



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Reconstrucció climàtica dels darrers 2.700 anys a la Mediterrània occidental: sediments marins i estalagmites

Mercè Cisneros Bermejo



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

CAPÍTOL 2

MATERIALS I MÈTODES



“Un@ científic@ al seu laboratori no és només un@ tècnic@, és també un@ nen@ col·locad@ davant de fenòmens naturals que l'impressionen com un conte de fades”

Marie Skłodowska Curie

2.1 Testimonis de sediments marins

Els testimonis de sediment van ser mostrejats a un promontori de sediment format per l'acció de la branca que va cap al sud de la WMDW, al nord de Menorca (Fig. 1.15). Estudis previs portats a terme en aquesta zona han descrit elevades taxes de sedimentació ($>20 \text{ cm kyr}^{-1}$; Frigola et al., 2007, 2008; Moreno et al., 2012), suggerint la idoneïtat d'aquest indret per a desenvolupar estudis detallats dels últims mil·lennis. Els testimonis van ser mostrejats amb un sistema *multicorer* (Fig. 2.1) en dues estacions diferents situades aproximadament a 50 km al nord de Menorca.

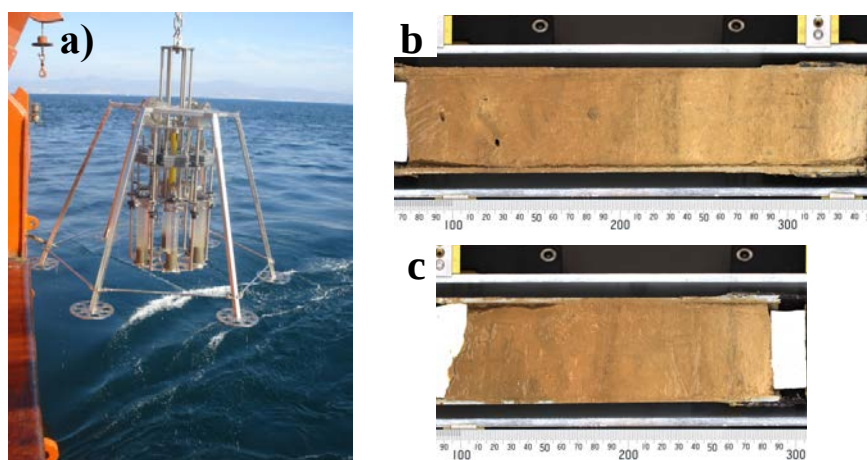


Figura 2.1. a) Sistema *Multicorer*. b-c) Testimonis de sediment HER-MC-MR3.1 i HER-MC-MR3.2.

Els testimonis MINMC06-1 i MINMC06-2 (també anomenats MIN1 i MIN2 o testimonis NMin; $40^{\circ}291 \text{ N}$, $04^{\circ}011 \text{ E}$; 2391 m de profunditat; 31 i 32.5 cm de longitud, respectivament) van ser mostrejats al 2006 durant la campanya HERMES 3 a bord del vaixell oceanogràfic Thethys II. El mostreig dels testimonis HER-MC-MR3.1, HER-MC-MR3.2 (Fig. 1.24) i HER-MC-MR3.3 (a partir d'aquí anomenats MR3.1, MR3.2 i MR3.3; $40^{\circ}291 \text{ N}$, $3^{\circ}371 \text{ E}$; 2117 m de profunditat; 27, 18, i 27 cm de longitud, respectivament) va tenir lloc al 2009 durant la campanya HERMESIONE a bord del vaixell oceanogràfic Hespèrides.

La distància entre els testimonis MIN i MR3 és de $\sim 30 \text{ km}$ i ambdues estacions estan situades a una posició intermèdia del promontori de sediment, el qual s'estén en un rang de profunditats de 2000-2700 m (Frigola, 2012; Velasco et al., 1996; Mauffret, 1979). Els testimonis MIN van ser agafats en una localització que es troba a 300 m més profunda que la dels testimonis MR3 (Fig. 2.2).

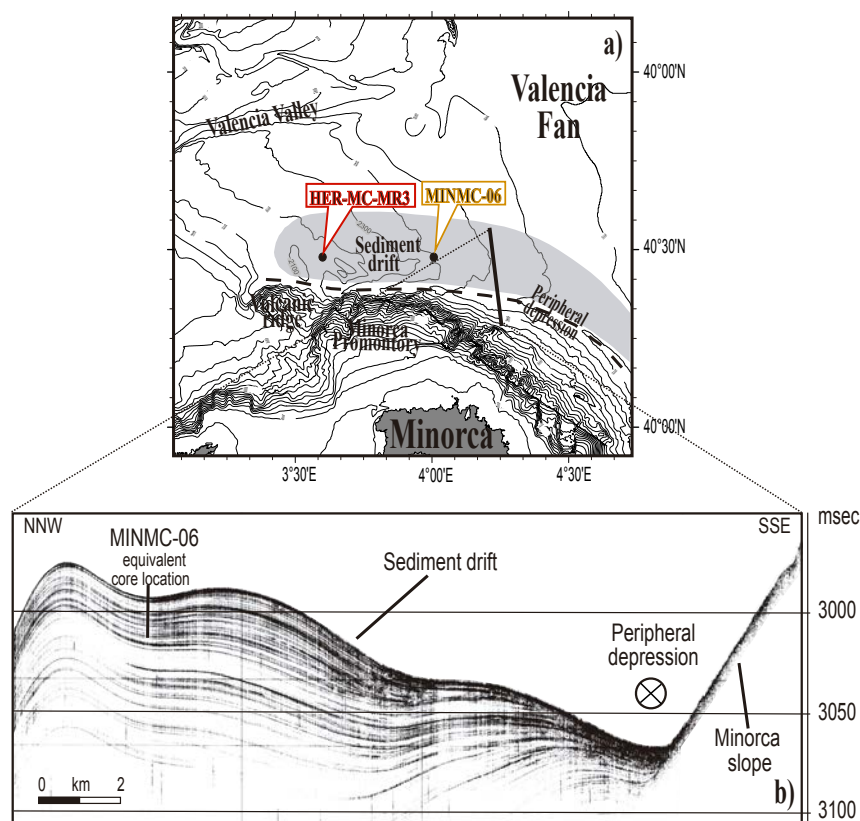


Figura 2.2. **a)** Mapa batimètric de l'àrea d'estudi i, **b)** Secció del perfil sísmic del Promontori Balear de sediment i la depressió perifèrica. El cercle amb una creu representa la direcció de la corrent de contorn, normal a la imatge. Les localitzacions dels dos testimonis de sediment (MINMC-06 i HER-MC-MR3), efecte d'estudi de la present tesi, són també indicats. Adaptat de Frigola et al. (2007).

Els testimonis MIN van ser homogèniament mostrejats a una resolució de 0,5 cm al laboratori. Amb els cores MR3, es va seguir una estratègia diferent. El MR3.1 i el MR3.2 van ser inicialment mostrejats amb un tub de PVC i seccionats longitudinalment en dues meitats per tal de dur a terme els anàlisi de fluorescència de raigs X (XRF de l'anglès X-ray fluorescence) al laboratori. Les dues seccions del testimoni MR3.1 (MR3.1A i MR3.1B) han estat utilitzades a la present tesi com a rèpliques del mateix testimoni. Els testimonis MR3 van ser mostrejats a una resolució de 0,5 cm pels primers 15 cm i a 1 cm per les seccions més profundes, amb excepció del testimoni MR3.1B, el qual es va mostrejar cada 0,25 cm. La composició dels MR3 presentava argiles llimoses amb foraminífers i nanofòssils marrons-taronges, les quals mostraven una lleugera bioturbació i contenien capes enriquides en pteròpodes i fragments de gasteròpodes així com també capes més fosques.

Adicionalment, mostres dels primers cm de set testimonis de sediment mostrejats a diferents localitzacions de la Mediterrània occidental han estat també emprades en la correcció del calibratge de Mg/Ca–SST a *G. bulloides* (Fig. 2.3).

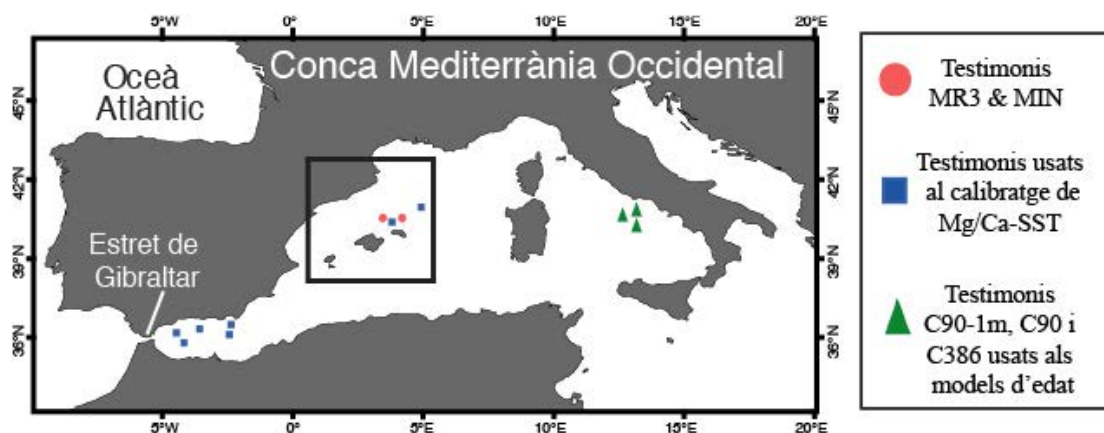


Figura 2.3. Localització dels testimonis de sediment emprats en l'elaboració dels models d'edat provinents de la Mar Tirrena (triangles verds; Lirer et al., 2013) i testimonis utilitzats en el calibratge de Mg/Ca-SST provinents de la Mediterrània occidental (quadres blaus).

2.1.1 Registres de les condicions de superfície de la mar

Models d'edat

Anàlisi de radiocarboni

Als testimonis MIN1, MIN2 i MR3.3, es van mesurar 12 datacions de ^{14}C AMS, utilitzant mostres de 4-22 mg del foraminífer planctònic *Globorotalia inflata*, seleccionats manualment de la fracció $>355\ \mu\text{m}$. Les edats van ser calibrades amb la correcció estàndard marina de 408 anys i la correcció del reservori marí mitjà regional (L\R) per a la mar Mediterrània centre-occidental usant el software Calib 7.0 (Stuiver and Reimer, 1993) i la corba de calibratge MARINE13 (Reimer et al., 2013).

Mesures dels radionúclids ^{210}Pb i ^{137}Cs

Als testimonis MIN1, MIN2, MR3.1A i MR3.2, les concentracions del radionúclid natural ^{210}Pb van ser determinades per espectrometria alfa (Sanchez-Cabeza et al., 1998). Les concentracions dels radionúclid antropogènic ^{137}Cs al testimoni MIN1 van ser mesurades per espectrometria gamma mitjançant un detector intrínsec de Germani d'alta puresa. Les concentracions de ^{226}Ra es van determinar a partir de les emissions gamma de ^{214}Pb , les quals també es van emprar per calcular l'excés de les concentracions de ^{210}Pb . Les taxes d'acumulació de sediment per l'últim segle van ser calculades usant els models CIC (*constant initial concentration*) i CF:CS (*constant flux*:

constant sedimentation) (Appleby and Oldfield, 1992; Krishnaswami et al., 1971), tenint també en compte el perfil de concentració de ^{137}Cs del testimoni MIN1 (Masqué et al., 2003).

Composició química elemental

Als testimonis MR3.1B i MR3.2, la composició elemental va ser obtinguda amb un sistema d'escaneig de testimonis Avaatech XRF (*XRF* de l'anglès X-ray fluorescence) al CORELAB de la Universitat de Barcelona, el qual està equipat amb un sistema variable òptic que permet determinar la distància (10–0.1 mm) i l'extensió (15–2 mm) del faig de raigs X de manera independent. Aquest mètode permet obtenir informació qualitativa de la composició elemental dels materials del testimoni. La superfície del testimoni va ser netejada i coberta amb una fina làmina de 4 μm de film SPEXCertiPrep Ultralene per tal de prevenir la contaminació i minimitzar la dessecació (Richter and van der Gaast, 2006). El mostreig es va dur a terme cada cm i l'escaneig va tenir lloc a la superfície de la secció del testimoni directament. Entre els diversos elements mesurats en la present tesi, el perfil de Mn va ser utilitzat en l'elaboració dels models d'edat (més detalls del desenvolupament dels models d'edat al subapartat 3.1.10).

Composició de foraminífers planctònics: Mg/Ca i $\delta^{18}\text{O}$

Els espècimens del foraminífer planctònic *Globigerina bulloides* van ser seleccionats de la fracció 250–355 μm i, aixafats i netejats separatament pels anàlisi de Mg/Ca i $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 2.4). Al testimoni MR3.1B, la selecció de foraminífers va ser sovint realitzada a la fracció <355 μm , donada la petita quantitat de material (mostreig cada 0,25 cm). Addicionalment, anàlisi quantitativus d'associacions de foraminífers planctònics van ser duts a terme al testimoni MR3.3 i a la part superior del MR3.1A, fent servir la fracció >125 μm . Les 42 mostres estudiades presentaven foraminífers planctònics de manera abundant i ben preservada.

Les ~300 mostres destinades als anàlisi dels elements traça consistien en ~45 espècimens de *G. bulloides*, els quals van ser aixafats amb portaobjectes per tal d'obrir les cambres. En la neteja dels foraminífers (Fig. 2.4) es van retirar les argiles (*clay removal*) i es van dur a terme els passos oxidatius i blanqueig per àcid feble (*oxidative and weak acid leaching steps*; Pena et al., 2005). Les mostres del testimoni MR3.1A

van ser netejades incloent també el “pas reductiu” (*reductive step*). Les ràtios elementals van ser mesurades a un espectròmetre de masses de plasma inductivament acoblat (ICP-MS, Perkin Elmer ELAN 6000) als Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona (CCiT- UB). Una solució estàndard amb ràtios elementals conegudes (SSB de l'anglès *sample standard bracketing*), va ser emprada per tal de corregir la deriva instrumental. La reproductibilitat mitjana de les ràtios Mg/Ca, tenint en compte les concentracions conegudes de les solucions estàndards, va ser del 97 i del 89% pels testimonis MIN1 i MIN2 i, del 99 i del 97% pels MR3.1A, MR3.1B i MR3.3, respectivament.



Figura 2.4. Lupa binocular utilitzada en la selecció de foraminífers per realitzar anàlisi d'elements traça i de $\delta^{18}\text{O}$ (esquerra). Sala blanca als laboratoris de la Universitat de Barcelona on es realitza la neteja dels foraminífers pels anàlisi d'elements traça (dreta).

Sistemàticament, blancs van ser mesurats per tal de detectar qualsevol problema de contaminació potencial durant el procediment de neteja i dissolució. Les ràtios Mn/Ca i Al/Ca van ser sempre mesurades per identificar contaminacions potencials degudes a la presència d'òxids de manganès i/o aluminosilcats (Barker et al., 2003; Lea et al., 2005; Pena et al., 2005, 2008).

Per tal d'evitar la sobreestimació de Mg/Ca-SST per contaminació diagenètica, els valors de Mn/Ca $>0,5 \text{ mmol mol}^{-1}$ van ser descartats al testimoni MR3.1B i només aquells superiors a 1 mmol mol^{-1} van ser remoguts en el cas dels testimonis MIN1 i MR3.3. Les mostres amb probable contaminació detrítica amb ràtios d'Al/Ca elevades van ser també descartades. No s'ha trobat correlació significativa entre les ràtios Mg/Ca i Mn/Ca ori Al/Ca després del filtratge de les dades ($r < 0,29$, $p \text{ value} = 0,06$).

Les ràtios Mg/Ca van ser transferides a valors de SST usant el calibratge proposat al subapartat 3.1.6. En el cas del registre del MR3.1A, el qual va ser netejat fent servir també el procediment reductiu i, tal i com s'esperava (Barker et al., 2003; Pena et al.,

2005; Yu et al., 2007), les ràtios Mg/Ca van ser ~23% més baixes que aquelles mesurades al testimoni MR3.1B sense el pas reductiu. Els percentatges obtinguts de reducció de Mg/Ca són comparables o superiors a aquells percentatges prèviament estimats per diferents foraminífers planctònics, tot i que no hi ha dades per *G. bulloides* prèviament presentades (Barker et al., 2003). La Mg/Ca-SST al testimoni MR3.1A va ser calculada després de la correcció d'aquest 23% i aplicant el calibratge utilitzat als altres registres.

Les mesures de l'isòtop estable es van realitzar mitjançant la sonicació de 10 espècimens de *G. bulloides*, després d'una neteja amb metanol per tal de retirar les partícules de gra fi. L'anàlisi de ~300 mostres es va dur a terme en un espectròmetre de masses Finnigan MAT 252 equipat amb un micromostrejador Kiel-IV als CCiT-UB. La precisió analítica dels estàndards de laboratori per $\delta^{18}\text{O}$ va ser millor que 0,08‰. El calibratge per Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) va ser realitzat mitjançant estàndards NBS-19 (Coplen, 1996).

El $\delta^{18}\text{O}$ a l'aigua de mar ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) va ser obtingut després de remoure l'efecte de la temperatura a la senyal de $\delta^{18}\text{O}$ a *G. bulloides*, fent servir els registres de Mg/Ca-SST de l'equació de paleotemperatura de Shackleton (Shackleton, 1974). Els resultats han estat expressats en l'estàndard d'aigua SMOW (*Standard Mean Ocean Water*, $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) després de la correcció de Craig (1965). L'ús d'equacions de temperatura específiques per *G. bulloides* va ser altrament considerada (Bemis et al., 1998; Mulitza et al., 2003), però les estimacions dels primers cm dels testimonis ens donaven valors de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de 2,1-1,5‰ SMOW (Taula 2.1), els quals són significativament més alts que aquells mesurats a mostres d'aigua de la mar Mediterrània centre-occidental (~1,2‰ SMOW) (Pierre, 1999). Després de l'aplicació de l'equació empírica de paleotemperatura de Shackleton (1974), les estimacions de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ pels primers cm dels testimonis presentaven una mitjana de 1.1‰ SMOW i per tant, estaven més properes a les mesures reals d'aigua de mar. Així, es va decidir que aquesta equació ens proporcionava unes condicions oceanogràfiques més realista per a aquesta àrea d'estudi.

Alquenones

Les mesures de l'índex d' $\text{U}^{\text{k}'}_{37}$ (proporció relativa d'alquenones C_{37} insaturades) es van

dur a terme per tal d'obtenir registres de SST pels testimonis estudiats. Informació detallada sobre la metodologia i els equips tècnics utilitzats pot ésser consultada a Villanueva et al. (1997). Hom determina que la precisió d'aquesta eina de paleotermometria és d'aproximadament ± 0.5 °C (Eglinton et al., 2001). A més, tenint en compte la duplicació dels anàlisi d'alquenones fets al testimoni MR3.3, la precisió assolida ha estat millor de $\pm 0,8$ °C. La reconstrucció dels registres de SST ha estat basada en el calibratge global de Conte et al. (2006), el qual estima un error estàndard d'1.1 °C en sediments superficials.

Taula 2.1. $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculat segons les diferents equacions de paleotemperatura pels primers cm dels testimonis de Balears (cobrint els últims ~50 anys), emprant les equacions de regressió publicades i derivades de cultius de *Globigerina bulloides* (equació de closques d'11 cambres de Bemis et al., 1998) i aquelles resultants de mostres de poblacions planctòniques de *G. bulloides* (Mulitza et al., 2003).

Testimoni	Profunditat (cm)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ (VPDB‰)	Mg/Ca- SST (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (SMOW) Shackleton, 1974	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (SMOW) Bemin et al., 1998	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (SMOW) Mulitza et al., 2003
MIN1	1	1,2	14,9	1,0	1,9	1,5
	1.5	1,1	16,2	1,2	2,1	1,7
MIN2	0.5	1,1	15,3	1,0	1,9	1,5
	1	1,1	15,5	1,1	2,0	1,6
MR3.1B	0,25	1,3	14,9	1,1	2,0	1,6

2.1.2 Registres de les condicions properes a fons

Les condicions del passat de la mar profunda van ser avaluades mitjançant la caracterització de la mida de gra als testimonis de sediment NMin1 i NMin2. Cal destacar que l'emplaçament d'aquests testimonis és molt propera a la del NMin-mooring (Fig. 1.15).

La caracterització de la mida de gra de les fraccions total i no-carbonatada es va analitzar als testimonis NMIN (a una resolució de 0,5 cm) i a les partícules decantades i recollides per les trapes de sediments dels moorings, emprant un analitzador de la mida de partícules per difracció làser (CLS de l'anglès Coulter LS230 Laser Diffraction Particle Size Analyser; Fig. 2.5). Les mostres, un cop assecades, van ser oxidades amb una solució al 10% d' H_2O_2 , per tal de remoure la matèria orgànica, prèviament als

anàlisi per obtenir la fracció total. La distribució de la mida de gra de les partícules lítiques va ser obtinguda després de tractar les mostres destinades a la fracció des-carbonatada amb HCl de concentració 1M. Al testimoni NMin2, van ser analitzades tant la fracció total com la descarbonatada, mentre que al NMin1, el testimoni més llarg, només es va fer la fracció total. A les mostres provinents de les trapes de sediment també es van analitzar ambdues fraccions.

La fracció total del sediment integra la fracció lítica, incloent carbonats detrítics així com també carbonats representatius de la producció biològica local. Per aquesta raó, es considera que la fracció des-carbonatada representa millor la intensitat dels corrents del fons, ja que la senyal de la producció pelàgica ha estat remoguda amb els carbonats (McCave et al., 1995). Tot i això, l'eliminació dels carbonats també afecta aquells d'origen detrític, la majoria fins i, conseqüentment, els percentatge de la mida de gra de la fracció des-carbonatada mostra sovint valors més alts, degut a l'efecte de l'aproximació al 100%. A més, les diferències entre les fraccions total i des-carbonatada del mateix testimoni poden també ésser afectades per distincions al llarg del testimoni en el contingut de carboni. Així, la discussió i les interpretacions basades en els testimonis estan centrades en els resultats obtinguts amb la fracció des-carbonatada del testimoni NMin2. Tot i això, els resultats de la fracció total del testimoni NMin1 han estat també incorporats a la discussió ja que permeten l'extensió del registre fins el RP. Aquest fet és suportat per la relativament bona correlació entre la fracció total i la des-carbonatada del testimoni NMin2.



Figure 2.5. Analitzador de la mida de partícules per difracció làser (CLS de l'anglès Coulter LS230 Laser Diffraction Particle Size Analyser) a la Universitat de Barcelona.

El CLS mesura mides entre $0,04 \mu\text{m}$ i $2000 \mu\text{m}$, determinant les distribucions de la mida de gra com a percentatges de volum basats en les lleis de difracció (McCave et al., 1986; Agrawal et al., 1991). Hom assumeix que aquesta difracció és donada per

partícules esfèriques i la mida de la partícula és obtinguda com a un 'diàmetre esfèric equivalent'. Per aquesta raó, s'atribueix que els mètodes de difracció de làser subestimen els percentatges minerals d'argiles en forma de làmina. Per tal de corregir aquesta subestimació, el contingut d'argiles ha inclòs fins a mides de 8 μm , tal i com és proposat per Konert and Vandenberghe (1997). L'exactitud i la repetibilitat (precisió) del CLS van ser examinats passant el control G15 estàndard LS i emprant perles de vidre amb paràmetres pre-definits, les quals van donar desviacions estàndards del 2,4% i coeficients de variació millor del 0,3%, respectivament.

Les distribucions de la mida de les partícules són discutides (subapartat 3.1.5) considerant la fracció major de 10 μm (fracció UP10). L'indicador UP10 integra el percentatge de volum de la fracció de la mida de gra major de 10 μm i ja ha estat prèviament emprat com a indicador de la variabilitat dels corrents profunds en la nostra àrea d'estudi (Frigola et al., 2007). Altres indicadors de la mida de gra diferents de l'UP10 són sovint usats en la literatura per estudiar la intensitat dels corrents d'aigua profunda, com és el cas de la fracció 'de llims seleccionats' (SS de l'anglès sortable silt; McCave et al., 1995; 2017) i la ràtio llim/argila (Hall and McCave, 2000). La fracció SS (10-63 μm) és definida com a la fracció major dels llims amb un comportament no-cohesiu durant el transport i la deposició (McCave et al., 1995). Per tant, ni la fracció SS o la ràtio llim/argila tenen en compte la sub-població de sorra fina (>63 μm), la qual sí que és integrada a la fracció UP10 que, tal i com és discutit al subapartat 3.1.5, pot ser retreballada per corrents de contorn intensos (Frigola et al., 2007; 2008). No obstant això, els resultats dels tres indicadors de la mida de gra han estat comparats a la present tesi pels dos testimonis de sediment i per les mostres de les trampes de sediment i els resultats són comparables.

2.2 Ancoratges instrumentats: registres de les condicions marines actuals

Les condicions actuals de la mar profunda han estat estudiades mitjançant dos ancoratges instrumentats (moorings) equipats amb sensors de temperatura i de corrents (Fig. 2.6). El primer mooring (CCC1000) va ser desplegat al marge del GoL a l'axis del Canyó de Cap de Creus a 968 m de profunditat (a partir d'aquí GoL-mooring; 42°18.88'N, 3°33.52'E) des de l'Octubre de 2012 fins al Maig de 2014. El mooring estava equipat amb un correntòmetre Nortek Aquadopp situat a 23 m sobre el fons de la

mar. Els intervals de mostreig tenien lloc cada 20 minuts durant el període 2012-2013 i cada 15 minuts durant 2013-14.



Figura 2.6. Desplegament de l'ancoratge instrumental (mooring) al golf de Lleó.

Aquest mooring també incloïa una trampa de sediment cilindro-cònica Technicap PPS 4/3 situada a 25 m sobre el fons, que mostrejava cada 15 dies. Més detalls sobre aquest mooring poden ésser consultats a Sanchez-Vidal et al. (2015).

El segon mooring (MIN-I) va ser desplegat al promontori de sediment construït per l'acció de la branca de la WMDW que va cap al sud, al nord de Menorca i a 2052 m de profunditat (a partir d'aquí NMin-mooring; 40°28.05'N, 03°40.64'E) des de l'Octubre de 2012 fins a l'Octubre de 2014. El mooring estava equipat amb un correntòmetre Nortek Aquadopp situat a 5 m sobre el fons i un SBE37 a 5 m (2012-2013) o 25 m (2013-2014). Els intervals de mostreig van ser cada 15 minuts (SBE37 i Aquadopp) durant 2012-2013 i cada 10 minuts (SBE37) i 30 minuts (Aquadopp) durant 2013-2014. El mooring també estava equipat amb una trampa de sediment cilindro-cònica situada a 25 m sobre el fons, la qual mostrejava cada 1 o 2 mesos.

Durant els últims anys, s'ha realitzat un intens esforç per tal d'incrementar el coneixement sobre la DWF de la mar Mediterrània occidental, així com per completar les sèries de dades instrumentals existents (p.ex.: Houpert et al., 2016; Somot et al., 2016; Estournel et al., 2016; Bosse et al., 2016, 2017; Durrieu de Madron et al., 2017). Sèries temporals de dades instrumentals llargues, d'alta qualitat i homogenitzades, les quals cobreixen els últims segles, existeixen per paràmetres climàtics com la temperatura de l'aire, la precipitació i la pressió a nivell de mar (Lionello et al., 2006 i referències que allà es troben). Malgrat això, les sèries de dades instrumentals de la mar profunda són encara relativament curtes. D'aquesta manera, els registres paleoclimàtics

suposen una valuosa contribució per tal d'incrementar la nostra visió temporal de l'evolució de la DWF i conèixer millor la seva connexió amb la variabilitat climàtica.

2.3 Espeleotemes: registres de les condicions hidrològiques a terra

Les cinc estalagmites estudiades són: Feni, Ciara, Multeix i Séan (de la cova *Sa Balma des Quartó*, a partir d'aquí *Balma*) i Constantine (de la cova del *Pirata*). Feni (15,5 cm de longitud), Multeix (30,5 cm de longitud), Séan (12 cm de longitud) i Constantine (9 cm de longitud) van ser trobades recolzades al terra de llurs respectives coves. És molt probable que Multeix estigués a prop de la seva base ja que la seva morfologia i longitud és similar a aquelles observades en les estalagmites que encara romanen actives a la mateixa àrea de la cova. Respecte a Ciara (42,5 cm de longitud) va créixer a la cambra principal de Balma (Fig. 1.21b).

Models d'edat

Un total de 61 datacions van ser realitzades al conjunt de les estalagmites, emprant la metodologia de l'U/Th i, seguint un procediment químic per separar ambdós elements similar al descrit per Edwards et al. (1987). Les datacions de l'estalagmita Constantine pels cm 6,6-1.3 es van mesurar a Xi'an Jiaotong University (Xina). La resta de mostres les vam preparar als laboratoris de la Universitat de Minnesota (Fig. 2.7; USA) i van ser mesurades amb multicol·lector ICP-MS (Neptune Thermo Finnigan). Després de dissoldre la pols de carbonat amb àcid nítric, es va afegir un traçador $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$. Cada mostra va ser assecada i posteriorment, s'afegia una solució de clorur de ferro. La precipitació de ferro s'assolia afegint-ne NH_4OH , gota a gota. Les mostres van ser centrifugades per tal de separar el ferro de la resta de la solució. Una vegada el líquid sobrenedant era remogut, les mostres van ser transvasades a columnes que contenien una resina aniònica i llavors, es va anar afegint HCl i aigua per tal d'eludir el Th i l'U, respectivament (Fig. 2.7).

Quan els dos elements van ser separats, cada mostra es va assecar i s'afegí àcid nítric diluït. Finalment, els models d'edat van ser realitzats utilitzant les datacions d'U/Th i fent servir el paquet Bchron (Parnell et al., 2008) al software lliure R (més detalls al subapartat 3.3.5).

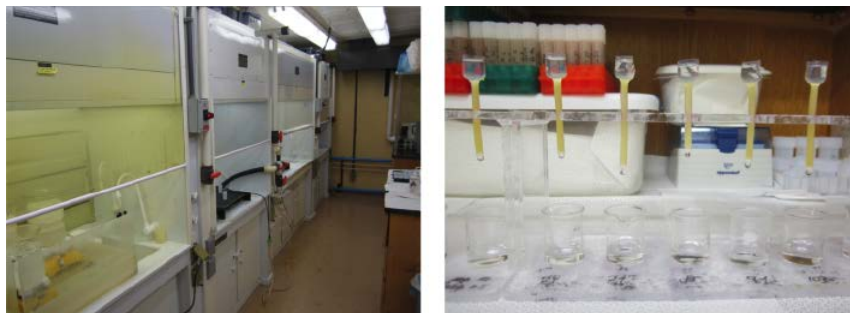


Figura 2.7. Laboratoris de la Universitat de Minnesota (USA), on han estat preparades la majoria de les datacions d'U/Th realitzades a les estalagmites d'aquesta tesi (esquerra) i columnes d'elució de Th i U (dreta).

Composició mineralògica

Les mesures mineralògiques per difracció de raigs X (*XRD* de l'anglès X-Ray Diffraction) van ser dutes a terme a Multieix (cm 28,5, 23, 19, 11,5, 6,5 i 3i5) i a Constantine (cm 7,5, 6 i 3,5), mitjançant un difractòmetre Bruker D8-A25 a l'Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera de Barcelona. El difractòmetre estava equipat amb un tub de Cu ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) i un detector sensible de posició ultraràpida (*PSD* de l'anglès ultrafast position sensitive detector). Els escaneigs d'*XRD* van ser mostrejats en un rang de 2θ entre 3.5° i 65° amb passos de 0.05° i un temps de integració equivalent de 576 s per pas. Es va aplicar un voltatge (corrent) de 30 kV (40 mA) al generadors de raigs X. Les fases a les mostres van ser identificades mitjançant un paquet de software *DiffraSuite™* conjuntament amb la base de dades PDF-2 de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Estructura interna

L'estructura interna es va estudiar mitjançant l'observació de les fàbriques i l'escaneig Micro-CT. Després de tallar longitudinalment les estalagmites en dues meitats, es van estudiar les fàbriques de la part axial d'aquestes meitats, observant al microscopi òptic les làmines primes, realitzades en alguns casos d'acetat (Fig. 2.8). En el cas de Multieix, es van preparar cinc làmines primes pels cm: 3,4-6, 6-3,4, 11,5-6, 20-15 i 23,5-20,5. També es van realitzar 'làmines primes' emprant acetat (Feldmann et al., 1989) als cm 0-3,4 i des de l'extrem inferior fins al cm 23,5 de Multieix. Aquesta metodologia també es va emprar al llarg de totes les altres estalagmites. A Seán, es va preparar una làmina prima entre els cm 4-6,5.

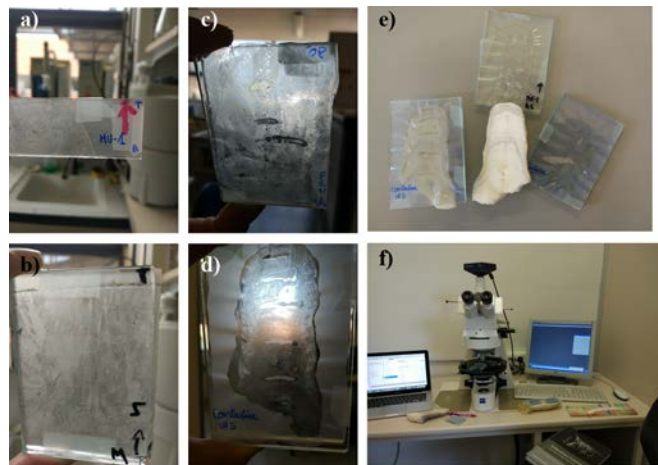


Figura 2.8. L'estudi de les fàbriques de les estalagmites es pot realitzar mitjançant l'observació de les làmines primes (a), les quals també es poden fer amb paper d'acetat (b-e), i observar-les al microscopi òptic (f).

Pel que fa a l'escaneig Micro-CT, fins al moment són pocs els estudis que han avaluat el potencial d'aquesta tècnica en estalagmites relacionat amb anàlisi petrogràfics i reconstruccions climàtiques (Vanghi et al., 2015; Walczack et al., 2015). La densitat de Seán ca. del cm 6 ($\sim$ cm 4,75-7,75) va ser mesurada emprant tomografia micro-computeritzada (Micro-CT scanning) amb un sistema Multitom CORE X-ray CT al CORELAB de la Universitat de Barcelona. L'escaneig va ser desenvolupat a un voltatge de 140 kV i una intensitat de 33 W. El temps d'exposició va ésser de 800 ms, la mida del vòxel de $32.99 \mu\text{m}$ i, el nombre de projeccions 1500. Les imatges reconstruïdes dels valors de densitat relatives van ser exportades com a 16-bit, emprant el software AVIZO (FEI). Aquesta tècnica permet obtenir tomografies amb una resolució entre 5 i $300 \mu\text{m}$ (Frigola et al., 2015). Els resultats de l'escaneig Micro-CT són expressats en aquesta tesi com a imatges 2D en un mapa de colors amb la distribució o la quantificació dels valors de densitat relativa i porositat.

Composició química elemental

La composició qualitativa elemental de la làmina prima de l'estalagmita Seán al $\sim$ cm 4-7 va ser obtinguda amb un sistema d'escaneig de testimonis Avaatech XRF al CORELAB de la Universitat de Barcelona. L'escaneig es va realitzar directament a la meitat de l'estalagmita a una resolució de $200 \mu\text{m}$. Els elements majors (pes atòmic entre el de l'alumini i el ferro) van ser analitzats a un potencial de 10 kV, una intensitat de 1.95 mA i un temps d'exposició de 60 s; els elements menors (pes atòmic entre el del ferro i el plom) es van mesurar a 30 kV, 1.95 mA i a 90 s. L'amplitud de la mesura va ser reduïda a 8 mm per tal d'ajustar-la a la làmina prima de l'estalagmita.

Les mesures de color de les fotografies d'alta resolució de 70 μm van ser fetes al llarg de tota l'estalagmita Seán, així com també a la làmina prima del ~ 6 cm. Els resultats han estat expressats com valors $L^*a^*b^*$ (coordenades de color), els quals són una escala de color uniforme definit per la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE; Muñoz et al., 2015). L^* correspon a la lluminositat i els valors presenten un rang des de 0 (negre) a 100 (blanc). Els indicadors a^* i b^* representen variacions entre el vermell-verd i el groc-blau, respectivament, amb un rang de valors entre -120 i 120 (Westland, 2012). Les coordenades de color poden permetre reconèixer canvis en el contingut de carbonat, presència de ferro i argiles (Mix et al., 1992; Nederbragt i Thurow, 2004; Rogerson et al., 2006; Debret et al., 2011).

Composició d'isòtops estables i elements traça

Les mostres pels anàlisi de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ i elements traça van ser micro-peforades a una resolució d'1 mm al llarg de l'eix de creixement de les estalagmites. Les més de 1000 mostres destinades pels isòtops estables es van mesurar mitjançant un espectròmetre de masses Finnigan MAT 252 equipat amb un micromostrejador Kiel-III als CCiT-UB. La reproductibilitat ha estat de 0.02 ‰ pel $\delta^{13}\text{C}$ i de 0.06 ‰ pel $\delta^{18}\text{O}$. El calibratge Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) va ser realitzat emprant estàndards NBS-19. D'altra banda, les ràtios d'elements traça de més de 1000 mostres es van mesurar en un espectròmetre de masses de plasma inductivament acoblat (ICP-MS, Perkin Elmer ELAN 6000) als Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona (CCiT- UB). Les mostres van ser dissoltes en 5 mL d'àcid nítric diluït (Tracepur), immediatament abans dels anàlisi. Es va fer servir una solució estàndard amb ràtios elementals conegudes (SSB de l'anglès *sample standard bracketing*), per corregir la deriva instrumental. La reproductibilitat mitjana de les ràtios Sr/Ca, Mg/Ca i Ba/Ca, tenint en compte les concentracions de les solucions estàndards conegudes, ha estat millor del 98, 97 i 98%, respectivament, pels anàlisi realitzats a Seán i Multieix. Per a la resta d'estalagmites, la reproductibilitat mitjana de les mateixes ràtios ha estat 80, 97 i 88%, respectivament. Les mesures de les mostres de l'estalagmita Constantine, es van detectar dificultats analítiques relacionades amb la concentració teòrica de la ràtio Sr/Ca de la solució estàndard. Sense tenir en compte aquestes mostres, la reproductibilitat mitjana per Sr/Ca ha estat del 97%. Per tal de calibrar la intensitat de les ràtios obtingudes, es van utilitzar sis solucions amb una concentració constant de Ca (100 ppm) i diferents valors de les ràtios d'elements traça.