18, 551-568.
- González-Sampériz, P., Valero-Garcés, B.L., Moreno, M. Morellón, M., Navas, A., Machín, J., Delgado-Huertas, A. 2008. Vegetation changes and hydrological fluctuations in the Central Ebro Basin (NE Spain) since the Late Glacial period: Saline lake records, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 259, 157.
- Goodes, C.M., Paluticof, J.P., Davis, T.D. 1992. *The nature and causes of Climatic Change: Assessing the long-term future.* Belhaven Press. Londres, 248 pp
- Granados, S., Delgado, A. 2010a. Carbon isotopic study of growth tree rings from Doñana National Park: Effects of Global Change. *Global and Planetary Change* (in review).
- Granados, S., Delgado, A. 2010b. $\delta^{13}\text{C}$ and δD in tree growth rings of *Pinus pinea* and its relationship with climate in Doñana National Park (Spain). *TRACE*, Vol.9 (in press).
- Granados, S., Delgado, A., Reyes, E., 2010. Los anillos del pino piñonero en Doñana permiten seguir la pista del Cambio Climático. *Quercus* 297, 14.
- Gray, J., Thompson, P. 1976. Climatic information from $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of cellulose in tree-rings. *Nature* 262, 481–482.
- Gray, J., Thompson, P. 1977. Climatic information from $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analysis of cellulose, lignin and wholewood from tree-rings. *Nature* 270, 708–709.

- Gray, J., Se, J.S. 1984. Climatic implications of the natural variation of D/H ratios in tree-ring cellulose. *Earth Planetary Science Letters* 70, 129–138.
- Gray, J., Song, S.J. 1984. Climatic implication of the natural variation of D/H ratios in tree ring cellulose. *Earth. Planet Sc. Lett.* 70, 129-138.
- Green, J.W. 1963. Wood cellulose. In: Whistler, R.L. (Ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry III*. Academic Press, New York.
- Grove, A.T., 2001. The Little Ice Age and its geomorphological consequences in Mediterranean Europe. *Climatic Change* 48, 121-136.
- Gutiérrez-Elorza, M., Peña-Monné, J.L. 1988 Geomorphology and late Holocene climatic change in northeastern Spain, *Geomorphology* 23, 205–217.
- Hammer, O., Harper, D.A.T., Ryan, P.D. 2001. PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol. Electron.* 4(1).
- Hayes, J.H. and Johnson, M.W. 1988. Reagent and procedures for the preparation of H₂ for hydrogen-isotopic analysis of water. Ph. D. Thesis, Indiana University.
- Heaton, T.H.E. 1999. Spatial, species, and temporal variations in the ¹³C/¹²C ratios of C₃ plants: implications for palaeodiet studies. *J. Archaeol. Sci.* 26, 637–649.
- Held, I.M., Soden, B.J. 2006. Robust responses of the hydrological cycle to global warming. *Journal of Climate*, 19 (14), 5686-5699.
- Helliker, B., Ehleringer, J. 2000. Establishing a grassland signature in veins: ¹⁸O in the leaf water of C₃ and C₄ grasses (National Acad. Sciences).
- Helliker, B. y Ehleringer, J. 2002. Grass blades as tree rings: environmentally induced changes in the oxygen isotope ratio of cellulose along the length of grass blades. *New Phytologist*. 155: 417-424.
- Heuser, E. 1944. *Cellulose Chemistry*. John Wiley, Chichester.
- Hoefs, J. 1980. *Stable Isotope Geochemistry*. 2^a edition. Springer-Verlag.
- Houghton, J.R., Meira Filho, L.G., Callander, B.A., Harris, N., Kattenberg, A., Maskell, K. (eds) 1996. *Climatic Change 1995: the science of climatic change*, Cambridge, Cambridge University Press. 572.pp.
- Houghton, J.R., Ding, Y., Griggs, M., Noguer, P.J., Van Der Linden., Xiaosu, D. (eds). 2001. *Climatic Change 2001: The Scientific Basis*. Contribution of working Group I to the Third Assessment Report oh the Intergovernmental Panel on Climatic Change (IPCC). Cambridge University Press. p. 944.
- Hulston, J.R. 1978. Methods of calculating isotopic fractionation in minerals. In: *Stable isotope in the earth sciences*. DSIR Bull 220: 211.

- Hultine, K.R., Marshall, J.D. 2000. Altitude trends in conifer leaf morphology and stable carbon isotope composition. *Oecologia* 123, 32–40.
- I.A.E.A., 1990. Environmental Isotope Data No.9: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1984-1987). International Atomic Energy Agency (IAEA) Vienna.
- IPCC, 2007. Climate change, fourth assessment report. (Ed Cambridge University Press). London.
- Javoy, M. 1977. Stable isotopes and geothermometry. *J. Geol. Soc.* 133, 609.
- Julià, R., Burjachs, F., Dasí, M.J., Mezquita, F., Miracle, M.R., Roca, J.R., Seret, G., Vicente, E. 1998. Meromixis origin and recent trophic evolution in the Spanish mountain lake La Cruz, *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* 60, 279-299.
- Keeling, C.X.D. 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 13, 322-334.
- Keeling, C. D. 1979. The Suess Effect: ¹³Carbon-¹⁴Carbon interrelations. *Environ. Int.* 2, 229-300.
- Keeling, C.D., Mook, W.G., Tans, P.P. 1979. Recent trends in the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric carbon dioxide. *Nature* 277, 121-123.
- Keeling, C.D., Bacastow, R.B., Carter, A.F., Piper, S.C., Whorf, T.P., Heimann, M., Mook, W.G., Roeloffzen, H. 1989a. A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 1. Analysis of observational data. *Geophysical Monographs of the American Geophysical Union* 55, 165-236.
- Keeling, C.D., Piper, S.C., Heimann, M. 1989b. A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 4. Mean annual gradient and interannual variations. In: (J.H. Peterson ed.) *Aspects of climate Variability in the Pacific and Western Americas*. Agu, Washington. pp. 305-363
- Keeling, C.D., Whorf, T.P., Wahlen, M., Vanderpligt, J. 1995. Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon-dioxide since 1980. *Nature* 375, 666-670.
- Körner, C., Farquhar, G.D., Roksandic, S. 1988. A global survey of carbon isotope discrimination in plants from high altitude. *Oecologia* 74:623–632.
- Körner, C., Farquhar, G.D., Wong, S.C. 1991. Carbon isotope discrimination by follows latitudinal and altitudinal trends. *Oecologia* 88:30–40.
- Korol, R.L., Kirschbaum, M.U.F., Farquhar, G.D., Jeffreys, M. 1999. Effects of water status and soil fertility on the C-isotope signature in *Pinus radiata*. *Tree Physiol* 19, 551–562.
- Krishnamurthy, R.V., Epstein, S. 1985. Tree ring D/H ratio from Kenya, East Africa and its palaeoclimatic significance. *Nature* 317, 160–162.

- Lawrence, J.R., White, J.W.C. 1984. Growing season precipitation from D/H ratios of Eastern White Pine. *Nature* 311, 558–560.
- Leavitt, S.W., Long, A. 1984. Sampling strategy for stable carbon isotope analysis of tree rings in pine. *Nature* 311, 145–147.
- Leavitt, S.W., Long, A. 1988. Stable carbon isotope chronologies from trees in the southwestern United States. *Global Biogeochem. Cycles* 2, 189-198.
- Leavitt, S.W., Long, A. 1989. Intertree variability of $\delta^{13}\text{C}$ in tree rings. In: Rundel PW, Ehleringer JR, Nagy KA, editors. *Stable isotopes in ecological research* New York: Springer-Verlag. Chapter 7, 95-104.
- Leavitt, S.W., Lara, A. 1994. South American tree rings show declining $\delta^{13}\text{C}$ trend. *Tellus* 46B, 152–157.
- Leavitt, S.W., Danzer, S.R. 1993. Method for batch processing of small wood samples to holocellulose for stable carbon isotope analysis. *Analytical Chemistry* 65, 87–89.
- Lebreiro, S. M., Francés, G., Abrantes, F.F.G. Diz, P., Bartels-Jonsdottir, H.B., Stroynowski, Z.N., Gil, I.M., Pena, L.D., Rodrigues, T., Jones, P.D., Nombela, M.A., Alejo, I., Briffa, K.R., Harris, I., Grimalt, J.O. 2006. Climate change and coastal hydrographic response along the Atlantic Iberian margin (Tagus Prodelta and Muros Ria) during the last two millennia, *The Holocene* 16, 1003- 1015.
- Leggett, J. 1990. *Global Warming, The Greenpeace Report*, Oxford University Press, Oxford, 554 pp.
- Leuenberger, M. 2007. To what extent can ice core data contribute to the understanding of plant ecological developments of the past? In: *Stable isotopes as Indicators of ecological change* (T.E. Dawson and R.T.W. Siegwolf Eds) 14, 211-232.
- Leuenberger, M., Siegenthaler, U., Langway, C.C. 1992. Carbon isotope composition of atmospheric CO_2 during the last ice age from an Antarctic ice core. *Nature* 357, 488-490.
- Levin, I., Graul, R., Trivett, N.B.A. 1995. Long-term observations of atmospheric CO_2 and carbon isotopes at continental sites in Germany. *Tellus* 47B, 23-34.
- Libby, L.M., Pandolfi, L.J. 1974. Temperature dependence of isotope ratios in tree rings. *Proceedings of the National Academy of Science* 71, 2482–2486.
- Libby, L.M., Pandolfi, L.J., Payton, P.H., Marshall III, J., Becker, B., Giertz Siebenlist, V. 1976. Isotopic tree thermometers. *Nature* 261, 284–290.
- Linares, J.C, Delgado-Huertas A., Camarero, J.J., Merino, J., Carreira, J.A., 2009. Competition and drought limit the response of water use efficiency to rising atmospheric carbon dioxide in the Mediterranean fir *Abies Pinsapo*. *Oecologia* 161, 611-624.

- Liphshitz, N., Lev-Yadun, D., Rosen, E. Waisel, Y. 1984. The annual rhythm of activity of the lateral meristems (cambium and phellogen) in *Pinus halepensis* Mill. and *Pinus pinea* L. IAWA Bull. n.s. 5: 263-274.
- Lipp, J., Trimborn, P., Fritz, P., Moser, H., Becker, B., Frenzel, B. 1991. Stable isotopes in tree ring cellulose and climatic change. *Tellus* 43B, 322–330.
- Lipp, J., Trimborn, P., Becker, B. 1992. Rhythmic δD fluctuations in the tree-ring latewood cellulose of spruce trees (*Picea albes* L). *Dendrochronologia* 10, 9-22.
- Lipp, J., Trimborn, P., Graff, W., Becker, B. 1993. Climatic significance of D/H ratios in the cellulose of late wood in tree rings from spruce (*Picea albes* L.) In: *Isotope Techniques in the study of past and current environmental changes in the hydrosphere and atmosphere*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1993, pp.395-405.
- Lipp, J., Trimborn, P., Graff, W., Becker, B. 1994. A δ^2H and $\delta^{13}C$ chronology from tree rings of spruce (*Picea albes* L.) during the 20th century and climatic implications. In: *Proceedings of the Workshop Modelling of Tree-ring Development-Cell Structure and Environment* (H. Spiecker and P. Kahle eds.), Freiburg, Germany, pp.24-38.
- Liu, B., Xu, M., Henderson, M., Qi, Y., Li, Y. 2004. Taking China's temperature: Daily range, warming trends, and regional variations, 1955–2000, *J. Clim.*, 17, 4453– 4462.
- Lloret F, Peñuelas J, Ogaya R. 2004. Establishment of co-existing Mediterranean tree species under a varying soil moisture regime. *J Veg Sci.* 15, 237-244.
- Loader, N.J. 1995. The stable isotope dendroclimatology of *Pinus silvestris* from Northern Britain. Ph.D Thesis, Cambridge University, 356 pp.
- Loader, N.J., Switsur, V.R. 1996. Reconstructing past environmental change using stable isotopes in tree-rings. *Botanical Journal of Scotland* 48, 65–78.
- Loader, N.J., Robertson, I., Barker, A.C., Switsur, V.R., Waterhouse, J.S. 1997. A modified method for the batch processing of small whole wood samples to α -cellulose. *Chemical Geology* 136, 313–317.
- Loader, N.J., Robertson, I., McCarroll, D. 2003. Comparison of stable carbon isotope ratios in the whole wood, cellulose and lignin of oak tree rings. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.* 196, 395–407.
- Long, A. 1982. Stable Isotopes in Tree Rings. In: *Climate from Tree Rings*. (M.K- Hughes, P.M. Kelly, J.R. Pilcher and V.C. La Marche eds.) Cambridge University Press, pp. 12-17.

- Luque, J. A., Julià, R. 2002. Lake sediment response to land-use and climate change during the last 1000 years in the oligotrophic Lake Sanabria (northwest of Iberian Peninsula), *Sedimentary Geology* 148, 343-355.
- Luque, J. A., Julià, R., Riera, S., Marqués, M.A., López-Sáez, J.A., Mezquita, F. 2004. Respuesta sedimentológica a los cambios ambientales de épocas históricas en el sur de la Península Ibérica: La secuencia de la Laguna Grande de Archidona (Málaga), *Geotemas* 6, 113-116.
- Magny, M., Gauthier, E., Vanniere, B., Peyron, O. 2008. Palaeohydrological changes and human-impact history over the last millennium recorded at Lake Joux in the Jura Mountains, Switzerland, *The Holocene* 18, 255-265.
- Majoube, M., 1971. Fraccionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys.* 68, 1423-1436.
- Mann, M. E., Jones, P.D. 2003. Global surface temperatures over the past two millennia, *Geophysical Research Letters*, 30, doi:10.1029/2003GL017814.
- Manzano, M., Borja, F., Montes, C. 2002. Metodología de tipificación hidrológica de los humedales españoles con vistas a su valoración funcional y a su gestión. Aplicación a los humedales de Doñana. *Boletín Geológico y Minero* 113, 313-330.
- Marland, G., Boden, T.A., Andres, R.J. 2005. "Global, Regional, and National Fossil Fuel CO₂ Emissions," In: *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Oak Ridge, TN: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory.: http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/emis/meth_reg.htm (Sept. 1, 2005).
- Marshall, J.D., Zhang, J. 1994. Carbon isotope discrimination and water use efficiency of native plants of the north-central Rockies. *Ecology* 75:1887-1895
- Martín-Puertas, C., Valero-Garcés, B.L., Mata, M. P., González-Sampériz, P., Bao, R., Moreno, A., Stefanova, V. 2008. Arid and humid phases in southern Spain during the last 4000 years: the Zonar Lake record, Cordoba, *The Holocene* 18, 907-921.
- Martín-Puertas, C., Valero-Garcés, B.L., Brauer, A., Mata, M.P., Delgado-Huertas, A., Dulski, P. 2009, The Iberian-Roman Humid Period (2600-1600 cal yr BP) in the Zoñar Lake varve record (Andalucía, southern Spain), *Quaternary Research* 71, 108-120.
- Martínez-Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., García-Rodeja, E., Nóvoa-Muñoz, J.C., Shotyk, W. 1999. Mercury in a Spanish Peat Bog: Archive of Climate Change and Atmospheric Metal Deposition, *Science* 284, 939-942.

- Masle, J., Farquhar, G.D. 1988. Effects of soil strength on the relation of water-use efficiency and growth to carbon isotope discrimination in wheat seedlings. *Plant Physiology* 86, 32-38.
- Mayewski, P. A., Rohling, E.E., Curt Stager, J., Karlen, W., Maasch, K.A., David, L., Meeker, E., Meyerson, F., Gasse, S., Van Kreveld., Holmgren, K. 2004. Holocene climate variability, *Quaternary Research* 62, 243.
- McCarroll, D., Loader, N.J. 2004. Stable isotope in tree rings. *Quaternary Sci. Rev.* 23, 771–801.
- McCarroll, D., Loader, N.J. 2005. Stable isotopes in tree rings. In: *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. (Ed. Leng, M.J). Springer, Dordrecht, The Netherlands, 67–116
- McCarroll, D., Gagen, M.H., Loader, N.J., Robertson, I., Anchukaitis, K.J., Los, S., Young, G.H.F., Jalkanen, R., Kirchhefer, A., Waterhouse, J.S., 2009. Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1539-1547.
- Melander, L. 1960. *Isotope effects on reaction rates*. New York: Ronald Press Co.
- Melander, L., Saunders, W.H.Jr. 1980. *Reaction rates of isotopic molecules*. Wiley, New York
- Midwood, A.J., Boutton, T.W., Watts, S.E., Arch, S.R. 1993. Natural abundance of ^2H and ^{18}O in rainfall, soil moisture and plants in a subtropical thorn woodland ecosystem: Implication for plant water use. In: *Proceeding Isotope Techniques in the study of past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere*. IAEA, Austria pp. 419-431.
- Morellón, M., Valero-Garcés, B., Vegas, T., González-Sampériz, P., Delgado-Huertas, A., Mata, P., Moreno, A., Rico, M., Corella, J.P. 2009. Late glacial and Holocene palaeohydrology in the western Mediterranean region: the Lake Estanya record (NE Spain), *Quaternary Science Reviews* 28, 2582–2599.
- Moreno, A., Valero-Garcés, B.L., González-Sampériz, P., Rico, M. 2008. Flood response to rainfall variability during the last 2000 years inferred from the Taravilla Lake record (Central Iberian Range, Spain), *Journal of Paleolimnology*, DOI 10.1007/s10933-008-9209-3.
- Mullane, M.V., Waterhouse, J.S., Switsur, V.R. 1988. On the development of a novel method for the determination of stable oxygen isotope ratios in cellulose. *Appl. Radiat. Isotopes* 39, 1028-1035.

- Nakazawa, T., Machida, T., Esumi, K., Tanaka, M., Fugii, Y., Auki, S., Watanabe, O. 1993. Measurement of CO₂ and CH₄ concentration in air in a polar ice core. *Journal of Glaciology* 39, 209-215.
- Narrant, C., Douguédroit, A. 2006. Monthly and daily precipitation trends in the Mediterranean (1950-2000) *Theoretical Applied Climatology* 83, 89-106.
- Oliver, P.A.T. 2007. Dinámica de regeneración de *Pinus nigra* subsp. *Salmannii* al sur de su área de distribución: etapas, procesos y factores implicados. *Investigación agraria: Sistemas y Recursos Forestales* 16, 124-135.
- O'Neil, J.R. 1986. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. Stable isotopes in high temperature geological process. *Reviews in Mineralogy*, 16, 1-41.
- Osborn, T.J. 2006. Recent variations in the winter North Atlantic Oscillation. *Weather* 61, 353-355.
- Paredes, D., Trigo, R.M., García-Herrera, R., Trigo, I.F. 2006. "Understanding precipitation changes in Iberia in early spring: weather typing and storm-tracking approaches". *Journal Hydrometeorology* 7, 101-113.
- Park, R., Epstein, S. 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 110-126.
- Pazdur, A., Nakamura, T., Pawełczyk, S., Pawlyta, J., Piotrowska, N., Rakowski, A., Sensuła, B., Szczepanek, M. 2007. Carbon isotopes in tree rings: climate and the Sues effect interferences in the last 400 years. *Radiocarbon* 49, 775.
- Pendall, E. 2000. Influence of precipitation seasonality on Pin on pine cellulose dD values. *Global Change Biology* 6, 287-301.
- Peng, T.H., Broecker, W.S., Freyer, H.D., Trumbore, S. 1983. A deconvolution of the tree ring base $\delta^{13}\text{C}$ record. *J. Geophys. Res.* 88, 3609-3620.
- Peñuelas, J., Filella I, Terradas J. 1999. Variability of plant nitrogen and water use in a 100-m transect of a subdesertic depression of the Ebro valley (Spain) characterized by leaf $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$. *Acta Oecologica* 20, 119-123.
- Peñuelas, J., Hunt, J.M., Ogaya, R., Jump, A.S., 2008. Twentieth century changes of tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ at the southern range-edge of *Fagus sylvatica*: increasing water-use efficiency does not avoid the growth decline induced by warming at low altitudes. *Global Change Biology* 14, 1076-1088.
- Pereira, J.S., Kozłowski, T.T. 1976. Leaf anatomy and water relations of *Eucalyptus camaldulensis* and *E. globulus* seedlings. *Can. J. Bot.* 54, 2868-2880.

- Picon, C., Ferhi, A., Guehl, J.M. 1997. Concentration and $\delta^{13}\text{C}$ of leaf carbohydrates in relation to gas exchange in *Quercus robur* under elevated CO_2 and drought. *Journal of Experimental Botany* 48, 1547-1556.
- Pinkard, E.A., Beadle, C.L., Mendham, D.S., Carter, J., Glen, M., 2010. Determining photosynthetic responses of forest species to elevated $[\text{CO}_2]$: Alternatives to FACE. *Forest Ecology and Management* 260, 1251-1261.
- Pla, S., Catalán, J. 2005. Chrysophyte cysts from lake sediments reveal the submillennial winter/spring climate variability in the northwestern Mediterranean region throughout the Holocene. *Climate Dynamics* 24, 263.
- Polley, H.W., Johnson, H.B., Marino, B.D., Mayeux, H.S. 1993. Increase in C3 plant water-use efficiency and biomass over Glacial to present CO_2 concentrations. *Nature* 361, 61-64.
- Rakowski A.Z, Kuc T, Nakamura T, Pazdur A. 2004a. Radiocarbon concentration in the atmosphere and modern tree rings in the Kraków area, southern Poland. *Radiocarbon* 46(2), 911–916.
- Rakowski A.Z, Nakamura T, Pazdur A. 2004b. Changes in radiocarbon concentration in modern wood from Nagoya, central Japan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223–224:507–10.
- Rakowski A.Z, Kuc T, Nakamura T, Pazdur A. 2005. Radiocarbon concentration in urban area. *Geochronometria* 24:63–68.
- Ramesh, R., Bhattacharya, S.K., Gopalan, K. 1985. Dendroclimatological implications of isotope coherence in trees from Kashmir Valley, India. *Nature* 317, 802–804.
- Ramesh, R., Bhattacharya, S.K., Gopalan, K. 1986a. Climatic correlations in the stable isotope records of silver fir (*Abies pindrow*) tree from Kashmir, India. *Earth and Planetary Science Letters* 79, 66–74.
- Ramesh, R., Bhattacharya, S.K., Gopalan, K. 1986b. Stable isotope systematics in tree cellulose as palaeoenvironmental indicators-a review. *J. Geol. Soc. India* 27, 154-167.
- Ramesh R., Bhattacharya S.K., Pant G.B. 1989. Climatic significance of δD variations in a tropical tree species from India *Nature*, 337 (6203), 149-150.
- Ramírez-Valiente, J.A., Valladares, F., Delgado, A., Granados, S., Aranda, I., 2010. Factors affecting cork oak growth under dry conditions: local adaptation and contrasting additive genetic variance intra-populations. *Tree Genetics and Genomes* (en prensa, DOI: 10.1007/s11295-010-0331-9).

- Rayleigh, J.V.S. 1896. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Philos. Mag.* 42, 493
- Reed, J. M., Stevenson, A.C., Juggins, S. 2001. A multi-proxy record of Holocene climatic change in southwestern Spain: the Laguna de Medina, Cádiz. *The Holocene* 11, 707-719.
- Richet, P., Bottinga, Y., Javoy, M. 1977. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5, 65-110.
- Reichstein, M., J. D. Tenhunen, O. Roupsard, J. M. Ourcival, S. Rambal, F. Miglietta, A. Peressotti, M. Pecchiari, G. Tirone y R. Valentini. 2002. Severe drought effects on ecosystem CO₂ and H₂O fluxes at three Mediterranean evergreen sites: revision of current hypotheses? *Global Change Biology* 8: 999-1017.
- Riera, S., Wansard, G., Julià, R. 2004. 2000-year environmental history of a karstic lake in the Mediterranean Pre-Pyrenees: the Estanya lakes (Spain), *Catena* 55, 293-324.
- Rittenberg, D., Ponticorvo, L. 1956. A method for the determination of the ¹⁸O concentration of the oxygen of organic compounds. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 1, 208–214.
- Robertson, A., Overpeck, J., Rind, D., Mosley-Thompson, E., Zielinski, G., Lean, J., Koch, D., Penner, J., Tegen, I., Healy, R. 2001. Hypothesized climate forcing time series for the last 500 years. *J. Geophys. Res.* 106, 14783–14803.
- Roden, J.S., Lin, G., Ehleringer, J.R. 2000. A mechanistic model for interpretation of hydrogen and oxygen isotope ratios in tree-ring cellulose. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 21–35.
- Rodrigo, F.S., 2007. On the calibration of climate series reconstructed from documentary sources: application to seasonal rainfall series in the Iberian Peninsula since 1500 A.D. *Geophysical Research Abstracts*, 9:01255.
- Rodrigo, F. S., Esteban-Parra, M. J., Castro-Díez, Y. 1994. An Attempt to Reconstruct the Rainfall Regime of Andalusia (Southern Spain) from 1601 A.D. to 1650 A.D. Using Historical Documents. *Clim. Change* 27, 397–418.
- Rodrigo, F.S., Esteban-Parra, M.J., Castro-Díez, Y., 1995. The onset of the Little Ice Age in Andalusia (southern Spain): detection and characterization from documentary sources. *Ann Geophysicae* 13, 330-338.
- Rodrigo, F. S., Esteban-Parra, M. J., Pozo-Vázquez, D., Castro-Díez, Y. 1999. A 500 Year Precipitation Record in Southern Spain. *Int. J. Clim.* 19, 1233–1253.

- Rogerson, M., Cacho, I., Jiménez-Espejo, F. J., Reguera, M. I., Sierro, F. J., Martínez-Ruiz, F., Frigola, J., Canals, M. 2008. A dynamic explanation for the origin of the western Mediterranean organic-rich layers, *Geochem. Geophys. Geosy.* 9, Q07U01, doi:10.1029/2007GC001936.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Climate Change in Continental Isotopic Records* (ed. P. K. Swart et al.), Geophysical Monograph 78, pp. 1–36. American Geophysical Union.
- Sauer, P.E., Schimmelmann, A., Sessions, A., Topalov, K. 2009. Simplified batch equilibration for D/H determination of non-exchangeable hydrogen in solid organic material. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23, 949–956.
- Saurer, M., Siegenthaler, U. 1989. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in trees are sensitive to relative humidity. *Dendrochronologia* 7, 9–13.
- Saurer, M., Siegenthaler, U., Schweingruber, F. 1995. The climate–carbon isotope relationship in tree rings and the significance of site conditions. *Tellus* 47B: 320–330.
- Saurer, M., Borella, S., Schweingruber, F., Siegwolf, R., 1997. Stable carbon isotopes in tree rings of beech: climatic versus site-related influences. *Trees* 11, 291–297.
- Saurer, M., Siegwolf, R., Schweingruber, F. 2004. Carbon isotope discrimination indicates improving water-use efficiency of trees in northern Eurasia over the last 100 years. *Glob Change Biol* 10, 2109–2120.
- Saz, M. A. 2003. *Temperaturas y precipitaciones en la mitad norte de España desde el siglo XV*, Consejo de Protección de la Naturaleza de Aragón, Zaragoza. 293 pp.
- Schiegl, W.E. 1974. Climatic significance of deuterium abundance in growth rings of *Picea*. *Nature* 251, 582–584.
- Schweingruber, F.H., Eckstein, D., Serre-Bachet, F., Braeker, O.U. 1990. Identification, presentation and interpretation of event years and pointer years in dendrochronology. *Dendrochronologia* 8, 9–38.
- Schimmelmann, A. 1991. Determination of the concentration and stable isotopic composition of non-exchangeable hydrogen in organic matter. *Analytical Chemistry* 63, 2456–2459.
- Schleser, G.H., Jayasekera, R. 1985. $\delta^{13}\text{C}$ variations in leaves of a forest as an indication of reassimilated CO_2 from the soil. *Oecologia* 65, 536–542.
- Schweingruber, F.H. 1988. *Tree Rings: Basics and applications of dendrochronology*. D. Reidel, Boston

- Schweingruber, F.H., Eckstein, D., Serre-Bachet, F., Braeker, O.U. 1990. Identification, presentation and interpretation of event years and pointer years in dendrochronology. *Dendrochronologia* 8, 9–38.
- Serrano, A., Mateos, V.L., y García, J.A. 1999. “Trend Analysis of Monthly Precipitation Over the Iberian Peninsula for the Period 1921-1995”. *Phys. Chem. Earth (B)*, 24(1-2), 85-90.
- Smith, P., Powlson, D.S., Glendining, M.J., Smith, J.U. 1997. Potential for carbon sequestration in European soils: preliminary estimates for five scenarios using results from long-term experiments. *Global Change Biol.* 3, 67–79.
- Smith, H.J., Wahlen, M., Mastoianni, D., Taylor, K.Z. 1997a. The CO₂ concentration in air trapped in GISP2 ice from the last Glacial Maximum-Holocene transition. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1-4.
- Smith, H.J., Wahlen, M., Mastoianni, D., Taylor, K.Z., Mayewski, P. 1997 b. The CO₂ concentration in air trapped in Greenland ICE Sheet Project 2 ice formed during periods of rapid climate change. *J. Geophys. Res.* 102, 26577-26582.
- Sonninen, E., Jungner, H. 1995. Stable carbon isotopes in tree-rings of a Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from northern Finland. *aforschung* 15, 121–128.
- Sousa, A., García-Murillo, P. 2003. Changes in the Wetlands of Andalusia (Doñana Natural Park, SW Spain) at the End of the Little Ice Age, *Climatic Change* 58, 193-217.
- Sternberg, L.S.L. 1989. Oxygen and hydrogen isotope ratios in plant cellulose: mechanism and applications. In: *Stable Isotopes in Ecological Research* (eds. P.W.Rundel, J.R. Ehleringer, and K.A.Nagy). Springer Verlag, New York, pp. 124-141.
- Sternberg, L.D.L., Anderson, W.T., Morrison, K. 2003. Separating soil and leaf water O-18 isotopic signals in plant stem cellulose. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2561-2566.
- Stokes, M.A., Smiley, T.L. 1996. *An Introduction to Tree-ring Dating*. The University of Arizona Press, Tuscon, 73 pp.
- Stuiver, M. 1978. Atmospheric carbon dioxide and carbon reservoir changes. *Science* 199, 253–258.
- Stuiver, M., Burk, R.L., Quay, P.D. 1984. ¹³C/¹²C ratios and the transfer of biospheric carbon to the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 89, 11731-11748.
- Stuiver, M., Braziunas, T.F. 1993. Modelling atmospheric ¹⁴C influences and ¹⁴C ages of marine samples to 10,000 BC. *Radiocarbon* 35, 137–189.
- Switsur, V.R., Waterhouse, J.S., Field, E.M.F., Carter, A.H.C., Hall, M., Pollard, M., Robertson, I., Pilcher, J.R., Heaton, T.H.E. 1994. Stable isotope studies of oak from the

- English Fenland and Northern Ireland. In: Funnell, B.M., Kay, R.L.F. (Eds.), *Palaeoclimate of the Last Glacial/Interglacial Cycle*.
- Switsur, V.R., Waterhouse, J.S., Field, E.M., Carter, A.H.C., Loader, N.J. 1995. Stable isotope studies in tree rings from oak— techniques and some preliminary results. *Pal.aoklimaforschung* 15, 129–140.
- Switsur, V.R., Waterhouse, J.S., Field, E.M., Carter, A.H.C. 1996. Climatic signals from stable isotopes in oak tree-rings from East Anglia, Great Britain. In: Dean, J.S., Meko, D.,M., Swetnam, T.W. (Eds.), *Tree Rings, Environment and Humanity Radiocarbon*, pp. 637–645. Radiocarbon, Arizona.
- Tang, K., Feng, X., Ettl, G.J. 2000. The variations in δD of tree rings and the implications for climatic reconstruction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1663–1673.
- Tans, P., Mook, W.G. 1980. Past atmospheric CO₂ levels and the ¹³C/¹²C ratios in tree rings. *Tellus* 32, 268–283.
- Thompson, P., Gray, J. 1977. Determination of the ¹⁸O/¹⁶O ratios in compounds containing C, H and O. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 28, 411.
- Trenberth, K.E., Jones, P.D., Ambenje, P., Bojariu, R., Easterling, D., Klein Tank, A., Parker, D., Rahimzadeh, F., Renwick, J.A., Rusticucci, M., Soden, B. y Zhai, P. 2007. *Observations: Surface and Atmospheric Climate Change*. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 235-336 pp.
- Treydte, K., Schleser, G.H., Schweingruber, F., Winiger, M. 2001. The climatic significance of $\delta^{13}C$ in subalpine spruce (Lötschental, Swiss Alps)—a case study with respect to altitude, exposure and soil moisture. *Tellus* 53B, 593–611.
- Treydte, K., Schleser, G.H., Helle, G., Frank, D.C., Winiger, M., Haug, G.H., Esper, J. 2006. Millennium-long precipitation record from tree-ring oxygen isotopes in northern Pakistan. *Nature* 440, 1179–1182.
- Trick, T. 1998. Impactos de las extracciones de agua subterránea en Doñana: aplicación de un modelo numérico con consideración de la variabilidad de la recarga. Tesis Doctoral, DIT–ETSECCPB, UPC, Barcelona, 284 pp + anexos.

- Troiler, M., White, J.W.C., Tans, P.P., Masarie, K.A., Gemery, P.A., 1996. Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO₂: measurements from the NOAA Global Air Sampling Network. *J. Geophys. Res.* 101 (D20), 25.897-25.916.
- UPC, 1999. Modelo regional de flujo subterráneo del sistema acuífero Almonte-Marismas y su entorno. Informe inédito realizado por el Grupo de Hidrología Subterránea de la Universidad Politécnica de Cataluña para el Instituto Tecnológico Geominero de España del Ministerio de Medio Ambiente, Barcelona, 1-114 + anejos.
- Urey, H.C. 1947. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. *J. Chem. Soc.* 562-581.
- Urey, H.C., Brickwedde, F.G., Murphy, G.M. 1932. A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. *Phys. Rev.* 40, 1-15.
- Urey, H.C., BrickWedde, F.G., Murphy, G.M. 1932a. An isotope of hydrogen of mass 2 and its concentration (abstract). *Phys. Rev.* 39, 864.
- Urey, H.C., BrickWedde, F.G., Murphy, G.M. 1932b. An isotope of hydrogen of mass 2 and its concentration (abstract). *Phys. Rev.* 40, 1.
- Valero-Garcés, B. L., Navas, A., Machín, J., Stevenson, T., Davis, B. 2000c. Responses of a saline lake ecosystem in a semiarid region to irrigation and climate variability, *Ambio*, 29, 344-350.
- Valero-Garcés, B. L., González-Sampériz, P., Navas, A., Machín, J., Mata, P., Delgado-Huertas, A., Bao, R., Moreno, A., Carrión, J.S., Schwalb, A., González-Barrios, A. 2006. Human impact since Medieval times and recent ecological restoration in a Mediterranean lake: the laguna Zoñar (Spain), *Journal of Paleolimnology*, 35, 24-49.
- Valero-Garcés, B. L., Moreno, A., Navas, A., Machín, J., Delgado-Huertas, A., González-Sampériz, P., Schwalb, A., Morellón, M., Edwards, R.L. 2008. The Taravilla Lake and Tufa Deposits (Central Iberian Range, Spain) as paleohydrological and paleoclimatic indicators. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.* 259, 136-156.
- Valladares, F., Vilagrosa, A., Peñuelas, J., Ogaya, R., Camarero, J.J., Corcuera, L., Sisó, S., Gil-Pelegrín, E. 2004. Estrés hídrico: ecofisiología y escalas de la sequía. En: Valladares, F. 2004. *Ecología del bosque mediterráneo en un mundo cambiante*. Páginas 163-190. Ministerio de Medio Ambiente, EGRAF, S.A., Madrid.
- Verschuren, D., Laird, K. R., Cumming, B. F. 2000. Rainfall and drought in equatorial East Africa during the past 1100 years. *Nature* 403, 410-414.
- Vicente-Serrano, S., Cuadrat, J.M. 2007. North Atlantic Oscillation control of droughts in north-east Spain: evaluation since 1600 A.D. *Climatic Change* 85, 357-379.

- Vogel, J.C. 1978. Recycling of carbon in a forest environment. *Oecologia Plantarum* 13, 89-94.
- Vogel, J.C. 1980. Fractionation of the carbon isotopes during photosynthesis. In: *Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, pp.111-135.
- Vose, R.S., Easterling, D.R., Gleason, B. 2005. "Maximum and minimum temperature trends for the globe: An update through 2004. *Geophys. Res. Lett.*, 32, L23822, doi: 10.1029/2005GL024379.
- Warren, C.R., Adams, M.A. 2000. Water availability and branch length determine delta13C in foliage of *Pinus pinaster*. *Tree Physiology* 20, 637-643.
- Warren, C.R., McGrath, J.F., Adams, M.A. 2001. Water availability and carbon isotope discrimination in conifers. *Oecologia* 127, 476-486.
- Waterhouse, J.S., Switsur, V.R., Barker, A.C. 2004. Northern European trees show a progressively diminishing response to increasing atmospheric carbon dioxide concentrations. *Quaternary Science Reviews*, 23, 803–810.
- Webb, G. E. 1983. *Tree rings and Telescopes: The Scientific Career of A. E. Douglass*. The University of Arizona Press, Tucson, 242 pp.
- White, J.W.C. 1988. Stable hydrogen isotopes in plants: a review of current theory and some potential applications. In: *Stable isotopes in Ecological Research* (P.W. Rundel, J.R. Ehrlinger, and K.A. Nagy eds.), Springer, Berlin, pp. 144-162.
- White, J.V.C. 1989. Stable hydrogen isotope ratios in plants. A review of current theory and some potential applications. In: *Stable isotopes in ecological research* (P Rundel, J.R. Ehrlinger and K.A. Nagy /eds.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 142-161..W.
- White, J.W.C., Lawrence, J.R., Broecker, W.S. 1994. Modelling and interpreting D/H ratios in tree rings: a test case of white pine in the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 851-862.
- Wilson, A.T., Grinsted, M.J. 1975. Palaeotemperatures from tree rings and the D/H ratio of cellulose as a biochemical thermometer. *Nature* 257, 387–389.
- Wilson, A.T., Grinsted, M.J. 1977. $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ in cellulose and lignin as palaeothermometers. *Nature* 265, 133–135.
- Yakir, D. 1992. Variations in the natural abundance of oxygen-18 and deuterium in plant carbohydrates. *Plant, Cell and Environment* 15, 1005–1020.

- Yakir, D., DeNiro, M.J., Gat, J.R. 1990. Natural deuterium and oxygen-18 enrichment in leaf water of cotton plants grown under wet and dry conditions: evidence for water compartmentation and its dynamics. *Plant, Cell Environ.* 13, 49-56.
- Yakir, D., Israeli, Y. 1995. Reduced solar irradiance effects on net primary productivity (NPP) and the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in plantations of *Musa* sp., *Musaceae*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2149-2151.
- Yamaguchi, D.K. 1991. A simple method for cross-dating increment cores from living trees. *Can J. For Res /J. Can Rech For* 21(3), pp. 414-416.
- Yapp, C., Epstein, S.J. 1977. Climatic implications of meteoric water over North America (9,300-22,000 BP) as inferred from ancient wood cellulose C-H hydrogen. *Earth Planet. Sci. Lett.* 34, 333-350.
- Yapp, C. J., Epstein, S. 1982. A reexamination of cellulose carbon bound hydrogen -D measurements and some factors affecting plant-water D/H relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 955-965.
- Yapp, C.J., Epstein, S.J. 1985. Seasonal contributions to the climatic variations recorded in tree ring deuterium/hydrogen data. *J. Geophysics, Res.* 90, 3747-3752.
- Zimmerman, J.K., Ehleringer, J.R. 1990. Carbon isotope ratios are correlated with irradiance levels in the Panamanian orchid *Catasetum viridiflavum*. *Oecologia* 83, 247-249.

VIII. ANEXOS

VIII. ANEXOS

Anexo I. Resultados de los análisis isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$, δD y $\delta^{18}\text{O}$ de los anillos de crecimiento de los árboles utilizados en esta tesis doctoral.

	DO-19 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-19 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-19 WUE	DO-19 δD (‰)	DO-19 $\delta^{18}\text{O}$ (‰)
2007					
2006					
2005	-27,4 19,6		75,6	-15,9 28,7	
2004	-27,3 19,5		76,1	-21,1 28,3	
2003	-27,0 19,4		76,8	-25,0 28,1	
2002	-26,8 19,3		77,9	-27,4 28,7	
2001	-27,4 20,0		70,8	-33,8 29,3	
2000	-25,7 18,2		88,3	-28,6 28,8	
1999	-26,1 18,6		83,5	-41,2 27,9	
1998	-26,5 19,1		78,6	-33,6 28,6	
1997	-26,1 18,6		82,7	-28,0 28,2	
1996	-27,1 19,7		71,9	-50,3 28,1	
1995	-27,1 19,7		71,4	-22,4 29,2	
1994	-26,9 19,6		72,4	-13,8 28,9	
1993	-26,8 19,5		72,9	-10,9 29,2	
1992	-26,8 19,5		72,7	-16,0 29,6	
1991	-27,3	20,1	66,7	-4,8 27,6	
1990	-27,1 19,9		68,2	-12,5 29,3	
1989	-26,8 19,7		70,1	-30,4 29,9	
1988	-25,7 18,5		80,9	-31,0 28,9	
1987	-25,5 18,4		81,8	-22,3 28,7	
1986	-27,2 20,1		65,1	-18,6 28,5	
1985	-26,7 19,6		69,1	-26,5 29,6	
1984	-27,1 20,1		64,4	-22,3 26,9	
1983	-25,9 18,8		76,1	-30,9 29,4	
1982	-25,7 18,7		77,3	-30,5 29,5	
1981	-25,5 18,5		78,6	-27,6 29,6	
1980	-25,1 18,1		81,5	-28,0 29,7	
1979	-26,3 19,4		69,7	-25,1 28,0	
1978	-27,0 20,2		62,3	-32,5 28,8	
1977	-26,5 19,7		66,7	-34,6 28,7	
1976	-26,5 19,7		66,1	-16,5 28,8	
1975	-27,2 20,4		59,4	-28,4 28,3	
1974	-26,1 19,3		69,1	-32,4 29,4	
1973	-25,5 18,7		74,2	-40,6 28,4	
1972	-26,2 19,5		66,5		
1971	-27,0 20,4		59,1		

	DO-22 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-22 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-22 WUE	DO-22 δD (‰)
2007				
2006				
2005				
2004				
2003				
2002	-25,6	18,0	91,2	-30,35
2001	-25,5	17,9	91,6	-34,71
2000	-25,2	17,6	93,8	-33,07
1999	-25,7	18,2	87,9	-26,92
1998	-25,8	18,3	85,9	-25,55
1997	-25,5	18,1	88,3	-36,92
1996	-25,9	18,4	84,3	-49,44
1995	-25,6	18,2	86,5	-31,50
1994	-25,5	18,1	87,0	-24,57
1993	-26,2	18,9	79,1	
1992	-25,2	17,9	88,2	
1991	-25,4	18,1	85,5	
1990	-26,2	19,0	76,9	-28,23
1989	-26,0	18,8	78,7	-41,71
1988	-25,5	18,3	82,9	-30,83
1987	-25,6	18,5	81,0	-45,76
1986	-25,7	18,6	79,6	-28,95
1985	-25,2	18,1	83,6	-28,95
1984	-25,4	18,3	81,1	-28,05
1983	-25,2	18,1	82,8	
1982	-25,5	18,5	79,0	
1981	-24,8	17,8	85,1	-22,16
1980	-24,7	17,7	85,5	-24,88
1979	-25,3	18,4	79,0	-31,15
1978	-25,4	18,5	77,3	-31,03
1977	-24,4	17,5	86,7	-32,29
1976	-25,4	18,5	76,7	-37,14
1975	-25,4	18,5	76,4	-29,72
1974	-25,6	18,9	73,3	-24,41
1973	-25,8	19,0	71,4	-25,02
1972	-25,9	19,2	69,8	-37,20
1971	-25,6	18,9	71,7	-31,36
1970	-26,0	19,4	67,7	-46,05
1969	-26,7	20,1	61,1	-52,68
1968	-25,9	19,3	68,2	-61,15
1967	-25,6	19,0	70,3	-54,09
1966	-25,3	18,7	72,7	-33,10
1965	-25,7	19,2	68,5	-35,30
1964	-25,4	18,9	71,1	-26,30
1963	-25,5	19,0	69,9	-40,70
1962	-25,3	18,8	71,4	-48,70
1961	-26,1	19,7	63,9	-50,30
1960	-24,1	17,6	81,8	-40,13
1959	-24,4	18,0	78,3	-29,70

1958	-25,0 18,6	73,1	-28,30
1957	-25,1 18,6	72,5	-29,30
1956	-24,6 18,2	76,0	-21,70
1955	-24,8 18,4	74,2	-46,60
1954	-25,1 18,7	71,5	-27,80
1953	-25,3 18,9	69,6	-36,60
1952	-24,7 18,3	74,7	-30,50
1951	-25,2 18,8	70,6	-29,40
1950	-25,1 18,7	71,2	-27,90
1949	-25,6 19,3	66,2	
1948	-25,1 18,7	70,9	

	DO-25 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-25 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-25 WUE
2007			
2006			
2005			
2004			
2003			
2002			
2001			
2000			
1999			
1998	-25,8 18,4		85,7
1997			
1996			
1995			
1994			
1993			
1992			
1991			
1990			
1989			
1988	-25,0 17,8		88,0
1987			
1986			
1985			
1984			
1983			
1982			
1981			
1980			
1979			
1978	-24,7 17,8		84,1
1977			
1976			
1975			
1974			
1973	-25,3 18,5		75,8
1972	-25,5 18,8		73,2

1971	-25,4 18,7	73,9
1970	-25,5 18,9	72,3
1969	-26,0 19,4	67,1
1968	-25,7 19,1	69,9
1967	-24,8 18,2	77,5
1966	-24,6 18,0	79,5
1965	-24,9 18,3	76,0
1964	-25,7 19,2	68,5
1963	-25,4 18,9	70,5
1962	-24,8 18,3	75,6
1961	-24,6 18,1	77,2
1960	-24,9 18,4	74,7
1959	-25,2 18,8	71,4
1958	-24,6 18,1	76,8
1957	-24,5 18,0	77,6
1956	-24,7 18,3	75,4
1955	-24,1 17,6	80,8
1954	-24,3 17,9	78,6
1953	-23,2 16,8	88,3
1952	-24,4 17,9	77,9
1951	-24,8 18,4	74,3
1950	-25,4 19,0	68,9
1949	-25,6 19,3	66,3

	DO-33 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-33 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-33 WUE	DO-33 δD (‰)
2007	-26,9 18,4		88,7	
2006	-26,9 18,4		88,0	-52,2
2005	-27,1 18,7		85,1	-40,0
2004	-27,3 18,9		82,2	-46,8
2003	-26,3 18,2		89,6	-44,6
2002	-26,3 18,2		88,6	-40,3
2001	-26,3 18,3		87,9	-46,4
2000	-26,3 18,3		87,3	-43,9
1999	-26,0 18,0		90,1	-38,9
1998	-25,8 17,8		91,1	-43,5
1997	-25,6 17,7		92,1	-48,2
1996	-27,9 20,0		68,9	-57,6
1995	-25,7 17,8		90,2	-41,4
1994	-25,9 18,0		87,8	-43,3
1993	-25,0 17,2		95,7	-45,2
1992	-24,6 16,8		99,0	-49,1
1991	-24,4 16,7		99,6	-56,7
1990	-24,5 16,8		98,0	-58,4
1989	-25,4 17,7		88,5	-67,1
1988	-24,7 17,0		95,4	-61,8
1987	-25,2 17,5		89,5	-59,5
1986	-25,3 17,7		88,0	-50,4

1985	-25,3 17,7	87,6	-61,3
1984	-25,4 17,8	85,9	-60,9
1983	-24,8 17,2	90,8	-57,8
1982	-25,3 17,8	85,3	-60,1
1981	-26,3 18,8	75,5	-56,9
1980	-23,8 16,3	98,3	-56,1
1979	-26,2 18,8	74,9	-61,2
1978	-26,0 18,6	76,6	-58,9
1977	-25,6 18,2	79,9	-61,0
1976	-26,7 19,4	68,9	-68,4
1975	-26,6 19,3	69,3	-60,7
1974	-26,4 19,1	71,0	-61,5
1973	-26,0 18,7	74,3	-60,9
1972	-25,6 18,3	77,4	-58,3
1971	-25,6 18,4	76,3	-62,8
1970	-25,4 18,2	78,1	-60,7
1969	-25,6 18,4	75,7	-61,1
1968	-25,8 18,7	73,5	-61,7
1967	-25,1 18,0	79,2	-58,4
1966	-26,2 19,1	69,6	-55,9
1965	-25,0 18,0	79,0	-53,3
1964	-24,3 17,3	85,2	-52,5
1963	-24,8 17,8	80,2	-59,2
1962	-26,3 19,3	66,9	-59,7
1961	-25,4 18,5	74,2	-52,5
1960	-25,7 18,8	71,7	-51,1
1959	-25,9 19,0	69,4	-49,6
1958	-25,9 19,0	69,4	-56,3
1957	-25,6 18,7	72,2	-53,2
1956	-25,3 18,4	74,4	-56,6
1955	-25,6 18,7	72,1	-60,2
1954	-25,6 18,8	71,1	-54,3
1953	-25,7 18,8	71,0	-63,5
1952	-26,2 19,3	65,9	-64,3
1951	-27,0 20,1	59,2	-58,3
1950	-26,6 19,7	62,8	-57,1
1949	-26,9 20,0	60,3	-59,0
1948	-27,4 20,5	55,3	-41,3
1947	-26,7 19,9	61,1	-54,6
1946			-48,8
1945			-50,6

	DO-31 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-31 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-31 WUE
2007	-26,3 18,4		89,1
2006	-25,8 17,9		93,8
2005	-25,9 18,0		92,1
2004	-26,1 18,2		89,3
2003	-26,0 18,4		87,2
2002	-25,6 18,0		90,7
2001	-24,7 17,1		99,9

2000	-25,3 17,7	93,2
1999	-24,6 17,1	98,7
1998	-26,0 18,5	84,0
1997	-25,9 18,4	84,5
1996	-25,7 18,3	85,8
1995	-26,1 18,7	81,7
1994	-26,2 18,9	79,6
1993	-25,4 18,0	87,6
1992	-25,9 18,6	81,4
1991	-27,4 20,2	65,2
1990	-26,9 19,7	69,6
1989	-26,9 19,7	69,3
1988	-26,9 19,7	69,0
1987	-26,8 19,7	68,9
1986	-27,0 19,9	66,5
1985		
1984		
1983		
1982		
1981	-26,2 19,3	71,4
1980	-26,4 19,4	69,3
1979	-25,8 18,9	74,1
1978	-25,9 19,1	72,4
1977	-26,0 19,1	71,9
1976	-26,5 19,7	66,2
1975	-26,4 19,7	66,1
1974	-26,4 19,7	66,1
1973	-26,5 19,8	64,8
1972	-26,7 20,1	62,0
1971	-26,0 19,3	68,6
1970	-25,8 19,2	69,4
1969	-25,8 19,2	69,1
1968	-26,9 20,3	59,1
1967	-26,5 20,0	61,9
1966	-26,2 19,7	64,2
1965	-26,3 19,8	63,3
1964	-26,3 19,8	63,0
1963	-25,9 19,5	65,7
1962	-26,1 19,6	64,2
1961	-26,4 20,0	60,7
1960	-26,2 19,8	62,3
1959	-26,2 19,8	62,2
1958	-25,6 19,2	67,9
1957	-26,4 20,1	60,1
1956	-27,9 21,6	46,6
1955	-26,2 19,8	62,1
1954	-26,6 20,3	58,0
1953	-27,5 21,2	49,6
1952	-26,9 20,6	55,3
1951	-26,8 20,5	55,7

	DO-28 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-28 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-28 WUE
2007	-26,3	18,4	89,1
2006	-26,5	18,6	86,3
2005	-26,1	18,2	90,0
2004	-25,9	18,1	91,0
2003	-25,6	17,9	92,0
2002	-26,3	18,7	83,8
2001	-26,4	18,9	81,3
2000	-26,0	18,5	85,4
1999	-26,5	19,0	79,4
1998	-26,1	18,7	82,6
1997	-25,7	18,3	86,4
1996	-27,2	19,8	70,8
1995	-26,3	18,9	79,2
1994	-26,1	18,8	80,5
1993	-26,2	18,9	78,6
1992	-26,2	18,9	78,8
1991	-26,8	19,6	71,1
1990	-26,5	19,3	74,2
1989	-26,3	19,2	75,0
1988	-26,2	19,0	75,8
1987	-25,9	18,8	78,0
1986	-25,9	18,8	77,1
1985	-26,0	18,9	75,7
1984	-26,0	18,9	75,8
1983	-26,3	19,3	71,5
1982	-26,4	19,4	70,6
1981	-26,6	19,6	67,9
1980	-26,1	19,2	71,9
1979	-25,5	18,6	76,7
1978	-26,0	19,1	71,8
1977	-25,6	18,8	75,1
1976	-25,5	18,6	75,9
1975	-26,4	19,6	66,5
1974	-25,7	18,9	73,1
1973	-25,6	18,9	72,7
1972	-26,5	19,9	63,8
1971	-26,6	19,9	63,1
1970	-26,7	20,1	61,0
1969	-27,5	20,9	53,8
1968	-26,6	20,0	61,6
1967	-26,2	19,7	64,3
1966	-26,3	19,7	63,8
1965	-27,5	21,1	51,8
1964	-27,5	21,1	51,7
1963	-27,3	20,9	53,1
1962	-26,5	20,1	60,3
1961	-26,5	20,1	60,2
1960	-26,2	19,9	62,1
1959	-27,3	21,0	52,5
1958	-26,6	20,3	58,1

1957	-27,2 20,9	53,1
1956	-27,0 20,6	55,1
1955	-28,2 21,9	44,1
1954	-28,6 22,4	40,0
1953	-27,3 21,1	51,3
1952	-26,4 20,0	59,9
1951	-26,0 19,6	63,6
1950	-26,7 20,4	56,8
1949	-27,8 21,6	46,4
1948	-27,9 21,7	45,7
1947	-27,6 21,3	48,6

	DO-23 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-23 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-23 WUE
2007			
2006			
2005			
2004			
2003			
2002			
2001			
2000			
1999			
1998	-25,8 18,4		85,7
1997			
1996			
1995			
1994			
1993			
1992			
1991			
1990			
1989			
1988	-25,0 17,8		88,0
1987			
1986			
1985			
1984			
1983			
1982			
1981			
1980			
1979			
1978	-24,7 17,8		84,1
1977			
1976			
1975			
1974			
1973	-25,3 18,5		75,8

1972	-25,5 18,8	73,2
1971	-25,4 18,7	73,9
1970	-25,5 18,9	72,3
1969	-26,0 19,4	67,1
1968	-25,7 19,1	69,9
1967	-24,8 18,2	77,5
1966	-24,6 18,0	79,5
1965	-24,9 18,3	76,0
1964	-25,7 19,2	68,5
1963	-25,4 18,9	70,5
1962	-24,8 18,3	75,6
1961	-24,6 18,1	77,2
1960	-24,9 18,4	74,7
1959	-25,2 18,8	71,4
1958	-24,6 18,1	76,8
1957	-24,5 18,0	77,6
1956	-24,7 18,3	75,4
1955	-24,1 17,6	80,8
1954	-24,3 17,9	78,6
1953	-23,2 16,8	88,3
1952	-24,4 17,9	77,9
1951	-24,8 18,4	74,3
1950	-25,4 19,0	68,9
1949	-25,6 19,3	66,3

	DO-36 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	DO-36 $\Delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	DO-36 WUE	DO-36 $\delta\text{D}(\text{‰})$	DO-36 $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
2007	-25,2 17,3		100,6	-52,1	
2006	-26,7 18,8		84,7	-43,4 28,5	
2005	-25,6 17,6		95,7	-41,6 29,2	
2004	-25,2 17,3		99,0	-40,2 26,8	
2003	-25,9 18,3		88,2	-37,9 28,4	
2002	-24,7 17,0		100,9	-32,7 29,2	
2001	-24,8 17,2		98,5	-43,9 28,3	
2000	-25,7 18,2		88,3	-33,6 28,3	
1999	-24,9 17,4		95,9	-35,8 29,0	
1998	-24,6 17,1		98,3	-40,6 29,2	
1997	-24,9 17,4		94,5	-39,3 28,9	
1996	-25,1 17,7		91,6	-48,9 30,1	
1995	-25,2 17,7		91,0	-44,7 31,0	
1994	-25,1 17,7		90,7	-36,6 29,4	
1993	-25,2 17,8		89,4	-35,0 29,6	
1992	-24,6 17,3		94,4	-32,2 31,1	
1991	-24,4 17,0		96,1	-35,2	
1990	-24,1 16,8		98,1	-35,6	
1989	-24,5 17,2		93,2	-36,6	
1988	-23,6 16,4		101,2	-35,1	
1987	-24,2 17,0		94,5	-38,0 32,3	
1986	-24,6 17,4		90,7	-37,0 30,5	
1985	-24,7 17,6		88,5	-30,7 29,9	

1984	-24,7 17,5	88,5	-36,1
1983	-24,6 17,5	88,3	-35,2
1982	-24,5 17,4	88,7	-34,3 29,5
1981	-24,7 17,7	85,6	-29,6
1980	-25,0 18,0	82,4	-31,1
1979	-25,2 18,3	79,8	-32,7
1978	-25,3 18,4	78,2	-35,8
1977	-25,5 18,6	76,7	-41,9 29,2
1976	-25,7 18,9	73,5	-42,7 29,5
1975	-25,3 18,5	77,0	-43,5 29,9
1974	-24,7 17,9	82,3	-38,6 29,7
1973	-24,5 17,7	83,3	-37,2 29,0
1972	-24,6 17,9	81,4	-40,7 28,2
1971	-25,2 18,5	75,4	-32,5 28,7
1970	-23,9 17,2	87,4	-42,1 29,3
1969	-24,8 18,2	78,1	-41,5 28,8
1968	-24,7 18,0	79,3	-39,2 30,1
1967	-24,0 17,3	85,5	-41,8 30,1
1966	-24,5 17,9	80,1	-35,8 30,5
1965	-24,1 17,5	83,0	-41,1 31,1
1964	-24,0 17,5	83,5	-46,5 29,5
1963	-24,6 18,1	77,4	-42,0 30,2
1962	-25,3 18,8	71,5	-37,4 30,9
1961	-24,7 18,3	75,9	-42,4 31,3
1960	-25,4 19,0	69,7	-45,4 31,2
1959	-25,5 19,0	69,2	-44,1 29,9
1958	-25,1 18,6	72,5	-41,5 30,4
1957	-24,7 18,3	75,4	-41,4 31,1
1956	-24,2 17,7	80,4	-45,3 29,7
1955	-24,4 18,0	78,0	-34,5 29,4
1954	-24,5 18,1	76,6	-34,4 29,9
1953	-25,1 18,7	71,5	-28,9 30,2
1952	-26,0 19,7	63,1	-32,5 31,2
1951	-25,1 18,7	71,2	-38,3 30,0
1950	-26,2 19,9	61,3	-32,2 29,6
1949	-26,2 19,9	60,9	-35,9 28,9
1948	-26,6 20,3	57,6	-28,0 31,5
1947	-25,8 19,4	65,0	-28,0 29,8
1946	-25,9 19,6	63,6	-28,8 29,7
1945	-26,2 19,9	61,1	-34,5 30,4
1944	-25,8 19,5	64,2	-40,2 29,3
1943	-24,9 18,5	72,4	-31,8 25,9
1942	-26,3 20,0	59,4	-29,0 26,0
1941	-25,7 19,4	64,8	-33,8 27,2
1940	-25,3 18,9	68,7	-41,2 25,8
1939	-25,8 19,5	64,2	-25,5 28,2
1938	-26,8 20,6	54,8	-28,2 25,9
1937	-26,1 19,8	61,3	-29,8 26,7
1936	-25,5 19,2	66,1	-37,6 26,9
1935	-25,4 19,1	67,4	-31,5 26,6
1934	-25,7 19,4	64,3	-31,9 26,5
1933	-25,9 19,7	62,0	-30,8 26,9
1932	-25,2 18,9	68,7	-33,9 27,3
1931	-25,2 18,9	68,3	-26,9 26,1

1930	-24,9 18,6	71,1	-28,4 26,3
1929	-25,1 18,8	69,2	-31,0 27,6
1928	-24,8 18,5	71,6	-25,1 27,1
1927	-25,3 19,1	66,8	-35,6 27,0
1926	-24,7 18,4	72,3	-35,7 27,1
1925	-25,2 18,9	67,9	-38,3 26,5
1924	-26,1 19,9	59,4	-40,1 28,0
1923	-25,7 19,4	63,5	-38,9 27,8
1922	-25,5 19,2	65,1	-42,1 28,8

	DO-3 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	DO-3 $\Delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	DO-3 WUE	DO-3 $\delta\text{D}(\text{‰})$	DO-3 $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
2008					
2007	-27,5 19,7		75,7 -24,6 26,0		
2006	-27,1 19,2		79,8 -23,8 26,2		
2005	-27,1 19,3		79,1 -16,3 25,6		
2004	-26,0 18,1		90,5 -22,3 26,6		
2003	-25,8 18,2		88,9 -19,8 26,7		
2002	-25,9 18,3		87,5 -18,0 27,3		
2001	-26,0 18,5		85,9 -15,2 28,3		
2000	-26,3 18,8		82,7 -17,4 28,0		
1999	-25,4 17,9		90,9 -18,1 27,5		
1998	-26,1 18,6		83,0 -18,8 27,0		
1997	-26,7 19,3		76,1 -20,2 27,6		
1996	-27,3 19,9		69,5 -29,1 27,6		
1995	-26,8 19,4		74,3 -20,1 27,6		
1994	-26,0 18,7		81,2 -12,9 25,8		
1993	-27,0 19,7		70,9 -19,7 27,8		
1992	-27,4 20,2		66,5 -19,7 27,9		
1991	-25,5 18,2		84,6 -25,3 27,7		
1990	-26,4 19,1		75,4 -19,6 27,9		
1989	-26,5 19,4		72,8 -23,1 28,4		
1988	-26,7 19,5		70,9 -31,2 28,6		
1987	-26,3 19,2		74,2 -35,3 26,6		
1986	-25,9 18,8		77,0 -24,0 27,3		
1985	-27,1 20,1		65,0 -26,3 28,9		
1984	-27,2 20,2		63,6 -23,1 28,3		
1983	-27,7 20,8		57,6 -25,8 28,1		
1982	-27,1 20,2		63,1 -26,9 27,4		
1981	-26,7 19,8		66,4 -20,8 28,1		
1980	-26,3 19,4		69,7 -33,9 27,1		
1979	-26,7 19,8		66,0 -35,0 25,7		
1978	-27,6 20,8		56,4 -37,3 25,9		
1977	-27,0 20,2		62,0 -36,5 25,7		
1976	-27,2 20,4		59,7 -46,4 25,5		
1975	-26,7 19,9		64,1 -43,2 25,6		
1974				-38,1	25,7
1973				-39,7	25,6
1972	-26,9 20,2		60,5 -38,8 27,8		
1971				-42,5	27,8

1970			-40,9	27,8
1969	-27,1 20,5	57,2 -50,0	27,8	
1968	-27,5 21,0	52,7 -44,6	27,8	
1967	-27,5 21,0	53,0 -39,2	27,8	
1966	-26,9 20,4	58,3 -33,7	25,6	
1965	-26,3 19,8	63,3 -42,6	25,2	
1964	-24,9 18,3	75,8 -45,6	24,8	
1963	-25,1 18,6	73,1 -49,0	25,0	
1962	-25,4 18,9	70,5 -50,2	24,7	
1961	-24,6 18,1	77,2 -39,8	24,1	
1960	-25,9 19,5	65,6 -37,4	24,5	
1959	-26,0 19,6	64,4 -40,7	24,9	
1958	-25,3 18,9	70,2 -30,5	25,3	
1957	-25,0 18,6	72,9 -25,4	25,7	
1956	-25,1 18,7	72,2 -26,0	28,2	
1955	-25,8 19,4	65,5 -25,9	28,4	
1954	-25,1 18,7	72,0 -25,1	27,9	
1953	-24,9 18,5	73,0 -29,6	27,5	
1952	-24,8 18,4	73,9 -29,4	27,4	
1951	-24,6 18,2	76,0 -34,8	26,5	
1950	-24,6 18,2	75,9 -31,5	27,2	
1949	-25,1 18,7	71,2 -29,6	28,0	
1948	-25,6 19,2	66,6 -28,6	28,4	
1947	-26,6 20,3	57,4 -32,2	27,9	
1946	-27,2 20,9	52,4 -39,9	28,0	
1945	-26,8 20,5	55,3 -38,6	27,1	
1944	-26,5 20,2	58,3 -37,3	27,0	
1943	-25,8 19,5	64,3 -34,6	28,9	
1942			-36,9	28,4
1941			-39,1	27,9
1940	-26,3 20,0	59,6 -38,2	28,8	
1939			-40,4	27,9
1938			-32,8	28,8
1937	-26,8 20,5	54,9 -39,2	27,9	
1936	-26,4 20,2	57,9 -45,6	26,0	
1935	-26,8 20,5	55,0 -40,7	26,8	
1934	-27,2 20,9	51,4 -41,1	26,5	
1933	-26,7 20,5	55,2 -41,5	26,1	
1932	-26,2 19,9	59,8 -39,9	26,5	
1931	-27,3 21,1	49,7 -46,8	24,1	
1930	-27,3 21,1	49,4 -46,2	24,6	
1929	-26,8 20,6	54,2 -43,8	25,4	
1928	-26,8 20,6	54,2 -38,2	26,8	
1927	-26,5 20,3	56,1 -47,0	24,9	
1926	-26,8 20,6	54,1 -48,8	24,6	
1925	-26,4 20,2	57,1 -46,4	25,5	
1924	-26,2 20,0	58,6	26,2	
1923	-24,5 18,2	74,0	24,5	
1922	-25,5 19,2	65,0	27,3	

	DO-4 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-4 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-4 WUE
2008			
2007			
2006	-26,5	18,6	86,5
2005			
2004			
2003	-26,5	18,9	82,3
2002	-26,1	18,6	85,3
2001	-26,0	18,5	85,7
2000	-25,9	18,4	86,4
1999	-26,1	18,6	83,4
1998	-26,4	18,9	79,9
1997			
1996			
1995			
1994			
1993	-25,2	17,8	89,6
1992	-26,0	18,7	80,9
1991	-25,7	18,4	82,9
1990	-25,1	17,8	87,9
1989	-26,8	19,7	70,2
1988	-25,6	18,5	81,4
1987	-26,2	19,1	75,0
1986	-27,2	20,2	64,2
1985	-26,4	19,4	71,7
1984	-25,8	18,7	77,6
1983	-25,5	18,5	79,2
1982	-25,8	18,8	75,8
1981	-26,3	19,3	70,7
1980	-28,0	21,1	54,0
1979	-26,6	19,7	66,7
1978	-26,9	20,1	62,9
1977	-28,1	21,3	51,8
1976	-26,4	19,6	67,2
1975	-27,8	21,1	53,0
1974	-26,2	19,4	68,2
1973	-26,7	20,0	62,8
1972	-25,5	18,7	73,7
1971	-24,8	18,1	79,3
1970	-25,1	18,4	76,4
1969	-25,5	18,8	72,3
1968	-24,9	18,2	77,3
1967	-25,1	18,5	75,1
1966	-25,9	19,4	66,9
1965	-25,3	18,8	72,3
1964	-24,4	17,8	80,4
1963	-24,7	18,2	76,5
1962	-25,1	18,7	72,7
1961	-24,2	17,8	80,5
1960	-23,9	17,4	83,3

1959	-23,6 17,1	86,2
1958	-24,8 18,3	75,1
1957	-24,3 17,8	79,3
1956	-24,6 18,2	76,3
1955	-25,1 18,7	71,4
1954	-24,5 18,1	76,6
1953	-25,3 18,9	69,9
1952	-24,5 18,1	76,6
1951	-24,7 18,3	75,0
1950	-24,5 18,0	77,0
1949	-24,8 18,4	73,9
1948	-25,5 19,1	67,7
1947	-25,8 19,4	65,0
1946	-25,8	
1945	-25,9	
1944	-26,1 19,8	61,6
1943	-26,2 19,9	61,1
1942	-26,1	
1941	-26,1	
1940	-26,1 19,8	61,6
1939	-26,3 20,0	59,3
1938	-26,6 20,3	56,9
1937	-26,4	
1936	-26,2	
1935	-25,9 19,6	62,5
1934	-25,9 19,6	62,9
1933	-27,3 21,1	49,7
1932	-26,4 20,2	57,5
1931	-26,7 20,5	55,2
1930	-26,9 20,6	53,7
1929	-27,0 20,8	51,9
1928	-25,9 19,6	62,3
1927	-26,6 20,4	55,3
1926	-26,2 19,9	59,4
1925	-26,3 20,1	57,7
1924	-26,4 20,1	57,5
1923	-25,9 19,7	61,3
1922	-24,8 18,5	70,8
1921	-26,3 20,1	57,6
1920	-27,3 21,2	48,8
1919	-24,9 18,7	69,3
1918	-26,8 20,6	53,4
1917	-26,2 20,0	58,2
1916	-26,6 20,4	54,5
1915	-26,5 20,4	54,9
1914	-26,6 20,4	54,6
1913	-26,5 20,3	55,5
1912	-24,9 18,7	68,8
1911	-26,1 19,9	58,5
1910	-24,9 18,7	68,9
1909	-24,4 18,2	72,8
1908	-25,0 18,7	68,0
1907	-25,2 19,0	65,6
1906	-25,3 19,1	65,2

	DO-24 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-24 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-24 WUE
2007			
2006			
2005			
2004			
2003			
2002			
2001			
2000			
1999			
1998			
1997	-27,1	19,7	71,8
1996	-29,3	22,1	48,7
1995	-26,4	19,0	78,4
1994	-26,9	19,6	72,0
1993	-25,9	18,6	81,6
1992	-27,4	20,2	65,9
1991	-30,0	23,0	38,6
1990	-29,3	22,3	65,1
1989	-28,6	21,5	38,3
1988	-27,1	20,0	66,5
1987	-27,5	20,4	62,3
1986	-27,7	20,7	59,3
1985	-26,3	19,3	72,6
1984	-26,9	19,9	66,5
1983	-26,2	19,1	73,2
1982	-27,1	20,2	63,0
1981	-25,0	18,0	82,7
1980	-24,7	17,7	85,3
1979	-26,6	19,7	66,8
1978	-27,0	20,1	62,5
1977	-23,8	16,9	92,2
1976	-26,8	20,0	63,1
1975	-26,7	20,0	63,3
1974	-27,6	20,9	54,9
1973	-28,0	21,4	50,2
1972	-28,4	21,8	46,6
1971	-27,8	21,2	51,9
1970	-27,3	20,8	55,4
1969	-27,9	21,4	49,6
1968	-27,3	20,8	54,9
1967	-27,4	20,9	53,9
1966	-26,2	19,7	64,3
1965	-26,7	20,3	59,2
1964	-26,7	20,3	58,9
1963	-26,3	19,9	62,2
1962	-26,8	20,4	57,8
1961	-27,3	21,0	52,5
1960	-26,7	20,3	58,1
1959	-26,3	19,9	61,6
1958	-26,2	19,8	62,1
1957	-26,4	20,0	60,4

1956	-26,1 19,8	62,5
1955	-27,9 21,7	46,2
1954	-25,8 19,4	65,5
1953	-25,4 19,0	69,3
1952	-25,7 19,3	66,2
1951	-24,8 18,4	73,8
1950	-25,3 19,0	69,1

	DO-18 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-18 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-18 WUE	DO-18 δD (‰)
2007	-25,0 17,0		102,9	0,47
2006	-25,6 17,6		96,2	-8,60
2005	-24,9 17,0		102,4	3,29
2004	-25,4 17,5		97,1	-2,40
2003	-25,1 17,5		96,7	-2,70
2002	-24,4 16,8		103,5	-3,56
2001	-24,7 17,1		99,5	-6,54
2000	-24,4 16,8		102,2	-12,73
1999	-25,7 18,2		87,8	-3,33
1998	-25,1 17,6		93,6	-7,53
1997	-25,8 18,3		85,5	-13,12
1996	-25,4 18,0		88,7	-24,37
1995	-25,5 18,2		87,0	-8,12
1994	-25,7 18,4		84,6	-9,32
1993	-26,4 19,1		77,1	-20,13
1992	-26,9 19,7		71,0	-16,03
1991	-26,7 19,4		72,9	-13,36

	DO-38 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-38 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)		DO-38 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	DO-38 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)
2001	-24,1	16,0	1951	-23,3	16,4
2000	-24,5	16,5	1950	-23,2	16,3
1999	-24,3	16,4	1949	-23,1	16,3
1998	-24,9	16,9	1948	-23,0	16,2
1997	-23,9	16,0	1947	-22,8	16,0
1996	-24,2	16,3	1946	-23,0	16,1
1995	-24,6	16,7	1945	-23,1	16,2
1994	-24,5	16,7	1944	-23,2	16,4
1993	-24,6	16,8	1943	-22,7	15,9
1992	-24,4	16,6	1942	-22,2	15,4
1991	-24,5	16,7	1941	-23,5	16,7
1990	-24,6	16,8	1940	-23,3	16,5
1989	-24,7	17,0	1939	-23,1	16,3
1988	-24,9	17,2	1938	-22,6	15,8
1987	-25,1	17,4	1937	-23,2	16,4
1986	-25,0	17,4	1936	-23,9	17,0
1985	-24,9	17,3	1935	-24,9	18,1
1984	-24,8	17,3	1934	-23,9	17,1
1983	-24,9	17,3	1933	-23,8	16,9
1982	-24,9	17,4	1932	-22,7	15,9
1981	-24,9	17,4	1931	-24,0	17,2
1980	-24,9	17,4	1930	-24,2	17,4
1979	-24,8	17,4	1929	-23,9	17,1
1978	-25,3	17,9	1928	-23,7	17,0
1977	-25,7	18,4	1927	-23,4	16,6
1976	-24,9	17,6	1926	-23,1	16,3
1975	-24,1	16,8	1925	-23,8	17,0
1974	-24,6	17,3	1924	-24,0	17,2
1973	-25,1	17,9	1923	-24,3	17,6
1972	-24,5	17,3	1922	-23,9	17,2
1971	-23,9	16,8	1921	-24,8	18,0
1970	-24,3	17,2	1920	-25,0	18,3
1969	-24,7	17,6	1919	-24,9	18,1
1968	-24,7	17,6	1918	-24,4	17,6
1967	-24,7	17,6	1917	-24,4	17,7
1966	-24,3	17,3	1916	-23,4	16,7
1965	-23,9	16,9	1915	-24,0	17,3
1964	-23,8	16,8	1914	-24,3	17,5
1963	-23,7	16,7	1913	-24,6	17,9
1962	-23,6	16,6	1912	-24,9	18,2
1961	-22,7	15,8	1911	-24,6	17,9
1960	-23,5	16,6	1910	-24,3	17,6
1959	-23,4	16,5	1909	-24,7	18,0
1958	-23,4	16,5	1908	-24,0	17,3
1957	-23,3	16,3	1907	-24,1	17,5
1956	-22,2	15,3	1906	-24,4	17,7
1955	-22,6	15,7	1905	-24,5	17,8
1954	-23,1	16,2	1904	-24,2	17,5
1953	-22,7	15,8	1903	-24,3	17,6
1952	-23,0	16,1	1902	-24,2	17,5

1901	-23,8 17,1	1846	-24,8
1900	-23,9 17,2	1845	-24,6
1899	-23,9 17,3	1844	-24,5
1898	-24,3 17,7	1843	-24,9
1897	-23,5 16,9	1842	-24,9
1896	-24,4 17,8	1841	-25,6
1895	-24,2 17,5	1840	-25,3
1894	-23,5 16,9	1839	-25,6
1893	-24,4 17,8	1838	-26,0
1892	-24,1 17,5	1837	-25,1
1891	-23,8 17,2	1836	-25,1
1890	-23,8 17,2	1835	-25,3
1889	-24,3 17,7	1834	-26,0
1888	-23,9 17,3	1833	-25,8
1887	-23,6 17,0	1832	-25,2
1886	-24,1 17,5	1831	-25,4
1885	-24,4 17,8	1830	-26,0
1884	-24,6 18,0	1829	-25,7
1883	-24,5 18,0	1828	-26,1
1882	-24,6 18,0	1827	-25,7
1881	-24,3 17,7	1826	-25,8
1880	-24,8 18,2	1825	-26,1
1879	-24,7 18,1	1824	-25,9
1878	-24,4 17,9	1823	-25,9
1877	-25,0 18,4	1822	-25,4
1876	-25,0 18,4	1821	-25,7
1875	-25,0 18,4	1820	-26,0
1874	-25,0 18,4	1819	-26,3
1873	-25,0 18,4	1818	-26,1
1872	-25,1 18,5	1817	-26,4
1871	-25,1 18,5	1816	-26,0
1870	-25,1 18,6	1815	-25,7
1869	-24,8 18,3	1814	-25,2
1868	-25,1 18,6	1813	-26,1
1867	-25,7 19,1	1812	-25,9
1866	-25,4 18,9	1811	-25,7
1865	-25,3 18,8	1810	-25,4
1864	-24,7 18,3	1809	-25,7
1863	-25,0 18,5	1808	-25,6
1862	-24,9 18,4	1807	-25,6
1861	-24,9 18,4	1806	-25,7
1860	-25,0 18,5	1805	-25,7
1859	-24,7 18,3	1804	-25,4
1858	-24,5 18,0	1803	-25,7
1857	-24,7 18,3	1802	-25,4
1856	-24,8 18,3	1801	-25,8
1855	-24,8 18,3	1800	-25,7
1854	-24,7 18,3	1799	-25,4
1853	-25,8 19,3	1798	-25,5
1852	-25,0 18,5	1797	-25,3
1851	-25,1 18,6	1796	-25,5
1850	-24,9 18,4	1795	-25,8
1849	-25,1	1794	-25,8
1848	-25,0	1793	-26,2
1847	-24,6	1792	-25,9

1791	-26,3
1790	-26,4
1789	-26,1
1788	-26,2
1787	-26,2
1786	-26,0
1785	-26,0
1784	-26,0
1783	-26,9
1782	-26,3
1781	-26,2
1780	-26,4
1779	-26,5
1778	-26,4
1777	-26,3
1776	-26,0
1775	-26,3
1774	-26,8
1773	-26,7
1772	-26,8
1771	-26,5
1770	-26,3
1769	-26,0
1768	-26,8
1767	-26,7
1766	-26,4
1765	-26,5
1764	-26,1
1763	-25,8
1762	-26,6
1761	-26,0
1760	-25,9
1759	-25,3
1758	-26,2
1757	-25,4
1756	-25,0
1755	-25,9
1754	-26,5

	CA-5 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	CA-5 $\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$ (‰)	CA-5 WUE	CA-5 δD (‰)
2004				
2003				
2002				
2001				
2000				
1999				
1998				
1997				
1996	-23,3	-21,8	114,6	
1995	-23,3	-21,9	113,6	
1994	-23,4	-21,9	112,5	
1993	-23,4	-22,0	111,0	
1992	-23,3	-22,0	111,3	
1991	-23,2	-21,9	111,3	
1990	-23,1	-21,8	111,7	
1989	-22,9	-21,7	112,4	
1988	-22,9	-21,7	111,8	
1987	-22,9	-21,7	111,1	
1986	-22,9	-21,7	110,4	
1985	-22,9	-21,7	109,8	
1984	-22,8	-21,6	110,5	
1983	-22,6	-21,5	111,0	
1982	-22,6	-21,5	110,6	
1981	-22,5	-21,5	110,3	
1980	-21,5	-20,5	118,9	
1979	-21,3	-20,3	120,1	
1978	-22,2	-21,2	111,3	
1977	-22,1	-21,1	111,8	
1976	-22,7	-21,8	105,3	
1975	-23,1	-22,2	101,2	
1974	-22,7	-21,8	104,6	
1973	-22,8	-21,9	103,1	
1972	-22,8	-22,0	101,8	
1971	-21,7	-20,9	111,2	
1970	-22,9	-22,2	100,1	
1969	-22,0	-21,3	107,4	
1968	-22,4	-21,7	103,4	
1967	-22,3	-21,6	104,1	
1966	-22,5	-21,8	102,1	
1965	-22,6	-21,9	100,8	
1964	-22,4	-21,8	101,8	
1963	-22,2	-21,6	103,2	
1962	-22,4	-21,9	101,0	
1961	-22,3	-21,8	101,5	
1960	-22,4	-21,9	100,5	
1959	-22,5	-22,0	99,6	
1958	-22,8	-22,3	96,5	
1957	-22,2	-21,7	101,1	
1956	-22,0	-21,5	103,3	
1955	-22,6	-22,1	97,5	

1954	-22,3	-21,8	100,2
1953	-22,2	-21,8	100,6
1952	-22,1	-21,6	101,7
1951	-23,1	-22,6	92,7
1950	-21,6	-21,1	105,6 -19,5
1949	-22,0	-21,6	101,9 -19,5
1948	-22,5	-22,1	97,6 -19,5
1947	-22,2	-21,8	99,7 -19,5
1946	-21,9	-21,5	102,1 -19,5
1945	-21,9	-21,5	102,2 -19,5
1944	-21,9	-21,5	102,3 -19,5
1943	-22,0	-21,6	101,2 -23,8
1942	-22,0	-21,6	100,9 -23,8
1941	-22,1	-21,6	100,5 -23,8
1940	-22,9	-22,5	93,0 -23,8
1939	-23,0	-22,6	92,0 -23,8
1938	-22,7	-22,3	94,8 -23,8
1937	-23,1	-22,7	91,5 -23,8
1936	-23,2	-22,8	90,1 -23,8
1935	-22,8	-22,4	93,4 -9,1
1934	-22,5	-22,1	95,8 -9,1
1933	-22,3	-21,9	97,4 -9,1
1932	-22,9	-22,5	92,6 -9,1
1931	-22,1	-21,7	98,8 -9,1
1930	-22,1	-21,8	98,4 -9,1
1929	-22,3	-22,0	96,4 -9,1
1928	-22,1	-21,8	98,2 -9,1
1927	-21,9	-21,6	99,8 -9,1
1926	-21,9	-21,6	99,5 -9,1
1925	-22,0	-21,6	99,0 -9,1
1924	-21,8	-21,5	99,9 -9,1
1923	-21,7	-21,4	100,8 -9,1
1922	-22,3	-22,0	95,5 -9,1
1921	-22,5	-22,1	94,3 -9,1
1920	-22,6	-22,3	93,0 -9,1
1919	-22,7	-22,4	92,3 -9,1
1918	-22,3	-21,9	95,6 -18,4
1917	-21,8	-21,5	99,0 -18,1
1916	-21,9	-21,6	98,5 -15,6
1915	-21,9	-21,6	98,1 -15,6
1914	-21,6	-21,3	100,4 -15,6
1913	-22,7	-22,4	91,1 -15,6
1912	-22,2	-21,9	95,0 -15,6
1911	-22,3	-22,0	94,1 -15,6
1910	-22,4	-22,1	93,3 -17,7
1909	-22,3	-22,0	93,8 -17,7
1908	-22,5	-22,2	92,3 -17,7
1907	-22,7	-22,4	90,8 -17,7
1906	-22,4	-22,1	93,0 -17,7
1905	-22,1	-21,8	95,3 -17,7
1904	-22,4	-22,1	92,9 -17,7
1903	-22,5	-22,2	91,7 -17,7
1902	-22,2	-22,0	93,6 -17,7
1901	-22,1	-21,9	94,2 -17,7
1900	-22,7	-22,4	89,9 -17,7

1899	-22,6	-22,4	90,2 -17,7	
1898	-22,6	-22,3	90,4 -17,7	
1897	-23,1	-22,8	86,1 -17,7	
1896	-22,7	-22,5	89,2 -12,6	
1895	-22,9	-22,7	87,2 -12,6	
1894	-22,4	-22,1	91,6 -12,6	
1893	-22,9	-22,7	87,2 -12,6	
1892	-22,4	-22,2	90,7 -12,6	
1891	-22,8	-22,6	87,9 -12,6	
1890	-23,2	-23,0	84,1 -12,6	
1889	-23,5	-23,3	81,6 -12,6	
1888	-23,8	-23,6	79,2 -15,9	
1887	-23,0	-22,8	85,7 -15,9	
1886	-22,1	-22,0	92,2 -15,9	
1885	-22,3	-22,1	91,0 -15,9	
1884	-23,0	-22,9	84,9 -15,9	
1883	-23,1	-22,9	84,6 -15,9	
1882	-22,4	-22,2	90,0 -15,9	
1881	-22,3	-22,2	90,3 -15,9	
1880	-22,3	-22,1	90,6 -15,9	
1879	-22,7	-22,5	87,3 -15,9	
1878	-22,0	-21,8	92,8 -15,9	
1877	-22,5	-22,4	88,2 -15,9	
1876	-22,4	-22,3	88,8 -15,9	
1875	-22,9	-22,8	84,6 -15,9	
1874	-22,5	-22,4	87,7 -15,9	
1873	-21,9	-21,8	93,0 -15,6	
1872	-22,2	-22,1	89,9 -15,6	
1871	-22,2	-22,1	90,3 -15,6	
1870	-22,5	-22,4	87,9 -15,6	
1869	-22,3	-22,2	89,3 -15,6	
1868	-22,1	-22,0	90,4 -19,9	
1867	-21,8	-21,7	92,9 -19,9	
1866	-22,3	-22,2	89,0 -19,9	
1865	-22,6	-22,5	86,5 -19,9	
1864	-22,0	-21,9	90,9 -19,9	
1863	-22,1	-22,1	89,9 -21,6	
1862	-22,0	-21,9	91,1 -21,6	
1861	-22,3	-22,2	88,7 -21,6	
1860	-22,3	-22,2	88,8 -21,6	
1859	-22,9	-22,8	83,8 -21,6	
1858	-22,4	-22,4	87,3 -23,0	
1857	-22,1	-22,1	89,5 -23,0	
1856	-22,5	-22,4	86,6 -23,0	
1855	-22,0	-22,0	90,1 -23,0	
1854	-22,1	-22,0		-23,0
1853	-22,1	-22,1		-23,0
1852	-22,1	-22,1		-23,0
1851	-22,1	-22,0		-27,1
1850	-22,2	-22,2		-27,1
1849	-22,3	-22,3		-27,1
1848	-22,9	-22,9		-27,1
1847	-22,8	-22,8		-27,1
1846	-23,0	-23,0		-27,1
1845	-23,1	-23,1		-22,2

1844	-22,8	-22,8	-22,2
1843	-21,8	-21,8	-22,2
1842	-23,0	-23,0	-22,2
1841	-22,4	-22,4	-22,2
1840	-22,3	-22,3	-26,4
1839	-22,4	-22,4	-26,4
1838	-21,5	-21,5	-26,4
1837	-21,5	-21,5	-26,4
1836	-22,1	-22,1	-26,4
1835	-22,3	-22,3	-26,3
1834	-23,3	-23,3	-26,3
1833	-22,2	-22,2	-26,3
1832	-22,2	-22,2	-26,3
1831	-23,1	-23,1	-26,3
1830	-22,1	-22,1	-13,0
1829	-22,5	-22,5	-13,0
1828	-21,8	-21,8	-13,0
1827	-22,1	-22,1	-13,0
1826	-21,6	-21,6	-13,0
1825	-22,2	-22,2	-13,9
1824	-22,2	-22,2	-13,4
1823	-22,7	-22,7	-24,0
1822	-22,8	-22,8	-25,0
1821	-22,5	-22,5	-26,0
1820	-22,5	-22,5	-22,6
1819	-22,9	-22,9	-23,8
1818	-22,9	-22,9	-22,1
1817	-22,5	-22,5	-29,7
1816	-22,5	-22,5	-14,3
1815	-22,6	-22,6	-17,1
1814	-21,9	-21,9	-17,1
1813			-17,1
1812			-17,1
1811			-17,1
1810			-17,1
1809	-22,1	-22,1	-17,1
1808	-22,6	-22,6	-17,5
1807	-22,7	-22,7	-17,9
1806	-22,3	-22,3	-18,8
1805	-22,0	-22,0	-19,6
1804	-22,2	-22,2	-20,4
1803	-21,8	-21,8	-14,4
1802	-21,6	-21,6	-14,4
1801	-22,2	-22,2	-14,4
1800	-22,2	-22,2	-14,4
1799	-22,5	-22,5	-14,4
1798	-22,0	-22,0	-15,5
1797	-22,8	-22,8	-14,0
1796	-22,1	-22,1	-12,5
1795	-22,5	-22,5	-16,3
1794	-23,7	-23,7	-16,3
1793	-23,6	-23,6	-16,3
1792	-22,4	-22,4	-16,3

1791	-22,5	-22,5	-16,3
1790	-22,5	-22,5	-16,3
1789	-22,8	-22,8	-16,3
1788	-23,2	-23,2	-16,3
1787	-21,9	-21,9	-16,3
1786	-21,8	-21,8	-16,3
1785	-21,6	-21,6	-16,3
1784	-21,9	-21,9	-16,3
1783	-21,5	-21,5	-16,3
1782	-21,4	-21,4	-13,5
1781	-21,7	-21,7	-10,6
1780	-22,0	-22,0	-4,9
1779	-20,9	-20,9	-10,9
1778	-21,1	-21,1	-13,5
1777	-22,2	-22,2	-13,5
1776	-21,5	-21,5	-15,2
1775	-21,7	-21,7	-9,5
1774	-21,6	-21,6	-13,6
1773	-22,3	-22,3	-12,9
1772	-22,1	-22,1	-21,2
1771	-22,5	-22,5	-21,4
1770	-23,1	-23,1	-15,7
1769	-22,9	-22,9	-8,5
1768	-23,2	-23,2	-10,6
1767	-22,9	-22,9	-11,7
1766	-23,1	-23,1	-17,1
1765	-23,3	-23,3	-18,1
1764	-23,2	-23,2	-15,7
1763	-22,9	-22,9	-17,6
1762	-22,8	-22,8	-18,3
1761	-21,6	-21,6	-22,6
1760	-22,6	-22,6	-15,6
1759	-22,8	-22,8	-18,1
1758	-22,1	-22,1	-20,6
1757	-22,7	-22,7	-14,2
1756	-22,8	-22,8	-10,5
1755	-22,8	-22,8	-12,3
1754	-22,7	-22,7	-15,3
1753	-22,7	-22,7	-12,9
1752	-22,8	-22,8	-14,3
1751	-22,9	-22,9	-18,9
1750	-23,5	-23,5	-18,1
1749	-22,5	-22,5	-21,8
1748	-23,1	-23,1	-20,3
1747	-23,1	-23,1	-15,1
1746	-23,2	-23,2	-23,9
1745	-22,8	-22,8	-17,4
1744	-23,3	-23,3	-19,7
1743	-22,6	-22,6	-23,7
1742	-23,5	-23,5	-19,2
1741	-23,2	-23,2	-27,8
1740	-21,8	-21,8	-36,4
1739	-22,1	-22,1	-26,6
1738	-22,1	-22,1	-27,2
1737	-22,8	-22,8	-27,8

1736	-22,2	-22,2	-25,3
1735	-22,3	-22,3	-25,7
1734	-21,8	-21,8	-26,1
1733	-23,1	-23,1	-26,5
1732	-22,6	-22,6	-26,9
1731	-22,3	-22,3	-24,5
1730	-22,9	-22,9	-29,4
1729	-22,3	-22,3	-15,9
1728	-22,6	-22,6	-16,7
1727	-22,5	-22,5	-18,9
1726	-22,0	-22,0	-14,7
1725	-23,1	-23,1	-17,0
1724	-22,3	-22,3	-19,3
1723	-23,2	-23,2	-23,9
1722	-22,5	-22,5	-23,5
1721	-23,1	-23,1	-23,1
1720	-23,7	-23,7	-27,4
1719	-23,4	-23,4	-25,9
1718	-22,8	-22,8	-24,4
1717	-22,7	-22,7	-21,3
1716	-22,7	-22,7	-16,8
1715	-23,1	-23,1	-18,8
1714	-22,9	-22,9	-18,6
1713	-22,8	-22,8	-16,5
1712	-22,8	-22,8	-23,6
1711	-23,0	-23,0	-23,4
1710	-23,5	-23,5	-15,6
1709	-22,4	-22,4	-19,9
1708	-23,0	-23,0	-24,1
1707	-22,8	-22,8	-28,9
1706	-23,1	-23,1	-15,5
1705	-22,6	-22,6	-23,5
1704	-22,3	-22,3	-26,8
1703	-22,5	-22,5	-24,4
1702	-22,8	-22,8	-21,7
1701	-21,9	-21,9	-19,9
1700	-22,6	-22,6	-18,0
1699	-22,8	-22,8	-14,9
1698	-22,1	-22,1	-19,4
1697	-23,5	-23,5	-14,8
1696	-22,4	-22,4	-15,3
1695	-22,0	-22,0	-20,0
1694	-22,3	-22,3	-18,0
1693	-22,0	-22,0	-16,1
1692	-22,1	-22,1	-24,4
1691	-22,7	-22,7	-19,0
1690	-23,5	-23,5	-18,6
1689	-22,7	-22,7	-18,2
1688	-22,1	-22,1	-17,8
1687	-21,8	-21,8	-24,2
1686	-22,0	-22,0	-20,5
1685	-22,8	-22,8	-22,9
1684	-22,8	-22,8	-21,7
1683	-22,5	-22,5	-16,4
1682	-22,8	-22,8	-19,5

1681	-22,1	-22,1	-19,1
1680	-23,3	-23,3	-18,6
1679	-22,8	-22,8	-16,6
1678	-22,3	-22,3	-18,1
1677	-22,9	-22,9	-18,1
1676	-23,6	-23,6	-15,2
1675	-23,0	-23,0	-20,4
1674	-23,0	-23,0	-25,6
1673	-22,9	-22,9	-25,7
1672	-23,3	-23,3	-16,0
1671	-23,3	-23,3	-16,9
1670	-22,5	-22,5	-19,2
1669	-23,3	-23,3	-14,5
1668	-23,0	-23,0	-21,7
1667	-23,9	-23,9	-14,3
1666	-22,9	-22,9	-16,7
1665	-22,3	-22,3	-15,3
1664	-22,8	-22,8	-13,0
1663	-23,6	-23,6	-16,6
1662	-23,3	-23,3	-21,1
1661	-23,6	-23,6	-16,0
1660	-23,2	-23,2	-17,2
1659	-22,5	-22,5	-18,4
1658	-23,2	-23,2	-21,0
1657	-22,9	-22,9	-22,3
1656	-23,7	-23,7	-21,6
1655	-22,2	-22,2	-21,4
1654	-22,4	-22,4	-21,8
1653	-22,4	-22,4	-26,7
1652	-22,6	-22,6	-21,7
1651	-22,5	-22,5	-13,5
1650	-23,2	-23,2	-15,1
1649	-23,1	-23,1	-19,5
1648	-23,8	-23,8	-18,2
1647	-23,3	-23,3	-17,0
1646	-23,0	-23,0	-14,6
1645	-22,8	-22,8	-15,2
1644	-23,6	-23,6	-15,8
1643	-23,7	-23,7	-22,5
1642	-23,7	-23,7	-17,4
1641	-23,7	-23,7	-14,8
1640	-22,9	-22,9	-28,3
1639	-22,4	-22,4	-15,9
1638	-22,9	-22,9	-12,5
1637	-22,7	-22,7	-16,1
1636	-23,0	-23,0	-9,7
1635	-22,1	-22,1	-13,4
1634	-22,2	-22,2	-17,1
1633	-21,7	-21,7	-16,4
1632	-23,1	-23,1	-18,8
1631	-22,8	-22,8	-21,1
1630	-23,1	-23,1	-16,8
1629	-22,9	-22,9	-17,8
1628	-23,2	-23,2	-18,7
1627	-23,0	-23,0	-19,8

1626	-23,4	-23,4	-25,8
1625	-22,7	-22,7	-27,9
1624	-23,0	-23,0	-27,7
1623	-22,6	-22,6	-14,3
1622	-22,7	-22,7	-9,1
1621	-22,4	-22,4	-25,2
1620	-23,1	-23,1	-20,0
1619	-22,7	-22,7	-20,5
1618	-22,5	-22,5	-18,7
1617	-23,0	-23,0	-23,9
1616	-22,5	-22,5	-33,8
1615	-22,9	-22,9	-30,6
1614	-22,6	-22,6	-30,1
1613	-22,6	-22,6	-29,0
1612	-22,3	-22,3	-28,9
1611	-22,6	-22,6	-30,3
1610	-23,1	-23,1	-30,7
1609	-21,8	-21,8	-29,4
1608	-22,5	-22,5	-30,6
1607	-21,2	-21,2	-19,7
1606	-21,5	-21,5	-17,7
1605	-21,2	-21,2	-17,1
1604	-22,6	-22,6	-18,9
1603	-22,3	-22,3	-13,2
1602	-22,3	-22,3	-18,8
1601	-22,5	-22,5	-22,0
1600	-22,7	-22,7	-11,4
1599	-22,8	-22,8	-10,6
1598	-23,1	-23,1	-13,4
1597	-23,0	-23,0	-32,9
1596	-22,4	-22,4	-33,0
1595	-22,6	-22,6	-35,9
1594	-22,6	-22,6	-33,3
1593	-22,8	-22,8	-30,3
1592	-22,8	-22,8	-33,7
1591	-23,1	-23,1	-24,3
1590	-22,5	-22,5	-20,7
1589	-22,6	-22,6	-20,7
1588	-22,8	-22,8	-28,4
1587	-22,9	-22,9	-21,6
1586	-22,7	-22,7	-22,2
1585	-22,4	-22,4	-31,8
1584	-22,4	-22,4	-21,4
1583	-22,6	-22,6	-20,3
1582	-23,3	-23,3	-21,4
1581	-22,3	-22,3	-20,2
1580	-22,5	-22,5	-16,4
1579	-22,5	-22,5	-19,4
1578	-22,1	-22,1	-20,6
1577	-22,7	-22,7	-29,6
1576	-22,8	-22,8	-21,3
1575	-22,4	-22,4	-19,8
1574	-23,0	-23,0	-20,3
1573	-22,9	-22,9	-40,8
1572	-22,5	-22,5	-29,4

1571	-22,0	-22,0	-38,4
1570	-22,7	-22,7	-34,9
1569	-22,2	-22,2	-28,0
1568	-22,2	-22,2	-31,3
1567	-22,4	-22,4	-24,2
1566	-22,9	-22,9	-31,2
1565	-22,6	-22,6	-23,4
1564	-22,7	-22,7	-27,4
1563	-23,3	-23,3	-27,1
1562	-22,7	-22,7	-33,1
1561	-23,0	-23,0	-29,6
1560	-23,0	-23,0	-26,2
1559	-22,3	-22,3	-27,7
1558	-22,5	-22,5	-24,7
1557	-22,3	-22,3	-18,3
1556	-22,8	-22,8	-23,0
1555	-22,5	-22,5	-25,6
1554	-22,8	-22,8	-12,2
1553	-22,3	-22,3	-24,9
1552	-22,1	-22,1	-31,8
1551	-22,4	-22,4	-26,4
1550	-23,8	-23,8	-18,0
1549	-23,2	-23,2	-30,3
1548	-23,3	-23,3	-27,1
1547	-23,2	-23,2	-26,8
1546	-22,6	-22,6	-30,8
1545	-22,8	-22,8	-25,6
1544	-22,7	-22,7	-35,0
1543	-22,1	-22,1	-35,1
1542	-22,3	-22,3	-35,8
1541	-22,8	-22,8	-24,6
1540	-22,5	-22,5	-25,3
1539	-22,4	-22,4	-15,1
1538	-22,6	-22,6	-18,9
1537	-22,7	-22,7	-22,4
1536	-22,8	-22,8	-24,7
1535	-22,0	-22,0	-24,6
1534	-22,8	-22,8	-27,7
1533	-22,5	-22,5	-26,5
1532	-22,6	-22,6	-31,3
1531	-22,9	-22,9	-34,7
1530	-23,2	-23,2	-33,3
1529	-23,2	-23,2	-31,4
1528	-23,4	-23,4	-33,2
1527	-23,8	-23,8	-31,7
1526			-29,3

	CA-3 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	CA-3 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	CA-3 WUE
2004	-24,8	16,4	107,8
2003	-24,9	16,8	103,9
2002	-24,9	16,9	102,5
2001	-24,8	16,8	103,0
2000	-24,7	16,7	103,7
1999	-24,8	16,9	101,3
1998	-25,0	17,0	98,9
1997	-24,8	16,9	99,6
1996	-24,7	16,8	100,6
1995	-24,6	16,7	101,2
1994	-24,5	16,6	101,7
1993	-25,2	17,3	94,2
1992	-25,4	17,6	91,4
1991	-25,0	17,2	94,4
1990	-25,5	17,8	88,5
1989	-25,5	17,8	87,9
1988	-25,9	18,2	83,7
1987	-25,3	17,6	89,0
1986	-25,2	17,5	89,3
1985	-25,7	18,1	83,8
1984	-24,8	17,2	91,7
1983	-24,5	17,0	93,5
1982	-25,2	17,7	86,6
1981	-25,4	17,9	84,2
1980	-25,6	18,1	81,8
1979	-25,2	17,8	84,3
1978	-26,0	18,6	77,0
1977	-25,3	17,9	82,7
1976	-25,2	17,8	83,1
1975	-25,3	18,0	81,3
1974	-25,4	18,2	79,6
1973	-25,7	18,5	76,5
1972	-25,5	18,3	77,8
1971	-25,3	18,1	79,3
1970	-24,9	17,7	82,8
1969	-24,4	17,3	85,8
1968	-24,5	17,4	84,7
1967	-24,9	17,8	80,8
1966	-24,6	17,5	83,6
1965	-24,1	17,0	87,5
1964	-24,6	17,6	82,6
1963	-25,6	18,6	73,0
1962	-25,4	18,5	74,4
1961	-24,8	17,9	79,5
1960	-25,1	18,2	76,6
1959	-24,9	18,0	78,0
1958	-25,0	18,1	77,4
1957	-25,0	18,0	77,6
1956	-24,1	17,2	84,4
1955	-24,2	17,3	84,2
1954	-24,3	17,4	83,0

1953	-24,6 17,7	80,3
1952	-24,7 17,8	79,2
1951	-24,8 17,9	78,1
1950	-24,3 17,4	82,1
1949	-24,4 17,5	81,2
1948	-24,2 17,3	83,0
1947	-23,8 16,9	86,6
1946	-24,2 17,3	83,1
1945	-24,6 17,7	79,4
1944	-24,6 17,8	79,1
1943	-24,8 17,9	77,7
1942	-25,2 18,3	74,2
1941	-25,4 18,6	72,0
1940	-25,4 18,5	72,2
1939	-24,2 17,4	82,0
1938	-24,4 17,6	80,2
1937	-25,3 18,5	72,2
1936	-24,9 18,0	76,1
1935	-24,8 18,0	76,7
1934	-24,1 17,3	82,0
1933	-24,6 17,8	77,6
1932	-24,2 17,4	81,0
1931	-23,9 17,2	83,2
1930	-24,8 18,0	75,8
1929	-24,3 17,6	79,6
1928	-24,4 17,6	79,3
1927	-24,6 17,8	77,4
1926	-24,4 17,6	79,0
1925	-24,6 17,9	76,6
1924	-24,3 17,5	79,5
1923	-24,1 17,4	80,8
1922	-24,2 17,4	80,1
1921	-24,4 17,6	78,5
1920	-24,6 17,8	76,4
1919	-24,1 17,4	80,4
1918	-23,2 16,5	87,8
1917	-23,2 16,5	87,7
1916	-23,7 17,0	83,0
1915	-23,7 17,0	82,8
1914	-24,1 17,3	80,1
1913	-23,6 16,9	83,8
1912	-23,5 16,7	84,9
1911	-24,3 17,6	77,4
1910	-23,9 17,2	80,6
1909	-24,2 17,5	78,4
1908	-24,3 17,6	77,4
1907	-23,5 16,8	84,1
1906	-24,5 17,8	75,8
1905	-23,8 17,1	81,6
1904	-22,6 15,9	91,1
1903	-23,6 17,0	82,2
1902	-24,0 17,3	79,4
1901	-23,9 17,2	80,1
1900	-23,9 17,2	79,7
1899	-23,4 16,7	84,1

1898	-24,4 17,7	75,5
1897	-23,8 17,2	79,8
1896	-24,1 17,4	78,0
1895	-25,0 18,3	70,4
1894	-24,1 17,5	77,4
1893	-24,7 18,1	72,1
1892	-24,9 18,3	70,9
1891	-25,1 18,5	68,6
1890	-24,3 17,7	75,6
1889	-24,3 17,7	75,3
1888	-24,5 17,9	73,8
1887	-24,1 17,5	76,8
1886	-24,0 17,4	77,2
1885	-24,3 17,7	74,6
1884	-23,7 17,2	79,1
1883	-24,1 17,5	76,2
1882	-23,8 17,2	78,3
1881	-23,9 17,3	77,6
1880	-24,0 17,4	77,0
1879	-23,5 16,9	80,6
1878	-24,3 17,7	74,2
1877	-24,0 17,4	76,3
1876	-24,2 17,7	74,6
1875	-24,1 17,6	75,2
1874	-24,2 17,6	74,6
1873	-24,2 17,7	74,3
1872	-24,2 17,6	74,7
1871	-24,5 18,0	71,8
1870	-24,4 17,9	72,2
1869	-24,4 17,9	72,6
1868	-23,3 16,8	80,8
1867	-23,7 17,2	77,9
1866	-24,0 17,5	75,0
1865	-24,3 17,8	72,8
1864	-24,0 17,6	74,8
1863	-24,0 17,6	74,8
1862	-24,0 17,6	74,7
1861	-24,0 17,6	74,6

	CA-2 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	CA-2 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	CA-2 WUE
2004	-23,7 15,4		118,6
2003	-24,0 15,9		113,1
2002	-24,2 16,1		110,0
2001	-24,6 16,5		105,4
2000	-24,9 16,9		101,1
1999	-24,9 16,9		100,9
1998	-24,8 16,9		100,6
1997	-24,3 16,4		104,6
1996	-23,9 15,9		108,9

1995	-24,1 16,3	105,6
1994	-24,4 16,6	102,1
1993	-24,5 16,7	100,2
1992	-24,7 16,9	98,4
1991	-24,5 16,7	99,0
1990	-24,2 16,5	101,1
1989	-24,4 16,7	98,5
1988	-24,5 16,8	96,9
1987	-24,6 16,9	95,6
1986	-24,4 16,8	96,4
1985	-24,4 16,8	96,3
1984	-24,0 16,4	99,0
1983	-24,7 17,1	91,7
1982	-24,5 17,0	92,8
1981	-24,3 16,8	93,9
1980	-24,6 17,2	90,0
1979	-24,7 17,2	89,3
1978	-24,7 17,3	88,7
1977	-23,8 16,5	96,0
1976	-24,4 17,0	90,5
1975	-24,7 17,4	87,1
1974	-24,3 17,0	90,2
1973	-23,6 16,4	95,4
1972	-23,7 16,5	93,8
1971	-23,8 16,6	92,4
1970	-23,7 16,6	92,8
1969	-23,8 16,7	91,3
1968	-24,0 16,8	89,7
1967	-24,1 17,0	88,1
1966	-24,4 17,3	85,3
1965	-23,4 16,4	93,2
1964	-23,7 16,7	90,6
1963	-23,7 16,7	90,0
1962	-23,9 17,0	87,4
1961	-24,2 17,3	84,8
1960	-24,3 17,4	83,6
1959	-23,6 16,6	90,1
1958	-23,9 17,0	86,4
1957	-24,1 17,2	85,0
1956	-23,1 16,2	93,4
1955	-23,4 16,5	91,0
1954	-23,3 16,4	91,0
1953	-23,7 16,8	87,8
1952	-23,9 17,0	85,9
1951	-23,4 16,5	90,4
1950	-23,6 16,7	88,7
1949	-23,8 16,9	86,8
1948	-22,9 16,0	94,2
1947	-23,2 16,3	91,7
1946	-23,7 16,8	87,0
1945	-24,2 17,4	82,3
1944	-23,5 16,6	88,6
1943	-23,7 16,9	86,3
1942	-23,9 17,1	84,8

1941	-24,1 17,2	83,3
1940	-24,4 17,6	80,1
1939	-24,4 17,5	80,7
1938	-24,3 17,4	81,3
1937	-24,1 17,3	82,7
1936	-23,6 16,8	86,5
1935	-23,3 16,5	88,9
1934	-24,1 17,3	81,9
1933	-24,9 18,1	75,1
1932	-24,7 17,9	76,9
1931	-24,9 18,1	75,6
1930	-24,2 17,4	81,0
1929	-24,8 18,0	75,9
1928	-24,8 18,0	75,9
1927	-24,0 17,2	82,1
1926	-24,9 18,1	74,4
1925	-24,4 17,7	78,4
1924	-24,0 17,2	81,9
1923	-24,9 18,2	74,1
1922	-24,7 18,0	75,7
1921	-25,0 18,2	73,5
1920	-23,7 17,0	83,6
1919	-25,2 18,4	71,5
1918	-24,6 17,9	75,9
1917	-24,8 18,1	73,9
1916	-24,2 17,5	78,9
1915	-24,5 17,8	76,5
1914	-24,3 17,6	78,1
1913	-24,6 17,9	75,5
1912	-23,7 17,0	82,7
1911	-24,2 17,5	78,2
1910	-24,7 18,0	74,5
1909	-23,9 17,2	80,4
1908	-24,8 18,1	73,7
1907	-23,3 16,6	85,8
1906	-24,4 17,7	76,3
1905	-23,9 17,3	80,0
1904	-24,4 17,8	75,7
1903	-23,7 17,0	82,0
1902	-23,9 17,2	80,2
1901	-24,9 18,2	72,0
1900	-24,0 17,4	78,7
1899	-24,1 17,4	78,0
1898	-24,3 17,6	76,6
1897	-23,8 17,1	80,3
1896	-23,9 17,2	79,6
1895	-24,1 17,5	77,3
1894	-24,0 17,4	78,1
1893	-24,5 17,9	73,6
1892	-24,7 18,1	72,2
1891	-23,5 16,9	82,0
1890	-24,0 17,4	77,8
1889	-24,7 18,1	72,1
1888	-24,5 17,9	73,7
1887	-23,4 16,8	82,0

1886	-24,1 17,5	76,7
1885	-24,7 18,1	71,6
1884	-24,4 17,9	73,5
1883	-24,1 17,6	75,9
1882	-24,2 17,6	75,2
1881	-25,0 18,4	68,7
1880	-24,6 18,0	72,0
1879	-24,1 17,5	75,9
1878	-24,7 18,1	70,8
1877	-24,2 17,7	74,4
1876	-24,4 17,8	73,4
1875	-24,7 18,1	70,8
1874	-24,0 17,5	75,9
1873	-24,2 17,7	74,3
1872	-24,7 18,1	70,6
1871	-25,1 18,6	67,2
1870	-24,4 17,9	72,2
1869	-24,3 17,7	73,6
1868	-23,6 17,1	78,5
1867	-23,8 17,3	77,0
1866	-24,8 18,3	68,9
1865	-24,9 18,4	68,1
1864	-24,2 17,7	73,8
1863	-23,9 17,4	76,1
1862	-24,5 18,0	71,2
1861	-24,7 18,2	69,8
1860	-24,7 18,2	69,8
1859	-24,1 17,6	74,1
1858	-24,4 18,0	71,4

	CA-1 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	CA-1 $\Delta^{13}\text{C}$ (‰)	CA-1 WUE
2004	-24,0 15,7		115,3
2003	-24,7 16,6		105,5
2002	-25,4 17,3		98,3
2001	-25,0 17,0		100,8
2000	-24,7 16,7		103,5
1999	-24,0 16,1		109,2
1998	-25,0 17,0		98,8
1997	-26,0 18,0		88,6
1996	-25,9 18,0		89,0
1995	-25,8 17,9		89,4
1994	-25,6 17,8		90,4
1993	-25,5 17,7		90,7
1992	-25,4 17,6		91,0
1991	-25,3 17,5		91,3
1990	-25,2 17,4		91,8
1989	-25,3 17,6		90,3
1988	-25,3 17,7		88,8
1987	-25,3 17,6		88,9
1986	-25,2 17,5		89,1

1985	-25,0 17,4	90,2
1984	-24,9 17,3	90,8
1983	-25,1 17,6	87,7
1982	-24,8 17,3	89,8
1981	-25,3 17,8	85,0
1980	-25,3 17,9	83,9
1979	-25,0 17,6	86,1
1978	-25,1 17,7	84,9
1977	-25,2 17,8	83,8
1976	-24,7 17,4	87,3
1975	-25,6 18,3	78,9
1974	-25,4 18,1	80,0
1973	-25,2 18,0	81,0
1972	-25,3 18,1	79,7
1971	-25,3 18,1	79,6
1970	-25,3 18,1	78,8
1969	-24,8 17,7	82,5
1968	-25,0 17,9	80,3
1967	-24,8 17,7	81,8
1966	-24,6 17,5	83,3
1965	-24,5 17,4	84,1
1964	-24,7 17,7	81,7
1963	-24,8 17,8	80,5
1962	-24,5 17,6	82,3
1961	-25,2 18,2	76,3
1960	-24,8 17,9	79,3
1959	-24,3 17,4	83,4
1958	-23,9 17,0	86,8
1957	-24,6 17,6	81,0
1956	-24,5 17,6	81,4
1955	-24,2 17,3	84,1
1954	-23,8 16,9	86,9
1953	-23,5 16,6	89,9
1952	-24,5 17,6	81,1
1951	-24,0 17,2	84,7
1950	-24,3 17,4	82,2
1949	-24,2 17,3	82,9
1948	-24,1 17,2	84,2
1947	-23,9 17,0	85,7
1946	-24,0 17,1	84,4
1945	-23,9 17,1	84,8
1944	-23,9 17,0	85,2
1943	-23,8 17,0	85,7
1942	-24,0 17,1	84,1
1941	-24,8 17,9	77,2
1940	-24,4 17,6	80,1
1939	-24,1 17,3	82,8
1938	-24,3 17,5	80,8
1937	-24,5 17,7	79,1
1936	-24,2 17,4	81,7
1935	-24,1 17,2	82,7
1934	-24,1 17,3	81,8
1933	-24,4 17,6	79,8
1932	-23,9 17,1	83,7
1931	-24,2 17,4	80,9

1930	-24,8 18,0	76,0
1929	-24,1 17,3	81,7
1928	-24,2 17,5	80,4
1927	-24,0 17,2	82,5
1926	-24,1 17,4	81,0
1925	-23,6 16,9	85,0
1924	-23,6 16,9	84,8
1923	-24,1 17,3	80,9
1922	-23,4 16,6	87,0
1921	-24,1 17,3	80,9
1920	-23,9 17,2	81,9
1919	-23,8 17,0	83,3
1918	-23,5 16,7	85,4
1917	-23,7 16,9	83,8
1916	-23,5 16,8	85,1
1915	-24,0 17,3	80,8
1914	-24,0 17,2	81,0
1913	-23,7 17,0	83,1
1912	-22,7 16,0	91,0
1911	-23,6 16,9	83,8
1910	-23,4 16,6	85,5
1909	-23,1 16,4	87,1
1908	-23,3 16,6	86,0
1907	-23,0 16,3	88,3
1906	-22,7 16,0	90,3
1905	-23,1 16,4	86,8
1904	-23,3 16,6	85,0
1903	-23,3 16,6	85,2
1902	-23,7 17,1	81,3
1901	-23,8 17,2	80,4
1900	-24,2 17,6	77,2
1899	-24,1 17,5	77,9
1898	-24,5 17,8	74,9
1897	-23,0 16,4	86,5
1896	-24,3 17,6	76,4
1895	-23,8 17,1	80,3
1894	-23,5 16,9	81,9
1893	-23,9 17,3	78,8
1892	-24,0 17,4	77,7
1891	-24,3 17,7	75,7
1890	-24,4 17,8	74,6
1889	-24,8 18,2	71,1
1888	-24,7 18,1	71,8
1887	-24,2 17,6	75,6
1886	-24,2 17,6	76,1
1885	-24,4 17,8	73,7
1884	-23,8 17,2	79,1
1883	-24,1 17,5	76,1
1882	-24,3 17,8	74,1
1881	-23,8 17,2	78,5
1880	-23,9 17,3	77,6
1879	-23,7 17,2	78,8
1878	-24,0 17,4	76,8
1877	-23,7 17,2	78,7
1876	-23,8 17,2	78,1

1875	-24,2 17,7	74,4
1874	-24,4 17,8	73,0
1873	-24,2 17,6	74,7
1872	-24,1 17,5	75,5
1871	-23,7 17,1	78,4
1870	-24,0 17,5	75,8
1869	-23,7 17,1	78,3
1868	-23,8 17,3	76,9

	L-Ush $\delta^{13}\text{C}$ (‰)		L-Ush $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
2007	-24,05	1965	-24,28
2006	-24,32	1964	-24,36
2005	-24,25	1963	-24,43
2004	-24,13	1962	-24,42
2003	-24,18	1961	-23,98
2002	-24,23	1960	-24,22
2001	-24,11	1959	-24,48
2000	-23,98	1958	-24,74
1999	-23,90	1957	-24,37
1998	-24,83	1956	-24,84
1997	-24,70	1955	-25,47
1996	-23,73	1954	-25,62
1995	-23,94	1953	-24,77
1994	-24,51	1952	-24,51
1993	-25,14	1951	-25,13
1992	-24,36	1950	-24,95
1991	-24,63	1949	-24,62
1990	-25,42	1948	-25,15
1989	-24,63	1947	-23,66
1988	-25,37	1946	-23,53
1987	-25,86	1945	-23,72
1986	-26,16	1944	-23,13
1985	-26,04	1943	-23,90
1984	-25,04	1942	-24,39
1983	-24,52	1941	-23,84
1982	-24,76	1940	-24,41
1981	-23,69	1939	-24,26
1980	-23,97	1938	-23,68
1979	-24,28	1937	-23,35
1978	-23,96	1936	-23,61
1977	-24,51	1935	-23,38
1976	-24,57	1934	-24,30
1975	-24,59	1933	-22,99
1974	-24,56	1932	-23,46
1973	-23,99	1931	-23,09
1972	-24,21	1930	-23,88
1971	-24,74	1929	-23,26
1970	-25,27	1928	-23,75
1969	-24,82	1927	-24,49
1968	-24,21	1926	-23,62
1967	-23,66	1925	-25,44
1966	-23,84	1924	-25,00

1923	-24,08
1922	-24,71
1921	-23,54
1920	-23,79
1919	-24,80
1918	-24,92
1917	-24,20
1916	-23,83
1915	-23,55
1914	-25,39
1913	-25,35
1912	-25,44
1911	-24,75
1910	-24,21
1909	-23,94
1908	-24,08
1907	-24,33
1906	-24,05
1905	-24,85
1904	-25,15
1903	-24,07
1902	-25,07
1901	-24,53
1900	-25,11
