



Acumulación de hielo en el fondo de la Torca de La Grajera. FOTO: Josu Granja

Registro del plomo atmosférico en el hielo fósil de la Torca de La Grajera (Castro Valnera, Burgos)

Lorenzo Sánchez Moreno
Equipo de Investigación Proyecto RECCE

El estudio de los climas del pasado se aborda mediante indicadores indirectos o proxies climáticos, que son datos de diferente naturaleza que dan información indirecta sobre las condiciones climáticas y ambientales reinantes en tiempos pasados. Estos se encuentran en diferentes tipos de registros, como los sedimentos, los fósiles, los espeleotemas, los anillos de los árboles y el hielo “fósil” acumulado en glaciares y, más excepcionalmente, en cuevas y simas.

De todos estos indicadores, el hielo “fósil” resulta de gran interés por ser agua de precipitación meteórica (en forma de nieve) de tiempos remotos. Resulta fácil entender que las tasas de acumulación de ese hielo dependen de la cantidad de precipitación y de las temperaturas que permitieron su preservación, dos parámetros climáticos clave. Pero además, la composición de ese hielo, las partículas que se sedimentaron con él, y las burbujas de aire que quedaron atrapadas conforman fuentes de información paleoclimática muy valiosas, que son el objetivo actualmente de

numerosos grupos de investigación internacionales, que trabajan principalmente sobre testigos de hielo obtenidos en sondeos en Groenlandia, la Antártida y algunos glaciares de montaña.

Las acumulaciones de hielo fósil en latitudes medias son muy escasas y, en muchos casos, están menguando rápidamente en respuesta al calentamiento climático actual. Es el caso de la Península Ibérica, donde únicamente se encuentran pequeñas acumulaciones de hielo, desapareciendo a un ritmo alarmante, en puntos singulares de los Pirineos y de la Cordillera Cantábrica. El estudio de estos hielos, además de un gran interés paleoclimático por su ubicación latitudinal extraordinaria, tiene una extrema urgencia, pues el proceso de fusión del hielo es, como hemos comentado, muy acelerado.

La investigación

En el marco de ese reto del análisis paleoclimático de esos últimos hielos fósiles peninsulares, nuestro grupo de investigación afronta el estudio del hielo acumulado en algunas simas kársticas de los Montes de Valnera, en la Cordillera Cantábrica al Norte de la Provincia de Burgos. Se trata, como no puede ser de otra forma, de un proyecto interdisciplinar en el que participan investigadores del Grupo de Hidrogeoquímica del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), del Grupo Espeleológico Edelweiss (GEE), del Grupo de Paleoclimatología y Cambio Global de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) y del Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH). La investigación se enmarca dentro del proyecto “Cambios climáticos regionales en España inferidos de registros multi-proxy en cuevas kársticas: patrones, causas e impactos (RECCE)” del Plan Estatal de Investigación (ref. CGL2013-43257-R).

Durante tres años seguidos (2015–2017) y hacia el final del verano se realizaron campañas de campo orientadas al muestreo del hielo permanente en los Montes de Valnera. Las campañas de los dos primeros años se focalizaron en la Torca de La Grajera, una sima de 185 metros de profundidad (Martín Merino, 2017) de la que se tiene constancia de presencia de hielo fósil desde 1981, cuando Carlos Puch (STD), en un primer descenso, midió un gran cono de hielo de 22,25 metros de altura en el fondo de la sima. Destacar que la altura del hielo ha ido descendiendo desde entonces: superaba 14 metros cuando se comenzó el muestreo en 2015, y en 2017 no alcanzaba los 10 metros. En 2017 se amplió el muestreo a la Torca de La Len, próxima a la anterior.

Los miembros del GEE procedieron a la extracción de las muestras de hielo a intervalos regulares desde la zona más alta del cono (14,50 m) hasta una distancia aproximada de un metro del fondo de la torca mediante un extractor de acero inoxidable para superar la dureza del hielo y así mismo evitar contaminaciones. Se tomaron muestras cada metro aproximadamente, lo que supuso un total de 15 muestras que se almacenaron en bolsas de polipropileno y en neveras portátiles rellenas de hielo seco para su preservación y transporte hasta los laboratorios del CIEMAT y de la UCM en Madrid.

El estudio de estas muestras tiene varios objetivos encaminados a la obtención de diferentes proxies paleoclimáticos. El primero de estos objetivos es el estudio de los isótopos estables del hielo (oxígeno e hidrógeno). Los isótopos oxígeno-18 e hidrógeno-2 (o deuterio) son estables, es decir que a diferencia de los isótopos radiactivos, no se desintegran y, por tanto, permanecen en el tiempo. Pero su proporción en el agua de precipitación (nieve) puede



Escalada en el cono de hielo para obtener las muestras más elevadas. FOTO: Ramón Alegre

ser muy diferente en función de dos factores fundamentales. El primero es la composición isotópica del vapor de agua a partir del cual condensan las nubes, el segundo es la temperatura a la cual se produce esa condensación. Con estas premisas la composición isotópica del hielo, tanto en lo referido al oxígeno como el hidrógeno, refleja condiciones climáticas más o menos frías. Los valores isotópicamente más ligeros (es decir, con menor proporción de oxígeno-18 o deuterio) corresponden en nuestras latitudes a condiciones climáticas generalmente más frías. Por ello, las variaciones en las relaciones isotópicas $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ o $^2\text{H}/^1\text{H}$ a lo largo de la serie estratigráfica del hielo permite reconstruir cambios climáticos (Martín-Chivelet y Muñoz-García, 2015).

El segundo objetivo paleoclimático se basa en el estudio del polvo y el polen presentes en la acumulación de hielo. Con el hielo se depositan también pequeñas partículas que entran en las simas kársticas empujadas por el viento. Es el caso del polvo mineral y de los restos de polen. La presencia de polvo en el hielo puede ser indicativo de las condiciones de aridez reinantes en el momento de su deposición y nos hablan del origen o la procedencia del polvo, de la intensidad del viento y de la cantidad de polvo en suspensión presente en la atmósfera. El polen atrapado en el hielo es un indicador de la vegetación existente en el entorno de la sima, lo cual obviamente guarda una estrecha relación con las condiciones climáticas y ambientales existentes. Ambos criterios pueden contribuir a reconstruir el clima reinante en el pasado.

La Edad del Hielo

El estudio paleoclimático basado en el hielo requiere no solo de la obtención de información climática inferida a partir de proxies. Es fundamental también conocer la edad del hielo del cual se

extrae esa información. Por ello, un reto fundamental reside en datar las muestras de hielo. Las acumulaciones de hielo estudiadas presentan una estratigrafía subhorizontal, lo que permite ordenar las muestras cronológicamente. Este ordenamiento permite saber qué muestras son más antiguas y cuáles son más modernas (datación relativa), pero no permite fijar la edad absoluta de ellas.

Para inferir edades absolutas de series paleoclimáticas recientes se recurre normalmente a métodos radiométricos como el análisis de Carbono-14. Sin embargo, estos métodos, que se aplican de forma rutinaria para datar restos biológicos, presentan notables limitaciones en su aplicación al hielo, especialmente si ese hielo no presenta restos orgánicos interstratificados susceptibles de ser datados.

En nuestro proyecto y como primera aproximación para conocer la antigüedad del hielo, hemos aplicado un método de datación alternativo, basado en los isótopos estables del plomo presente en el hielo. Este estudio ha sido el objetivo de un trabajo de investigación de máster recientemente defendido (Sánchez Moreno, 2017).

El hielo presenta pequeñas proporciones de plomo (del orden de 10-200 ppt en el caso de las muestras analizadas), que es un metal no esencial y tóxico cuyo ciclo bio-geoquímico ha sido afectado en gran medida por la actividad humana. El origen del plomo contenido en el hielo es atmosférico y las fuentes naturales de plomo presentes en la atmósfera tienen un origen eólico (partículas minerales transportadas por el viento procedentes de la erosión de suelos y rocas) o volcánico. Las fuentes antropogénicas del plomo presente en la atmósfera tienen su origen en diferentes procesos de extracción y producción (incluyendo la minería y la fundición), uso (baterías, pigmentos, cerámica, plásticos), reciclaje, eliminación de los

compuestos de Pb, combustión de combustibles fósiles (carbón, antiguo uso de gasolina con plomo), uso de fertilizantes minerales, entre otros. Las estimaciones actuales sobre las fuentes individuales de emisiones de Pb indican que las fuentes antropogénicas son por lo menos 1-2 órdenes de magnitud mayores que las fuentes naturales.

Actualmente existen varias técnicas instrumentales que permiten obtener información sobre la composición isotópica siendo, sin duda, la espectrometría de masas la más versátil y potente. Inicialmente, la Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) se introdujo como una técnica muy poderosa para la determinación de los elementos a nivel de ultra-trazas al combinar las capacidades de la Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma (ICP-OES) con un mayor poder de detección de la Espectrometría de Absorción Atómica (AAS). Esta técnica, por tanto, ofrece capacidades adicionales de información con respecto al análisis isotópico. En los laboratorios del CIEMAT se ha desarrollado y optimizado el método de medida de isótopos a niveles de ultra-traza (concentraciones inferiores a 10-9g/L) así como sus relaciones isotópicas.

La contaminación antropogénica atmosférica debida al Pb se estima que se inició hace 5.000 años con el empleo de tecnologías de fundición ineficientes, transformación de sulfuros con aleaciones de Pb-Ag (Plata), estimándose la emisión de Pb mundial en 200 t/año⁻¹ (toneladas/año). Durante la época del imperio romano, la emisión aumentó hasta 80.000 t/año⁻¹, aunque es desde principios del siglo XX cuando se produce un aumento espectacular situado en torno a 1.000.000 t/año⁻¹, debido principalmente a las actividades industriales y la introducción de gasolina con plomo en la década de 1940. En la década de 1960 y 1970 los aditivos de la gasolina de alquil-plomo se convirtieron en las más importantes fuentes de contaminación atmosférica de Pb. Actualmente, debido a la supresión de estos aditivos en la gasolina, la actividad industrial es la mayor fuente de contaminación atmosférica de Pb, presentando un muy considerable descenso.

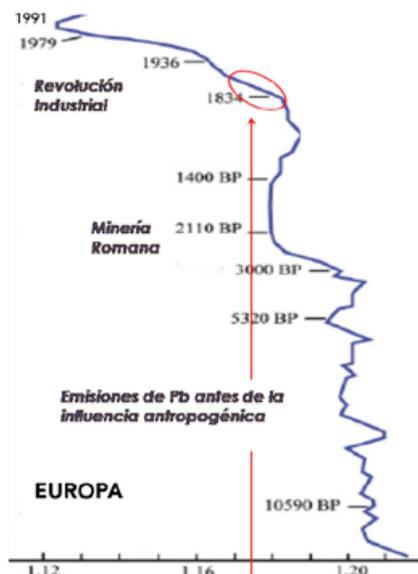
Esta evolución de la concentración atmosférica de plomo ha hecho que sus isótopos se utilicen como "huellas digitales" de la contaminación ambiental, ya que la composición isotópica de Pb no se ve afectada significativamente por los procesos físico-químicos. Por ello, los isótopos de Pb proporcionan una herramienta eficaz para determinar las fuentes y vías de contaminación de Pb.

El plomo tiene cuatro isótopos estables, que se presentan en proporción diferente en la naturaleza: ²⁰⁴Pb (1,4%), ²⁰⁶Pb (24,1%), ²⁰⁷Pb (22,1%) y ²⁰⁸Pb (52,4%). De ellos, el ²⁰⁴Pb es un isótopo primigenio (no deriva de la desintegración de ningún elemento radiactivo) mientras que los otros tres (²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb) son el producto final de complejas series de desintegración radiactiva (respectivamente las series del uranio-²³⁸, uranio-²³⁵ y torio-²³²). Esto es importante porque estos isótopos tienen un comportamiento químico muy similar pero sus procedencias pueden ser muy diversas. Las diferentes proporciones isotópicas en las muestras de hielo permiten determinar diferentes fuentes o procedencias del plomo.

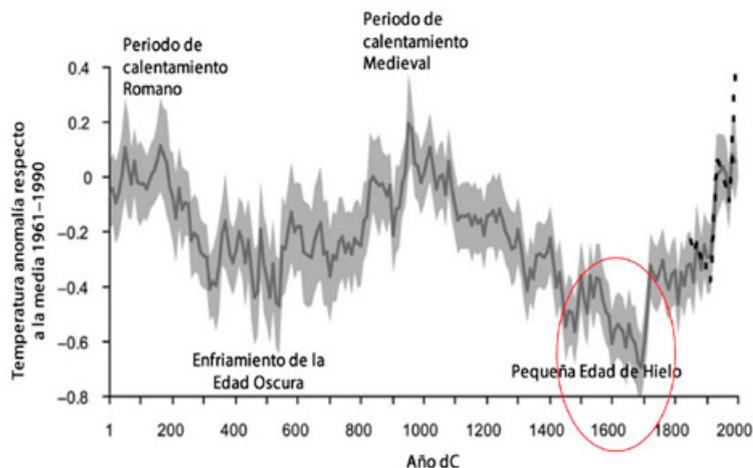
La composición isotópica del Pb puede expresarse como ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, siendo las relaciones ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb las más empleadas debido a la variabilidad de estas relaciones entre las diferentes fuentes. En general, las principales fuentes antropogénicas de plomo presentan una



Tratamiento de las muestras en los laboratorios del CIEMAT. FOTO: Lorenzo Sánchez



Cambios en el fondo isotópico de Pb en Europa (Modificado de Shoty et al., 1996).



Una nueva reconstrucción de la variabilidad de la temperatura en el Hemisferio Norte extratropical durante los dos últimos milenios (Ljungqvist, 2010)

composición con una relación $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ netamente más baja que las fuentes de origen natural.

En el hielo de la Torca de La Grajera hemos realizado 29 análisis isotópicos para el plomo. La concentración total de plomo en las muestras se sitúa en torno a 40 ppt, si bien tres muestras mostraron valores significativamente más altos, superando en un caso las 200 ppt. No se aprecia una tendencia clara en las variaciones en la concentración de plomo a lo largo de la serie. La medida de las relaciones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ han proporcionado valores medios de 2,07 y 1,17 respectivamente, si bien hay que señalar que la dispersión de los valores puede ser notable, con unas desviaciones estándar respectivas de 0,02 y 0,01.

Las relaciones isotópicas mencionadas pueden compararse con la composición isotópica de fuentes conocidas. En este sentido, la relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ presenta valores próximos a los que derivan de la actividad industrial asociada al carbón en Europa (Knovak et al., 2003) y netamente inferiores a las del plomo natural (Komárek et al., 2008). Aunque el análisis es aun muy preliminar, estos datos reflejan una posible influencia antropogénica (actividad industrial) en la composición isotópica del hielo de La Grajera, lo que supondría muy posiblemente una edad cercana al siglo XVIII. Esta hipótesis se vería apoyada además por la comparación con la curva de variación isotópica del plomo en Europa durante todo el Holoceno (Shoty et al., 1996). Los valores $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de nuestro hielo coinciden con los valores de esa curva para la atmósfera europea en las proximidades del siglo XVIII.

Esta estimación de la edad del hielo de la Grajera implicaría condiciones netamente más frías que las actuales, necesarias para la acumulación y preservación del hielo en el fondo de la sima. El siglo XIX corresponde con el final de la denominada Pequeña Edad de Hielo, y fue especialmente frío en el Hemisferio Norte (Mann y Jones, 2003). El norte de España no fue una excepción, con temperaturas excepcionalmente frías. Martín-Chivelet et al. (2011) estimaron, a partir del estudio paleoclimático de estalagmitas, temperaturas medias inferiores en más de un grado centígrado a las imperantes en el siglo XX, y posiblemente varios grados inferiores a las actuales

Referencias

- Komárek, M.; Ettler, V.; Chrastrný, V.; Mihaljevic, M. (2008): Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environ Int.* 34 (4): 562-77.
- Ljungqvist, F.C. (2010): A New Reconstruction of Temperature Variability in the Extra-Tropical Northern Hemisphere During the Last Two Millennia. *Geografiska Annaler, Serie A*, 92, nº 3: 339-351.
- Mann, M.E.; Jones, P.D. (2003): Global surface temperatures over the past two millennia. *Geophysical Research Letters* 30 (15), 1820.
- Martín Merino, M.Á. (2017): Prosiguen los trabajos en la Torca de La Grajera (Castro Valnera, Espinosa de los Monteros, Burgos), *Cubía*, 21, 18-21.
- Martín-Chivelet, J.; Muñoz-García, M.B.; Edwards, R.L.; Turrero, M.J.; Ortega, A.I. (2011): Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000 yr BP, based in $\delta^{13}\text{C}$ of speleothems. *Global and Planetary Change*, 77 (1-2), 1-12.
- Martín-Chivelet, J.; Muñoz-García, M.B. (2015): Estratigrafía de isótopos de oxígeno y la reconstrucción de los cambios climáticos del pasado. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, Vol. 23, 2: 160-170. ISSN (impresa): 1132-9157; ISSN (electrónica): 2385-3483.
- Novák, M.; Emmanuel, S.; Vile, M.; Erel, Y.; Véron, A.; Pačes, T.; et al. (2003): Origin of lead in eight Central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environmental Science & Technology*, 37: 437-445.
- Sánchez Moreno, L. (2017): *Metodologías para la determinación de relaciones isotópicas en los registros temporales de hielo*. Trabajo de Fin de Máster de la UNED. 74 pp.
- Shoty, W.; Cheburkin, A.K.; Appleby, P.G.; Fankhauser, A.; Kramers, J.D. (1996): Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile in Jura Mountains, Switzerland. *Earth Planetary Science Letters*, 154, 1-7.