



Universidad  
de La Laguna

Facultad de Ciencias  
Departamento de Física

Tesis doctoral

**Estudio de la composición isotópica  
de la precipitación y del vapor de  
agua en la región subtropical,  
Canarias.**

Elisa Sosa Trujillo

2015



D. Juan Carlos Guerra García, Doctor en Física por la Universidad de La Laguna, perteneciente al departamento de Física, y Dña. María Teresa Arencibia Pérez, Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de La Laguna y perteneciente al departamento de Ingeniería Industrial.

CERTIFICAN:

que Dña. Elisa Sosa Trujillo, Licenciada en Física, ha realizado bajo nuestra dirección la presente Tesis, titulada “Estudio de la composición isotópica de la precipitación y del vapor de agua en la región subtropical, Canarias.”, para optar al grado de Doctor por la Universidad de La Laguna.

Con esta fecha, autorizamos la presentación de la misma.

En La Laguna, noviembre de 2015.

Los Directores,

Juan Carlos Guerra García

María Teresa Arencibia Pérez



*A mi familia...*

*A Rafa...*



## Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis directores, el Dr. Juan Carlos Guerra García y la Dra. María Teresa Arencibia Pérez, su guía y apoyo durante estos años. Gracias por haber confiado en mí desde un principio para llevar a cabo este trabajo.

Agradezco al Centro de Investigación Atmosférica de Izaña(CIAI), especialmente a su director el Dr. Emilio Cuevas Agulló, por prestar sus instalaciones para poder llevar a cabo una parte del presente estudio. A Ramón Ramos López por el montaje del sistema de trampa fría, también agradecer el trabajo diario de todos los observadores en el control de flujo y temperatura de la trampa criogénica, así como en el cambio semanal del flask ( Rubén del Campo Hernández, Concepción Bayo Pérez, Virgilio Carreño Corbella, Cándida Hernández Hernández y a Dr. Fernando de Ory Ajamil) . Del mismo modo, quiero agradecer también al CIAI por su colaboración, facilitando los datos meteorológicos, especialmete a Rubén del Campo Hernández y Enrique Reyes Sánchez. Aunque sólo llevo unos meses trabajando en este centro y gran parte de esta investigación se haya realizado antes de comenzar a trabajar aquí, me gustaría dar las gracias al Dr. Sergio Rodríguez González por permitirme compatibilizar mis tareas de la beca con la tesis. Y a todos mis compañeros que me han ayudado en este último tramo de la tesis, tanto resolviéndome dudas, como en el día a día, por su gran compañerismo ( María Isabel García Álvarez, Dra. Carmen Guirado Fuentes, Ángel J. Gómez Peláez, Dra. Yenny González Ramos, Elba Rodríguez Jiménez, Marina Jover Cornejo, Rocío López Fernández,...).

Igualmente, agradezco a la Agencia Española de Navegación Aérea (AENA) por las facilidades dadas para montar la instrumentación en las dependencias del radar de Taborno.

Dar las gracias a mi madre, Carmita, a mis hermanas, Nuria, Elena y Cristina, a mis sobrinos, Diego y Mateo, y a mi cuñado, David, por su apoyo y cariño. A mi padre Tomás, que desgraciadamente no va a poder ver el trabajo acabado, porque sin él y mi madre no habría podido llegar hasta aquí.

A tí, Rafa, simplemente gracias. Gracias por todo, por ser como eres, por tu apoyo, por aguantar mis momentos de crisis, sobre todo en esta última etapa de redacción y hacerme ver que con trabajo todo se puede conseguir. Gracias por ayudarme cuando uno de los *scripts* no funcionaba.

A mis amigos porque siempre han estado ahí, tanto en lo bueno como en lo malo, apoyándome y dándome ánimos cuando eran necesarios. Gracias por venir estos últimos meses de locura hasta La Laguna, para verme y también que viera a mi querida Lucía. Gracias por sacarme de la cueva, esos largos fines de semana en los que sólo trabajaba en la tesis.



# Índice

<b>Presentación y Objetivos</b>	<b>XXXI</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. La Atmósfera . . . . .	1
1.2. El ciclo del agua . . . . .	14
1.3. Los isótopos estables . . . . .	26
<b>Capítulo 2. Metodología</b>	<b>55</b>
2.1. Región de estudio y zonas de muestreo . . . . .	55
2.2. Materiales y métodos . . . . .	67
<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión</b>	<b>75</b>
3.1. Estudio de la precipitación en la estación de El Rayo . . . . .	76
3.2. Estudio de la precipitación en la estación de Taborno . . . . .	119
3.3. Estudio de la precipitación en la estación de Izaña . . . . .	137
3.4. Estudio del vapor de agua en la estación de Izaña . . . . .	161
3.5. Retro-trayectorias . . . . .	184
3.6. Gradiente altitudinal . . . . .	210
3.7. Evolución temporal de la composición isotópica de la precipitación y del vapor de agua . . . . .	213
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b>	<b>219</b>
4.1. Conclusiones . . . . .	219
4.2. Trabajos futuros . . . . .	223

## Índice

---

4.3. Contribuciones . . . . .	224
<b>Apéndice A. Apéndice A</b>	<b>225</b>
<b>Apéndice B. Apéndice B</b>	<b>227</b>
<b>Apéndice C. Apéndice C</b>	<b>229</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>231</b>

# Índice de tablas

1.1. Composición actual de la atmósfera seca a nivel de superficie . . .	3
1.2. Distribución de agua en la hidrosfera, (datos estimativos publicados por la UNESCO, 1978). . . . .	15
1.3. Representación de los isótopos estables del hidrógeno y del oxígeno y sus principales características. Z: número atómico, N: número de neutrones, A: masa atómica. (Modificada Gal et al., 2001).	29
1.4. Especies isotópicas del agua y sus abundancias relativas (Gat (2010)).	30
3.1. Estadística del periodo de muestreo en la estación de El Rayo . . .	77
3.2. Líneas de regresión de la composición isotópica del deuterio frente al oxígeno-18 para las 152 muestras (LML), los eventos con calima y eventos sin calima. . . . .	80
3.3. Percentiles 10, 20, 50, 75 y 90 de la cantidad de precipitación. . . .	83
3.4. Rectas de ajuste calculadas con el programa de Hughes y Crawford (2012), en función de la cantidad de precipitación. . . . .	84
3.5. Percentiles 10, 20, 50, 75 y 90 de la intensidad de precipitación media. . . . .	84
3.6. Rectas de ajuste calculadas con el programa de Hughes y Crawford (2012), en función de la intensidad de precipitación media. .	85
3.7. Se muestran las rectas de ajuste y los valores promedios de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio para cada estación. . . . .	86

3.8. Líneas de regresión entre $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta \text{ D}$ y $d$ frente la temperatura superficial. . . . .	89
3.9. Líneas de regresión de los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el valor medio mensual de la temperatura. Para todo el rango y para temperaturas inferiores y superiores a 14°C. . . . .	91
3.10. Líneas de regresión de cada estación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura superficial. . . . .	94
3.11. Líneas de regresión de cada estación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura de la base de la nube. (a) Temperatura base nube promedio, (b) Temperatura base nube día mayor precipitación. . . . .	98
3.12. Líneas de regresión de cada estación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura de la cima de la nube. (a) Temperatura cima nube promedio. (b) Temperatura cima nube día mayor precipitación. . . . .	98
3.13. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la precipitación: (a) para todos los eventos recogidos; (b) eventos con valores de precipitación entre el percentil 10 y 90. . . . .	101
3.14. Líneas de regresión de los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el valor mensual de la precipitación. . . . .	105
3.15. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación media. . . . .	107
3.16. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el agua precipitable. . .	109

3.17. Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la temperatura y la precipitación. . . . .	110
3.18. Recta de ajuste entre el $\delta^{18}\text{O}$ y el índice NAO separado para cada año. . . . .	113
3.19. Análisis estadístico de la composición isotópica de precipitación de Taborno . . . . .	122
3.20. Cálculo de los percentiles 10,20, 50, 75 y 90 de la intensidad de precipitación media. . . . .	123
3.21. Líneas de regresión de la composición isotópica del deuterio frente al oxígeno-18 para las 8 muestras (LML) y los eventos con calima. . . . .	124
3.22. Líneas de regresión entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie . . . . .	127
3.23. Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio frente a la temperatura de la base de la nube. (a) Temperatura base nube promedio. (b) Temperatura base nube día mayor precipitación. . . . .	129
3.24. Línea de regresión de cada estación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura de la cima de la nube. (a) Temperatura cima nube promedio. (b) Temperatura cima nube día mayor precipitación. . . . .	129
3.25. Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la precipitación. . . . .	132
3.26. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación media. . . . .	134
3.27. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el agua precipitable. . . . .	134
3.28. Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación y la temperatura. . . . .	136

3.29. Análisis estadístico de la composición isotópica de precipitación de Izaña. . . . .	138
3.30. Percentiles 10,20, 50, 75 y 90 de la intensidad de precipitación media.	140
3.31. Líneas de regresión de la composición isotópica de Izaña separadas en dos bloques para las 22 muestras y de aquellas con IPM entre los percentiles 10 y 90. Se muestran en cada bloque las líneas de regresión para todos los eventos y eventos con y sin calima. . .	141
3.32. Líneas de regresión de la composición isotópica en función de la estación del año, y también los valores promedios de los isótopos estables. . . . .	144
3.33. Líneas de regresión entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie. Para todo el rango y para temperaturas inferiores y superiores a 4°C. . . . .	146
3.34. Líneas de regresión cuadráticas entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie. . . . .	147
3.35. Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio frente a la temperatura de la base de la nube, calculada como promedio de las temperaturas base (a) y del día del evento con mayor cantidad de precipitación (b) . . . . .	148
3.36. Línea de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio frente la temperatura de la cima de la nube calculada como promedio de las temperaturas cima de las nubes de los días del evento (a) y del día del evento donde hubo mayor precipitación (b). . . . .	151
3.37. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la precipitación. . . . .	152
3.38. Líneas de regresión de los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el valor mensual de la precipitación. . . . .	153

---

3.39. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación media. . . . .	155
3.40. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el agua precipitable. . .	156
3.41. Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la temperatura y la precipitación. . . . .	158
3.42. Estadísticas periodo de muestreo de vapor de Izaña. . . . .	162
3.43. Líneas de regresión de la composición isotópica del deuterio frente al oxígeno-18 para las 135 muestras (LML), los eventos con calima y eventos sin calima. . . . .	164
3.44. Líneas de regresión de las muestras de vapor y de precipitación de Izaña. . . . .	165
3.45. Rectas de ajuste para cada estación del año, así como los valores promedios de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio. . . . .	166
3.46. Coeficientes de fraccionamiento y gradientes de temperatura . . .	168
3.47. Líneas de regresión entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie. . . . .	169
3.48. Líneas de regresión de los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el valor medio mensual de la temperatura. Para todo el rango y para temperaturas inferiores y superiores a 10°C. . . . .	172
3.49. Líneas de regresión cuadráticas entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie. . . . .	172
3.50. Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18 con la temperatura superficial en función de la estación. . . . .	175
3.51. Líneas de regresión entre los valores de oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio con la humedad relativa. . . . .	175

3.52. Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la humedad relativa y la temperatura. . . . .	177
3.53. Valores medios de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para cada tipo de trayectoria. . . . .	188
3.54. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es menor a 5000m.s.n.m. . . . .	189
3.55. Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria. . . . .	190
3.56. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es mayor a 5000m.s.n.m. . . . .	191
3.57. Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es mayor a 5000m.s.n.m.	192
3.58. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria. . . . .	193
3.59. Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria. . . . .	196
3.60. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria. . . . .	197
3.61. Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria. . . . .	197
3.62. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es menor a 5000m.s.n.m. . . . .	201
3.63. Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria. . . . .	201
3.64. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es mayor a 5000m.s.n.m. . . . .	202



3.65. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria. . . . . 203

3.66. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla del máximo y el mínimo valor de oxígeno-18. . . 207

3.67. Gradientes altitudinales para el oxígeno-18 y el deuterio calculado para todas las cotas y para el tramo El Rayo-Taborno y Taborno-Izaña. . . . . 213

3.68. Valores de las pendientes correspondientes a las líneas de tendencia de la composición isotópica y de temperatura para la estación de El Rayo y de Izaña de muestras de precipitación y de vapor. . 215



# Índice de figuras

1.1. Distribución de la masa total de la atmósfera por debajo de los 80km de altitud. (Fuente: Cuadrat y Pita (1997)). . . . .	5
1.2. Estructura térmica vertical de la atmósfera, ascendiendo en la vertical desde el suelo. (Fuente: <a href="http://www.cienciaonline.com">http://www.cienciaonline.com</a> ) . . . . .	6
1.3. División de la Troposfera . . . . .	7
1.4. Participación de la atmósfera en el ciclo hidrológico. Unidades relativas al flujo con respecto al rango de evaporación del océano. Arbitrariamente se ha tomado el valor 100 unidades de flujo, $\phi$ representa una pequeña fracción del flujo. (Fuente: Gat (2000)). . . . .	10
1.5. Enlace de molécula de agua con estructura tetraédrica . . . . .	16
1.6. Diagrama de Amagat-Andrews o diagrama de fases presión volumen de agua. (Fuente: I. Sendiña). . . . .	17
1.7. Cambios de fase del agua. . . . .	18
1.8. El ciclo del agua. . . . .	20
1.9. Tabla periódica con todos los isótopos. . . . .	27
1.10. Distribución de energía en función de la distancia interatómica. $E_H$ representa la energía de disociación de las moléculas pesadas y $E_L$ de las moléculas ligeras (Modificada de Hoefs (2013)). . . . .	32
1.11. Efecto Rayleigh . . . . .	38
1.12. Diagrama que muestra de forma esquemática los procesos que influyen en la composición isotópica del vapor de agua en aire superficial ( $\delta_v$ ). . . . .	39

1.13. Representación simple de Lagrange de modelos de balance de masas aplicados a la atmósfera. Las zonas sombreadas indican altos valores isotópicos y las flechas indican los flujos de principal importancia. . . . .	41
1.14. Red de estaciones pertenecientes a GNIP. . . . .	47
1.15. Valores medios anuales de $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta D$ y $d$ , obtenidos de muestras de precipitación por el GNIP. (Fuente: IAEA/WMO, 2001). . . . .	49
1.16. Representación esquemática de la distribución vertical del contenido de deuterio en el vapor de agua en la troposfera y baja estratosfera (Modificado de Darling <i>et al.</i> (2006)). . . . .	53
2.1. Mapa de Tenerife con la localización de las estaciones de muestreo.	56
2.2. (a) Localización de las Islas Canarias y situación media sinóptica, donde se muestra la presión en superficie. (Fuente: Sosa <i>et al.</i> (2011)).(b) Perfil vertical de la isla de Tenerife. Donde CML indica la capa límite marina, IT la inversión térmica y TL es la troposfera libre. . . . .	58
2.3. Variaciones estacionales de la humedad relativa y relación de mezcla en la baja troposfera sobre Canarias (Fuente: Carrillo <i>et al.</i> (2015)).	59
2.4. Distribución de la precipitación en Canarias. (Fuente: de Nicolás <i>et al.</i> (2011)). . . . .	62
2.5. (a, b) Estación de El Rayo (Fuente: Google Earth). (b) Climograma de la estación de El Rayo, calculado a partir de la base de datos de OGIMET, estación 60015, situada en el Aeropuerto de Los Rodeos.	64
2.6. (a y b) Estación de Taborno (Fuente: Google Earth). (c) Climograma de la estación de Taborno, calculado a partir de la base de datos de la propia estación. . . . .	66
2.7. (a, b) Estación de Izaña (Fuente: Google Earth). (c) Climograma de la estación de Izaña, obtenido de la base de datos abierta de la página web de AEMET ( <a href="http://www.aemet.es/es/portada">http://www.aemet.es/es/portada</a> ). . . . .	68
2.8. Proceso de decantación en el laboratorio . . . . .	69

2.9. Esquema del sistema utilizado en la obtención de vapor de agua. Consta de una bomba de vacío, llave de control de flujo, una trampa de vidrio donde congela el agua, la mezcla frigorífica (etanol) y, por último, la entrada de flujo de aire. . . . .	71
2.10. Fotos del dispositivo utilizado para la obtención del vapor de agua	72
3.1. Relación de la composición isotópica de la precipitación de El Rayo.	79
3.2. Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del deuterio frente a la del oxígeno-18. . . . .	82
3.3. Relación de la composición isotópica del deuterio frente a la del oxígeno-18 en función de la estación del año. . . . .	86
3.4. Relación de la composición isotópica con la temperatura superficial.	90
3.5. Relación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura superficial en función de la estación. . . . .	93
3.6. Ejemplo de un diagrama de Stüve donde se observa la formación de una nube . . . . .	96
3.7. Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base de la nube. . . . .	97
3.8. Relación de la composición isotópica con la temperatura de la cima de la nube. . . . .	99
3.9. Relación de la composición isotópica con la precipitación. . . . .	102
3.10. Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica frente a la precipitación mensual. . . . .	104
3.11. Relación de la composición isotópica con la intensidad de precipitación media. . . . .	106
3.12. Relación de la composición isotópica frente al agua precipitable .	108
3.13. Relación entre los valores ponderados mensuales de la composición isotópica del oxígeno-18 con el tiempo de residencia . . . . .	111
3.14. Relación entre la composición isotópica del oxígeno-18 con el índice NAO para cada año . . . . .	114

3.15. Variación estacional. . . . .	116
3.16. (a) Representación del promedio mensual ponderado de la composición isotópica del deuterio y del oxígeno-18. En negro se representa el oxígeno-18 y en rojo el deuterio. (b) Evolución temporal de la media mensual ponderada del exceso de deuterio. . . .	117
3.17. Variación estacional de la composición isotópica y la temperatura.	120
3.18. Variación estacional de la composición isotópica y la precipitación.	121
3.19. Relación de la composición isotópica del oxígeno-18 y el deuterio.	124
3.20. Relación de la composición isotópica con la temperatura de la superficie . . . . .	126
3.21. Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base de la nube. . . . .	128
3.22. Relación de la composición isotópica con la temperatura de la cima de la nube. . . . .	130
3.23. Relación de la composición isotópica con la precipitación . . . . .	132
3.24. Relación de la composición isotópica con la intensidad de precipitación media . . . . .	133
3.25. Relación de la composición isotópica frente al agua precipitable .	135
3.26. Relación entre la composición isotópica del oxígeno-18 con el tiempo de residencia. . . . .	136
3.27. Evolucion temporal de la composición isotópica. . . . .	137
3.28. Relación de la composición isotópica de la precipitación de Izaña para las 22 muestras. . . . .	139
3.29. Relación de la composición isotópica del oxígeno-18 y del deuterio para aquellos eventos con IPM entre 0.59 y 15.69mm. . . . .	140
3.30. Relación de la composición isotópica de los valores ponderados mensuales del oxígeno-18 y del deuterio. . . . .	143
3.31. Relación de la composición isotópica en función de la estación del año. . . . .	143
3.32. Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica frente a la temperatura media mensual. . . . .	145

3.33. Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base de la nube. . . . .	149
3.34. Relación de la composición isotópica con la temperatura de la cima de la nube. . . . .	150
3.35. Relación composición isotópica con la precipitación. . . . .	152
3.36. Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica frente a la precipitación mensual. . . . .	154
3.37. Relación de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación media. . . . .	155
3.38. Relación de la composición isotópica frente al agua precipitable. . . . .	157
3.39. Relación entre la composición isotópica del oxígeno-18 con el tiempo de residencia. . . . .	159
3.40. Evolución temporal: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. . . . .	160
3.41. Evolución temporal promedio mensual ponderada de la composición isotópica . . . . .	161
3.42. Relación de la composición isotópica del vapor de agua en la estación de Izaña. . . . .	163
3.43. Relación de la composición isotópica del vapor de agua y de las muestras de precipitación de la estación de Izaña. . . . .	164
3.44. Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del deuterio frente a la del oxígeno-18. . . . .	166
3.45. Relación de la composición isotópica del deuterio frente a la del oxígeno-18 en función de la estación del año. . . . .	167
3.46. Relación de la composición isotópica con la temperatura de la superficie. . . . .	170
3.47. Relación de la composición isotópica frente a la temperatura superficial en función de la estación. . . . .	174
3.48. Relación entre la composición isotópica con la humedad relativa. . . . .	176
3.49. Relación entre el deuterio y la razón de mezcla. . . . .	178
3.50. Variación estacional . . . . .	180

3.51. Evolución temporal de los valores ponderados. . . . .	181
3.52. Variación estacional de la composición isotópica y la temperatura	183
3.53. Retro-trayectorias estación de El Rayo en función del valor de $\delta^{18}\text{O}$ .	185
3.54. Evolución temporal de las trayectorias tipo 1, 2 y 3 en función de: (a) la altura, (b) la humedad relativa. . . . .	186
3.55. Evolución temporal de las trayectorias tipo 1, 2 y 3 en función de: (a) la precipitación y (b) la razón de mezcla. . . . .	187
3.56. Retro-trayectorias estación de El Rayo con origen a 120h menor a 5000m.s.n.m. . . . .	189
3.57. Retro-trayectorias estación de El Rayo con origen a 120h mayor a 5000m.s.n.m. . . . .	191
3.58. Retro-trayectorias estación de Taborno en función del valor de $\delta^{18}\text{O}$ .	193
3.59. Evolución temporal de las trayectorias tipo 1 y 2 en función de: (a) la altura y (b) la humedad relativa . . . . .	194
3.60. Evolución temporal de las trayectorias tipo 1 y 2 en función de: (a) la precipitación y (b) la razón de mezcla. . . . .	195
3.61. Retro-trayectorias, de las muestras de precipitación, de la estación de Izaña en función del valor de $\delta^{18}\text{O}$ . . . . .	197
3.62. Evolución temporal de las trayectorias tipo 2 y 3 en función de: (a) la altura y (b) la humedad relativa. . . . .	198
3.63. Evolución temporal de las trayectorias tipo 2 y 3 en función de: (a) la precipitación y (b) la razón de mezcla. . . . .	199
3.64. Retro-trayectorias para la estación de Izaña con orígenes a 120h menores a 5000m.s.n.m. . . . .	200
3.65. Retro-trayectorias para la estación de Izaña con orígenes a 120h mayores a 5000m.s.n.m. . . . .	201
3.66. Retro-trayectorias de las muestras de vapor de Izaña. . . . .	203
3.67. Evolución temporal de las trayectorias de vapor. . . . .	204
3.68. Evolución temporal de las trayectorias de vapor . . . . .	205



3.69. Retro-trayectorias (a) y evolución temporal (b) de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para el valor mínimo de las muestras de vapor analizadas. . . . .	208
3.70. Retro-trayectorias (a) y evolución temporal (b) de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para el valor máximo de las muestras de vapor analizadas. . . . .	209
3.71. Relación entre el deuterio y el oxígeno-18 de las muestras de precipitación de las tres estaciones de muestreo. . . . .	210
3.72. Gradiente altitudinal: (a) del oxígeno-18, (b) del deuterio y (c) exceso de deuterio. . . . .	212
3.73. Evolución temporal de la estación de El Rayo: (a) el oxígeno-18, (b) el deuterio, (c) la temperatura y (d) la precipitación. . . . .	214
3.74. Evolución temporal de la estación de Izaña (análisis de eventos de precipitación): (a) el oxígeno-18, (b) el deuterio, (c) la temperatura y (d) la precipitación. . . . .	215
3.75. Evolución temporal de la estación de Izaña (análisis muestras de vapor): (a) el oxígeno-18, (b) el deuterio, (c) la temperatura y (d) la razón de mezcla. . . . .	216
A.1. Serie temporal de valores medios diarios de AOD (500nm) y AE (440-870nm) en Santa Cruz de Tenerife, La Laguna e Izaña. La línea sólida corresponde a la media móvil correspondiente a 30 días. (Fuente: Guirado C.). . . . .	226



# Índice de abreviaturas

<b>IAEA</b>	Organismo Internacional de Energía Atómica (International Atomic Energy Agency) . . . . .	XXXI
<b>GNIP</b>	Red Global de los Isótopos de la Precipitación (Global Network of Isotopes in Precipitation) . . . . .	XXXII
<b>LML</b>	Línea Meteorológica Local . . . . .	XXXIII
<b>LMG</b>	Línea Meteorológica Global . . . . .	44
<b>CAIA</b>	Centro de Investigación Atmosférica de Izaña . . . . .	XXXV
<b>NAO</b>	Oscilación del Atlántico Norte (North Atlantic Oscillation) . . . . .	XXXV
<b>CLP</b>	Capa Límite Planetaria . . . . .	7
<b>TL</b>	Troposfera Libre . . . . .	7
<b>NCA</b>	Nivel de Condensación por Ascenso . . . . .	24
<b>SMOW</b>	Standard Mean Ocean Water . . . . .	28
<b>VSMOW</b>	Vienna Standard Mean Ocean Water . . . . .	28
<b>WMO</b>	Organización Meteorológica Mundial (World Meteorological Organization) . . . . .	46
<b>PEAD</b>	Polietileno de Alta Densidad . . . . .	69
<b>PTU</b>	Presión, Temperatura y Humedad . . . . .	73
<b>HYSPLIT</b>	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory . . . . .	74

<b>NOAA ARL</b>	Administración Nacional Oceánica y Atmosférica Laboratorio de Medios Aéreos (National Oceanic and Atmospheric Administration Air Resources Laboratory) .....	74
<b>NCEP/NCAR</b>	Centro Nacional de Investigación Atmosférica Centro Nacional para la Investigación Atmosférica (National Centers for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research).....	74
<b>CDAS</b>	Climate Data Assimilation System .....	74
<b>OLSR</b>	Regresión Simple por Mínimos Cuadrados (Ordinary Least Square Regresion) .....	82
<b>RMA</b>	Línea Reducida al Eje Mayor (Reduced Major Axis) .....	83
<b>PWLSR</b>	Regresión Simple por Mínimos Cuadrados Ponderados (Weighted Least Squares Regression) .....	83
<b>GSOD</b>	Global Summary Of the Day .....	63
<b>HR</b>	Humedad Relativa .....	12
<b>IPM</b>	Intensidad de Precipitación Media .....	83
<b>AP</b>	Agua Precipitable .....	13
<b>RT</b>	Tiempo de Residencia .....	110
<b>AENA</b>	Agencia Española de Navegación Aérea.....	65

# Símbolos y notación

$\alpha$	Fraccionamiento isotópico
$\delta$	Unidad de medida de los isótopos estables. Desviación relativa de las razones isotópicas de la muestra y el patrón en tanto por mil
$d$	Exceso de deuterio
$D$	Deuterio
$N$	Número de muestras
$w$	Razón de mezcla
$R^2$	Coefficiente de correlación
$R$	Razón isotópica
$T$	Temperatura
$z$	Altura
$LPM$	Litros por minuto



# Presentación y Objetivos

El agua es uno de los recursos más preciados del planeta Tierra, siendo indispensable para la vida y determinando el clima del planeta. Estudiar su evolución y los distintos mecanismos que intervienen en sus cambios de fase, es de vital importancia para aprovechar mejor este recurso, especialmente en zonas donde es escaso.

La hidrología isotópica es un campo de investigación emergente. El uso de isótopos en estudios relacionados con recursos hídricos se empieza a desarrollar a partir de la Segunda Guerra Mundial, de la mano del Organismo Internacional de Energía Atómica (International Atomic Energy Agency) (IAEA). Dentro de la IAEA se crea una Sección de Hidrología Isotópica (1958) que ha sido dirigida, entre otros, por Bryan Payne, Roberto Gonfiantini, Klaus Froehlich, etc. En un primer momento se creó una red de monitorización del tritio, pero con los años se incorporaron a esta red de muestreo los isótopos estables del oxígeno y del hidrógeno. El hidrógeno posee tres isótopos, siendo dos de ellos estables, el protio y el deuterio. En el caso del oxígeno, sus tres isótopos son estables, oxígeno-16, oxígeno-17 y oxígeno-18. Las moléculas de agua pueden incorporar distintos isótopos, tanto del hidrógeno como del oxígeno, para formar distintas moléculas:  $D_2O$ ,  $HD^{18}O$ ,  $DHO$  y  $H_2^{18}O$ . De entre todas estas moléculas, las que tienen relevancia en los estudios isotópicos son  $DHO$  y  $H_2^{18}O$  debido a su mayor abundancia. En las investigaciones isotópicas, las relaciones más estudiadas debido a su diferencia de masa, son las dadas por  $^{18}O/^{16}O$  y por  $D/H$ .

Desde que se estableció una relación entre los isótopos estables del oxígeno y del hidrógeno con parámetros climáticos y con patrones de circulación atmos-

férica, se hizo evidente que el cambio en la composición isotópica de la precipitación es una herramienta sensible tanto para el estudio del clima presente (climatología), del pasado (paleoclimatología), como del clima futuro (cambio climático). El análisis de isótopos estables de la precipitación, de aguas subterráneas, de aguas superficiales y del vapor de agua atmosférico, ha servido para conocer mejor el funcionamiento general del ciclo hidrológico. Gracias a la creación de la Red Global de los Isótopos de la Precipitación (Global Network of Isotopes in Precipitation) (GNIP) por parte de la IAEA, se tiene un buen conocimiento de la distribución del oxígeno-18 y del deuterio en la precipitación a nivel global. La caracterización del agua proveniente de la precipitación es muy importante porque en la mayoría de los sistemas hidrológicos es la principal fuente de entrada.

Los primeros estudios basados en la concentración de oxígeno-18 y de deuterio fueron llevados a cabo por Craig (1961) y Dansgaard (1964), aunque hasta los años setenta no se consolida el uso de técnicas isotópicas en el estudio del ciclo del agua. El fraccionamiento de los isótopos estables del agua da información de los procesos físicos, químicos y cinéticos que afectan a las moléculas de agua mientras son transportadas por los distintos estadios del ciclo hidrológico. Se sabe que existe una relación lineal entre la concentración del deuterio con el oxígeno-18, que fue descubierta por Craig (1961), siendo su valor a nivel global de:  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$  (en notación delta, la cual relaciona la composición isotópica de una muestra respecto a un valor estándar). Las desviaciones de las relaciones en cada región aportan información de la procedencia de la masa de aire y de los distintos procesos que han tenido lugar durante su recorrido. En la bibliografía se pueden encontrar multitud de artículos basados en el estudio de la composición isotópica haciendo uso de agua de precipitación o de muestras de aguas superficiales, estando menos estudiado el vapor de agua atmosférico. Aparte de los estudios llevados a cabo por Dansgaard y Craig, destacan también los estudios realizados por Merlivat y Jouzel (1979); Rozanski y Araguás-Araguás (1995); Rozanski *et al.* (1993); Yurtserver y Gat (1981), entre otros.

Aunque la composición isotópica de la precipitación está más estudiada, el



---

vapor de agua proporciona información del origen del agua atmosférica y está fuertemente relacionado con la precipitación, por lo que conocer su composición isotópica y sus variaciones es de vital importancia para comprender algunos aspectos del ciclo hidrológico y su relación con los cambios climáticos. Existen menos estudios referentes al vapor de agua, debido a la mayor dificultad en los métodos utilizados para su recolección. Sin embargo, en los últimos años, se han desarrollado nuevas técnicas de muestreo en continuo basadas en espectrometría láser, que hacen más sencillo el estudio del contenido isotópico del vapor de agua. Los isótopos estables del vapor de agua se han utilizado a menudo para determinar los patrones de transporte de masas de aire, cambios de fase en la atmósfera (Gat (1996)) y reciclado de humedad atmosférica (Froehlich *et al.* (2008)). Otros estudios destacados son los llevados a cabo por Craig y Gordon (1965); Ehhalt (1974); He y Lee (2001); Jacob y Sonntag (2011); Taylor (1972).

En Canarias, los estudios que se han llevado a cabo sobre la composición isotópica de la precipitación, se han realizado, principalmente, como apoyo a distintas investigaciones hidrogeológicas, cuyo objetivo principal era la caracterización de las aguas subterráneas. Para poder caracterizar las aguas subterráneas, es necesario analizar también muestras de precipitación y, en algunos casos, se estudia la composición isotópica de la nieve. Los primeros datos de análisis isotópico vienen dados por Gonfiantini (1974) quien, en un estudio realizado con aguas subterráneas en Gran Canaria, calcula la relación entre el oxígeno-18 y el deuterio (Línea Meteórica Local (LML)), obteniendo la ecuación:  $\delta D = 8.4\delta^{18}O + 19.4$ . Posteriormente, Custodio (1988) obtiene la relación  $\delta D = 8\delta^{18}O + 15$  para la isla de Tenerife, analizando muestras de agua procedentes de manantiales y de precipitación. Más recientemente, Marrero (2010) obtiene, para la isla de Tenerife, un resultado muy similar al de Custodio:  $\delta D = 7.7\delta^{18}O + 13.4$ . Esta relación fue calculada a partir de los datos obtenidos en estudios anteriores y de los resultados de muestras de precipitación recolectadas en distintas zonas de la vertiente norte y sur, así como en la cumbre de la isla. En la isla de La Palma, Veeger *et al.* (1991) encuentran la relación  $\delta D = 5.9\delta^{18}O + 5.4$ . En la isla de Fuerteventura, la relación es  $\delta D = 8.6\delta^{18}O + 15$ , obtenida a partir de muestras

de precipitación por Herrera (2001). El valor medio de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta D$  encontrado por Herrera (2001) en Fuerteventura es de  $-2.86\text{‰}$  y  $-10.2\text{‰}$ , respectivamente. En los estudios previos realizados en Canarias, se ha encontrado que se produce un enriquecimiento en isótopos pesados cuando se producen precipitaciones poco intensas (Herrera (2001); Marrero (2010)). Gasparini (1989) encontró, en la isla de Gran Canaria, que al producirse precipitaciones fuertes, el valor de oxígeno-18 se encontraba en torno a  $-4\text{‰}$ . Diaz-Teijeiro *et al.* (2009) presenta, en un estudio realizado a nivel de España, que para Santa Cruz de Tenerife los valores medios ponderados de oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio son de  $-2.52\text{‰}$ ,  $-13.2\text{‰}$ , y  $6.9\text{‰}$ , respectivamente. Gasparini *et al.* (1990) obtuvieron un valor medio de exceso de deuterio de  $13.5\text{‰}$  para las precipitaciones en la isla de Gran Canaria. Jiménez-Martínez y Custodio (2008) encuentran que el valor medio del exceso de deuterio en Canarias está en torno a  $14\text{‰}$ , valor que es debido a la cercanía de las islas con África y con un ambiente más seco. Marrero (2010) obtiene un valor de  $15.5\text{‰}$ . Gonfiantini *et al.* (1973) han calculado también el gradiente altitudinal, encontrándose, para Tenerife, valores de  $-0.22\text{‰}/100m$  y  $-1.9\text{‰}/100m$  para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta D$ , respectivamente. En la investigación llevada a cabo por Custodio (1988), calcula que la razón de cambio del oxígeno-18 con la altura, también para Tenerife, es de  $-0.24\text{‰}/100m$ . Marrero (2010), diferenciando entre vertientes, obtiene un gradiente para la vertiente norte de  $-0.23\text{‰}/100m$  para oxígeno-18 y de  $-1.8\text{‰}/100m$  para el deuterio. En la isla de Fuerteventura, el cambio en el oxígeno-18 oscila entre  $-0.25$  y  $-0.32\text{‰}/100m$  (Herrera (2001)). Con respecto al vapor de agua en Canarias, destaca la investigación realizada por González *et al.* (2015), donde se muestran los resultados de dos años de medidas de deuterio utilizando técnicas de muestreo continuas de vapor de agua para dos estaciones, una ubicada en Izaña y otra en el Teide. Existe, además, un estudio llevado a cabo por Dyroff *et al.* (2015) de medidas verticales in situ de vapor de agua y deuterio utilizando un espectrómetro ISOWAT II con láser de diodo.

Aunque existen estudios de la composición isotópica en las islas, ninguno de ellos cuenta con un periodo de estudio tan largo como el que se presenta en

---

este trabajo, ni se han realizado muestreos tanto de precipitación como de vapor de agua atmosférico de manera simultánea. La región de las islas Canarias está poco estudiada y la información que se puede obtener de esta región es de gran valor científico. Las islas Canarias se encuentran en la región subtropical justo debajo de la rama descendente de la célula de Hadley. Esta célula permite el intercambio de masas de aire entre el ecuador y la región subtropical. Se sabe que el calentamiento global puede afectar a estas grandes estructuras atmosféricas planetarias (Chen *et al.* (2002); Quan *et al.* (2004)). A través del análisis isotópico, se puede realizar el seguimiento de la variación que sufre el vapor de agua en la región subtropical. Por tanto, Tenerife se convierte en un excelente punto de seguimiento debido a su posición geográfica y a su orografía.

El objetivo general de esta Tesis consiste en caracterizar la composición isotópica del agua atmosférica de Tenerife tanto en su estado líquido (precipitación), como en el de vapor, con el fin de aportar datos de esta zona del planeta poco estudiada y de gran interés científico debido a su localización y condiciones climáticas. Para llevar a cabo este objetivo general, es necesario completar los siguientes objetivos específicos:

- Realizar la caracterización isotópica del agua de precipitación de las tres estaciones con las que se cuenta. Dos de estas estaciones de muestreo se encuentran dentro de la capa de mezcla marina (la estación de El Rayo y de Taborno) y, gracias a la colaboración con el Centro de Investigación Atmosférica de Izaña (CIAI), disponemos de una tercera estación de muestreo que nos permite caracterizar la troposfera libre (estación de Izaña). Se ha de calcular, para cada estación, la relación que existe entre el oxígeno-18 y el deuterio. Es conocido que ambos isótopos varían, entre otros factores, con la temperatura y la cantidad de precipitación. Por este motivo, se han de estudiar estas variaciones para cada una de las estaciones y también se ha de analizar la relación que existe con otras variables como la cantidad de agua precipitable, el tiempo de residencia y el índice Oscilación del Atlántico Norte (North Atlantic Oscillation) (NAO).

- Realizar la caracterización isotópica del vapor de agua en la troposfera libre. Se ha de calcular, también, la LML además de su relación con la temperatura, la humedad relativa, la razón de mezcla. Gracias al estudio del vapor de agua podemos tener un mayor conocimiento del comportamiento isotópico durante todas las épocas del año.
- Estudiar la historia de las masas de aire que llegan a Tenerife. La composición isotópica depende de la región fuente del vapor de agua, del fraccionamiento que se produce en la nube, así como de los procesos que producen una pérdida de isótopos estables durante su transporte. Se intenta conocer cuál ha sido la historia de la masa de aire que produce la precipitación y cómo influye en la composición isotópica el hecho de que las masas de aire tengan una procedencia u otra.
- Calcular el gradiente altitudinal. La composición isotópica varía con la altitud y la latitud. Por tanto, al contar con estaciones de muestreo a distintas cotas, se calcula la razón de cambio del oxígeno-18 y del deuterio. Conocer el gradiente altitudinal es importante en hidrología, pues permite conocer la cota de recarga de los acuíferos.
- Por último, analizar la evolución de la composición isotópica en cada una de las estaciones durante el estudio realizado.

### **Estructura de la Tesis**

En este apartado de **Presentación y Objetivos** se hace un breve resumen de cómo ha surgido el estudio de los isótopos estables en el campo de la hidrometeorología. Se presentan algunos de los estudios llevados a cabo a nivel mundial y que han servido de base para investigaciones posteriores. Se presentan los antecedentes sobre investigaciones realizadas en Canarias en las que se han estudiado los isótopos estables del agua y que nos sirven como antecedentes con los que comparar los resultados obtenidos en este estudio. Se presentan también los objetivos generales del trabajo de investigación realizado.

---

En el **Capítulo 1** se aborda, de forma introductoria, la atmósfera terrestre: cómo se formó, su composición y estructura. A continuación se explica el ciclo del agua, sus etapas y también las propiedades físicas y químicas del agua que sirven como base para entender cómo se comportan los isótopos. Por último, se presentan las características generales de los isótopos estables. Se explica en qué consiste el efecto isotópico, el fraccionamiento isotópico, el enriquecimiento y el empobrecimiento mediante el proceso Rayleigh y el convenio de medidas en las que están basados los resultados del presente trabajo. Se explica también la línea meteórica global y el exceso de deuterio y, por último, se aborda la distribución espacial y vertical de los isótopos.

En el **Capítulo 2** se describe la localización de las islas Canarias y sus características generales. A continuación, se presentan las zonas de muestreo: La Laguna (El Rayo), Taborno e Izaña. Se describen también los materiales y métodos empleados en la recolección de las muestras, tanto de precipitación como de vapor. Por último, se explican brevemente los métodos utilizados para el análisis de las muestras.

En el **Capítulo 3** se presentan los resultados obtenidos en las tres estaciones de muestreo. Se calcula, para cada estación, su LML. Se busca la relación entre la composición isotópica con la temperatura y la cantidad de precipitación. En la estación de Izaña, se presentan también los resultados obtenidos de las muestras de vapor de agua. También se muestra la historia de las masas de aire que llegan a cada una de las estaciones de muestreo, calculadas a través de retro-trayectorias isentrópicas. Dentro del análisis de las retro-trayectorias, se analiza también la evolución temporal de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para las distintas masas de aire que llegan a cada estación. A continuación, se calcula el gradiente altitudinal, obtenido tras analizar la composición isotópica de la precipitación de las distintas estaciones. Por último, se analizan las tendencias encontradas de las razones isotópicas en el periodo de estudio y su relación con parámetros atmosféricos afectados por el cambio climático.

En el **Capítulo 4** se enumeran las conclusiones obtenidas en el análisis de la

composición isotópica para la isla de Tenerife, tanto para la precipitación como para el vapor de agua. Se presentan, además, futuras líneas de investigación en el análisis de los isótopos estables del agua.

## Introducción

### 1.1. La Atmósfera

#### 1.1.1. Descripción general

La atmósfera no ha sido siempre tal y como la conocemos sino que ha ido variando su composición y propiedades a lo largo de la historia. El clima y los fenómenos meteorológicos se manifiestan en la atmósfera, siendo ésta la responsable de las condiciones ambientales de la Tierra. Aunque los procesos que intervienen en la formación de la atmósfera no se conocen con exactitud, existen algunas teorías que coinciden en cuanto a la formación y evolución de la misma. Estas teorías describen la formación de la atmósfera hace más de 4.5 billones de años a partir de una nube interestelar de gas y polvo. De esta nube, y debido al colapso gravitatorio, los elementos más pesados formaron la parte sólida de la Tierra (silicio, hierro, níquel y algunos compuestos hidrogenados). En esta primera fase quedó un remanente de la nube primordial atrapada gravitatoriamente a la tierra sólida. Esta atmósfera primitiva se eliminó barrida por el intenso viento solar en la fase T-tauri. Paulatinamente, al irse enfriando la parte sólida, parte de los elementos más volátiles como el agua ( $H_2O$ ) en forma de vapor, el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), el cloro ( $Cl$ ), el amoníaco ( $NH_3$ ) o el azufre ( $S$ ), entre otros, se fueron liberando, quedando atrapados alrededor del planeta. Este proceso duró varios millones de años y dio origen a la atmósfera que hoy conocemos. Debido a la presión de los gases y al enfriamiento de la corteza, se

produjo la condensación del vapor de agua que existía y se formaron las cuencas oceánicas que existen hoy en día. La mayor parte del agua se encuentra química y físicamente confinada en rocas y minerales dentro de la corteza y del manto terrestre. Aproximadamente el 17% de la cantidad total de agua presente en la Tierra es agua libre y, de ésta, el 96% se almacena en los océanos, mientras que el 0.1% se encuentra en la atmósfera en forma de vapor. Uno de los principales componentes de la atmósfera primitiva era el dióxido de carbono. A pesar de la gran cantidad de este elemento en los primeros momentos de la formación de la atmósfera, hoy en día solo se tiene una pequeña traza. El motivo de este cambio se debe a que gran parte del carbono de la atmósfera primitiva entró en los océanos formando iones carbónicos al disolverse. Lo mismo ocurrió con otros componentes gaseosos como el ácido clorhídrico ( $HCl$ ), el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), etc. Otros componentes, como el nitrógeno ( $N_2$ ) y el hidrógeno ( $H_2$ ), aparecen como consecuencia de la fotodescomposición del  $NH_3$  por la acción de los rayos solares. El origen del oxígeno ( $O_2$ ) se cree que no surgió hasta la aparición de la fotosíntesis de las plantas del fondo marino. Los gases nobles fueron liberados desde el interior de la Tierra. La cantidad de estos componentes en la atmósfera era pequeña, pero debido a que son pocos reactivos y a su bajo peso atómico, han permanecido en ella. Las desintegraciones radiactivas juegan también un papel importante en la aparición de otros elementos. La aparición del ozono ( $O_3$ ) se debió a reacciones fotoquímicas producidas por la radiación solar sobre las moléculas de  $O_2$ .

### 1.1.2. Composición y estructura de la atmósfera terrestre

La atmósfera terrestre esta formada por un conjunto de gases (ver Tabla 1.1) en diferentes proporciones, que pueden clasificarse en función de su tiempo de residencia. El tiempo de residencia no es más que la relación entre la masa total promedio del componente dividido entre el flujo total promedio, de ese componente en la atmósfera. Por tanto, el tiempo de residencia está relacionado con las



**Tabla 1.1.** Composición actual de la atmósfera seca a nivel de superficie

Componente	Concentración en masa
Nitrógeno ( $N_2$ )	75.51 %
Oxígeno ( $O_2$ )	23.14 %
Argón ( $Ar$ )	1.28 %
Vapor de agua	0-2.5 %
Dióxido de carbono ( $CO_2$ )	553ppm
Neón ( $Ne$ )	13ppm
Criptón ( $Kr$ )	2.9ppm
Helio ( $He$ )	0.7ppm
Hidrógeno ( $H_2$ )	0.03ppm
Ozono ( $O_3$ )	0-20ppm
Aerosoles	-

fuentes y sumideros de los componentes.

$$\tau = \frac{m_x}{F_x} = \frac{m_x}{\frac{dm_x}{dt}} = \frac{[X]}{\frac{d[X]}{dt}} \quad (1.1)$$

Siendo  $m_x$  la masa total promedio del componente en la atmósfera,  $F_x$  el flujo total promedio (entrada y salida) del componente a la atmósfera (fuentes y sumideros) y  $[X]$  la concentración del componente en la atmósfera.

La clasificación en función del tiempo de residencia distingue entre gases permanentes, semipermanentes y variables:

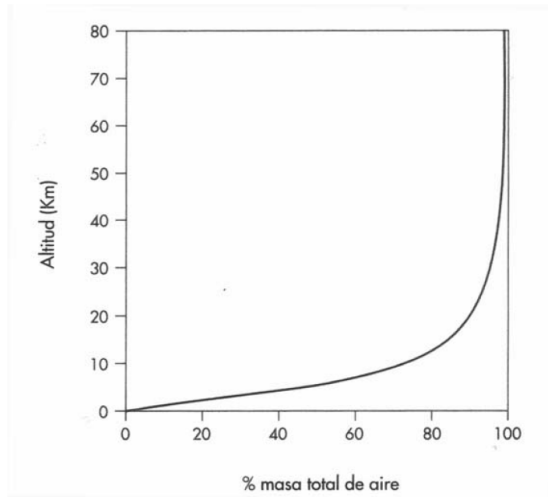
- **Gases permanentes.** Son gases con tiempos de residencia grandes, del orden de muchos años. En este grupo se encuentra el nitrógeno ( $N_2$ ), el oxígeno ( $O_2$ ) y los gases nobles. Como se observa en la Tabla 1.1, la suma de estos componentes representa el 99.96 % de la masa total de la atmósfera.
- **Gases semipermanentes.** En este grupo, los tiempos de residencia son del orden de meses a pocos años. Los gases trazas ( $CO$ ,  $N_2O$ ,  $NO_x$ ,  $CH_4$ , etc.), con bajas concentraciones, son gases semipermanentes. El dióxido de car-

bono ( $\text{CO}_2$ ) está también en este grupo. Aunque en la atmósfera primitiva había grandes concentraciones de este gas, diferentes sumideros (carbonatos, petróleo, carbón, etc.) han reducido su concentración.

- **Gases variables.** Este último grupo de gases se caracterizan por tiempos de residencia del orden de días o de semanas. A pesar de su bajo tiempo de residencia, juegan un papel muy importante pues son muy activos químicamente. Dentro de este grupo están los aerosoles, que son partículas sólidas o líquidas, con origen natural o antropogénico, formadas por polvo, sales marinas, materia orgánica y humo. El tiempo de residencia de los aerosoles varía en función del tamaño de éstos. Son importantes en el funcionamiento de la atmósfera, pues sirven como núcleo de condensación del vapor de agua, favoreciendo la formación de nubes y nieblas. Entre estos gases hay que destacar el vapor de agua, el cual, salvo en zonas desérticas, es el componente mayoritario de la atmósfera. El tiempo de residencia del vapor de agua depende de la mezcla y de la velocidad de transporte, de ahí su gran variación tanto temporal como espacial. El vapor de agua es el único gas que posee una fase de transición en el rango de temperaturas de la baja atmósfera, perdiendo, por tanto, concentración debido a la condensación y posterior precipitación. La fuente que origina vapor de agua en la atmósfera es la evaporación de las aguas superficiales, tanto marinas como continentales y la evapotranspiración de las plantas. Otro gas importante es el ozono ( $\text{O}_3$ ), el cual juega un papel vital, pues es el único gas capaz de absorber la mayoría de la radiación solar, ofreciendo una envoltura protectora sin la cual no sería posible la vida.

El 75 % de la masa de la atmósfera se encuentra concentrada en los primeros 11km. La Figura 1.1 representa la masa total de la atmósfera en los primeros 80km de altitud. La distribución vertical de la masa se debe, principalmente, a la gravedad y viene descrita por la ecuación del equilibrio hidrostático (1.2).

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right) \quad (1.2)$$

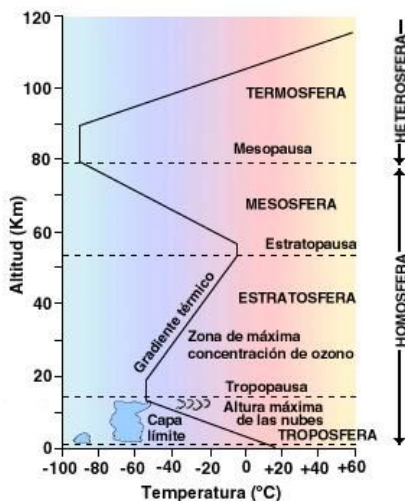


**Figura 1.1.** Distribución de la masa total de la atmósfera por debajo de los 80km de altitud. (Fuente: Cuadrat y Pita (1997)).

Donde  $p(z)$  es la presión a la altitud  $z$ ;  $p_0$  es la presión al nivel del mar y  $H$  es la altura de escala ( $H = R \cdot T / M_{air} \cdot g$ ) con un valor en torno a los 8.4km en la troposfera.

La atmósfera presenta una estructura en capas con composiciones y propiedades físicas distintas. La división de la atmósfera en distintas capas puede hacerse en función de distintos parámetros tales como la presión, la temperatura, la composición química, la densidad, etc. Dentro de las distintas divisiones, la más utilizada clasifica las capas en función de la temperatura y fue propuesta en 1960 por la Unión Internacional de Geodesia y Geofísica.

En función de los cambios de gradiente de altura, se tienen las siguientes capas: troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera. La separación entre unas capas y otras viene dada por la existencia de una discontinuidad entre ellas. En la Figura 1.2 pueden observarse las distintas capas de la atmósfera, su extensión, así como la delimitación entre unas y otras.

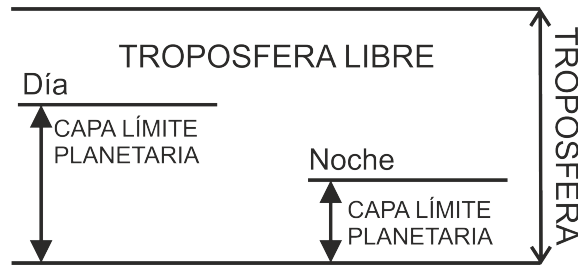


**Figura 1.2.** Estructura térmica vertical de la atmósfera, ascendiendo en la vertical desde el suelo. (Fuente: <http://www.cienciaonline.com>)

## Troposfera

Troposfera proviene del griego tropos (cambio) y sphaera (esfera), es decir, esfera del cambio. Aquí se producen los movimientos convectivos y, por tanto, la mayoría de los fenómenos meteorológicos. La troposfera es la capa en contacto con la superficie de la Tierra, siendo su espesor de 12km en promedio. Se caracteriza porque la temperatura disminuye con la altura, siendo el gradiente térmico de unos  $10^{\circ}\text{C}/\text{km}$ .

Este gradiente favorece los movimientos verticales de las masas de aire, los cuales provocan una distribución prácticamente uniforme de los componentes de la troposfera. La troposfera constituye el 75 % de la masa de la atmósfera y está compuesta, mayoritariamente, por vapor de agua, dióxido de carbono y aerosoles. Aunque esta capa se caracteriza por la disminución de la temperatura con la altura, puede ocurrir que durante unos cientos de metros se produzca el efecto contrario, es decir, un aumento de temperatura con la altura. Este efecto se conoce como inversión térmica. Estas inversiones se deben, o bien al fenómeno



**Figura 1.3.** División de la Troposfera

de subsidencia, o al mayor enfriamiento del aire en contacto con la superficie terrestre.

La troposfera puede ser dividida, a su vez, en la Capa Límite Planetaria (CLP) y la Troposfera Libre (TL) (Figura 1.3). La capa límite planetaria es la parte de la troposfera en contacto directo con la superficie terrestre. Esta capa no tiene un espesor constante, sino que varía a lo largo del día y en función de las condiciones climáticas. Su grosor va desde unos pocos metros, durante la noche, hasta pocos kilómetros, durante el día. Debido a las fuerzas de rozamiento con la superficie, es en esta capa donde se produce la mezcla turbulenta. La mayor parte del vapor de agua de la troposfera se encuentra en esta primera capa. Por encima de la capa límite planetaria encontramos la troposfera libre, donde la influencia superficial es escasa y por tanto el aire es más limpio.

En el límite superior de la troposfera encontramos una discontinuidad llamada la tropopausa. La altura y la temperatura de la tropopausa dependen de la latitud a la que nos encontremos así como de la época del año. Esta variación está relacionada con las variaciones latitudinales tanto del vapor de agua como del ozono atmosférico.

## Estratosfera

Mientras la troposfera se caracteriza por una disminución de la temperatura con la altura, en la estratosfera se produce el fenómeno inverso, es decir un aumento de la temperatura con la altitud. El gradiente térmico de la estratosfera

es positivo, ya que contiene gran cantidad del ozono atmosférico (80%), el cual absorbe un alto porcentaje de la radiación solar ultravioleta.

A una altura de 50km y con una temperatura en torno a los 0°C, se encuentra la estratopausa que separa la estratosfera de la siguiente capa.

### **Mesosfera**

Como ocurre en la troposfera, en esta capa la temperatura disminuye con la altura, alcanzándose los -80°C y -90° C. Esta capa sólo posee el 0.1 % de la masa de la atmósfera. En torno a los 80km encontramos la mesopausa, que es una discontinuidad que separa la mesosfera de la siguiente capa, la termosfera.

### **Termosfera**

De nuevo se tiene un aumento de la temperatura conforme se asciende en altura. El motivo es la absorción, por parte de los elementos presentes a estas alturas, de grandes cantidades de radiación ultravioleta muy energética.

### **Exosfera**

Esta última capa se confunde muchas veces con el espacio interplanetario debido a su baja densidad, en torno a una molécula/cm<sup>3</sup>.

Como se mencionó, esta clasificación es la más utilizada. Sin embargo, es posible hacer otras divisiones de la atmósfera atendiendo a variaciones de otros parámetros.

Según su composición química, se tiene la **homosfera**, capa que llega hasta los 80km de altitud y posee una composición química uniforme, donde se cumplen las leyes de los gases perfectos. Encima de esta capa se encuentra la **heterosfera**, en ella la distribución de los componentes no es uniforme, no se cumplen las leyes de la hidrostática y la división de esta capa en otras subcapas se hace en

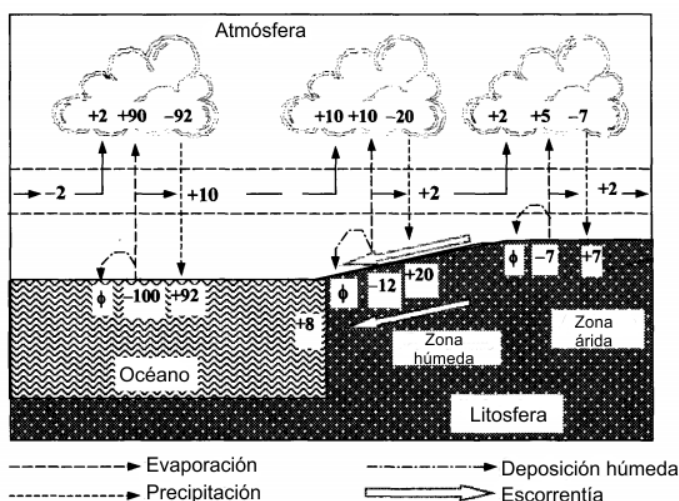
función de su composición y no de las propiedades físicas como en las clasificaciones anteriores. Debido a la ausencia de mezcla turbulenta en la heterosfera, los elementos más pesados están debajo y los más ligeros en alturas superiores, llegando algunos de éstos a escapar del campo gravitatorio terrestre.

Por otro lado, en función de la conductividad del aire, encontramos la **ionosfera**, capa que se encuentra entre la mesosfera y la termosfera. Se producen en ella abundantes procesos de ionización de átomos y moléculas del aire debidos a la penetración de los rayos cósmicos y fotones muy energéticos. Según esta clasificación la atmósfera se divide en tres capas: **atmósfera neutra**, **región dinamo** y **magnetosfera**.

### 1.1.3. Humedad atmosférica

En la dinámica de la atmósfera, uno de los roles más importante lo juega el vapor de agua. El tiempo de residencia del agua en la atmósfera está en torno a días, un valor pequeño en comparación con los tiempos de mezcla en la atmósfera, de ahí la variación, tanto en espacio como en tiempo, de la cantidad de agua. La humedad atmosférica representa sólo el  $10^{-5}$  de la masa de agua del océano (Gat (2000)) pero su papel es decisivo para el mantenimiento del balance térmico y energético de la Tierra. La distribución del agua en la atmósfera viene gobernada por la temperatura. Se sabe que el flujo anual a través de la atmósfera es 40 veces mayor que el flujo atmosférico total. Esto explica el papel predominante de la atmósfera en el ciclo del agua, aunque la cantidad de agua que contenga sea a veces pequeña. A una latitud intermedia, se tiene que la relación entre evaporación y precipitación ( $E/P$ ) puede ser aproximada a 1. En la Figura 1.4 se representa la distribución geográfica del valor de este cociente a lo largo de un año. En las regiones fuentes oceánicas,  $E/P > 1$ , mientras que en los sumideros continentales  $E/P \ll 1$ .

El vapor de agua presenta una distribución vertical con máximos cerca de la superficie como consecuencia de la localización de sus fuentes (procesos de evaporación desde masas de agua líquida y/o sólida y transpiración de la ve-



**Figura 1.4.** Participación de la atmósfera en el ciclo hidrológico. Unidades relativas al flujo con respecto al rango de evaporación del océano. Arbitrariamente se ha tomado el valor 100 unidades de flujo,  $\phi$  representa una pequeña fracción del flujo. (Fuente: Gat (2000)).

getación) y de sus sumideros (procesos de condensación y precipitación). Otra característica importante del vapor de agua atmosférico es su alta variabilidad espacial, oscilando entre valores muy bajos para las zonas desérticas, del 5 % al 15 %, y valores muy elevados en las zonas de nieblas y en las nubes, del 90 % al 100 %.

Debido a la gran variabilidad del contenido del vapor de agua en la atmósfera, es necesario calcular, para cada parcela de estudio, el contenido de vapor de agua. Para su determinación, se hace uso de los índices de humedad. Uno de los parámetros más utilizado es la presión parcial del vapor ( $e$ ). Aplicando las leyes de Dalton, se tiene que la tensión de vapor es proporcional al número de moles del constituyente presente en la mezcla (1.3)

$$e = \frac{n_v}{n_t} \cdot p \quad (1.3)$$

Siendo,  $n_v$  y  $n_t = n_v + n_d$  los números de moles de vapor agua y total, respec-



tivamente, y  $p$  la presión total de la mezcla.

En caso de saturación, la presión parcial del vapor de agua sería la tensión de vapor de saturación ( $e_s$ ), que puede expresarse de forma aproximada mediante la conocida relación de Magnus o Tetens:

$$e_s(T) = e_s(0^\circ\text{C}) \cdot 10^{\frac{a \cdot T}{(b+T)}} \text{ (mb)} \quad (1.4)$$

Siendo  $e_s(0^\circ\text{C}) = 6.10\text{mb}$ ,  $a = 7.4475$ ,  $b = 234.07^\circ\text{C}$  para el agua y  $b = 265.5^\circ\text{C}$  en el caso del hielo.

Otro índice de humedad muy utilizado es la razón de mezcla ( $w$ ), definida como la relación entre la densidad del vapor de agua y la del aire seco (1.5)

$$w = \frac{\rho_v}{\rho_d} = \frac{\frac{m_v}{V}}{\frac{m_d}{V}} = \frac{m_v}{m_d} \quad (1.5)$$

Tanto el vapor de agua como el aire seco obedecen la ley de los gases ideales, por tanto:

$$e = \rho_v \cdot R_a \cdot T \quad (1.6)$$

$$p_d = \rho_d \cdot R_d \cdot T \quad (1.7)$$

Dividiendo (1.6) y (1.7) miembro a miembro, se puede reescribir la razón de mezcla como:

$$w = \frac{\frac{e}{R_a \cdot T}}{\frac{(p-e)}{R_d \cdot T}} = \frac{e \cdot T}{p - e} = 0.622 \frac{e}{p - e} \quad (1.8)$$

En el rango de temperaturas en el que se encuentra la atmósfera, se tiene que  $p \gg e$ , por lo que la ecuación (1.8) se puede aproximar a:

$$w \approx 0.622 \frac{e}{p} \quad (1.9)$$

En condiciones de saturación se tendría la razón de mezcla de saturación  $w_s$ ,

que es la relación entre la cantidad máxima de vapor de agua que admite un volumen  $V$  de aire saturado y la masa de aire seco:

$$w_s \approx 0.622 \frac{e_s(T)}{p} \quad (1.10)$$

La razón de mezcla de saturación depende de la temperatura, como la tensión de vapor de saturación, y es inversamente proporcional a la presión.

Otro índice de humedad muy utilizado, para conocer la cantidad de vapor de agua de la parcela de aire, es la Humedad Relativa (HR), definida como la relación entre la actual mezcla de saturación y la relación de mezcla de saturación en esas condiciones de temperatura y presión.

$$HR = \frac{w}{w_s} \cdot 100 \quad (1.11)$$

La ecuación (1.11) puede expresarse en función de la tensión de vapor y de la tensión de vapor de saturación utilizando las ecuaciones (1.9) y (1.10):

$$HR = \frac{e}{e_s(T)} \cdot 100 \quad (1.12)$$

En parcelas de aire secas se tienen valores de  $HR=0\%$  siendo  $HR=100\%$  cuando la masa de aire está saturada. Como se observa en la ecuación (1.12), la humedad relativa depende de la cantidad de vapor de agua y de la temperatura de la masa de aire. La variación diaria de la humedad relativa se debe a la variación diaria de la temperatura pues, en la mayoría de los casos, la tensión de vapor de saturación en el transcurso de un día permanece aproximadamente constante.

Otra variable que debe tenerse en cuenta, cuando se estudia el vapor de agua en una parcela de aire, es el vapor de agua precipitable ( $v_p$ ). El agua precipitable es la cantidad de agua que se obtendría si todo el vapor de agua de una columna vertical de aire seco con base o sección transversal horizontal unitaria, y extendida desde la altura  $z$  hasta una altura dada  $h$  condensase y precipitase (Campos

*et al.* (2011)). La cantidad de agua precipitable se calcula como:

$$AP = \int_h^z \rho(z') \cdot dz' \quad (1.13)$$

Donde  $\rho(z')$  es la densidad del vapor de agua a la altura  $z'$  (Campos *et al.* (2009))

La ecuación (1.13) puede aproximarse a la ecuación (1.14) si la atmósfera se encuentra en equilibrio hidrostático y no existen mecanismos que aporten humedad desde las capas inferiores y desde el exterior a la columna considerada.

$$AP = \frac{w(p_1 - p_2)}{9.8} \quad (1.14)$$

Donde el Agua Precipitable (AP) viene expresada en mm,  $p_1$  y  $p_2$  son los límites del estrato que se esté considerando en mb(HPa) y  $w$  es la razón de mezcla media expresada en g/kg.

#### 1.1.4. Cambio climático y agua atmosférica

La Tierra es un sistema dinámico con procesos internos, debidos a la producción de calor interno, y con procesos externos, inducidos por la energía solar. La interacción de ambos procesos origina flujos de materia y energía, los cuales poseen distintas escalas espacio-temporales. Por tanto, un cambio en uno de sus componentes conduce a reajustes en algún lugar del sistema, pudiendo provocar cambios en sistemas asociados. El agua juega un papel importante en el clima. Cualquier modificación tanto espacial como temporal de su contenido en la atmósfera provoca un cambio en las condiciones de la superficie terrestre. Fenómenos como los huracanes, los tornados, las sequías y las inundaciones están relacionados con la cantidad de agua en la atmósfera y su comportamiento. A través del análisis global de datos de los últimos 30 años se ha observado que, a nivel global, se está produciendo un aumento de la cantidad de agua precipitable. Este aumento está relacionado con aumentos de la temperatura. Que exista más evaporación y, por tanto, mayor cantidad de agua en la atmósfera, provoca

que aumente la formación de nubes constituidas por tamaños de gotas más pequeñas que no precipitan. La consecuencia de este cambio es una variación en el patrón de precipitaciones en diferentes regiones que, evidentemente, influirá en la economía y en la vida de muchas personas. Por tanto, es de vital importancia el conocimiento de todos los procesos del agua en la atmósfera para poder influir en ellos.

## 1.2. El ciclo del agua

El 75 % de la superficie terrestre está cubierta por agua. La hidrosfera es el nombre de la capa de la Tierra donde se encuentra el agua. Muchas teorías coinciden en que la existencia de agua en la hidrosfera es debida a desgasificaciones producidas por erupciones volcánicas en el manto. El agua está en continuo movimiento desde la fuente principal, los océanos, hasta la tierra. Se denomina ciclo hidrológico a la secuencia de fenómenos que permiten la circulación del agua dentro del sistema tierra-atmósfera.

Aunque la cantidad de agua contenida en la atmósfera, en forma de vapor, nubes y pequeños cristales de hielo, representa sólo alrededor de 0.0009 % de toda el agua del planeta (Tabla 1.2), su importancia es vital pues participa en procesos de regulación de temperatura, en el ciclo del agua, en fenómenos climáticos e, incluso, en desastres naturales.

### 1.2.1. Propiedades físicas y químicas del agua

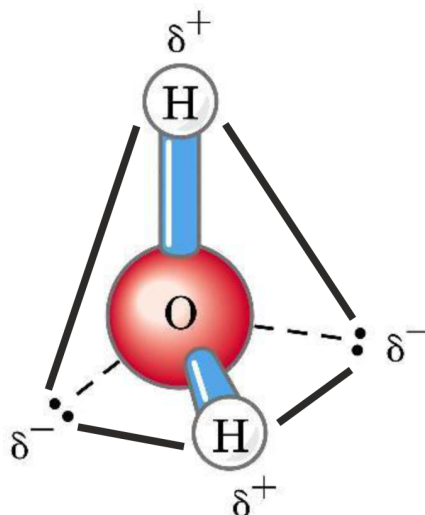
Las moléculas de agua tienen una estructura simple: dos átomos de hidrógeno enlazados a un átomo de oxígeno:  $H_2O$ . Las propiedades únicas que posee el agua se deben a esta estructura. El resultado del enlace entre cada átomo de hidrógeno y el átomo de oxígeno es un par de electrones compartidos entre los dos átomos. Ese par de electrones no se comparten de forma equitativa, de ahí que los electrones del oxígeno tengan una afinidad mayor que los del hidrógeno y que los electrones en el enlace O-H atraigan más a un átomo de oxígeno. La

**Tabla 1.2.** Distribución de agua en la hidrosfera, (datos estimativos publicados por la UNESCO, 1978).

Origen del agua	Volumen del agua (km <sup>3</sup> )	Agua total (%)	Agua dulce (%)
Océanos	1.338.000.000	96.54	-
Capas de hielo polar	24.023.500	1.73	68.58
Agua subterránea salada	12.870.000	0.93	-
Agua subterránea dulce	10.530.00	0.76	30.06
Hielo no polar y nieve	340.600	0.025	0.97
Lagos de agua dulce	91.000	0.007	0.26
Lagos salinos	85.400	0.006	-
Humedad del suelo	16.500	0.0012	0.05
Agua atmosférica	12.900	0.0009	0.037
Pantanos	11.470	0.0008	0.033
Ríos	2.120	0.0002	0.006
Agua biológica	1.120	0.0001	0.003
Volumen total de agua	1.385.984.610	100	100
Volumen de agua dulce	35.029.210	2.527	100

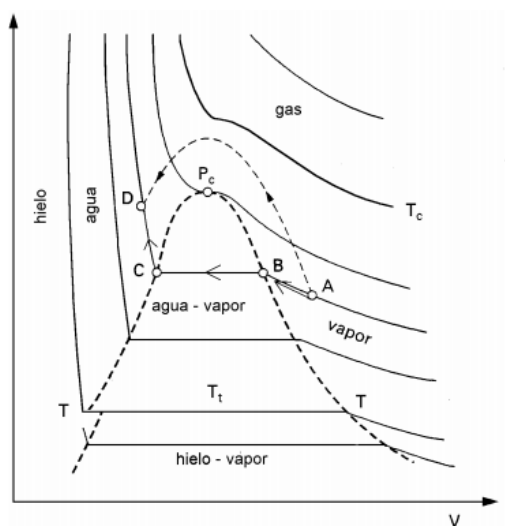
carga negativa de los electrones y el desigual reparto en el enlace O-H da como resultado que el oxígeno adquiera una cierta carga negativa ( $\delta^-$ ) mientras el hidrógeno queda con carga positiva ( $\delta^+$ ). El enlace H-O-H forma un ángulo de  $104.5^\circ$ , forma tetraédrica (Figura 1.5). Su particular forma en ángulo, produce una acumulación de electrones en la parte del oxígeno, dejando con carga positiva la parte del hidrógeno y formando un dipolo eléctrico.

Los dipolos eléctricos se atraen unos a otros. La parte negativa del dipolo, átomo de hidrógeno, es atraído por la parte positiva, átomo de oxígeno, de otro dipolo. Esta atracción entre dipolos es muy fuerte. Los átomos de oxígeno tienen una gran afinidad con los electrones, así el enlace de un átomo de hidrógeno con un átomo de oxígeno adquiere una carga positiva. Debido a la delgadez de los átomos de oxígeno, toda la carga positiva está muy concentrada. Gracias a



**Figura 1.5.** Enlace de molécula de agua con estructura tetraédrica

esta concentración de la carga positiva, se mejora la atracción de los átomos de hidrógeno de un dipolo con el átomo de oxígeno de otro dipolo. Esta unión es muy fuerte y recibe el nombre de puente de hidrógeno. La energía asociada al puente de hidrógeno tiene un valor en torno a  $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que corresponde a una décima parte de la fuerza compartida entre el enlace de un electrón con una molécula. Es por este motivo que la fuerza necesaria para romper el enlace es mayor que la que se aplicaría a un compuesto similar. Esta característica es la que confiere la gran estabilidad de las moléculas de agua. El puente de hidrógeno es el responsable de que la densidad del agua sea mayor en estado líquido que en estado sólido. La explicación radica en que cada molécula de agua puede formar cuatro puentes de hidrógeno con cuatro moléculas vecinas. Estos puentes de hidrógeno en las tres dimensiones producen interconexiones en forma de jaula, quedando espacios vacíos en el interior de las moléculas de hielo. Cuando el hielo se derrite, muchos de estos puentes de hidrógeno se rompen, produciéndose el colapso de la estructura, de ahí la mayor densidad del agua líquida. También son los puentes de hidrógeno los responsables del alto punto de ebullición



**Figura 1.6.** Diagrama de Amagat-Andrews o diagrama de fases presión volumen de agua. (Fuente: I. Sendiña).

y fusión que tiene el agua, de su tensión superficial y su elevada capacidad calorífica, importante en la regulación del clima. El alto poder disolvente del agua en otros compuestos polares es debido tanto a los puentes de hidrógeno, como a la polaridad. El agua puede manifestarse en la atmósfera de manera natural en los tres estados posibles (sólido, líquido o gaseoso) pudiendo pasar de un estado a otro bajo ciertas condiciones de presión y temperatura por la absorción o liberación de calor. El diagrama de Amagat-Andrews es una representación en el plano presión-volumen de la superficie termodinámica del agua (Figura 1.6).

El diagrama de Amagat-Andrews representa, a lo largo de transformaciones isotérmicas, los cambios de presión y volumen. Analizando el diagrama se pueden sacar distintas conclusiones. Por ejemplo, a temperaturas altas, el vapor de agua se comporta como un gas ideal. En este lugar, las isothermas (curvas de trazado continuo) se convierten en hipérbolas equiláteras. A una temperatura dada, la pendiente de la isoterma es nula, alcanzándose el punto crítico ( $P_c$ ), punto donde coexisten en equilibrio las tres fases. Por encima de este punto no hay discon-

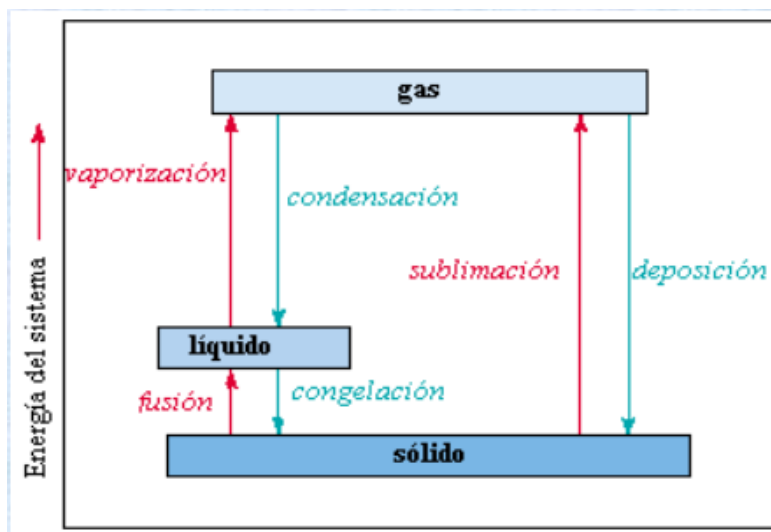


Figura 1.7. Cambios de fase del agua.

tinuidad entre la fase líquida y la fase de vapor. A temperaturas inferiores a este punto crítico, las regiones de vapor y de líquido están separadas por una zona donde coexisten vapor y líquido. La coexistencia del estado vapor-líquido está delimitada por la curva de saturación, línea discontinua que pasa por los puntos C,  $P_c$ , B. Si partimos de un gas en el punto A y lo comprimimos a temperatura constante, este gas pasará del estado A al B, donde comenzará a condensar, produciéndose la coexistencia vapor-agua. Es en este punto B donde se dice que el vapor ha alcanzado su presión o tensión máxima ( $e_s$ ). Cuando la tensión de vapor es igual a la tensión de saturación, el recinto no es capaz de seguir añadiendo más cantidad de vapor y se produce la condensación. Del estado B al estado C se da la coexistencia vapor-agua. En el estado C el volumen ha disminuido, siendo la presión y la temperatura constante. En este punto, todo el vapor se ha convertido en líquido. A partir de aquí comienza la curva de compresión del líquido, esto es, cada vez es más difícil la compresión debido a la menor compresibilidad del líquido. La Figura 1.7 muestra los cambios de fase del agua.



### 1.2.2. El ciclo del agua

El ciclo del agua o ciclo hidrológico (Figura 1.8) trata de explicar el continuo movimiento del agua sobre todo el planeta. Los motores de este movimiento a gran escala son: la radiación solar, responsable de la evaporación del agua de los océanos, mares, ríos; la energía potencial y la presión causada por la gravedad. El ciclo hidrológico es un sistema abierto, con distintas entradas y salidas, siendo imposible definir un comienzo y un final del ciclo. Para explicar el ciclo hidrológico se toma como punto de partida la evaporación producida sobre los océanos. Ya se ha mencionado que uno de los motores del ciclo es la radiación solar, fuente de la energía térmica necesaria para el paso del agua del estado líquido o sólido al estado de vapor. La energía solar es también el motor de la circulación atmosférica, advección, responsable del transporte del vapor de agua y las nubes. Hemos visto que la distribución del vapor de agua en la superficie terrestre es desigual. Hay que reseñar que el flujo de vapor de agua va desde la zona ecuatorial, con gran cantidad de vapor de agua, hacia los polos, zonas con menor proporción de vapor. Durante este transporte, el vapor de agua se va enfriando y parte de él condensa formando pequeñas gotas de agua. Estas gotas de agua pueden formar nieblas o nubes. En el interior de las nubes, las gotas de agua chocan unas con otras hasta que adquieren el tamaño y el peso suficiente y se produce la precipitación debido a la fuerza de la gravedad. Puede darse una nueva evaporación durante la precipitación dependiendo de la temperatura y la saturación del aire circundante. Esta precipitación puede ser en forma de agua, nieve o granizo. No hay que olvidarse del aporte de vapor de agua a la atmósfera que procede de la evapotranspiración de las plantas. A pequeña escala, las fuerzas capilares y de ósmosis juegan un papel en el transporte de agua en el suelo y en las plantas, mientras que la energía geotérmica produce corrientes de convección termo-minerales en los acuíferos profundos. El final del ciclo queda determinado por el regreso del agua precipitada a los océanos, ríos, agua subterránea, etc.

La transferencia de agua desde la superficie hacia la atmósfera se debe a dis-



Figura 1.8. El ciclo del agua. (Fuente: USGS <http://water.usgs.gov/edu/watercyclespanish.html>).

tintos procesos físicos como la evaporación directa, la transpiración por parte de las plantas y los animales, la evapotranspiración y la sublimación, aunque la cantidad de vapor de agua aportado por esta última es despreciable frente al agua desplazada por los procesos citados anteriormente. El ciclo del agua, por tanto, se divide en estos procesos físicos, donde el agua se mueve de la superficie a la atmósfera (evaporación, transpiración y evapotranspiración), y de la atmósfera a la superficie terrestre (condensación).

## Evaporación

Se define como el proceso a través del cual se produce el cambio de fase de líquido a vapor. Para que se produzca ese cambio de estado es necesario que haya absorción de calor. Este calor absorbido provoca la agitación de las moléculas de agua produciéndose el choque de unas con otras. En este momento, el agua se encuentra aún en estado líquido. A medida que el calor absorbido aumenta, también lo hace la agitación, llegando algunas moléculas a alcanzar

velocidades suficientes para romper la barrera que supone la tensión superficial, convirtiéndose en vapor. La tensión de vapor de agua líquida es función de la temperatura del agua líquida. Se produce, por tanto, mayor evaporación en aquellos lugares donde la temperatura es alta, ya que la agitación de las moléculas es mayor. A medida que se va evaporando el agua de la superficie líquida, esta última comienza a enfriarse en una cantidad proporcional al calor perdido durante la evaporación, que ha pasado a la atmósfera en forma de calor latente de vaporización. Mientras que en la evaporación el calor absorbido se pierde, en la condensación ocurre lo contrario, el calor absorbido pasa a la atmósfera como calor latente de condensación y de ahí el aumento de temperatura que se produce en el aire circundante. La graduación de temperatura diaria se debe a estos mecanismos de condensación- evaporación. De ahí el papel importante del calor latente en el calentamiento de la atmósfera. Como se ha visto, la evaporación depende de la temperatura. A mayor temperatura, más evaporación. También depende del grado de saturación, que es la capacidad del aire de almacenar vapor. Mientras la tensión de vapor no sea igual a la tensión de saturación, se seguirá almacenando vapor. La evaporación es mayor en lugares secos. A medida que el aire seco se va cargando de humedad, la tensión de vapor aumenta. En este proceso de evaporación hay parte de las moléculas de agua evaporadas que condensan, es decir existe evaporación hasta que el número de moléculas de agua que se evaporan es igual al número que regresa al estado líquido. Habrá mayor evaporación mientras mayor sea la diferencia entre la tensión de vapor de la superficie evaporante y la tensión parcial del vapor de agua del aire. La circulación atmosférica juega un papel importante en la evaporación, pues arrastra agua evaporada manteniendo el grado de saturación bajo. El grado de evaporación se ve limitado por el número de sales disueltas que tenga el agua, pues disminuye la tensión superficial. Depende también de la composición isotópica del agua, los isótopos más ligeros ( $^{16}\text{O}$ ) evaporan antes que los pesados (D,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ).

## **Transpiración**

Es el proceso a través del cual el agua pasa a la atmósfera en forma de vapor a través de las plantas. Las plantas absorben el agua por medio de las raíces. Esta agua asciende, pasando a la atmósfera, mayoritariamente, por medio de las estomas de las hojas. Se estima que el 10% del agua de la atmósfera es debida a este proceso. En lugares boscosos la transpiración provoca que haya un aumento de la humedad del aire, produciéndose más precipitación en estos lugares que en aquellos con escasa vegetación. La transpiración va a depender de la especie y de la forma en la que están colocadas las hojas de la planta. Otras variables de las que depende la transpiración son: la temperatura, cuanto mayor es la temperatura, más transpiración; y la radiación solar, debida a que la transpiración se produce durante la fotosíntesis, a mayor radiación solar más esporas abiertas, lo que produce el aumento de agua evaporada. La transpiración se ve favorecida por el bajo contenido en humedad de la atmósfera respecto a la cantidad de agua de las plantas. Por último, hay que destacar también el papel que juega la circulación atmosférica a través de la cual el agua evaporada es transportada de unos lugares a otros, aumentando la transpiración.

## **Evapotranspiración**

Proceso por el cual la atmósfera aumenta su contenido en vapor de agua debido a los procesos de evaporación del agua del suelo combinado con la transpiración de las plantas. El suelo pierde parte de su contenido en agua, ya que parte del agua filtrada no pasa a la zona saturada, sino que permanece en la zona no saturada, en la cual la mayor parte de los poros están llenos de aire. Es esta zona no saturada la que pierde parte de su humedad, pasando ésta a la atmósfera.

## **Condensación**

Proceso por el cual se produce el cambio del estado de vapor a líquido. El vapor de agua es transportado por la circulación atmosférica y se condensa des-

pués de haber recorrido distancias que pueden sobrepasar los 1000km.

Para que se produzca condensación, es necesario que la tensión de vapor de agua sea igual a la tensión de vapor de saturación. Esta condición puede alcanzarse de distintas maneras. Una de ellas es debida a la condensación por enfriamiento, debida al descenso de temperaturas. Cuando una masa de aire que se mueve verticalmente asciende en altura, se expande, produciéndose una disminución de la temperatura. En cambio, cuando la masa de aire desciende, el aire se comprime y la temperatura aumenta. Este cambio viene gobernado por la combinación de las ecuaciones dadas por la Ley de Boyle y la Ley de Charles.

La variación de la temperatura del medio respecto a la altura viene dada por el gradiente térmico vertical. Si consideramos un proceso adiabático, el aire seco no saturado, tiene una razón de cambio de aproximadamente  $10^{\circ}\text{C}/\text{km}$ . Mientras que en el mismo proceso adiabático pero con aire saturado, los cambios de temperatura son más lentos, siendo, cerca del suelo la razón de  $4^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , aunque este valor depende de la temperatura, la presión y la humedad.

Otra forma de que se produzca condensación se debe a la condensación por evaporación: el aumento de la tensión de vapor de agua continua hasta que se alcanza el valor de la tensión de vapor de saturación, para lo cual se hace necesario un aporte de vapor de agua. Este mecanismo de condensación es el responsable de la formación de algunos tipos de niebla. Resumiendo, la mayor parte de la condensación en la atmósfera es debida a la condensación por enfriamiento. El descenso de temperaturas producido en esta condensación puede deberse a distintos mecanismos:

- **Enfriamiento directo.** El descenso se debe a la pérdida de calor por irradiación o por conducción en contacto con cuerpos fríos. Este mecanismo es el responsable de la formación de rocío, escarcha o niebla.
- **Enfriamiento por mezcla.** Mezcla de dos masas de aire, ambas con gran contenido en vapor de agua pero con una diferencia de temperatura grande. Se producen, con este descenso, algunos tipos de brumas, nubes y nieblas de mezcla.

- **Enfriamiento por elevación adiabática.** El descenso de temperaturas se produce debido al trabajo de expansión del aire cuando asciende hacia capas de menor presión. En procesos adiabáticos, los cambios en la temperatura se deben a la variación en presión que actúa sobre el gas, sin producirse intercambio de calor con el aire circundante. Este mecanismo es el responsable de la mayoría de las condensaciones que se producen en la atmósfera.

Cuando una masa de aire húmedo se eleva adiabáticamente, su humedad relativa crece, pudiendo alcanzar el valor del 100 %, punto en el que las presiones de saturación y del vapor de agua se igualan. Este nivel se conoce como Nivel de Condensación por Ascenso (NCA). A partir de este nivel, un ascenso de la masa de aire implica que parte del vapor de agua condense. Cuando se produce un cambio de fase, se desprende un calor latente. Por este motivo, el descenso de temperaturas en este caso es menor que cuando no se produce cambio de estado. Se pueden diferenciar dos tipos de procesos adiabáticos, uno llamado adiabático saturado, en el que no se produce pérdida de agua condensada, no existe intercambio de energía con el medio y el proceso es reversible, es decir, si se hace descender esa masa de aire, los productos de la condensación volverán al estado de vapor con las mismas condiciones de partida. El segundo proceso es el llamado seudoadiabático, proceso no reversible en el que se produce la pérdida del agua condensada tras su formación. Al descender en altura, la cantidad de agua evaporada no es igual que en el tramo ascendente. No se recuperan, por tanto, las condiciones iniciales.

Normalmente, en la naturaleza, nos encontramos con niveles intermedios donde una parte del agua condensada precipita. Dependiendo de la temperatura se pueden definir, por encima del nivel de condensación por ascenso, tres zonas diferenciadas:

- **Zona de lluvia.** Zona comprendida entre el nivel de condensación por ascenso y la isoterma de 0°C, donde el vapor condensa a estado líquido.

- **Zona de granizo.** A una temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$ , las gotas líquidas comienzan a congelarse por lo que, al seguir el ascenso adiabático, la temperatura no disminuye de  $0^{\circ}\text{C}$  hasta que se produce la congelación de todo el agua.
- **Zona de nieve.** Cuando se congela toda el agua a través del ascenso adiabático, la temperatura disminuye y se pasa directamente del estado de vapor al sólido, proceso conocido por el nombre de sublimación.

Estas distintas zonas teóricas no se cumplen estrictamente en la atmósfera. Por ejemplo, la zona de lluvia se extiende más de los  $0^{\circ}\text{C}$ , pues continúa condensando agua líquida sobreenfriada en vez de hielo. A temperaturas bajas, debido a la escasez de humedad, la condensación es baja y, por tanto, no existe diferencia entre los distintos tipos de condensación. Una vez que se produce la precipitación, parte de esa agua puede pasar directamente a la atmósfera a través de la evaporación o puede producirse escorrentía superficial, en donde el agua escurre por la superficie del terreno. El resto del agua se infiltra. Esta agua infiltrada, a su vez, puede volver a la atmósfera por evapotranspiración o profundizar hasta alcanzar las capas freáticas. Tanto el escurrimiento superficial como el subterráneo van a alimentar los cursos de agua que desaguan en lagos y en océanos. La escorrentía superficial se presenta siempre que hay precipitación y termina poco después de haber terminado la precipitación. Por otro lado, el escurrimiento subterráneo, especialmente cuando se da a través de medios porosos, ocurre con gran lentitud y sigue alimentando los cursos de agua mucho después de haber terminado la precipitación que le dio origen. Así, los cursos de agua alimentados por capas freáticas presentan unos caudales más regulares. Es posible hacer una nueva división del ciclo hidrológico en dos partes: una parte terrestre, relacionada con el transporte y el almacenamiento de las aguas, tanto en la tierra como en el mar, y una parte atmosférica, en la que intervienen los procesos de condensación y transporte, principalmente de vapor de agua en la atmósfera. El ciclo hidrológico no puede considerarse sin estas dos partes antes mencionadas, pues una pérdida de agua por parte de la componente terrestre del ciclo implica una ganancia en la parte atmosférica. La evaporación y la condensación son el

punto de unión entre la parte del ciclo hidrológico de la atmósfera y de la parte terrestre y, a su vez, de las distintas ciencias que lo estudian, como la hidrología, la meteorología, la climatología, la hidráulica, la química, la geología, la edafología, etc. Durante mucho tiempo se creyó que sólo era importante el estudio de la parte terrestre del ciclo hidrológico, pero hoy en día no cabe duda de que la circulación atmosférica general y la atmósfera juegan un papel fundamental y determinante del ciclo hidrológico. Conocer como son los procesos de evaporación y de precipitación es necesario para establecer planes de irrigación y de explotación de las aguas más eficaces.

### **1.3. Los isótopos estables**

Las especies atómicas vienen definidas por el número de protones que hay en el núcleo ( $Z$ , número atómico) y por el resultado de sumar la cantidad de neutrones y protones ( $A$ , número másico). Los isótopos son átomos de un mismo elemento que poseen el mismo número atómico pero distinto número másico, es decir, el mismo número de protones pero distinto número de neutrones. La diferencia de masa de los isótopos les confiere distintas propiedades físico-químicas. El término isótopo procede del griego y significa mismo lugar, pues ocupan el mismo lugar en la tabla periódica. En la Figura 1.9 se muestra la tabla periódica con todos los isótopos.

#### **1.3.1. Características generales de los isótopos estables**

Se pueden distinguir dos tipos de isótopos: los estables y los inestables. La diferencia entre ambos radica en que mientras que los isótopos estables poseen un núcleo estable, los inestables decaen de forma espontánea para formar nuevos nucleídos. En el decaimiento, el núcleo emite energía en forma de radiación. No se puede decir que los isótopos sean totalmente estables o inestables pues estos últimos se transforman o decaen en isótopos más estables. Existen distintas teorías para explicar la estabilidad de los isótopos. Se sabe que esta característica



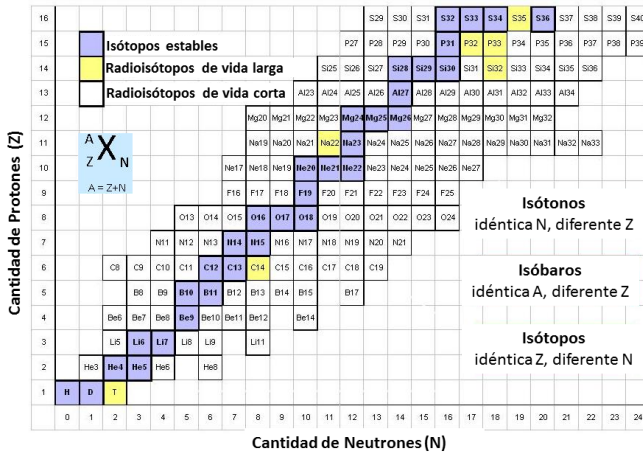


Figura 1.9. Tabla periódica con todos los isótopos.

no depende del número de neutrones presente en el núcleo. Según la Regla de la Simetría, aquellos elementos que poseen un valor de número atómico bajo, donde el número de neutrones es muy similar al número de protones, son nucleídos estables. En este caso, la razón neutrones protones es igual a 1 (Hoefs (2013); Oxtoby *et al.* (1998)). Los isótopos siguen siendo estables para relaciones neutrones protones igual a 1.5. Esta relación se da en elementos más pesados donde la masa atómica es mayor (Hoefs (2013)). Otra teoría es la de Oddo-Harkins. La estabilidad de los elementos en esta regla se basa en que aquellos con número atómico par son más estables que los que poseen un número impar, es decir, aquellos que pertenecen a la serie de números mágicos 2, 8, 20, 28, 50, 80, 126. Debido a la estabilidad de los elementos de esta serie, se forman más concentraciones de forma natural.

### Convenio de medidas: concepto de $\delta$ y patrones isotópicos

Los valores de la composición isotópica se suelen expresar en notación  $\delta$ . Si bien es cierto que esta variable  $\delta$  no puede ser medida directamente, ésta relaciona la composición isotópica de una muestra respecto a un valor estándar, lo que permite que podamos comparar distintos estudios realizados en las diferentes partes del ciclo hidrológico.

Consideramos la razón isotópica del oxígeno-18, isótopo pesado, respecto al oxígeno-16, isótopo ligero, definida como:

$$R = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad (1.15)$$

Ocurre que la relación entre las abundancias del  ${}^{18}\text{O}$  y del  ${}^{16}\text{O}$  es muy pequeña, siendo una cantidad no muy práctica para la caracterización isotópica. Por este motivo se usa la notación  $\delta$  que viene expresada como:

$$\delta = \left[ \frac{R_m - R_{est}}{R_{est}} \right] \cdot 1000 = \left[ \frac{R_m}{R_{est}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (1.16)$$

Donde  $R_m$  es la razón isotópica de la muestra y  $R_{est}$  es la razón isotópica estándar.

Debido al bajo valor de  $\delta$ , éste viene expresado en tanto por mil (‰) y representa la desviación tanto positiva como negativa respecto a un valor estándar patrón (Clark y Fritz (1997)).

A lo largo del tiempo, se han usado distintos patrones. Unos de los primeros que se utilizó fue el que dio Craig (1961), Standard Mean Ocean Water (SMOW), debido a que los océanos son la fuente principal del agua que se mueve en el ciclo hidrológico. Hace más de treinta años la IAEA dio otro patrón como referencia denominado Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) (Gonfiantini (1978)). Este estándar fue obtenido a partir de agua destilada del mar modificado para dar un valor cercano al obtenido por Craig (SMOW). La proporción entre

**Tabla 1.3.** Representación de los isótopos estables del hidrógeno y del oxígeno y sus principales características. Z: número atómico, N: número de neutrones, A: masa atómica. (Modificada Gal et al., 2001).

Elemento	Z	N	A	Abundancia (%)	Notación
Hidrógeno	1	0	1	99.985	H
	1	1	2	0.0155	D, <sup>2</sup> H
Oxígeno	8	8	16	99.759	<sup>16</sup> O
	8	9	17	0.037	<sup>17</sup> O
	8	10	18	0.204	<sup>18</sup> O

las dos especies isotópicas expresadas en partes por millón (ppm) son:

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})\text{VSMOW} = (2005.2 \pm 0.45) \cdot 10^{-6} \quad (1.17)$$

$$(\text{D}/^1\text{H})\text{VSMOW} = (155.76 \pm 0.05) \cdot 10^{-6} \quad (1.18)$$

La expresión isotópicamente pesado o ligero hace referencia al enriquecimiento o disminución de isótopos pesados (<sup>18</sup>O, D) respecto al estándar VSMOW.

A lo largo de toda la tesis, los valores de oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio están referenciados respecto al VSMOW.

### Isótopos de la molécula de agua

La molécula de agua está formada por hidrógeno y oxígeno. Ambos elementos tienen isótopos pesados. En el caso del hidrógeno, éste tiene tres isótopos, siendo sólo dos de ellos estables: el protio <sup>1</sup>H y el deuterio <sup>2</sup>H. En el caso del oxígeno, todos sus isótopos (tres) son estables, oxígeno-16 (<sup>16</sup>O), oxígeno-17 (<sup>17</sup>O) y oxígeno-18 (<sup>18</sup>O). En estudios de la composición isotópica del agua la relación más estudiada es <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O debido a la gran diferencia de masa que existe entre estos isótopos. En la Tabla 1.3 se muestran las características de los isótopos estables del hidrógeno y el oxígeno.

El deuterio es el isótopo más pesado del hidrógeno, siendo éste un 100 %

**Tabla 1.4.** Especies isotópicas del agua y sus abundancias relativas (Gat (2010)).

Masa	Molécula	Abundancia relativa
18	$^1\text{H}_2^16\text{O}$	0.99731
19	$^1\text{H}^2\text{H}^16\text{O}$	$3.146 \cdot 10^{-4}$
19	$^1\text{H}_2^17\text{O}$	$3.789 \cdot 10^{-4}$
20	$^1\text{H}^2\text{H}^17\text{O}$	$1.122 \cdot 10^{-7}$
20	$^2\text{H}_2^16\text{O}$	$2.245 \cdot 10^{-8}$
20	$^1\text{H}_2^18\text{O}$	$2.000 \cdot 10^{-3}$
21	$^2\text{H}_2^17\text{O}$	despreciable
21	$^1\text{H}^2\text{H}^18\text{O}$	$6.116 \cdot 10^{-7}$
22	$^2\text{H}_2^18\text{O}$	despreciable

más pesado que el protio, isótopo ligero. En el caso del oxígeno, ocurre que el oxígeno-18 es 12.5 % más pesado que el oxígeno-16. Las moléculas de agua pueden incorporar distintos isótopos tanto del hidrógeno como del oxígeno para formar distintas moléculas:  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{HD}^{18}\text{O}$ ,  $\text{DHO}$  y  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . De entre todas estas moléculas, las que tienen relevancia en los estudios isotópicos son  $\text{DHO}$  y  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  debido a su mayor abundancia, como puede observarse en la Tabla 1.4.

### 1.3.2. Efecto isotópico

Como se mencionó en el apartado anterior, los isótopos poseen distintas propiedades tanto físicas como químicas debido a que sus masas son distintas. Esta diferencia es lo que se denomina efecto isotópico. En los isótopos ligeros, como los del oxígeno e hidrógeno, los efectos isotópicos son más pronunciados debido a la gran diferencia de masas. Las consecuencias de estas diferencias en la masa son de dos tipos:

1. **Movilidad menor de los isótopos pesados.** La energía cinética de una molécula se relaciona con su temperatura según:

$$K \cdot T = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (1.19)$$

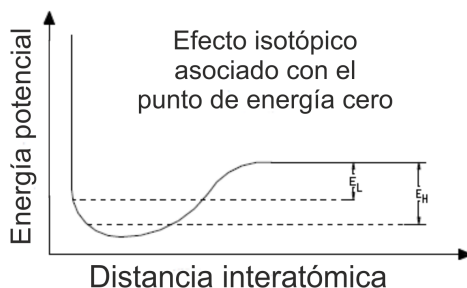
Donde  $K$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta,  $m$  es la masa molecular y  $v$  es la velocidad media molecular.

La relación  $1/2 \cdot m \cdot v^2$  es constante, de lo que se deduce que los isótopos pesados que poseen mayor masa, se deben mover a menor velocidad. Al ser menor la movilidad, lo es también la frecuencia de colisión entre moléculas. Por esta razón los isótopos ligeros reaccionan más rápidamente que los pesados.

- 2. La energía de enlace de las moléculas más pesadas es mayor.** La energía de una molécula varía con la distancia interatómica y está confinada en un cierto nivel. El valor más bajo de energía no coincide con un mínimo en la curva de energía, sino que está por encima de este mínimo de energía, concretamente a  $1/2 \cdot h \cdot v$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $v$  la frecuencia de vibración de los átomos de una molécula respecto a la otra (Hoefs (2013)). Aun cuando se está en el cero absoluto ( $-273.15^\circ\text{C}$ ), la molécula posee una energía por encima del mínimo en la curva. Debido a que este cero de energía depende de la frecuencia de vibración y ésta, a su vez, depende de la masa, diferentes isótopos tendrán distinto punto de energía cero. Por este motivo, los isótopos pesados tienen un valor de energía cero menores que los más ligeros. Esta diferencia en el punto de energía cero no sólo explica la diferencia de masa entre isótopos pesados y ligeros, sino también el hecho de que los isótopos pesados tengan energía de enlace mayor a los ligeros. En la Figura 1.10 se representa la energía potencial respecto a la distancia de una molécula biatómica.

### 1.3.3. Fraccionamiento isotópico cinético y de equilibrio

La división de isótopos entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia con diferente relación de isótopos se llama fraccionamiento isotópico. El fraccionamiento isotópico ocurre principalmente por intercambio isotópico y por procesos cinéticos. Matemáticamente se describe el fraccionamiento isotópico como



**Figura 1.10.** Distribución de energía en función de la distancia interatómica.  $E_H$  representa la energía de disociación de las moléculas pesadas y  $E_L$  de las moléculas ligeras (Modificada de Hoefs (2013)).

la comparación de las relaciones isotópicas de los dos componentes en equilibrio químico ( $A \leftrightarrow B$ ) o la posterior y anterior en un proceso químico de transición ( $A \rightarrow B$ ). Se define, por tanto, el factor de fraccionamiento isotópico como el cociente de las dos relaciones isotópicas:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (1.20)$$

Es importante distinguir entre el fraccionamiento cinético y el fraccionamiento de equilibrio. El fraccionamiento cinético se origina en procesos físicos o químicos irreversibles, unidireccionales. Entre estos procesos, por ejemplo, se encuentra la evaporación de agua, con separación inmediata y sin nuevo contacto con el agua. En un primer lugar, los efectos de fraccionamiento se determinan mediante las energías de enlace de los compuestos iniciales. En los procesos físicos, las moléculas isotópicamente más ligeras poseen velocidades mayores y energías de enlace más pequeñas. En los procesos químicos, las moléculas ligeras reaccionan más rápidamente que las pesadas. Puede darse el efecto isotópico cinético inverso, normalmente en reacciones en las que intervienen átomos de hidrógeno. Generalmente, se define el fraccionamiento cinético como:

$$\alpha_k = \frac{R_{\text{compuesto o fase nueva}}}{R_{\text{compuesto o fase original}}} \quad (1.21)$$

Se tiene un empobrecimiento en isótopos pesados cuando  $\alpha_k < 1$ , mientras que se origina un enriquecimiento cuando  $\alpha_k > 1$ .

El otro tipo de fraccionamiento es el de equilibrio o termodinámico, reversible. En esencia consiste en el efecto isotópico de una reacción en equilibrio. En este proceso de intercambio isotópico, no se produce cambio en la composición química, pero sí en la distribución isotópica entre distintas sustancias químicas, fases o moléculas individuales (Hoefs (2013)). La reacción de intercambio isotópico puede ser descrita como:



Siendo  $A$  y  $B$  las especies que contienen los isótopos ligeros o pesados, 1 o 2, respectivamente. La constante de equilibrio ( $K$ ) para dos compuestos o fases  $A$  y  $B$  viene dada por:

$$K = \frac{([A_2]^a \cdot [B_1]^b)}{([A_1]^a \cdot [B_2]^b)} = \left[ \frac{A_2}{A_1} \right]^a \cdot \left[ \frac{B_1}{B_2} \right]^b \quad (1.23)$$

Los términos entre corchetes hacen referencia a las razones molares de cualquier compuesto.

Según la mecánica cuántica, la energía de las partículas no puede ser cualquiera, sino que ésta sólo puede tomar unos determinados valores o niveles. La probabilidad de que una partícula se encuentre en un nivel de energía concreto, viene definido por la mecánica estadística como:

$$p_r = \frac{e^{-\epsilon_r/K \cdot T}}{Q} \quad (1.24)$$

Donde  $\epsilon_r$  es la energía a un determinado nivel,  $K$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura absoluta y  $Q$  es la función de partición.

La función de partición se calcula a partir de la condición de que la suma de las probabilidades de todos los casos posibles de alcanzar ese nivel de energía

sea igual a 1. Por tanto:

$$\sum_r^{\infty} p_r = 1 \quad (1.25)$$

Sustituyendo la ecuación (1.24) en (1.25), se obtiene:

$$Q = \sum_r^{\infty} e^{-\epsilon_r/K \cdot T} \quad (1.26)$$

Volviendo a la ecuación (1.23), se puede expresar la constante de fraccionamiento en función de la función de partición de cada elemento presente en la reacción.

$$K = \frac{Q_{A2}/Q_{A1}}{Q_{B2}/Q_{B1}} \quad (1.27)$$

En el estudio de isótopos, como se ha visto, es más común el uso del factor de fraccionamiento ( $\alpha$ ) que el uso de la constante de equilibrio, ecuación (1.20). La relación entre  $\alpha$  y  $K$  viene expresada por:

$$\alpha = K^{1/n} \quad (1.28)$$

donde  $n$  es el número de átomos intercambiados. Normalmente, en el intercambio isotópico en equilibrio, en que se considera que sólo se intercambia un átomo (Hoefs (2013)),  $n=1$ , se cumple que:

$$\alpha = K \quad (1.29)$$

El factor de fraccionamiento puede escribirse en función de la temperatura utilizando las ecuaciones (1.20) y (1.26), obteniéndose:

$$\alpha = A \cdot e^{B/T} \quad (1.30)$$

Siendo  $A$  y  $B$  coeficientes que no dependen de la temperatura. El logaritmo



natural del factor de fraccionamiento se aproxima en serie de potencias:

$$\ln \alpha = C_1 + \frac{C_2}{T} + \frac{C_3}{T^2} \quad (1.31)$$

Donde  $C_i$  son constantes que dependen de la especie isotópica, que se calculan en base a datos espectroscópicos usando las funciones de partición de las moléculas y  $T$  es la temperatura en grados Kelvin.

Utilizando la aproximación para el fraccionamiento:

$$\epsilon \approx \ln(1 + \epsilon) = C_1 + \frac{C_2}{T} \quad (1.32)$$

A temperaturas muy elevadas se tiene que  $\alpha = 1$ . Por tanto, a temperaturas suficientemente altas, a las cuales se equilibran los productos de translación y rotación de las moléculas, los efectos isotópicos desaparecen.

Se puede concluir que:

1. En un proceso cinético, la fase o el compuesto formado se desprende del isótopo pesado respecto a la fase o al compuesto original ( $\alpha_k < 1$ ) (empobrecimiento).
2. En un proceso isotópico en equilibrio, no se puede predecir con certeza si la fase o el compuesto se enriquece o se empobrece con el isótopo pesado. Normalmente, la fase más densa (la líquida respecto a la fase de vapor) o el compuesto con masa molecular más grande, posee una abundancia mayor del isótopo pesado (enriquecimiento).
3. El fraccionamiento decrece cuando aumenta la temperatura.

Cuando se dispone de la suficiente información sobre las energías de enlace de los átomos o moléculas, se puede calcular tanto el fraccionamiento cinético como el de equilibrio, aunque en la práctica no se disponen de estos datos. En la determinación del efecto cinético ocurre que los procesos naturales no son puramente cinéticos o irreversibles. Los procesos de la naturaleza que no son puramente cinéticos, se denominan "fraccionamiento fuera del equilibrio". Entre

estos fraccionamientos, por ejemplo, se encuentra la evaporación del agua de los océanos, pues la evaporación no es un proceso de una única dirección, ya que parte de esa agua evaporada condensa, y tampoco es de equilibrio, debido a la evaporación neta que existe.

### Enriquecimiento y empobrecimiento isotópico mediante el proceso Rayleigh

Los procesos de evaporación y condensación tienen especial interés en la geoquímica de los isótopos estables, debido a que diferencias en las presiones de vapor de los isótopos conducen a fraccionamientos isotópicos. Las masas de agua que sufren evaporación-condensación en la columna de aire siguen una serie de ecuaciones y patrones que explican cómo se produce el fraccionamiento isotópico del vapor y la fase líquida, bajo condiciones de equilibrio (Rayleigh (1896)). Para un proceso de condensación se tiene:

$$\frac{R_v}{R_{v_0}} = f^{\alpha-1} \quad (1.33)$$

Siendo  $R_{v_0}$  la relación isotópica inicial y  $R_v$  la relación isotópica instantánea del vapor remanente,  $f$  es la fracción de vapor residual y  $\alpha$  el factor de fraccionamiento, que viene dado por  $R_l/R_v$  ( $l$ =líquido). De igual forma, la relación isotópica de condensación ( $R_l$ ) que deja el vapor viene dada por:

$$\frac{\bar{R}_l}{R_{v_0}} = \frac{1 - f^\alpha}{1 - f} \quad (1.34)$$

En procesos de destilación, la relación isotópica instantánea del líquido remanente y del vapor que abandona el líquido vienen dadas por:

$$\frac{R_l}{R_{l_0}} = f^{\frac{1}{\alpha}-1} \quad (1.35)$$

y

$$\frac{R_v}{R_{l_0}} = \frac{1}{\alpha} f^{\frac{1}{\alpha}-1} \quad (1.36)$$

La relación isotópica media del vapor acumulado y perdido viene expresada por:

$$\frac{\bar{R}_v}{R_{l_0}} = \frac{1 - f^{\frac{1}{\alpha}}}{1 - f} \quad (1.37)$$

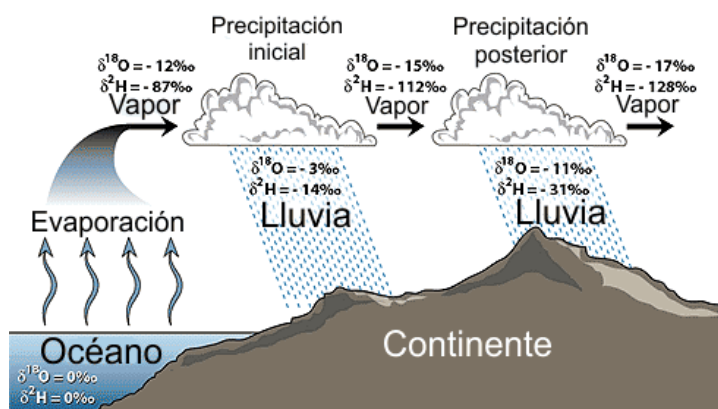
Según Rayleigh, por tanto, la razón entre el vapor remanente respecto al líquido condensado puede expresarse en función de la fracción de vapor residual de la nube ( $f$ ) y del factor de fraccionamiento isotópico que depende únicamente de la temperatura  $\alpha(T)$ .

Expresado en función de  $\delta$  y considerando la razón entre  $^{18}\text{O}$  y  $^{16}\text{O}$  ( $R/R_0$ ), se obtiene:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\delta^{18}\text{O} + 1000}{(\delta^{18}\text{O})_0 + 1000} = f^{(\alpha-1)} \quad (1.38)$$

El modelo de Rayleigh considera que la precipitación procede de fuentes situadas en los océanos donde  $\delta=0$ . La evaporación del agua salada se produce parcialmente fuera de las condiciones de equilibrio, debido a que sobre la superficie del mar el aire está subsaturado comparado con el vapor de agua. Una vez se alcanza la saturación, la generación de lluvias sí se produce bajo condiciones de equilibrio.

El fraccionamiento durante la evaporación produce que el remanente de vapor de agua se vaya empobreciendo en isótopos pesados. A medida que el vapor de agua es transportado tierra adentro, éste se enfría, condensa y, finalmente, precipita. La precipitación provoca la pérdida de los isótopos pesados del vapor remanente. Debido a que la cantidad de isótopos pesados en el vapor es relativamente pequeña, la precipitación sigue siendo cada vez más ligera en comparación con el agua de los océanos. La pérdida de isótopos pesados, respecto a los ligeros, durante los primeros eventos de precipitación, produce que el remanente de agua de vapor sea aún más ligero que después de la evaporación del océano. A medida que la masa de vapor de agua va moviéndose tierra adentro, ésta es cada vez más ligera, debido a los distintos eventos de precipitación que se



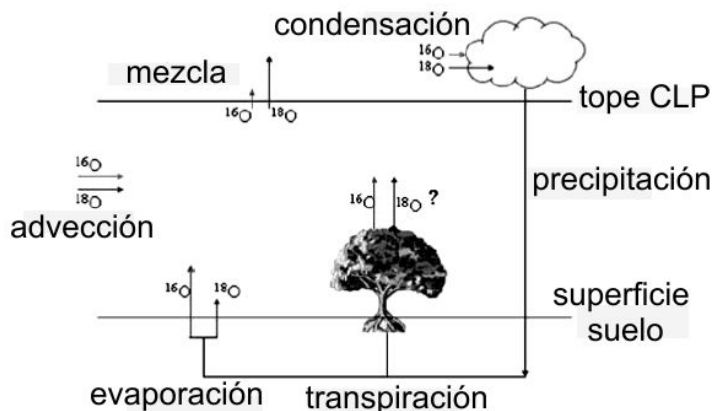
**Figura 1.11.** Efecto Rayleigh (Fuente: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>)

van produciendo. Los procesos de condensación ocurren bajo condiciones de no equilibrio, de ahí que la composición isotópica esté enriquecida o empobrecida respecto al deuterio y al oxígeno-18 (Araguás-Araguás *et al.* (2000); Hoefs (2013); Rayleigh (1896)). Por tanto, la historia de las masas de nubes es la responsable de la composición isotópica del agua de precipitación (Figura 1.11).

Las aguas meteóricas (aquellas que han pasado, al menos, a través de un proceso del ciclo hidrológico) están más empobrecidas en isótopos pesados cuanto mayor sea el volumen que se extrae de la fuente de agua. Por este motivo, se dan variaciones en la composición isotópica en función de la latitud y altitud (Dansgaard (1964)).

### Modelos de condensación y mezcla de masas de aire

La distribución de isótopos en el vapor de agua se ha estudiado como un balance entre los efectos que produce la condensación, procesos tipo Rayleigh que provocan empobrecimiento isotópico del vapor, y la mezcla de masas de aire con diferente composición isotópica durante el transporte a gran escala, que producen generalmente un enriquecimiento por el aporte de vapor desde la capa límite



**Figura 1.12.** Diagrama que muestra de forma esquemática los procesos que influyen en la composición isotópica del vapor de agua en aire superficial ( $\delta_v$ ). Las flechas con longitudes diferentes indican los procesos que contribuyen al fraccionamiento isotópico (Modificado: Lee *et al.* (2005)).

planetaria (Galewsky y Hurley (2010); Noone (2008)). Sin embargo, ésta es una visión simplificada, puesto que la composición isotópica de vapor atmosférico está relacionada con su origen, con los diferentes fraccionamientos ocurridos en los procesos de condensación, con la evaporación y mezcla en la nube, y con los fenómenos de precipitación (Gat y Matsui (1991)). Según Lee *et al.* (2005), los procesos que influyen en la composición isotópica del vapor de agua en superficie, Figura 1.12, son la advección de masas de aire, la evapotranspiración, los fenómenos de *entrainment* (mezcla) en la interfaz entre la troposfera libre y la capa límite planetaria, los procesos de condensación para formar nubes y la evaporación desde el agua condensada cuando precipita.

Algunos de estos procesos se pueden estudiar a partir de sistemas ideales simples cuya física ha sido bien establecida, si bien la explicación teórica de las observaciones requiere el uso de diferentes modelos isotópicos, ya que diferentes procesos pueden actuar simultáneamente, estacionalmente o a lo largo del trayecto que transporta las masas de aire desde las regiones fuente hasta el lugar de medida. En este sentido, aquellos modelos que relacionan los cambios de

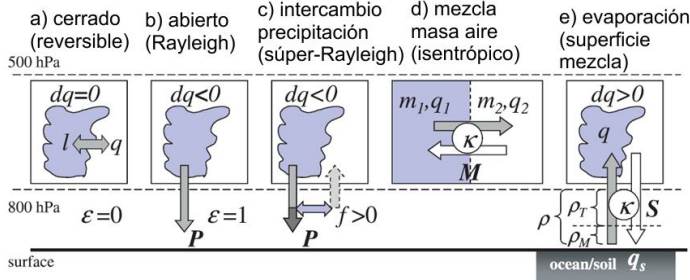
$\delta_v$  y la relación de mezcla de las parcelas de aire, proporcionan un marco de trabajo ideal para interpretar las observaciones conjuntas de valores isotopo-humedad. Tales modelos se fundamentan en el hecho de que los procesos que producen pérdidas o ganancias de humedad de una parcela de aire (deshidratación y humectación) producen cambios tanto en el contenido isotópico del vapor ( $\delta_v$ ) como en la relación de mezcla de la misma ( $w$ ).

La mayoría de estos modelos simples parten del principio de conservación de la masa. Para una parcela de aire homogénea, el balance de masas para la razón de mezcla del vapor referida a  $H^2O$  o  $HDO$  ( $w$  o  $w_d$ ) es:

$$\frac{dw}{dt} = M + S - C + X \quad (1.39)$$

Donde  $S$  es el término relativo a los procesos de mezcla verticales, fundamentalmente desde la capa límite planetaria,  $M$  es el término relativo a la mezcla horizontal,  $C$  es la condensación que ocurre cuando la masa de aire está saturada y  $X$  responde a los procesos de evaporación de la precipitación cuando las gotas caen en medio de aire no saturado. En una parcela de aire saturado, si se produce condensación, la fracción condensada puede abandonar la parcela de aire por precipitación. La condensación  $C$  se puede relacionar con la precipitación  $P$  a través de la eficiencia de la precipitación  $\epsilon$ , definida como la fracción de la condensación que cae como precipitación, es decir,  $P = \epsilon C$ . El resto del material condensado que no abandona la parcela será  $(1 - \epsilon)C$ . Una expresión similar a la anterior se puede escribir para cualquier especie isotópica, teniendo en cuenta que ahora  $M, S, C$  y  $X$  serán diferentes debido al fraccionamiento y a la composición isotópica de la fuente de agua (Noone y Sturm (2010)).

Teniendo en cuenta diferentes situaciones como las que se muestran en la Figura 1.13 (Noone *et al.* (2011)), la integración de la ecuación anterior da diferentes relaciones  $\delta = \delta(w)$  que, representadas sobre un diagrama  $q - w$ , pueden ser usadas como una base teórica para interpretar los valores experimentales que se obtienen. Considerando el proceso de condensación y de mezcla por separado se tiene:



**Figura 1.13.** Representación simple de Lagrange de modelos de balance de masas aplicados a la atmósfera. Las zonas sombreadas indican altos valores isotópicos y las flechas indican los flujos de principal importancia. a) Procesos adiabáticos reversibles, retienen toda la masa de agua con el líquido y el vapor en equilibrio termodinámico, b) la pérdida de agua puede ocurrir como en un proceso Rayleigh o c) por el intercambio que se produce después de la condensación de las gotas de agua que caen y evaporan. d) Mezcla de masas de aire que representan un intercambio entre dos reservorios en una relación determinada por el coeficiente de intercambio. e) La evaporación es un caso especial de mezcla donde la fuente es el océano o el agua de la superficie de la tierra (Noone *et al.* (2011)).

**Procesos de Condensación** Suponiendo una masa de aire dónde no se tienen fuentes de agua ( $M$  y  $S$  sean cero; casos a) y c) en la Figura 1.13). En estos casos, la ecuación que gobierna el proceso es:

$$dw + dl + dp = 0 \quad (1.40)$$

Siendo  $w$  la masa de vapor,  $l$  la masa de agua líquida y  $p$  la masa que precipita. Además:

$$dq = -C \quad (1.41)$$

$$dl = C - P \quad (1.42)$$

$$dp = P \quad (1.43)$$

De igual forma, se obtiene una ecuación similar para la especie isotópica, su-

poniendo que el agua líquida permanece en equilibrio isotópico con el vapor y que la formación de nueva precipitación a partir del agua de la nube por coalescencia, por ejemplo, no genera fraccionamiento (Ciais y Jouzel (1994); Merlivat y Jouzel (1979)). Introduciendo la eficiencia de la precipitación definida anteriormente  $\epsilon$  y el factor de fraccionamiento se llega a la ecuación integrada, que en notación  $\delta$  es:

$$\delta_v - \delta_{v_0} = \left( \frac{\alpha\epsilon}{1 - \alpha(1 - \epsilon)} - 1 \right) \ln \left( \frac{\alpha p_0 + w - \alpha(1 - \epsilon)(w - w_0)}{\alpha p_0 + w_0} \right) \quad (1.44)$$

La ecuación general anterior se puede simplificar en determinados casos en los que el factor  $\epsilon$  toma valores de cero o uno, procesos adiabáticos saturados y procesos pseudoadiabáticos, respectivamente.

Si todos los productos de la condensación se eliminan de la parcela de aire, como ocurre en un proceso pseudoadiabático (caso b, Figura 1.13, sistema abierto), la ecuación anterior se reduce a la ecuación (1.38) del conocido modelo de destilación de Rayleigh.

$$\delta_v = \delta_{v_0} + (\alpha - 1) \ln \left( \frac{w}{w_0} \right) \quad (1.45)$$

Siendo  $w_0$  y  $\delta_{v_0}$  la relación de mezcla y la razón isotópica de la fuente respectivamente, y  $\alpha$  el factor de fraccionamiento isotópico expresado como una función de la temperatura a la que ocurre la condensación (Jouzel y Koster (1996)). El factor de fraccionamiento se puede elegir como el factor de fraccionamiento en equilibrio a la temperatura del punto de rocío asumiendo que la relación de mezcla es el valor de saturación a la presión de condensación. Esta ecuación es una forma linealizada de la ecuación original de Rayleigh donde los términos de orden alto se desprecian.

Como se ha visto, el factor de fraccionamiento isotópico es variable, dependiendo del elemento químico y de sus isótopos y tiene una fuerte dependencia con la temperatura, ecuación (1.31).



En el caso de un proceso psuedoadiabático (caso a, Figura 1.13 , sistema cerrado), en el cual la fracción condensada no se elimina y coexiste en equilibrio con el vapor de agua, ocurre que el material que se elimina desde un reservorio se acumula en otro de tal forma que se mantiene el equilibrio isotópico en todo el proceso. Un ejemplo es la condensación del vapor a gotas de nube. En este caso la ecuación (1.44) se reduce a:

$$\delta_v = \delta_{v_0} + (\alpha - 1) \left( \frac{w}{w_0} - 1 \right) \quad (1.46)$$

Este modelo no es logarítmico y su aplicación a un caso real requiere que se mantenga un estado de equilibrio entre el vapor y el líquido, cosa que no se cumple cuando el aire deja de estar saturado. Aunque la dependencia de  $\delta_v$  es lineal con la relación de mezcla, la dependencia del factor de fraccionamiento con la temperatura muestra una curva no lineal sobre el diagrama  $\delta_v$ - $w$ . Por debajo del punto de congelación, la baja difusividad de H<sup>2</sup>O y de HDO sobre hielo hace que la fracción condensada esté aislada del vapor y, por tanto, la evolución siga un proceso tipo Rayleigh.

A pesar de estos dos modelos, en la realidad no se tiene ni un sistema completamente cerrado ni un sistema completamente abierto. Cuando se produce la condensación, parte de los productos condensados abandonan la parcela por precipitación y otra parte permanecen en la misma, es decir,  $0 < \epsilon < 1$ . En este caso las ecuaciones darían una curva en el espacio  $\delta$ - $w$  que caería entre los dos casos anteriores.

**Mezcla de masas de aire** Los modelos de mezcla para razones isotópicas (Lee *et al.* (2007); Noone *et al.* (2011); Wen *et al.* (2008)) han recibido mucha menos atención que los modelos de condensación, a pesar de que en algunos casos son más relevantes. Los procesos de mezcla generan un estado final en el cual, tanto la relación de mezcla como las razones isotópicas, se calculan como medias pesadas con las masas de las parcelas de aire que se mezclan. Para una mezcla de

dos parcelas de aire 1 y 2, se tiene:

$$\hat{w} = \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2} \quad (1.47)$$

El mismo procedimiento se sigue en el caso de  $\hat{\delta}$ .

La solución para este modelo en notación  $\delta$  da como resultado la siguiente expresión:

$$\delta = w_0(\delta_0 - \delta_F) \frac{1}{w} + \delta_F \quad (1.48)$$

Donde el subíndice  $F$  denota el flujo dentro del volumen de interés y donde:

$$\delta_F = \frac{\delta_1 w_1 - \delta_0 w_0}{w_1 - w_0} \quad (1.49)$$

Como se ha mencionado ya, la aplicación de estos modelos ideales a situaciones atmosféricas reales es difícil debido a la complejidad de los sistemas atmosféricos, pues no se conocen con exactitud la temperatura de condensación ni las regiones fuentes de vapor de agua. Los sistemas no son completamente cerrados ni completamente abiertos y, además, estos procesos no ocurren generalmente por separado sino que se presentan a la vez. La utilización de los modelos establece un marco razonable para la interpretación de las correlaciones observadas con diferentes parámetros atmosféricos que caracterizan el estado de las masas de aire y sus composiciones isotópicas. Estas relaciones se estudiarán con detalle en el Capítulo 3.

### **Línea Meteórica Global (LMG) y exceso de deuterio**

La relación global entre  $\delta D$  -  $\delta^{18}O$  se entiende perfectamente hoy en día. Craig (1961), analizando muestras de aguas superficiales y meteóricas de distintas zonas del mundo, encontró que a nivel global existía una relación entre el deuterio y el oxígeno-18. Esta relación recibe el nombre de Línea Meteórica Global (LMG)

y sigue la ecuación de la recta:

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10 \quad (1.50)$$

La ordenada en el origen en el la LMG viene gobernada por procesos de evaporación en las principales zonas fuentes de la humedad atmosférica (océanos subtropicales), mientras que la pendiente de la LMG viene determinada, en una primera aproximación, por la relación del enriquecimiento de los isótopos en equilibrio (Dansgaard (1964); Merlivat y Jouzel (1979)). La pendiente, igual a 8, se obtiene de la precipitación por condensación de Rayleigh a una humedad del 100 %, o del factor de fraccionamiento en torno a 25-30°C (Kendall y McDonnell (2012)). El valor del 10‰ procede de la media del enriquecimiento cinético del vapor evaporado del océano, siempre que la humedad cerca de la superficie esté en torno al 85 % y la temperatura sea igual a 20°C. Los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen no son constantes, sino que varían según los cambios locales de temperatura y condiciones atmosféricas. Si no existiesen procesos de fraccionamiento, el valor de  $\delta$  sería 0, que corresponde, como ya se ha visto, al valor medio del océano. La dependencia encontrada por Craig, es confirmada por otros autores como, por ejemplo Rozanski *et al.* (1993), que analizaron muestras de precipitación, también de varios lugares alrededor del mundo.

Las aguas que están sometidas a procesos de evaporación se van enriqueciendo en isótopos pesados. Cuando se está bajo procesos de evaporación, la pendiente es menor a 8. El punto de intersección entre la LML y la LMG da información de la composición isotópica de la fuente de precipitación de la cual procede el agua evaporada antes de que sufra fraccionamiento cinético.

Una medida del efecto cinético y de la desviación respecto a condiciones de equilibrio viene dada por el término “exceso de deuterio” ( $d$ ), que se define a partir de la línea meteórica global como:

$$d = \delta D - 8 \cdot \delta^{18}O \quad (1.51)$$

El exceso de deuterio da información de la relación entre oxígeno-18 y deute-

rio. Ocurre que en atmósferas donde se estén dando procesos de evaporación y la humedad sea menor al 100 %, el valor del exceso de deuterio aumenta. También se ha observado que su valor es mayor cuando aumenta la temperatura superficial del océano, disminuyendo el valor a medida que aumenta la latitud. En condiciones de sobresaturación y bajo condensaciones sólidas a temperaturas bajas, se observa un aumento del valor del exceso de deuterio. Por el contrario, cuando se produce re-evaporación rápida en atmósferas secas y calientes por debajo de la línea de condensación, el valor del exceso de deuterio de precipitación decrece (Dansgaard (1964)).

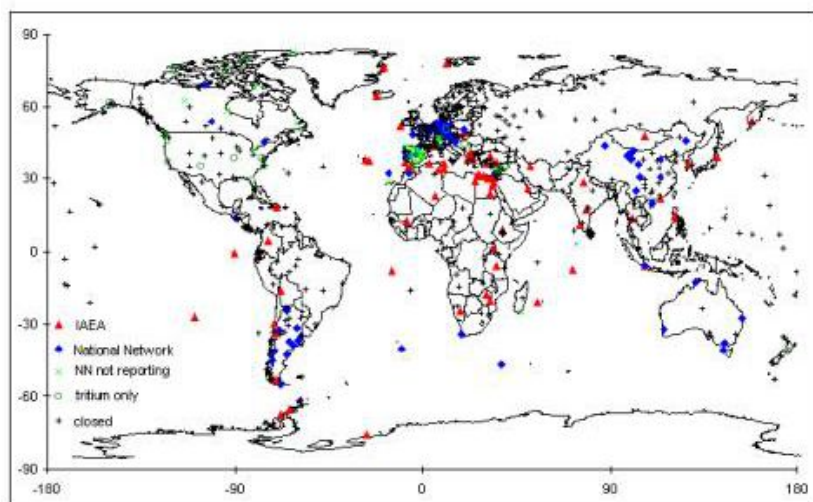
Si los efectos cinéticos relacionados con la condensación y la post-condensación no son significativos, el valor del exceso de deuterio da información de las condiciones climáticas de la región fuente del océano y de la mezcla de las masas de aire durante el transporte (Rozanski *et al.* (1993)). En zonas continentales medias y latitudes altas, la composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) depende de la temperatura de la superficie del lugar donde se produce precipitación. Sin embargo, el exceso de deuterio depende de la humedad relativa, la temperatura superficial del océano y de la velocidad del viento de la región fuente en el océano.

Debido a la información que ofrece el exceso de deuterio, ha sido introducido como variable independiente en varios modelos de circulación general atmosférica (Jouzel *et al.* (1991, 1994)).

### **1.3.4. Distribución de los isótopos**

#### **Isótopos en precipitación**

A principios de la década del 1960, la IAEA y la Organización Meteorológica Mundial (World Meteorological Organization) (WMO) establecieron la red de muestreos, denominada GNIP, del agua de lluvia, con el objetivo de documentar los parámetros isotópicos. La red consta de alrededor de 700 estaciones repartidas por todo el planeta (Figura 1.14). A pesar de contar con tantas estaciones, éstas se encuentran, en su mayoría, repartidas en latitudes medias y en el Hemisferio Norte, quedando casi desierto el Hemisferio Sur, así como zonas oceánicas.



**Figura 1.14.** Red de estaciones pertenecientes a GNIP. En rojo se representan las estaciones de muestreo pertenecientes a la IAEA; en azul, redes nacionales; en verde, estaciones de redes nacionales sin datos; los círculos representan las estaciones donde se recogen muestras de tritio y en negro estaciones cerradas (Fuente: IAEA/WMO, 2001).

En estas estaciones, no sólo se registran los valores de la composición isotópica, sino también los valores de temperatura, presión y cantidad de precipitación, parámetros relacionados con las variaciones de la composición isotópica.

Gracias a distintos estudios llevados a cabo (Araguás-Araguás *et al.* (2000); Dansgaard (1964); Rozanski *et al.* (1993)) se sabe que la variación en la composición isotópica depende de la temperatura, la altitud, la latitud y la cantidad de precipitación.

### Efecto de la temperatura

En latitudes medias y altas, especialmente en el interior de los continentes, se encuentra una correlación lineal entre la variación de  $\delta^{18}\text{O}$  y la temperatura media de la superficie. La correlación se conoce con el nombre de "efecto de la temperatura". Esta variación de la composición isotópica de la precipitación con la

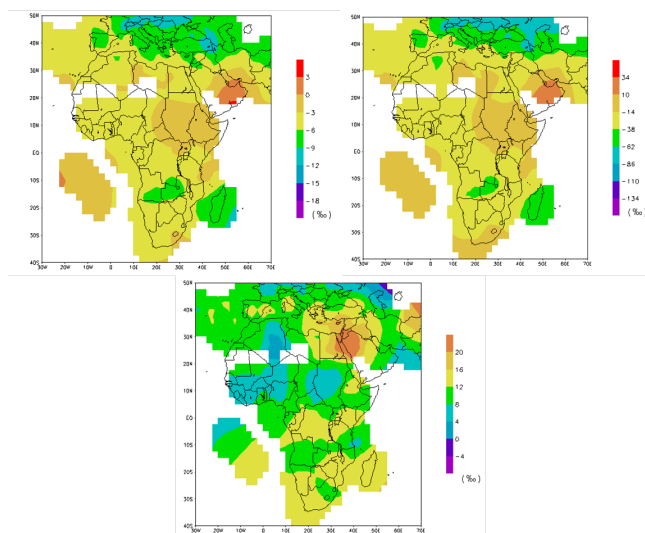
temperatura es debida a los procesos de destilación que ocurren en la atmósfera (Craig (1961); Dansgaard (1964); Majoube (1971)). En zonas tropicales y subtropicales, donde la región fuente de vapor está próxima a la zona de precipitación, esta correlación es baja, debido a la escasa variación anual de temperatura. En ella radica la importancia para relacionar isótopos con clima y cambio climático.

A medida que aumenta la latitud, se encuentra una disminución en la composición isotópica. Esto es debido al enfriamiento progresivo de la masa de aire a medida que se mueve hacia zonas de mayor latitud, pues esta bajada de temperatura provoca que se produzca precipitación y, por tanto, la pérdida de isótopos pesados. Según el modelo de Rayleigh, el vapor es cada vez más ligero y, por tanto, lo serán también las precipitaciones que se originen a partir de él.

Sólo las condensaciones que son de tipo Rayleigh consiguen explicar esta correlación entre  $\delta^{18}\text{O}$  y la temperatura en latitudes medias y altas. Sin embargo, en la naturaleza nos encontramos que las masas de aire no sólo son arrastradas, sino que también se produce una mezcla de masas con distintos procesos de condensación. Por tanto, cada episodio de precipitación es individual y tiene características propias que dependen de la historia de las masas de aire, de la humedad, de la composición isotópica inicial de la nube, de la re-evaporación, etc. De ahí que se haga complicado, a veces, encontrar una buena correlación en muestras naturales.

### **Efecto de la cantidad de precipitación**

Como se ha mencionado en zonas tropicales o subtropicales, donde la media de temperatura anual está próxima a los  $15^{\circ}\text{C}$ , no existe una buena correlación entre la composición isotópica de la precipitación y la temperatura (Dansgaard (1964); Rozanski *et al.* (1993)). En estas regiones, lo que se observa es que  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  están inversamente relacionados con la cantidad de precipitación. Esta dependencia recibe el nombre de “efecto de cantidad”. En islas, se ha observado que la dependencia de  $\delta^{18}\text{O}$  con la intensidad de la lluvia es del orden de  $-1.5\text{‰}$  cada 100mm de precipitación mensual. La Figura 1.15 muestra valores medios



**Figura 1.15.** Valores medios anuales de  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta D$  y  $d$ , obtenidos de muestras de precipitación por el GNIP. (Fuente: IAEA/WMO, 2001).

mensuales de oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio calculados a partir de las estaciones que forman la red GNIP.

El efecto de cantidad se ha atribuido a numerosos factores (Dansgaard (1964)):

- Debido a que la pérdida de los isótopos pesados, en la condensación o en la lluvia inicial dentro de la nube, es alta durante precipitaciones intensas. El vapor queda, por tanto, empobrecido en oxígeno-18 en la nube debido a que la presión de vapor  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  es ligeramente mayor. Esto provoca valores más bajos de oxígeno-18 en el vapor remanente y, por tanto, también en las siguientes condensaciones.
- El equilibrio isotópico con el vapor enriquecido debajo de la base de la nube es más completo en gotas de lluvia pequeñas, las cuales se asocian a precipitaciones débiles. El vapor de agua cerca de la superficie tiene valores de  $\delta^{18}\text{O}$  mayores debido al efecto del vapor enriquecido en oxígeno-18 proveniente de la evaporación de la superficie y de condensaciones peque-

ñas. Por tanto, las gotas de lluvia se adaptan al valor alto de oxígeno-18 del vapor de agua en la superficie y “olvidan” la composición isotópica baja que tenían en la nube.

- La pérdida relativa de isótopos ligeros es alta, con el consiguiente enriquecimiento de valores de oxígeno-18, cuando las gotas de lluvia se evaporan por debajo de la base de la nube en climas áridos.

La relación que existe entre el efecto de cantidad y el tamaño de las gotas fue estudiado por Friedman *et al.* (1962), quienes observaron como, a determinadas temperaturas, las gotas de lluvia pequeñas al caer alcanzaban rápidamente la composición isotópica del medio circundante.

Rozanski *et al.* (1993) sugieren que en precipitaciones intensas, por ejemplo las producidas por tormentas, la composición isotópica del vapor y, por tanto, de la precipitación por debajo de la nube, decrece con el tiempo debido al intercambio continuo con las gotas de lluvia. Cuando la humedad relativa es alta, durante eventos convectivos intensos, se reduce la re-evaporación y el intercambio de las gotas de lluvia con el medio. Consecuentemente, se reduce el enriquecimiento isotópico de la precipitación. En latitudes altas donde la temperatura es menor, se produce menor evaporación de las gotas de lluvia al caer y, por tanto, este efecto de cantidad es casi despreciable. Con todo esto se deduce que la relación entre la composición isotópica y la cantidad de precipitación se obtiene únicamente a escala local o regional.

### **Efecto continental**

Las masas de vapor son transportadas desde los océanos hacia las zonas continentales. Durante este transporte se van produciendo distintos eventos de precipitación y, por tanto, la cantidad de isótopos pesados disminuye. Este efecto es el que se conoce como “efecto continental”. Hay que tener en cuenta que esta disminución no es sólo debida al transporte tierra adentro, sino también depende de la topografía del terreno y del gradiente de temperatura. Este efecto varía en



función de la época del año, siendo más marcado en invierno y menor en verano debido a la re-evaporación (Eichler (1965)).

### **Efecto altitudinal**

El contenido isotópico ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta \text{D}$ ) varía en función de la elevación del terreno, la altitud. Sin embargo, el valor del exceso de deuterio aumenta con la altitud. A mayor altitud, la composición isotópica de la precipitación está más empobrecida. Esta relación se conoce con el nombre de “efecto altitudinal” o “de altitud”. Este efecto es muy importante en la hidrología isotópica pues permite conocer la elevación donde se produce la recarga. Este efecto está relacionado con la disminución de temperatura y también con el descenso de presión. A medida que las masas de aire ascienden en altitud, se produce un enfriamiento y, por tanto, se dan procesos de condensación, quedando el vapor residual empobrecido. Por otro lado, la presión también disminuye con la altura y esto provoca que deba existir un mayor descenso de temperatura que en el caso de condensación isobárica para que se alcance la tensión de presión de saturación. En el efecto de cantidad ya se ha hablado del papel que juega el tamaño de las gotas de lluvia en la variación de la composición isotópica. El enriquecimiento de oxígeno-18 y deuterio durante la evaporación de las gotas por debajo de la base de las nubes es mayor en altitudes bajas, debido a que en estas zonas, la base de las nubes está a bastante altura respecto a la superficie (Moser y Stichler (1974)). Se debe tener en cuenta que en zonas de montañas, las precipitaciones pueden ser debidas también a causas orográficas.

### **Efecto de latitud**

Debido a la circulación general de la atmósfera, las masas de humedad son transportadas desde zonas cálidas, trópicos, hacia zonas frías, los polos. Durante el transporte, la temperatura va descendiendo, produciéndose condensación. Debido a las sucesivas descargas de precipitación que se dan en este ascenso en latitud, las concentraciones de isótopos estables en la precipitación a latitud

des altas es menor (Dansgaard (1964); Yurtsever (1975)). Este efecto se denomina “efecto de latitud”.

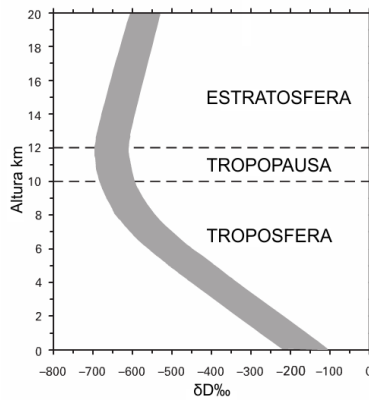
### **Distribución vertical de los isótopos (vapor de agua atmosférico)**

Stewart (1975) encontró que la composición isotópica del vapor de agua depende del fraccionamiento isotópico entre el vapor de agua y el agua líquida y del fraccionamiento cinético durante el movimiento desde la superficie a la atmósfera.

La distribución del vapor de agua en la troposfera puede calcularse usando el modelo de Rayleigh y asumiendo un gradiente adiabático húmedo medio y una humedad relativa media constante en los distintos niveles de la atmósfera (Araguás-Araguás *et al.* (2000)). Por tanto, la humedad relativa es función sólo de la elevación sobre el nivel de superficie y el vapor de agua contenido decrece exponencialmente con la altura. Al considerar sólo el modelo de Rayleigh, se tiene que la composición isotópica del vapor va a depender únicamente de la humedad específica a una determinada altura respecto a la humedad específica de la superficie. Por tanto, se puede esperar que el contenido isotópico disminuya también exponencialmente.

Distintas investigaciones han medido el perfil vertical de deuterio en la troposfera (Ehhalt (1974); Taylor (1972, 1984)), encontrando una fuerte disminución en la baja atmósfera con la altura a pesar de la mezcla vertical, como puede observarse en la Figura 1.16. Algunos autores como Rozanski *et al.* (1982) sugieren que el intercambio isotópico que se produce en el interior de la nube puede ser el responsable de la pendiente de este perfil.

La realización de distintos perfiles verticales llevados a cabo por He y Smith (1999) demostró que existe diferencia en la composición isotópica entre la capa límite planetaria y la atmósfera libre. Esta diferencia es debida, principalmente, a la distribución homogénea del vapor en la capa límite planetaria. En la troposfera, la composición isotópica va empobreciéndose. Sin embargo, por encima de la tropopausa, la composición isotópica del vapor no está tan empobrecida en



**Figura 1.16.** Representación esquemática de la distribución vertical del contenido de deuterio en el vapor de agua en la troposfera y baja estratosfera (Modificado de Darling *et al.* (2006)).

isótopos pesados como se podría pensar. Una posible explicación para el incremento del  $\delta D$  es la dada por Ridal *et al.* (2001), que sugieren que es debido a la disociación del metano, la cual produce un aumento en la cantidad de vapor de agua en la estratosfera.



## Metodología

### 2.1. Región de estudio y zonas de muestreo

Desde el año 2007 se recogen muestras de precipitación en la primera de las estaciones con la que cuenta el grupo de investigación, El Rayo, localizada en el Valle de Agüere, La Laguna. Posteriormente, dentro del nuevo acuerdo de colaboración entre la Agencia Estatal de Meteorología y la Universidad de La Laguna (Convenio Marco de Colaboración 2002), se incorpora, en 2010, una nueva estación situada en el Centro de Investigaciones Atmosféricas de Izaña (CIAI). En esta nueva estación se recogen, durante el primer año, sólo muestras de precipitación. Ya en el año 2011 se instala un dispositivo de sublimación, trampa criogénica, la cual nos permite la recolección de muestras de vapor de agua. La última estación está localizada en los montes de Anaga, concretamente en el pico de Taborno y fue incorporada a la red de muestreos en octubre de 2012. Por tanto, para la realización de esta tesis, se dispone de tres estaciones a diferentes alturas, en las que se recogen muestras de precipitación y una en la que se recoge vapor de agua (Figura 2.1).

El motivo por el cual se eligieron estas estaciones es poder caracterizar tanto la capa límite planetaria, mediante la estación de El Rayo y Taborno, como la troposfera libre, con la estación situada en Izaña. Además, esta distribución nos permitirá obtener el gradiente altitudinal isotópico de la isla. Canarias es una región poco estudiada desde el punto de vista meteorológico, pero su situación geográfica hace de estas islas un lugar idóneo para comprender la dinámica y

la termodinámica atmosférica. Situadas en una región subtropical, las Islas Canarias están en una zona muy sensible a los cambios climáticos según el Grupo Intergubernamental de Expertos en Cambio Climático (Pachauri y Reisinger (2007)), lo que las convierte en un emplazamiento ideal para el análisis y seguimiento de dichos cambios.

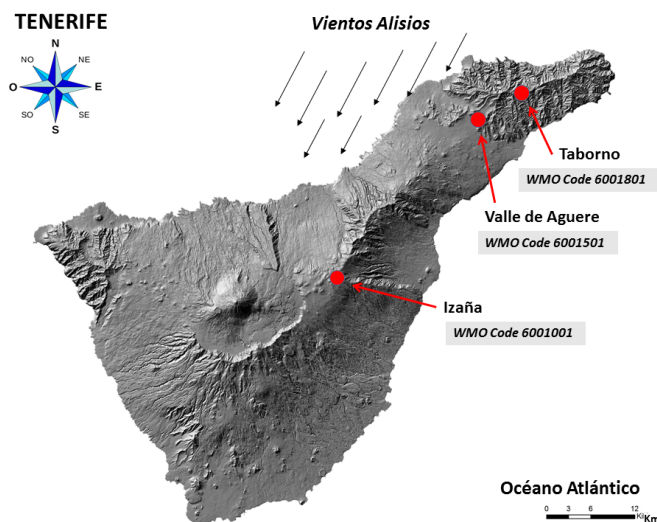


Figura 2.1. Mapa de Tenerife con la localización de las estaciones de muestreo.

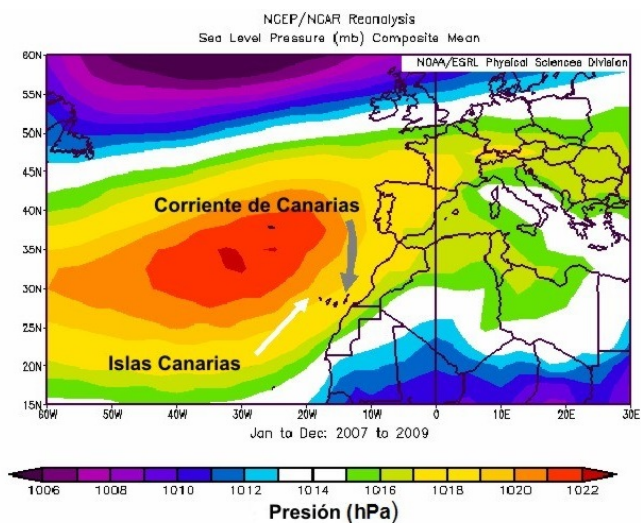
### 2.1.1. Situación y características generales de las Islas Canarias

Las Islas Canarias se encuentran situadas entre el paralelo  $28^{\circ}$  y  $29^{\circ}$ N y el meridiano  $16^{\circ}$  y  $17^{\circ}$ O (Figura 2.2 (a)). Se localizan al oeste de África, a unos 300km aproximadamente. Aunque, por la latitud a la que se encuentra Canarias, debería poseer un clima seco y cálido, están bajo la influencia directa de los vientos alisios que es uno de los responsables del clima estable con el que cuentan las islas durante todo el año. El anticiclón de las Azores actúa casi como un escudo, impidiendo la llegada de bajas atlánticas que sí afectan a regiones situadas por encima de los  $30^{\circ}$ N. A lo largo del año, la fuerza del anticiclón varía. Durante

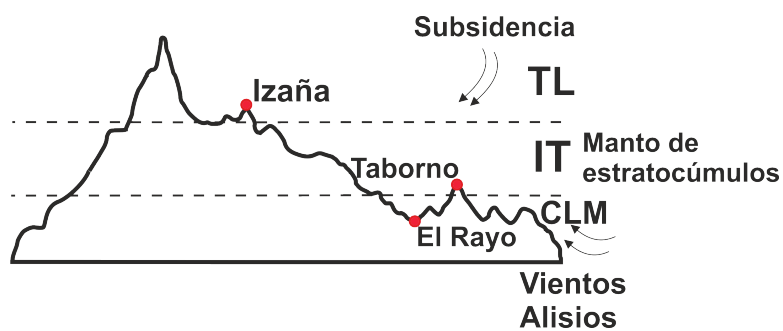
los meses de otoño e invierno el anticiclón se debilita, de ahí que las islas puedan verse afectadas por estas bajas atlánticas. En cambio, durante la primavera, el anticiclón se refuerza y alcanza su máximo fortalecimiento en los meses de verano, lo que provoca el aumento de la intensidad de los vientos alisios (Font (1956)). La coincidencia de Canarias con la rama descendente de la Célula de Hadley (30°N) le otorga una estructura térmica vertical característica, con una presencia casi constante de inversiones térmicas (IT) (Carrillo *et al.* (2015)), en su mayoría de subsidencia. Las inversiones térmicas no son más que un cambio en el régimen normal de enfriamiento de la troposfera que produce un aumento de temperatura en un determinado estrato. Esta estructura vertical es la responsable de la gran estabilidad atmosférica que posee Canarias, pues inhiben la formación de fenómenos convectivos y las ascensiones de aire. De estas inversiones, debemos destacar las inversiones de subsidencia, que permiten separar dos capas de aire con características muy distintas (Figura 2.2).

Por debajo de la inversión se encuentra una masa de aire húmedo y fresco, debida al régimen de vientos alisios, mientras que por encima encontramos una capa más cálida y seca. Los niveles más bajos de esta inversión térmica se alcanzan en los meses de julio y agosto, situándose entre los 770 y 1380m.s.n.m, mientras que entre los meses de octubre a enero, la capa de inversión asciende hasta los 1360 y 1850m.s.n.m (Antequera (1996); Carrillo *et al.* (2015); Torres *et al.* (2001)). La inversión térmica tiene una frecuencia máxima en los meses de verano y mínima en invierno, sin grandes diferencias de frecuencia entre el día y la noche (Torres *et al.* (2001)). En la Figura 2.3 se muestra la variación estacional tanto de la humedad relativa como de la razón de mezcla en la baja troposfera sobre Canarias. Por tanto, en Canarias la distribución vertical del vapor de agua viene condicionada por la inversión térmica.

Una de las manifestaciones de la presencia de la inversión térmica está en el característico “mar de nubes”, capa de estratocúmulos bajos que se forma en el norte de las islas, con mayor frecuencia en los meses de verano. La extensión de este mar de nubes tiene una variación diaria, encontrándose que la altura es mínima a las 6 de la mañana y máxima a las 12 horas (Font (1956)). La variación, a



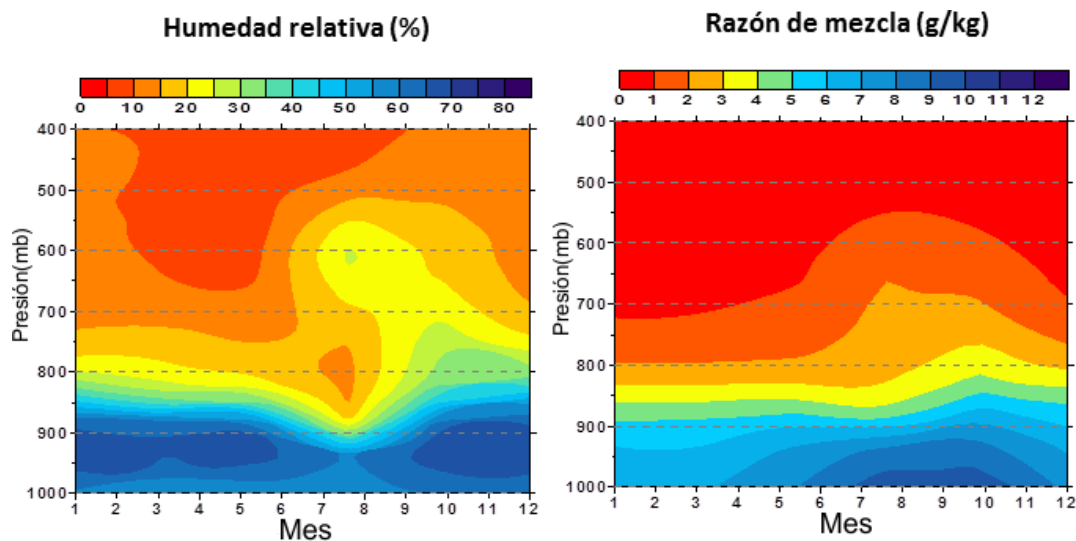
(a)



(b)

**Figura 2.2.** (a) Localización de las Islas Canarias y situación media sinóptica, donde se muestra la presión en superficie. (Fuente: Sosa et al. (2011)).(b) Perfil vertical de la isla de Tenerife. Donde CML indica la capa límite marina, IT la inversión térmica y TL es la troposfera libre.





**Figura 2.3.** Variaciones estacionales de la humedad relativa y relación de mezcla en la baja troposfera sobre Canarias (Fuente: Carrillo *et al.* (2015)).

lo largo del día, en la altura del mar de nubes se debe al régimen de vientos. Durante el día se tiene un régimen anabático de viento que asciende por las laderas, elevando la base de ese mar de nubes, mientras que por las noches se tiene un viento catabático que produce una disminución en altura de la cima del mar de nubes (Cuevas (1995)). Debido a la presencia de inversiones, la baja troposfera está fuertemente estratificada, siendo, por tanto, más importante el movimiento horizontal que el vertical, e impidiéndose el ascenso del aire y el desarrollo convectivo vertical, responsables de la formación de precipitaciones. Hay que tener en cuenta que las islas se encuentran bajo la influencia de una corriente fría que deriva de la corriente del Golfo denominada corriente fría de Canarias. La presencia de esta corriente fría de Canarias ayuda al fortalecimiento del alisio a niveles bajos y favorece la subsidencia de aire sobre Canarias (Cuevas (1995)). El gran aporte de humedad que ofrecen los vientos alisios a las islas se debe a que se mueven por encima de esta corriente marina fría. Sólo perturbaciones superficiales (bajas atlánticas) o de niveles altos (depresiones aisladas) son capaces

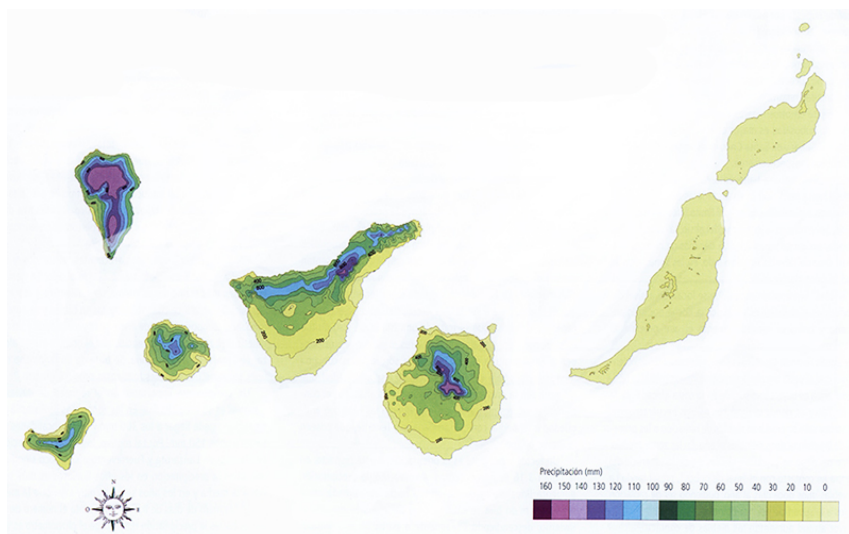
de romper esta inversión térmica y dar origen a los eventos de precipitación. La mayoría de las situaciones de lluvias que se producen en Canarias no se detectan a nivel de superficie y sólo son evidentes cuando se analizan los niveles altos.

El régimen de precipitaciones de las Islas Canarias está fuertemente influenciado por la orografía de cada isla, así como por la altura máxima de cada una de ellas. Aunque es verdad que la altura máxima de las islas no varía la circulación atmosférica a niveles altos, sí influye en la formación de fenómenos locales de turbulencias, con movimientos de aire ascendentes o descendentes. Por tanto, la inestabilidad que se alcanza en cada isla es distinta, y también la cantidad de lluvias registradas en cada una. Se sabe que en los eventos de precipitación que se producen en las islas, éstos van aumentando a medida que la perturbación se va moviendo sobre el archipiélago, de este a oeste. Dependiendo de la disposición de barrancos y cumbres, y de la altitud, entre otros factores, una misma masa de aire se comporta de manera diferente en una u otra isla. En las islas más montañosas, la disposición de sus cumbres y de sus barrancos facilita que entren advecciones atlánticas por sus vertientes noroccidentales, impidiendo que afecten a la región oriental. En casos donde la inestabilidad es muy grande, las nubes consiguen pasar por las cumbres y se produce precipitación en ambas fachadas. La precipitación generada por los alisios es escasa, produciendo sólo lloviznas cuando el mar de nubes se estanca en la vertiente norte. Aunque son escasas las precipitaciones producidas por masas de aire frío del NE, es posible que las cumbres de las islas más montañosas se vean afectadas por ellas. Estas incursiones aparecen representadas en los mapas sinópticos como vaguadas en los niveles altos. La principal característica de estas incursiones del NE es la gran inestabilidad que producen y, por tanto, originan grandes cantidades de precipitaciones tanto en forma de lluvia como de nieve en las cumbres (Marzol (1987)).

Como puede verse en la Figura 2.4, donde se representa la distribución de precipitación en Canarias, la orografía juega un papel importante en el patrón de precipitación. Dentro de cada isla, la cantidad de precipitación varía en función de la vertiente y de la altura. La precipitación media en Tenerife es de unos 394mm/año (Fuente: Consejo Insular de Aguas de Tenerife). La mayor canti-

dad de lluvia recogida en las islas se encuentra en la zona de medianías, zona comprendida entre los 300 y 700m.s.n.m, disminuyendo en las cumbres. La disposición de las costas, rectilíneas o recortadas, con o sin desembocaduras de barrancos, provocan contrastes en la distribución espacial de la pluviosidad. En las zonas de costa, cuando están abiertas a la dirección dominante de los alisios y coincide que en ellas desembocan barrancos estrechos, las masas de nubes se canalizan a través de éstos y, a partir de los 600m de altitud, cuando se desencadena el proceso de lluvia, la descarga de vapor de agua es máxima a partir de este nivel. Coincidiendo con esta orientación y altitud encontramos, al nordeste de las islas de La Palma, La Gomera y Tenerife, las áreas más húmedas y lluviosas con una vegetación formada por laurisilva y fayal-brezal (Marzol (1987)). Las precipitaciones en las islas presentan una fuerte estacionalidad, como corresponde a un clima de tipo "mediterráneo" (Csa, según la clasificación de Köppen-Geiger AEMET (2012)), siendo prácticamente nulas en los meses de verano y primavera y más abundantes en otoño e invierno, donde el valor máximo mensual se encuentra en el rango de 30 y 100mm (Herrera *et al.* (2001)). En Tenerife, los meses más lluviosos son los de enero y noviembre, siendo importante el mes de febrero en medianías orientales (Marzol (1987)). Durante el invierno, y provocado por el descenso de latitud de la circulación atmosférica, llegan a Canarias borrascas de la zona templada. Durante estos meses, y debido al desplazamiento del anticiclón de las Azores hacia el Oeste o Sudoeste, nos llegan a las islas perturbaciones (del NW al SE) asociadas al frente Polar que se descuelgan en su movimiento hacia el Este. En la mayoría de los casos, las islas son barridas por las colas de los frentes y no por el núcleo de la borrasca. Sólo cuando el descenso latitudinal es muy acusado, llegan a Canarias los núcleos de las bajas. Hay que destacar que las precipitaciones producidas por un caso u otro difieren, teniéndose lloviznas en el caso de ser producidas por las colas de los frentes e intensidades considerables en los eventos donde el núcleo de las borrascas alcanza a las islas.

Otra de las características destacadas del clima de Canarias hace referencia a las intrusiones de aire sahariano. La cercanía de Canarias al continente africano



**Figura 2.4.** Distribución de la precipitación en Canarias. (Fuente: de Nicolás *et al.* (2011)).

permite que, bajo determinadas situaciones sinópticas, éstas se vean afectadas por masas de aire procedentes de África con importantes cargas de polvo en suspensión (calima). Distintos estudios de estas intrusiones en Canarias (Cuevas (1995); Bustos *et al.* (1998); Rodríguez *et al.* (2001); Torres *et al.* (2001); Dorta (2005)), observan que, aunque las causas que producen estas intrusiones van cambiando según las estaciones del año, este transporte de material particulado desde África está gobernado por un anticiclón situado al norte de África. Las intrusiones producidas en los meses de verano (junio-agosto) se dan en altitudes más altas que las de invierno, pues el anticiclón se desplaza en altura, hasta aproximadamente 850HPa. Las intrusiones estivales, aunque no son tan intensas como las de invierno, sí tienen una mayor duración. En los meses de otoño e invierno (octubre-noviembre), la llegada de calima a las islas se debe a tormentas de polvo locales producidas en zonas cercanas a Canarias. En estos casos, la intrusión se da sólo a nivel de superficie y son intensas pero de muy corta duración. En invierno (febrero-marzo) se cuenta con las intrusiones más intensas y con mayor incidencia a nivel de superficie, pudiendo alcanzar también la troposfera libre

(Alonso-Pérez (2007); Torres *et al.* (2002)).

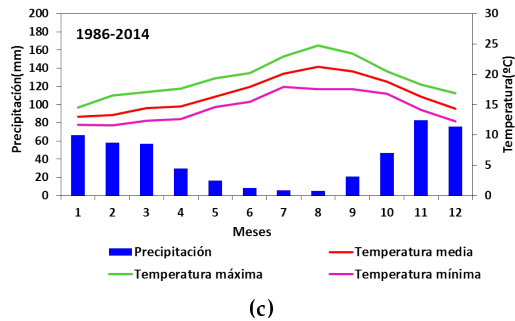
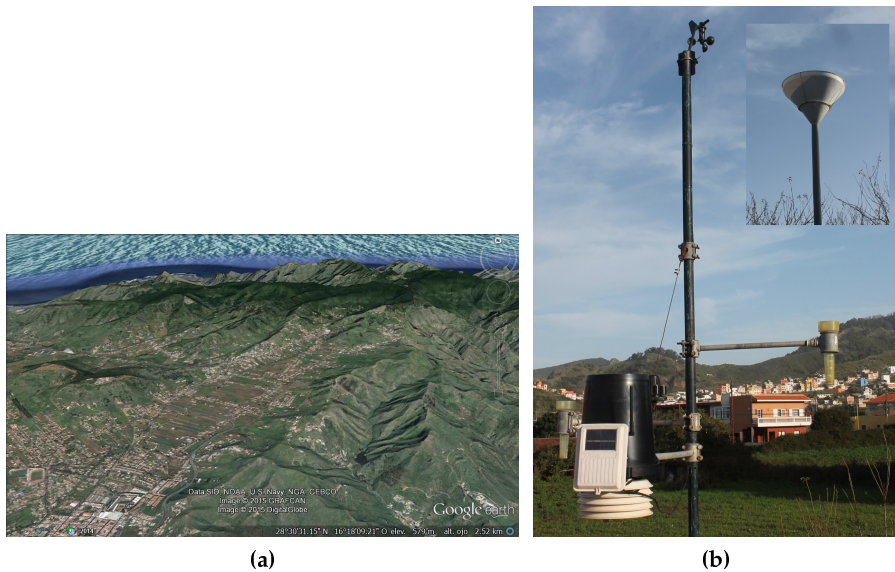
### **2.1.2. Estación de El Rayo (WMO Code 6001501)**

La estación de El Rayo se encuentra, como se ha mencionado anteriormente, en el Valle de Aguere (28.5°N, 16°O) a 580m.s.n.m, en el NE de Tenerife (Figura 2.5 (a,b)). Una de las características del valle en el que se encuentra la estación es que es un camino natural del aire oceánico que sopla de norte a sur entre los montes de La Esperanza y de Las Mercedes. La estación está bajo la influencia directa del aire de NO que predomina en el valle (vientos alisios canalizados desde el océano). Los valores de humedad relativa son altos durante todo el año. Los eventos de precipitación se registran principalmente en las estaciones de otoño e invierno, siendo escasos o inexistentes durante los meses de verano (Figura 2.5 (c)).

La información meteorológica en la estación de El Rayo se obtuvo con una estación Davis Vantage PRO 2 Plus (Davis Instruments, California, EEUU) la cual dispone de un conjunto de sensores integrados que incluye veleta y anemómetro, sensores de temperatura, humedad relativa, presión, pluviómetro (con un embudo de 20cm de diámetro con depósito) y sensor de radiación UV y total. Dicha estación se comunica con una consola central de forma inalámbrica, con una frecuencia de actualización de 2.5 segundos. En el caso de no disponer de este dato se hace uso de la base de datos de OGIMET ([www.ogimet.com](http://www.ogimet.com)) basados en los registros de Global Summary Of the Day (GSOD) de la NOAA . En esta base de datos se escoge la estación 60015, localizada en el aeropuerto de Los Rodeos que se encuentra aproximadamente a 6km de la zona de muestreo, que para valores de temperaturas medias de eventos es una buena aproximación a los datos del punto de muestreo.

### **2.1.3. Estación de Taborno (WMO Code 6001801)**

La estación de Taborno (28.32°N 16.16°O) se localiza en el macizo de Anaga, junto a la montaña de la Cruz de Taborno, en el extremo noreste de la isla de Te-



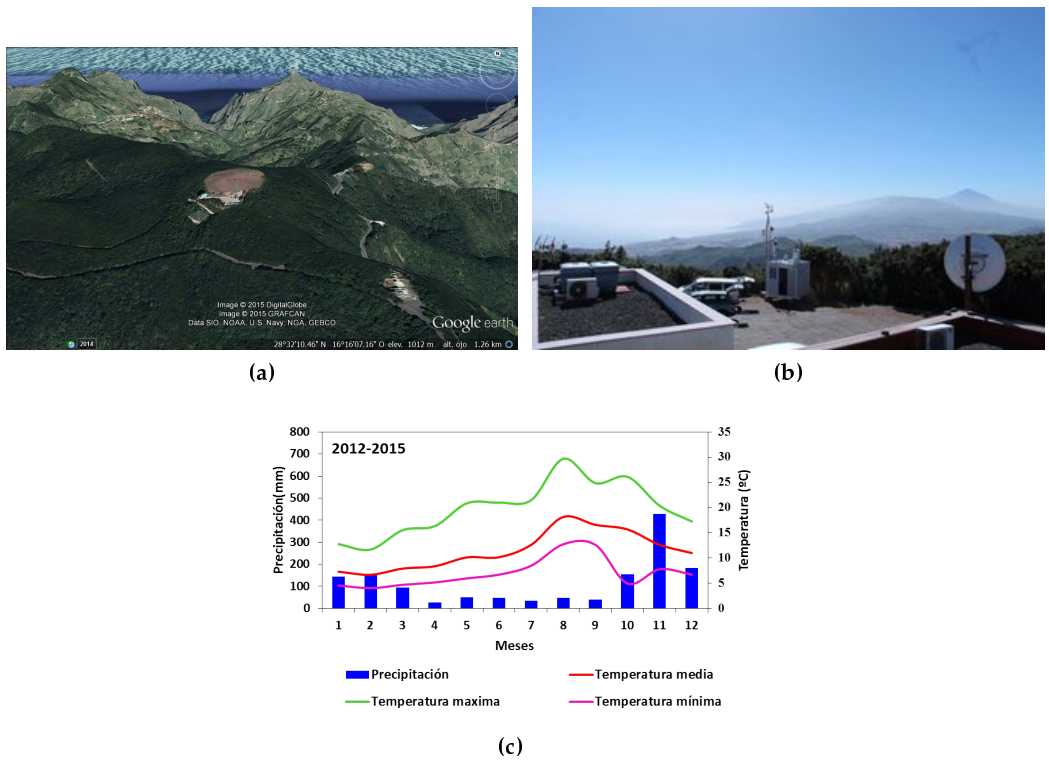
**Figura 2.5.** (a, b) Estación de El Rayo (Fuente: Google Earth). (b) Climograma de la estación de El Rayo, calculado a partir de la base de datos de OGIMET, estación 60015, situada en el Aeropuerto de Los Rodeos.

nerife (Figura 2.6 (a,b)). La estación está situada dentro de las instalaciones pertenecientes a la Agencia Española de Navegación Aérea (AENA), a una altura de 1015m.s.n.m. La elección de esta zona de la isla se debe a que se encuentra prácticamente dentro de la capa de estratocúmulos explicada anteriormente que se forma debido a la inversión térmica y se localiza en torno a los 900-1500m.s.n.m. La vegetación de la zona es de tipo fayal-brezal con abundantes líquenes epifitos generados por la constante presencia de niebla en la zona. Como puede verse en la Figura 2.6 (c) los meses de octubre, noviembre y diciembre son los más lluviosos, siendo mínima esta precipitación en el mes de mayo.

Los parámetros meteorológicos en la estación de Taborno se obtuvieron en una torre de 7 m de altura, cada minuto y almacenados en un registrador de datos Combilog (Up GmbH, Cottbus, Alemania) como medias o totales cada cuarto de hora, e instrumentada con los siguientes equipos: temperatura y humedad relativa (termohigrómetro HMP45C, Campbell Scientific Ltd., Loughborough, Reino Unido); radiación global (piranómetro SKS 1110, Skye Instruments Ltd., Powys, Reino Unido); dirección (veleta W200P, Campbell Scientific Ltd., EE. UU.) y velocidades media/máxima (anemómetro A100R, Campbell Scientific Ltd.) de viento; y lluvia incidente (pluviómetro Rain-O-Matic Professional, 0.2 mm resolución; Pronamic Bekhøi International Trading Engineering Co. Ltd., Dinamarca).

### 2.1.4. Estación de Izaña (WMO Code 6001001)

La estación de Izaña (Figura 2.7 (a,b)) se encuentra situada a 2400m.s.n.m., en el observatorio de alta montaña (28.30°N, 16.50°O) del Centro de Investigación Atmosférica de Izaña. Izaña es una estación representativa de la troposfera libre al situarse por encima de la inversión de temperatura. Durante la mañana, el régimen de vientos es ascendente, mientras que por la noche el régimen es descendente, transportando aire desde los niveles altos. En la troposfera libre los vientos presentan una gran variabilidad, la dirección del viento más frecuente es de NW (Bustos *et al.* (1998)). Sin embargo, en verano, también son frecuen-



**Figura 2.6.** (a y b) Estación de Taborno (Fuente: Google Earth). (c) Climograma de la estación de Taborno, calculado a partir de la base de datos de la propia estación.



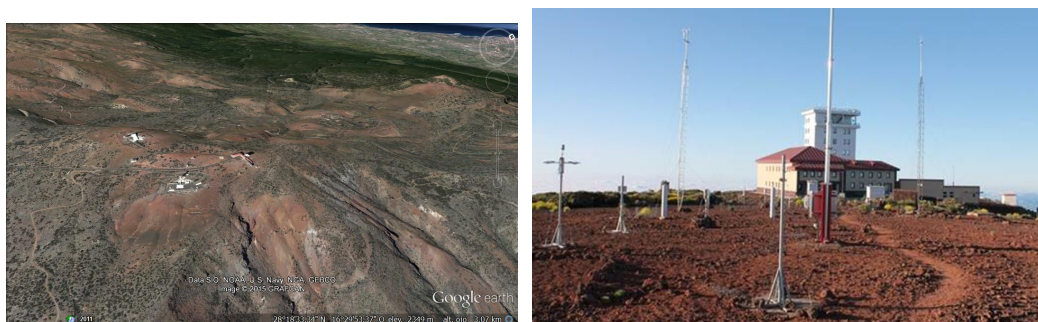
tes vientos de dirección SE (Chiapello *et al.* (1999)). Las condiciones climáticas de Izaña se deben principalmente a la altitud. Su clima es extremadamente seco durante todo el año (Figura 2.7 (c)). Debido a esta escasa precipitación, la vegetación alrededor de Izaña es escasa. Los eventos de precipitación que se registran se deben a tormentas atlánticas. En los meses de invierno, estos eventos pueden darse en forma de nieve. La variación térmica diaria es muy alta durante todo el año.

La estación automática de Izaña está situada en el jardín meteorológico. Se usan los siguientes sensores: una sonda de temperatura y humedad Thies compact (Adolf Thies GmbH, Alemania) y un pluviómetro Thies (Adolf Thies GmbH, Alemania) de 200cm<sup>2</sup> de superficie colectora. Los datos se almacenan cada minuto en un registrador Thies DL16 PRO.

## **2.2. Materiales y métodos**

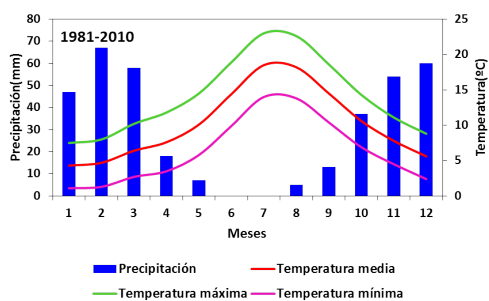
### **2.2.1. Muestras de precipitación**

Debido a la escasez de lluvias que se da en Canarias y a los diferentes mecanismos sinópticos capaces de generar precipitación en esta región y con el fin de obtener información más detallada de la relación entre composición isotópica y los parámetros atmosféricos relacionados con el fraccionamiento, se ha optado por un régimen de muestreo a base de eventos individuales en la mayoría de las estaciones. En el caso de las estaciones de la red GNIP se opta por un muestreo acumulativo integrativo (mensual) que significa que el agua será acumulada durante el periodo definido de observación. Para comparar nuestros datos con los resultados basados en datos de la red GNIP, se calcularán a posteriori los valores promedio mensuales según la metodología aconsejada por el IAEA . Las directrices que se siguen para la recolección de la muestras son las dadas por la IAEA (2014), las cuales tratan de evitar, fundamentalmente, la evaporación y el consiguiente enriquecimiento de la muestra (Mook (2002); Herrera (2001)). Aunque se trata de recoger cada evento de precipitación, algunas de las muestras se deben



(a)

(b)



(c)

**Figura 2.7.** (a, b) Estación de Izaña (Fuente: Google Earth). (c) Climograma de la estación de Izaña, obtenido de la base de datos abierta de la página web de AEMET (<http://www.aemet.es/es/portada>).

a la acumulación de varios días, debido a que en ciertas ocasiones se hacía imposible llegar a la estación de muestreo, o porque el propio evento era de larga duración.

Para evitar la evaporación de las muestras durante su recogida, así como en su posterior almacenaje, se coloca en la botella de recolección un espesor de aproximadamente 0.5cm de aceite de parafina (Clark y Fritz (1997); Scholl *et al.* (2002); Prada *et al.* (2015)). Antes de enviar las muestras a analizar, se decantan para separar la parafina del agua de precipitación y se envasan en botes de 5ml (se usan botes de Polietileno de Alta Densidad (PEAD)) sellados con parafina y evitando que queden burbujas de aire en los mismos. En cada botella se anota el nombre de la estación, el periodo de muestreo y la cantidad de precipitación (Figura 2.8).



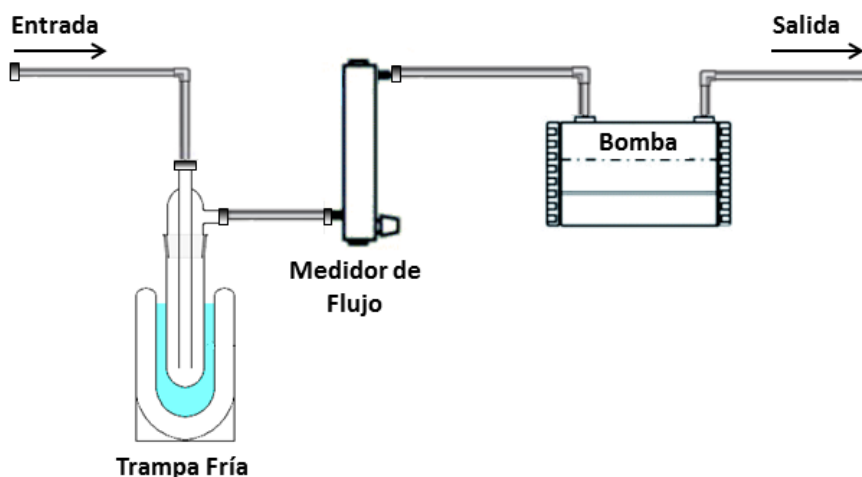
Figura 2.8. Proceso de decantación en el laboratorio .

### 2.2.2. Muestras de vapor

La técnica utilizada para recoger el vapor de agua es la sublimación, mediante lo que se denomina trampa fría (Gourcy y Gourcy (2005)). La sublimación es el

paso de una sustancia del estado sólido al gaseoso, y viceversa, sin pasar por el estado líquido. Con esto se garantiza que la composición isotópica no cambie. La capacidad de una sustancia para sublimar depende de la presión de vapor a una temperatura determinada y es inversamente proporcional a la presión externa. Cuanto menor sea la diferencia entre la presión externa y la presión de vapor de una sustancia, más fácil sublimará. Al igual que con las muestras de precipitación, en la recogida de las muestras de vapor también se siguen las directrices dadas por la IAEA. Para la obtención del vapor de agua se cuenta con una bomba de vacío (WISA MODELL 200) unida a una trampa refrigerada de vidrio (Figura 2.9 y 2.10). Para conseguir sublimar todo el vapor atmosférico se usa una mezcla refrigerada (etanol (alcohol etílico)) a una temperatura entorno a los  $-69^{\circ}\text{C}$ . A presiones iguales o inferiores a la atmosférica, rango de presiones con las que se trabaja, el aire se satura ( $w=w_s$ ) a temperaturas por debajo de los  $-15^{\circ}\text{C}$ , y se produce el cambio de la fase de gas a sólido. El flujo de aire que se utiliza está entre 0.22 y 0.25LPM. Este rango de flujo y el hecho de tener temperaturas por debajo de  $-69^{\circ}\text{C}$ , evita que se produzca la congelación parcial del vapor de agua, evitándose así fraccionamientos isotópicos indeseables, pues los isótopos pesados condensan antes que los ligeros (Dansgaard (1953)). La eficiencia del método utilizado queda demostrada a partir de las razones de mezcla a la entrada y a la salida del sistema. Cuanto mayor sea la diferencia entre las razones de mezcla, la eficiencia del método es mayor, pues se demuestra que todo el vapor de agua que pasa por el dispositivo ha sublimado. A la entrada del sistema, siendo la presión media anual en Izaña de 770mb y la tensión parcial del vapor de agua de 13.11mb, se tiene una relación de mezcla en torno a 0.01. Para calcular la razón de mezcla de la salida (la que se da en el interior de la trampa de vidrio, se debe tener en cuenta la tensión de saturación del hielo en torno a los  $-70^{\circ}\text{C}$  y la presión dentro de la trampa de vidrio. La presión a la que se encuentra la trampa de vidrio coincide con la presión media anual en Izaña, pues la variación de presión que puede producirse en el recorrido por el tubo hasta que llega a la trampa de vidrio, es despreciable, en el rango de flujo en el que se trabaja. Por tanto, a la salida, siendo la presión parcial del hielo a  $-70^{\circ}\text{C}$  igual

a  $2.614 \cdot 10^{-3}$  mb (Iribarne y Godson (2012)), la razón de mezcla es de  $3.39 \cdot 10^{-6}$ . Podemos descartar, por tanto, que quede agua sin condensar dentro del dispositivo. Además, hay que tener en cuenta que el tamaño de la trampa de vidrio es el adecuado para que todo el vapor de agua alcance la presión de saturación dentro de él.



**Figura 2.9.** Esquema del sistema utilizado en la obtención de vapor de agua. Consta de una bomba de vacío, llave de control de flujo, una trampa de vidrio donde congela el agua, la mezcla frigorífica (etanol) y, por último, la entrada de flujo de aire.

Generalmente, las muestras se recogen con periodicidad semanal (de martes a martes). Aunque, en ocasiones es necesario más tiempo dependiendo de las condiciones de humedad, con el fin de obtener un volumen de agua adecuado para su posterior análisis. Cada día, los observadores que trabajan en el CIAI, revisan todo el dispositivo de obtención de vapor de agua, en especial el flujo de entrada de aire y la temperatura, para evitar que se produzcan desviaciones de los valores establecidos como referencia ( $-69^{\circ}\text{C}$  y  $0.22\text{-}0.25\text{LPM}$ ) y que son los responsables de que no se tenga congelación parcial del agua y, por tanto, un cambio en la composición isotópica debido al fraccionamiento.

Cuando se cambia la trampa de vidrio, se almacena en una nevera para que la muestra sólida se licúe. Se han obtenido cantidades de agua entre 19 y 1.7ml. Una vez obtenida la muestra líquida, se introduce ésta en viales que se sellan con parafina para evitar que se produzca evaporación y se obtengan datos erróneos en el análisis isotópico. Las muestras se envían para su análisis, a la IAEA.

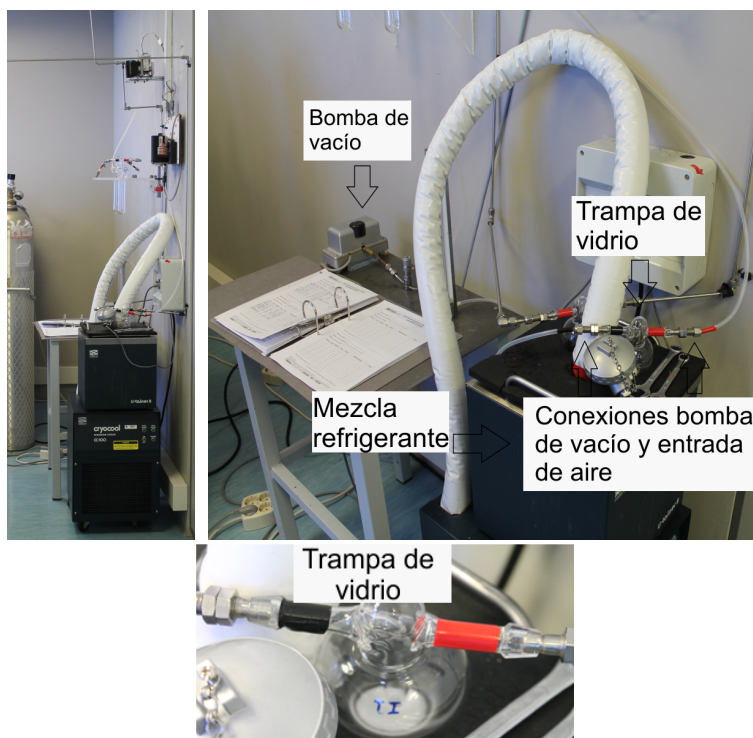


Figura 2.10. Fotos del dispositivo utilizado para la obtención del vapor de agua

### 2.2.3. Análisis de las muestras

Los análisis isotópicos son realizados en el Laboratorio de Hidrología Isotópica del IAEA dentro del proyecto GNIP, usualmente por medio de espectrometría de masas (IRMS). Para las medidas de oxígeno-18 se utiliza un Finnigan Delta+dual inlet IRMS con incertidumbre de 0.1‰ frente al VSMOW, o por GVI Iso-

prime CF-IRMS cuya incertidumbre es de 0.2‰ frente VSMOW. Para el estudio del deuterio se utilizan los espectrómetros Finnigan Delta+ o Finnigan MAT250 dual inlet IRMS (incertidumbre de 1‰ frente al VSMOW) o por GVI Isopri-me CF-IRMS (incertidumbre de 2‰ frente VSMOW). Es necesario preparar las muestras antes de introducirlas en el espectrómetro de masas. Existen distintas técnicas que dependen del isótopo que se quiere analizar. En este laboratorio de la IAEA, utilizan para el análisis de oxígeno-18, el método de Equilibrio de H<sup>2</sup>O/CO<sub>2</sub> o Pirolisis de Alta Temperatura de Flujo Continuo. En el caso del deuterio se utiliza, como para el oxígeno-18, el método de Equilibrio de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> o Pirólisis de Alta Temperatura de Flujo Continuo. Las muestras también pueden ser preparadas usando la Reducción Zn/H<sub>2</sub>.

La incertidumbre instrumental en los análisis depende del tipo de espectrómetro que se use, siendo, para el oxígeno-18 de 0.1 o 0.2‰ y, para el deuterio, de 1 o 2‰. En el caso del exceso de deuterio, el error en la medida es mayor, pues se calcula a partir de las incertidumbres del oxígeno-18 y del deuterio según la ecuación (2.1). Se obtiene una incertidumbre entre 1-2.1‰.

$$\sigma(d) = \sqrt{\sigma(\delta D)^2 + 8 \cdot \sigma(\delta^{18}O)^2} \quad (2.1)$$

Siendo  $\sigma$  el error analítico.

#### 2.2.4. Sondeos

Los datos de los sondeos que se utilizan, se obtienen de las radiosondas, sondas VaisalaRS92, (Presión, Temperatura y Humedad (PTU)), lanzadas automáticamente todos los días a las 00 y 12UTC, desde la estación de Güimar en Tenerife (28.32°N, 16.38°W y a 105m.s.n.m). Güimar está situado en la costa central a sotavento de la dorsal central de Tenerife, haciendo que la vertiente sur del valle de Güimar quede expuesta a la acción de los vientos alisios procedentes del noreste (Campos *et al.* (2011)). Los diagramas se obtienen en la página web de la Universidad de Wyoming (<http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>) eligiendo la estación 60018.

### 2.2.5. Retro-trayectorias

Como se explica en el Capítulo 1, la composición isotópica depende de la historia de las masas de aire que producen precipitación o de las que se extrae el vapor de agua. Para determinar cuál es el origen de las masas de aire que llegan, en una determinada fecha, a cada estación, calculamos las retro-trayectorias (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT)) provistas por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica Laboratorio de Medios Aéreos (National Oceanic and Atmospheric Administration Air Resources Laboratory) (NOAA ARL), a través de su página web <http://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajasrc.pl> (Draxler y Rolph (2003)). Para la base de datos meteorológica se usan los datos del Centro Nacional de Investigación Atmosférica Centro Nacional para la Investigación Atmosférica (National Centers for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research) (NCEP/NCAR) Reanalysis, que utiliza el Climate Data Assimilation System (CDAS) para el análisis del estado de la atmósfera. En la componente vertical se eligen trayectorias isentrópicas, donde los vientos se mueven sobre superficies con temperatura potencial constante. Se escoge este tipo de retro-trayectorias porque se sabe que el viento real se ajusta mejor a este tipo de superficies (Cuevas (1995)). La resolución de estas trayectorias es de 2.5° de latitud-longitud y con salidas cada 6 horas. La salida de datos de HYSPLIT consiste en coordenadas tanto horizontales, latitud y longitud, como verticales, metros sobre el nivel del mar, calculadas cada hora a lo largo de la trayectoria. También es posible obtener distintas variables meteorológicas como la presión atmosférica, la temperatura ambiente y potencial, la precipitación o la humedad relativa, calculadas a partir de la base de datos meteorológica usada en el cálculo de la retro-trayectorias y válidas para ese tiempo y posición de la trayectoria.



## Resultados y Discusión

En este capítulo se recogen los resultados del estudio de la composición isotópica de muestras de agua atmosférica (precipitación y precipitación junto con vapor de agua, cuando se midan ambos) llevado a cabo en las estaciones presentadas en el capítulo anterior. Con los datos obtenidos se realiza, primeramente, una valoración estadística de los mismos, comprobando que las razones isotópicas encontradas se ajustan a los valores esperados para esta latitud según las fuentes documentales existentes. Se analiza en detalle la relación entre el oxígeno-18 y el deuterio mediante el cálculo y análisis de la línea meteórica local. Se estudia también la dependencia de las razones isotópicas con diferentes variables atmosféricas que permitan dilucidar aquellos procesos meteorológicos que influyen en sus razones (dentro de la región subtropical como la nuestra) para comprender mejor los mecanismos que influyen en el fraccionamiento isotópico. Sin duda, esta información será de vital importancia para poder usar las razones isotópicas del agua atmosférica como indicadores climáticos. Los estudios de estas relaciones con variables climáticas nos permitirán explicar variaciones estacionales, altitudinales, tendencias, etc.

Por último, y para cada estación, se analizan las concentraciones isotópicas obtenidas respecto de la procedencia e historia de la masas de aire, mediante el cálculo de retrotrayectorias isentrópicas (modelo HYSPLIT). Esto nos permitirá dilucidar las relaciones existentes entre valores isotópicos y regiones fuentes, así como comprender algunos procesos que pueden influir en los mecanismos que ocasionan el fraccionamiento isotópico relacionados con la historia de la masa

de aire desde la fuente hasta nuestro lugar de medida.

Todos los valores de la composición isotópica presentados en esta memoria corresponden a valores en ‰ VSMOW y con incertidumbre de 0.1‰ a 0.2‰ frente VSMOW para el oxígeno-18 y de 1‰ a 2‰ frente VSMOW para el deuterio, tal como hemos comentado.

### 3.1. Estudio de la precipitación en la estación de El Rayo

Desde enero de 2007 hasta mayo de 2013 se recogen 152 muestras de eventos de precipitación en esta estación. Algunos de estos eventos se deben a precipitaciones registradas en un solo día, mientras que otros tienen una duración incluso de semanas. La recogida de muestras se realiza siguiendo el protocolo de actuación de la IAEA explicado en el Capítulo 2.

El rango de variación en el periodo de estudio del oxígeno-18 oscila entre  $-9.29‰$  y  $0.03‰$ , mientras que en el deuterio se tiene un rango de valores comprendidos entre  $-67.94‰$  y  $13.96‰$ . Los valores de exceso de deuterio se encuentran entre  $3.98‰$  y  $30.71‰$ . El valor promedio es de  $-2.81‰$  con una desviación estándar de  $1.77‰$  para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $-7.24‰$  con  $14.10‰$  de desviación de  $\delta\text{D}$ . Para el exceso de deuterio se tiene un valor promedio de  $15.22‰$  y desviación de  $4.65‰$ . Éstos y otros datos estadísticos se resumen en la Tabla 3.1.

Durante los eventos de precipitación, las temperaturas variaron de  $21^\circ\text{C}$  a  $8^\circ\text{C}$ , con valor medio de  $14^\circ\text{C}$ . La precipitación oscila de  $266.20\text{mm}$  a  $0.40\text{mm}$ , siendo el valor promedio de  $18.3\text{mm}$ .

Los valores promedio de la composición isotópica registrados son acordes con investigaciones previas realizadas en Canarias (Araguás-Araguás y Diaz-Teijeiro (2005); Custodio (1988); Diaz-Teijeiro *et al.* (2009); Gasparini (1989); Gasparini *et al.* (1990); Gonfiantini (1974); Herrera (2001); Marrero (2010)) y con los mapas promedio calculados a partir de la información que se obtiene del proyecto GNIP (<http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/userupdate/Waterloo/>). Según esta última fuente, los valores de  $^{18}\text{O}$  para la región subtropical donde se

**Tabla 3.1.** Estadística del periodo de muestreo en la estación de El Rayo

	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$d(\text{‰})$
<b>Promedio</b>	-2.81	-7.24	15.22
<b>Desviación estándar</b>	1.77	14.11	4.66
<b>Media Ponderada</b>	-3.86	-15.55	15.32
<b>Mínimo</b>	-9.29	-67.94	3.98
<b>Percentil 20</b>	-3.97	-15.8	10.44
<b>Percentil 40</b>	-2.72	-7.58	13.9
<b>Percentil 60</b>	-2.06	-1.99	16.8
<b>Percentil 80</b>	-1.43	3.68	18.98
<b>Máximo</b>	0.03	13.96	30.71

encuentra Canarias estarían comprendidos entre  $-3\text{‰}$  y  $-6\text{‰}$ , los correspondientes al deuterio entre  $10\text{‰}$  y  $-38\text{‰}$  y el exceso de deuterio entre  $8\text{‰}$  y  $12\text{‰}$ . Como podemos ver, el exceso de deuterio de nuestros datos muestra un valor algo superior al rango dado por los mapas del GNIP. También otros estudios, tales como los de Díaz (Díaz-Teijeiro *et al.* (2009)) que obtienen un valor de  $d=6.9\text{‰}$ , difieren del valor medio obtenido en la estación de El Rayo. La diferencia entre el valor de exceso de deuterio ponderado que obtenemos nosotros respecto del obtenido por Díaz-Teijeiro *et al.* (2009), puede deberse tanto a la diferencia de altitud a la que se encuentran las estaciones, 580 m.s.n.m frente a los 36 m.s.n.m del estudio previo, pues el exceso de deuterio aumenta con la altitud (Rozanski *et al.* (2001)), como a los parámetros que pueden afectar a la precipitación en ambas localizaciones (reevaporación, procesos de mezcla dentro de la capa límite, etc.), a tenor de las diferencias en las condiciones climáticas de ambos emplazamientos (temperatura, humedad relativa, presión, vientos locales, etc.).

Por otro lado, se puede comprobar que existe una buena concordancia entre nuestros resultados, tanto para el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio, con los obtenidos a partir de estudios de modelización de la composición isotópica a nivel global (Bowen y Revenaugh (2003); Werner *et al.* (2011)).

### 3.1.1. Línea Meteórica

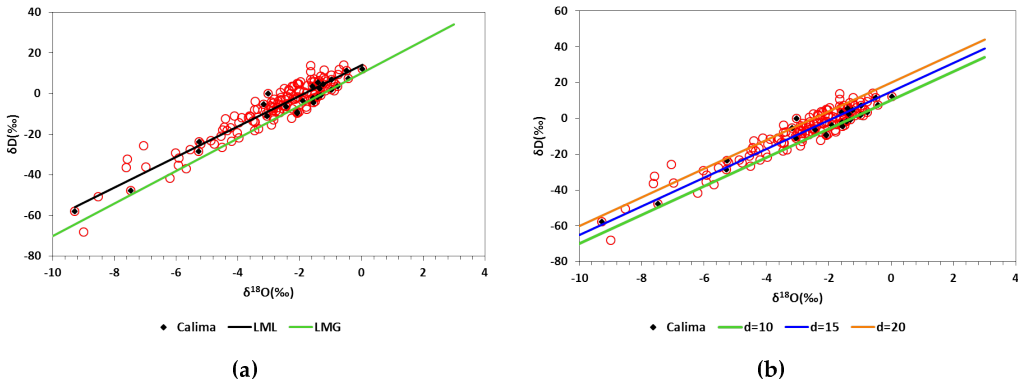
La relación que existe entre el deuterio y el oxígeno-18 en los datos de precipitación se expresa mediante la denominada Línea Meteórica Local (LML). Las diferencias de ésta respecto de la Línea Meteórica Global (LMG), obtenida por Craig (1961) ( $\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10$ ), nos dan una indicación de los principales procesos que intervienen en la formación de la precipitación (regiones fuente, factores que determinan el fraccionamiento isotópico y que están relacionados con la historia de la masa de aire, etc.).

En la Figura 3.1 y en la Tabla 3.2 se da información de los valores obtenidos para la LML en diferentes situaciones y se analizan las mismas en función de las diferencias que presentan con respecto a la LMG y de estudios similares realizados en Canarias. En la Figura 3.1 (b) se representan los valores de la composición isotópica entre rectas con distintos valores de exceso de deuterio, por un lado el valor medio del exceso de deuterio en el océano  $d=10\text{‰}$  (LMG), el valor medio de climas mediterráneos  $d=20\text{‰}$  y el valor medio esperado para la región de Canarias  $d=15\text{‰}$ .

Como hemos mencionado en capítulos precedentes, uno de los cambios más drásticos en las condiciones atmosféricas (humedad, temperatura, composición particulada...) que se dan en Canarias, está relacionado con las intrusiones de aire sahariano (eventos de calima). En este sentido, hemos analizado por separado aquellos eventos de precipitación que están precedidos por invasiones de aire del vecino continente africano, con el fin de dilucidar si las razones isotópicas se ven afectadas por tales condiciones y, por lo tanto, que éstas puedan servir como indicadores de tales intrusiones en estudios climáticos y/o paleoclimáticos.

En la Tabla 3.2 se presenta la LML calculada a partir de las 152 muestras recogidas en El Rayo y también las líneas de regresión obtenidas para los eventos con y sin calima. Para la clasificación de los eventos relacionados con intrusiones africanas se tiene en cuenta si se produce intrusión durante el periodo que dura el evento de precipitación o bien si tuvimos intrusión un día o dos días antes de empezar a recoger la muestra correspondiente. Hemos establecido es-

### 3.1. Estudio de la precipitación en la estación de El Rayo



**Figura 3.1.** Relación de la composición isotópica de la precipitación de El Rayo. En rojo se muestra la composición isotópica de todos los eventos y en negro aquellos eventos recogidos bajo la presencia de calima en La Laguna. a) La línea sólida verde representa la LMG obtenida por Craig, la negra representa la LML. b) La línea sólida verde representa la recta con valor de  $d = 10\text{‰}$  (LMG), la línea sólida azul posee un valor de  $d = 15\text{‰}$  y la línea sólida naranja con  $d = 20\text{‰}$ .

tas condiciones de uno o dos días porque las condiciones atmosféricas que se pueden tener unos días después, pueden estar influenciadas por estos episodios de procedencia africana. Para determinar qué eventos se dieron bajo intrusiones de polvo o inmediatamente posterior a ellas, se ha utilizado el criterio expuesto por (Guirado (2015)). Se considera que se está bajo intrusiones de polvo en Santa Cruz de Tenerife cuando el espesor óptico de aerosoles (aerosol optical depth, AOD) en 500nm es mayor a 0.15 y el exponente de Angström (EA) en el rango 440-870nm menor a 0.5. Haciendo uso de la base de datos de AERONET (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>) se descargan los datos del nivel 2 de La Laguna y se aplica el criterio expuesto. Se elige la estación de Santa Cruz como apoyo a la de La Laguna, para aquellos días sin datos. La justificación para elegir el mismo criterio de condiciones de intrusiones de polvo en La Laguna que en Santa Cruz se apoya en que los rangos de estas variables son los mismos en Santa Cruz que en La Laguna (ver Apéndice A).

La LML obtenida se ajusta a lo obtenido en investigaciones realizadas con an-

**Tabla 3.2.** Líneas de regresión de la composición isotópica del deuterio frente al oxígeno-18 para las 152 muestras (LML), los eventos con calima y eventos sin calima.

	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
<b>LML</b>	152	$\delta D = (7.53 \pm 0.21) \cdot \delta^{18}O + (13.91 \pm 0.71)$	0.89
<b>Eventos con calima</b>	25	$\delta D = (7.19 \pm 0.40) \cdot \delta^{18}O + (11.44 \pm 1.20)$	0.93
<b>Eventos sin calima</b>	127	$\delta D = (7.70 \pm 0.24) \cdot \delta^{18}O + (14.82 \pm 0.83)$	0.88

terioridad en las islas (Custodio (1988); Custodio y Manzano (2000); Gasparini *et al.* (1987, 1990); Gonfiantini *et al.* (1973, 1976); Herrera (2000, 2001); Marrero (2010); Sanz (2005); Veeger *et al.* (1991)) y es también consistente con las condiciones isotópicas para la localización de Canarias (latitudes bajas y oceánicas) como sugiere (Rozanski *et al.* (1993)). Valores de la pendiente menores a 8 están relacionados con variaciones en las fuentes de vapor de agua y/o con la evaporación de las gotas de agua cuando caen en una atmósfera relativamente seca bajo la base de la nube (Araguás-Araguás *et al.* (2000); Dansgaard (1953); Ehhalt *et al.* (1963); Friedman *et al.* (1962); Gedzelman *et al.* (1987); Gibson *et al.* (1993)), circunstancia que se da en los eventos relacionados con invasiones de aire sahariano (lo que concuerda con los valores bajos de exceso de deuterio y con relaciones isotópicas más ligeras). La desviación que se tiene respecto a la LMG, en general, es similar a la que se obtiene en la región del Mediterráneo con precipitaciones procedentes del Atlántico (Araguás-Araguás y Diaz-Teijeiro (2005); Diaz Requejo *et al.* (2009)), indicando la importancia de la fuente de humedad del Atlántico norte en la precipitación de las Islas Canarias.

La composición isotópica para la estación de El Rayo, como cabe esperar, se encuentra entre las líneas sólidas con valores de exceso de deuterio 10‰ y 20‰. Se observa que el valor del exceso de deuterio aumenta casi un 4‰ respecto a la LMG, con un valor medio de 15.22‰. Este valor tan alto comparado con la tendencia global puede deberse a la cercanía de las islas al continente Africano y al ambiente tan seco que existe en Canarias.

Se debe tener en cuenta el efecto de evaporación cinética en un ambiente marino seco en el cinturón del Sáhara. El resultado es similar a los obtenidos en

estudios llevados a cabo en las islas (Custodio (1988); Jiménez-Martínez y Custodio (2008); Marrero (2010)).

Para aplicaciones hidrogeológicas es más útil el estudio de la LML ponderada, pues representa mejor el valor de la composición isotópica de la precipitación a lo largo de todo el año (Prada *et al.* (2015)). Por tanto, las precipitaciones más abundantes tienen más peso en la recarga del agua subterránea que precipitaciones escasas, que contribuyen menos en la recarga (Fernández-Chacón *et al.* (2010)). En la mayor parte de las estaciones que engloban la red GNIP se recogen muestras mensuales. Debido a que nosotros recogemos muestras de precipitación de eventos puntuales, como se justifica en el Capítulo 2, para calcular los valores medios mensuales es necesario calcular las medias mensuales ponderadas haciendo uso de la ecuación (3.1), propuesta por Yurtserver y Gat (1981) y adaptada por la IAEA (1992). Al hacer los promedios mensuales se han descartado eventos donde la precipitación recogida estaba por encima de los valores medios mensuales. Los eventos descartados son: 13/03/2007 (P=98mm), 04/02/2009 (P=62mm), 03/04/2010 (P=40mm), 10/05/2010 (P=6.5mm), 22/09/2010 (P=24.6mm) y 13/03/2013 (P=40 mm).

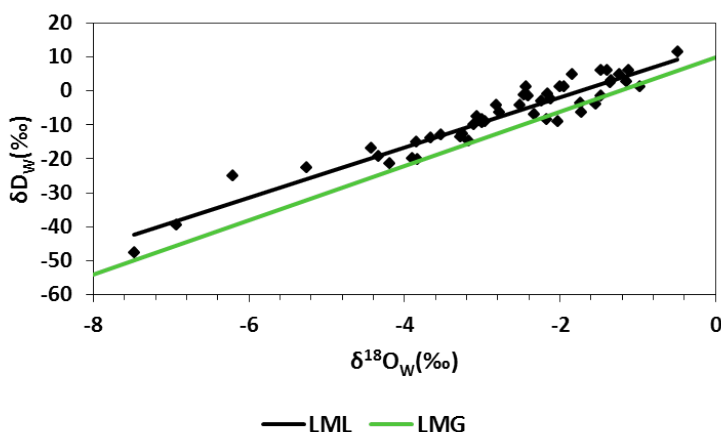
$$\delta_W = \frac{1}{P} \sum \delta_i \cdot p_i \quad (3.1)$$

donde  $P$  el sumatorio de la precipitación recogida en el mes;  $\delta_i$  el valor de la composición isotópica para cada evento y  $p_i$  el valor de la precipitación recogida en cada evento.

Generalmente, se utilizan valores ponderados debido a que la composición isotópica varía con la cantidad de precipitación y es necesario, por tanto, tener en cuenta las precipitaciones recogidas en cada evento.

La Figura 3.2 muestra la relación entre el valor ponderado de oxígeno-18 y deuterio ( $\delta^{18}O_W$  y el  $\delta D_W$ ). Como fecha de cada evento se escoge el día en el que se empieza a recoger la muestra de precipitación. En la representación no se ha contado con el promedio mensual de enero de 2007 pues introducía una gran dispersión en el resultado. La ecuación de la recta correspondiente a la LML que

obtenemos es:  $\delta D_W = (7.38 \pm 0.34) \cdot \delta^{18}O_W + (12.88 \pm 1.09)$  con  $R^2 = 0.91$  y  $N = 48$ . No presenta grandes diferencias respecto a la calculada utilizando los valores de la composición isotópica de cada evento.



**Figura 3.2.** Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del deuterio frente a la del oxígeno-18. La línea sólida negra es la recta de ajuste, mientras que la verde representa la LMG.

Los valores de  $\delta^{18}O$  y de  $\delta D$  más empobrecidos se encuentran en precipitaciones abundantes siendo más ligeros en precipitaciones escasas. Esta variación está relacionada con la evaporación de las gotas de lluvia por debajo de la base de la nube en precipitaciones pequeñas. En precipitaciones abundantes las condensaciones de vapor son más completas y existe menos intercambio del vapor con el vapor de alrededor (Dansgaard (1964)). Por este motivo, Hughes y Crawford (2012) recomiendan calcular la LML usando datos pesados de precipitación para climas tipo mediterráneo como el de Canarias. En este clima, las precipitaciones se caracterizan por inviernos lluviosos, mientras que las precipitaciones de verano son escasas y caracterizadas por eventos con valores isotópicos enriquecidos. Hughes y Crawford (2012) desarrollan una metodología que calcula la LML a través de una regresión simple por mínimos cuadrados (Regresión Simple por Mínimos Cuadrados (Ordinary Least Square Regression) (OLSR)), como la que



se ha calculado hasta ahora y también una línea reducida al eje mayor (Línea Reducida al Eje Mayor (Reduced Major Axis) (RMA)), e introducen un nuevo ajuste de la precipitación por mínimos cuadrados ponderados en donde se tiene en cuenta la cantidad de precipitación recogida (Regresión Simple por Mínimos Cuadrados Ponderados (Weighted Least Squares Regression) (PWLSR)) (Apéndice C). Además, ofrecen la posibilidad de establecer distintos valores de corte en función de la cantidad de precipitación.

Los parámetros obtenidos según este procedimiento, introduciendo nuestros datos, se recogen en la Tabla 3.4. Para establecer los valores de corte realizamos un estudio estadístico de la cantidad de precipitación recogida durante los años de estudio (Tabla 3.3). El corte se realizó para el percentil 10 y 20 es decir 2 y 3.5mm, respectivamente.

**Tabla 3.3.** Percentiles 10, 20, 50, 75 y 90 de la cantidad de precipitación.

Percentiles	Precipitación(mm)
10	2
20	3.5
50	8.9
75	22.75
90	40

Como nuestro muestreo se basa en eventos de precipitación con duración mayor a un día, hemos utilizado la Intensidad de Precipitación Media (IPM) (relación entre la cantidad de precipitación dividida entre el número de días con lluvia del evento de cada evento) en lugar de la precipitación y hemos realizado de nuevo los ajustes anteriores (Tabla 3.6). Como hicimos en el caso de la precipitación, se realiza un estudio estadístico previo de los valores de IPM en los años de estudio (Tabla 3.5), con el fin de determinar los puntos de corte.

En el análisis de las Tabla 3.4 y 3.6 no se encuentran diferencias significativas entre las distintas rectas, independientemente del valor del corte, del ajuste escogido o si se calcula en función de la precipitación o de la intensidad de pre-

**Tabla 3.4.** Rectas de ajuste calculadas con el programa de Hughes y Crawford (2012), en función de la cantidad de precipitación.

Valor corte (mm/- día)	Tipo ajuste	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
0	OLSR	152	$\delta D = (7.53 \pm 0.21) \cdot \delta^{18}O + (13.91 \pm 0.70)$	0.89
	RMA	152	$\delta D = (7.97 \pm 0.21) \cdot \delta^{18}O + (15.12 \pm 0.70)$	
	PWLSR	152	$\delta D = (7.59 \pm 0.16) \cdot \delta^{18}O + (13.33 \pm 0.72)$	0.94
2	OLSR	129	$\delta D = (7.50 \pm 0.22) \cdot \delta^{18}O + (13.65 \pm 0.77)$	0.90
	RMA	129	$\delta D = (7.90 \pm 0.22) \cdot \delta^{18}O + (14.84 \pm 0.76)$	
	PWLSR	129	$\delta D = (7.58 \pm 0.18) \cdot \delta^{18}O + (13.25 \pm 0.78)$	0.94
3.5	OLSR	108	$\delta D = (7.54 \pm 0.23) \cdot \delta^{18}O + (13.81 \pm 0.85)$	0.91
	RMA	108	$\delta D = (7.91 \pm 0.23) \cdot \delta^{18}O + (14.96 \pm 0.84)$	
	PWLSR	108	$\delta D = (7.58 \pm 0.19) \cdot \delta^{18}O + (13.23 \pm 0.86)$	0.94

**Tabla 3.5.** Percentiles 10, 20, 50, 75 y 90 de la intensidad de precipitación media.

Percentiles	IPM(mm/día)
10	1.26
20	2
50	4.45
75	9
90	17.55

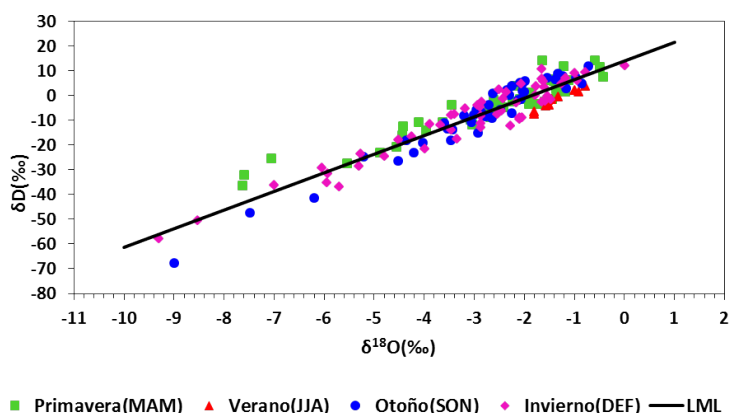
**Tabla 3.6.** Rectas de ajuste calculadas con el programa de Hughes y Crawford (2012), en función de la intensidad de precipitación media.

Valor corte (mm/- día)	Tipo ajuste	N	Línea de Regresión	$R^2$
0	OLSR	152	$\delta D = (7.53 \pm 0.21) \cdot \delta^{18}O + (13.90 \pm 0.70)$	0.89
	RMA	152	$\delta D = (7.97 \pm 0.21) \cdot \delta^{18}O + (15.12 \pm 0.70)$	
	PWLSR	152	$\delta D = (7.65 \pm 0.17) \cdot \delta^{18}O + (13.56 \pm 0.78)$	0.93
1.5	OLSR	139	$\delta D = (7.51 \pm 0.22) \cdot \delta^{18}O + (13.73 \pm 0.76)$	0.90
	RMA	139	$\delta D = (7.94 \pm 0.22) \cdot \delta^{18}O + (14.98 \pm 0.76)$	
	PWLSR	139	$\delta D = (7.64 \pm 0.18) \cdot \delta^{18}O + (13.51 \pm 0.83)$	0.93
2.5	OLSR	125	$\delta D = (7.50 \pm 0.23) \cdot \delta^{18}O + (13.63 \pm 0.80)$	0.90
	RMA	125	$\delta D = (7.90 \pm 0.22) \cdot \delta^{18}O + (14.85 \pm 0.80)$	
	PWLSR	125	$\delta D = (7.63 \pm 0.19) \cdot \delta^{18}O + (13.47 \pm 0.88)$	0.93

precipitación. Por tanto, se puede concluir que, aquellas muestras con cantidad de precipitación pequeña no se han visto afectadas por procesos de evaporación durante su almacenaje o recogida. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Prada *et al.* (2015) en la isla de Madeira, donde las rectas de ajuste de los valores ponderados y de los no ponderados permanecen prácticamente invariantes. La explicación de esta no variación y de que los valores del exceso de deuterio sean 15.22‰ y 15.32‰, para los valores sin ponderar y ponderados, respectivamente, se debe a que la mayor parte de la precipitación que se recoge en la estación de El Rayo procede del Atlántico (Prada *et al.* (2015)).

Con el fin de destacar la estacionalidad de la composición isotópica de la precipitación en la estación de El Rayo y su reflejo sobre la LML, en la Figura 3.3 se representan los datos separando los eventos según la estación del año. La división por estaciones se hace de la forma: diciembre-febrero=invierno, marzo-mayo=primavera, junio-agosto=verano y septiembre-noviembre=otoño (Cuevas *et al.* (2013)). En magenta se representan los eventos ocurridos en invierno, en verde los recogidos en primavera, los rojos corresponden al verano y, por último, los

azules al otoño. La recta de ajuste corresponde a la LML calculada con las 152 muestras recogidas. La Tabla 3.7 muestra las líneas meteóricas locales de cada estación así como el valor promedio de oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio.



**Figura 3.3.** Relación de la composición isotópica del deuterio frente a la del oxígeno-18 en función de la estación del año. En verde se muestran los eventos recogidos en primavera, en rojo los que pertenecen a los eventos de verano, en azul las muestras de otoño y, por último, en magenta los eventos ocurridos en invierno. La línea sólida es la LML.

**Tabla 3.7.** Se muestran las rectas de ajuste y los valores promedios de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio para cada estación.

Estación	N	Línea de regresión	R <sup>2</sup>	δ <sup>18</sup> O(‰)	δD(‰)	d(‰)
Todas	152	$\delta D = (7.53 \pm 0.21) \cdot \delta^{18}O + (13.90 \pm 0.70)$	0.89	-2.81	-7.24	15.22
Primavera	45	$\delta D = (6.28 \pm 0.33) \cdot \delta^{18}O + (12.07 \pm 1.06)$	0.89	-2.69	-4.84	16.70
Verano	10	$\delta D = (9.94 \pm 0.98) \cdot \delta^{18}O + (11.44 \pm 1.36)$	0.93	-1.35	-1.97	8.82
Otoño	44	$\delta D = (9.35 \pm 0.32) \cdot \delta^{18}O + (19.17 \pm 1.09)$	0.95	-2.91	-8.08	15.23
Invierno	53	$\delta D = (7.68 \pm 0.31) \cdot \delta^{18}O + (14.17 \pm 1.13)$	0.92	-3.09	-3.59	15.16

Como podemos observar de los datos que se resumen en la Tabla 3.7, es en invierno cuando mayor cantidad de eventos de precipitación registramos, tal como corresponde a un emplazamiento de clima tipo mediterráneo como el de Canarias y que se refleja en el climograma que se presenta en el Capítulo 2. En

primavera y en otoño, registramos aproximadamente el mismo número de eventos y los valores mínimos corresponden al verano (estación más seca). Para las distintas estaciones obtenemos pendientes tanto menores a 8, primavera e invierno, como mayores, en los meses de verano y otoño. El valor de la pendiente nos da información de si se realiza de forma igual el fraccionamiento isotópico para el oxígeno-18 y el deuterio. Como ya se mencionó, valores menores a 8 están relacionados con procesos de evaporación bajo condiciones de no equilibrio (Dansgaard (1964)). Sin embargo, pendientes mayores a 8 se encuentran en zonas donde las masas de aire, responsables del enriquecimiento relativo de la composición isotópica en precipitación, se caracterizan por valores de exceso de deuterio alto y lluvias empobrecidas por debajo de la LMG (Darling *et al.* (2006)). Aunque la correlación que se obtiene en los meses de otoño es ligeramente mejor que en la época de invierno, la LML obtenida para el invierno es similar a la LML total. Por tanto, la aportación más importante a la relación entre los isótopos estables viene determinada por lo que ocurre en los meses de invierno. Es en invierno cuando los valores promedio tanto del deuterio como del oxígeno-18 son más bajos y el valor de exceso de deuterio más alto. Una posible explicación a estos valores bajos puede deberse a que las masas de aire que nos llegan en invierno recorren un largo camino antes de producirse la precipitación y es en este trayecto donde se van empobreciendo progresivamente en isótopos pesados. También se debe tener en cuenta que es en esta época del año donde hay una mayor probabilidad de que se produzcan precipitaciones más abundantes respecto a la media anual. Estas precipitaciones están caracterizadas por valores de oxígeno-18 y deuterio muy negativos (Araguás-Araguás *et al.* (1998)). Los valores de la composición isotópica más enriquecida se encuentran en los meses de verano, correspondiendo con aquellos meses donde la humedad relativa es menor y la temperatura aumenta.

### **3.1.2. Relación de la composición isotópica con parámetros atmosféricos**

Como se ha explicado en el Capítulo 1, existe una variación espacial de la composición isotópica alrededor de la Tierra. Esta variación es debida a que los valores de oxígeno-18 y de deuterio dependen de distintos parámetros atmosféricos, principalmente de la temperatura y la cantidad de precipitación. La composición isotópica depende fuertemente, por tanto, de las condiciones sinópticas del lugar donde se produce la precipitación, aunque depende también de la historia de la masa de aire, relacionada con su trayectoria y, por lo tanto, con aquellos parámetros que afectan a la circulación general en la atmósfera, para nuestra región, como es la Oscilación del Atlántico Norte (North Atlantic Oscillation, NAO). En este apartado se analiza la relación entre la composición isotópica con estos parámetros.

#### **Relación de la composición isotópica con la temperatura superficial**

Como se ha comentado en capítulos precedentes, en latitudes medias y altas, la relación entre la composición isotópica y temperatura es lineal, lo que convierte a la hidrología isotópica en una herramienta excelente para estudiar los cambios de temperatura relacionados con el cambio climático. Es sabido que esta relación es significativa en el interior de los continentes y baja en islas tropicales y subtropicales donde la región fuente de vapor está próxima a la zona de precipitación. Las Islas Canarias se caracterizan por un clima subtropical, con escasa variación de temperatura a lo largo del año y, por tanto, es de esperar que exista una relación débil entre las razones isotópicas y la temperatura.

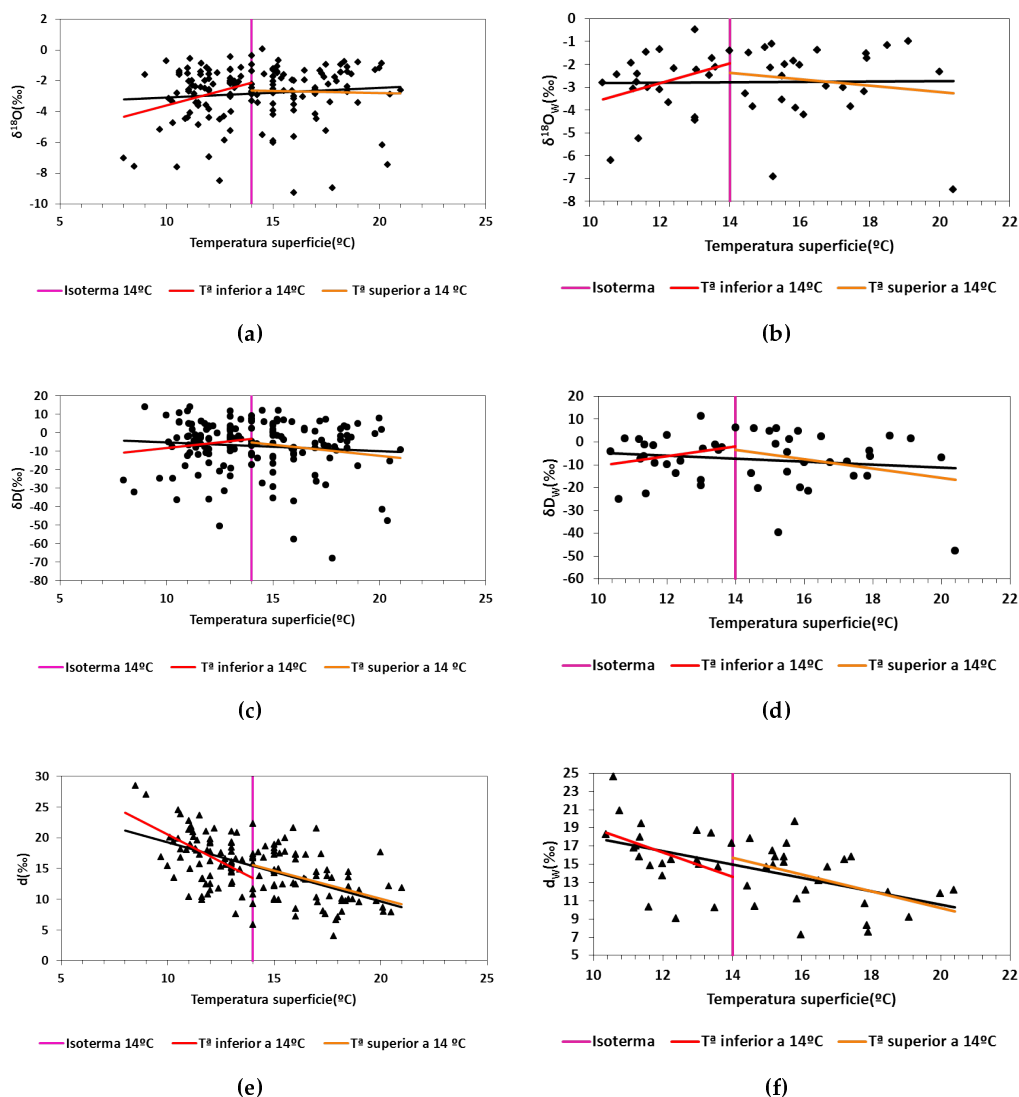
En la Figura 3.4 y en la Tabla 3.8 se muestran los resultados de las correlaciones encontradas entre la temperatura superficial del aire con la composición isotópica de muestras de precipitación de El Rayo, considerando la composición isotópica de cada evento (a,c,e) y para los valores mensuales ponderados (b,d,f). La línea sólida de color negro representa la recta de ajuste entre la composición isotópica y la temperatura de la superficie, en todo el rango de temperaturas. Como era de esperar y a la vista de los valores de la Tabla 3.8, puede observarse que

el oxígeno-18 muestra una ligera tendencia positiva ( $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta t = 0.06\text{‰}/^\circ\text{C}$ ) estadísticamente no significativa (ver valores del coeficiente de correlación), el deuterio muestra una tendencia negativa algo mayor ( $\Delta\delta D/\Delta t = -0.47\text{‰}/^\circ\text{C}$ ) aunque estadísticamente tampoco es significativa. En el caso del exceso de deuterio, la correlación mejora en un orden de magnitud respecto al hallado para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta D$  ( $\Delta d/\Delta t = -0.96\text{‰}/^\circ\text{C}$ ) con un coeficiente de correlación un poco mejor.

De la representación gráfica mostrada en la Figura 3.4, puede observarse que, a partir de un determinado valor de temperatura, parece haber un cambio en la tendencia entre la razón isotópica del oxígeno-18 y del deuterio respecto de la temperatura superficial. Esta temperatura de cambio coincide aproximadamente con el valor promedio de temperatura para la estación de El Rayo,  $14^\circ\text{C}$ . En el caso del exceso de deuterio no se encuentra un cambio de tendencia, en todo el rango de temperatura la relación es inversa. Un resultado similar fue encontrado por Salamalikis *et al.* (2015) analizando el comportamiento de la composición isotópica de la precipitación en Patras (Grecia), aunque la temperatura de cambio es distinta en su caso. En la Figura 3.4 se representa en magenta la isoterma a  $14^\circ\text{C}$ , en rojo se presenta el ajuste para las temperaturas que quedan por debajo de esta isoterma, en naranja la recta de ajuste para temperaturas superiores a  $14^\circ\text{C}$  y en negro la recta de ajuste en todo el rango de temperaturas.

**Tabla 3.8.** Líneas de regresión entre  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta D$  y  $d$  frente la temperatura superficial.

Rango Temperatura	N	Línea de regresión	$R^2$
Todo el rango	152	$\delta^{18}\text{O} = (0.06 \pm 0.05) \cdot T_{\text{superficie}} - (3.67 \pm 0.73)$	0.01
	152	$\delta D = (-0.47 \pm 0.40) \cdot T_{\text{superficie}} - (0.55 \pm 5.85)$	0.01
	152	$d = (-0.96 \pm 0.11) \cdot T_{\text{superficie}} + (28.86 \pm 1.58)$	0.34
Inferiores a $14^\circ$	72	$\delta^{18}\text{O} = (0.39 \pm 0.18) \cdot T_{\text{superficie}} - (7.55 \pm 2.00)$	0.07
	72	$\delta D = (1.19 \pm 1.07) \cdot T_{\text{superficie}} - (20.21 \pm 12.53)$	0.02
	72	$d = (-1.76 \pm 0.32) \cdot T_{\text{superficie}} + (38.18 \pm 3.88)$	0.27
Superiores a $14^\circ$	80	$\delta^{18}\text{O} = (-0.03 \pm 0.11) \cdot T_{\text{superficie}} - (2.16 \pm 1.75)$	0.001
	80	$\delta D = (-1.16 \pm 0.89) \cdot T_{\text{superficie}} - (10.96 \pm 14.72)$	0.02
	80	$d = (-0.91 \pm 0.22) \cdot T_{\text{superficie}} + (28.30 \pm 3.64)$	0.18



**Figura 3.4.** Relación de la composición isotópica con la temperatura superficial: (a,c,e) considerando eventos y (b,d,f) para los valores mensuales ponderados, (a,b) oxígeno-18, (c,d) deuterio y (e,f) exceso de deuterio. La línea sólida magenta es la isoterma a 14°C, la roja corresponde a la recta de ajuste para valores de temperatura por debajo de 14°C, la naranja es la línea de ajuste para valores por encima de 14°C y, por último, la negra representa la recta de ajuste en todo el rango de temperaturas.



A la vista de los ajustes realizados en ambos intervalos de temperatura, se puede observar que por debajo de la isoterma de 14 °C encontramos que la razón de cambio es mayor y positiva tanto para el oxígeno-18 como para el deuterio, siendo de 0.39‰/°C y de 1.19 ‰/°C para el oxígeno-18 y el deuterio, respectivamente. A temperaturas superiores a 14°C se tiene una peor correlación y prácticamente desaparece la relación positiva entre la composición isotópica y la temperatura.

Este comportamiento observado con la temperatura puede estar ocasionado por cambios de la región fuente de donde proviene el agua que genera la precipitación o por cambios de algún proceso de fraccionamiento dependiente de la temperatura. Sin embargo, esto requerirá estudios posteriores cuando se disponga de más datos.

Con el fin de poder hacer una comparación con los valores encontrados en otras estaciones de la red GNIP, se ha representado también en la Figura 3.4 la composición isotópica mensual ponderada frente a la temperatura media mensual. Los valores de las ecuaciones de ajuste que aparecen representadas en las gráficas de la Figura 3.4 (b,d,f) se presentan en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9.** Líneas de regresión de los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el valor medio mensual de la temperatura. Para todo el rango y para temperaturas inferiores y superiores a 14°C.

Rango Temperatura	N	Línea de regresión	R <sup>2</sup>
Todo el rango	48	$\delta^{18}O_W = (0.008 \pm 0.08) \cdot T_{superficie} - (2.90 \pm 1.23)$	0.0002
	48	$\delta D_W = (-0.67 \pm 0.64) \cdot T_{superficie} + (1.98 \pm 9.42)$	0.02
	48	$d_W = (-0.72 \pm 0.17) \cdot T_{superficie} + (25.25 \pm 2.53)$	0.28
Inferiores a 14°	22	$\delta^{18}O_W = (0.43 \pm 0.27) \cdot T_{superficie} - (8.01 \pm 3.24)$	0.11
	22	$\delta D_W = (2.15 \pm 1.86) \cdot T_{superficie} - (32.02 \pm 22.66)$	0.06
	22	$d_W = (-1.32 \pm 0.68) \cdot T_{superficie} + (32.13 \pm 8.26)$	0.16
Superiores a 14°	26	$\delta^{18}O_w = (-0.14 \pm 0.19) \cdot T_{superficie} - (0.42 \pm 3.18)$	0.02
	26	$\delta D_W = (-2.04 \pm 1.55) \cdot T_{superficie} + (25.24 \pm 25.62)$	0.07
	26	$d_W = (-0.92 \pm 0.34) \cdot T_{superficie} + (28.62 \pm 5.69)$	0.23

Se observa, igual que en el estudio de eventos, el cambio de tendencia en el

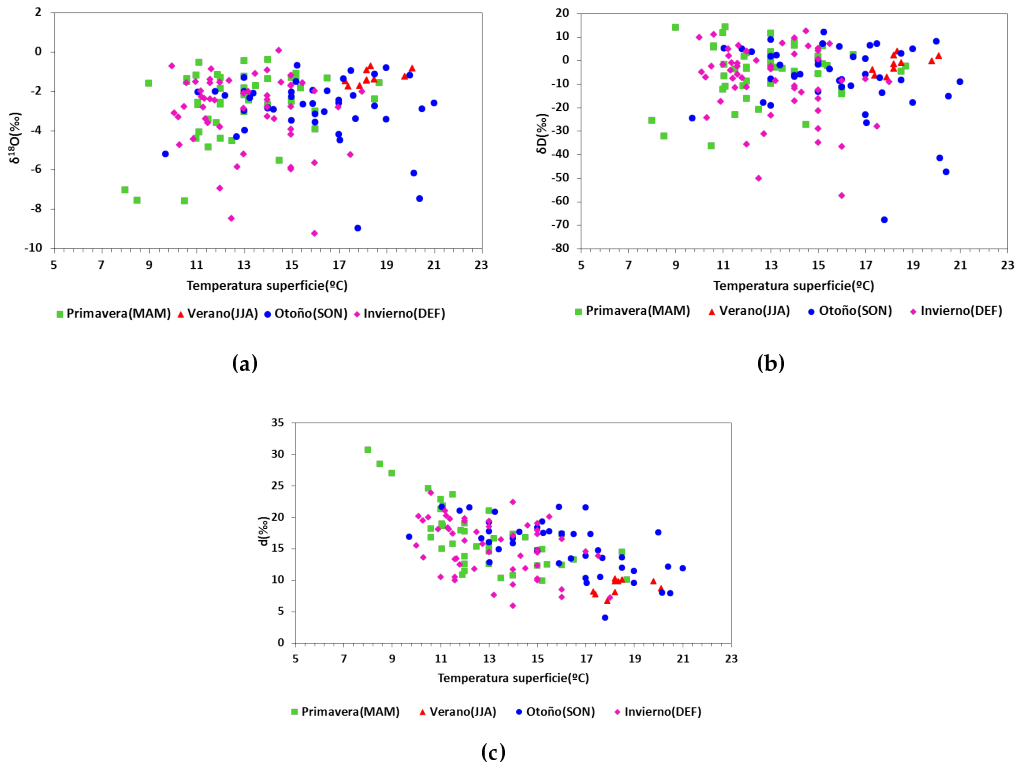
oxígeno-18 y el deuterio para temperaturas mayores y menores a la media. Hay que reseñar el cambio en el grado de correlación entre el oxígeno-18 y la temperatura de la superficie cuando hacemos el ajuste por rangos. Sin embargo, para el deuterio no se observa cambio en la correlación. Al tener una pendiente en la LML cercana a 8, el fraccionamiento isotópico del oxígeno-18 y del deuterio es paralelo. Pero como ya se obtuvo al analizar la relación de los eventos, se produce un cambio significativo de correlación para el oxígeno-18 pero no para el deuterio. Esto lleva a suponer que, por alguna razón, que debe ser estudiada en futuras investigaciones, se está produciendo un fraccionamiento isotópico desigual entre el oxígeno-18 y el deuterio.

### **Relación de la composición isotópica con la temperatura superficial según las estaciones**

Aunque la relación entre la composición isotópica con la temperatura estudiada en el apartado anterior es débil, vamos a analizarla según la estación (Figura 3.5) con el fin de comprobar si mejora en alguna época del año. Las estaciones se dividen como se ha descrito anteriormente. En la Tabla 3.10 se muestran los ajustes lineales de la composición isotópica con la temperatura superficial según las estaciones. Lo más destacado de este análisis es que en los meses de primavera y verano, la dependencia del  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  con la temperatura es positiva, aumentando considerablemente los coeficientes de correlación. En cambio en otoño e invierno se observa una relación inversa. Para el deuterio no existe variación estacional de la dependencia con la temperatura y siempre disminuye con ésta.

Este resultado es sumamente interesante porque parece estar en contra de lo encontrado con anterioridad, porque para temperaturas bajas, por debajo de  $14^{\circ}\text{C}$ , que son típicas de los meses de invierno y otoño, la tendencia es negativa (positiva en el caso anterior, Tabla 3.8). En cambio, para los meses más cálidos (temperaturas por encima de  $14^{\circ}\text{C}$ ) nos encontramos con tendencias positivas. Por un lado, se observa, en la Figura 3.5, que no existe un agrupamiento de los valores para cada estación en un rango concreto de temperaturas, salvo en los

### 3.1. Estudio de la precipitación en la estación de El Rayo



**Figura 3.5.** Relación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura superficial en función de la estación. En verde, primavera; en rojo, verano; en azul, otoño y en magenta, invierno.

**Tabla 3.10.** Líneas de regresión de cada estación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura superficial.

Estación	N	Línea de regresión	$R^2$
Todas	152	$\delta^{18}O = (0.06 \pm 0.05) \cdot T_{superficie} - (3.67 \pm 0.73)$	0.01
Primavera	45	$\delta^{18}O = (0.29 \pm 0.11) \cdot T_{superficie} - (6.41 \pm 1.40)$	0.14
Verano	10	$\delta^{18}O = (0.22 \pm 0.11) \cdot T_{superficie} - (5.45 \pm 2.11)$	0.32
Otoño	44	$\delta^{18}O = (-0.08 \pm 0.09) \cdot T_{superficie} - (1.58 \pm 1.48)$	0.02
Invierno	53	$\delta^{18}O = (-0.14 \pm 0.13) \cdot T_{superficie} - (1.26 \pm 1.73)$	0.02
Todas	152	$\delta D = (-0.47 \pm 0.40) \cdot T_{superficie} - (0.55 \pm 5.85)$	0.01
Primavera	45	$\delta D = (0.86 \pm 0.75) \cdot T_{superficie} - (15.96 \pm 9.92)$	0.03
Verano	10	$\delta D = (2.31 \pm 1.18) \cdot T_{superficie} - (44.41 \pm 21.78)$	0.3
Otoño	44	$\delta D = (-1.61 \pm 0.85) \cdot T_{superficie} + (17.56 \pm 13.83)$	0.08
Invierno	53	$\delta D = (-1.92 \pm 1.02) \cdot T_{superficie} + (15.79 \pm 13.59)$	0.06
Todas	152	$d = (-0.06 \pm 0.11) \cdot T_{superficie} + (28.86 \pm 1.58)$	0.34
Primavera	45	$d = (-1.45 \pm 0.23) \cdot T_{superficie} + (35.33 \pm 3.04)$	0.47
Verano	10	$d = (-0.52 \pm 0.43) \cdot T_{superficie} - (0.81 \pm 7.87)$	0.15
Otoño	44	$d = (-0.94 \pm 0.18) \cdot T_{superficie} + (30.22 \pm 2.96)$	0.38
Invierno	53	$d = (-0.81 \pm 0.27) \cdot T_{superficie} + (25.87 \pm 3.65)$	0.15

meses de verano que se encuentran agrupados en torno a 18°C. Por otro lado, el rango de variación interanual en el que se producen las precipitaciones es pequeño, para los meses de invierno la temperatura media es de 13°C, para otoño de 15.8°C, en verano se alcanza el máximo valor 18°C y, en primavera, se tiene el mínimo 12.8°C. Sin duda, esto requiere de un estudio más detallado cuando contemos con más datos, sobre todo de valores de precipitación correspondientes a los meses de verano.

#### **Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base y la cima de la nube**

Algunos autores (Rindsberger *et al.* (1983); Suzuki y Endo (2001)), encuentran una mejor correlación entre la composición isotópica con la temperatura de la base y la cima de la nube, calculadas a partir de datos de radiosondas, que con la temperatura del aire superficial. La explicación radica en el hecho de que es ésta la temperatura de la zona donde se forma la precipitación y donde tienen lugar todos aquellos procesos que producen fraccionamiento isotópico. Para conocer la temperatura de la base y la cima de la nube, hacemos uso de los datos de las radiosondas lanzadas desde la estación de Güimar en Tenerife, mediante el procedimiento expuesto en el Capítulo 2.

Para localizar la base de la nube buscamos, en cada sondeo, el punto donde la atmósfera se encuentra saturada. La extensión de la nube se calcula mirando el nivel hasta donde la humedad relativa en el sondeo sea mayor a 95% a partir de la base. En la Figura 3.6 mostramos un ejemplo de un diagrama de Stüve donde se observa la formación de una nube.

El cálculo de la temperatura de la base y la cima de la nube se ha realizado de dos maneras distintas con el fin de analizar la idoneidad del método. En la primera, se calcula el promedio de las temperaturas de la base y de la cima de la nube de todos los días del evento en donde se observa la formación de una nube. En la segunda, se escoge la temperatura de la base y de la cima del día del evento donde hubo mayor cantidad de precipitación. La Figura 3.7 muestra

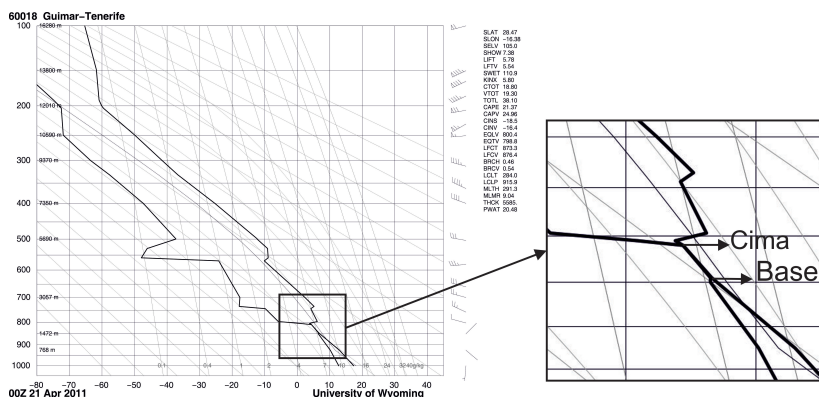


Figura 3.6. Ejemplo de un diagrama de Stüve donde se observa la formación de una nube

las relaciones entre los isótopos estables con la temperatura de la base obtenida usando el promedio de temperaturas (a,c,e) y usando la temperatura de la base de la nube del día con un mayor registro de precipitación (b,d,f).

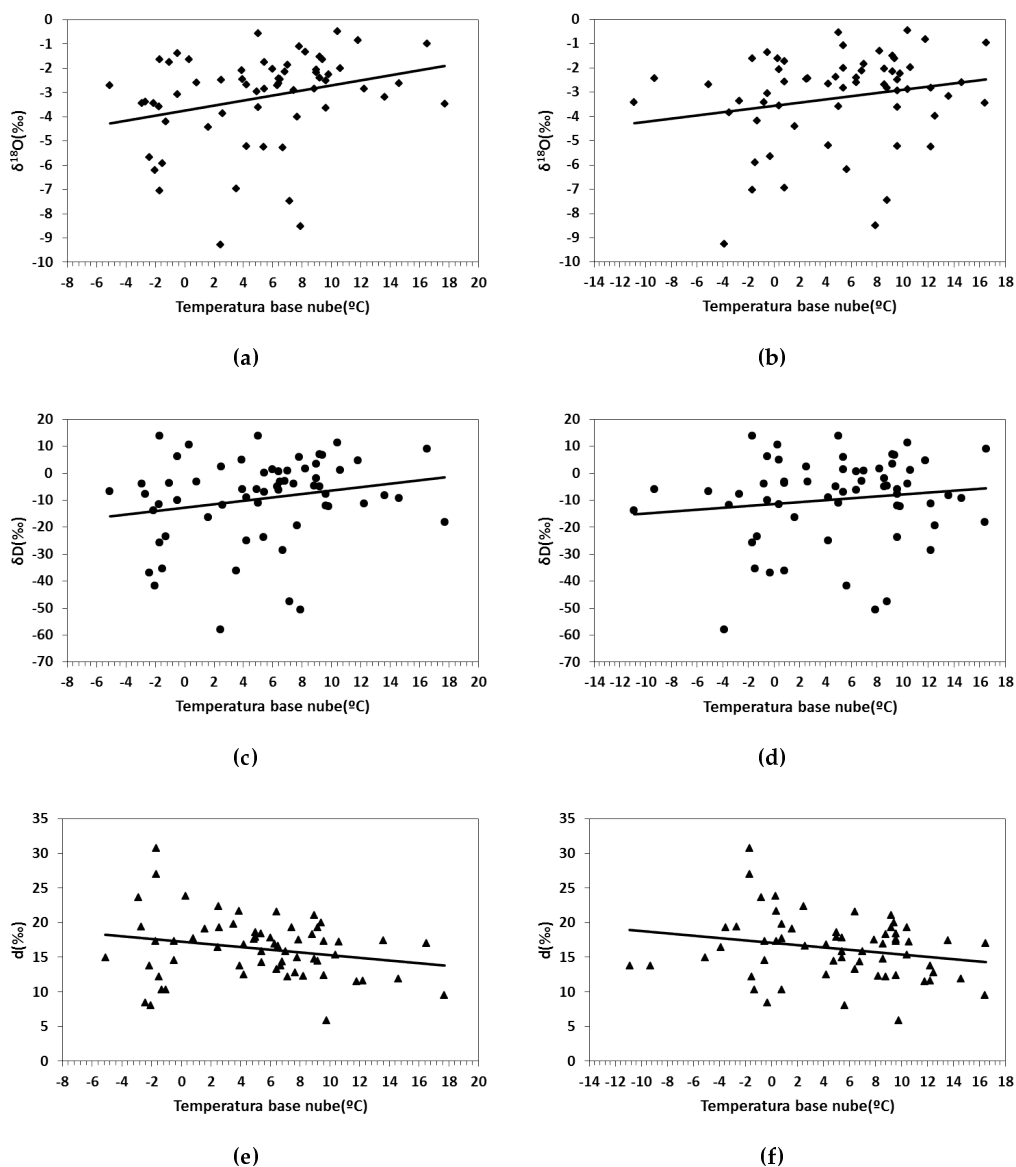
En la Tabla 3.11 representamos las ecuaciones de ajuste obtenidas para el oxígeno-18, el deuterio y exceso de deuterio con la temperatura de la base de la nube. En (a) las relaciones entre los isótopos estables con la temperatura de la base obtenida usando el promedio de temperaturas y en (b) las relaciones con la temperatura de la base de la nube, del valor correspondiente al día de mayor precipitación.

Se realiza el mismo cálculo con la temperatura de la cima de la nube. La Figura 3.8 muestra las relaciones entre los isótopos estables con la temperatura de la cima obtenida usando el promedio de temperaturas (a,c,e) y usando la temperatura de la cima de la nube del día con un mayor registro de precipitación (b,d,f).

En la Tabla 3.12 se muestran las ecuaciones de ajuste de las gráficas de la Figura 3.8. En (a) las relaciones entre los isótopos estables con la temperatura de la cima obtenida usando el promedio de temperaturas y en (b) las relaciones con la temperatura de la cima de la nube, del valor correspondiente al día de mayor precipitación.

Igual que en estudios precedentes, se puede concluir que la correlación de la

### 3.1. Estudio de la precipitación en la estación de El Rayo



**Figura 3.7.** Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base de la nube. En (a,c,e) la temperatura de la base se calcula como promedio de las temperaturas de la base de aquellos días del evento donde se observa la presencia de una nube en el sondeo: (a) oxígeno-18, (c) deuterio, (e) exceso de deuterio; (b,d,f) la temperatura de la base es el valor correspondiente al día de mayor precipitación: (b) oxígeno-18, (d) deuterio, (f) exceso de deuterio. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.

**Tabla 3.11.** Líneas de regresión de cada estación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura de la base de la nube. (a) Temperatura base nube promedio, (b) Temperatura base nube día mayor precipitación.

(a)		
N	Línea de regresión	$R^2$
62	$\delta^{18}O = (0.10 \pm 0.04) \cdot T_{base} - (3.75 \pm 0.33)$	0.08
62	$\delta D = (0.64 \pm 0.38) \cdot T_{base} - (12.75 \pm 0.83)$	0.04
62	$d = (-0.19 \pm 0.10) \cdot T_{base} + (17.25 \pm 0.79)$	0.05

(b)		
N	Línea de regresión	$R^2$
61	$\delta^{18}O = (0.07 \pm 0.04) \cdot T_{base} - (3.56 \pm 0.31)$	0.04
61	$\delta D = (0.35 \pm 0.34) \cdot T_{base} - (11.34 \pm 2.65)$	0.02
61	$d = (-0.17 \pm 0.09) \cdot T_{base} + (17.13 \pm 0.74)$	0.05

**Tabla 3.12.** Líneas de regresión de cada estación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura de la cima de la nube. (a) Temperatura cima nube promedio. (b) Temperatura cima nube día mayor precipitación.

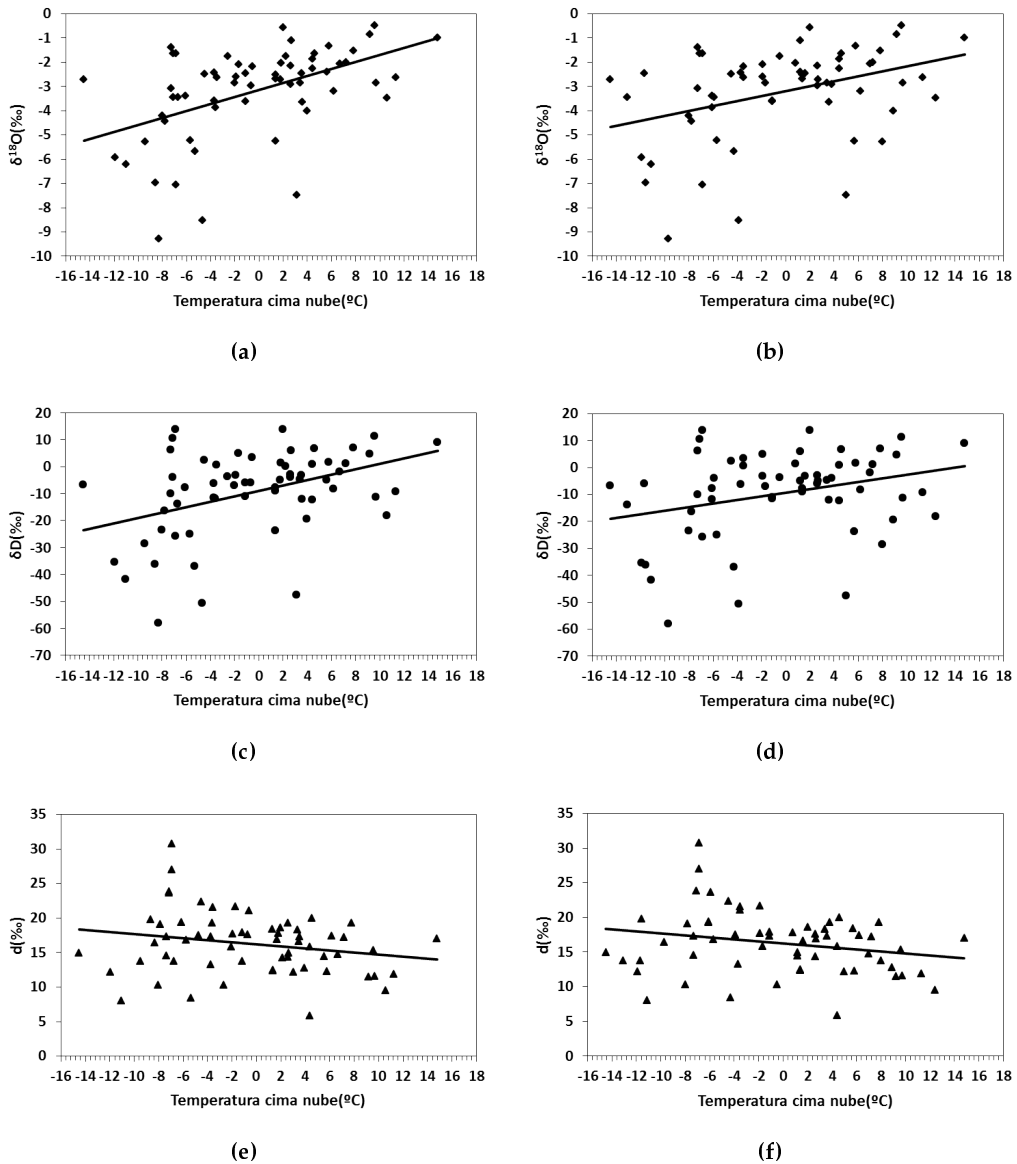
(a)		
N	Línea de regresión	$R^2$
62	$\delta^{18}O = (0.14 \pm 0.03) \cdot T_{cima} - (3.15 \pm 0.21)$	0.24
62	$\delta D = (1 \pm 0.29) \cdot T_{cima} - (8.98 \pm 1.85)$	0.17
62	$d = (-0.15 \pm 0.09) \cdot T_{cima} + (16.19 \pm 0.56)$	0.05

(b)		
N	Línea de regresión	$R^2$
61	$\delta^{18}O = (0.10 \pm 0.03) \cdot T_{cima} - (3.20 \pm 0.23)$	0.14
61	$\delta D = (0.67 \pm 0.28) \cdot T_{cima} - (9.34 \pm 1.96)$	0.10
61	$d = (-0.14 \pm 0.08) \cdot T_{cima} + (16.23 \pm 0.56)$	0.05



### 3.1. Estudio de la precipitación en la estación de El Rayo



**Figura 3.8.** Relación de la composición isotópica con la temperatura de la cima de la nube. En (a,c,e) la temperatura de la cima se calcula como promedio de las temperaturas de la cima de la nube de aquellos días del evento donde se observa la presencia de una nube en el sondeo: (a) oxígeno-18, (c) deuterio, (e) exceso de deuterio. En (b,d,f) la temperatura de la cima corresponde al valor del día de mayor precipitación: (b) oxígeno-18, (d) deuterio, (f) exceso de deuterio. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.

composición isotópica con la temperatura de la nube es mejor que con la temperatura superficial. Además, hemos encontrado una mejor correlación con la temperatura de la cima de la nube, tal como se muestra en los datos de correlación recogidos en la Tabla 3.12. La relación entre  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  con la temperatura es un orden de magnitud mayor si se escoge la temperatura de la cima de la nube ( $R^2=0.24$  y  $0.17$ ) y no la temperatura de la base ( $R^2=0.08$  y  $0.04$ ). No se observan cambios de correlación cuando se calcula la temperatura de la base y de la cima como promedio de los días con nube con respecto a elegir el valor del día donde hubo más precipitación. Por tanto, se puede concluir que la aportación a la composición isotópica de cada evento, al menos cuando se estudia la temperatura, es igual tanto si la cantidad de precipitación es alta como si no lo es.

No se observa un cambio de dependencia entre la composición isotópica y la temperatura de la base o la cima de la nube a partir de una cierta temperatura, como sí se encuentra al analizar la dependencia con la temperatura de la superficie.

### **Relación de la composición isotópica con la precipitación. Efecto de la cantidad de precipitación**

La precipitación es otro predictor útil en estudios de la composición isotópica, estando inversamente relacionados los cambios de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  con la precipitación del evento, efecto de la cantidad, como se explica en el Capítulo 1. Esta dependencia, se ha identificado tanto en estudios experimentales (Celle-Jeanton *et al.* (2004); Fischer y Treble (2008); Treble *et al.* (2005)) como en modelización (Gedzelman y Arnold (1994); Noone y Simmonds (2002); Yapp (1982)). Esta relación caracteriza a amplias regiones del planeta y, entre ellas, a algunas con aspectos diferenciales respecto al comportamiento de la composición isotópica, como las islas tanto tropicales como subtropicales (Aggarwal *et al.* (2012)).

A continuación se muestran las correlaciones entre la composición isotópica de El Rayo con la cantidad de precipitación recogida (Figura 3.9). En este gráfico, (a,c,e) representan las relaciones con los 152 valores obtenidos sin haberse

descartado ningún evento. En (b,d,f) se presenta la misma relación pero se han descartado los valores extremos, por debajo del percentil 10 ( $P < 2\text{mm}$ ) y por encima del percentil 90 ( $P > 40\text{mm}$ ), eliminando así posibles datos anómalos y/o situaciones meteorológicas excepcionales que se deben estudiar como casos particulares (ver Tabla 3.3 para los valores de los percentiles). En la Tabla 3.13 (a,b) se presentan las ecuaciones de ajuste de las gráficas de la Figura 3.9.

**Tabla 3.13.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la precipitación: (a) para todos los eventos recogidos; (b) eventos con valores de precipitación entre el percentil 10 y 90.

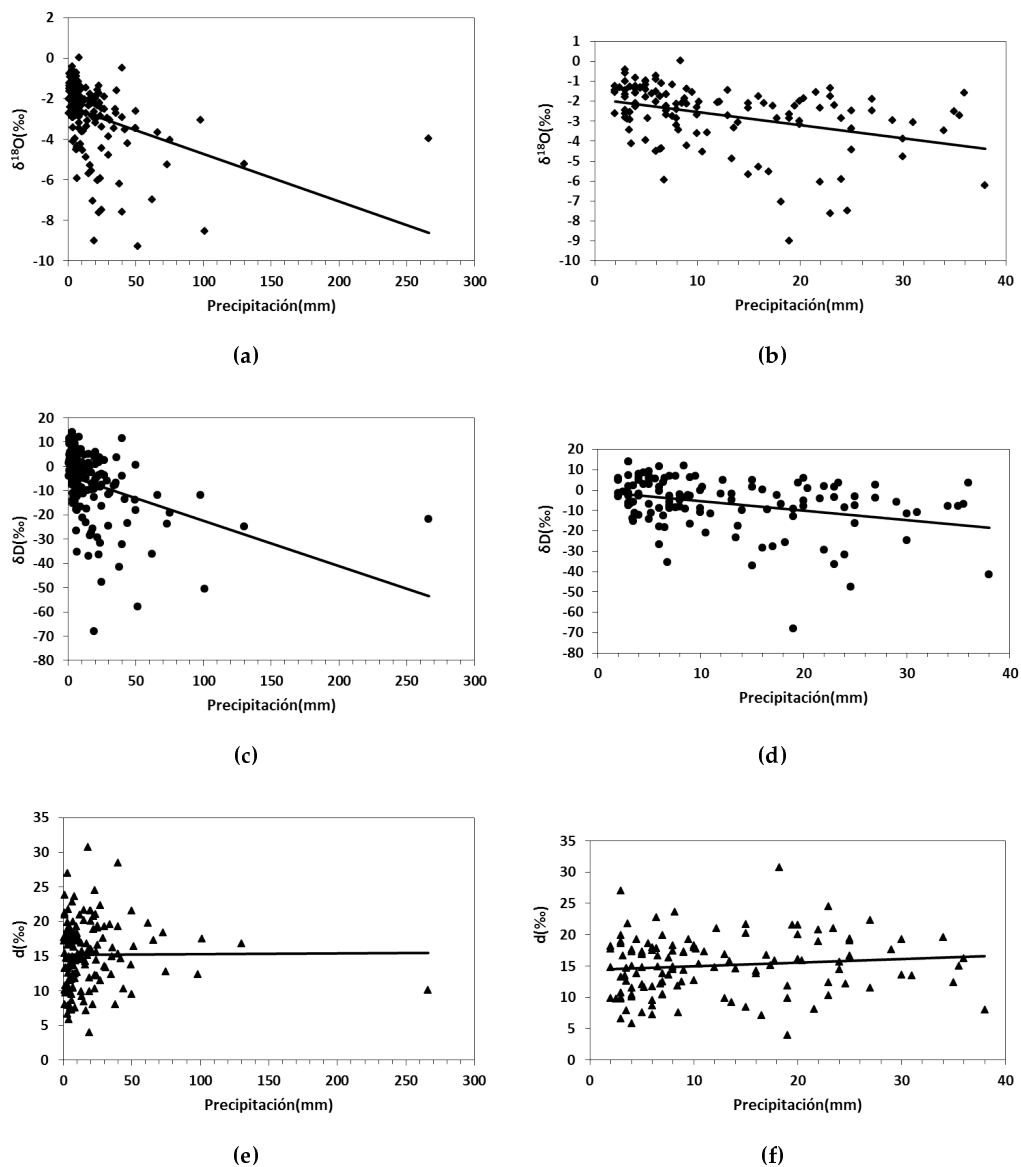
(a)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
152	$\delta^{18}\text{O} = (-0.02 \pm 0.005) \cdot P - (2.38 \pm 0.16)$	0.14
152	$\delta\text{D} = (-0.19 \pm 0.03) \cdot P - (3.84 \pm 1.26)$	0.14
152	$d = (0.0011 \pm 0.01)P + (15.197 \pm 0.45)$	0.00005

(b)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
122	$\delta^{18}\text{O} = (-0.07 \pm 0.01) \cdot P - (1.89 \pm 0.22)$	0.15
122	$\delta\text{D} = (-0.47 \pm 0.12) \cdot P - (0.75 \pm 1.86)$	0.11
122	$d = (0.06 \pm 0.05) \cdot P + (14.37 \pm 0.70)$	0.01

En las gráficas anteriores se observa como la composición isotópica de precipitaciones abundantes está más empobrecida respecto a lluvias con menor intensidad (Dansgaard (1964); Darling *et al.* (2006)), mostrando la tendencia prevista de disminución con respecto a la cantidad de precipitación (efecto de la cantidad de precipitación), al menos para el oxígeno-18 y el deuterio. Este hecho corrobora el comportamiento a nivel global de la composición isotópica en islas oceánicas y zonas de costa donde la variación con la temperatura es mínima (Araguás-Araguás *et al.* (1998); Rozanski *et al.* (1993)).

Los parámetros del análisis de regresión que se resumen en las tablas, indican una débil correlación entre la composición isotópica y la cantidad de precipita-



**Figura 3.9.** Relación de la composición isotópica con la precipitación. En (a,c,e) se presenta la relación para las 152 muestras recogidas: (a) oxígeno-18, (c) deuterio y (e) exceso de deuterio. En (b,d,f) la relación descartando valores que no se encuentren entre el percentil 10 y 90: (b) oxígeno-18, (d) deuterio y (f) exceso de deuterio. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.

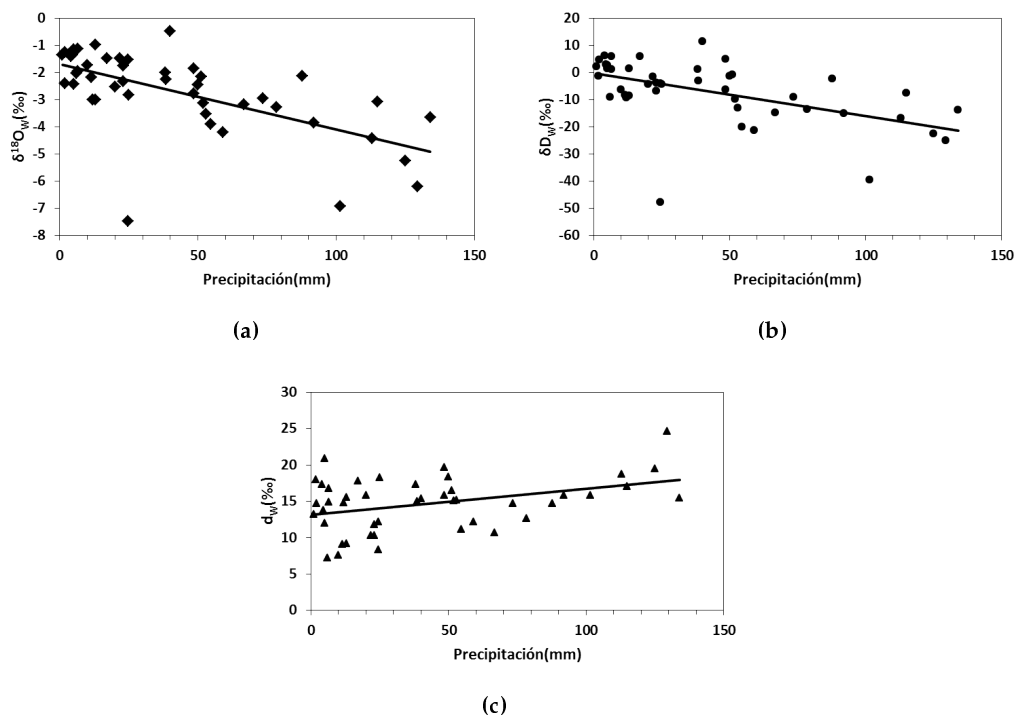
ción (véanse los valores de  $R^2$ ), que puede explicarse atendiendo al hecho de que el contenido de isótopos de la precipitación no está únicamente controlado por el efecto de cantidad, pudiendo estar enmascarado por la combinación de efectos de otros factores climáticos, como puede ser la temperatura y la humedad (Saighi (2005)). También debemos destacar que los valores de los coeficientes de correlación que, aun siendo muy bajos, son ligeramente mayores que los obtenidos para la variable temperatura, indicando que este parámetro representa mejor la variación de la composición isotópica en un ambiente marino tropical como el analizado.

El exceso de deuterio no presenta tendencias con respecto a la cantidad de precipitación, manteniéndose en torno a un valor cercano a 15. La baja correlación encontrada entre el deuterio y la precipitación (ver valores de  $R^2$ ) radica en que el exceso de deuterio depende de la zona fuente del vapor, no del lugar donde se produce la precipitación que está más relacionado con la cantidad (Merlivat y Jouzel (1979)).

Al descartar los posibles datos extremos, las correlaciones permanecen prácticamente iguales, salvo para el caso del exceso de deuterio, en el que la correlación mejora, aunque sigue siendo muy baja y no es estadísticamente significativa.

Otro hecho que evidencia el efecto de cantidad que se aprecia en las islas, aunque no es tan fuerte como en islas tropicales, es que los valores de la composición isotópica ponderada mensual, salvo los meses de abril, mayo y agosto, son más bajos que los calculados realizando el promedio simple para los distintos meses (Dansgaard (1964)), como se aprecia en la Tabla 3.1.

Para realizar una comparación con el resto de las estaciones que forman parte de la red GNIP, representamos los valores de la composición isotópica ponderada mensual frente a la precipitación mensual (Figura 3.10). Las rectas de ajuste se muestran en la Tabla 3.14. Utilizando los valores mensuales ponderados, los coeficientes de ajuste tienen valores mayores respecto a los encontrados con la precipitación de cada evento, sin cambios significativos en los demás parámetros del ajuste.



**Figura 3.10.** Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica frente a la precipitación mensual: (a) oxígeno-18, (b) deuterio, (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas negras representan las líneas de regresión.

El hecho más significativo en este caso es que se aprecia una ligera tendencia positiva del exceso de deuterio con la cantidad de precipitación. El análisis del exceso de deuterio es más complicado que el del oxígeno-18 y del deuterio. Esto es debido a que la variación en el exceso de deuterio depende del cambio tanto en el oxígeno-18 y como en el deuterio, por lo que, la incertidumbre analítica en este parámetro puede llegar a ser relativamente alta en comparación con su variación natural (Froehlich *et al.* (2001)). Este cambio de tendencia en el exceso de deuterio puede deberse a muchos factores, pues el exceso de deuterio es reflejo de las condiciones durante la evolución e interacción o mezcla de masas de aire en el recorrido de la masa de aire desde la región fuente a la región donde se produce la precipitación.

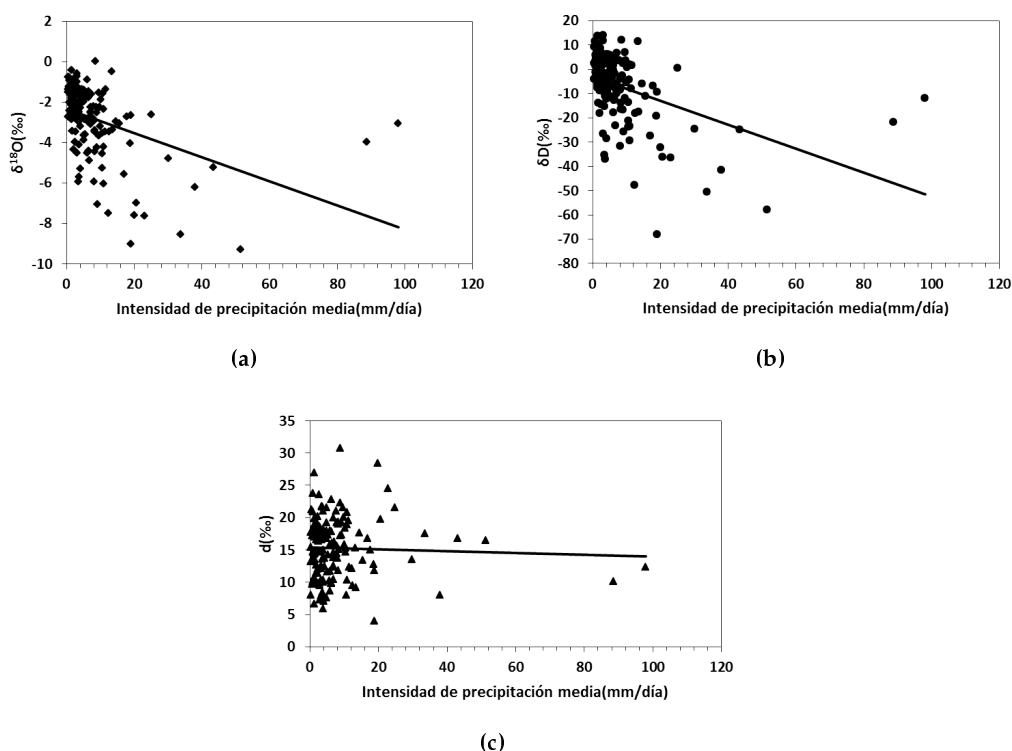
**Tabla 3.14.** Líneas de regresión de los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el valor mensual de la precipitación.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
45	$\delta^{18}\text{O}_W = (-0.02 \pm 0.004) \cdot P - (1.68 \pm 0.26)$	0.4
45	$\delta\text{D}_W = (-0.15 \pm 0.04) \cdot P - (0.27 \pm 2.21)$	0.3
45	$d_W = (0.03 \pm 0.01) \cdot P + (13.16 \pm 0.77)$	0.1

### Relación de la composición isotópica con la intensidad de precipitación media

En el Capítulo 1 se explica el efecto de la cantidad en relación a la cantidad de precipitación recogida, sin embargo, Rozanski *et al.* (1993) explicó el efecto de la cantidad de precipitación utilizando otros parámetros tales como los valores de las intensidades de precipitación, la extensión de la lluvia producida por nubes convectivas, así como los distintos valores de la composición isotópica del vapor de agua en función de la región fuente en el que se origina. Distintos autores han llevado a cabo investigaciones con el fin de estudiar la relación inversa encontrada de la composición isotópica con la intensidad de precipitación (Miyake *et al.* (1968); Yapp (1982)).

Con el fin de analizar la dependencia de nuestros datos con este parámetro, calculamos la intensidad de precipitación media para cada evento, entendiendo que, para eventos de precipitación, se calcula como la relación entre la cantidad de precipitación dividida entre el número de días con lluvia del evento. Se representa la composición isotópica en función de la intensidad de precipitación media (Figura 3.11). En la Tabla 3.15 pueden verse las rectas de ajuste obtenidas a partir de las gráficas representadas en la Figura 3.11.



**Figura 3.11.** Relación composición isotópica con la intensidad de precipitación media: (a) oxígeno-18, (b) deuterio, (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas negras representan las rectas de ajuste.

Como obtuvo Rozanski, encontramos que la composición isotópica y la intensidad de precipitación media están inversamente relacionadas. No se aprecian



**Tabla 3.15.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación media.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
152	$\delta^{18}\text{O} = (-0.05 \pm 0.01) \cdot \text{IPM} - (2.37 \pm 0.16)$	0.13
152	$\delta\text{D} = (-0.45 \pm 0.09) \cdot \text{IPM} - (3.58 \pm 1.29)$	0.14
152	$\text{d} = (-0.02 \pm 0.03) \cdot \text{IPM} + (15.39 \pm 0.46)$	0.003

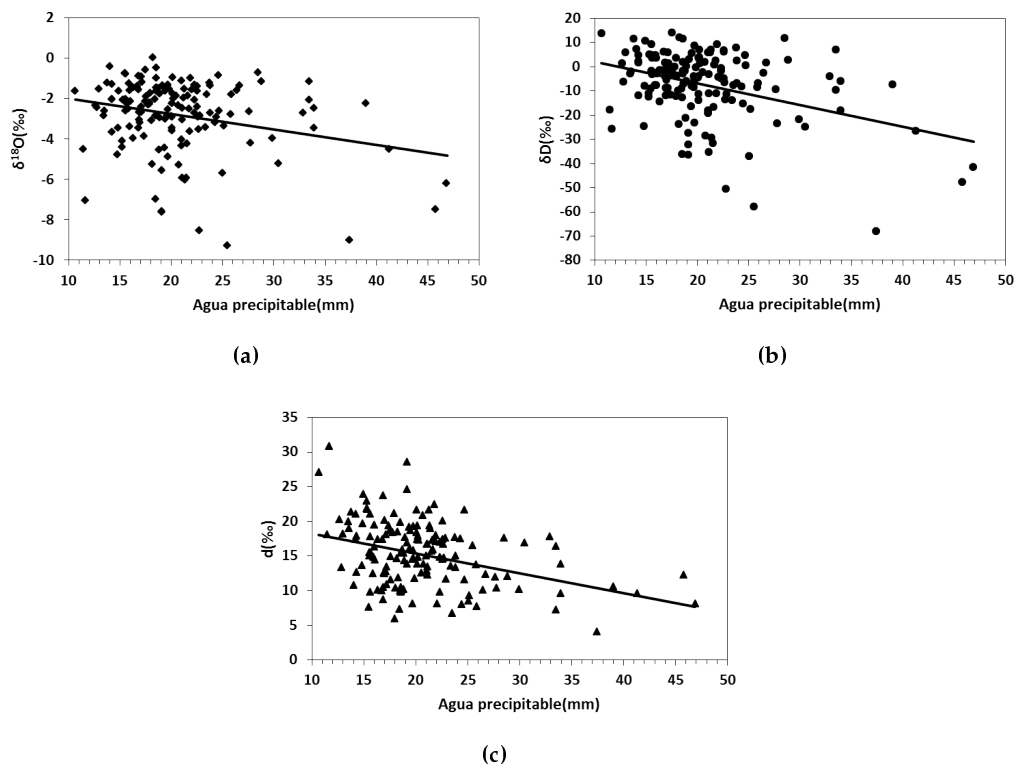
cambios significativos para el oxígeno-18 y el deuterio. Tanto la IPM como el oxígeno-18 y el deuterio en la atmósfera cambian a la vez, pues están gobernados por factores geográficos y meteorológicos similares. El coeficiente de ajuste que se obtiene en el caso del exceso de deuterio (véase Tabla 3.15) evidencia, de nuevo, la no correlación del exceso de deuterio con la región donde se produce la precipitación.

### Relación de la composición isotópica con el agua precipitable

Algunos investigadores han encontrado buenas correlaciones entre  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  con el agua precipitable total (AP) (Yoshimura *et al.* (2010); Zhang *et al.* (2010)).

El valor del agua precipitable se obtiene de los sondeos meteorológicos lanzados diariamente a las 00 y 12 UTC. Se calcula la cantidad de agua precipitable para cada día como el promedio de los dos valores diarios. Para los eventos con más de un día de lluvia se calcula el promedio de todos los valores entre los días del periodo donde se registra lluvia. En la Figura 3.13 se muestra la relación entre los isótopos estables y el agua precipitable total. En la Tabla 3.17 se representan las rectas de ajuste con el agua precipitable.

En este caso encontramos también que la composición isotópica está inversamente relacionada con la cantidad de agua precipitable. Mientras que la correlación que encontramos no mejora respecto a la hallada en el caso de estudio de la precipitación o la intensidad de precipitación media para el oxígeno-18 y el deuterio, sí mejora para el caso del exceso de deuterio. Hay que tener en cuenta que la medida del agua precipitable está relacionada con el vapor de agua y, como



**Figura 3.12.** Relación de la composición isotópica frente al agua precipitable: (a) oxígeno-18, (b) deuterio, (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas negras representan las rectas de ajuste.

se menciona en los primeros capítulos de la tesis, ésta presenta una distribución no homogénea tanto espacial como temporal a lo largo de la Tierra. Los resultados obtenidos en unas regiones, siendo éstas también con clima subtropical, no tienen por qué reproducirse en nuestra zona de estudio.

**Tabla 3.16.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el agua precipitable.

N	Línea de Regresión	$R^2$
151	$\delta^{18}\text{O} = (-0.08 \pm 0.02) \cdot \text{AP} - (1.25 \pm 0.49)$	0.07
151	$\delta\text{D} = (-0.90 \pm 0.17) \cdot \text{AP} + (11.15 \pm 3.75)$	0.15
151	$\text{d} = (-0.29 \pm 0.06) \cdot \text{AP} + (21.12 \pm 1.25)$	0.14

### Relación de la composición isotópica con la precipitación y la temperatura

Hemos estudiado el comportamiento que tienen por separado la composición isotópica con la temperatura y la precipitación, pues sabemos que sus variaciones están ligadas a cambios en estas dos variables. Se puede realizar un ajuste donde se observe como varía la composición isotópica con la temperatura y la precipitación a la vez. Para ello, se calcula la recta de ajuste incluyendo a la temperatura y la precipitación como variables independientes. En la Tabla 3.17 se muestran los resultados de las rectas de ajuste. Cuando la regresión cuenta con más de una variable independiente es necesario calcular el coeficiente de ajuste corregido ( $R_{cor}^2$ ), puesto que  $R^2$  no tiene en cuenta el grado de libertad en la regresión (Ecuación (3.2) Uriel y Manzano (2002)).

$$R_{cor}^2 = 1 - (1 - R^2) \left[ \frac{n - 1}{n - k - 1} \right] \quad (3.2)$$

Siendo  $n$  el número de muestras y  $k$  el número de variables independientes.

Los valores de  $R_{cor}^2$  son mejores que los que se obtuvieron al considerar sólo la temperatura en el ajuste. Esto se debe a que los cambios que se tienen en la composición isotópica se deben tanto a la temperatura como a la cantidad de

**Tabla 3.17.** Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la temperatura y la precipitación.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>	R <sub>c</sub> <sup>2</sup> or
152	$\delta^{18}\text{O} = (-0.02 \pm 0.004) \cdot P + (0.04 \pm 0.04) \cdot T - (3.02 \pm 0.70)$	0.15	0.13
152	$\delta\text{D} = (-0.19 \pm 0.03) \cdot P - (0.61 \pm 0.37) \cdot T + (4.88 \pm 5.52)$	0.16	0.14
152	$d = (-0.06 \pm 0.01) \cdot P - (0.96 \pm 0.10) \cdot T + (29.02 \pm 1.61)$	0.34	0.33

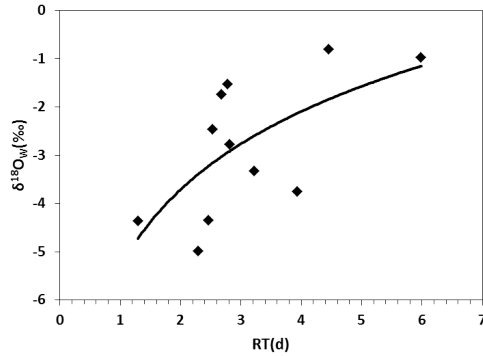
precipitación y por tanto, al considerar ambas variables de forma conjunta, la dependencia mejora. Garrido (2003) encuentra también una mejor correlación cuando introduce más de una variable meteorológica en el ajuste lineal.

### Relación de la composición isotópica con el tiempo de residencia

Algunos estudios han demostrado que existe una correlación entre el oxígeno-18 y el Tiempo de Residencia (RT) de la humedad atmosférica, definida como la relación entre el agua precipitable total y la intensidad de precipitación media ( $RT = AP/IPM$ , Aggarwal *et al.* (2012); Eriksson (1965); O’Gorman y Schneider (2008)). Entender cómo varía la composición isotópica con el tiempo de residencia ayuda a entender mejor cómo es la dinámica de la capa límite, así como su interacción con la troposfera libre. Para comprobar dicha relación, hemos seguido el procedimiento usado por estos investigadores y calculamos los valores medios mensuales ponderados desde el 2007 hasta el 2013 del oxígeno-18 y los promedios mensuales del tiempo de residencia a partir de los valores promedios mensuales de la IPM y la AP. La relación obtenida se muestra en la Figura 3.13. Se descartan valores de IPM por debajo de 2mm/mes para evitar amplificar los valores extremos. Los valores experimentales se han ajustado a una ecuación logarítmica pues se puede aplicar el modelo de destilación de Rayleigh que, en función del parámetro AP, viene descrito según la ecuación dada por Eriksson (1965):

$$\delta^{18}\text{O} = (\alpha - 1) \cdot \ln \frac{AP}{AP_i} + \delta^{18}\text{O}_i \quad (3.3)$$

Siendo  $i$  el valor inicial y  $\alpha$  el factor de fraccionamiento cinético en el equilibrio líquido-vapor.



(a)

**Figura 3.13.** Relación entre los valores ponderados mensuales de la composición isotópica del oxígeno-18 con el tiempo de residencia. La línea sólida representa la línea de ajuste.

Sólo estudiamos la relación con el oxígeno-18 puesto que la LML que obtenemos está muy próxima a la LMG y, por tanto, la evolución entre el oxígeno-18 y el deuterio es paralela. La relación que se encuentra es  $\delta^{18}O_w = (2.33 \pm 0.93) \cdot \ln(RT) - (5.33 \pm 1.06)$  con  $N=11$  y  $R^2=0.4$ . Este resultado coincide con el encontrado por Aggarwal *et al.* (2012) en su estudio realizado con estaciones de la red GNIP distribuidas por distintos lugares del planeta y con un rango de climas amplio. Un incremento en el tiempo de residencia muestra que la circulación atmosférica general está debilitada. Existe también un decrecimiento de la mezcla convergente en la capa límite, viéndose reducido el intercambio de masa con la troposfera libre (Aggarwal *et al.* (2012)).

### Relación de la composición isotópica y la oscilación del Atlántico Norte (NAO)

Las teleconexiones climáticas consisten en patrones sinópticos más o menos alejados de la región donde analizamos las variables meteorológicas que tienen una relación con la temperatura y la precipitación. En España, los principales pa-

trones atmosféricos son tres teleconexiones que tienen una influencia en la precipitación: Oscilación del Atlántico Norte (NAO), Oscilación de la Mediterránea Occidental y ENSO (Oscilación Meridional del Pacífico) o el Niño. La NAO tiene unos efectos más importantes en la distribución de la precipitación invernal al oeste, centro y suroeste del país y en la región de Canarias (Baldini *et al.* (2010); Herrera *et al.* (2001); Hurrell (1995); Puyol *et al.* (2004)). Debido a estos cambios en las variables meteorológicas como la temperatura, la cantidad de precipitación, etc, y a tenor de la estrecha relación que éstos tienen con la composición isotópica de la precipitación, hemos realizado un estudio en el que hemos intentado correlacionar este índice con nuestros datos isotópicos.

La región del Atlántico Norte está gobernada por el anticiclón de las Azores y un sistema de bajas presiones situado cerca de Islandia. El índice NAO se calcula como la diferencia de presión a nivel del mar que se produce entre las bajas presiones de Islandia y las altas presiones de Azores. Es en invierno cuando más se nota la transferencia de masa atmosférica que se produce entre estos sistemas. Thompson y Wallace (2000) encontraron que esta oscilación es uno de los patrones que más influyen sobre el Atlántico. El índice NAO puede ser positivo o negativo. Cuando se tiene un índice NAO positivo tanto el anticiclón como la depresión son más intensos respecto a sus valores medios, mientras que en NAO negativo los sistemas son menos fuertes comparados con sus valores promedio. Los cambios que se producen en estos sistemas provocan cambios en el patrón del viento, precipitación, corrientes oceánicas y temperatura. Herrera *et al.* (2001) encontraron que existe una correlación negativa entre la precipitación en Canarias con el índice NAO y también que se tienen precipitaciones más intensas en fases de NAO negativo. Puyol *et al.* (2004) obtienen que la correlación entre la precipitación y el índice NAO es mayor en las islas occidentales, las cuales poseen una cuota de precipitación mayor. Para Tenerife obtienen el coeficiente de Pearson  $r=-0.20$ .

Algunas investigaciones realizadas en Europa sobre la composición isotópica de la precipitación encuentran que existe correlación entre ésta con el índice NAO (Baldini *et al.* (2010); Rank y Papesch (2005); Sodemann *et al.* (2008)). Los

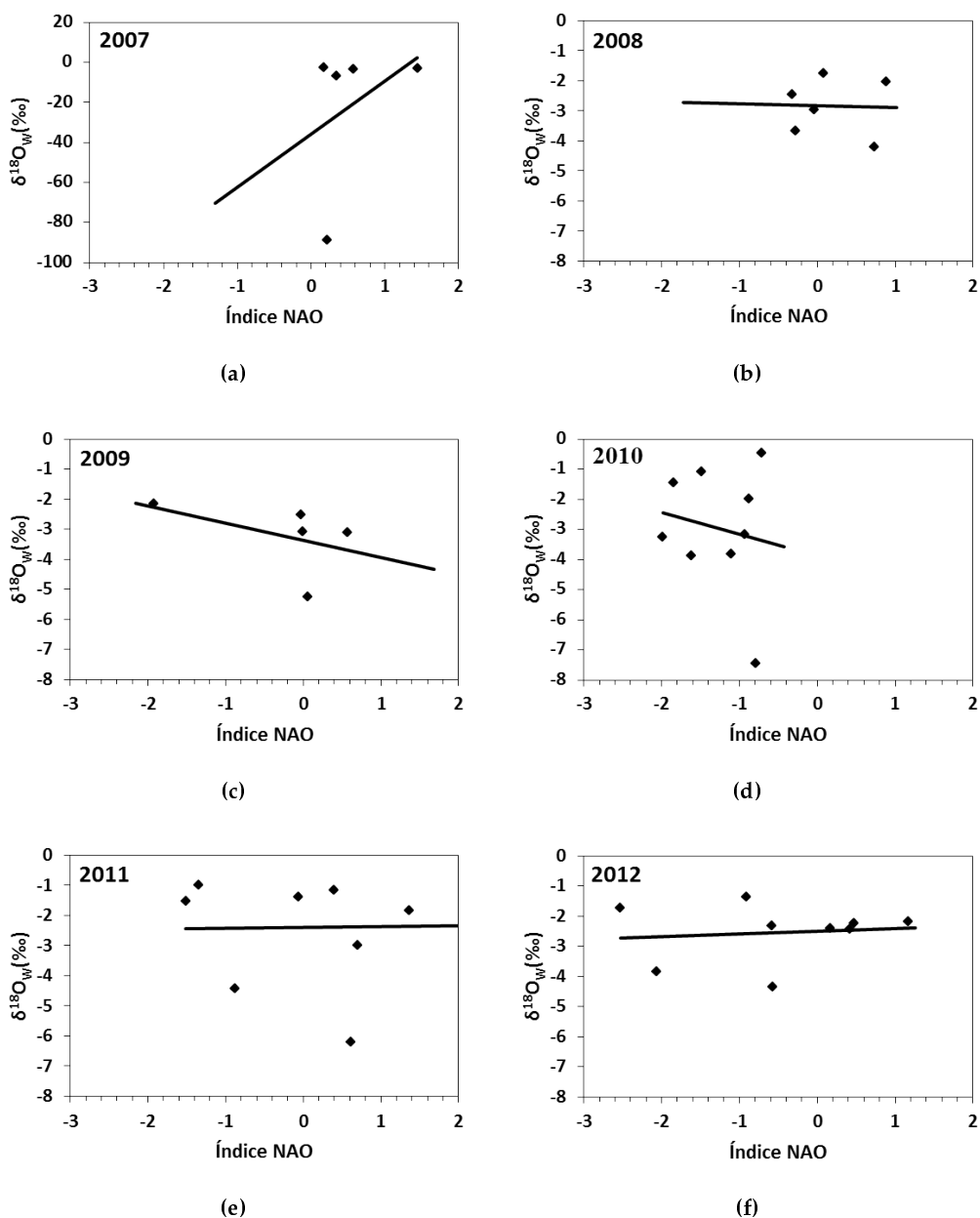
datos del índice NAO mensual se obtienen de la base de datos de la NOAA (<http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/precip/CWlink/pna/nao.shtml>).

En la Figura 3.14 se representan los valores mensuales ponderados del oxígeno-18 frente al índice NAO mensual para los distintos años de estudio. Sólo estudiamos el caso del oxígeno-18 pues, como ya se ha justificado antes, el fraccionamiento isotópico es igual entre el oxígeno-18 y el deuterio.

Si nos fijamos en la relación para cada año (Tabla 3.18), vemos que los años con una mejor correlación entre el oxígeno-18 y el índice NAO se encuentran con valores predominantes del índice NAO positivo, como ocurre en el 2007 y en el 2009. Estos periodos de signo positivo coinciden, como ya se ha mencionado, con un fortalecimiento del Anticiclón de las Azores, el cual evita la llegada a las Islas Canarias de frentes polares o tormentas producidas por el desplazamiento de la Zona de Convergencia Intertropical. Por tanto, las lluvias registradas durante estos años se deben más a precipitaciones con una fuente de vapor de agua cercana a las islas. En cambio, en los años con índice NAO negativo existen más bajas presiones y éstas son más profundas. Esta situación provoca la entrada de masas de aire más húmedas y un incremento en la actividad ciclónica en el Atlántico entre 30°-40°N (Herrera *et al.* (2001)).

**Tabla 3.18.** Recta de ajuste entre el  $\delta^{18}\text{O}$  y el índice NAO separado para cada año.

Año	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
2007	5	$\delta^{18}\text{O}_W = (26.4 \pm 39.16) \cdot \text{NAO} - (35.7 \pm 28.28)$	0.1
2008	6	$\delta^{18}\text{O}_W = (-0.05 \pm 0.92) \cdot \text{NAO} - (2.83 \pm 0.46)$	0.0009
2009	5	$\delta^{18}\text{O}_W = (-0.57 \pm 0.64) \cdot \text{NAO} - (3.4 \pm 0.57)$	0.2
2010	9	$\delta^{18}\text{O}_W = (-0.73 \pm 1.62) \cdot \text{NAO} - (3.89 \pm 2.18)$	0.03
2011	10	$\delta^{18}\text{O}_W = (0.03 \pm 0.42) \cdot \text{NAO} - (2.40 \pm 0.59)$	0.0007
2012	9	$\delta^{18}\text{O}_W = (0.09 \pm 0.29) \cdot \text{NAO} - (2.49 \pm 0.37)$	0.001



**Figura 3.14.** Relación entre la composición isotópica del oxígeno-18 con el índice NAO para cada año.(a) 2007, (b) 2008, (c) 2009, (d) 2010, (e) 2011, (f) 2012. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.



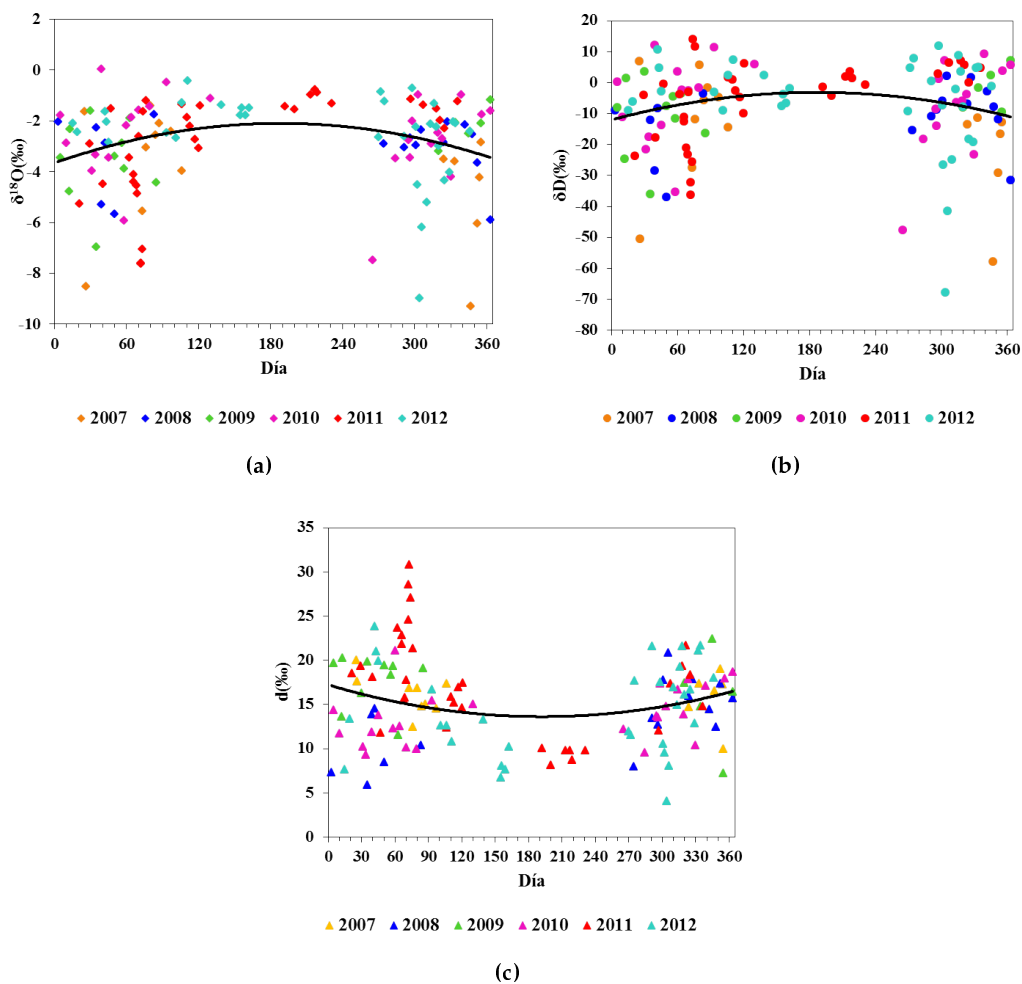
### 3.1.3. Estudio de las variaciones estacionales. Ciclo estacional

Como se ha mencionado con anterioridad, en climas tipo mediterráneo como el de Canarias, las precipitaciones de verano son escasas y caracterizadas por eventos con valores isotópicos enriquecidos. Estos eventos de bajas precipitaciones están asociados a fenómenos de evaporación por debajo de la base de la nube y, por tanto, a un enriquecimiento de la precipitación que alcanza la superficie. Esto lleva a que exista un ciclo estacional marcado por valores isotópicamente enriquecidos en las estaciones más cálidas (Angert *et al.* (2008); Argiriou y Lykoudis (2006)). Rozanski *et al.* (1993) encontraron que la amplitud del ciclo estacional varía con la continentalidad del punto de muestreo y que, en zonas costeras, la amplitud de dicho ciclo era pequeña.

Con el fin de obtener una idea general de cómo cambia la composición isotópica a la largo del año, representamos la  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  y  $d$  frente a los 365 días de un año promedio en el periodo de estudio. Se han separado en colores los valores medidos en los diferentes años que comprende este estudio (Figura 3.15).

Analizando la Figura 3.15 se observa claramente un ciclo estacional, con los valores más negativos de oxígeno-18 y de deuterio en los primeros meses del año y en los últimos (otoño-invierno). La tendencia contraria se encuentra para el exceso de deuterio, con valores más pequeños en los meses de verano y mayores en invierno. En los meses de invierno llegan a las islas depresiones asociadas al frente Polar y, debido al debilitamiento del anticiclón de las Azores, penetran en las islas. Durante el recorrido de estas masas de aire se van produciendo evaporaciones y precipitaciones, lo que lleva a un empobrecimiento paulatino de la composición isotópica. En los meses de verano, se producen, mayormente, precipitaciones débiles debidas a la capa de estratocúmulos asociadas a la zona de inversión. Las temperaturas son más altas y puede producirse evaporación en las gotas de lluvia al ir cayendo, enriqueciéndose la masa de aire en isótopos pesados y obteniéndose valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  más altos.

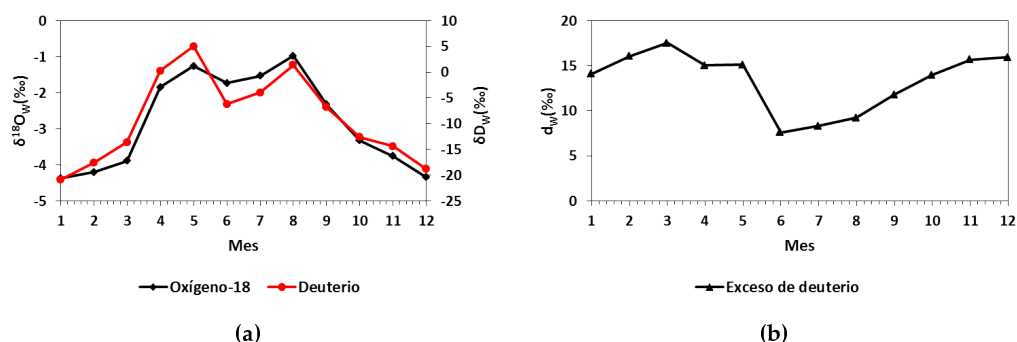
Este marcado carácter estacional en la composición isotópica fue observado por primera vez por Riesenfeld y Chang (1963a,b). Estudios más recientes como



**Figura 3.15.** Variación estacional: (a) del oxígeno-18, (b) del deuterio y (c) del exceso de deuterio. Se han separado en distintos colores los distintos años de estudio. En naranja 2007, en azul 2008, en verde 2009, en magenta 2010, en rojo 2011 y cian 2012.

el realizado en el Mediterráneo por Angert *et al.* (2008) o en la isla de Madeira por Prada *et al.* (2015) observan igualmente este comportamiento de la composición isotópica. Como podemos observar, durante los meses de verano en algunos años no se han registrado eventos de precipitación.

Con el fin de analizar la variación estacional conjunta de  $\delta^{18}\text{O}$  y de  $\delta\text{D}$  de forma más precisa, se representan en la Figura 3.16 los valores mensuales promedios del oxígeno-18 y del deuterio. Como podemos ver, la evolución a lo largo de los años de estudio del deuterio y el oxígeno-18 es paralela. Este hecho confirma lo que ya se menciona en el Capítulo 1, que los procesos de evaporación y condensación afectan de manera similar tanto al deuterio como al oxígeno-18 (Craig (1961)).



**Figura 3.16.** (a) Representación del promedio mensual ponderado de la composición isotópica del deuterio y del oxígeno-18. En negro se representa el oxígeno-18 y en rojo el deuterio. (b) Evolución temporal de la media mensual ponderada del exceso de deuterio.

Fijándonos en la evolución del oxígeno-18, observamos que el rango en el que varían sus valores está muy próximo al rango entre -2 y -4 ‰, el cual coincide con los valores típicos de oxígeno-18 en el océano. Estos valores normalmente representan la primera condensación de la humedad marina sin haber sido perturbada (Darling *et al.* (2006)). Froehlich *et al.* (2001) realizan un estudio global del exceso de deuterio haciendo uso de la base de datos de las distintas estaciones que engloban la red GNIP. En la representación de los valores mensuales

del exceso de deuterio para el hemisferio norte, observan que el máximo valor se obtiene en el mes de enero/diciembre y disminuye paulatinamente hasta junio/julio donde se registra el mínimo. En la Figura 3.16 (b) se representa la evolución temporal de las medias mensuales ponderadas del exceso del deuterio, encontrándose la variación estacional definida para el hemisferio norte. El mínimo valor en el mes de junio es debido a que el valor de la humedad relativa que se alcanza este mes es más bajo en tierra que en el mar. También se debe a la evaporación que se produce bajo la base de la nube y que provoca que decrezca el valor del exceso de deuterio (Froehlich *et al.* (2001)).

### **Ciclo estacional y temperatura**

La variación encontrada para el oxígeno-18 y el deuterio muestra una correlación con la variación estacional de la temperatura y una anticorrelación con el exceso de deuterio, como puede observarse en la Figura 3.17, donde se representa la variación tanto de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio como la de la temperatura en (a,c,e) para todos los valores y en (b,d,f) para valores de la composición isotópica ponderada mensual. Esta correlación del ciclo estacional con la temperatura, teniendo valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  más empobrecidos con temperaturas bajas y más enriquecidos a temperaturas altas, pone de relieve la estrecha relación de dependencia de ambos parámetros. Observamos en esta tendencia también el efecto de la cantidad de precipitación producido por la evaporación parcial de la gota de lluvia por debajo de la base de la nube, el cual es mayor a humedades relativas bajas como las registradas en verano (Dansgaard (1953, 1961); Rozanski (1987)). El caso contrario se observa en el exceso de deuterio, con valores de exceso de deuterio mayores para precipitaciones registradas en invierno que en verano. Esta variación se relaciona porque es en verano cuando se tienen precipitaciones formadas a partir de una única fuente de vapor oceánico (Peng *et al.* (2004); Rozanski y Araguás-Araguás (1995)). Valores altos del exceso de deuterio están relacionados con un déficit de humedad sobre el océano, mientras que los valores bajos se asocian a

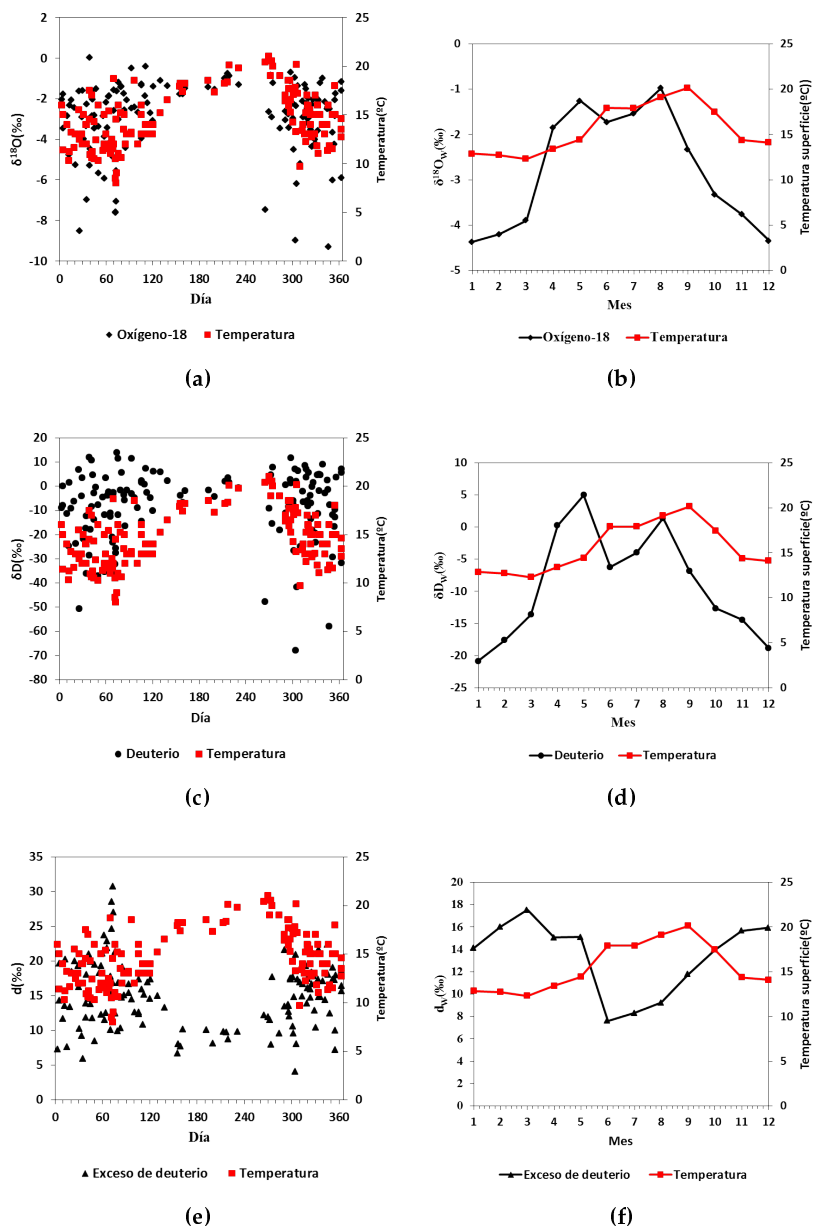
humedades atmosféricas altas (Clark y Fritz (1997)).

### Ciclo estacional y precipitación

La Figura 3.18 muestra la relación entre  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $d$  con la precipitación mensual en (a,c,e) para todos los valores y en (b,d,f) para valores de la composición isotópica ponderada mensual. En estas gráficas, se observa más claramente la relación inversa que existe entre la composición isotópica con la cantidad de precipitación. Para el caso del oxígeno-18 y el deuterio se tiene que a cantidades de precipitación altas, los valores de ambos isótopos son pequeños, más empobrecidos. A cantidades de precipitación más bajas, como las recogidas durante la primavera y el verano, la composición isotópica es más alta. La explicación puede deberse al largo recorrido de las masas de aire que producen precipitación en las islas durante los meses de invierno y otoño, mientras que aquellas producidas en los meses de primavera y verano tienen su fuente de vapor de agua en zonas cercanas al archipiélago.

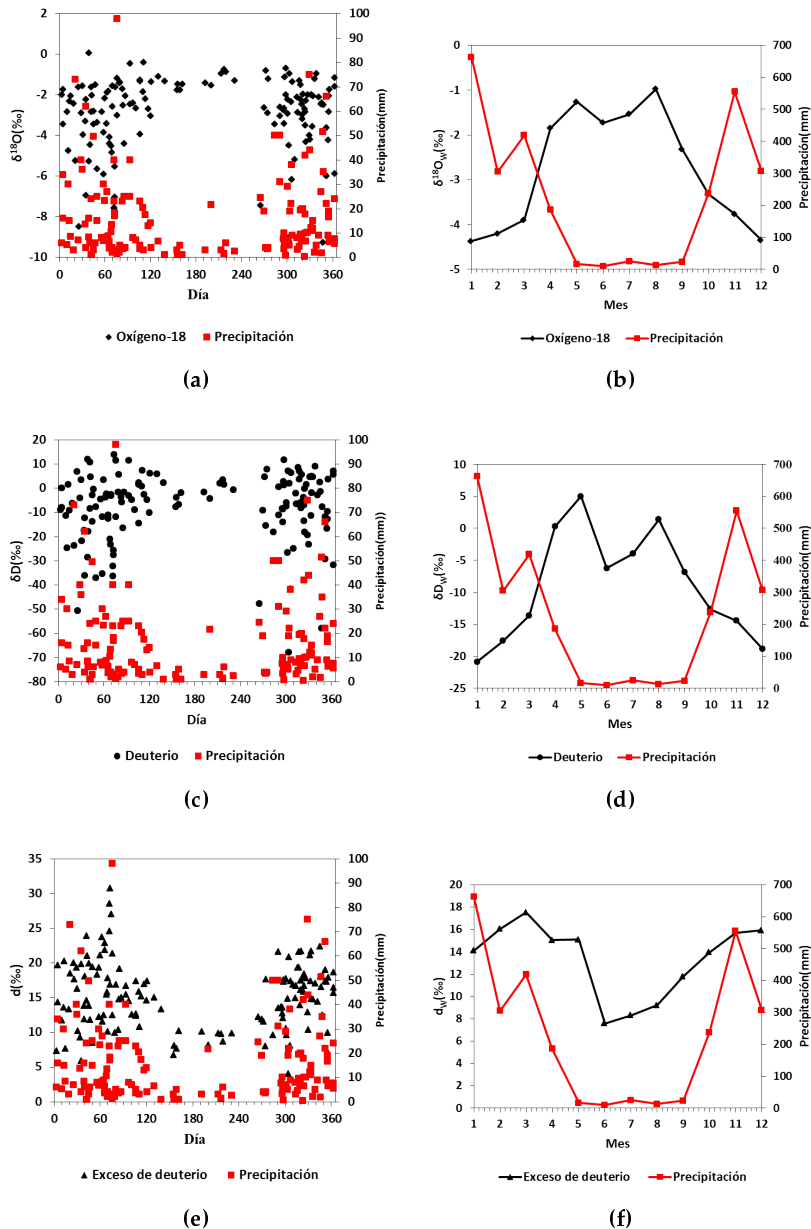
## 3.2. Estudio de la precipitación en la estación de Taborno

En octubre de 2012 se comienza el muestreo de precipitación en esta estación. Contamos sólo con diez muestras (de octubre de 2012 a principios de octubre de 2013), por lo que no podremos realizar un estudio tan exhaustivo como en la estación de El Rayo, pero aportan, sin duda, información interesante, especialmente para el cálculo del gradiente altitudinal. A pesar del escaso número de muestras, realizamos un estudio similar al realizado en El Rayo, aunque en determinados casos las conclusiones obtenidas están condicionadas por las escasez de muestras. El rango de variación del oxígeno-18 va desde -5.4 hasta -2.15‰ y, en el caso del deuterio, -25.38 a -0.05‰. Los valores promedio obtenidos son -3.06‰ y -6.92‰ para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ , respectivamente. La variación en el valor del exceso de deuterio está entre 12.9 y 24.96‰ siendo su valor promedio 17.53‰. Las desviaciones estándar son de 0.96‰, 7.12‰ y 3.18‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  y  $d$ , respec-



**Figura 3.17.** Variación estacional de la composición isotópica y la temperatura. En (a,c,e) se representan todos los valores: (a) oxígeno-18, (c) deuterio, (e) exceso de deuterio. En (b,d,f) se muestra la evolución de los valores medios ponderados: (b) oxígeno-18, (d) deuterio, (f) exceso de deuterio. En negro se representa la composición isotópica y en rojo la temperatura.

### 3.2. Estudio de la precipitación en la estación de Taborno



**Figura 3.18.** Variación estacional de la composición isotópica y la precipitación. En (a,c,e) se representan todos los valores: (a) oxígeno-18, (c) deuterio, (e) exceso de deuterio. En (b,d,f) se muestra la evolución de los valores medios ponderados: (b) oxígeno-18, (d) deuterio, (f) exceso de deuterio. En negro se representa la composición isotópica y en rojo la precipitación.

tivamente (Tabla 3.19). A pesar de las escasas muestras de las que disponemos, se observa que los valores de la composición isotópica son menores a los encontrados en la estación de El Rayo. El resultado es el esperado, pues a medida que aumenta la altitud, los valores de los isótopos estables están más empobrecidos (Dansgaard (1953); Gonfiantini *et al.* (2001); Rank y Papesch (2005)). Los cambios en la composición isotópica con la altura se deben principalmente al cambio de temperatura y a las distintas condensaciones que van teniendo lugar (Garrido (2003); Gat (1996)).

La variación de temperaturas durante los eventos de precipitación está entre 16.55°C y 8.8°C, con un valor medio de 11°C. Las cantidades de precipitación que se recogen varían entre 213mm y 23.2mm, con un valor medio de 77mm.

**Tabla 3.19.** Análisis estadístico de la composición isotópica de precipitación de Taborno

	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\text{d}(\text{‰})$
Promedio	-3.06	-6.92	17.53
Desviación estándar	0.96	7.12	3.78
Media Ponderada	-3.11	-7.74	17.11
Mínimo	-5.40	-25.38	12.90
Percentil 20	-3.44	-7.91	15.04
Percentil 40	-3.04	-6.94	16.45
Percentil 60	-2.61	-4.21	17.33
Percentil 80	-2.47	-2.44	18.86
Máximo	-2.15	-0.05	24.96

### 3.2.1. Línea Meteórica

Siguiendo el mismo análisis que en la estación de El Rayo se calcula la relación entre el deuterio y el oxígeno-18. Tras el análisis estadístico de los valores de la intensidad de precipitación media (Tabla 3.20) se descartan eventos cuya IPM no se encuentre entre 2.27 y 17.03mm (percentil 10 y 90), con el fin de evitar posibles dispersiones de los valores reales de la composición isotópica de la pre-



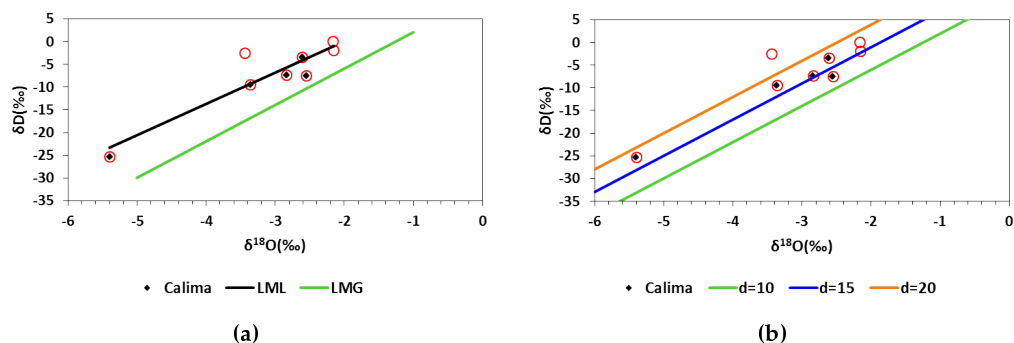
precipitación (Harvey (2001)). Este descarte se debe a que el valor de la composición isotópica se ve afectado por la cantidad de precipitación, cambiando de valores más enriquecidos a empobrecidos cuando se tienen precipitaciones pequeñas o abundantes.

**Tabla 3.20.** Cálculo de los percentiles 10,20, 50, 75 y 90 de la intensidad de precipitación media.

Percentiles	IPM(mm)
10	2.27
20	3.57
50	4.59
75	11.28
90	17.03

Como hemos mencionado en la estación de El Rayo, la presencia de polvo en suspensión afecta de forma drástica a las condiciones atmosféricas de las islas, por tanto analizamos por separado los eventos de precipitación que se ven afectados por intrusiones de polvo sahariano para determinar si la presencia de calima provoca cambios en la composición isotópica. A través de la base de datos de AERONET y siguiendo el criterio expuesto por Guirado (2015), consideramos que los eventos están bajo la influencia de calima si, igual que en el caso de El Rayo, el AOD en 500nm es mayor a 0.15 y el EA en 440-870nm menor a 0.5. Como ya hicimos, analizamos los datos del nivel 2.0 de La Laguna y nos apoyamos con los de Santa Cruz, aquellos días sin medidas en la estación de La Laguna. Consideramos que el evento se recoge bajo intrusiones de calima, si ha habido polvo en suspensión durante el evento o este evento está precedido uno o dos días por la presencia de calima en la estación de muestreo. En la Figura 3.19 se muestran en rojo los valores de la composición isotópica de las muestras recogidas en Taborno y con IPM entre 2.27 y 17.03mm.

La LML hallada es muy similar a las que hemos encontrado para la estación de El Rayo. También en este caso, la pendiente es ligeramente menor a 8, indicando que ha podido producirse evaporación de las gotas de lluvia al caer (Araguás-



**Figura 3.19.** Relación de la composición isotópica del oxígeno-18 y el deuterio. En rojo se representan todos los eventos con IPM entre 2.27 y 17.03mm y en negro aquellos eventos recogidos bajo condiciones de calima en La Laguna. En (a) la línea sólida verde representa LMG( $d=10$ ) obtenida por Craig (1961) y la negra representa la LML de eventos con y sin calima. En (b) la línea sólida verde representa la recta con valor de  $d=10\text{‰}$  (LMG), la línea sólida azul posee un valor de  $d=15\text{‰}$  y la línea sólida naranja con  $d=20\text{‰}$ .

**Tabla 3.21.** Líneas de regresión de la composición isotópica del deuterio frente al oxígeno-18 para las 8 muestras (LML) y los eventos con calima.

Tipo de evento	N	Línea de Regresión	$R^2$
Todos	8	$\delta D = (6.89 \pm 1.27) \cdot \delta^{18}O + (13.86 \pm 4.10)$	0.83
Calima	5	$\delta D = (7.01 \pm 0.81) \cdot \delta^{18}O + (12.81 \pm 2.87)$	0.96
No calima	3	$\delta D = (1.20 \pm 1.28) \cdot \delta^{18}O + (1.60 \pm 3.40)$	0.63

Araguás *et al.* (2000); Friedman *et al.* (1962); Gonfiantini (1986)). El valor de la ordenada en el origen aumenta en casi un 4‰ respecto a la media mundial, indicando la prevalencia de masas de aire provenientes, fundamentalmente, del Atlántico que llegan a la estación de Taborno (Gat (1996); Prada *et al.* (2015)). Esta estación está bajo la influencia directa de los vientos alisios, estando gran parte del año dentro del característico mar de nubes. La humedad relativa de la zona es alta la mayor parte del año, incluso en verano, meses en los cuales el régimen de vientos alisios (vientos del NE) se intensifican (INM (2002)). Debido a que el periodo de muestreo es pequeño, menor a un año, no es posible analizar la variación de la LML por estaciones ni las variaciones mensuales.

#### **3.2.2. Relación de la composición isotópica con parámetros atmosféricos**

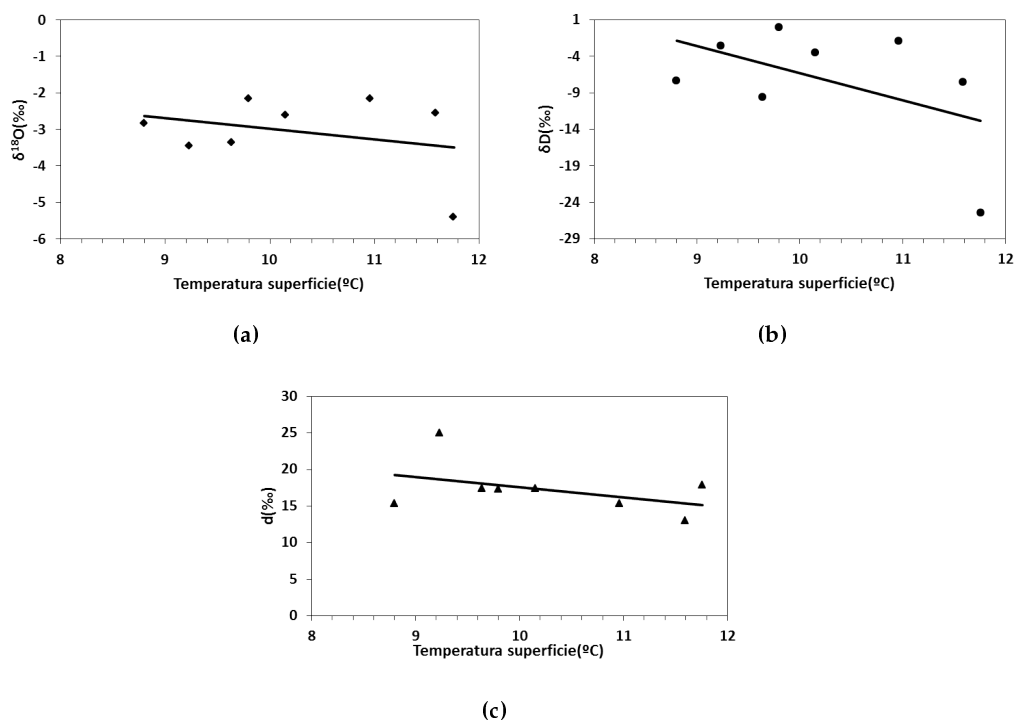
##### **Relación de la composición isotópica con la temperatura superficial**

En la Figura 3.20 se representa la relación del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la temperatura superficial. Los valores de temperatura de cada evento se calculan como el promedio de la temperatura media diaria los días de precipitación. Las rectas de ajuste para cada isótopo estable se presentan en la Tabla 3.22. Como ocurría en la estación de El Rayo, la relación de la composición isotópica con la temperatura no es buena, obteniendo valores de  $R^2$  bajos ( $R^2=0.09$  y  $0.25$  para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ , respectivamente), aunque mejoran respecto a los encontrados en El Rayo se debe tener en cuenta los pocos datos disponibles para el ajuste. La razón puede deberse a que en Canarias la oscilación térmica se debe principalmente a la orografía y, a medida que ascendemos en altitud, la variación de temperatura entre los meses más cálidos y los más fríos es mayor. En zonas costeras, la variación anual de temperatura está en torno a los  $6-7^\circ\text{C}$  siendo mayor a medida que se asciende, hasta los  $13^\circ\text{C}$  en lugares como Izaña o Las Cañadas del Teide (INM (2002)) y esto afecta a la dependencia con la temperatura.

Es de destacar, en este caso, que se obtiene una ligera tendencia a disminuir los valores de las razones isotópicas con la temperatura, contraria a lo observado

en El Rayo y en otras estaciones subtropicales. Pero no se puede obtener una conclusión definitiva con los escasos datos de que disponemos. En el futuro se deberá comprobar esta circunstancia.

Mientras que en El Rayo se encontraba un cambio en la dependencia a partir de la temperatura media del periodo de estudio, no se observa este comportamiento en la estación de Taborno.



**Figura 3.20.** Relación de la composición isotópica con la temperatura de la superficie: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas son las rectas de ajuste.

**Tabla 3.22.** Líneas de regresión entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
8	$\delta^{18}\text{O} = (-0.29 \pm 0.38) \cdot T_{\text{superficie}} - (0.08 \pm 3.90)$	0.09
8	$\delta\text{D} = (-3.7 \pm 2.59) \cdot T_{\text{superficie}} - (30.71 \pm 26.71)$	0.25
8	$d = (-1.38 \pm 1.19) \cdot T_{\text{superficie}} + (31.37 \pm 12.26)$	0.18

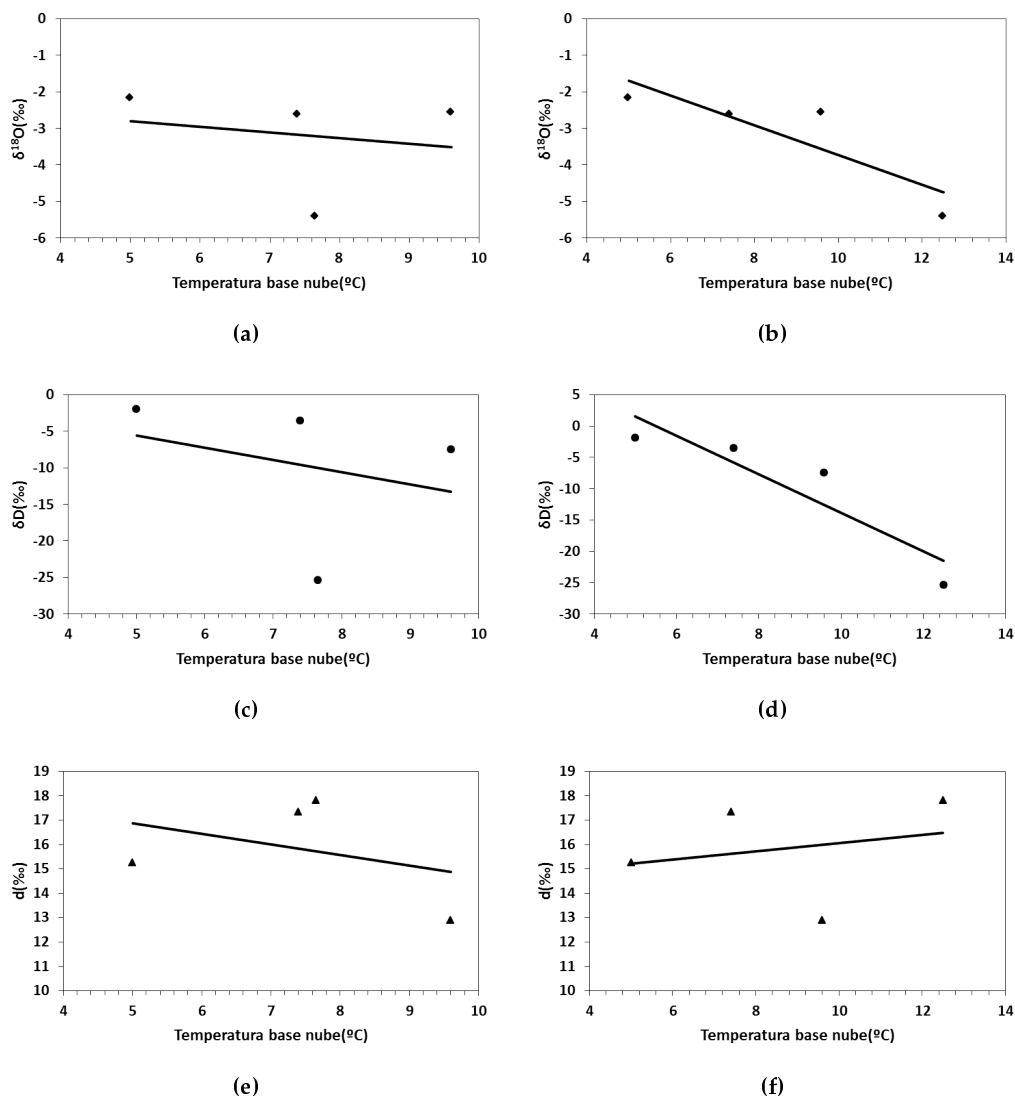
### Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base y de la cima de la nube

Para la identificación de presencia de nube con los datos de los sondeos, así como la determinación de la temperatura de la base y la cima de la nube, se siguen los pasos explicados en la estación de El Rayo.

En la Figura 3.21 se muestra la relación entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la base obtenida usando el promedio de temperaturas (a,c,e) y usando la temperatura de la base del día con un mayor registro de precipitación (b,d,f). Las líneas de regresión entre la temperatura de la base de la nube con el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio se muestran en la Tabla 3.23 (a, b).

Seguimos obteniendo que el oxígeno-18 y el deuterio están inversamente relacionados con la temperatura de la base de la nube. La correlación mejora notablemente ( $R^2=0.7$  y  $0.8$ , para el oxígeno-18 y el deuterio, respectivamente) cuando se escoge la temperatura de la base del día con mayor precipitación, aunque este resultado no es estadísticamente significativo debido las pocas muestras analizadas. Este resultado puede deberse a que este día, de mayor precipitación y con nube, sea el más determinante en la composición isotópica total del evento.

Realizamos el mismo análisis pero con la temperatura de la cima de la nube. Se representa en la Figura 3.22 la relación entre la composición isotópica y la temperatura de la cima calculada como promedio (a,c,e) y escogiendo el valor del día de mayor precipitación (b,d,f). Las líneas de regresión se encuentran en la Tabla 3.24 (a,b).



**Figura 3.21.** Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base de la nube. En (a,c,e) la temperatura de la base se calcula como promedio de las temperaturas de la base de aquellos días del evento donde se observa la presencia de una nube en el sondeo: (a) oxígeno-18, (c) deuterio, (e) exceso de deuterio. En (b,d,f) la temperatura de la base de la nube es el valor correspondiente al día de mayor precipitación: (b) oxígeno-18, (d) deuterio, (f) exceso de deuterio. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.

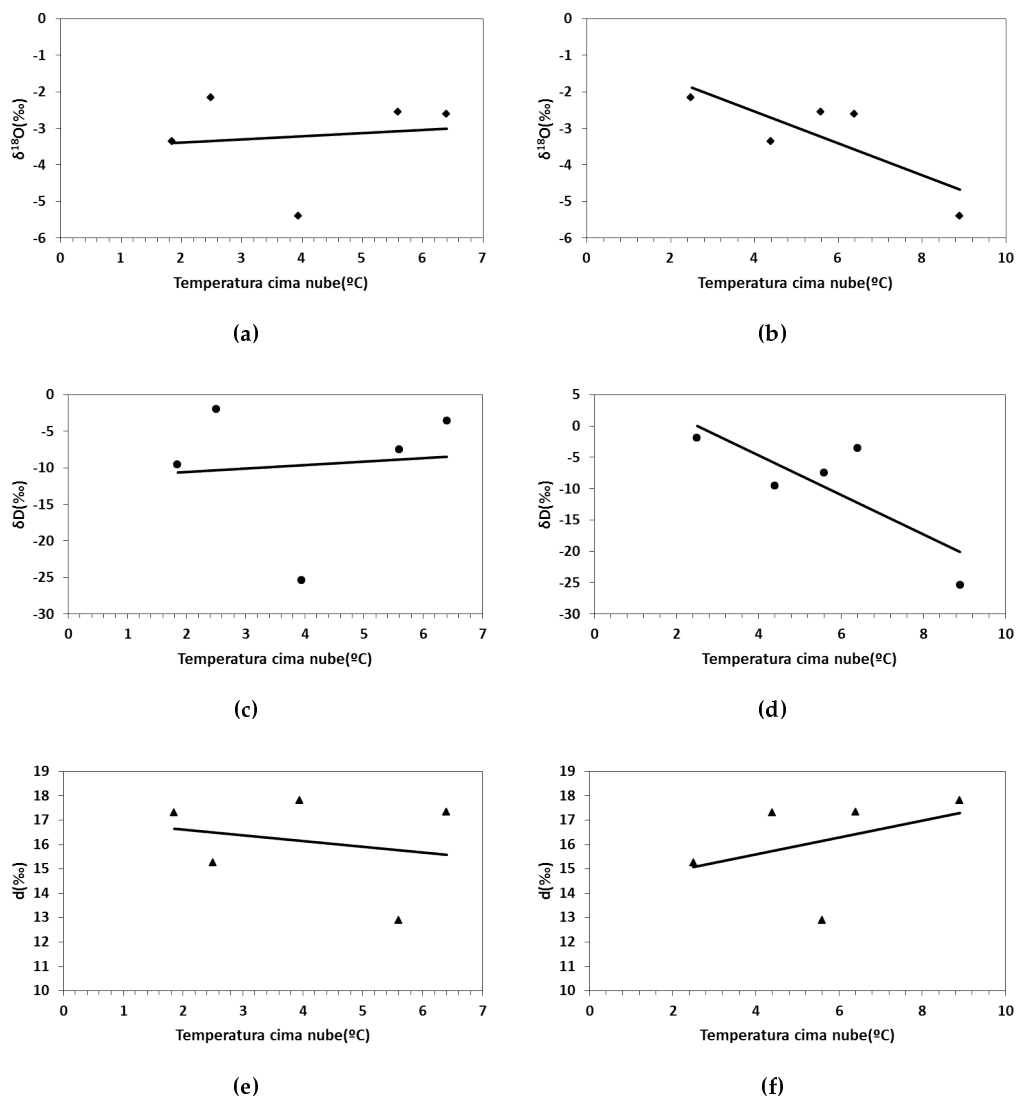
### 3.2. Estudio de la precipitación en la estación de Taborno

**Tabla 3.23.** Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio frente a la temperatura de la base de la nube. (a) Temperatura base nube promedio. (b) Temperatura base nube día mayor precipitación.

(a)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
4	$\delta^{18}\text{O} = (-0.15 \pm 0.55) \cdot T_{base} - (2.04 \pm 4.17)$	0.04
4	$\delta\text{D} = (-1.66 \pm 3.87) \cdot T_{base} + (2.72 \pm 29.37)$	0.08
4	$d = (-0.43 \pm 0.79) \cdot T_{base} + (19.01 \pm 5.97)$	0.13
(b)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
4	$\delta^{18}\text{O} = (-0.4 \pm 0.16) \cdot T_{base} + (0.32 \pm 1.49)$	0.75
4	$\delta\text{D} = (-3.08 \pm 0.98) \cdot T_{base} + (16.98 \pm 8.84)$	0.8
4	$d = (0.16 \pm 0.48) \cdot T_{base} + (14.40 \pm 1.38)$	0.05

**Tabla 3.24.** Línea de regresión de cada estación de la composición isotópica del oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio frente a la temperatura de la cima de la nube. (a) Temperatura cima nube promedio. (b) Temperatura cima nube día mayor precipitación.

(a)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
5	$\delta^{18}\text{O} = (-0.08 \pm 0.38) \cdot T_{cima} - (3.57 \pm 1.68)$	0.02
5	$\delta\text{D} = (0.46 \pm 2.75) \cdot T_{cima} - (11.48 \pm 12.17)$	0.01
5	$d = (-0.23 \pm 0.59) \cdot T_{cima} + (17.09 \pm 2.62)$	0.05
(b)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
5	$\delta^{18}\text{O} = (-0.43 \pm 0.19) \cdot T_{cima} - (0.78 \pm 1.13)$	0.64
5	$\delta\text{D} = (-3.14 \pm 1.36) \cdot T_{cima} + (7.90 \pm 8.09)$	0.6
5	$d = (0.34 \pm 0.45) \cdot T_{cima} + (14.20 \pm 2.72)$	0.16



**Figura 3.22.** (a,c,e) Relación de la composición isotópica con la temperatura de la cima de la nube calculada como promedio de las temperaturas de la cima de la nube de aquellos días del evento donde se observa la presencia de una nube en el sondeo: (a) oxígeno-18, (c) deuterio, (e) exceso de deuterio. (b,d,f) Relación de la composición isotópica con la temperatura de la cima de la nube, valor correspondiente al día de mayor precipitación: (b) oxígeno-18, (d) deuterio, (f) exceso de deuterio. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.



Encontramos, igual que en el análisis de la temperatura de la base, una mejor correlación con la temperatura de la cima de la nube del día de mayor precipitación para el oxígeno-18 y el deuterio, permaneciendo prácticamente invariable respecto a la encontrada con la temperatura de la superficie en el caso del exceso de deuterio.

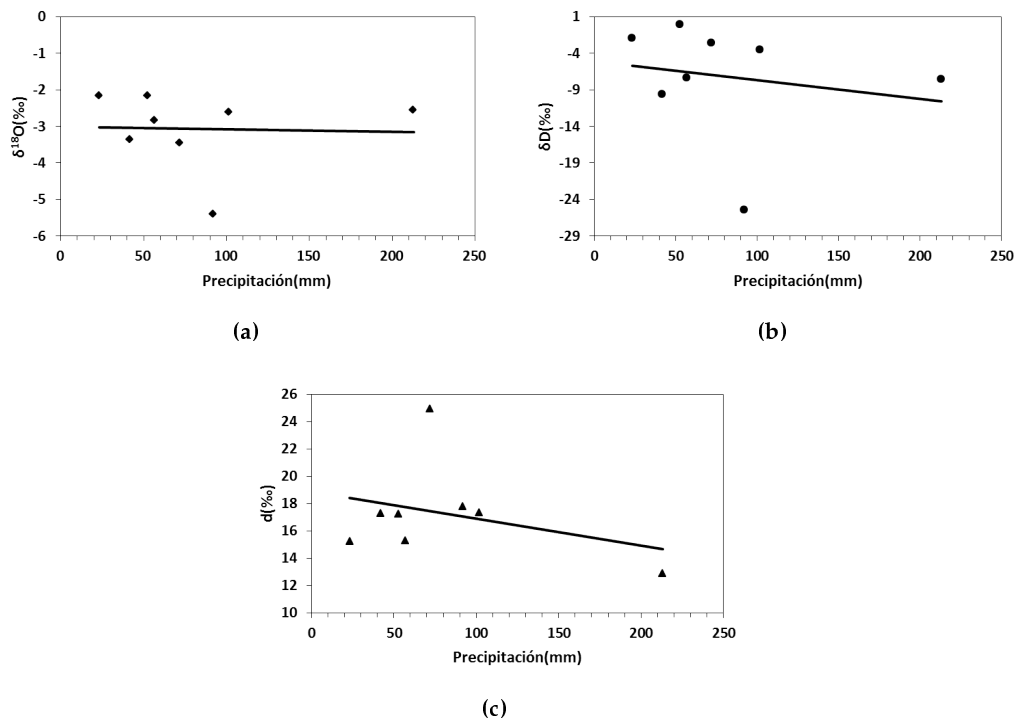
Las relaciones con la temperatura de la base y la cima de la nube mejoran respecto a la obtenida con el estudio de la temperatura de la superficie debido a que, como ya se ha mencionado, éstas son más representativas de la temperatura a la que se produce la precipitación.

#### **Relación de la composición isotópica con la precipitación. Efecto de la cantidad de precipitación**

Nos centramos ahora en el estudio de la relación entre los isótopos estables con la precipitación (Figura 3.23). Mientras que en El Rayo la relación con la precipitación mejora respecto a la encontrada con la temperatura, en el caso de Taborno y como se observa en la Tabla 3.25, los coeficientes de correlación son muy bajos. No debemos olvidar que sólo contamos con ocho eventos, cantidad no significativa estadísticamente. A pesar de la baja correlación encontrada se tiene una relación inversa con la precipitación (Aggarwal *et al.* (2012)). A cantidades de precipitación altas, los valores de oxígeno-18 y del deuterio son más bajos mientras que el exceso de deuterio disminuye. Los valores de exceso de deuterio se deben a procesos de fraccionamientos secundarios como la evaporación de las gotas por debajo de la nube o la formación de la nube (Rank y Papesch (2005)), la mejor correlación que se obtiene en su análisis puede ser un indicativo de que se han producido evaporaciones de las gotas de lluvia por debajo de la base de la nube.

#### **Relación de la composición isotópica con la intensidad de precipitación**

Representamos la composición isotópica frente a la intensidad de precipitación (Figura 3.24) y calculamos las rectas de ajuste para cada una de ellas (Tabla

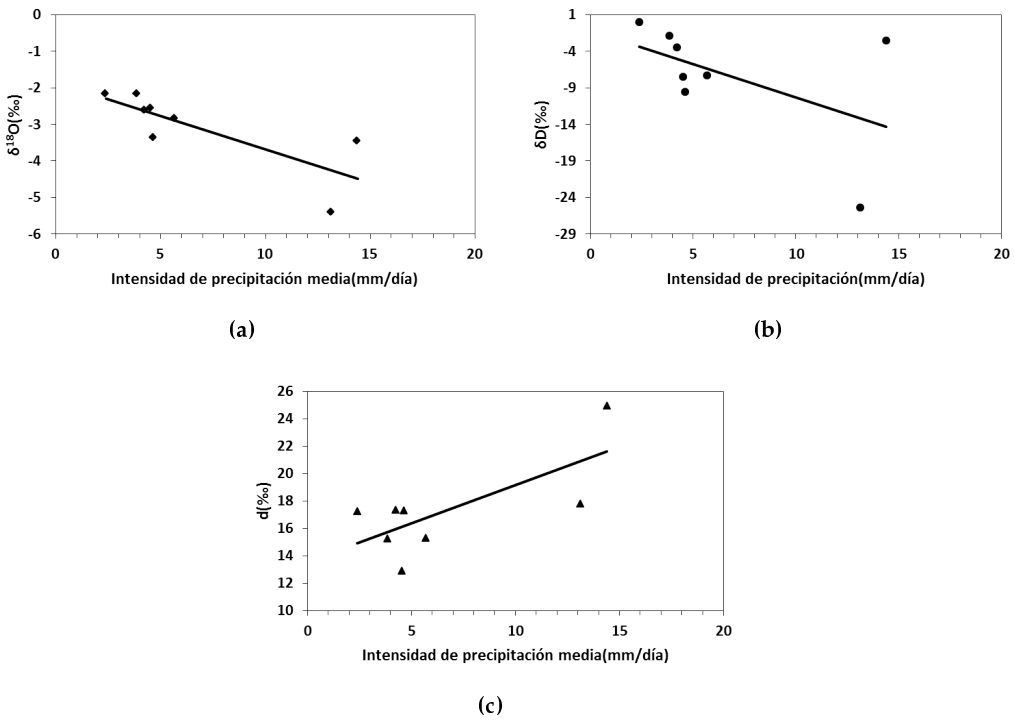


**Figura 3.23.** Relación de la composición isotópica con la precipitación: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.

**Tabla 3.25.** Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la precipitación.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
8	$\delta^{18}\text{O} = (-0.007 \pm 0.007) \cdot P - (3.003 \pm 0.72)$	0.0016
8	$\delta\text{D} = (-0.025 \pm 0.05) \cdot P - (5.16 \pm 5.37)$	0.03
8	$d = (-0.02 \pm 0.02) \cdot P + (18.86 \pm 2.27)$	0.1

3.26). La correlación mejora respecto a la obtenida con la precipitación ( $R^2=0.6$ , 0.2 y 0.5, para el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio, respectivamente). Esta mejora es debida a que la relación con la IPM, al tratarse de eventos con duración mayor a un día, da una información más precisa de la composición isotópica de la precipitación. Como se espera, los valores más empobrecidos de oxígeno-18 y deuterio se encuentran con valores de intensidad grandes, mientras que en el exceso de deuterio obtenemos valores más altos.



**Figura 3.24.** Relación de la composición isotópica con la intensidad de precipitación media: (a) el oxígeno-18, (b) el deuterio y (c) el exceso de deuterio. Las líneas sólidas negras representan las rectas de ajuste.

**Tabla 3.26.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación media.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
8	$\delta^{18}\text{O} = (-0.18 \pm 0.06) \cdot \text{IPM} - (1.85 \pm 0.47)$	0.6
8	$\delta\text{D} = (-0.91 \pm 0.62) \cdot \text{IPM} - (1.21 \pm 4.87)$	0.26
8	$\text{d} = (0.56 \pm 0.22) \cdot \text{IPM} + (13.58 \pm 1.73)$	0.51

### Relación de la composición isotópica con el agua precipitable

La relación entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con el agua precipitable se muestra en la Figura 3.25. Los pasos para obtener el valor del agua precipitable de cada evento son iguales a los seguidos en el caso de El Rayo. Las rectas de ajuste se presentan en la Tabla 3.27. Fijándonos en los coeficientes de correlación, la relación mejora respecto a la hallada en la precipitación para el oxígeno-18 y el deuterio, ocurriendo el caso inverso con el exceso de deuterio. Igual que en la precipitación, la composición isotópica y el AP están inversamente relacionados.

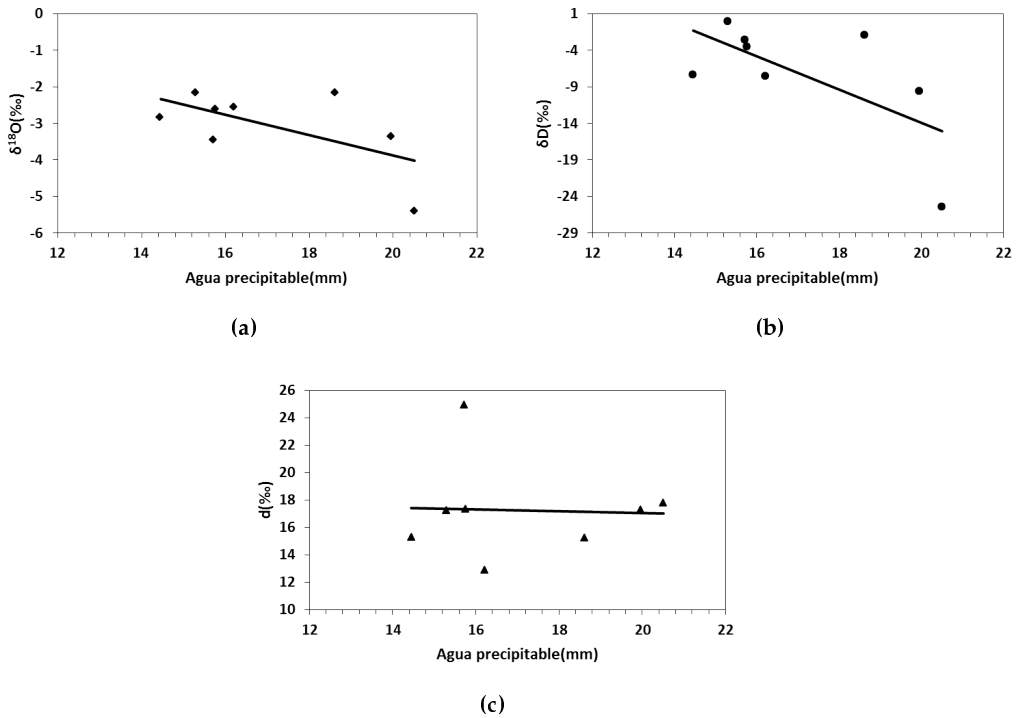
**Tabla 3.27.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el agua precipitable.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
8	$\delta^{18}\text{O} = (-0.27 \pm 0.15) \cdot \text{AP} + (1.66 \pm 2.59)$	0.36
8	$\delta\text{D} = (-2.28 \pm 1.07) \cdot \text{AP} + (31.77 \pm 18.53)$	0.43
8	$\text{d} = (-0.07 \pm 0.62) \cdot \text{AP} + (18.44 \pm 10.74)$	0.002

### Relación de la composición isotópica con la temperatura y la precipitación

En la estación de Taborno hemos encontrado que la correlación mejora con la IPM. Hacemos el cálculo de las rectas de ajuste considerando la intensidad de precipitación y la temperatura como variables independientes (Tabla 3.28). Los coeficientes de correlación son mayores respecto al obtenido en el análisis de

### 3.2. Estudio de la precipitación en la estación de Taborno



**Figura 3.25.** Relación de la composición isotópica frente al agua precipitable: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas negras representan las rectas de ajuste.

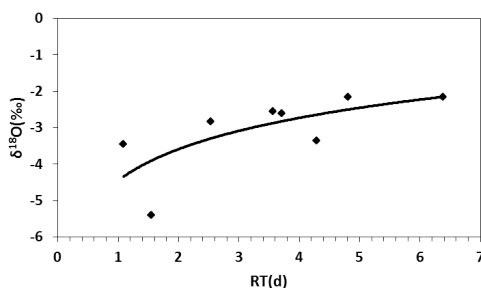
la relación con la temperatura y permanecen prácticamente invariantes con los obtenidos en el estudio de la IPM.

**Tabla 3.28.** Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación y la temperatura.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>cor</sub>
8	$\delta^{18}\text{O} = (-0.18 \pm 0.05) \cdot \text{IPM} - (0.25 \pm 0.25) \cdot \text{T} + (0.69 \pm 2.54)$	0.7	0.55
8	$\delta\text{D} = (-0.86 \pm 0.56) \cdot \text{IPM} - (3.51 \pm 2.35) \cdot \text{T} + (34.43 \pm 24.28)$	0.5	0.28
8	$\text{d} = (0.57 \pm 0.18) \cdot \text{IPM} - (1.57 \pm 0.75) \cdot \text{T} + (28.89 \pm 7.73)$	0.7	0.62

### Relación de la composición isotópica con el tiempo de residencia

Analizamos la relación entre el tiempo de residencia (RT=AP/IPM) con el oxígeno-18 para cada uno de los eventos (Figura 3.26). Sólo calculamos la relación con el oxígeno-18 pues las LML encontradas están próximas a la LMG, y por tanto, se obtienen las mismas conclusiones para el deuterio (Aggarwal *et al.* (2012)).

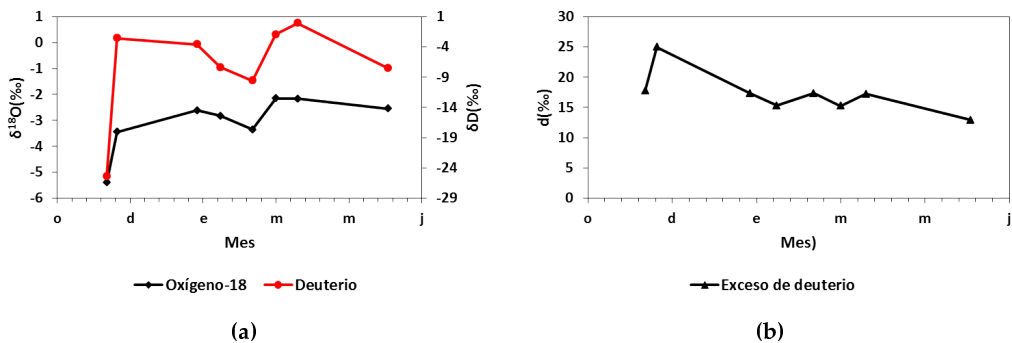


**Figura 3.26.** Relación entre la composición isotópica del oxígeno-18 con el tiempo de residencia. La línea sólida representa la línea de ajuste.

La recta de ajuste calculada es  $\delta^{18}\text{O} = (1.23 \pm 0.53) \cdot \ln(\text{RT}) - (4.45 \pm 0.65)$  con N=8 y R<sup>2</sup>=0.5. Como hemos obtenido con la estación de El Rayo, los resultados concuerdan con los encontrados por Aggarwal *et al.* (2012) en regiones con clima subtropical.

### 3.2.3. Estudio de las variaciones estacionales. Ciclo estacional

Estudiamos la evolución temporal de la composición isotópica en el periodo de estudio (Figura 3.27 (a) Oxígeno-18 y deuterio, (b) Exceso de deuterio). El valor de la pendiente cercana a 8 significa que, tanto el oxígeno-18 como el deuterio, tienen fraccionamientos isotópicos paralelos. Por tanto, cabe esperar que ambos isótopos tengan la misma evolución a lo largo del periodo de estudio (Figura 3.27).



**Figura 3.27.** Evolucion temporal de la composición isotópica. (a) Oxígeno-18 y deuterio, en negro se representa el oxígeno-18 y en rojo el deuterio. (b) Exceso de deuterio.

A pesar de los pocos eventos analizados en una primera aproximación, encontramos, al igual que obtuvo Froehlich *et al.* (2001) en su estudio del exceso de deuterio, el máximo en diciembre para luego ir disminuyendo hasta junio donde se encuentra el mínimo valor. Esta evolución está relacionada con la variación de temperatura y de la cantidad de humedad de las masas de aire, con valores de humedades relativas más bajos y temperaturas más altas en verano.

### 3.3. Estudio de la precipitación en la estación de Izaña

El periodo de muestreo en Izaña comienza en febrero de 2010. Se recolectan un total de 22 muestras, hasta mayo de 2013. Como ya hicimos con la estación

de El Rayo, se muestra en la Tabla 3.29 un estudio estadístico de la composición isotópica. En la estación de Izaña y causado por el efecto altitudinal, los valores de la composición isotópica están más empobrecidos. El rango de variación del oxígeno-18 es de -9.42‰ a -4.20‰, y el del deuterio de -58‰ a -13.06‰. El valor promedio de oxígeno-18 es de -6.22‰ con una desviación estándar de 1.46‰ y, en el caso del deuterio, su valor promedio es -33.04‰ y su desviación estándar es 12.69‰. Los valores del exceso de deuterio van desde 9.65‰ a 25.48 ‰, siendo su valor promedio de 16.54‰ y su desviación estándar de 4.33‰. Durante los eventos de precipitación, las temperaturas variaron entre 17°C y -1.6°C, con una temperatura media de 5.3°C. Por otro lado, las cantidades de precipitación recogidas se encuentran entre los valores 168.3mm y 2.3mm, con un valor medio de 36mm.

**Tabla 3.29.** Análisis estadístico de la composición isotópica de precipitación de Izaña.

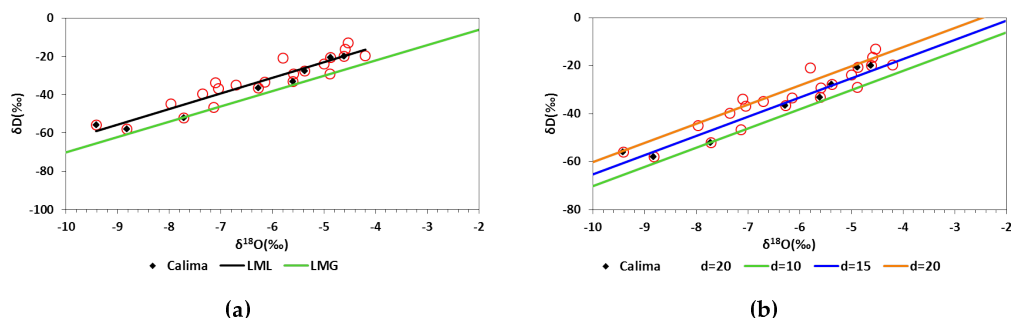
	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$d(\text{‰})$
Promedio	-6.22	-33.04	16.54
Desviación estándar	1.46	12.69	4.33
Media Ponderada	-7.01	-26.40	9.82
Mínimo	-9.42	-58.00	9.65
Percentil 20	-7.31	-43.81	12.84
Percentil 40	-6.54	-34.57	15.47
Percentil 60	-5.59	-29.15	18.35
Percentil 80	-4.88	-20.78	19.48
Máximo	-4.20	-13.06	25.48

Los valores de la composición isotópica de la precipitación son similares a estudios previos realizados en Las Cañadas del Teide, donde se recogen muestras de precipitación y también de nieve (Albert-Beltran *et al.* (1990); Custodio (1988); Gonfiantini *et al.* (1973); Marrero (2010)). El valor promedio de exceso de deuterio es similar al encontrado por Gonfiantini *et al.* (2001) en el Altiplano de Yungas, Bolivia, para estaciones ubicadas entre los 1000 y 4000m.s.n.m.



### 3.3.1. Línea Meteórica

En la Figura 3.28 se representa la relación entre el deuterio y el oxígeno-18 de la precipitación de Izaña. Se muestra en rojo las 22 muestras recogidas y en negro aquellos eventos bajo la presencia de calima. Las condiciones para determinar si un evento se produce bajo un episodio de calima, se establece siguiendo las condiciones dadas por Guirado (2015). Se considera que se está bajo intrusiones de polvo africano en Izaña cuando el AOD en 500nm es mayor a 0.10 y el EA en el rango 440-870nm es menor a 0.6. En la Figura 3.28 (a) la línea sólida negra representa la LML y la verde la LMG calculada por Craig (1961) y en (b) se muestran líneas meteóricas con valores de exceso de deuterio 10‰ (verde), 15‰ (azul) y 20‰ (naranja).



**Figura 3.28.** Relación de la composición isotópica de la precipitación de Izaña para las 22 muestras. En rojo los 22 eventos recogidos y en negro aquellas muestras bajo condiciones de polvo en Izaña. (a) La línea sólida verde representa LMG obtenida por Craig, la negra representa la LML de eventos con y sin calima. (b) La línea sólida verde representa la recta con valor de  $d = 10\text{‰}$  (LMG), la línea sólida azul posee un valor de  $d = 15\text{‰}$  y la línea sólida naranja con  $d = 20\text{‰}$ .

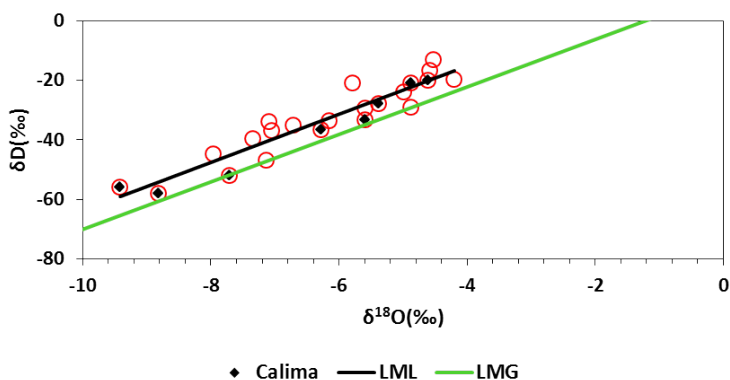
Hay que tener en cuenta que el clima de Izaña es muy seco, al encontrarse sobre la IT, y las precipitaciones que se producen son, en su mayoría, debidas a tormentas. Para un mejor conocimiento de cómo es la composición isotópica en términos generales, descartamos aquellas muestras cuya IPM no se encuentre entre los percentiles 10 y 90 (Tabla 3.30), es decir, que sólo contaremos con

aquellos eventos con una IPM entre 0.59 y 15.69mm.

**Tabla 3.30.** Percentiles 10,20, 50, 75 y 90 de la intensidad de precipitación media.

Percentiles	IPM(mm/día)
10	0.59
20	1.10
50	4.86
75	9.51
90	15.69

La nueva relación entre la composición isotópica descartando eventos que no estén entre los valores de IPM escogidos puede verse en Figura 3.29. Para conocer cómo afecta la cercanía de las islas a África, representamos con rombos negros aquellos eventos que se produjeron bajo condiciones de intrusión de polvo en Izaña.



**Figura 3.29.** Relación de la composición isotópica del oxígeno-18 y del deuterio para aquellos eventos con IPM entre 0.59 y 15.69mm. En rojo todas las muestras analizadas y en negro se representan los eventos afectados por episodios de polvo en suspensión. La línea sólida verde representa la LMG mientras que en negro se representa la LML de eventos con y sin calima.

Las líneas de regresión para las Figuras 3.28 y 3.29 se presentan en la Tabla 3.31.

**Tabla 3.31.** Líneas de regresión de la composición isotópica de Izaña separadas en dos bloques para las 22 muestras y de aquellas con IPM entre los percentiles 10 y 90. Se muestran en cada bloque las líneas de regresión para todos los eventos y eventos con y sin calima.

Tipo de evento	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
Todos	22	$\delta D = (8.13 \pm 0.67) \cdot \delta^{18}O + (17.51 \pm 4.25)$	0.88
Calima	8	$\delta D = (8.21 \pm 0.75) \cdot \delta^{18}O + (16.11 \pm 5.10)$	0.95
No calima	14	$\delta D = (7.56 \pm 1.06) \cdot \delta^{18}O + (15.22 \pm 6.49)$	0.80
0.59<IPM<15.69	18	$\delta D = (7.69 \pm 0.69) \cdot \delta^{18}O + (15.50 \pm 4.43)$	0.88
0.59<IPM<15.69 y calima	6	$\delta D = (7.80 \pm 1.01) \cdot \delta^{18}O + (15.46 \pm 7.22)$	0.94
0.59<IPM<15.69 y no calima	12	$\delta D = (7.26 \pm 1.15) \cdot \delta^{18}O + (13.34 \pm 6.90)$	0.80

Debido a que el número de muestras recogidas no supera el umbral de 36 muestras, a partir del cual son fiables los resultados de las rectas de ajuste dadas por la metodología desarrollada por Hughes y Crawford (2012), no podemos realizar el mismo estudio hecho para la estación de El Rayo. Al descartar los valores anómalos, la LML que obtenemos está más próxima a la obtenida en la estación de El Rayo. Por tanto, se escoge como LML de la precipitación de Izaña la ecuación obtenida para valores de IPM comprendidos entre 0.59 y 15.69mm. A partir de ahora, en todo el estudio que se haga de la composición isotópica de la precipitación de Izaña, sólo se escogerán los eventos con IPM en el rango antes mencionado.

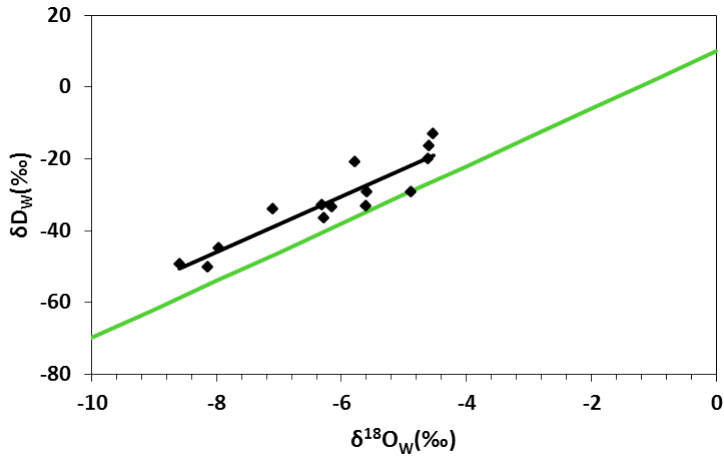
La pendiente permanece prácticamente igual que en las estaciones ya analizadas, mientras que el cambio lo tenemos en la ordenada en el origen, siendo ésta mayor en Izaña. La pendiente es muy similar a la obtenida en la LMG y, por tanto, podemos decir que la evolución del oxígeno-18 y del deuterio se ven afectadas por fraccionamientos cinéticos idénticos. La pendiente menor a 8 refleja el hecho de que el exceso de deuterio aumenta con la altura, es decir, con valores decrecientes de oxígeno-18 y deuterio. Las LML obtenidas están muy próximas a las que se obtienen en regiones con climas secos (Gonfiantini *et al.* (2001)). No se encuentran cambios significativos cuando se calcula la relación de la composición isotópica para los días de calima de la LML con todos los eventos. El

mayor cambio se encuentra cuando se escogen los días que no se ven afectados por intrusiones de polvo. Mientras que la pendiente permanece casi invariante, el valor de la ordenada en el origen disminuye. La razón se debe a que las masas de aire que dan lugar a la posterior precipitación tienen fuentes de origen distintas. Este valor de la ordenada es mayor para eventos bajo intrusiones de polvo pues la humedad de las masas de aire que proceden de África es baja y las temperaturas más altas.

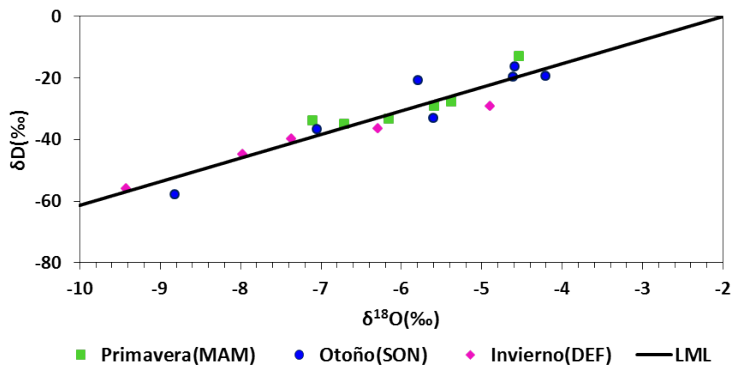
Como hicimos con los datos de El Rayo, calculamos las medias mensuales ponderadas haciendo uso de la ecuación (3.1). Debido a que existen eventos que contienen precipitación de distintos meses, se ha escogido el que más cantidad de precipitación aporta al evento. En la Figura 3.30 se representa la relación de la composición isotópica mensual ponderada. La línea de regresión que encontramos para los valores mensuales ponderados ( $\delta D_W = (7.77 \pm 0.95) \cdot \delta^{18}O_W + (16.48 \pm 5.99)$  con  $N=13$   $R^2= 0.86$ ) es muy parecida a la obtenida utilizando la composición isotópica de cada evento. Como obtuvimos en la estación de El Rayo, la LML calculada a partir de los valores ponderados mensuales no difiere de la obtenida del análisis de eventos simples. Este resultado concuerda con el obtenido por Prada *et al.* (2015) para Madeira.

Aunque disponemos de pocas muestras debido a la escasa precipitación que se registra en Izaña, estudiamos la variación estacional de la LML, utilizando la misma división estacional que en El Rayo (Figura 3.31). No contamos con muestras de precipitación en los meses de verano. Nos centramos, por tanto, en el análisis de los meses de primavera, otoño e invierno. Las ecuaciones de ajuste para las distintas estaciones, así como los valores promedios del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio se presentan en la Tabla 3.32.

Observando la Tabla 3.32 se tiene que los valores más empobrecidos los encontramos en invierno, que coincide con el periodo de precipitación asociado a tormentas y, por tanto, las cantidades de precipitación recogidas se encuentran por encima de la media, lo que origina valores muy negativos del oxígeno-18 y del deuterio (Araguás-Araguás *et al.* (1998); Rozanski y Araguás-Araguás (1995)). La ecuación de ajuste encontrada en invierno, con una pendiente mucho menor a 8,



**Figura 3.30.** Relación de la composición isotópica de los valores ponderados mensuales del oxígeno-18 y del deuterio. La línea sólida es las rectas de ajuste.



**Figura 3.31.** Relación de la composición isotópica en función de la estación del año. En verde se presentan los eventos producidos en primavera, en azul los de otoño y en magenta los de invierno. La línea sólida verde es la LMG y la negra la LML.

**Tabla 3.32.** Líneas de regresión de la composición isotópica en función de la estación del año, y también los valores promedios de los isótopos estables.

Estación	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>	δ <sup>18</sup> O(‰)	δD(‰)	d(‰)
Todas	18	δD = (7.69±0.69)·δ <sup>18</sup> O + (15.5±4.43)	0.88	-6.22	-33.04	16.54
Primavera	6	δD = (7.79±1.96)·δ <sup>18</sup> O + (17.07±11.70)	0.79	-5.91	-28.72	18.56
Otoño	7	δD = (8.51±1.32)·δ <sup>18</sup> O + (20.21±7.95)	0.89	-5.81	-29.26	17.21
Invierno	5	δD = (5.75±0.58)·δ <sup>18</sup> O + (0.07±4.29)	0.97	-7.18	-41.23	16.21

significa que la evaporación se produce bajo condiciones de no equilibrio (Dansgaard (1964)). Los cambios en las pendientes se deben a que las masas de aire que llegan recorren trayectos distintos. La diferencias en los caminos recorridos por las masas de aire se deben a que las fuentes del vapor tienen distinto origen (Dansgaard (1964)). Los valores de la ordenada en el origen para los meses de primavera y de otoño se asemejan a los encontrados para regiones con climas secos y escasas precipitaciones (Gonfiantini *et al.* (2001)).

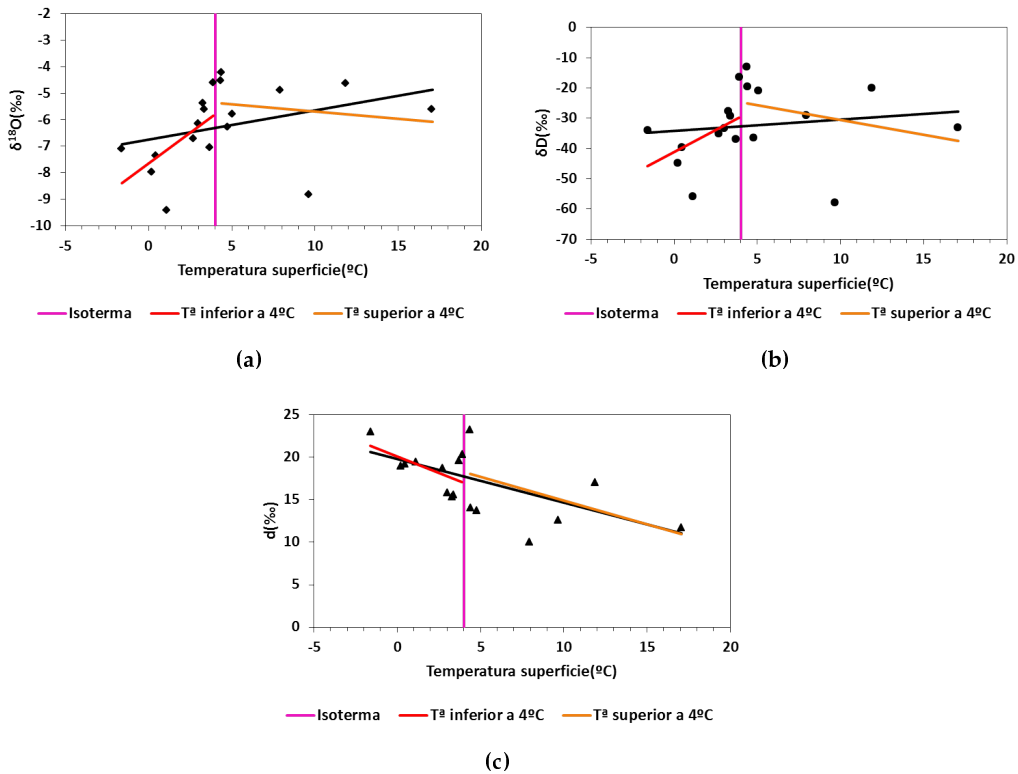
### 3.3.2. Relación de la composición isotópica con parámetros atmosféricos

#### Relación de la composición isotópica con la temperatura superficial

Estudiamos la variación de la composición isotópica con la temperatura, al igual que hicimos con El Rayo. Calculamos la relación del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la temperatura (Figura 3.32). Las líneas de regresión se presentan en la Tabla 3.33. Los valores de los coeficientes de relación isótopo-temperatura que se obtienen son de 0.11‰ por °C, para el δ<sup>18</sup>O y 0.37‰ por °C, en el caso de δD.

De la Tabla 3.33 podemos sacar varias conclusiones. La primera es la mejora en la correlación, un orden de magnitud superior, al analizar todo el rango de temperaturas cuando se compara con la estación de El Rayo. Este orden de magnitud superior puede deberse a que la variación interanual de la temperatura en la isla aumenta con la altitud, siendo esta variación en zonas altas de 13°C (INM (2002)). Igual que en la estación de El Rayo, se observa el cambio de dependencia

### 3.3. Estudio de la precipitación en la estación de Izaña



**Figura 3.32.** Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica frente a la temperatura media mensual: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. La línea sólida magenta es la isoterma a 4°C, la roja corresponde a la recta de ajuste para valores de temperatura por debajo de 4°C, la naranja es la línea de ajuste para valores por encima de 4°C y, por último, la negra representa la recta de ajuste en todo el rango de temperaturas.

**Tabla 3.33.** Líneas de regresión entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie. Para todo el rango y para temperaturas inferiores y superiores a 4°C.

Rango de temperaturas	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
Todo el rango	18	$\delta^{18}\text{O} = (0.11 \pm 0.08) \cdot T_{\text{superficie}} - (6.74 \pm 0.51)$	0.11
	18	$\delta\text{D} = (0.37 \pm 0.68) \cdot T_{\text{superficie}} - (34.15 \pm 4.39)$	0.02
	18	$d = (-0.51 \pm 0.20) \cdot T_{\text{superficie}} + (19.80 \pm 1.26)$	0.30
Inferiores a 4°C	10	$\delta^{18}\text{O} = (0.46 \pm 0.21) \cdot T_{\text{superficie}} - (7.66 \pm 0.56)$	0.38
	10	$\delta\text{D} = (2.92 \pm 1.71) \cdot T_{\text{superficie}} - (41.26 \pm 4.59)$	0.27
	10	$d = (-0.77 \pm 0.36) \cdot T_{\text{superficie}} + (20.10 \pm 0.97)$	0.37
Superiores a 4°C	8	$\delta^{18}\text{O} = (-0.05 \pm 0.13) \cdot T_{\text{superficie}} - (5.15 \pm 1.20)$	0.02
	8	$\delta\text{D} = (-0.98 \pm 1.21) \cdot T_{\text{superficie}} - (20.78 \pm 11.09)$	0.10
	8	$d = (-0.55 \pm 0.44) \cdot T_{\text{superficie}} + (20.44 \pm 4.11)$	0.20

del oxígeno-18 y del deuterio a partir de la isoterma de unos 4°C, temperatura media de los eventos con IPM entre el percentil 10 y 90. A temperaturas inferiores de la isoterma de 4°C se observa que la correlación del deuterio mejora respecto a la encontrada al analizar todo el rango y, tanto para el deuterio como para el oxígeno-18, la dependencia encontrada es positiva, lo que coincide con la tendencia encontrada en todo el rango. Sin embargo, a temperaturas superiores a la isoterma, la dependencia es inversa y la relación entre el oxígeno-18 y la temperatura empeora. El exceso de deuterio no experimenta un cambio de signo en la dependencia con la temperatura, pues su variación es debida a cambios en las fuentes de origen y no a las condiciones existentes en la región donde se produce la precipitación.

Dansgaard (1964) encontró que si la variación anual de temperatura era mayor a 15°C, la relación entre la composición isotópica y la temperatura seguía una relación cuadrática y no lineal. Como ya se ha dicho, la variación interanual de temperatura de Izaña, 13°C, está próxima al umbral de 15°C dado por Dansgaard, por tanto, calculamos las relaciones cuadráticas entre la composición isotópica y la temperatura de la superficie (Tabla 3.34).

Observamos como las correlaciones permanecen iguales que en las regresio-



**Tabla 3.34.** Líneas de regresión cuadráticas entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
18	$\delta^{18}\text{O} = (-0.02 \pm 0.01) \cdot T_{\text{superficie}}^2 + (0.37 \pm 0.20) T_{\text{superficie}} - (7.27 \pm 0.63)$	0.2
18	$\delta\text{D} = (-0.12 \pm 0.11) \cdot T_{\text{superficie}}^2 + (2.26 \pm 1.84) T_{\text{superficie}} - (37.89 \pm 5.52)$	0.1
18	$\text{d} = (0.01 \pm 0.03) \cdot T_{\text{superficie}}^2 - (0.75 \pm 0.54) T_{\text{superficie}} + (20.28 \pm 1.64)$	0.3

nes lineales salvo en el caso del deuterio donde la correlación mejora en un orden de magnitud frente a la relación lineal. Que mejore la correlación con el deuterio y no con el oxígeno-18 puede ser indicativo de que se estén produciendo efectos cinéticos relacionados con evaporaciones rápidas, que rompen el paralelismo entre las concentraciones del deuterio y del oxígeno-18 y, por tanto, estos isótopos sufren fraccionamientos isotópicos desiguales (Craig *et al.* (1956)).

### Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base y la cima de la nube

La forma de abordar este apartado es igual a la seguida en el caso de la estación de El Rayo. Al calcular la temperatura de la base y de la cima de la nube, se debe tener en cuenta la altura de la estación de Izaña. Existen días en los que la base de la nube se encuentra por debajo de la estación pero ésta se extiende hasta alturas por encima de Izaña. Por tanto, cuando este hecho ocurre, sólo se escoge la temperatura a la altura de la cima de la nube. Al igual que hicimos con El Rayo, estudiaremos dos casos: el primero de ellos, obteniendo la temperatura de la base y la cima de la nube como el promedio de las temperaturas de la base y de la cima de todos los días del evento en donde se observa la formación de una nube y, el segundo, escogiendo la temperatura de la base y de la cima del día del evento de mayor cantidad de precipitación.

En la Figura 3.33 se representan la relación del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la temperatura de la base de la nube, calculada como promedio de los días del evento con nube y por encima de la estación (a,c,e) y

escogiendo la temperatura de la base del día con el mayor registro de precipitación del evento (b,d,f) . Las rectas de ajuste por mínimos cuadrados se presentan en la Tabla 3.35.

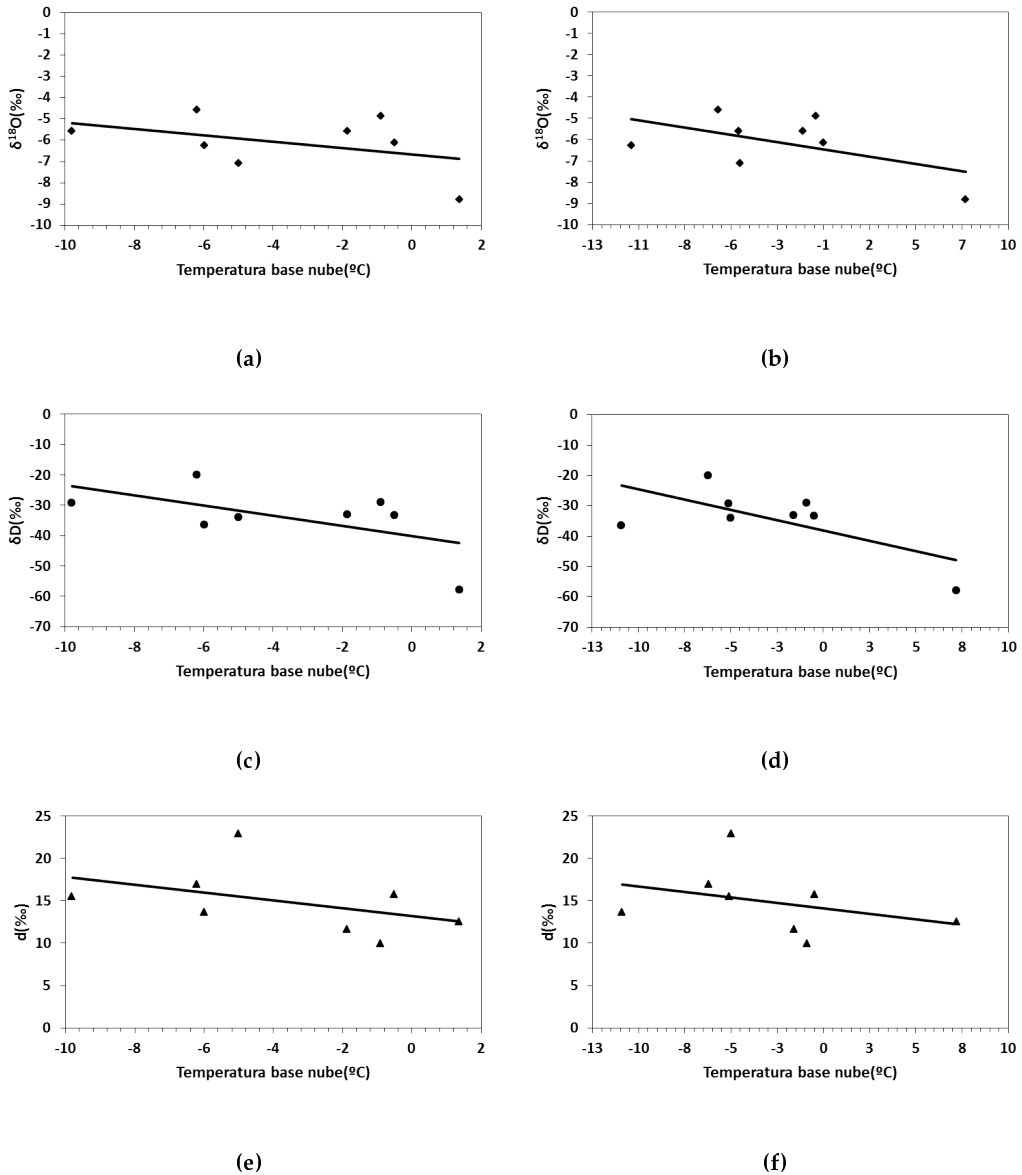
**Tabla 3.35.** Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio frente a la temperatura de la base de la nube, calculada como promedio de las temperaturas base (a) y del día del evento con mayor cantidad de precipitación (b)

(a)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
8	$\delta^{18}\text{O} = (-0.15 \pm 0.13) \cdot T_{base} - (6.67 \pm 0.98)$	0.18
8	$\delta\text{D} = (-1.68 \pm 0.97) \cdot T_{base} - (40.20 \pm 4.89)$	0.33
8	$d = (-0.46 \pm 0.39) \cdot T_{base} + (17.25 \pm 1.97)$	0.19
(b)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
8	$\delta^{18}\text{O} = (-0.14 \pm 0.09) \cdot T_{base} - (6.52 \pm 0.49)$	0.3
8	$\delta\text{D} = (-1.35 \pm 0.63) \cdot T_{base} - (38.01 \pm 3.61)$	0.43
8	$d = (-0.26 \pm 0.29) \cdot T_{base} + (14.14 \pm 1.65)$	0.12

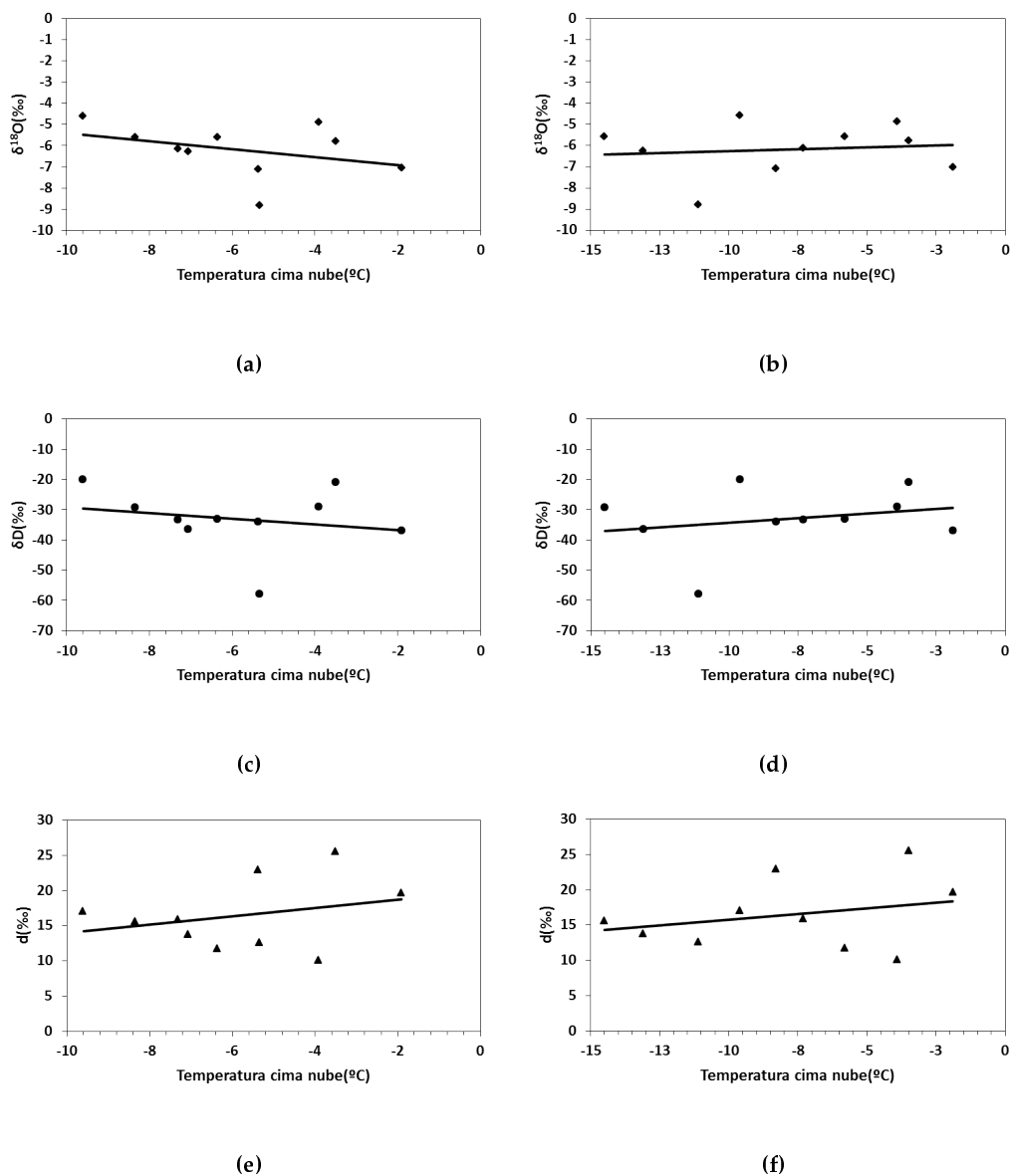
Tras el análisis de la temperatura de la base, se busca ahora conocer cómo es la relación entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la cima de la nube calculada, por una parte, como el promedio de todos los días del evento con nube y, por otra parte, escogiendo el día del evento con nube y donde se produjo mayor precipitación (Figura 3.34). La Tabla 3.36 muestra las ecuaciones de las líneas de regresión de la Figura 3.34.

No se obtienen grandes diferencias cuando utilizamos la temperatura de la base o la cima de la nube como promedio de los días del evento o escogiendo el valor del día del evento donde se produjo mayor precipitación. Para El Rayo obtuvimos que la correlación mejoraba con la temperatura de la cima de la nube pero para la estación de Izaña, la relación es mejor cuando utilizamos la temperatura de la base de la nube. Como ya estudiaron Rindsberger *et al.* (1983) y

### 3.3. Estudio de la precipitación en la estación de Izaña



**Figura 3.33.** Relación de la composición isotópica con la temperatura de la base de la nube. En (a,c,e) la temperatura de la base se calcula como promedio de las temperaturas de la base: (a) oxígeno-18, (c) deuterio y (e) exceso de deuterio. En (b,d,f) la temperatura de la base corresponde al valor del día de mayor precipitación: (b) oxígeno-18, (d) deuterio y (f) exceso de deuterio. Las líneas sólidas son las rectas de ajuste.



**Figura 3.34.** Relación de la composición isotópica con la temperatura de la cima de la nube. En (a,c,e) la temperatura de la cima se calcula como promedio de las temperaturas de la cima: (a) oxígeno-18, (c) deuterio y (e) exceso de deuterio. En (b,d,f) la temperatura de la cima corresponde al valor del día del evento de mayor precipitación: (b) oxígeno-18, (d) deuterio y (f) exceso de deuterio. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.

**Tabla 3.36.** Línea de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio frente la temperatura de la cima de la nube calculada como promedio de las temperaturas cima de las nubes de los días del evento (a) y del día del evento donde hubo mayor precipitación (b).

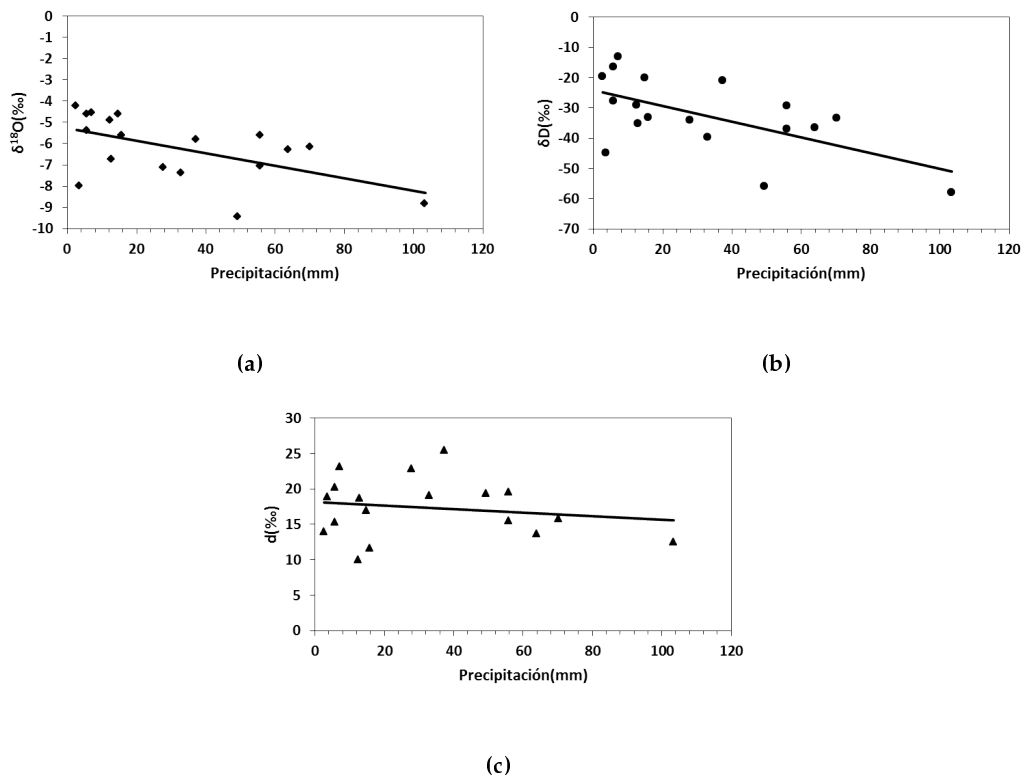
(a)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
10	$\delta^{18}\text{O} = (-0.19 \pm 0.17) \cdot T_{\text{cima}} - (7.30 \pm 1.08)$	0.13
10	$\delta\text{D} = (-0.93 \pm 1.55) \cdot T_{\text{cima}} - (38.56 \pm 9.75)$	0.04
10	$d = (0.58 \pm 0.72) \cdot T_{\text{cima}} + (19.38 \pm 4.51)$	0.08
(b)		
N	Línea de Regresión	$R^2$
10	$\delta^{18}\text{O} = (0.03 \pm 0.10) \cdot T_{\text{cima}} - (5.90 \pm 0.90)$	0.01
10	$\delta\text{D} = (0.60 \pm 0.85) \cdot T_{\text{cima}} - (28.32 \pm 7.60)$	0.06
10	$d = (0.32 \pm 0.40) \cdot T_{\text{cima}} + (18.9 \pm 3.55)$	0.07

Suzuki y Endo (2001), la relación con la temperatura de la nube, en nuestro caso con la de la base de la nube, mejora, pues representa mejor la temperatura real de la precipitación.

### **Relación entre la composición isotópica con la precipitación. Efecto de la cantidad de precipitación.**

Nos centramos ahora en el estudio de la relación de los isótopos estables con la cantidad de precipitación (Figura 3.35). Los resultados de las ecuaciones de ajuste entre la composición isotópica y la precipitación se presentan en la Tabla 3.37.

Tanto el oxígeno-18, como el deuterio y el exceso de deuterio están inversamente relacionados con la precipitación (Aggarwal *et al.* (2012)). Como ya hemos mencionado, la mayor parte de la precipitación que se recoge en Izaña procede de tormentas atlánticas. A mayor cantidad de precipitación, se tienen valores más negativos del oxígeno-18 y del deuterio (Araguás-Araguás *et al.* (1998); Ro-



**Figura 3.35.** Relación composición isotópica con la precipitación: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas representan las rectas de ajuste.

**Tabla 3.37.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la precipitación.

N	Línea de Regresión	$R^2$
18	$\delta^{18}\text{O} = (-0.03 \pm 0.01) \cdot P - (5.28 \pm 0.46)$	0.31
18	$\delta\text{D} = (-0.26 \pm 0.08) \cdot P - (24.10 \pm 3.63)$	0.36
18	$d = (-0.02 \pm 0.03) \cdot P + (18.18 \pm 1.53)$	0.03

zanski *et al.* (1993)). Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) mejoran respecto a los encontrados con la temperatura, poniendo de manifiesto de nuevo, que en estaciones subtropicales este efecto prima sobre el efecto de temperatura (Darling *et al.* (2006)). Se debe tener en cuenta que la pérdida en isótopos ligeros es grande cuando las gotas de lluvia se evaporan por debajo de la base de la nube en regiones áridas con bajas humedades relativas como ocurre en Izaña (Dansgaard (1964)). Como se obtuvo en la estación de El Rayo, la baja correlación entre el exceso de deuterio y la precipitación evidencia, de nuevo, que el exceso de deuterio no depende de la región donde se produce la precipitación sino de las condiciones de la región fuente del vapor.

Estudiamos ahora la relación entre las medias mensuales ponderadas de  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $d$  con la precipitación mensual (Figura 3.36). Las líneas de regresión se presentan en la Tabla 3.38.

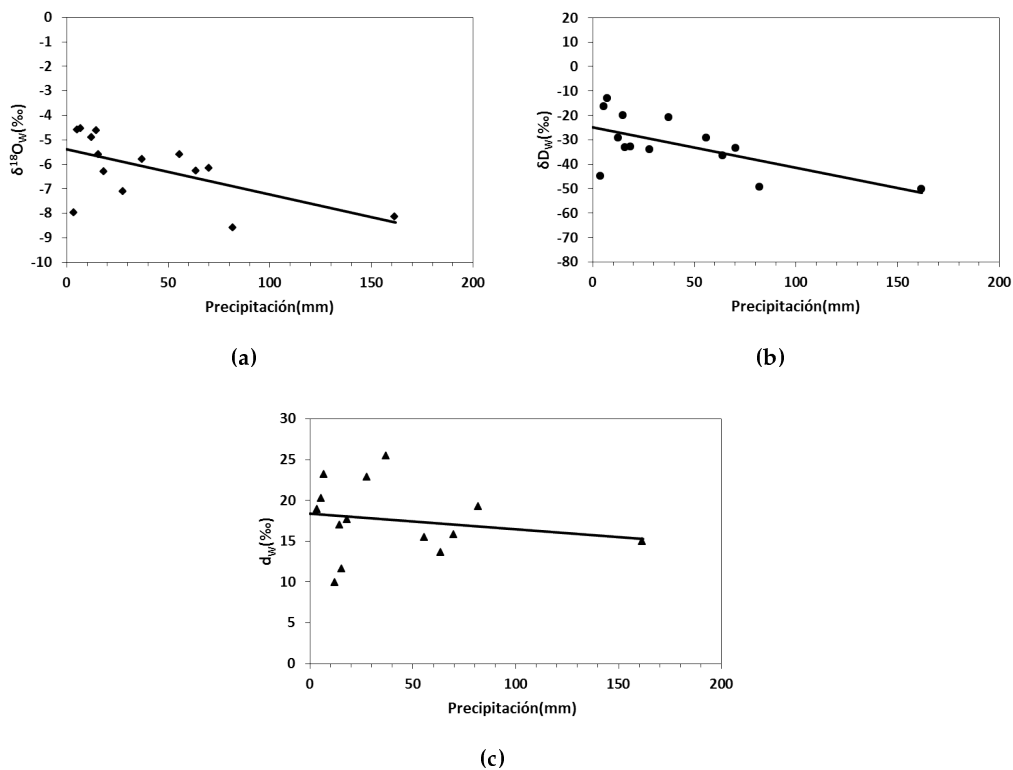
**Tabla 3.38.** Líneas de regresión de los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el valor mensual de la precipitación.

N	Línea de Regresión	$R^2$
14	$\delta^{18}\text{O}_W = (-0.02 \pm 0.007) \cdot P - (5.39 \pm 0.43)$	0.35
14	$\delta\text{D}_W = (-0.17 \pm 0.06) \cdot P - (24.76 \pm 3.47)$	0.40
14	$d_W = (-0.02 \pm 0.02) \cdot P + (13.37 \pm 1.70)$	0.03

No encontramos diferencias apreciables entre la relación de la composición isotópica con la precipitación, analizando cada uno de los eventos, de la encontrada cuando se representan los valores medios mensuales. Bien es cierto que en Izaña la recolección de la precipitación en muchos de los eventos coincide con periodos mensuales.

### Relación de la composición isotópica con la intensidad de precipitación media

En este apartado estudiaremos el comportamiento de la composición isotópica en función de la IPM (Figura 3.37). La Tabla 3.39 muestra las líneas de regresión

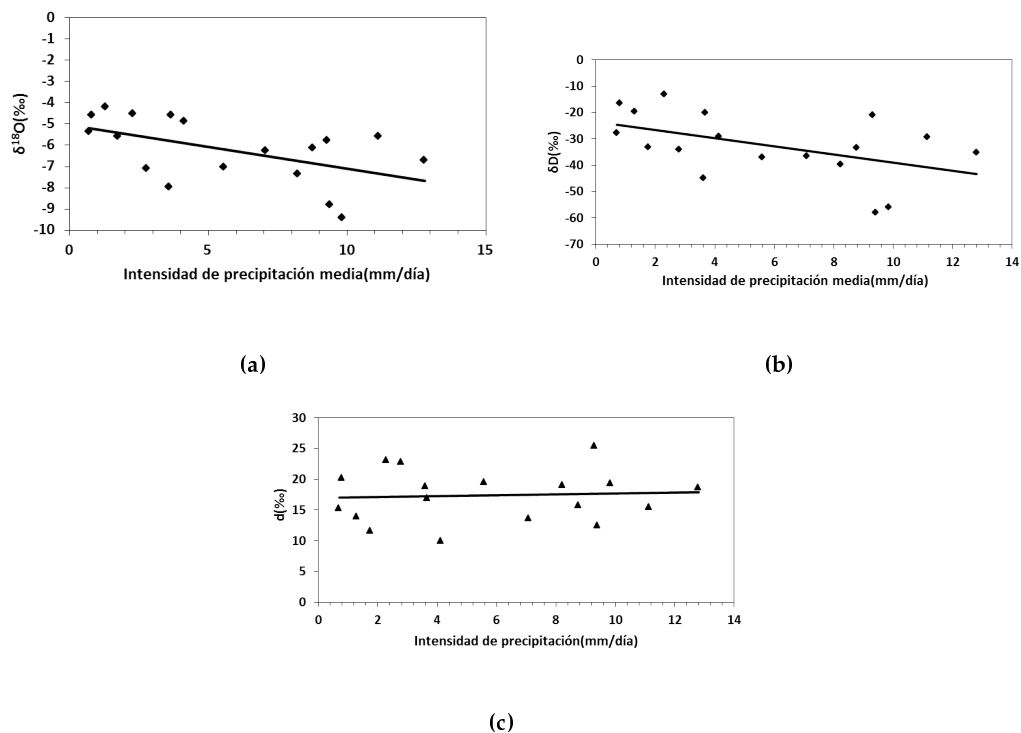


**Figura 3.36.** Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica frente a la precipitación mensual: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas negras representan las líneas de regresión.



### 3.3. Estudio de la precipitación en la estación de Izaña

entre los isótopos estables con la IPM.



**Figura 3.37.** Relación de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación media. Las líneas sólidas negras representan las rectas de ajuste.

**Tabla 3.39.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la intensidad de precipitación media.

N	Línea de Regresión	$R^2$
18	$\delta^{18}\text{O} = (-0.20 \pm 0.08) \cdot \text{IPM} - (5.05 \pm 0.56)$	0.27
18	$\delta\text{D} = (-1.55 \pm 0.69) \cdot \text{IPM} - (23.50 \pm 4.75)$	0.24
18	$d = (0.07 \pm 0.26) \cdot \text{IPM} + (16.92 \pm 1.85)$	0.005

No encontramos cambios significativos respecto a lo hallado con la precipitación, salvo en el caso del deuterio donde la correlación es un orden de magnitud

inferior, confirmando la no dependencia con la cantidad de precipitación. Se sigue teniendo que el oxígeno-18 y el deuterio están inversamente relacionados con la IPM (Rozanski *et al.* (1993)).

### Relación de la composición isotópica con el agua precipitable

Hay que tener en cuenta que el error que cometemos al obtener directamente el agua precipitable dada en los sondeos es mayor para la estación de Izaña, pues consideraremos cantidades que quedan por debajo de la estación. Por tanto, se calcula utilizando los datos del sondeo el agua precipitable para la estación de Izaña teniendo en cuenta sólo los estratos que quedan por encima de la estación, a través de la ecuación dada por Campos *et al.* (2011):

$$AP(mm) = \Sigma \left[ \frac{HR \cdot 61 \cdot 10^{\frac{7.4475 \cdot T}{234.7 + T}}}{4615 \cdot (273.15 + T)} (h_2 - h_1) \right] \quad (3.4)$$

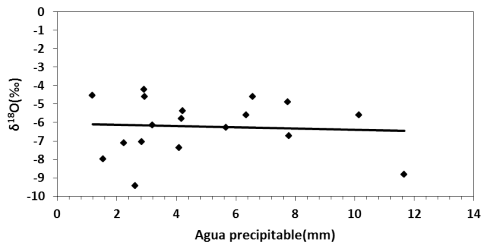
Siendo  $T$  la temperatura media entre dos estratos en  $^{\circ}C$ ,  $HR$  la humedad relativa media entre dos estratos en % y  $h_1$  y  $h_2$  las alturas geopotenciales en metros de la base y la cima de cada estrato, respectivamente.

Se encuentra, de nuevo, que la composición isotópica y la cantidad de agua precipitable están inversamente relacionadas (Figura 3.38), la correlación empeora respecto a la encontrada con la precipitación y la intensidad de precipitación (Tabla 3.40).

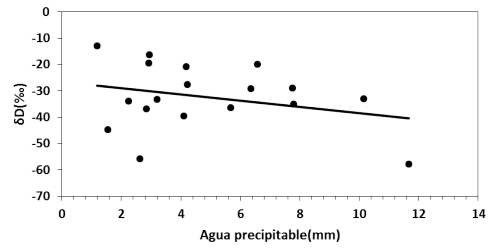
**Tabla 3.40.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el agua precipitable.

N	Línea de Regresión	$R^2$
18	$\delta^{18}O = (-0.03 \pm 0.13) \cdot AP - (6.06 \pm 0.72)$	0.004
18	$\delta D = (-1.18 \pm 0.99) \cdot AP - (26.59 \pm 5.67)$	0.08
18	$d = (-0.93 \pm 0.27) \cdot AP + (21.94 \pm 1.51)$	0.43

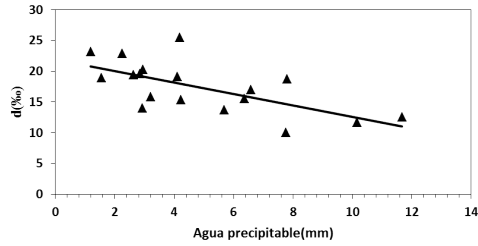
### 3.3. Estudio de la precipitación en la estación de Izaña



(a)



(b)



(c)

**Figura 3.38.** Relación de la composición isotópica frente al agua precipitable: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas negras representan las rectas de ajuste.

### Relación de la composición isotópica con la temperatura y la precipitación

Aunque los coeficientes de correlación encontrados en las relaciones entre la composición isotópica con la temperatura y la precipitación son pequeños, permiten analizar variaciones en las concentraciones isotópicas con estos parámetros. Calculamos ahora cómo cambia la relación entre la composición isotópica cuando incluimos en la recta de ajuste la temperatura y la precipitación como variables independientes (Tabla 3.41), para mejorar el significado predictivo de estos parámetros.

**Tabla 3.41.** Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la temperatura y la precipitación.

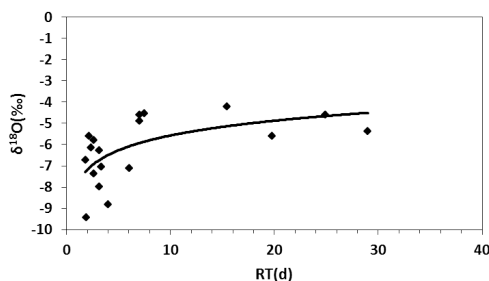
N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>cor</sub>
18	$\delta^{18}\text{O} = (-0.03 \pm 0.01) \cdot P + (0.11 \pm 0.06) \cdot T - (5.81 \pm 0.53)$	0.43	0.35
18	$\delta\text{D} = (0.40 \pm 0.55) \cdot P - (0.26 \pm 0.09) \cdot T - (25.99 \pm 4.49)$	0.39	0.30
18	$d = (-0.02 \pm 0.03) \cdot P - (0.50 \pm 0.20) \cdot T + (20.52 \pm 1.61)$	0.32	0.23

Como obtuvimos en la estación de El Rayo, el grado de correlación corregido, al incluir dos variables independientes, mejora respecto al obtenido con la temperatura, salvo para el exceso de deuterio donde la correlación es igual a la obtenida cuando se estudió la relación con la temperatura superficial. Como cabe esperar en islas subtropicales, los cambios de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  vienen dados por el efecto de cantidad.

### Relación entre la composición isotópica con el tiempo de residencia

Analizamos la relación entre la composición isotópica y el tiempo de residencia. En esta estación y debido a los pocos eventos recogidos, no calculamos medias mensuales sino que utilizamos los valores de los eventos simples (Figura 3.39).

La ecuación que encontramos es  $\delta^{18}\text{O} = (1.002 \pm 0.334) \cdot \ln(\text{RT}) - (7.881 \pm 0.625)$  con N=18 y R<sup>2</sup>=0.4. El resultado concuerda con el obtenido por Aggarwal *et al.* (2012).



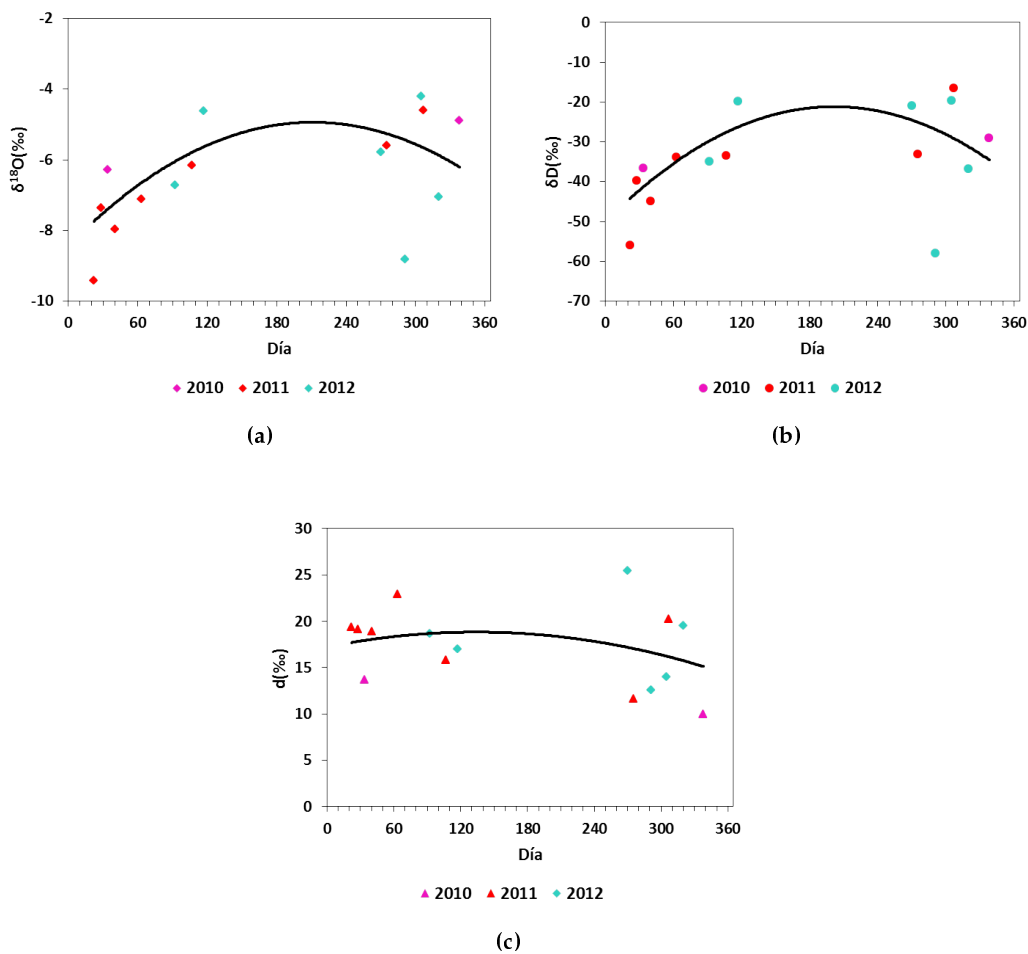
**Figura 3.39.** Relación entre la composición isotópica del oxígeno-18 con el tiempo de residencia. La línea sólida representa la línea de ajuste.

### 3.3.3. Variación estacional. Ciclo estacional

Se analiza la variación estacional de la composición isotópica en los años de muestreo (Figura 3.40). Se representa el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio frente al día del año, como ya hicimos en la estación de El Rayo.

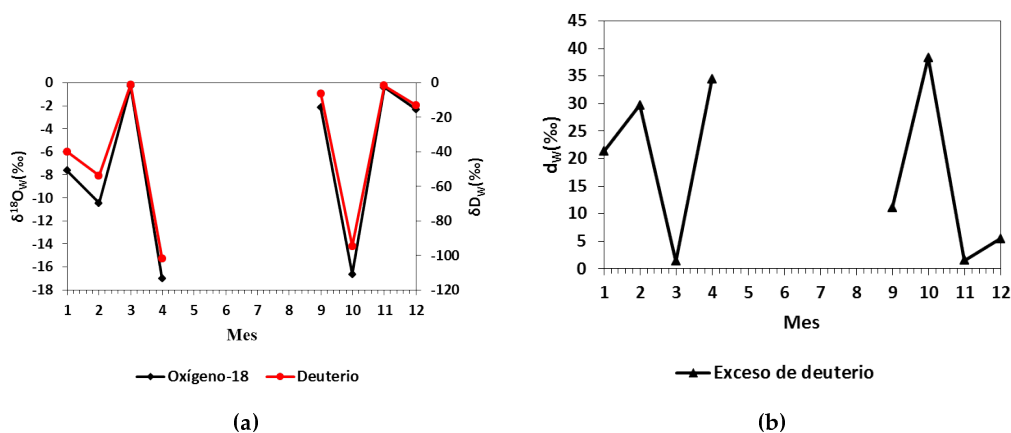
A pesar de no tener valores de oxígeno-18 y deuterio en los meses de verano, se observa que la composición isotópica, al igual que ocurría en el caso de El Rayo, tiene un marcado régimen estacional, con razones isotópicas más empobrecidas en los meses de invierno y más ligeras en verano. La variación del exceso de deuterio es contraria a la obtenida para el  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ , con valores más ligeros en los meses de invierno y más negativos en los meses de verano.

Como se ha dicho, la pendiente de la LML que calculamos en Izaña está próxima a la LMG, por lo que, tanto el oxígeno-18 como el deuterio se ven afectados por los mismos fraccionamientos cinéticos durante el transporte de las masas de aire (Craig (1961)). Calculamos ahora la evolución temporal de las medias mensuales ponderadas del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio (Figura 3.41). Debido a que no contamos con muestras de precipitación en los meses de verano, no podemos llevar a cabo el estudio que realizamos en la estación de El Rayo, donde obteníamos la misma evolución en nuestra estación que la encontrada por Froehlich *et al.* (2001) analizando estaciones situadas en el hemisferio



**Figura 3.40.** Evolución temporal: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Se han separado en distintos colores los distintos años de estudio. En magenta 2010, en rojo 2011 y en cian 2012.

norte.



**Figura 3.41.** Evolución temporal promedio mensual ponderada de la composición isotópica: (a) del deuterio y del oxígeno-18. En negro se representa el oxígeno-18 y en rojo el deuterio. (b) Exceso de deuterio.

Si comparamos las medias mensuales obtenidas en la estación de El Rayo con las de Izaña, se ve que el rango de variación en el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio es mayor en Izaña y que sus valores, como cabe esperar por el efecto de altitud, están más empobrecidos, debido a las distintas evaporaciones que se van produciendo en el ascenso del aire (Dansgaard (1953)).

### 3.4. Estudio del vapor de agua en la estación de Izaña

Entre enero de 2011 y octubre de 2013 se recolectaron un total de 135 muestras de vapor de agua en la estación de Izaña. Los resultados obtenidos para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  muestran valores empobrecidos en isótopos pesados con respecto a los valores de la precipitación a la misma altura, tal como predicen los modelos de fraccionamiento isotópico (los isótopos pesados tienden a condensar y precipitar más fácilmente, produciendo un empobrecimiento en el vapor de agua restante). Las concentraciones de  $\delta^{18}\text{O}$  variaron en el periodo de estudio entre

-30.5‰ y -14.5‰, con un valor medio de -19.5‰ y una desviación estándar de 3.09‰. Los valores de deuterio se encuentran en el rango -233.5‰ y -103.8‰, con un valor medio de -142‰ y una desviación estándar de 25.5‰. El exceso de deuterio osciló entre los 4.70‰ y 25.73‰, con un valor medio de 13.25‰ y desviación estándar de 3.63‰ (Tabla 3.42). Estos valores concuerdan con otras medidas realizadas en Izaña utilizando métodos continuos (González *et al.* (2015)).

En este mismo periodo, las temperaturas variaron desde -1.76 °C a 21.24 °C, la humedad relativa de 8.9% a 100% y la relación de mezcla varió entre 0.9 g/kg y 8.18 g/kg; con un valor medio de T=10.3 °C, HR= 36.5% y w=3.64 g/kg, respectivamente.

**Tabla 3.42.** Estadísticas periodo de muestreo de vapor de Izaña.

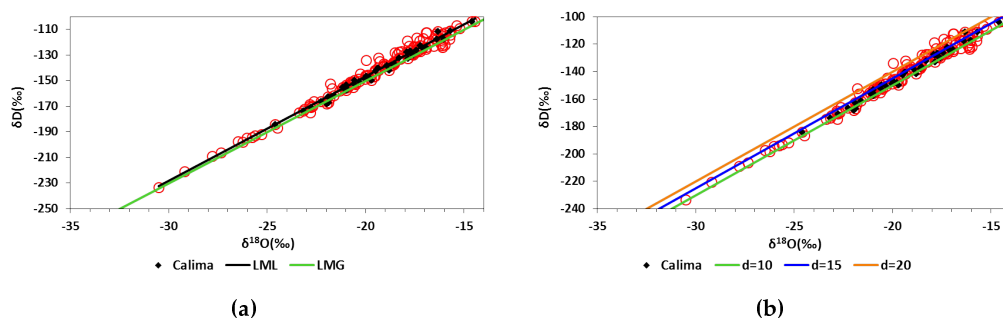
	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$d(\text{‰})$
Promedio	-19.50	-142.72	13.25
Desviación estándar	3.09	25.53	3.63
Media Ponderada	-19.50	-142	13.29
Mínimo	-30.5	-233.49	4.7
Percentil 20	-21.71	-158.79	10.92
Percentil 40	-19.81	-146.5	12.14
Percentil 60	-18.25	-129.88	13.51
Percentil 80	-16.90	-122	15.07
Máximo	-14.43	-103.74	25.73

### 3.4.1. Línea Meteorica

Siguiendo el mismo análisis empleado con la precipitación, se calcula la relación entre el oxígeno-18 y el deuterio (Figura 3.42). Buscamos las muestras que durante el periodo de muestreo están bajo condiciones de calima utilizando el mismo criterio que en la precipitación de Izaña y basado en los resultados obtenidos por Guirado (2015). En la Figura 3.42 se muestran en rojo las razones isotópicas de todos los eventos y en negro las muestras bajo condiciones de ca-



lima. En (a) la línea sólida negra representa la LML y la verde la LMG calculada por Craig, en (b) se muestran las ecuaciones con valores de exceso de deuterio 10‰ (verde), 15‰ (azul) y 20‰ (verde).



**Figura 3.42.** Relación de la composición isotópica del vapor de agua en la estación de Izaña. En rojo se muestran la composición isotópica de todos los eventos y en negro, aquellas muestras bajo la presencia de calima en Izaña. (a) La línea sólida verde representa LMG obtenida por Craig, la negra representa la LML. (b) La línea sólida verde representa la recta con valor de  $d = 10\text{‰}$  (LMG), la línea sólida azul posee un valor de  $d = 15\text{‰}$  y la línea sólida naranja con  $d = 20\text{‰}$ .

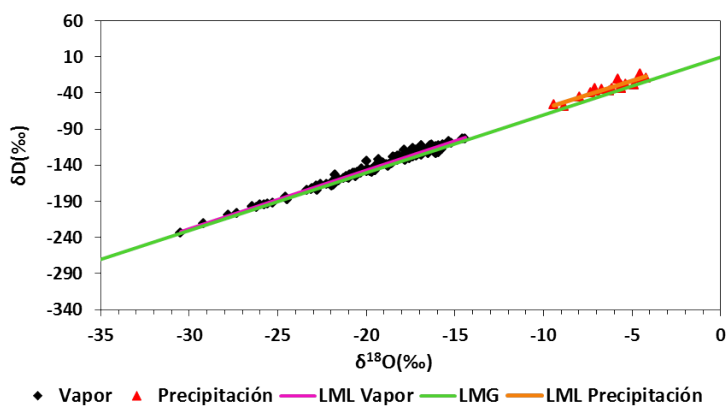
Como ocurría con la precipitación, los valores de la composición isotópica se encuentran, en su mayoría, entre las rectas con valor de exceso de deuterio 10 y 20‰. Prácticamente no existen valores por debajo de la LMG, por tanto, las muestras recogidas no se han visto afectadas por procesos de evaporación (Aouad-Rizk *et al.* (2005); Garrido (2003)). No existen grandes diferencias en los valores de las pendientes en regresiones lineales de los días de calima y no calima. El cambio se produce en la ordenada en el origen que se asocia con el valor del exceso de deuterio y que depende de la fuente del vapor de agua. Por tanto, sus variaciones demuestran que las fuentes de vapor de los días de calima y no calima son distintas, como cabría esperar.

Comparamos ahora las relaciones encontradas entre el oxígeno-18 y el deuterio de las muestras de vapor y de precipitación (Figura 3.43).

Como se puede apreciar en la Figura 3.43, los datos de vapor de agua caen

**Tabla 3.43.** Líneas de regresión de la composición isotópica del deuterio frente al oxígeno-18 para las 135 muestras (LML), los eventos con calima y eventos sin calima.

	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
LML	135	$\delta D = (8.16 \pm 0.10) \cdot \delta^{18}O + (16.43 \pm 1.99)$	0.98
Eventos con calima	43	$\delta D = (8.33 \pm 0.14) \cdot \delta^{18}O + (18.54 \pm 2.86)$	0.99
Eventos sin calima	92	$\delta D = (8.14 \pm 0.12) \cdot \delta^{18}O + (16.55 \pm 2.44)$	0.98



**Figura 3.43.** Relación de la composición isotópica del vapor de agua y de las muestras de precipitación de la estación de Izaña. En negro las muestras de vapor. En rojo las muestras de precipitación. La línea sólida verde representa la LMG obtenida por Craig (1961), la línea naranja representa la LML de precipitación y la magenta la LML de las muestras de vapor.

aproximadamente en la misma línea que los correspondientes a la precipitación, con una pendiente y una ordenada en el origen similares (Tabla 3.44), aunque más empobrecidos en isótopos pesados con respecto a la precipitación ya que las especies isotópicas más pesadas se distribuyen preferentemente en las fases condensadas. Ambos valores están ligeramente por encima de la LMG tal como corresponde a un lugar de clima mediterráneo como Canarias.

**Tabla 3.44.** Líneas de regresión de las muestras de vapor y de precipitación de Izaña.

LML	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
Precipitación	18	$\delta D = (7.69 \pm 0.69) \cdot \delta^{18}O + (15.50 \pm 4.43)$	0.88
Vapor	135	$\delta D = (8.16 \pm 0.10) \cdot \delta^{18}O + (16.43 \pm 1.99)$	0.98

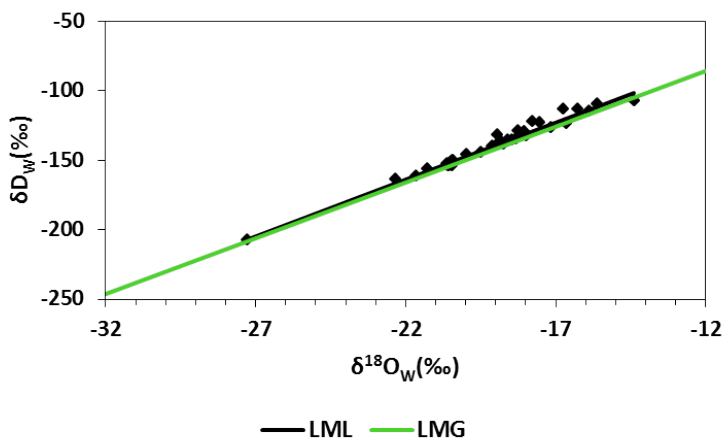
En el análisis de las muestras de precipitación calculábamos los valores ponderados utilizando la cantidad de precipitación recogida. Para el vapor hacemos algo similar, calculando el valor ponderado en función de la razón de mezcla (w). La ecuación quedaría de la forma:

$$\delta_W = \frac{1}{W} \sum \delta_i \cdot w_i \quad (3.5)$$

Donde W es el sumatorio de las razones de mezcla recogidas en el mes;  $\delta_i$  el valor de la composición isotópica de cada muestra y  $w_i$  es el valor de la razón de mezcla de cada muestra.

La línea meteórica calculada para los valores ponderados se muestra en Figura 3.44. La recta de ajuste que se obtiene es:  $\delta D_W = (8.20 \pm 0.22) \cdot \delta^{18}O_W + (16.80 \pm 4.29)$  R<sup>2</sup>=0.98 y N=34. Como en los casos de precipitación, no se aprecian diferencias entre la LML calculada a partir de eventos simples de la calculada como medias mensuales ponderadas.

Con el fin de analizar las variaciones de la LML con las estaciones del año, estudiamos la relación entre el deuterio y el oxígeno-18 según la estación del año (en verde se representan los valores de primavera, en rojo los de verano, en azul otoño y, por último, en magenta los valores de invierno, Figura 3.45). Las rectas de ajuste de cada estación, más la LML se presentan en la Tabla 3.45.

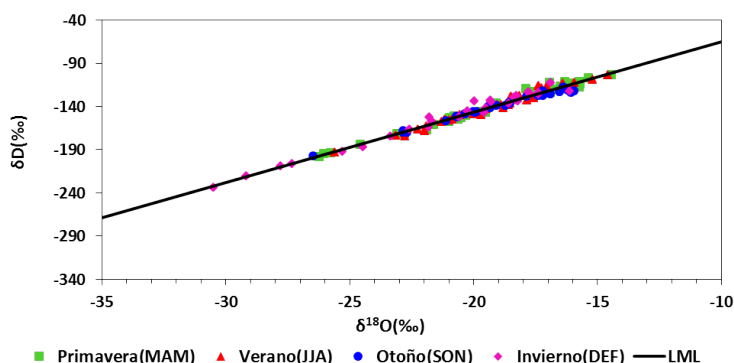


**Figura 3.44.** Relación entre los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del deuterio frente a la del oxígeno-18. La línea sólida es la recta de ajuste.

Las variaciones de la línea meteórica con las estaciones de primavera, verano e invierno, se manifiestan fundamentalmente en la ordenada en el origen, debido a los cambios de origen de las masas de aire que llegan a Izaña en función de la estación. Para la estación de otoño se obtienen cambios tanto en la ordenada como en la pendiente, con pendiente por debajo de 8 y con ordenada en el origen con el valor más bajo de todas (2.36).

**Tabla 3.45.** Rectas de ajuste para cada estación del año, así como los valores promedios de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio.

Estación	N	Línea de regresión	R <sup>2</sup>	δ <sup>18</sup> O(‰)	δD(‰)	d(‰)
Todas	135	$\delta D = (8.16 \pm 0.10) \cdot \delta^{18}O + (16.43 \pm 1.99)$	0.98	-19.50	-142.72	13.25
Primavera	37	$\delta D = (8.25 \pm 0.17) \cdot \delta^{18}O + (18.09 \pm 3.37)$	0.98	-19.07	-139.35	13.22
Verano	38	$\delta D = (8.56 \pm 0.21) \cdot \delta^{18}O + (23.69 \pm 4.12)$	0.98	-19.03	-139.18	13.07
Otoño	31	$\delta D = (7.48 \pm 0.17) \cdot \delta^{18}O + (2.36 \pm 3.19)$	0.98	-19.08	-140.50	12.14
Invierno	29	$\delta D = (8.39 \pm 0.22) \cdot \delta^{18}O + (22.99 \pm 4.62)$	0.98	-21.01	-153.26	14.82



**Figura 3.45.** Relación de la composición isotópica del deuterio frente a la del oxígeno-18 en función de la estación del año. En magenta se muestran los eventos recogidos en invierno, en verde los que pertenecen a los eventos de primavera, en rojo las muestras de verano y por último, azul los eventos ocurridos en otoño. La línea sólida es la LML calculada para todos los eventos de vapor.

### 3.4.2. Relación de la composición isotópica con parámetros atmosféricos

Como la mayoría de los procesos que se presentan en la Figura 1.12 involucran parámetros meteorológicos, para fines prácticos se han estudiado correlaciones de la composición isotópica del vapor de agua con variables meteorológicas.

#### Relación de la composición isotópica con la temperatura superficial

Se ha encontrado que la composición isotópica del vapor de agua está correlacionada positivamente con la temperatura (Angert *et al.* (2008); Gat *et al.* (2005); Schoch-Fischer *et al.* (1983); Sonntag y Schoch-Fischer (1985)). Esta relación con la temperatura es muy marcada para estaciones de latitudes medias y altas (Dansgaard (1964); Rozanski *et al.* (1992)) en las que se puede decir que éste parámetro controla dicha composición. En regiones tropicales y subtropicales, esta relación no es tan clara y más bien débil (Darling *et al.* (2006)), indicando que en estas latitudes sólo una pequeña cantidad de la variación total puede ser explicada por efecto de la temperatura.

Jacob y Sonntag (2011), usando un modelo de destilación de Rayleigh y suponiendo que el agua precipitable sigue una distribución exponencial en la troposfera ( $w(T) \approx e^{T/T_0}$ ), obtienen que la variación con la temperatura de la composición isotópica del vapor de agua y de la precipitación puede escribirse como:

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta T} = (\alpha_{eq}(T) - 1) \left( \frac{dw}{dT} \frac{1}{w} \right) = \frac{(\alpha_{eq}(T) - 1)}{T_0} \quad (3.6)$$

Donde  $T_0$  es la temperatura media en la superficie.

Como puede verse de esta ecuación, el gradiente de la composición isotópica con la temperatura no puede ser descrito por medio de una relación lineal debido a la no linealidad de la dependencia del factor de fraccionamiento en equilibrio con la temperatura. De acuerdo con esta fórmula, el gradiente en el rango de temperaturas que podemos tener en Izaña y asumiendo que la temperatura promedio en superficie es la temperatura media registrada en la estación para el periodo de estudio ( $T = 10.3 \pm 5.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ), podría variar entre los valores que se muestran en la Tabla 3.46:

**Tabla 3.46.** Coeficientes de fraccionamiento y gradientes de temperatura

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$\alpha^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\Delta\delta/\delta T(\text{‰}/^\circ\text{C})$	$\alpha\text{D}(\text{‰})$	$\Delta\delta/\delta T(\text{‰}/^\circ\text{C})$
-5	12.30	0.042	120.76	0.447
0	11.74	0.039	112.56	0.409
10	10.73	0.034	97.89	0.342
20	9.81	0.030	85.21	0.287
25	9.39	0.028	79.51	0.263
	Medio	$0.035 \pm 0.004$		$0.35 \pm 0.06$

Para calcular los coeficientes de fraccionamiento isotópico se utiliza la expresión (1.31) utilizando los valores de las constantes dados por Majoube (1971):

$$\ln \alpha^{18}\text{O}_{I/v} = 1.137 \cdot 10^3 T^2 - 0.4156 \cdot T^{-1} - 2.0667 \cdot 10^{-3} \quad (3.7)$$

$$\ln \alpha^{2}O_{I/v} = 24.884 \cdot 10^3 T^2 - 76.248 \cdot T^{-1} + 52.612 \cdot 10^{-3} \quad (3.8)$$

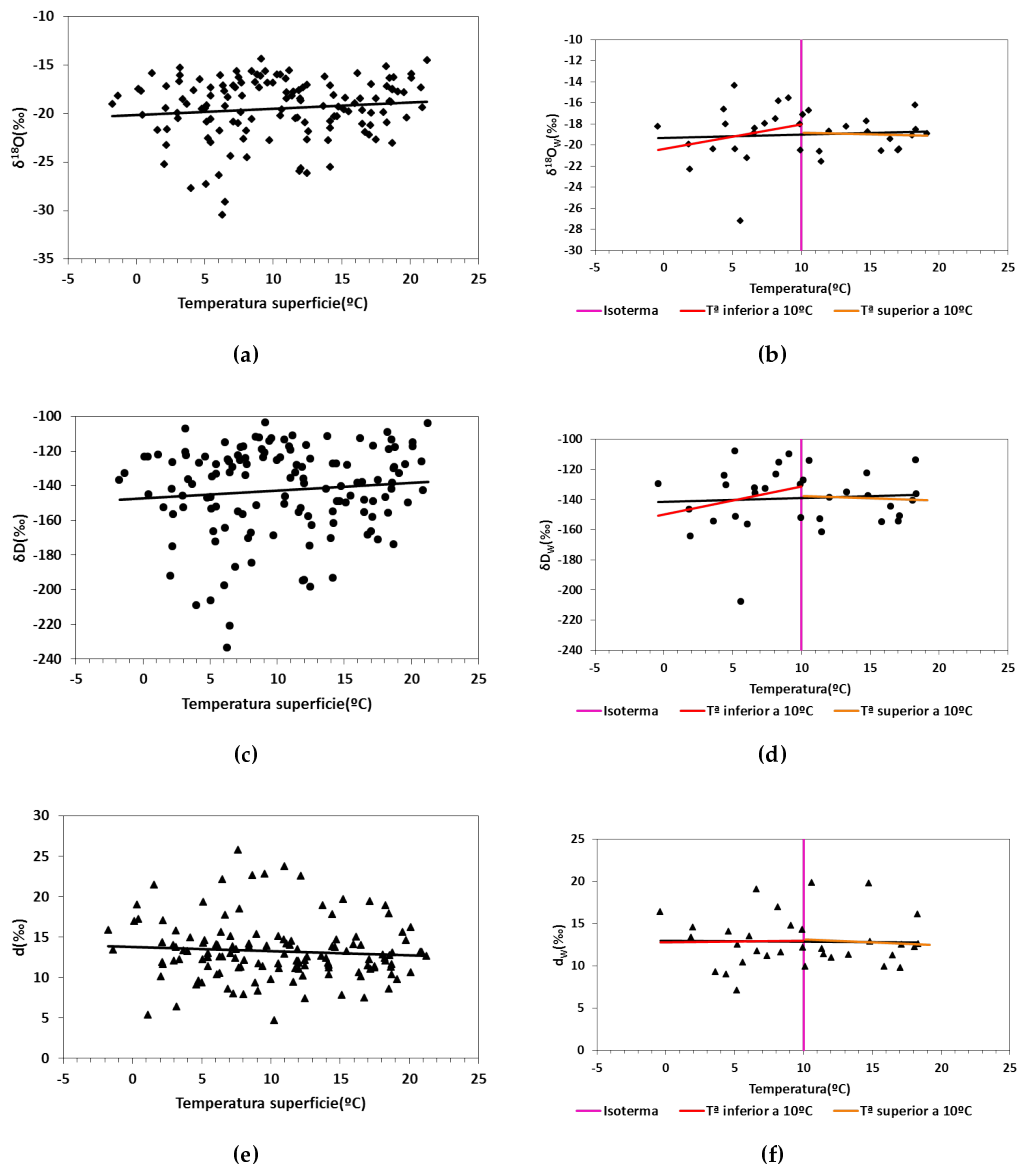
En la Figura 3.46 se representan las concentraciones de  $\delta^{18}O$  y  $\delta D$  del vapor de agua frente a la temperatura de la superficie. A primera vista no se aprecia ninguna dependencia significativa con este parámetro en el conjunto completo de los datos, como se espera en una región subtropical como la nuestra. Es remarcable sin embargo, una ligera tendencia positiva, estadísticamente no significativa (ver los valores de los coeficientes de correlación Tabla 3.47) tanto para el  $\delta^{18}O$  como para el  $\delta D$ , muy lejos de la observada en estaciones de latitudes medias y altas. Para el oxígeno-18 obtenemos un gradiente de aproximadamente  $0.06\text{‰}/^{\circ}C$  y de  $0.44\text{‰}/^{\circ}C$  para el deuterio (Tabla 3.47).

**Tabla 3.47.** Líneas de regresión entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie.

N	Línea de Regresión	$R^2$
133	$\delta^{18}O = (0.06 \pm 0.05) \cdot T_{superficie} - (20.13 \pm 0.56)$	0.01
133	$\delta D = (0.45 \pm 0.39) \cdot T_{superficie} - (147.25 \pm 4.61)$	0.01
133	$d = (-0.05 \pm 0.05) \cdot T_{superficie} + (13.80 \pm 0.65)$	0.007

Estos gradientes encontrados para las variaciones de las concentraciones isotópicas del vapor de agua con la temperatura están bastante próximos a los obtenidos para el modelo de destilación de Rayleigh (Tabla 3.46) para la temperatura de  $-5^{\circ}C$  (la temperatura promedio en la estación para el periodo de estudio es de aproximadamente  $10^{\circ}C$ ).

Debido a que las condiciones sinópticas producen rápidas fluctuaciones en la composición isotópica del vapor de agua (Figura 1.12), se ha analizado la dependencia de los valores promedio mensuales con la temperatura (Figura 3.46 (b,d,f)). Los valores de las líneas de regresión se presentan en la Tabla 3.48. Como se observó en los análisis previos de precipitación, encontramos un cambio de tendencia a partir de la temperatura media del periodo de muestreo,  $10^{\circ}C$ . Al representar los valores medios mensuales, se muestra un comportamiento



**Figura 3.46.** Relación de la composición isotópica con la temperatura de la superficie. En (a,c,e) valores sin ponderar: (a) oxígeno-18, (c) deuterio y (e) exceso de deuterio. Las líneas sólidas son las rectas de ajuste. En (b,d,f) valores ponderados mensuales: (b) oxígeno-18, (d) deuterio y (f) exceso de deuterio. La línea sólida roja representa el ajuste para los valores de temperatura inferior a 10°C y la naranja a valores superiores a 10°C. Las rectas negras representan las líneas de regresión para todo el rango de temperaturas.



en la relación con la temperatura que no aparece en los valores sin promediar. Mientras que este cambio de dependencia en la precipitación sólo se tenía para el oxígeno-18 y el deuterio, en el caso del vapor aparece también un cambio de tendencia en el exceso de deuterio. La relación entre el oxígeno-18 y el deuterio ponderado con la temperatura, aunque sigue siendo baja, mejora en un orden de magnitud los coeficientes de correlación para temperaturas inferiores a 10°C. Para temperaturas por encima de 10 °C parece desaparecer la correlación existente, manteniéndose en torno a los -20‰ y -150‰ para el  $\delta^{18}\text{O}$  y el  $\delta\text{D}$  respectivamente. En el caso del exceso de deuterio no se aprecian cambios significativos en las correlaciones. Como se ha descrito ya, Salamalikis *et al.* (2015) obtienen un resultado similar en el análisis que hacen de valores de composición isotópica de vapor de agua en Patras, Grecia. Ellos establecen un valor de 18°C a partir del cual desaparece la tendencia positiva con la temperatura. Según estos autores, el cambio por encima de una determinada temperatura podría deberse a la contribución de la evapotranspiración en el contenido de vapor de agua. En nuestro caso, teniendo en cuenta las diferencias en las condiciones atmosféricas del día y la noche en Izaña que marcan ciclos importantes en las principales componentes del aire (Rodríguez *et al.*, 2009), se podría explicar dicho cambio por la contribución del aporte de vapor de agua de capas atmosféricas inferiores más húmedas que durante el día pueden alcanzar la estación, sobrepasado la inversión térmica.

Como se ha comentado, a partir de la ecuación propuesta por Jacob y Sonntag (2011) para el cálculo del gradiente de variación con la temperatura, se pone de manifiesto la no linealidad del mismo. Por este motivo, se ha probado una solución cuadrática para comprender cuál es la dependencia de los valores isotópicos con la temperatura, pero no encontramos soluciones con mejores significados estadísticos, los valores de  $R^2$  siguen siendo pequeños.

**Tabla 3.48.** Líneas de regresión de los valores mensuales ponderados de la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con el valor medio mensual de la temperatura. Para todo el rango y para temperaturas inferiores y superiores a 10°C.

Rango de temperatura	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
Todo el rango	34	$\delta^{18}\text{O}_W = (0.03 \pm 0.07) \cdot T_{\text{superficie}} - (19.30 \pm 0.86)$	0.004
	34	$\delta\text{D}_W = (0.22 \pm 0.63) \cdot T_{\text{superficie}} - (141.40 \pm 7.17)$	0.003
	34	$d_W = (-0.02 \pm 0.09) \cdot T_{\text{superficie}} + (13.00 \pm 1.11)$	0.001
Inferiores a 10°C	18	$\delta^{18}\text{O}_W = (0.23 \pm 0.25) \cdot T_{\text{superficie}} - (20.34 \pm 1.60)$	0.05
	18	$\delta\text{D}_W = (1.86 \pm 2.00) \cdot T_{\text{superficie}} - (149.96 \pm 12.87)$	0.05
	18	$d_W = (0.02 \pm 0.26) \cdot T_{\text{superficie}} + (12.78 \pm 1.67)$	0.0003
Superiores a 10°C	16	$\delta^{18}\text{O}_W = (-0.03 \pm 0.13) \cdot T_{\text{superficie}} - (18.56 \pm 2.02)$	0.003
	16	$\delta\text{D}_W = (-0.30 \pm 1.24) \cdot T_{\text{superficie}} - (134.57 \pm 18.91)$	0.004
	16	$d_W = (-0.07 \pm 0.27) \cdot T_{\text{superficie}} + (13.88 \pm 4.14)$	0.005

**Tabla 3.49.** Líneas de regresión cuadráticas entre el oxígeno-18, el deuterio y el exceso de deuterio con la temperatura de la superficie.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
	$\delta^{18}\text{O} = (0.007 \pm 0.0008) \cdot T_{\text{superficie}}^2 - (0.04 \pm 0.18) T_{\text{superficie}} - (20.20 \pm 0.84)$	0.04
	$\delta\text{D} = (0.03 \pm 0.06) \cdot T_{\text{superficie}}^2 - (0.07 \pm 1.42) T_{\text{superficie}} - (148.36 \pm 6.79)$	0.03
	$d = (0.004 \pm 0.009) \cdot T_{\text{superficie}}^2 - (0.09 \pm 0.21) T_{\text{superficie}} + (13.59 \pm 0.99)$	0.002

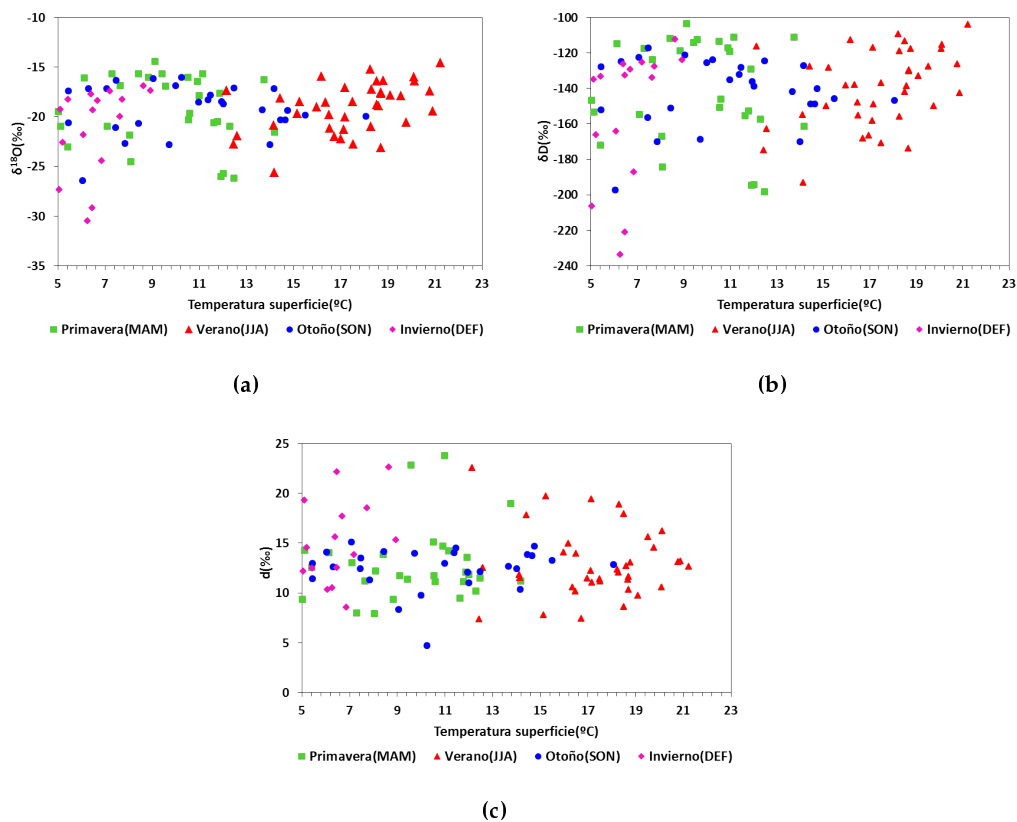
### **Relación de la composición isotópica con la temperatura según las estaciones**

Como se ha visto que existe una estacionalidad en las muestras de vapor, se estudia la relación entre la composición isotópica y la temperatura para cada estación (Figura 3.47). Los valores de la línea de regresión se muestran de la Tabla 3.50.

La dependencia con la temperatura de las razones isotópicas muestra, como se aprecia en la Figura 3.47 y la Tabla 3.50, ligeras variaciones estacionales. Se puede observar que los valores más enriquecidos se dan en primavera y verano, aunque con oscilaciones importantes en dichos meses. Los valores más empobrecidos se tienen en invierno. La tendencia durante los meses de primavera y otoño se invierte con respecto a la tendencia general y las razones isotópicas disminuyen con respecto a la temperatura. El mejor ajuste, como muestran los coeficientes de correlación y las mayores pendientes corresponden a los meses de verano tanto para el oxígeno-18 como para el deuterio.

### **Relación de la composición isotópica con la humedad relativa**

White y Gedzelman (1984) sugieren que la humedad específica en la superficie está fuertemente correlacionada con  $\delta D$  en el vapor de agua atmosférico. También encuentran una débil correlación positiva entre  $\delta D$  y la humedad relativa, lo que indica que la humedad puede ser un excelente indicador de los procesos que afectan a la distribución de los isótopos estables en la fase de vapor. Obtenemos una ligera tendencia positiva con la humedad relativa, para el oxígeno-18, para el deuterio y el exceso de deuterio, que aunque presentan coeficientes de correlación muy bajos, mejoran algo con respecto a los encontrados para la temperatura (Figura 3.48 y Tabla 3.51). Es reseñable que las masas de aire isotópicamente empobrecidas presentan siempre valores muy bajos de humedad relativa, por debajo del 40 %, pues una pérdida de agua implica un empobrecimiento isotópico. Mientras que masas de aire isotópicamente enriquecidas pueden tener valores de HR muy bajos o muy altos como puede ocurrir en masas de aire provenientes de mezclas de diferentes masas.



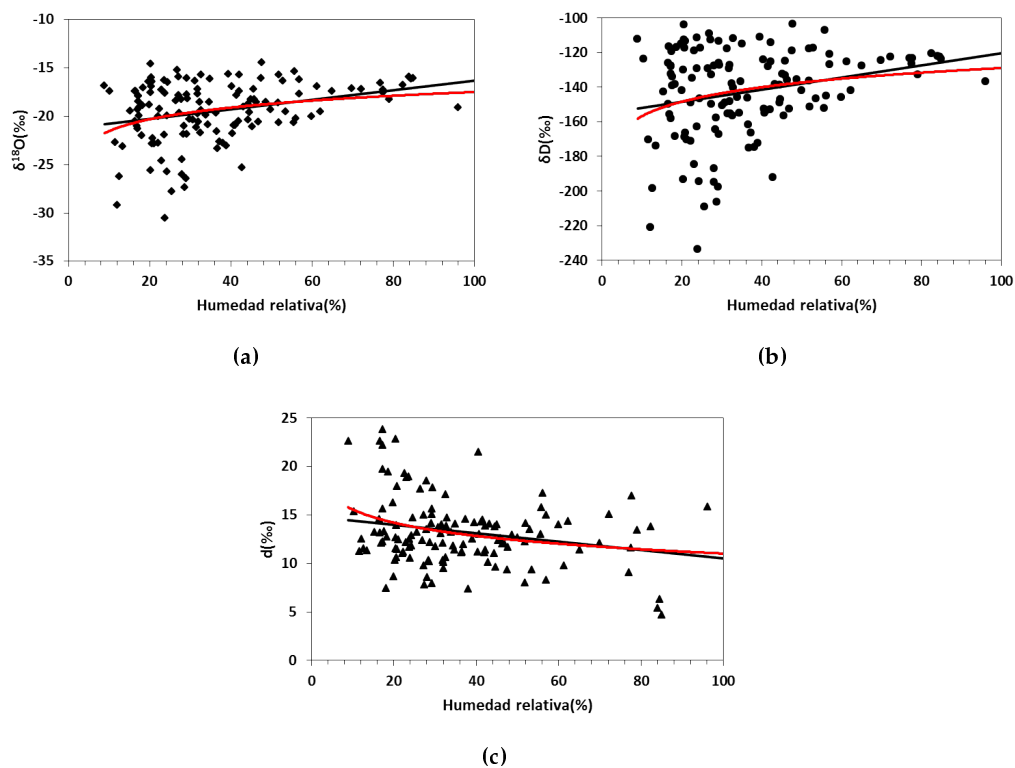
**Figura 3.47.** Relación de la composición isotópica frente a la temperatura superficial en función de la estación. (a) Oxígeno-18, (b) deuterio, (c) exceso de deuterio. En verde, primavera; en rojo, verano; en azul, otoño y en magenta, invierno.

**Tabla 3.50.** Líneas de regresión de la composición isotópica del oxígeno-18 con la temperatura superficial en función de la estación.

Estación	N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
Todas	133	$\delta^{18}\text{O} = (0.06 \pm 0.05) \cdot T_{\text{superficie}} - (20.13 \pm 0.56)$	0.01
Primavera	35	$\delta^{18}\text{O} = (-0.20 \pm 0.14) \cdot T_{\text{superficie}} - (17.25 \pm 1.31)$	0.06
Verano	38	$\delta^{18}\text{O} = (0.47 \pm 0.16) \cdot T_{\text{superficie}} - (27.36 \pm 2.80)$	0.20
Otoño	31	$\delta^{18}\text{O} = (-0.06 \pm 0.11) \cdot T_{\text{superficie}} - (18.45 \pm 1.13)$	0.01
Invierno	29	$\delta^{18}\text{O} = (0.03 \pm 0.28) \cdot T_{\text{superficie}} - (21.13 \pm 1.48)$	0.0003
Todas	133	$\delta\text{D} = (0.45 \pm 0.39) \cdot T_{\text{superficie}} - (147.25 \pm 4.61)$	0.01
Primavera	35	$\delta\text{D} = (-1.72 \pm 1.19) \cdot T_{\text{superficie}} - (124.14 \pm 10.97)$	0.06
Verano	38	$\delta\text{D} = (3.70 \pm 1.42) \cdot T_{\text{superficie}} - (203.96 \pm 24.80)$	0.16
Otoño	31	$\delta\text{D} = (-0.37 \pm 0.81) \cdot T_{\text{superficie}} - (136.82 \pm 8.59)$	0.07
Invierno	29	$\delta\text{D} = (0.49 \pm 2.35) \cdot T_{\text{superficie}} - (155.57 \pm 12.57)$	0.002
Todas	133	$\text{d} = (-0.05 \pm 0.05) \cdot T_{\text{superficie}} + (13.80 \pm 0.65)$	0.007
Primavera	35	$\text{d} = (-0.08 \pm 0.15) \cdot T_{\text{superficie}} + (13.85 \pm 1.44)$	0.008
Verano	38	$\text{d} = (-0.11 \pm 0.25) \cdot T_{\text{superficie}} + (14.91 \pm 4.36)$	0.005
Otoño	31	$\text{d} = (0.14 \pm 0.11) \cdot T_{\text{superficie}} + (10.78 \pm 1.15)$	0.05
Invierno	29	$\text{d} = (0.29 \pm 0.32) \cdot T_{\text{superficie}} + (13.47 \pm 1.74)$	0.03

**Tabla 3.51.** Líneas de regresión entre los valores de oxígeno-18, deuterio y exceso de deuterio con la humedad relativa.

N	Línea de Regresión	R <sup>2</sup>
133	$\delta^{18}\text{O} = (0.05 \pm 0.01) \cdot \text{HR} - (21.28 \pm 0.58)$	0.07
133	$\delta^{18}\text{O} = (1.56 \pm 0.54) \cdot \ln(\text{HR}) - (25.04 \pm 1.89)$	0.06
133	$\delta\text{D} = (0.35 \pm 0.11) \cdot \text{HR} - (155.51 \pm 4.66)$	0.07
133	$\delta\text{D} = (12.02 \pm 4.30) \cdot \ln(\text{HR}) - (184.39 \pm 15.11)$	0.06
133	$\text{d} = (-0.04 \pm 0.16) \cdot \text{HR} + (14.81 \pm 0.67)$	0.05
133	$\text{d} = (-1.97 \pm 0.6) \cdot \ln(\text{HR}) + (20.11 \pm 2.13)$	0.07



**Figura 3.48.** Relación entre la composición isotópica con la humedad relativa: (a) oxígeno-18; (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Las líneas sólidas negras representan el ajuste lineal entre la composición isotópica y la HR y siendo las rojas un ajuste logarítmico entre la composición y la HR.

### Relación entre la composición isotópica con la humedad relativa y la temperatura

Tanto para las variaciones observadas con la temperatura como con la HR, los valores de los coeficientes de correlación son muy bajos, aunque las tendencias encontradas son, sin duda una, herramienta interesante para analizar las variaciones de las concentraciones isotópicas con aquellos parámetros afectados por el cambio climático. Con el fin de intentar mejorar el significado estadístico de dichos predictores, se calcula la correlación con la humedad relativa y la temperatura como variables independientes. Los resultados obtenidos se muestran en Tabla 3.52.

**Tabla 3.52.** Líneas de regresión entre la composición isotópica del oxígeno-18, del deuterio y del exceso de deuterio con la humedad relativa y la temperatura.

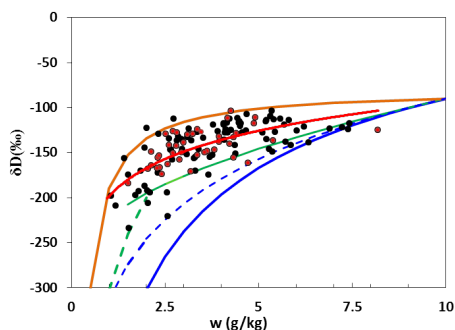
N	Línea de Regresión	$R^2$	$R^2_{cor}$
135	$\delta^{18}\text{O} = (0.09 \pm 0.01) \cdot \text{HR} + (0.26 \pm 0.05) \cdot \text{T} - (25.66 \pm 0.89)$	0.29	0.27
135	$\delta\text{D} = (0.68 \pm 0.12) \cdot \text{HR} + (1.89 \pm 0.40) \cdot \text{T} - (188.28 \pm 7.68)$	0.23	0.21
135	$\text{d} = (-0.03 \pm 0.02) \cdot \text{HR} - (0.04 \pm 0.06) \cdot \text{T} + (14.69 \pm 1.24)$	0.01	-0.001

Aunque se ha estudiado la dependencia tanto con la temperatura como con la humedad relativa de forma separada o considerándolas como variables independientes, se debe tener en cuenta que la HR es un parámetro que depende fuertemente de la temperatura. La dependencia de la composición isotópica con el contenido de vapor de la parcela de aire debe ser, por tanto, analizada en función de las correlaciones con otro parámetro que dé cuenta del contenido real de vapor de agua en la parcela, como por ejemplo la razón de mezcla.

### Relación entre la composición isotópica con la concentración de vapor de agua (razón de mezcla)

Los valores de las razones isotópicas del vapor de agua han demostrado que están fuertemente correlacionados con la razón de mezcla (Galewsky *et al.* (2011); Lee *et al.* (2006); Yamanaka *et al.* (2007)). En la Figura 3.49 se representa el valor de la composición isotópica del vapor de agua del deuterio en Izaña frente a la

relación de mezcla. Realizamos el ajuste sólo para el deuterio, pues la pendiente de la LML encontrada es prácticamente 8 y, por tanto, el oxígeno-18 y el deuterio tienen fraccionamientos isotópicos paralelos.



**Figura 3.49.** Relación entre el deuterio y la razón de mezcla. En rojo se representan las muestras bajo episodios de calima. Las líneas sólidas representan distintos procesos: en azul, proceso pseudoadiabático; en verde, proceso adiabático saturado y en naranja, un modelo de mezcla. La línea roja muestra la tendencia de nuestros valores.

Como podemos observar, la correlación con la relación de mezcla muestra una dependencia no lineal tal como se refleja en la figura anterior. La ecuación de regresión (logarítmica)  $\delta D = (45.16 \pm 4.10) \cdot \ln(w) - (198.34 \pm 5.34)$  explica el 50 % de la variación observada en  $\delta D$  ( $R^2=0.5$ ). En este caso, el coeficiente de correlación es mucho mayor que los obtenidos hasta el momento para otras variables atmosféricas.

Esta dependencia de  $\delta D_v$  con la relación de mezcla se ha intentado explicar a partir del principio de destilación de Rayleigh y de otros modelos teóricos. En la Figura 3.49 se observa como los datos experimentales quedan relativamente bien confinados entre la curva correspondiente a un modelo de destilación de Rayleigh y a un modelo de mezcla de masas de aire. En el primer caso, suponemos una masa de aire que experimenta un proceso pseudoadiabático con condiciones iniciales de  $w_0=10$  g/kg y una relación isotópica  $\delta_0=-90\%$ , siendo la línea azul continua la tendencia considerando que el coeficiente de fraccionamiento es dependiente de la temperatura y discontinua obviando la dependencia con

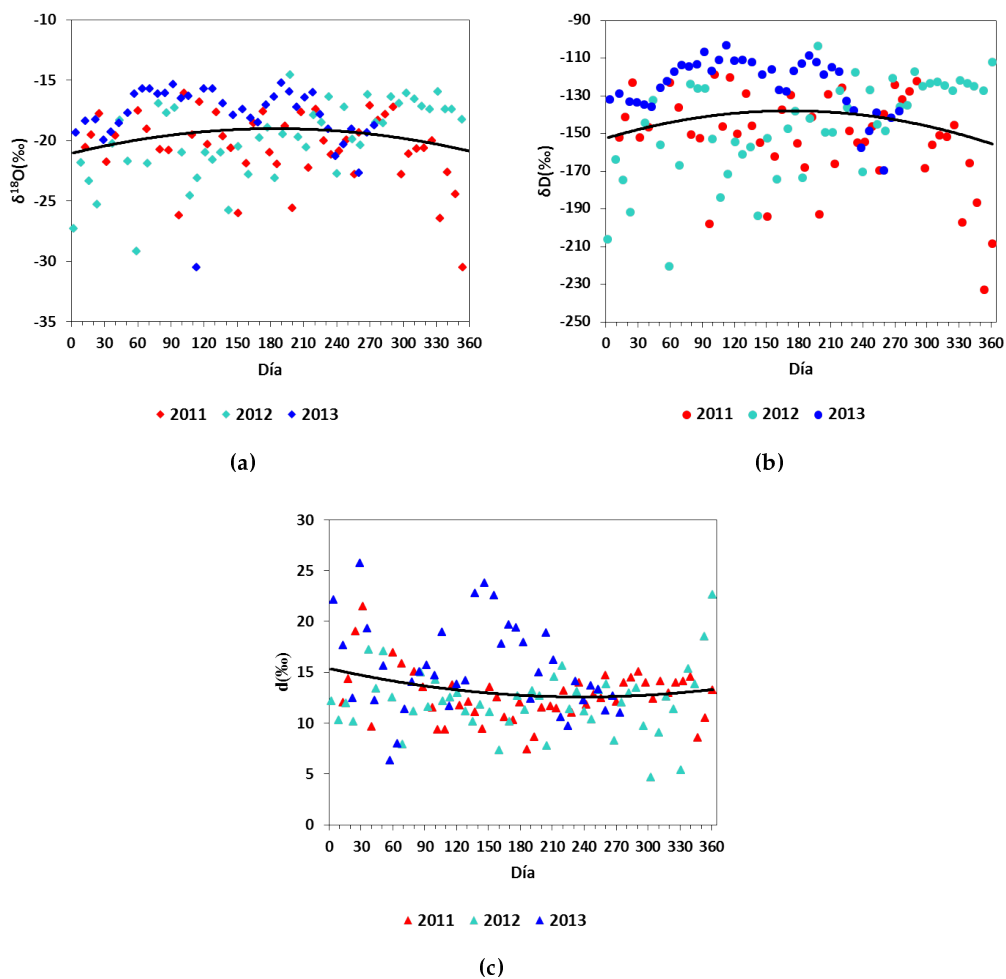


la temperatura de dicho coeficiente. Se observa que los datos muestran un enriquecimiento isotópico con respecto a un proceso de destilación de Rayleigh. Se representa también en la misma gráfica, la evolución de una parcela de aire, que con las mismas condiciones iniciales, experimenta un proceso adiabático saturado, línea continua de color verde, con una transición a un proceso pseudo-adiabático a la temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ , línea verde discontinua, donde se supone que se encuentra el punto de congelación, a partir del cual la condensación se produce a la fase sólida y se hace irreversible (Galewsky y Hurley (2010)). El caso real con una fracción de la fase condensada que precipita daría como resultado una curva de evolución entre las anteriormente comentadas. Se debe tener en cuenta que estos modelos cerrados también subestiman la composición isotópica del vapor observada. Es evidente que ninguno de estos modelos por sí sólo es capaz de explicar todo el rango de humedades de los datos experimentales, los cuales reflejan el efecto de procesos tipo no-Rayleigh, tales como mezcla de masas de aire con composiciones isotópicas diferentes provenientes de diferentes fuentes y con historias diferentes (Brown *et al.* (2013)). Se ha representado también en esta figura la curva de evolución correspondiente a un proceso de mezcla, línea continua de color naranja, de una masa de aire húmeda con condiciones iniciales  $w_o = 10 \text{ g/kg}$  y  $\delta_o = -90\text{‰}$  y una masa de aire seco con condiciones iniciales de  $w_o = 0.5 \text{ g/kg}$  y  $\delta_o = -300\text{‰}$ . En este caso nuestros valores experimentales están empobrecidos con respecto a lo que el modelo de mezcla predice. Estos resultados evidencian que a la composición isotópica del vapor de agua en la troposfera libre sobre Canarias contribuyen diferentes procesos, tales como procesos no-Rayleigh de masas de aire procedentes de fuentes diversas o procesos de mezcla de masas de aire con diferentes  $w$ - $\delta$  relaciones (Galewsky y Hurley (2010); González *et al.* (2015); Noone *et al.* (2011)).

#### 3.4.3. Estudio de las variaciones estacionales. Ciclo estacional

Analizamos ahora la variación estacional de las muestras de vapor. Igual que en el análisis de la precipitación, representamos la composición isotópica frente

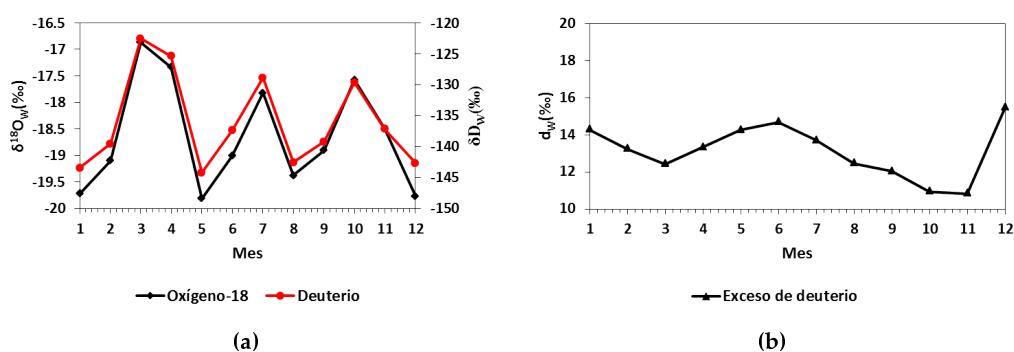
al día del año (Figura 3.50).



**Figura 3.50.** Variación estacional: (a) oxígeno-18, (b) deuterio y (c) exceso de deuterio. Se han separado en distintos colores los distintos años de estudio. En rojo 2011, en cian 2012 y en azul 2013. La línea sólida representa la tendencia de la composición isotópica en todo el periodo de estudio.

Se observa en la Figura 3.50, que los valores del oxígeno-18 y el deuterio describen una curva, con valores mínimos durante los meses de invierno, y valores

máximos en los meses de verano. Este valor máximo en verano se relaciona con escasas precipitaciones, las cuales se asocian a fenómenos de evaporación por debajo de la base de la nube, como ya se ha comentado. Esta marcada tendencia estacional en la composición isotópica del vapor, es encontrada por otros autores como Salamalikis *et al.* (2015) y Angert *et al.* (2008). La variación del exceso de deuterio es contraria, los valores máximos se encuentran en los meses de invierno (Bono *et al.* (2005)).



**Figura 3.51.** Evolución temporal de los valores ponderados: (a) oxígeno-18 y (b) deuterio, en negro se representa el oxígeno-18 y en rojo el deuterio; (c) exceso de deuterio.

En la Figura 3.51 se muestra la evolución temporal de las razones isotópicas mensuales ponderadas. Puede observarse que la evolución del oxígeno-18 y el deuterio es paralela, confirmando que sufren fraccionamientos isotópicos iguales. Este resultado es el esperado pues la pendiente de la LML es prácticamente 8.

### Ciclo estacional y temperatura

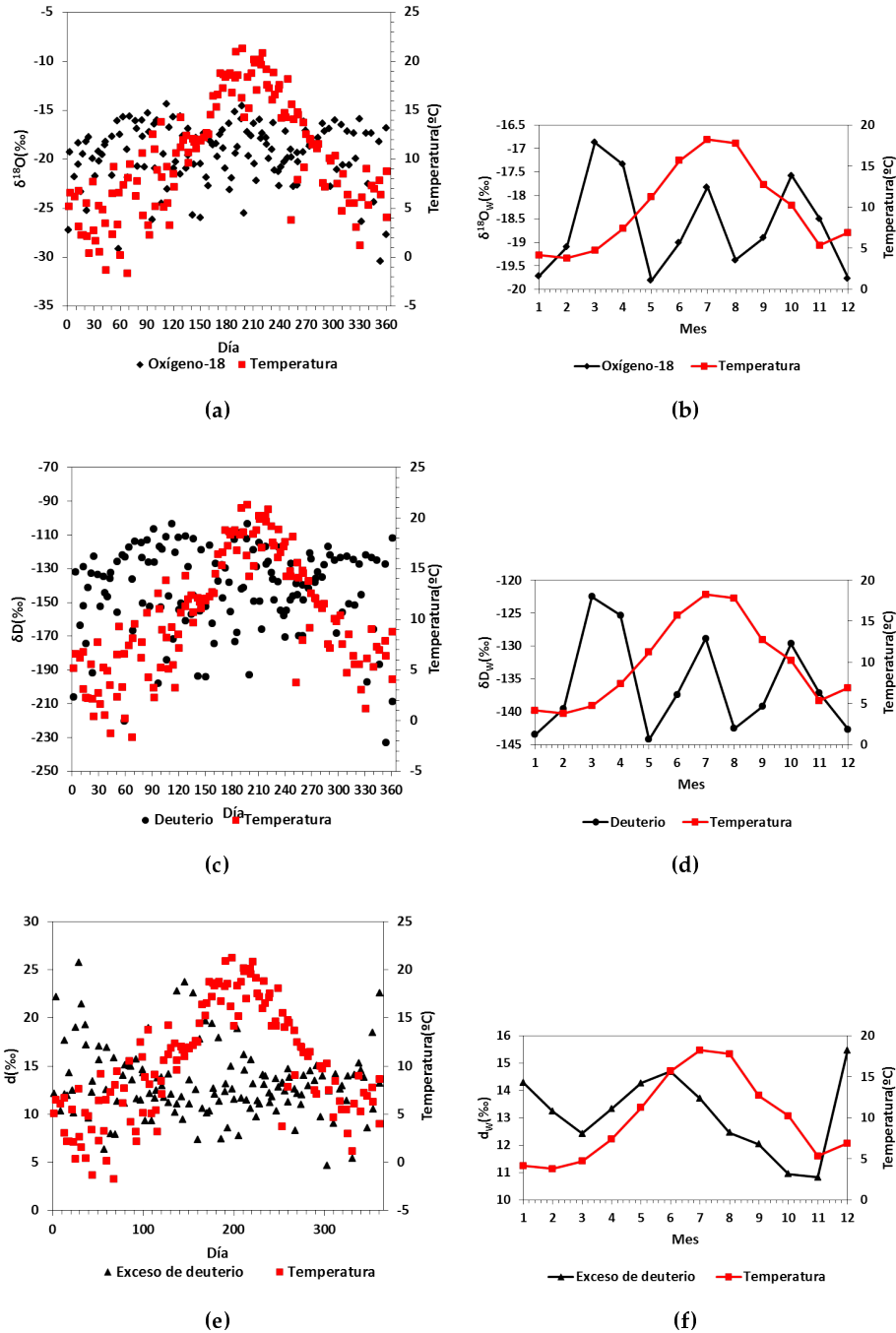
Teniendo en cuenta que precipitaciones poco importantes o inexistentes, tal como ocurre en los meses estivales en muchas regiones de clima mediterráneo como el de Canarias, contribuyen a un enriquecimiento de los valores isotópicos del vapor de agua atmosférico, los isótopos pesados tienen mayor facilidad pa-

ra pasar a la fase condensada, produciendo un empobrecimiento del vapor con respecto a la precipitación. Por tanto, la composición isotópica del vapor en estos climas debería estar caracterizada por valores altos en verano con respecto a los meses de mayor precipitación. Esta idea requiere que no existan variaciones estacionales en las fuentes de vapor de agua, lo cual en algunos casos no es del todo cierto. Por otro lado, un incremento de la temperatura en los meses estivales implica mayor mezcla vertical y aire más rico en isótopos pesados procedente de la capa límite planetaria. Se observa que las series de datos registradas en emplazamientos continentales tienen una marcada variación estacional en su composición isotópica con respecto a las zonas de costa, tanto en los datos de vapor de agua como en los de precipitación (Salamalikis *et al.* (2015)). La tendencia que sigue la composición isotópica es similar a la que describe la temperatura (Figura 3.52).

En la Figura 3.52 se observa que, efectivamente, los valores de primavera-verano están ligeramente enriquecidos con respecto a los de invierno, pero la amplitud de dicha variación es muy débil, tal como correspondería a una zona costera. Salamalikis *et al.* (2015) y Angert *et al.* (2008) analizando datos isotópicos de vapor de agua en emplazamientos costeros (Patras y Rehovot) encuentran variaciones estacionales muy similares a la nuestra. En la Figura 3.52 se observa claramente que la evolución temporal del oxígeno-18 y del deuterio es similar, como se espera al tener una pendiente en la LML muy próxima a 8. Por tanto, el fraccionamiento isotópico para ambos isótopos es igual.

Algunos procesos que pueden contribuir a hacer que las concentraciones isotópicas no estén tan enriquecidas en verano como sería de esperar, tienen que ver con las condiciones que afectan a la dinámica atmosférica en la zona. Por un lado, el reforzamiento que se produce en la subsidencia durante los meses de verano en Canarias, asociado a la rama descendente de la célula de circulación general de Hadley (Carrillo *et al.* (2015)), provoca que la inversión térmica y la estabilidad vertical se refuercen, impidiendo que los procesos de mezcla vertical lleven hasta Izaña aire inferior isotópicamente enriquecido. Y, por otro lado, que la subsidencia lleve aire superior cálido isotópicamente empobrecido. Estos dos

### 3.4. Estudio del vapor de agua en la estación de Izaña



**Figura 3.52.** Variación estacional de la composición isotópica y la temperatura: (a,b) oxígeno-18, (c,d) deuterio, (e,f) exceso de deuterio. En negro se representa la composición isotópica y en rojo la temperatura.

procesos pueden contribuir a la débil amplitud encontrada en el ciclo estacional.

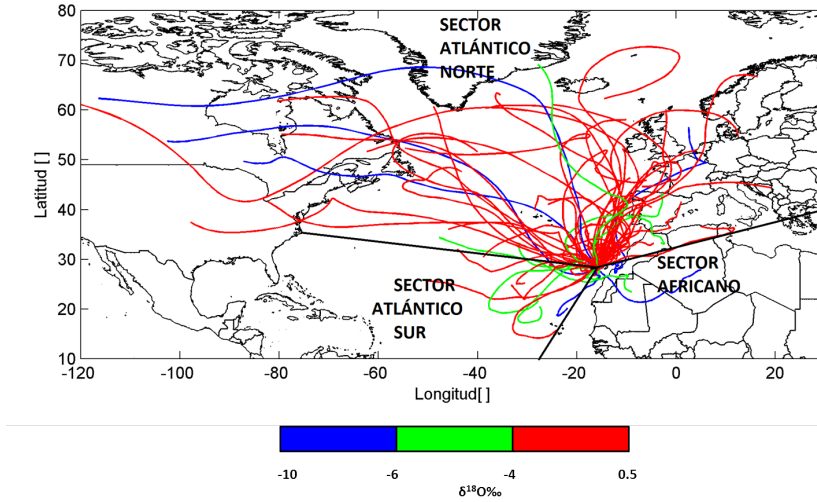
### 3.5. Retro-trayectorias

El estudio de eventos de precipitación discretos nos permite el uso de modelos de retro-trayectorias y mapas sinópticos diarios para investigar las fuentes y las historias de las masas de aire que generan la precipitación (Burnett *et al.* (2004); James *et al.* (2004); Lee *et al.* (2003); Rindsberger *et al.* (1990); Sodemann *et al.* (2008); Stohl y James (2004)). A escalas de tiempo pequeñas, de 1 a 10 días, el factor que controla la variación de la composición isotópica de la precipitación es el transporte a gran escala de la masa húmeda (Gourcy y Gourcy (2005)). Para determinar cuál es el origen de las masas de aire que llegan en una determinada fecha a cada estación, calculamos las retro-trayectorias isentrópicas que proporciona HYSPLIT, utilizando el procedimiento explicado en el Capítulo 2. Los niveles de llegada se fijan dependiendo de la estación que se esté analizando (se han utilizado los 500m para El Rayo, 1000m para Taborno y 2500m en el caso de Izaña). Para todas las estaciones calculamos las retro-trayectorias sólo para aquellos días en los que se identifica la existencia de una nube, siguiendo el método empleado en la Sección 3.1.2, por lo que el número de datos es menor al de muestras recogidas.

#### 3.5.1. Estación de El Rayo

En función de los valores de oxígeno-18 obtenidos en la estación de El Rayo, hemos clasificado las retro-trayectorias en tres tipos. En el tipo 1, color rojo, se representan las retro-trayectorias asociadas a eventos con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  comprendidos entre 0‰ y -4‰. En el tipo 2, en verde, se presentan las retro-trayectorias asociadas a valores de oxígeno-18 entre -4‰ y -6‰. Por último, en azul, las retro-trayectorias de tipo 3 que están asociadas a valores entre -8‰ y -10‰. Por tanto, las retro-trayectorias en color rojo presentan los eventos con valores de oxígeno-18 más enriquecidos, mientras que las de color azul se asocian

a eventos más empobrecidos. Se analizan 60 retro-trayectorias en total (Figura 3.53).

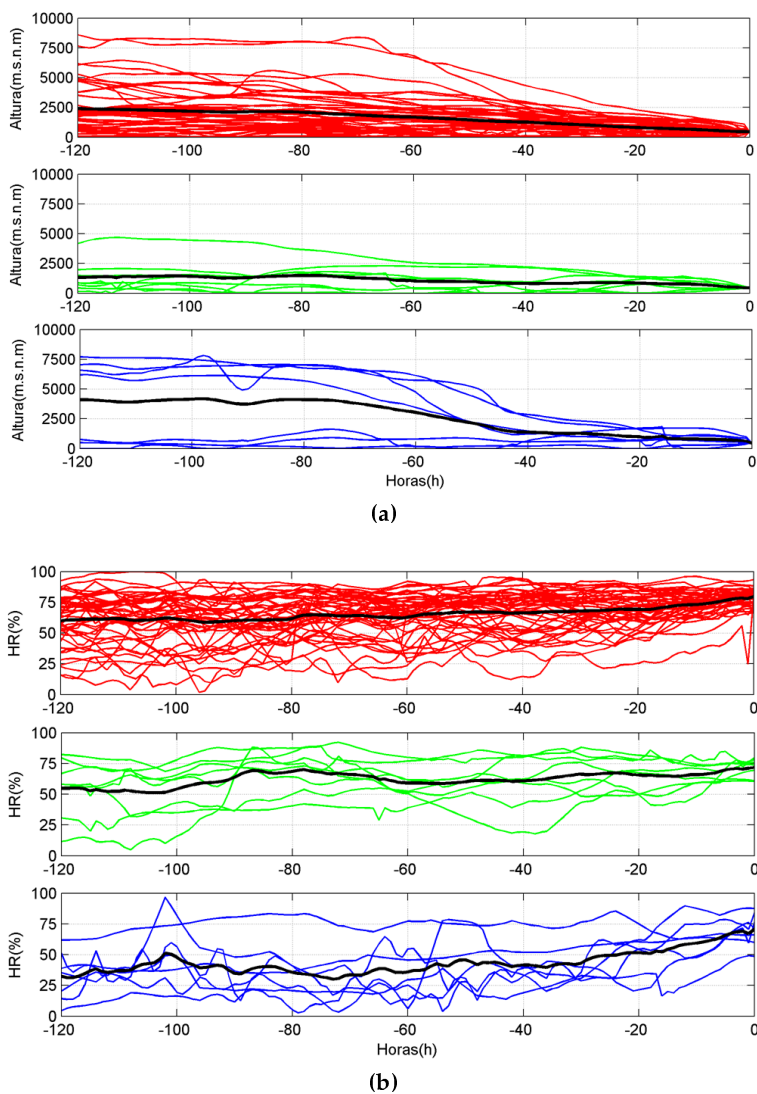


**Figura 3.53.** Retro-trayectorias estación de El Rayo en función del valor de  $\delta^{18}\text{O}$ .

Recordemos que son varios los factores que determinan la composición isotópica de la precipitación. Rozanski *et al.* (1982) observa lo importante que es el valor medio de la precipitación de la historia de la masa de aire en el valor de la composición isotópica de la precipitación. También es importante el aporte de humedad que va teniendo en su recorrido, así como la altura que da origen a la masa de aire que produce la precipitación. Un parámetro importante que da información de la relación de la cantidad de agua de una masa respecto a la cantidad total del aire, viene dado por la razón de mezcla. Utilizando los parámetros meteorológicos (temperatura ambiente, humedad relativa y presión) de la salida de datos del HYSPLIT calculamos la razón de mezcla horaria de cada retro-trayectoria usando las ecuaciones de Magnus o Tetens ((1.4)), para obtener la tensión de vapor de saturación ( $e_s$ ).

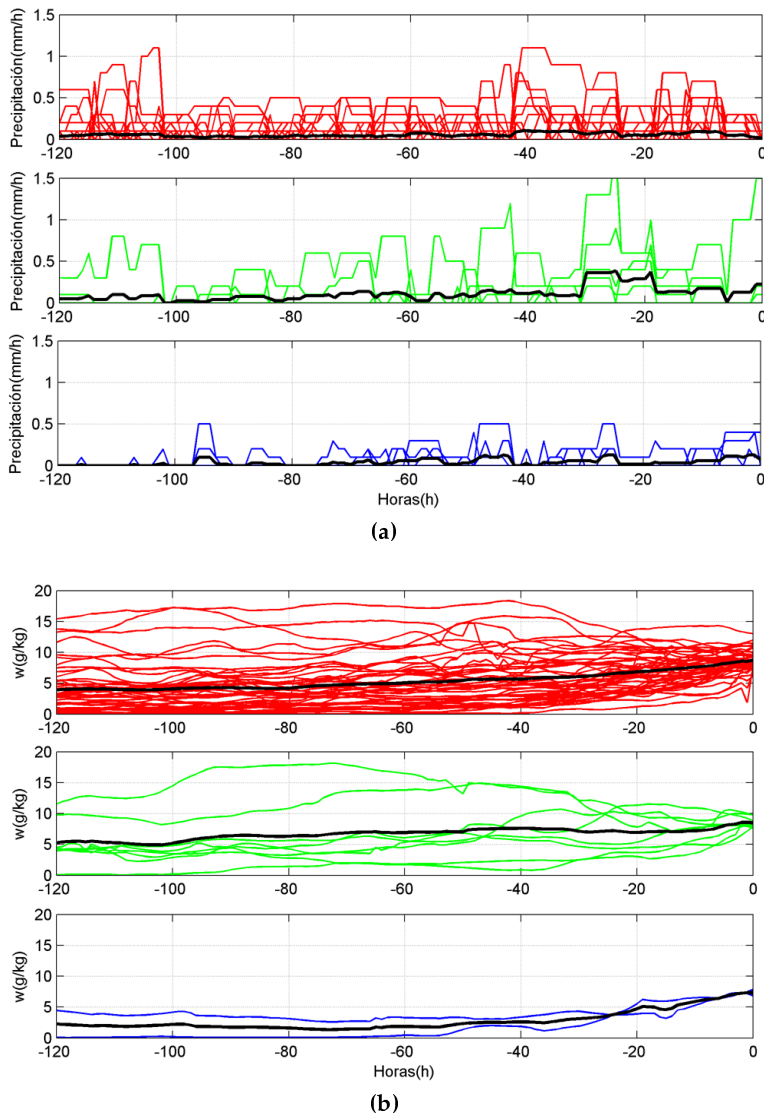
La Figuras 3.54 y 3.55 presentan los valores de la altura, la precipitación, la humedad relativa y la razón de mezcla durante el recorrido de las masas de aire.

Los valores medios para los distintos tipos de trayectoria se muestran en Tabla 3.53.



**Figura 3.54.** Evolución temporal de las trayectorias tipo 1, 2 y 3 en función de: (a) la altura, (b) la humedad relativa. Las líneas sólidas negras representan los valores medios de cada variable a lo largo del recorrido.





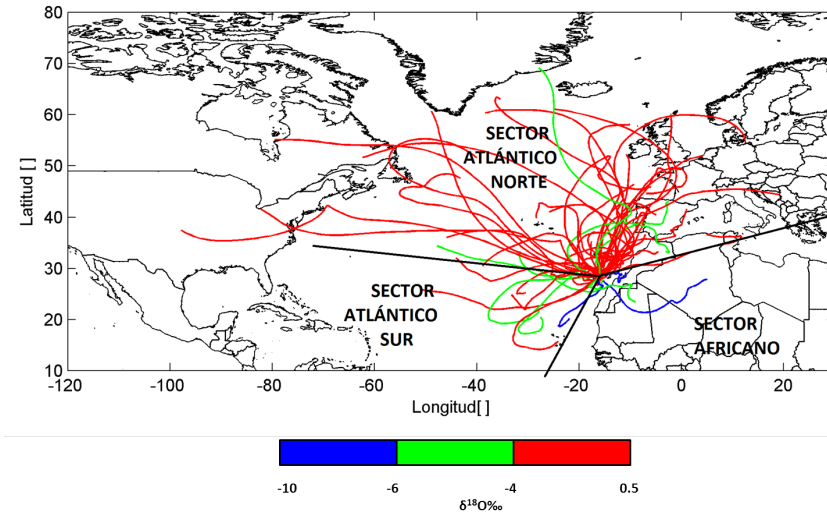
**Figura 3.55.** Evolución temporal de las trayectorias tipo 1, 2 y 3 en función de: (a) la precipitación y (b) la razón de mezcla. Las líneas sólidas negras representan los valores medios de cada variable a lo largo del recorrido.

**Tabla 3.53.** Valores medios de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para cada tipo de trayectoria.

	N	Altura(m.s.n.m)	HR(%)	Precipitación(mm/h)	w(g/kg)
Tipo 1	45	1584.4	65.64	0.06	5.41
Tipo 2	8	1103.1	62.43	0.11	6.72
Tipo 3	7	2653.5	43.52	0.04	2.83

Se observa que la mayor parte de las trayectorias que nos llegan son del tipo 1 con N=45. Esta categoría corresponde a valores de oxígeno-18 entre 0‰ y -4‰. Este rango de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  coincide con los valores típicos de regiones cercanas al océano (Darling *et al.* (2006)), lo que confirma que la composición isotópica que tenemos en El Rayo está gobernada, preferentemente, por precipitaciones procedentes del sector Atlántico norte. Analizando los valores medios de la Tabla 3.53, la evolución temporal de estas variables (Figuras 3.54 y 3.55) y las retro-trayectorias (Figura 3.53) observamos que los valores más empobrecidos (trayectorias tipo 3) llevan asociados valores medios de humedad relativa más bajos que los otros dos tipos de trayectorias, y valores de razón de mezcla también más pequeños (masas de aire más secas). Como se ha mencionado, la composición isotópica depende de muchos factores, uno de ellos puede ser la altura. Si nos fijamos en la Figura 3.54 (a) se observa que los tres tipos de trayectorias tienen, en su mayoría, orígenes (a 120h) con una altura inferior a 5000m.s.n.m. Por tanto, calculamos de nuevo las retro-trayectorias eliminando aquellas con un comienzo de recorrido por encima de 5000m.s.n.m (Figura 3.56).

Haciendo este filtrado por altura, se observa mejor que cada tipo de trayectoria puede asociarse a un sector distinto (Figura 3.56). Un sector Atlántico norte relacionado con valores de oxígeno-18 menos empobrecidos (entre 0‰ y -4‰) y que representan la primera condensación del vapor de agua generado sobre el Atlántico. Un sector Atlántico sur con composición isotópica intermedia (-4‰ a -6‰), que se asocia a cantidades de precipitación elevadas. Y por último, un sector africano donde se obtienen valores muy empobrecidos (-6‰ a -10‰), asociados a masas de aire más seca y temperaturas más altas.



**Figura 3.56.** Retro-trayectorias estación de El Rayo con origen a 120h menor a 5000m.s.n.m.

Estudiamos de nuevo la evolución temporal de la altura, la precipitación, la HR y la razón de mezcla, siguiendo el mismo procedimiento anterior. Se calculan los valores medios para cada variable que se presentan en la Tabla 3.54.

**Tabla 3.54.** Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es menor a 5000m.s.n.m.

	N	Altura (m.s.n.m)	HR (%)	Precipitación(mm/h)	w(g/kg)
Tipo 1	40	1271.2	68.11	0.05	5.87
Tipo 2	8	1103.1	62.43	0.11	6.72
Tipo 3	3	519.8	50.08	0	8.72

Además de los valores medios de las variables meteorológicas que obtenemos a partir de la salida de las retro-trayectorias, calculamos los valores medios de la precipitación e intensidad de precipitación recogida en la estación de muestreo asociado a cada tipo de trayectoria (Tabla 3.55). Hacemos este cálculo pues como se ha ido viendo, la cantidad de precipitación recogida influye en el valor de oxígeno-18. De la Tabla 3.54 y 3.55 podemos sacar las siguientes conclusiones:

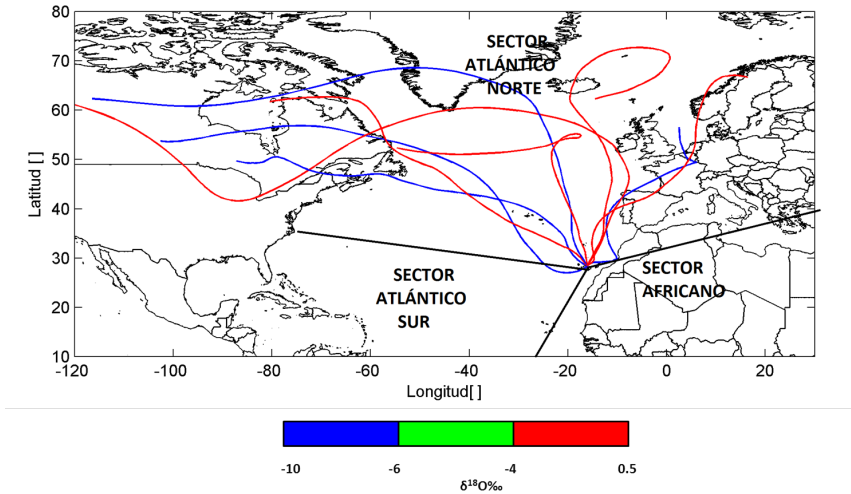
**Tabla 3.55.** Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria.

	<b>N</b>	<b>Precipitación(mm)</b>	<b>IPM(mm/días)</b>
Tipo 1	40	17.42	6.05
Tipo 2	8	48.10	12.87
Tipo 3	3	38.03	33.93

- Las trayectorias tipo 1, las más enriquecidas en isótopos pesados, se asocian a precipitaciones con origen en el Atlántico norte. Tanto la precipitación como la intensidad de precipitación media para estas trayectorias son bajas, demostrándose que a precipitaciones bajas los valores de oxígeno-18 aumentan.
- Las trayectorias tipo 2 proceden en su mayoría del sector Atlántico sur. Estas trayectorias poseen valores intermedios entre las tipo 1 y 3, y se asocian a precipitaciones más copiosas que las precipitaciones registradas en el tipo 1. Este resultado concuerda con estudios realizados en Portugal y en zonas occidentales de España donde se obtiene que precipitaciones intensas se asocian con masas de aire húmedas formadas sobre el océano Atlántico tropical (Araguás-Araguás y Diaz-Teijeiro (2005)).
- Las trayectorias tipo 3 con los valores de oxígeno-18 más empobrecidos, proceden del sector africano. Estas composiciones isotópicas se asocian a eventos producidos durante o posteriormente a una invasión de aire Sahariano (masas de aire muy secas). También obtenemos valores de la composición muy empobrecidos, igual que ocurría en el tipo 2, con intensidades de precipitación superiores a la media de la estación. Como hemos visto, composiciones isotópicas asociadas a precipitaciones abundantes están más empobrecidas respecto a lluvias con menores intensidades (Dansgaard (1964); Darling *et al.* (2006)).

Por último, nos queda explicar el origen de las trayectorias con origen a 120h

superiores a 5000m.s.n.m (Figura 3.57 y Tabla 3.56). Sólo tenemos trayectorias tipo 1 y 3, procediendo ambas del sector Atlántico norte.



**Figura 3.57.** Retro-trayectorias estación de El Rayo con origen a 120h mayor a 5000m.s.n.m.

**Tabla 3.56.** Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es mayor a 5000m.s.n.m.

	N	Altura(m.s.n.m)	HR(%)	Precipitación(mm/h)	w(g/kg)
Tipo 1	5	4089.9	45.85	0.09	1.75
Tipo 3	4	4253.8	38.61	0.06	1.38

Como puede verse en la Tabla 3.56 (valores medios de los parámetros), en los dos tipos de trayectorias la diferencia de sus valores medios es pequeña y, además, ambas masas de aire son secas. Teniendo en cuenta que sólo se promedian los valores de las trayectorias cuya fuente de vapor se encuentra por encima de los 5000m, el resultado es el esperado. Como se explica en el Capítulo 1, la distribución de vapor de agua en la atmósfera disminuye con la altura. Con estos valores medios y masas de aire empobrecidas se puede explicar la existencia de las trayectorias tipo 3, pero no las más enriquecidas en isótopos pesados (tipo 1).

Sin embargo, al analizar los valores medios de la precipitación e intensidad de precipitación asociadas a cada tipo de trayectoria (Tabla 3.57), obtenemos que la cantidad de precipitación recogida para estas trayectorias tipo 1 es mucho menor que la recogida para las tipo 3. Debido a que la composición isotópica de lluvias copiosas está más empobrecida en isótopos pesados, se explica que aun procediendo ambos tipos de trayectorias de alturas elevadas y de masas de aire secas, las precipitaciones que producen son distintas y, por tanto, también lo son sus valores de oxígeno-18.

**Tabla 3.57.** Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es mayor a 5000m.s.n.m.

	N	Precipitación(mm)	IPM(mm/días)
Tipo 1	5	25.04	10.25
Tipo 3	4	50.8	18.59

### 3.5.2. Estación de Taborno

Se analiza el origen de las masas de aire que producen precipitación en la estación de Taborno. Se analizan seis retro-trayectorias (Figura 3.58). Debido a los pocos eventos recogidos y las pocas retro-trayectorias analizadas, este apartado se presenta como una exposición de los resultados obtenidos pero no es posible sacar conclusiones determinantes.

Para la estación de Taborno, sólo contamos con dos de los tres tipos de trayectorias encontradas en El Rayo, atendiendo al método seguido. Como se obtuvo en la estación de El Rayo, la mayor parte de las masas de aire que producen precipitación tienen su origen en el Atlántico norte. En la Figuras 3.59 y 3.60 se muestra la evolución de la altura, la humedad relativa, la precipitación y razón de mezcla de las trayectorias durante las 120h analizadas. Los valores medios para cada variable y tipo de trayectoria se muestran en la Tabla 3.58. Todas las trayectorias analizadas tienen su origen a 120h menores a 5000m.s.n.m.

Como en la estación de El Rayo, las retro-trayectorias con origen en el sector

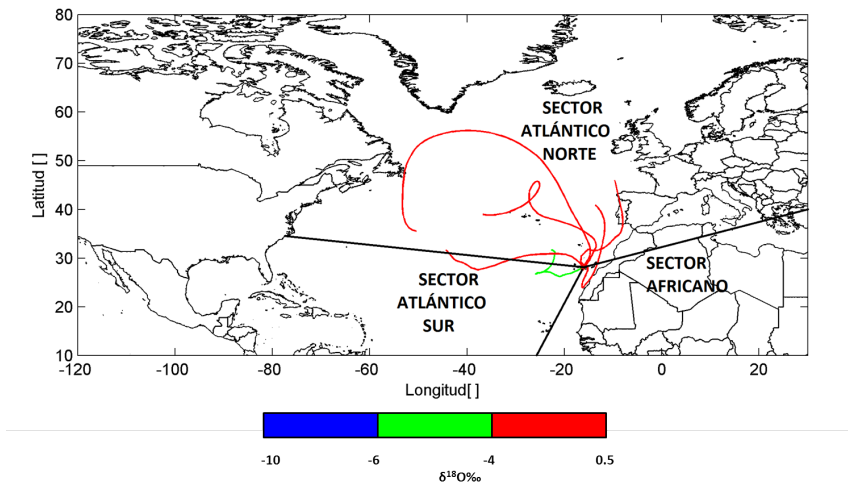
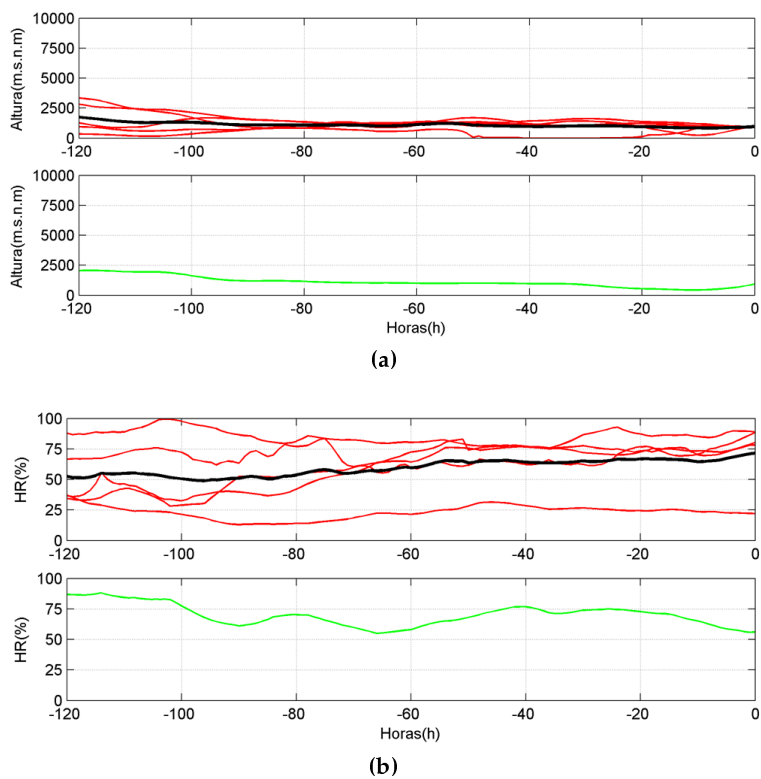


Figura 3.58. Retro-trayectorias estación de Taborno en función del valor de  $\delta^{18}\text{O}$ .

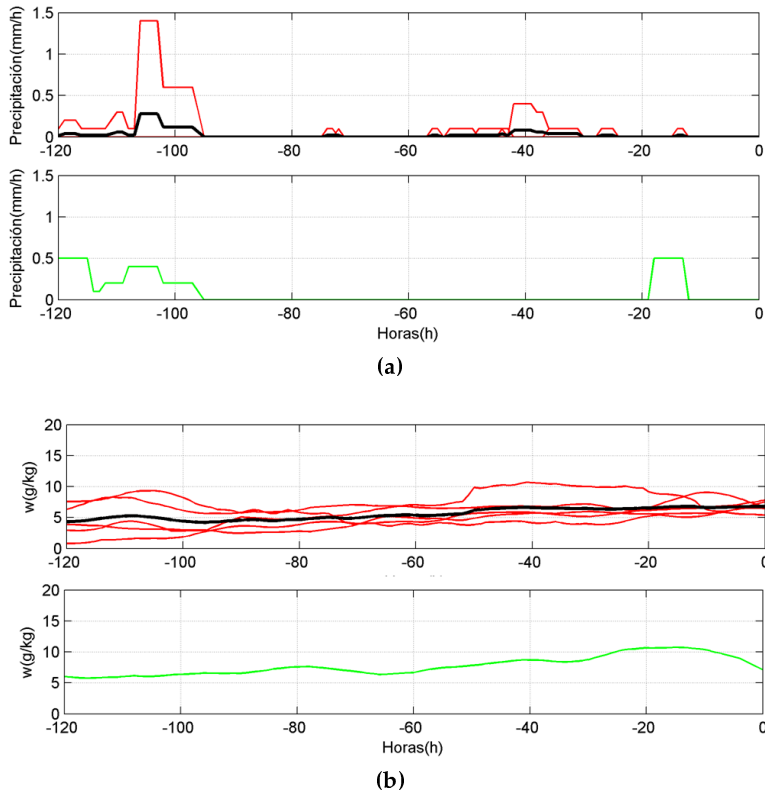
Tabla 3.58. Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria.

	N	Altura (msnm)	HR(%)	Precipitación (mm/h)	w(g/kg)
Tipo 1	5	1117.7	59.70	0.03	5.62
Tipo 2	1	1122.9	70.09	0.09	7.80



**Figura 3.59.** Evolución temporal de las trayectorias tipo 1 y 2 en función de: (a) la altura y (b) la humedad relativa. Las líneas sólidas negras representan los valores medios de cada variable a lo largo del recorrido.





**Figura 3.60.** Evolución temporal de las trayectorias tipo 1 y 2 en función de: (a) la precipitación y (b) la razón de mezcla. Las líneas sólidas negras representan los valores medios de cada variable a lo largo del recorrido.

Atlántico sur se asocian a eventos con cantidades de precipitación recogidas mayores y, por tanto, con valores de la composición isotópica más empobrecidas (Tabla 3.59).

**Tabla 3.59.** Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria.

	N	Precipitación(mm)	IPM(mm/días)
Tipo 1	5	83.04	3.68
Tipo 2	1	92	13.14

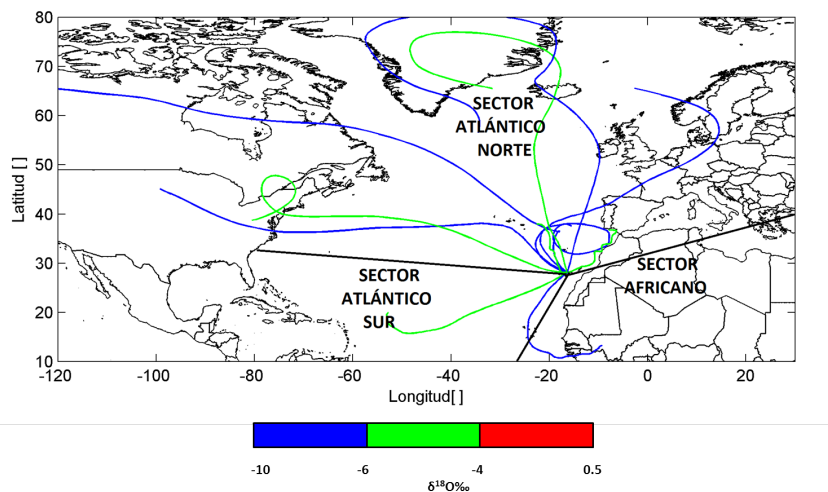
Una de las retro-trayectorias tipo 1, aunque tiene su origen en el sector Atlántico norte en su recorrido hasta llegar a Tenerife, se introduce en el sector africano, por lo que se podría pensar que su composición isotópica fuera de tipo 3. Analizando detalladamente este evento, se observa que en el recorrido de la masa de aire hasta llegar a Tenerife, no se produce precipitación, por tanto, no ha habido pérdida de isótopos pesados. La masa de aire mantiene la composición isotópica de la fuente de origen.

### 3.5.3. Estación de Izaña

#### Precipitación

En la estación de Izaña se analizan once retro-trayectorias, según el método utilizado. Los valores del oxígeno-18, como se ha visto, se empobrecen con la altura (Aouad-Rizk *et al.* (2005)). En esta estación se tienen sólo valores entre  $-4\text{‰}$  y  $-10\text{‰}$  para muestras de precipitación, por tanto, sólo trayectorias tipo 2 y 3. En Figura 3.61 se muestran todas las trayectorias analizadas de las muestras de precipitación de Izaña.

En la Tabla 3.60 y en la Figuras 3.63 (a) se observa que ha existido mucha precipitación durante el recorrido de las trayectorias tipo 3, siendo éstas un orden de magnitud superior a las de tipo 2. A medida que se producen precipitaciones, el vapor de agua remanente de la masa de aire va quedando empobrecido en isótopos pesados (Dansgaard (1964); Diaz-Teijeiro *et al.* (2009)).



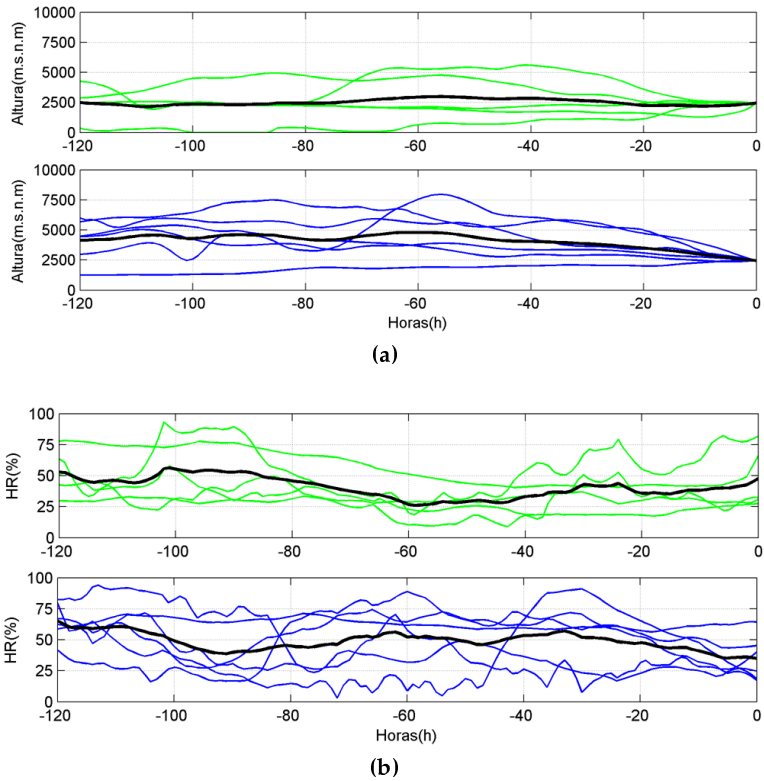
**Figura 3.61.** Retro-trayectorias, de las muestras de precipitación, de la estación de Izaña en función del valor de  $\delta^{18}\text{O}$ .

**Tabla 3.60.** Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria.

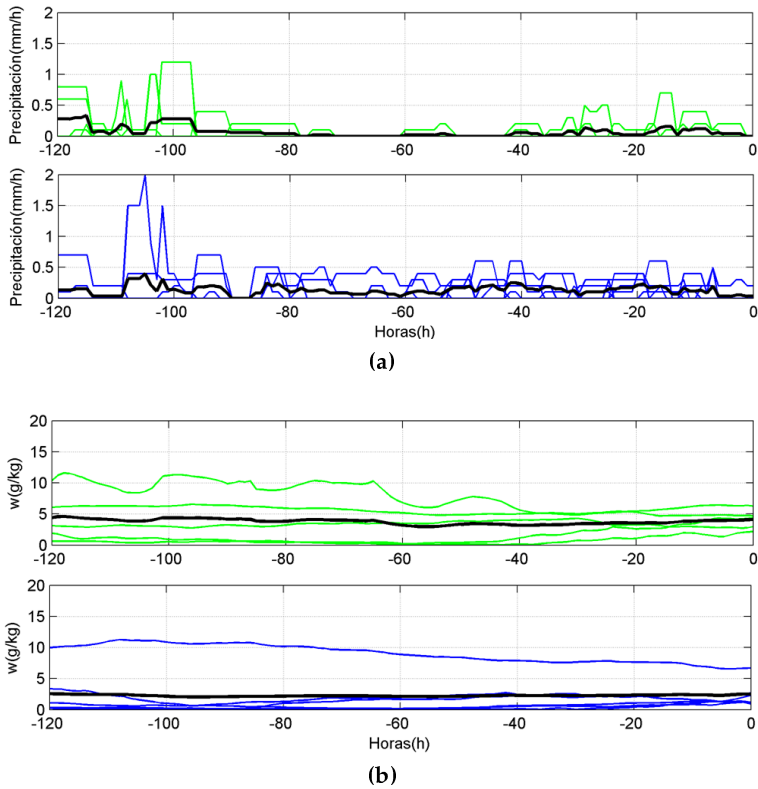
	N	Altura (msnm)	HR (%)	Precipitación (mm/h)	w(g/kg)
Tipo 2	5	2527.6	40.89	0.07	3.81
Tipo 3	6	4100.2	49.04	0.13	2.29

**Tabla 3.61.** Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria.

	N	Precipitación(mm)	IPM(mm/días)
Tipo 2	5	27.16	6.00
Tipo 3	6	61.7	7.24

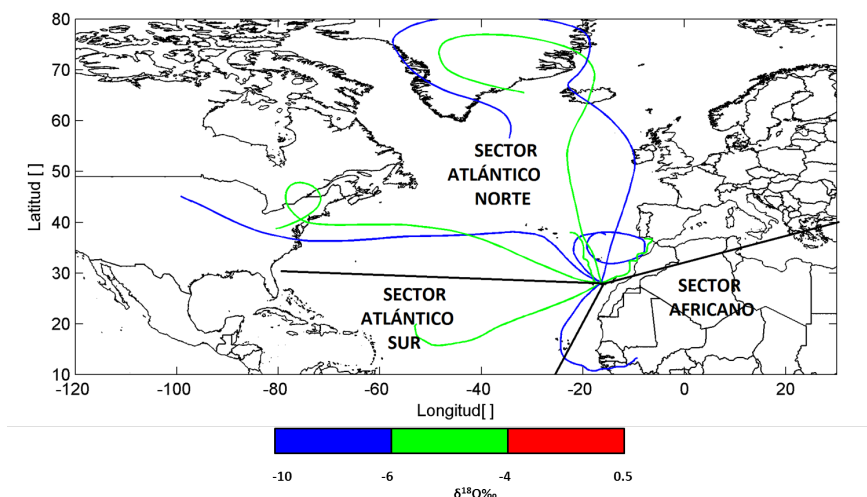


**Figura 3.62.** Evolución temporal de las trayectorias tipo 2 y 3 en función de: (a) la altura y (b) la humedad relativa. Las líneas sólidas negras representan los valores medios de cada variable a lo largo del recorrido.



**Figura 3.63.** Evolución temporal de las trayectorias tipo 2 y 3 en función de: (a) la precipitación y (b) la razón de mezcla. Las líneas sólidas negras representan los valores medios de cada variable a lo largo del recorrido.

Igual que en el Rayo, estudiamos las trayectorias separándolas por la altura que tienen a 120h (origen). Analizamos, ahora, el caso de las retro-trayectorias con altura en la fuente de vapor de agua menor a 5000m.s.n.m (Figura 3.64).



**Figura 3.64.** Retro-trayectorias para la estación de Izaña con orígenes a 120h menores a 5000m.s.n.m.

Al contrario que ocurría en El Rayo, no parece evidente la separación de las retro-trayectorias por sectores. Se debe tener en cuenta que se cuentan con pocos eventos para analizar y, posiblemente, la división que se ha hecho no sea la más adecuada para esta estación, por tanto, es necesario comprobar estos resultados cuando se dispongan de más muestras de precipitación. De la Figura 3.64 y de las Tablas 3.62 y 3.63 se puede deducir que, en la estación de Izaña, es más determinante la cantidad de precipitación que se recoge, además de la precipitación producida durante el recorrido de la masa de aire, para obtener un valor de la razón isotópica u otro. Por tanto, aun teniendo en algunas trayectorias orígenes muy cercanos, influye más la precipitación registrada que la fuente.

Por último, analizamos las retro-trayectorias con origen mayor a 5000m.s.n.m (Figura 3.65). Las trayectorias con altura superior a 5000m.s.n.m se caracterizan,

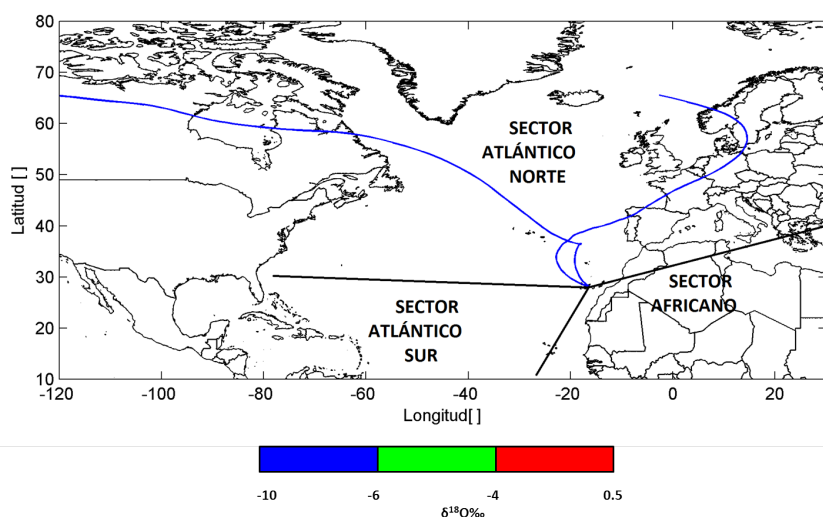
**Tabla 3.62.** Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es menor a 5000m.s.n.m.

	N	Altura(m.s.n.m)	HR(%)	Precipitación(mm/h)	w(g/kg)
Tipo 2	5	2527.6	40.89	0.07	3.81
Tipo 3	4	3484.5	54.55	0.15	3.22

**Tabla 3.63.** Valores medios de precipitación e intensidad de precipitación de cada tipo de trayectoria.

	N	Precipitación(mm)	IPM(mm/días)
Tipo 2	5	27.16	6.00
Tipo 3	4	62.70	6.2

como se muestra en la Tabla 3.64, por masas de aire muy secas ( $w=0.44$  g/kg) y escasas precipitaciones durante su recorrido. Sin embargo, a pesar de ser masas de aire secas, la cantidad de precipitación media asociada a estas dos trayectorias es de 59.7mm y una IPM de 9.3mm/día.



**Figura 3.65.** Retro-trayectorias para la estación de Izaña con orígenes a 120h mayores a 5000m.s.n.m.

**Tabla 3.64.** Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria cuya altura a 120h es mayor a 5000m.s.n.m.

	N	Altura (m.s.n.m)	HR(%)	Precipitación(mm/h)	w(g/kg)
Tipo 3	2	5331.5	38.04	0.08	0.44

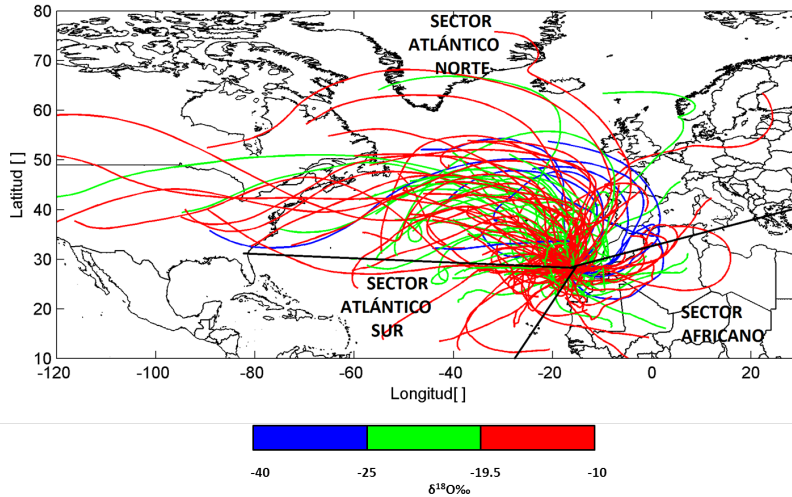
## Vapor

Igual que en los casos de precipitación, se estudian las retro-trayectorias asociadas a las muestras de vapor. Como se ha mencionado, las muestras de vapor tienen una periodicidad semanal, por tanto, la composición isotópica de cada muestra se debe a las distintas masas de aire que llegan durante los días en los que se recoge la muestra. Como en los casos de precipitación, calculamos las retro-trayectorias de 120h, y se escoge como día de inicio el día en el que se recoge la muestra. De esta forma, tenemos la historia de la masa de aire que llega el último día y también los días anteriores. Un estudio más detallado implicaría el cálculo de una trayectoria promedio, que será uno de los trabajos futuros cuando se cuente con más muestras. Debido a que la composición isotópica del vapor está más empobrecida que la de la precipitación, la escala de colores utilizada es la misma que en los casos de lluvia pero sus valores difieren. En la Figura 3.66 se muestran las 136 retro-trayectorias analizadas. Igual que en los casos de precipitación distinguimos tres tipos de trayectorias, tipo 1 con valor de  $\delta^{18}\text{O}$  entre -10‰ y -19.5‰, tipo 2 entre -19.5‰ y -25‰, y tipo 3 entre -25‰ y -40‰.

No parece que haya una diferenciación respecto a la procedencia para la precipitación, por lo que las diferencias debemos buscarlas en los distintos procesos que han tenido lugar durante el recorrido de la masa de aire. En la Figuras 3.67 y 3.68 se muestran la evolución temporal de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para cada retro-trayectoria. Los valores medios de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla de cada tipo de trayectoria se presentan en la Tabla 3.65.

De la Tabla 3.65 y Figuras 3.67 y 3.68, podemos concluir que las trayectorias

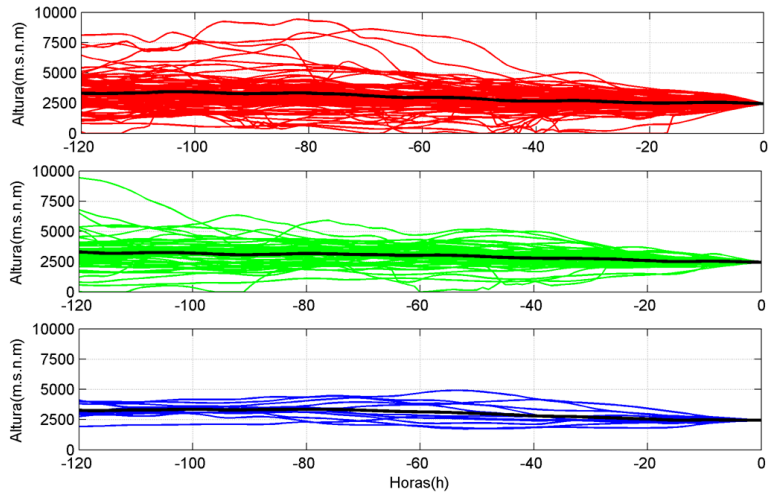




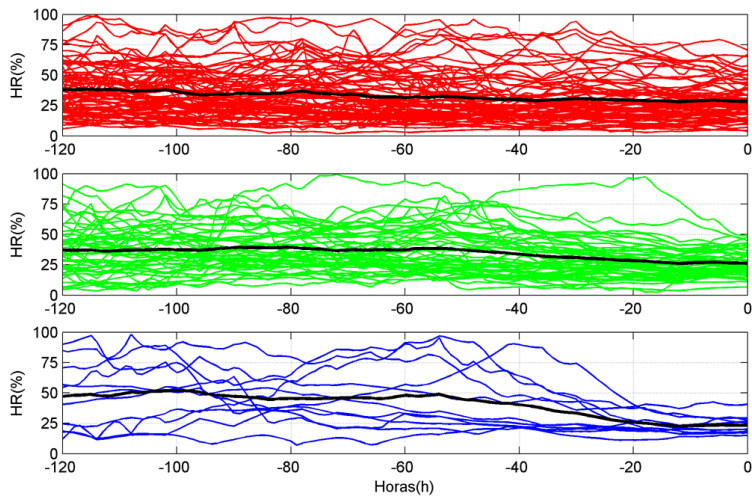
**Figura 3.66.** Retro-trayectorias de las muestras de vapor de Izaña. En rojo las retro-trayectorias tipo1; en verde las trayectorias tipo 2 y por último azul, las asociadas al tipo 3.

**Tabla 3.65.** Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla para cada tipo de trayectoria.

	N	Altura(m.s.n.m)	HR(%)	Precipitación(mm/h)	w(g/kg)
Tipo 1	75	2981.4	32.85	0.02	2.82
Tipo 2	50	2956.4	34.72	0.02	2.75
Tipo 3	11	3021.2	40.84	0.04	2.30

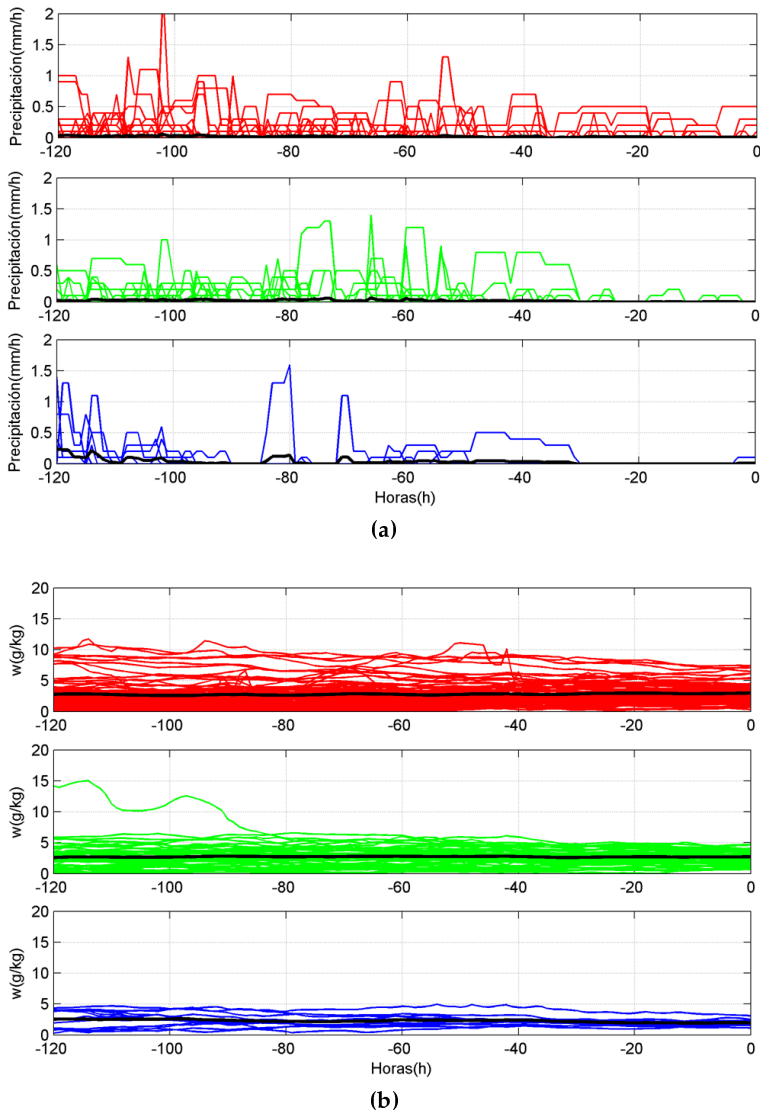


(a)



(b)

**Figura 3.67.** Evolución temporal de las trayectorias de vapor: (a) la altura y (b) la humedad relativa. Las líneas sólidas negras representan los valores medios de cada variable a lo largo del recorrido.



**Figura 3.68.** Evolución temporal de las trayectorias de vapor: (a) la precipitación y (b) razón de mezcla. Las líneas sólidas negras representan los valores medios de cada variable a lo largo del recorrido.

tipo1, que representan los valores de composición isotópica más enriquecida del periodo de estudio, se asocian a trayectorias con escasa precipitación durante su recorrido. Como consecuencia de esta ausencia de precipitación, no ha habido pérdida de isótopos pesados, la razón de mezcla es mayor que para los otros tipos de trayectorias y la humedad relativa media de estas trayectorias es más baja. Sin embargo, la humedad relativa media obtenida a partir de los valores de humedad registrados en Izaña, para este tipo 1 de trayectorias, tiene un valor de 40.5%. Por otro lado, las trayectorias tipo 2 representan, al igual que en el caso de la precipitación, un estadio intermedio entre las tipo 1 y 3. Los valores de oxígeno-18 de estas trayectorias son más bajos que los de tipo 1, aunque los valores durante el recorrido de la masa de aire no difieren mucho de estas trayectorias. Cuando se calcula el valor medio de la humedad relativa a partir de los datos de Izaña, éste es menor al que se obtiene para el tipo 1, 34.2%. Las trayectorias tipo 3 corresponden a los valores de oxígeno-18 más empobrecidos. Como se observa, la precipitación durante el recorrido es mayor que en las tipo 1 y 2. La pérdida de isótopos pesados durante las precipitaciones hace que el vapor de agua quede empobrecido. Mientras que durante su recorrido la masa de aire tiene una humedad relativa mayor a las de tipo 1 y 2, este valor difiere del registrado en Izaña donde obtenemos un valor bajo: 26.64%. Como ocurría en los casos de precipitación, donde encontrábamos que la cantidad de precipitación que se registra es el factor que más influye en el valor final de la composición isotópica, en las muestras de vapor observamos que los valores de humedad relativa que hay en Izaña son determinantes en los cambios de relación de los isótopos. El-Asrag (2005) señala, para casos de precipitación, que no sólo las características de la masa de aire que permite la formación de la nube afecta al proceso de fraccionamiento sino que también las características de la masa de aire por debajo de la nube juegan un papel importante en el cambio de la relación de los isótopos, sobre todo en zonas semi-áridas y latitudes medias. Esta conclusión, puede extrapolarse cuando se estudia el vapor, pues una masa de aire, cuando llega a una zona determinada, puede mezclarse con otras masas de aire, modificando la composición isotópica.

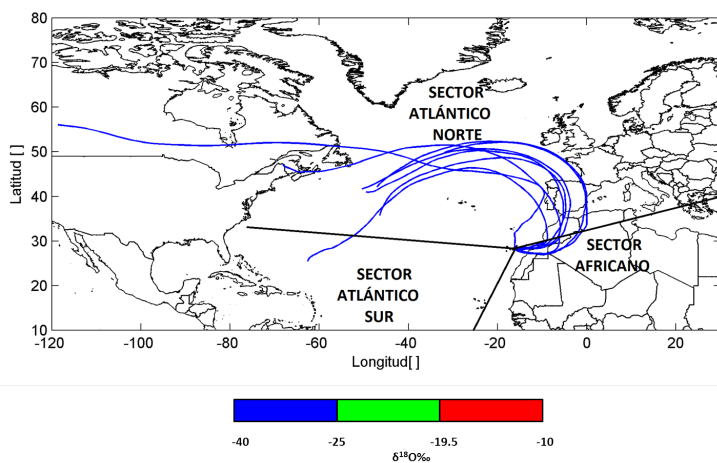
Con el objeto de analizar situaciones extremas, estudiamos las retro-trayectorias del máximo y mínimo valor de oxígeno-18. El valor más enriquecido (-14.43‰) corresponde a la muestra recogida del 23/04/2013 al 30/04/2013, mientras que el más empobrecido (-30.50‰) se recoge del 20/12/2011 al 27/12/2011. Calculamos, para cada caso, las retro-trayectorias para cada día, así como la evolución temporal de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla (Figuras 3.69 y 3.70).

Se observa, como obtuvimos para el caso de la precipitación, que los valores mínimos proceden del sector africano, asociados a masas de aire más secas al final de su recorrido. Por otro lado, las trayectorias asociadas a los valores máximos tienen distintos orígenes y recorridos distintos. Los valores medios de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para ambos casos se muestran en Tabla 3.66.

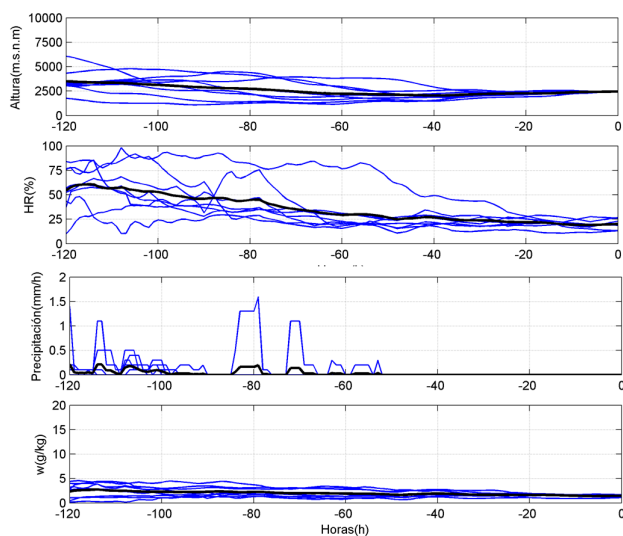
**Tabla 3.66.** Valores medios de la altura, la humedad relativa, precipitación y razón de mezcla del máximo y el mínimo valor de oxígeno-18.

	N	Altura(m.s.n.m)	HR(%)	Precipitación(mm/h)	w(g/kg)
Mínimo	8	2808.1	41.15	0.06	2.22
Máximo	8	2225.6	32.09	0.02	3.47

Las retro-trayectorias correspondientes al mínimo se asocian con alturas más altas, así como mayor precipitación durante su recorrido. También se tiene un valor de razón de mezcla menor, por lo que la masa de aire que llega tiene menos cantidad de vapor de agua que en el valor máximo. Aunque los valores de humedad relativa muestran valores mayores para las retro-trayectorias con valor mínimo de oxígeno-18, la humedad relativa media de Izaña durante este periodo fue de 23.9%, mientras que en el máximo se tiene 47.7%. Al analizar por separado el valor mínimo y máximo de las muestras de vapor, obtenemos la misma conclusión que al analizar todas las retro-trayectorias. No sólo influye en el valor de la composición isotópica los distintos procesos que tienen lugar durante el recorrido de las masas de aire, sino también las condiciones que se

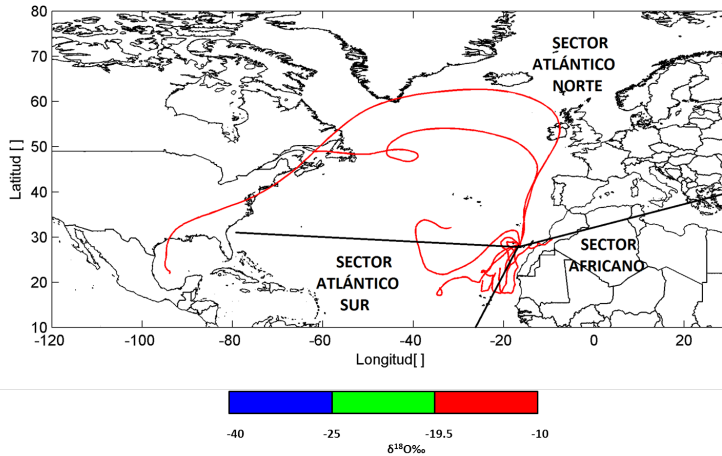


(a)

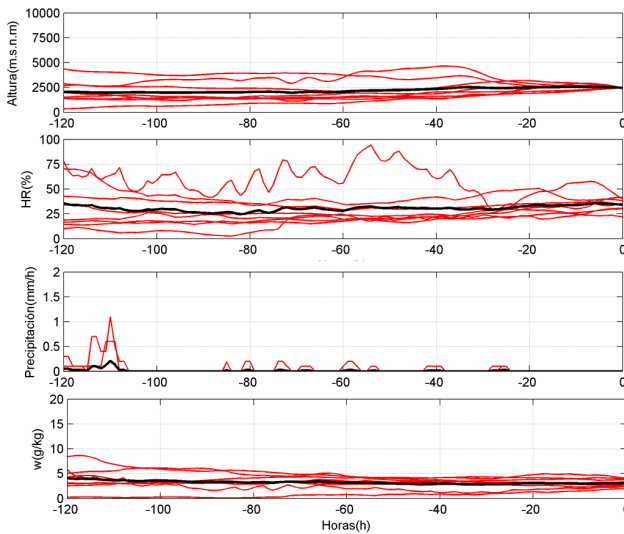


(b)

**Figura 3.69.** Retro-trayectorias (a) y evolución temporal (b) de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para el valor mínimo de las muestras de vapor analizadas.



(a)



(b)

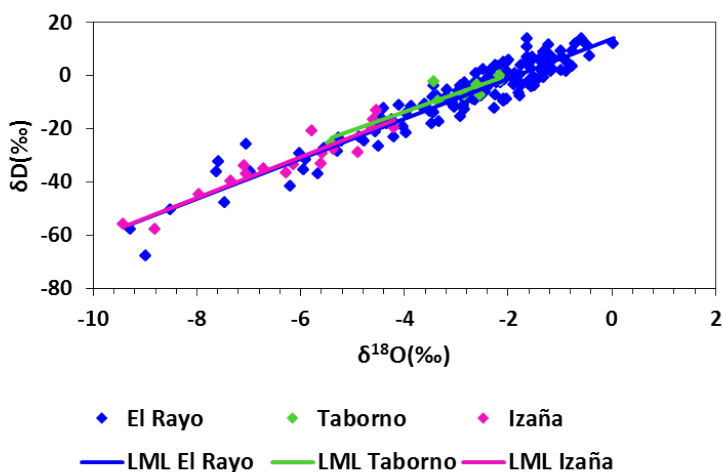
**Figura 3.70.** Retro-trayectorias (a) y evolución temporal (b) de la altura, la humedad relativa, la precipitación y la razón de mezcla para el valor máximo de las muestras de vapor analizadas.

tienen en el lugar donde se recogen las muestras.

Estas primeras conclusiones serán ampliadas en estudios futuros.

### 3.6. Gradiente altitudinal

Como ya se ha comentado en el análisis de los datos isotópicos, a medida que aumenta la altitud, los valores de oxígeno-18 y deuterio van siendo cada vez más negativos. Dado que tenemos estaciones a diferentes alturas, hemos analizado la variación de las razones isotópicas con la altura. En la Figura 3.71 se muestra la composición isotópica de cada una de las estaciones, así como las LML. En azul, se representan los valores correspondientes a la estación de El Rayo, en verde los de Taborno y en magenta los de Izaña.



**Figura 3.71.** Relación entre el deuterio y el oxígeno-18 de las muestras de precipitación de las tres estaciones de muestreo. Las líneas sólidas representan las LML de cada estación. En azul se muestra la composición isotópica del El Rayo, en verde la de Taborno y en magenta la de Izaña.

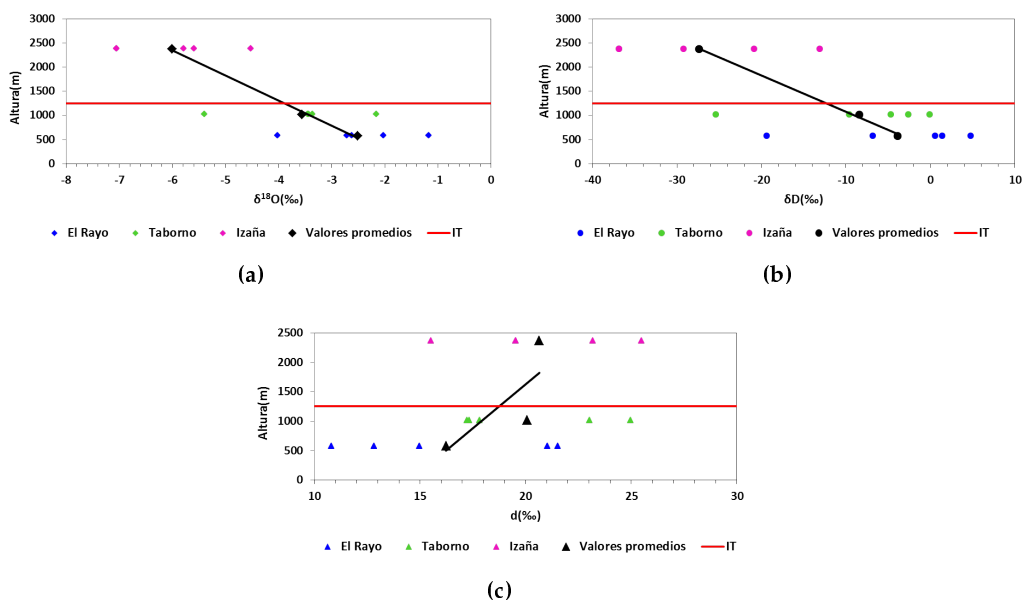
Conocer cómo varía la composición isotópica con la altura es importante en estudios de hidrología, pues permite determinar el área de recarga e investigar



el origen y la interconexión entre las masas de agua (Carreira *et al.* (2005)). Determinar cuál es la altitud de recarga de las aguas subterráneas es muy útil en Canarias, pues la mayoría del agua que se consume procede de galerías y pozos. Es bien conocido el empobrecimiento de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  cuando se incrementa la altura, llamado “efecto de altitud” (Coplen (1993)). El empobrecimiento que se observa en la Figura 3.71 se debe a las progresivas condensaciones que sufre la masa del aire al ir ascendiendo por la orografía (Fernández-Chacón *et al.* (2010)) y también al enfriamiento que sufre debido a la expansión adiabática. Este efecto altitudinal ha sido observado en casi la mayor parte de las altas montañas que existen en la Tierra (Poage y Chamberlain (2001)). A nivel mundial, los gradientes altitudinales en precipitación varían entre  $-0.15\text{‰}/100\text{m}$  y  $-0.50\text{‰}/100\text{m}$  y entre  $-1\text{‰}/100\text{m}$  y  $-4\text{‰}/100\text{m}$  para el oxígeno-18 y el deuterio, respectivamente (Clark y Fritz (1997)). En la península ibérica el gradiente es de  $-0.38\text{‰}/100\text{m}$  para  $\delta^{18}\text{O}$  y de  $-2.9\text{‰}/100\text{m}$  para  $\delta\text{D}$  (Díaz-Teijeiro *et al.* (2009)). En Canarias se han realizados distintos estudios donde se han analizado muestras de aguas subterráneas, de manantiales y también de lluvia. Gonfiantini *et al.* (1973) encontró que el gradiente altitudinal en Tenerife era de  $-0.22\text{‰}/100\text{m}$  y de  $-1.9\text{‰}/100\text{m}$  para el oxígeno-18 y el deuterio, respectivamente. Marrero (2010) encontró, para la vertiente norte de la isla, una variación de  $-0.23\text{‰}/100\text{m}$  para  $\delta^{18}\text{O}$  y de  $-1.8\text{‰}/100\text{m}$  en el caso de  $\delta\text{D}$ . En la isla de Gran Canaria, Gonfiantini *et al.* (1976) encontró que la variación en el norte de la isla era de  $-0.13\text{‰}/100\text{m}$  para el  $\delta^{18}\text{O}$  y en el caso del  $\delta\text{D}$   $-1\text{‰}/100\text{m}$ . Los estudios llevados a cabo en la zona sur de esta isla muestran valores de  $-0.25\text{‰}/100\text{m}$  y  $-1.2\text{‰}/100\text{m}$  para oxígeno-18 y deuterio. En la isla de Fuerteventura, el oxígeno-18 varía de  $-0.27$  a  $-0.32\text{‰}/100\text{m}$  (Herrera *et al.* (2001)). Veeger *et al.* (1991) encontró que en la isla de La Palma la variación era de  $-0.24\text{‰}/100\text{m}$  y  $-1.27\text{‰}/100\text{m}$  para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ , respectivamente.

Para el cálculo del gradiente altitudinal, se han escogido aquellos eventos que se dan a la vez en las tres estaciones, algunos de estos eventos ocurren el mismo día y otros se recogen en el mismo periodo de tiempo. Contamos con cinco eventos para la obtención del gradiente. Una vez elegidos los eventos, calculamos el valor promedio para cada una de las estaciones y es éste valor el que se utiliza

para obtener cuál es la variación de la composición isotópica con la altura. En la Figura 3.72 se representa la altura frente a la composición isotópica, en azul los valores pertenecientes a la estación de El Rayo, en verde se muestran los valores de Taborno y en magenta los de Izaña. La línea sólida negra es la recta de ajuste, mientras que la roja representa la altura media anual de la inversión térmica (Carrillo *et al.* (2015); Dorta Antequera (1994)).



**Figura 3.72.** Gradiente altitudinal: (a) del oxígeno-18, (b) del deuterio y (c) exceso de deuterio. En azul se representan los valores de la composición isotópica de El Rayo, en verde los valores de Taborno y en magenta los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  y  $d$  obtenidos en Izaña. Los puntos negros representan los valores medios para cada estación. La línea sólida negra es la recta de ajuste para los valores promedios de la composición isotópica y la roja representa la altura promedio de la inversión térmica.

Los valores de gradiente que obtenemos para el oxígeno-18 y el deuterio se muestran en la Tabla 3.67. Obtenemos que la variación del oxígeno-18 es de  $-0.19\text{‰}/100\text{m}$ , para el deuterio se obtiene  $-1.33\text{‰}/100\text{m}$ , en las tres estaciones. Estos valores que hemos obtenido concuerdan con los estudios previos que se

### 3.7. Evolución temporal de la composición isotópica de la precipitación y del vapor de agua

han realizado en Canarias. El cambio que se produce entre el gradiente altitudinal para El Rayo-Taborno y Taborno-Izaña se debe a la presencia de la inversión térmica que separa dos capas de aire distintas, la capa límite marina de la troposfera libre. Las masas de aire que llegan por encima y por debajo de la IT tienen distintas características. Como se ha mencionado ya, la capa por debajo de la IT es más fresca y húmeda, mientras que por encima de la inversión, la masa de aire es más seca (Dorta Antequera (1994); Cuevas E., 1995). Estas diferencias provocan este cambio de gradiente en estaciones que quedan por debajo o por encima de la inversión térmica.

**Tabla 3.67.** Gradientes altitudinales para el oxígeno-18 y el deuterio calculado para todas las cotas y para el tramo El Rayo-Taborno y Taborno-Izaña.

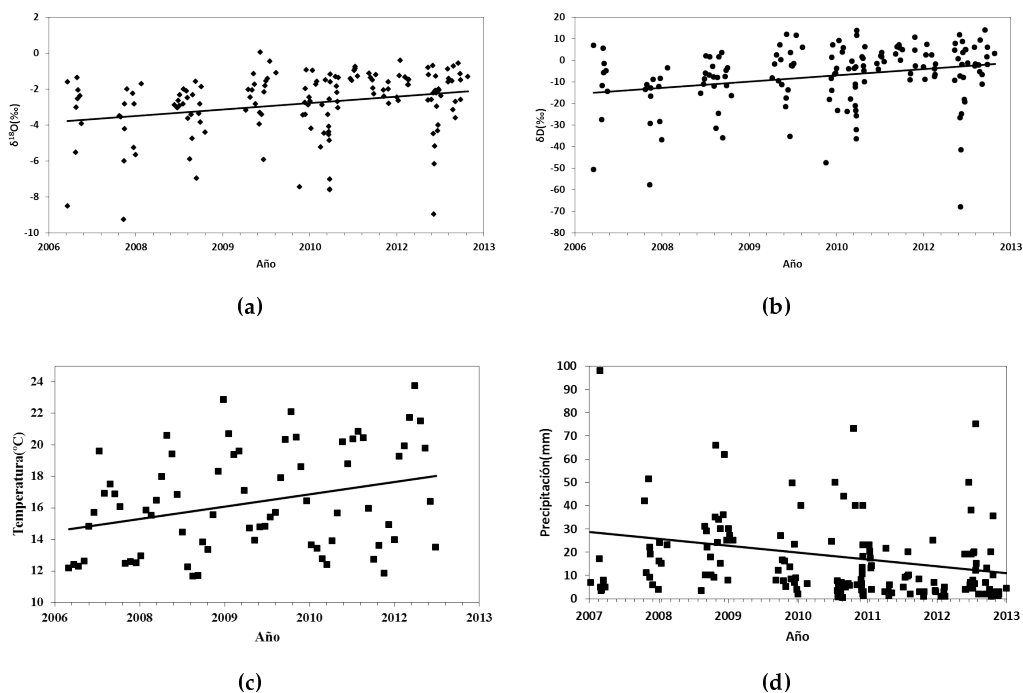
Cota	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})/100\text{m}$	$\delta\text{D}(\text{‰})/100\text{m}$	$d(\text{‰})/100\text{m}$
Todas	-0.19	-1.33	0.33
Rayo-Taborno	-0.24	-1.05	0.88
Taborno-Izaña	-0.56	-4.35	0.04

El valor del exceso de deuterio aumenta con la altura a razón de  $0.33(\text{‰})/100\text{m}$ , en nuestro estudio. El valor del exceso de deuterio, que indica el efecto de las evaporaciones secundarias, está controlado por la composición isotópica de la región fuente de vapor. Por tanto, su valor es independiente de la altitud siempre que la evaporación secundaria no sea significativa (Kumar *et al.* (2010)). De los resultados obtenidos en la Tabla 3.67, se deduce que existe más evaporación secundaria en el tramo Rayo-Taborno que entre Taborno-Izaña.

### 3.7. Evolución temporal de la composición isotópica de la precipitación y del vapor de agua

Una vez que se han analizado los resultados de la composición isotópica de cada estación, estudiamos cuál ha sido la evolución a lo largo de todo el periodo de estudio de la temperatura, de la precipitación y de la composición isotópica

de la precipitación, para la estación de El Rayo (Figura 3.73) y de Izaña (Figura 3.74) y la evolución de la temperatura, de la relación de mezcla y de las razones isotópicas del vapor en Izaña (Figura 3.75). En el caso de Taborno no disponemos de muestras suficientes para extraer una conclusión de su análisis.

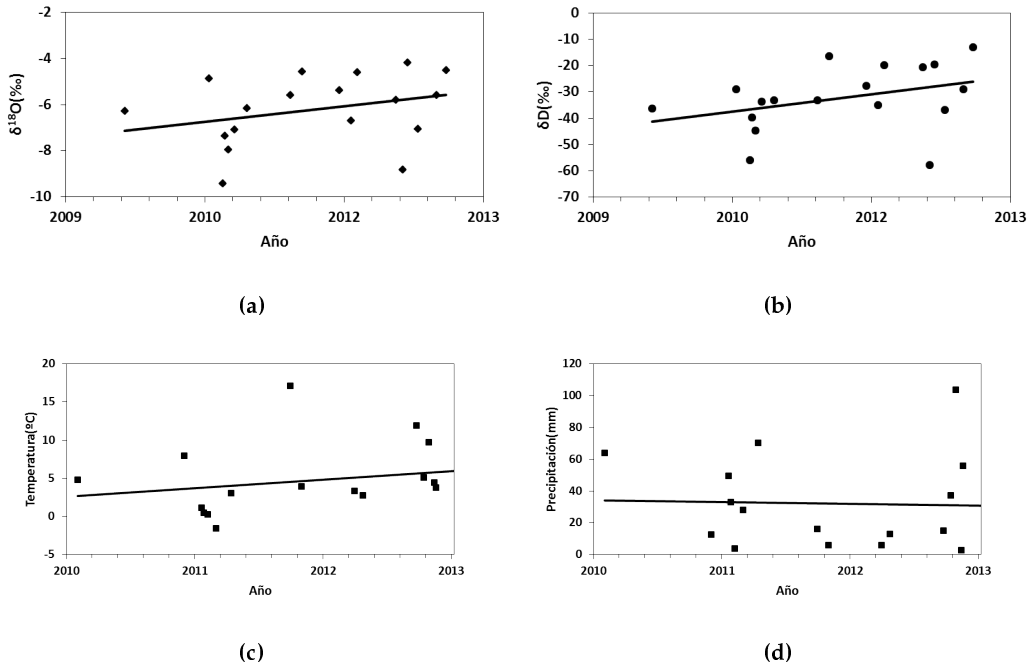


**Figura 3.73.** Evolución temporal de la estación de El Rayo: (a) el oxígeno-18, (b) el deuterio, (c) la temperatura y (d) la precipitación. Las líneas sólidas representan las líneas de tendencia.

Tanto en las muestras de precipitación como en las de vapor hemos encontrado que los valores de la composición isotópica muestran una tendencia positiva con gradientes positivos que se muestran en la Tabla 3.68. Esta tendencia coincide con la tendencia encontrada en otros parámetros atmosféricos (temperatura, precipitación, etc) relacionados con el cambio climático (ver Tabla 3.68).

El calentamiento global en Tenerife ha sido estudiado por Martín *et al.* (2012), analizando datos de 21 estaciones meteorológicas localizadas a lo largo de la

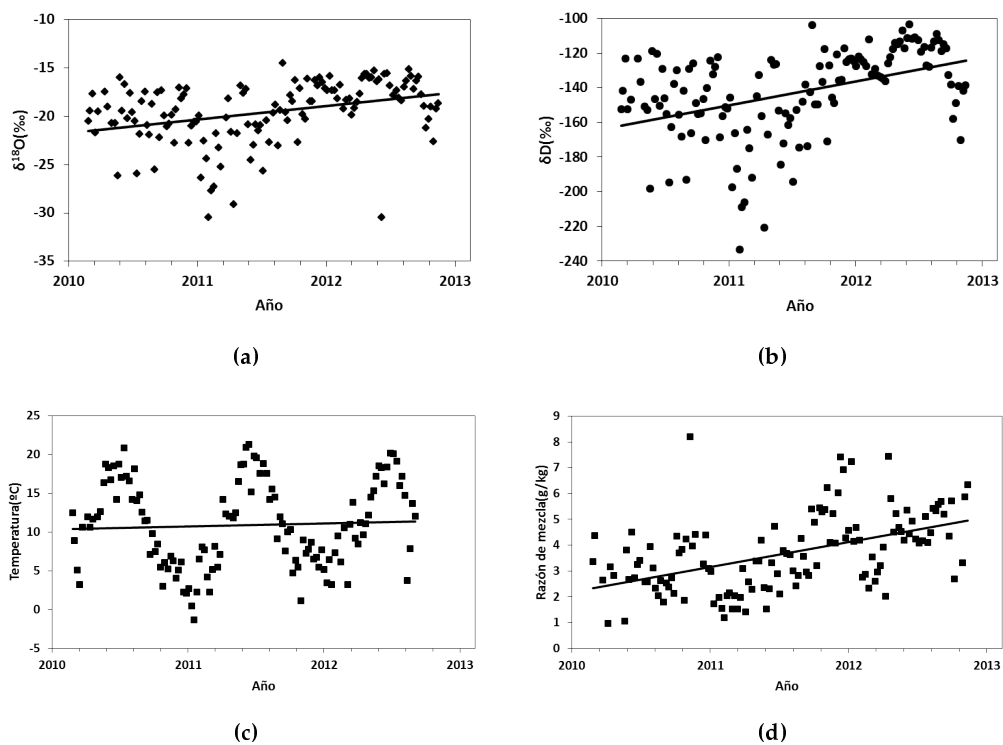
### 3.7. Evolución temporal de la composición isotópica de la precipitación y del vapor de agua



**Figura 3.74.** Evolución temporal de la estación de Izaña (análisis de eventos de precipitación): (a) el oxígeno-18, (b) el deuterio, (c) la temperatura y (d) la precipitación. Las líneas sólidas representan las líneas de tendencia.

**Tabla 3.68.** Valores de las pendientes correspondientes a las líneas de tendencia de la composición isotópica y de temperatura para la estación de El Rayo y de Izaña de muestras de precipitación y de vapor.

Estación	$\Delta\delta^{18}\text{O}(\text{‰})/\text{año}$	$\Delta\delta\text{D}(\text{‰})/\text{año}$	$\Delta T^a(\text{°C})/\text{año}$	$\Delta P(\text{mm})/\text{año}$	$\Delta w(\text{g/kg})/\text{año}$
El Rayo	0.25	2.08	0.58	-1.31	
Izaña (precipitación)	0.51	5.07	0.98	-1.09	
Izaña (vapor)	1.42	13.55	0.36		0.95



**Figura 3.75.** Evolución temporal de la estación de Izaña (análisis muestras de vapor): (a) el oxígeno-18, (b) el deuterio, (c) la temperatura y (d) la razón de mezcla. Las líneas sólidas representan las líneas de tendencia.

### 3.7. Evolución temporal de la composición isotópica de la precipitación y del vapor de agua

---

geografía de la isla, desde 1944 hasta 2010. Encuentran que en Tenerife el calentamiento es de  $0.09 \pm 0.04^\circ\text{C}/\text{década}$ . Observan que el aumento de temperatura es mayor por encima de la inversión térmica, regiones de alta montaña, donde el clima está gobernado por la circulación atmosférica general. Mientras que por debajo de la inversión, el calentamiento es menor debido a que el clima se encuentra influenciado por los vientos alisios y por el océano. En Cuevas (2012), se hace una actualización y una reconstrucción de una serie climática larga de temperaturas medias mensuales desde 1916 y encuentran que el incremento de temperatura en Izaña es de  $1.7^\circ\text{C}/\text{siglo}$ . Estos resultados están en concordancia con los resultados que hemos obtenido en este trabajo, donde la variación de temperatura y de otros parámetros atmosféricos y de composición isotópica es mayor en la estación de Izaña que en El Rayo. Mientras que en El Rayo el incremento de oxígeno-18 y de deuterio tiene el mismo orden de magnitud, en Izaña las muestras de precipitación presentan, en el caso de deuterio, que la variación es un orden de magnitud superior al cambio en la tendencia obtenida para el oxígeno-18. La diferencia de un orden de magnitud entre ambas tendencias en Izaña, muestra que se está produciendo un fraccionamiento isotópico desigual entre el oxígeno y el hidrógeno. Este fraccionamiento desigual puede ser causado por el clima seco de Izaña, con humedades relativas bajas, que pueden producir una evaporación parcial de la gota de lluvia cuando cae desde la base de la nube (Garrido (2003)). El enriquecimiento en isótopos pesados al aumentar la temperatura se debe a que a mayor temperatura la condensación de  $\delta^{18}\text{O}$  decrece, si consideramos un proceso Rayleigh (Dansgaard (1964)). Al no producirse enfriamiento, la masa de aire sufre menos condensaciones. Para el vapor, se encuentra que la tendencia es igual para ambos isótopos estables y coincide con la variación encontrada para la temperatura durante los años de muestreo.





## Conclusiones

### 4.1. Conclusiones

#### **Puesta a punto de las estaciones de medida y rutina de muestreo**

Se han puesto en funcionamiento tres estaciones dedicadas al muestreo de agua de precipitación para su análisis isotópico, de acuerdo a las normas dictadas por el IAEA. Además en una de ellas, la estación de Izaña, y en colaboración con el CIAI, se recogen muestras de vapor mediante técnicas criogénicas (trampa fría), para su posterior análisis. Estas estaciones se han ubicado a diferentes cotas en altura con el fin de tener representatividad de las diferentes capas en que se estructura la baja troposfera en la región subtropical sobre Canarias (capa marina planetaria, inversión de temperatura y mar de nubes asociado a la misma y troposfera libre). Se ha desarrollado y puesto a punto las rutinas de muestreo, en la cuales se ha optado por una base de muestreo de eventos individuales, así como las técnicas y procedimientos del análisis de esta información isotópica.

#### **Determinación de las líneas meteóricas y correlación con parámetros atmosféricos**

Para cada una de las estaciones se ha determinado la LML, comparándola con la LMG y explicando las diferencias encontradas en función de las características atmosféricas y climáticas de la región subtropical donde se localizan las estaciones de muestreo. En todas ellas se tiene que los valores obtenidos están

por encima de la LMG, con pendientes ligeramente por debajo o entorno al valor global de 8. Con respecto a la ordenada en el origen, se encuentran valores por encima del valor típico del océano (10) y por debajo de valores medios encontrados en regiones del Mediterráneo (20). Este resultado es típico en regiones con climas secos como el de Canarias. Además, teniendo en cuenta que una de las alteraciones más importantes de las condiciones climáticas normales en Canarias se produce en las denominadas invasiones de aire Sahariano, se han determinado las líneas meteóricas correspondientes a dichos episodios. Hay que tener en cuenta que las condiciones seguidas para que se considere que una muestra está bajo condiciones de polvo sahariano es que se produzca una intrusión durante el episodio de precipitación o bien si se tuvo una intrusión uno o dos días antes de empezar a recoger la muestra de precipitación. En nuestro caso, al tener muestras acumuladas de varios días, la influencia de la composición isotópica correspondiente al evento de calima se atenúa en el conjunto de la composición isotópica total. Se han podido observar diferencias en el valor de la pendiente y la ordenada en el origen, evidenciando la distinta procedencia de las masas de aire de estos eventos, con características climáticas distintas al régimen general.

La correlación positiva con la temperatura superficial es baja ( $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T=0.06\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ , en El Rayo y de  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T=0.11\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ , en Izaña), como es normal en regiones con clima subtropical. Esto se debe a la escasa variación interanual de temperatura. A pesar de esta baja correlación en términos generales, se ha encontrado un cambio de tendencia en la relación de la composición isotópica con la temperatura a partir de la isoterma ( $14^{\circ}\text{C}$ , en El Rayo y  $4^{\circ}\text{C}$ , en Izaña) correspondiente al valor medio de la temperatura durante los eventos analizados. Destaca la mejora en la correlación de las razones isotópicas en el rango de temperaturas por debajo de la temperatura media ( $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T=0.39\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ , en El Rayo y de  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T=0.46\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ , en Izaña). Este cambio de tendencia puede deberse a la variación de las condiciones atmosféricas durante el día y la noche. Si se toma la temperatura en la cima o la base de la nube, la correlación mejora con respecto a la obtenida para la temperatura superficial, pues éstas son más representativas de la temperatura a la que se produce la precipitación.

La correlación de la composición isotópica con la precipitación es mejor que la encontrada con la temperatura, evidenciándose el efecto de cantidad, con composiciones isotópicas más enriquecidas cuando las precipitaciones son escasas, y más empobrecidas cuando las precipitaciones son más intensas.

En la estación del Rayo, se encuentra que el agua precipitable y la composición isotópica están inversamente relacionadas, con un coeficiente de correlación mayor al encontrado con la precipitación. En el caso de Izaña, se encuentra de nuevo esta dependencia inversa con el agua precipitable, pero la correlación es más baja que la encontrada en el análisis de la precipitación y de la intensidad de precipitación media.

La correlación con el tiempo de residencia obtenida coincide con los valores esperados en esta región, según investigaciones previas a nivel global.

En la estación del Rayo, se ha encontrado que la correlación de la composición isotópica con el índice NAO mejora en los años donde el signo predominante de este índice es positivo.

### **Análisis de las concentraciones isotópicas del vapor de agua en Izaña**

Las muestras de vapor de agua recogidas en la estación de Izaña muestran una LML similar a la de la precipitación, con valores más empobrecidos como corresponde al vapor con respecto a la precipitación. La composición isotópica del vapor de agua muestra una débil correlación positiva con la temperatura ( $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T=0.03\text{‰}/^\circ\text{C}$ ). Se observa, al igual que para el caso de la precipitación, un cambio de tendencia por encima y por debajo de la temperatura promedio de la estación ( $10^\circ\text{C}$ ), con valores  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T=0.23\text{‰}/^\circ\text{C}$  y  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T=-0.03\text{‰}/^\circ\text{C}$ , para temperaturas inferiores o superiores a la isoterma, respectivamente. Igual que en los casos de precipitación, se tiene una mejora en la correlación para las muestras con temperaturas inferiores a la temperatura media. Se ha encontrado que la composición isotópica del vapor de agua en la estación de Izaña es fruto de la mezcla de masas de aire de distintas fuentes (procesos no-Rayleigh) o procesos de masas de aire con diferentes relaciones razón de mezcla-composición

isotópica.

### **Estudio de las relaciones isotópicas y su correlación con fuentes e historia de las masas de aire mediante retro-trayectorias isentrópicas**

Se ha hecho una clasificación de las retro-trayectorias que llegan a cada estación en función de del valor de  $\delta^{18}\text{O}$ . Según la metodología empleada, se han distinguido tres sectores de origen de las masas de aire que llegan a cada estación tanto para la precipitación como para el vapor de agua. Los valores más altos de oxígeno-18 tienen su origen, fundamentalmente, en el sector Atlántico norte. Los más empobrecidos proceden del sector Africano y los valores intermedios se caracterizan por tener un origen en el sector Atlántico sur con precipitaciones abundantes. Aunque esta clasificación trata de relacionar el origen y recorrido de las retro-trayectorias con la composición isotópica de las muestras, esta relación no es tan evidente. Han de tenerse en cuenta otros factores que también afectan a la composición isotópica como son las condiciones del entorno en el momento de la recogida de la muestra, así como las interacciones entre masas de aire con distintas características.

### **Determinación del gradiente vertical**

En nuestro estudio contamos con información isotópica de tres estaciones localizadas a diferentes cotas. Esto nos permitirá, en una primera aproximación (dado que de alguna de estas estaciones se dispone de pocos datos), estimar el gradiente isotópico vertical en esta región subtropical. El valor medio obtenido es de  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta z = -0.19 \text{ ‰/km}$ ,  $\Delta\delta\text{D}/\Delta z = -1.33 \text{ ‰/km}$  y de  $\Delta d/\Delta T = 0.33 \text{ ‰/km}$ . Se encuentra que la razón de cambio del oxígeno-18 y del deuterio es menor por debajo de la inversión térmica ( $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta z = -0.24 \text{ ‰/km}$ ,  $\Delta\delta\text{D}/\Delta z = -1.05 \text{ ‰/km}$ ) y mayor por encima ( $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta z = -0.19 \text{ ‰/km}$ ,  $\Delta\delta\text{D}/\Delta z = -0.56 \text{ ‰/km}$  y de  $\Delta d/\Delta T = -4.35 \text{ ‰/km}$ ). Este cambio puede deberse a que las capas de aire por encima y por debajo de la inversión tienen distintas características. En el caso del exceso de deuterio se encuentra el efecto contrario con variación mayor por de-

bajo de la inversión ( $\Delta d / \Delta T = 0.88 \text{ ‰/km}$ ) que por encima ( $\Delta d / \Delta T = 0.04 \text{ ‰/km}$ ), lo que puede estar ocasionado por evaporaciones secundarias.

### **Análisis de tendencias**

Se ha analizado la evolución temporal del oxígeno-18 y del deuterio de las muestras de precipitación, en la estación de El Rayo y de Izaña, y del vapor de agua en esta última estación. Se ha encontrado una tendencia positiva (enriquecimiento) tanto en las muestras de precipitación ( $\Delta \delta^{18}\text{O} \text{ ‰/año}$  de 0.25 en El Rayo y  $\Delta \delta^{18}\text{O} \text{ ‰/año} = 0.51$  en el caso de Izaña) como en las de vapor ( $\Delta \delta^{18}\text{O} \text{ ‰/año} = 1.42$ ). Estas tendencias encontradas están en concordancia con las variaciones de parámetros atmosféricos correlacionados con las relaciones isotópicas y cuyas variaciones están afectadas por el cambio climático, tales como la temperatura, la precipitación o la razón de mezcla.

## **4.2. Trabajos futuros**

Una vez sentadas las bases del estudio de la composición isotópica en las distintas estaciones, se han de seguir analizando nuevos datos con el fin de complementar los resultados obtenidos y que se han presentado en este trabajo.

Se ha de confirmar el cambio de tendencia entre la composición isotópica y la temperatura que se ha detectado en la estación de Taborno, en cuanto se disponga de más muestras, para así descartar que los resultados obtenidos se deban a la escasez de eventos registrados en la citada estación y no a otras causas.

Para caracterizar mejor la composición isotópica del agua en todas sus formas, se debe estudiar la composición isotópica del agua de niebla, mediante captadores activos, ya que ésta es un recurso hídrico importante. También sería importante realizar campañas de recogida de muestras de nieve, para comprender mejor los mecanismos que originan tales tipos de procesos y su diferencia con otras formas de precipitación.

De cara a completar los resultados obtenidos del vapor de agua, sería recomendable poder disponer de medios técnicos para la caracterización isotópica del vapor de agua en la baja troposfera, sometida al régimen de alisios. Esto nos permitiría tener un mejor conocimiento de los distintos mecanismos que afectan a la composición isotópica de la precipitación, así como contar con muestras en todas las épocas del año. Poder disponer de datos continuos permitiría llevar a cabo un estudio más completo de la variación de la composición isotópica con parámetros relacionados con el cambio climático.

Sería útil realizar distintas campañas de muestreos de precipitación en distintas zonas de la isla para una mejor caracterización de la composición isotópica de la isla de Tenerife, y así poder estudiar posibles cambios en la composición isotópica en función de la vertiente de la isla y disponer de estaciones a nivel del mar para caracterizar mejor el gradiente vertical.

### **4.3. Contribuciones**

#### **Publicaciones en revistas:**

E. Sosa; J.C. Guerra; M.T. Arencibia. Isotopic composition of rainwater in Tenerife subtropical island, Canary Islands. *Journal of Environmental Hydrology* (2011). 19, pp. 1 - 14

#### **Participaciones en Congresos:**

Elisa Sosa Trujillo, J.C. Guerra García, M<sup>a</sup> Teresa Arencibia Pérez. Isotopic composition of rainwater in subtropical region, Tenerife, Canary Islands. European Geosciences Union General Assembly. Viena del 3-8 abril de 2011

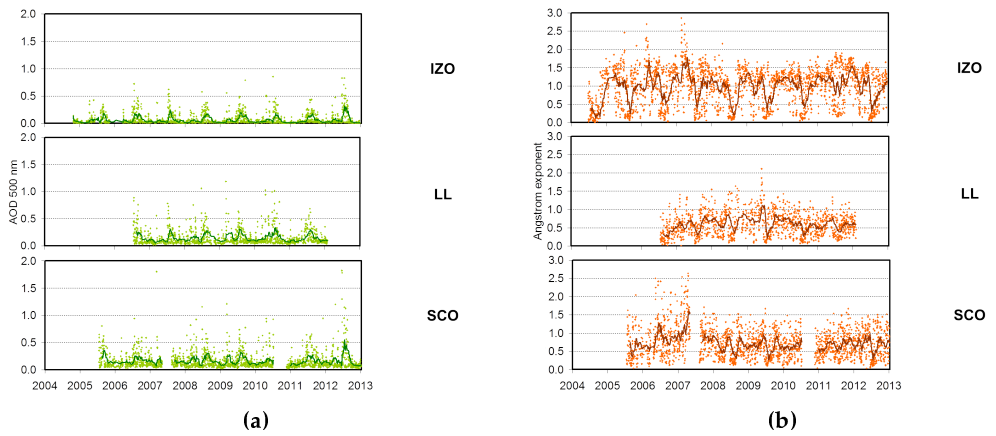
J.C. Guerra García, Elisa Sosa Trujillo, M<sup>a</sup> Teresa Arencibia Pérez, Ángela Hernández. Estudio del Contenido Isotópico de Eventos de Precipitación en Canarias. XXXI Jornadas Científicas de la AME. XI Encuentro Hispano-Luso de Meteorología. Sevilla del 1-3 marzo 2010

# Apéndice

# A

## Apéndice A

Justificación para elegir el mismo criterio de condiciones de intrusiones de polvo en La Laguna que en Santa Cruz. En la siguiente Figura A.1 se observa que los rangos de estas variables son los mismos en Santa Cruz que en La Laguna.



**Figura A.1.** Serie temporal de valores medios diarios de AOD (500nm) y AE (440-870nm) en Santa Cruz de Tenerife, La Laguna e Izaña. La línea sólida corresponde a la media móvil correspondiente a 30 días. (Fuente: Guirado C.).



# Apéndice B

## Apéndice B

Para calcular las líneas de regresión se hace uso del ajuste por mínimos cuadrados donde los coeficientes a y b se calculan de la forma:

$$a = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \quad (\text{B.1})$$

$$b = \frac{\sum y}{n} - a \frac{\sum x}{n} = \bar{y} - \bar{a}x \quad (\text{B.2})$$

Las desviaciones estándares son:

$$\sigma_a = \frac{S_{y,x}}{(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n})^{0.5}} \quad (\text{B.3})$$

$$\sigma_b = S_{y,x} \left[ \frac{\sum x^2}{n(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n})} \right] \quad (\text{B.4})$$

Siendo:

$$S_{x,y} = \left[ \frac{\sum y^2 - b \sum y - a \sum xy}{n - 2} \right]^{0.5} \quad (\text{B.5})$$

El coeficiente de ajuste es:

$$r = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{[n(\sum x)^2 - \sum(x)^2][n(\sum x^2) - (\sum y)^2]^{0.5}} \quad (\text{B.6})$$



## Apéndice C

Ecuaciones utilizadas por Hughes y Crawford (2012) en la metodología que han desarrollado para el cálculo de la LML ponderada.

Los valores de la recta de ajuste a y b ( $y_i = a \cdot x_i + b$ ) se obtienen minimizando la ecuación:

$$LS = \frac{\sum_{i=1}^n p_i (y_i - ax_i - b)^2}{\sum_{i=1}^n p_i} \quad (C.1)$$

Donde a y b se calculan a partir de:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n p_i y_i x_i - \frac{\sum_{i=1}^n p_i x_i \sum_{i=1}^n p_i y_i}{\sum_{i=1}^n p_i}}{\sum_{i=1}^n p_i x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n p_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (C.2)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n p_i y_i - a \cdot \sum_{i=1}^n p_i x_i}{\sum_{i=1}^n p_i} \quad (C.3)$$

Las desviaciones estándar de cada parámetro, adaptada de la IAEA (1992), se calculan de la forma:

$$\sigma_{aW} = \frac{S_{y,x(W)}}{\left[ \frac{n}{\sum_{i=1}^n p_i} \cdot \left( \sum_{i=1}^n p_i x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n p_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^n p_i} \right) \right]^{0.5}} \quad (C.4)$$

$$\sigma_{bW} = S_{y,x(W)} \left[ \frac{\sum_{i=1}^n p_i x_i^2}{n \left( \sum_{i=1}^n p_i x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n p_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^n p_i} \right)} \right]^{0.5} \quad (C.5)$$

El coeficiente de ajuste para esta ecuación es:

$$R_W^2 = \frac{\left( \sum_{i=1}^n p_i x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^n p_i x_i \sum_{i=1}^n p_i y_i}{\sum_{i=1}^n p_i} \right)}{\left( \sum_{i=1}^n p_i x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n p_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^n p_i} \right) \left( \sum_{i=1}^n p_i y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n p_i y_i)^2}{\sum_{i=1}^n p_i} \right)} \quad (\text{C.6})$$

Para la ecuación RMA la pendiente se calcula de la forma:

$$a = \frac{S_y}{S_x} = \left[ \frac{\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \right]^{0.5} \quad (\text{C.7})$$

$$b = (\bar{y}) - a\bar{x} \quad (\text{C.8})$$

# Bibliografía

Las siguientes referencias bibliográficas se presentan en orden alfabético por autor. Las referencias con más de un autor aparecen ordenadas en base al primero de los mismos.

- AEMET. Atlas climático de los archipiélagos de canarias, madeira y azores. 2012.
- P. K. Aggarwal, O. A. Alduchov, K. O. Froehlich, L. J. Araguas-Araguas, N. C. Sturchio y N. Kurita. Stable isotopes in global precipitation: A unified interpretation based on atmospheric moisture residence time. *Geophysical Research Letters*, 39(11), 2012.
- J. Albert-Beltran, V. Araña, J. Diez y A. Valentin. Physical-chemical conditions of the teide volcanic system (tenerife, canary islands). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 43(1):321–332, 1990.
- S. Alonso-Pérez. *Caracterización de las intrusiones de polvo africano en Canarias*. Tesis Doctoral, PhD-thesis, Universidad de la Laguna de Tenerife, 2007.
- A. Angert, J.-E. Lee y D. Yakir. Seasonal variations in the isotopic composition of near-surface water vapour in the eastern mediterranean. *Tellus B*, 60(4): 674–684, 2008.
- P. J. D. Antequera. Las inversiones térmicas en canarias. *Investigaciones geográficas*, (15):109–126, 1996.

- A. Aouad-Rizk, J. Job, W. Najem, Y. Travi, B. Blavoux y L. Gourcy. Oxygen-18 and deuterium contents over mount lebanon related to air mass trajectories and local parameters. En *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate*, págs. 75–82. 2005.
- L. Araguás-Araguás y M. Diaz-Teijeiro. Isotope composition of precipitation and water vapour in the iberian peninsula. first results of the spanish network of isotopes in precipitation. *International Atomic Energy Agency Technical Report*, 1453:173–190, 2005.
- L. Araguás-Araguás, K. Froehlich y K. Rozanski. Stable isotope composition of precipitation over southeast asia. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 103(D22):28721–28742, 1998.
- L. Araguás-Araguás, K. Froehlich y K. Rozanski. Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrological Processes*, 14(8):1341–1355, 2000.
- A. A. Argiriou y S. Lykoudis. Isotopic composition of precipitation in greece. *Journal of Hydrology*, 327(3):486–495, 2006.
- L. M. Baldini, F. McDermott, J. U. Baldini, M. J. Fischer y M. Möllhoff. An investigation of the controls on irish precipitation  $\delta^{18}\text{O}$  values on monthly and event timescales. *Climate dynamics*, 35(6):977–993, 2010.
- P. Bono, R. Gonfiantini, M. Alessio, C. Fiori y L. D'Amelio. Stable isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) and tritium in precipitation: Results and comparison with groundwater perched aquifers of central italy. *Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate, TECDOC Series*, (1453):115–124, 2005.
- G. J. Bowen y J. Revenaugh. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resources Research*, 39(10), 2003.

- D. Brown, J. Worden y D. Noone. Characteristics of tropical and subtropical atmospheric moistening derived from lagrangian mass balance constrained by measurements of hdo and h2o. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(1):54–72, 2013.
- A. W. Burnett, H. T. Mullins y W. P. Patterson. Relationship between atmospheric circulation and winter precipitation  $\delta^{18}O$  in central new york state. *Geophysical Research Letters*, 31(22), 2004.
- J. Bustos, E. Cuevas, C. Marrero y S. Alonso. Caracterización de las masas de aire en la troposfera libre y en la capa de mezcla en canarias. *Proceeding IX Asamblea de Geodesia y Geofísica, Aguadulce, Almeria (Spain)*, 1998.
- P. M. R. Campos, E. C. Agulló, R. R. López, M. V. P. de Vargas y M. Schneider. Programa de vapor de agua en columna del centro de investigación atmosférica de izaña: Análisis e intercomparación de diferentes técnicas de medida. *Nota Técnica Digital*, (1), 2009.
- P. M. R. Campos, S. A. Pérez, E. C. Agulló, S. A. Gómez y J. P. O. de Galisteo Marín. Una climatología del agua precipitable en la región subtropical sobre la isla de tenerife basada en datos de radiosondeos. 2011.
- P. Carreira, M. Araújo y D. Nunes. Isotopic composition of rain and water vapour samples from lisbon region—characterization of monthly and daily events. *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean basin in relation to air circulation patterns and climate. IAEA-TECDOC*, 1453:141–155, 2005.
- J. Carrillo, J. Guerra, E. Cuevas y J. Barrancos. Characterization of the marine boundary layer and the trade-wind inversion over the sub-tropical north atlantic. *Boundary-Layer Meteorology*, págs. 1–20, 2015. ISSN 0006-8314.
- H. Celle-Jeanton, R. Gonfiantini, Y. Travi y B. Sol. Oxygen-18 variations of rain-water during precipitation: application of the rayleigh model to selected rain-falls in southern france. *Journal of Hydrology*, 289(1):165–177, 2004.

- M. Chen, P. Xie, J. E. Janowiak y P. A. Arkin. Global land precipitation: A 50-yr monthly analysis based on gauge observations. *Journal of Hydrometeorology*, 3 (3):249–266, 2002.
- I. Chiapello, J. Prospero, J. Herman y N. Hsu. Detection of mineral dust over the north atlantic ocean and africa with the nimbus 7 toms. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 104(D8):9277–9291, 1999.
- P. Ciais y J. Jouzel. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopic model, including mixed cloud processes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 99(D8):16793–16803, 1994.
- I. D. Clark y P. Fritz. *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC press, 1997.
- T. Coplen. Uses of environmental isotopes in alley, wm, ed., regional ground-water quality, 1993.
- H. Craig. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465):1702–1703, 1961. DOI: 10.1126/science.133.3465.1702.
- H. Craig y L. I. Gordon. Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere. In *proc. Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, págs. 9–130, 1965.
- H. Craig, G. Boato y D. E. White. Isotopic geochemistry of thermal waters. En *Proc. 2nd Conf. on Nuclear Processes in Geologic Settings*, vol. 19, págs. 19–44. National Academy of Science, National Research Council, 1956.
- J. Cuadrat y M. Pita. *Climatología*, ediciones cátedra. SA Madrid, 1997.
- E. Cuevas. *Estudio del comportamiento del ozono troposférico en el observatorio de Izaña (Tenerife, Spain) y su relación con la dinámica atmosférica*. Tesis Doctoral, Tesis doctoral, Fac. Cc. Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain, 1995.



- E. Cuevas. Izaña atmospheric research center. Inf. téc., Agencia Estatal de Meteorología, 2012.
- E. Cuevas, Y. González, S. Rodríguez González, J. Guerra, A. Gómez Pélaez, S. Alonso Pérez, J. Bustos, C. Milford *et al.* Assessment of atmospheric processes driving ozone variations in the subtropical north atlantic free troposphere. 2013.
- E. Custodio. Hydrogeochemistry of tenerife island. *Revista Espanola de Hidrogeologia*, 3:1–19, 1988.
- E. Custodio y M. Manzano. Estudio hidrogeoquímico e isotópico preliminar de la isla de la gomera. plan hidrológico de las islas menores. curso internacional de hidrología subterránea. *Dpto. Ing. Terreno. UPC*, 2000.
- W. Dansgaard. The abundance of  $^{18}\text{O}$  in atmospheric water and water vapour. *Tellus A*, 5(4), 1953.
- W. Dansgaard. The isotopic composition of natural waters with special reference to the greenland ice cap. Inf. téc., Oersted Inst., Copenhagen, 1961.
- W. Dansgaard. Stable isotopes in precipitation. *Tellus A*, 16(4), 1964.
- W. G. Darling, A. H. Bath, J. J. Gibson y K. Rozanski. *Isotopes in water*. Springer, 2006.
- J. de Nicolás, A. de los Santos y F. Ferrer. Información bioclimática sistémica. *Sostenibilidad energética de la edificación en Canarias. Manual de diseño*. Instituto Tecnológico de Canarias SA, Canary Islands, Spain, págs. 149–223, 2011.
- M. Diaz Requejo, R. Marrero, E. Padron, G. Melian, V. Guerrero, P. Hernandez Perez, N. Perez y R. Hidalgo. Surface geochemical survey for geothermal exploration in the south-east zone of tenerife island, canary islands. En *AGU Fall Meeting Abstracts*, vol. 1, págs. 1707, 2009.

- M. Diaz-Teijeiro, J. Rodríguez-Arévalo y S. Castaño. La red española de vigilancia de isótopos en la precipitación (revip): distribución isotópica espacial y aportación al conocimiento del ciclo hidrológico. *Ingeniería civil*, 155:87–97, 2009.
- P. Dorta. *Patrimonio Natural de la isla de Fuerteventura*. Centro de la Cultura Popular Canaria, 2005.
- P. Dorta Antequera. Investigaciones geográficas.«. *Las inversiones térmicas en Canarias*, 15:109–123, 1994.
- R. R. Draxler y G. Rolph. Hysplit (hybrid single-particle lagrangian integrated trajectory) model access via noaa arl ready website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). noaa air resources laboratory, silver spring, 2003.
- C. Dyroff, S. Sanati, E. Christner, A. Zahn, M. Balzer, H. Bouquet, J. B. McManus, Y. González-Ramos y M. Schneider. Airborne in situ vertical profiling of hdo / h<sub>2</sub><sup>16</sup>o in the subtropical troposphere during the musica remote sensing validation campaign. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(5):2037–2049, 2015. DOI: 10.5194/amt-8-2037-2015. URL <http://www.atmos-meas-tech.net/8/2037/2015/>.
- D. Ehhalt, K. Knott, J. F. Nagel y J. C. Vogel. Deuterium and oxygen 18 in rain water. *Journal of Geophysical Research*, 68(13):3775–3780, 1963. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/JZ068i013p03775.
- D. H. Ehhalt. *Vertical profiles of HTO, HDO, and H2O in the troposphere*, vol. 100. Atmospheric Quality and Modification Division, National Center for Atmospheric Research, 1974.
- R. Eichler. *Über den Isotopengehalt des Wasserstoffs in Niederschlags-, Boden-und Grundwässern*. Tesis Doctoral, 1965.
- A. El-Asrag. Effect of synoptic and climatic situations on fractionation of stable isotopes in rainwater over egypt and east mediterranean. *Isotopic Composition*

- of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate. IAEATECDOC-1453, Viena, págs. 51–74, 2005.*
- E. Eriksson. Deuterium and oxygen-18 in precipitation and other natural waters some theoretical considerations. *Tellus A*, 17(4), 1965.
- F. Fernández-Chacón, J. Benavente, J. Rubio-Campos, C. Kohfahl, J. Jiménez, H. Meyer, H. Hubberten y A. Pekdeger. Isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ ) of precipitation and groundwater in a semi-arid, mountainous area (guadiana menor basin, southeast Spain). *Hydrological processes*, 24(10):1343–1356, 2010.
- M. J. Fischer y P. C. Treble. Calibrating climate- $\delta^{18}\text{O}$  regression models for the interpretation of high-resolution speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  time series. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D17), 2008. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/2007JD009694.
- I. Font. El tiempo atmosférico en las islas canarias. servicio meteorológico nacional (inm), serie a (memoria no. 26). 95 pp. giambelluca, tw, hf diaz, & msa luke. 2008. secular temperature changes in hawaii. *Geophysical Research Letters*, 35: L12702, 1956.
- I. Friedman, L. Machta y R. Soller. Water-vapor exchange between a water droplet and its environment. *Journal of Geophysical Research*, 67(7):2761–2766, 1962. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/JZ067i007p02761.
- K. Froehlich, J. Gibson y P. Aggarwal. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance. En *Study of Environmental Change Using Isotope Techniques. Proc. Intern. Conf*, págs. 54–66, 2001.
- K. Froehlich, M. Kralik, W. Papesch, D. Rank, H. Scheifinger y W. Stichler. Deuterium excess in precipitation of alpine regions—moisture recycling. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 44(1):61–70, 2008.
- J. Galewsky y J. V. Hurley. An advection-condensation model for subtropical

- water vapor isotopic ratios. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 115(D16), 2010.
- J. Galewsky, C. Rella, Z. Sharp, K. Samuels y D. Ward. Surface measurements of upper tropospheric water vapor isotopic composition on the chajnantor plateau, Chile. *Geophysical Research Letters*, 38(17), 2011.
- J. R. Garrido. *Composición isotópica del vapor de agua atmosférico en el sureste de la Península Ibérica*. Tesis Doctoral, 2003.
- A. Gasparini. *Hydrochimie et géochimie isotopique de circulations souterraines en milieu volcanique sous climat semi-aride (Grande Canarie, Iles Canaries)*. Tesis Doctoral, Paris 11, 1989.
- A. Gasparini, J. C. Fontes, E. Custodio, J. Jiménez y J. Nuñez. Primeros datos sobre las características químicas e isotópicas del agua subterránea del macizo monolítico de Amurga, Gran Canaria. En *Simposio Canarias 2000. IV Simposio de hidrogeología (in Spanish)*, 1987.
- A. Gasparini, E. Custodio, J.-C. Fontes, J. Jimenez y J. Nuñez. Exemple d'étude géochimique et isotopique de circulations aquifères en terrain volcanique sous climat semi-aride (Amurga, Gran Canaria, Iles Canaries). *Journal of Hydrology*, 114(1):61–91, 1990.
- J. Gat, R. Ben-Mair, R. Yama, D. Yakir y H. Wernli. The isotope composition of atmospheric waters in Israel's coastal plain. *Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate* IAEA, Vienna, págs. 99–114, 2005.
- J. R. Gat. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24(1):225–262, 1996.
- J. R. Gat. Atmospheric water balance—the isotopic perspective. *Hydrological processes*, 14(8):1357–1369, 2000.

- J. R. Gat. *Isotope hydrology: a study of the water cycle*, vol. 6. World Scientific, 2010.
- J. R. Gat y E. Matsui. Atmospheric water balance in the amazon basin: An isotopic evapotranspiration model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96(D7):13179–13188, 1991. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/91JD00054. URL <http://dx.doi.org/10.1029/91JD00054>.
- S. D. Gedzelman y R. Arnold. Modeling the isotopic composition of precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D5):10455–10471, 1994. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/93JD03518.
- S. D. Gedzelman, J. R. Lawrence, J. W. C. White y D. Smiley. The isotopic composition of precipitation at mohonk lake, new york: The amount effect. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92(D1):1033–1040, 1987. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/JD092iD01p01033.
- J. Gibson, T. Edwards, G. Bursey y T. Prowse. Estimating evaporation using stable isotopes: quantitative results and sensitivity analysis for. *Nordic Hydrology*, 24:79–94, 1993.
- R. Gonfiantini. Reconocimiento isotópico ambiental del agua subterránea de las islas canarias. *Simp. Int. Hidr. Terr. Volc. Lanzarote*, págs. 617–660, 1974.
- R. Gonfiantini. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. 1978.
- R. Gonfiantini. Environmental isotopes in lake studies. *Handbook of environmental isotope geochemistry*, 2:113–168, 1986.
- R. Gonfiantini, B. Payne y G. Malmberg. Isotope study of canary islands groundwater. En *Project SPA-15, Scientific study of water resources in the Canary Islands*. Rapp. Int. Prélim., Servicio Hidráulico, Las Palmas de Gran Canaria, 1973.
- R. Gonfiantini, G. Gallo, B. Payne y C. Taylor. Environmental isotopes and hydrochemistry in groundwater of gran canaria. En *Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology*. 1976.

- R. Gonfiantini, M.-A. Roche, J.-C. Olivry, J.-C. Fontes y G. M. Zuppi. The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. *Chemical Geology*, 181(1): 147–167, 2001.
- Y. González, M. Schneider, C. Dyroff, S. Rodríguez, E. Christner, O. García, E. Cuevas, J. Bustos, R. Ramos, C. Guirado-Fuentes *et al.* Detecting moisture transport pathways to the subtropical north atlantic free troposphere using paired h 2 o- $\delta$  d in situ measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 15(19):27219–27251, 2015.
- L. Gourcy y L. Gourcy. Isotopic composition of precipitation in the mediterranean basin in relation to air circulation patterns and climate. *IAEA-TECDOC*, 1453:223, 2005.
- C. Guirado. *Caracterización de las propiedades de los aerosoles en columna en la región subtropical*. Tesis Doctoral, PhD-thesis, Universidad de Valladolid, 2015.
- F. E. Harvey. Use of nadp archive samples to determine the isotope composition of precipitation: characterizing the meteoric input function for use in ground water studies. *Groundwater*, 39(3):380–390, 2001.
- H. He y X. Lee. A deuterium in water vapor evaporated from a coastal salt marsh. *Journal of Geophysical Research. D. Atmospheres [J. Geophys. Res. (D Atmos.)]*, 106(D11):183–191, 2001.
- H. He y R. B. Smith. Stable isotope composition of water vapor in the atmospheric boundary layer above the forests of new england. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D9):11657–11673, 1999. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/1999JD900080.
- C. Herrera. Utilización de la relación cl-br como trazador hidroquímico en hidrología subterránea. *Boletín Geológico y Minero*, 111(4):49–68, 2000.

- C. Herrera. Caracterización hidrogeoquímica del macizo de betancuria, fuerte-ventura, archipiélago de canarias. *Memoria de Tesis, Universidad Politécnica de Cataluña, Depósito legal/ISBN: B*, págs. 37618–2001, 2001.
- R. G. Herrera, D. G. Puyol, E. H. Martín, L. G. Presa y P. R. Rodríguez. Influence of the north atlantic oscillation on the canary islands precipitation. *Journal of climate*, 14(19):3889–3903, 2001.
- J. Hoefs. *Stable isotope geochemistry*. Springer Science & Business Media, 2013.
- C. E. Hughes y J. Crawford. A new precipitation weighted method for determining the meteoric water line for hydrological applications demonstrated using australian and global gnip data. *Journal of Hydrology*, 464:344–351, 2012.
- J. W. Hurrell. Decadal trends in the north atlantic oscillation: regional temperatures and precipitation. *Science*, 269(5224):676–679, 1995.
- IAEA. Guía para el muestreo de la precipitación oiea/gnip, 2014. URL [http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip\\_manual\\_v2.02\\_es\\_hq.pdf](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip_manual_v2.02_es_hq.pdf).
- INM. Las precipitaciones máximas en 24 horas y sus períodos de retorno en españa : un estudio por regiones, 2002.
- J. V. Iribarne y W. L. Godson. *Atmospheric thermodynamics*, vol. 6. Springer Science & Business Media, 2012.
- H. Jacob y C. Sonntag. An 8-year record of the seasonal variation of  $^2\text{h}$  and  $^{18}\text{o}$  in atmospheric water vapour and precipitation at heidelberg, germany. *Tellus B*, 43(3), 2011. ISSN 1600-0889.
- P. James, A. Stohl, N. Spichtinger, S. Eckhardt y C. Forster. Climatological aspects of the extreme european rainfall of august 2002 and a trajectory method for estimating the associated evaporative source regions. *Natural Hazards and Earth System Science*, 4(5/6):733–746, 2004.

- J. Jiménez-Martínez y E. Custodio. El exceso de deuterio en la lluvia y en la recarga a los acuíferos en el área circum-mediterránea y en la costa mediterránea española. *Boletín geológico y minero*, 119(1):21–32, 2008.
- J. Jouzel y R. D. Koster. A reconsideration of the initial conditions used for stable water isotope models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 101(D17):22933–22938, 1996.
- J. Jouzel, R. D. Koster, R. J. Suozzo, G. L. Russell, J. W. C. White y W. S. Broecker. Simulations of the hdo and h218o atmospheric cycles using the nasa giss general circulation model: Sensitivity experiments for present-day conditions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96(D4):7495–7507, 1991. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/90JD02663. URL <http://dx.doi.org/10.1029/90JD02663>.
- J. Jouzel, R. D. Koster, R. J. Suozzo y G. L. Russell. Stable water isotope behavior during the last glacial maximum: A general circulation model analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D12):25791–25801, 1994. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/94JD01819. URL <http://dx.doi.org/10.1029/94JD01819>.
- C. Kendall y J. J. McDonnell. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier, 2012.
- U. S. Kumar, B. Kumar, S. Rai y S. Sharma. Stable isotope ratios in precipitation and their relationship with meteorological conditions in the kumaon himalayas, india. *Journal of hydrology*, 391(1):1–8, 2010.
- J.-E. Lee, I. Fung, D. J. DePaolo y C. C. Henning. Analysis of the global distribution of water isotopes using the ncar atmospheric general circulation model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 112(D16), 2007.
- K.-S. Lee, A. J. Grundstein, D. B. Wenner, M.-S. Choi, N.-C. Woo y D.-H. Lee. Climatic controls on the stable isotopic composition of precipitation in north-east asia. *Climate Research*, 23(2):137–148, 2003.



- X. Lee, S. Sargent, R. Smith y B. Tanner. In situ measurement of the water vapor  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratio for atmospheric and ecological applications. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 22(5):555–565, 2005.
- X. Lee, R. Smith y J. Williams. Water vapour  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratio in surface air in new england, usa. *Tellus B*, 58(4):293–304, 2006.
- M. Majoube. Fractionnement en oxygene-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. phys*, 68(7-8):1423–1436, 1971.
- R. Marrero. Modelo hidrogeoquímico del acuífero de las cañadas del teide, tenerife, islas canarias. *University of Barcelona, Barcelona (in Spanish)*, 2010.
- J. L. Martín, J. Bethencourt y E. Cuevas-Agulló. Assessment of global warming on the island of tenerife, canary islands (spain). trends in minimum, maximum and mean temperatures since 1944. *Climatic Change*, 114(2):343–355, 2012.
- M. V. Marzol. El régimen anual de las lluvias en el archipiélago canario. *Ería*, (14):187–194, 1987.
- L. Merlivat y J. Jouzel. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 84(C8):5029–5033, 1979.
- Y. Miyake, O. Matsubaya y C. Nishihara. An isotopic study on meteoric precipitation. *Papers in Meteorology and Geophysics*, 19(2):243–266, 1968. DOI: 10.2467/mripapers1950.19.2\_243.
- W. G. Mook. *Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico: principios y aplicaciones*, vol. 1. IGME, 2002.
- H. Moser y W. Stichler. Deuterium and oxygen-18 contents as an index of the properties of snow covers. *International Association of Hydrological Sciences Publication*, 114:122–135, 1974.

- D. Noone. The influence of midlatitude and tropical overturning circulation on the isotopic composition of atmospheric water vapor and antarctic precipitation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 113(D4), 2008.
- D. Noone e I. Simmonds. Associations between  $\delta^{18}\text{O}$  of water and climate parameters in a simulation of atmospheric circulation for 1979-95. *Journal of Climate*, 15(22):3150–3169, 2002.
- D. Noone y C. Sturm. Comprehensive dynamical models of global and regional water isotope distributions. En *Isoscapes*, págs. 195–219. Springer, 2010.
- D. Noone, J. Galewsky, Z. D. Sharp, J. Worden, J. Barnes, D. Baer, A. Bailey, D. P. Brown, L. Christensen, E. Crosson *et al.* Properties of air mass mixing and humidity in the subtropics from measurements of the d/h isotope ratio of water vapor at the mauna loa observatory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 116(D22), 2011.
- P. A. O’Gorman y T. Schneider. Energy of midlatitude transient eddies in idealized simulations of changed climates. *Journal of Climate*, 21(22):5797–5806, 2008.
- D. W. Oxtoby, W. A. Freeman y T. F. Block. *Chemistry: Science of change*. Harcourt Brace College Publishers, 1998.
- R. Pachauri y A. Reisinger. Cambio climático 2007: Informe de síntesis. *Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC)*, 2007.
- H. Peng, B. Mayer, S. Harris y H. Roy Krouse. A 10-yr record of stable isotope ratios of hydrogen and oxygen in precipitation at calgary, alberta, canada. *Tellus B*, 56(2):147–159, 2004. ISSN 1600-0889. DOI: 10.1111/j.1600-0889.2004.00094.x. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0889.2004.00094.x>.
- M. A. Poage y C. P. Chamberlain. Empirical relationships between elevation and the stable isotope composition of precipitation and surface waters: considera-

- tions for studies of paleoelevation change. *American Journal of Science*, 301(1): 1–15, 2001.
- S. Prada, C. Figueira, N. Aguiar y J. V. Cruz. Stable isotopes in rain and cloud water in madeira: contribution for the hydrogeologic framework of a volcanic island. *Environmental Earth Sciences*, 73(6):2733–2747, 2015.
- D. G. Puyol, R. García-Herrera, A. M. M. Hernández y E. H. Martín. Reconstrucciones climáticas. el ejemplo de la oscilación del atlántico norte. *Física de la Tierra*, 16:83–92, 2004.
- X. Quan, P. Webster, A. Moore y H. Chang. Seasonality in sst-forced atmospheric short-term climate predictability. *Journal of climate*, 17(16):3090–3108, 2004.
- D. Rank y W. Papesch. Isotopic composition of precipitation in austria in relation to air circulation patterns and climate. *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate. IAEA-TECDOC-1453*, págs. 19–36, 2005.
- R. Rayleigh. L. theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Philosophical Magazine Series 5*, 42(259):493–498, 1896.
- M. Ridal, A. Jonsson, M. Werner y D. P. Murtagh. A one-dimensional simulation of the water vapor isotope hdo in the tropical stratosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D23):32283–32294, 2001. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/2000JD000268. URL <http://dx.doi.org/10.1029/2000JD000268>.
- E. Riesenfeld y T. Chang. Über den gehalt an hdo und h218o in reben un schnee. *Berichte der Durstigen Chemischen Gesellschaft Jahrgang*, 69:1305–1307, 1963a.
- E. Riesenfeld y T. Chang. Über die vertilung der schweren waserisotopen auf der erde. berichte der durstigen chemischen gesellschaft jahrgang. *Berichte der Durstigen Chemischen Gesellschaft Jahrgang*, 69:1308–1310, 1963b.

- M. Rindsberger, M. Magaritz, I. Carmi y D. Gilad. The relation between air mass trajectories and the water isotope composition of rain in the mediterranean sea area. *Geophysical Research Letters*, 10(1):43–46, 1983. ISSN 1944-8007. DOI: 10.1029/GL010i001p00043.
- M. Rindsberger, S. Jaffe, S. Rahamim y J. Gat. Patterns of the isotopic composition of precipitation in time and space: data from the israeli storm water collection program. *Tellus B*, 42(3):263–271, 1990.
- S. Rodríguez, X. Querol, A. Alastuey, G. Kallos y O. Kakaliagou. Saharan dust contributions to pm10 and tsp levels in southern and eastern spain. *Atmospheric Environment*, 35(14):2433–2447, 2001.
- K. Rozanski. Deuterium and oxygen-18 in atmospheric part of hydrological cycle. *Sci. Bull. Acad. Mining Metallurgy*, 1098:1–100, 1987.
- K. Rozanski y L. Araguás-Araguás. Spatial and temporal variability of stable isotope composition of precipitation over the south american continent. *Bull. Inst. fr. études andines*, 24(3):379–390, 1995.
- K. Rozanski, C. Sonntang y K. O. Münnich. Factors controlling stable isotope composition of european precipitation. *Tellus*, 34(2):142–150, 1982. ISSN 2153-3490. DOI: 10.1111/j.2153-3490.1982.tb01801.x.
- K. Rozanski, L. Araguás-Araguás y R. Gonfiantini. Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, 258(5084):981–985, 1992.
- K. Rozanski, L. Araguás-Araguás y R. Gonfiantini. Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate change in continental isotopic records*, págs. 1–36, 1993.
- K. Rozanski, K. Froehlich, W. Mook y W. Stichler. Environmental isotopes in the hydrological cycle-principles and applications. *Technical Documents Hydrol*, 39: 1–117, 2001.

- O. Saighi. Isotopic composition of precipitation from algiers and assekrem. *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate*, IAEA, Isotope Hydrology Section. Vienna, Austria, págs. 5–17, 2005.
- V. Salamalikis, A. Argiriou y E. Dotsika. Stable isotopic composition of atmospheric water vapor in patras, greece: A concentration weighted trajectory approach. *Atmospheric Research*, 152:93–104, 2015.
- J. M. Sanz. *Caracterización hidrogeológica del acuífero de la Aldea (Gran Canaria)*. Tesis Doctoral, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2005.
- H. Schoch-Fischer, K. Rozanski, H. Jacob, C. Sonntag, I. Jouzel, G. Östlund y M. Geyh. Hydrometeorological factors controlling the time variation of  $d$ ,  $18\text{O}$  and  $3\text{H}$  in atmospheric water vapour and precipitation in the northern westwind belt. *IAEA, (ed.), Isotope Hydrology. Vienna, IAEA*, págs. 3–30, 1983.
- M. A. Scholl, S. B. Gingerich y G. W. Tribble. The influence of microclimates and fog on stable isotope signatures used in interpretation of regional hydrology: East maui, hawaii. *Journal of Hydrology*, 264(1):170–184, 2002.
- H. Sodemann, C. Schwierz y H. Wernli. Interannual variability of greenland winter precipitation sources: Lagrangian moisture diagnostic and north atlantic oscillation influence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 113(D3), 2008.
- C. Sonntag y H. Schoch-Fischer. Deuterium and oxygen  $18$  in water vapour and precipitation: Application to atmospheric water vapour transport and to paleoclimate. 1985.
- E. Sosa, J. Guerra y M. Arencibia. Isotopic composition of rainwater in the subtropical island of tenerife, canary islands. *Journal of Environmental Hydrology*, 19, 2011.

- M. K. Stewart. Stable isotope fractionation due to evaporation and isotopic exchange of falling waterdrops: Applications to atmospheric processes and evaporation of lakes. *Journal of Geophysical Research*, 80(9):1133–1146, 1975. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/JC080i009p01133.
- A. Stohl y P. James. A lagrangian analysis of the atmospheric branch of the global water cycle. part i: Method description, validation, and demonstration for the august 2002 flooding in central europe. *Journal of Hydrometeorology*, 5 (4):656–678, 2004.
- K. Suzuki e Y. Endo. Oxygen isotopic composition of winter precipitation in central japan. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 106(D7): 7243–7249, 2001.
- C. Taylor. The vertical variations of the isotopic concentrations of tropospheric water vapour over continental europe and their relationship to tropospheric structure. dept. sci. ind. res., rep ins-r-107. 1972.
- C. Taylor. Vertical distribution of deuterium in atmospheric water vapour: problems in application to assess atmospheric condensation models. *Tellus B*, 36 (1), 1984.
- D. W. Thompson y J. M. Wallace. Annular modes in the extratropical circulation. part i: month-to-month variability\*. *Journal of Climate*, 13(5):1000–1016, 2000.
- C. Torres, E. Cuevas y J. Guerra. Characterization of the marine boundary layer and the free troposphere in the subtropical region over canary islands. *3rd Spanish-Portuguese Assembly of Geodesy and Geophysics*, 2002.
- C. J. Torres, E. Cuevas, J. C. Guerra y V. Carreño. Caracterización de las masas de aire en la región subtropical sobre canarias. En *V Simposio Nacional de Predicción*. Madrid Madrid, págs. 20–23, 2001.

- P. Treble, W. Budd, P. Hope y P. Rustomji. Synoptic-scale climate patterns associated with rainfall  $\delta^{18}\text{O}$  in southern Australia. *Journal of Hydrology*, 302(1): 270–282, 2005.
- E. Uriel y J. A. Manzano. Análisis multivariante aplicado. 2002.
- A. I. Veeger *et al.* Geochemical methods for evaluating the origin and evolution of ground water in volcanic rocks. 1991.
- X.-F. Wen, X.-M. Sun, S.-C. Zhang, G.-R. Yu, S. D. Sargent y X. Lee. Continuous measurement of water vapor d/h and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratios in the atmosphere. *Journal of Hydrology*, 349(3):489–500, 2008.
- M. Werner, P. M. Langebroek, T. Carlsen, M. Herold y G. Lohmann. Stable water isotopes in the ECHAM5 general circulation model: Toward high-resolution isotope modeling on a global scale. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 116(D15), 2011.
- J. W. White y S. D. Gedzelman. The isotopic composition of atmospheric water vapor and the concurrent meteorological conditions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 89(D3):4937–4939, 1984.
- T. Yamanaka, M. Tsujimura, D. Oyunbaatar y G. Davaa. Isotopic variation of precipitation over eastern Mongolia and its implication for the atmospheric water cycle. *Journal of Hydrology*, 333(1):21–34, 2007.
- C. J. Yapp. A model for the relationships between precipitation d/h ratios and precipitation intensity. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 87(C12):9614–9620, 1982. ISSN 2156-2202. DOI: 10.1029/JC087iC12p09614.
- K. Yoshimura, M. Kanamitsu y M. Dettinger. Regional downscaling for stable water isotopes: A case study of an atmospheric river event. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 115(D18), 2010.
- Y. Yurtserver y J. Gat. Atmospheric waters in stable isotope hydrology. Deuterium and oxygen in water cycle. *Tech. Rep. Ser. I.A.E.A.*, 210:103–142, 1981.

- Y. Yurtsever. Worldwide survey of stable isotopes i precipitation. *Rep. Sect. Isotope Hydrol., IAEA*, 1975.
- L. Zhang, D. J. Jacob, X. Liu, J. A. Logan, K. Chance, A. Eldering y B. R. Bojkov. Intercomparison methods for satellite measurements of atmospheric composition: application to tropospheric ozone from tes and omi. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(10):4725–4739, 2010.



Este trabajo se ha realizado dentro del marco de estos proyectos de investigación:

- Estudio de la Contribución del Agua de Niebla a la zona Saturada y a la recarga de Acuíferos mediante la utilización de isótopos estables (ECANSA), financiado por la Fundación CajaCanarias. Código: AGUA09.
- Estudio del potencial de captación de agua de niebla en un ecosistema forestal a lo largo del continuo atmósfera-bosque-suelo-acuífero y su relación con los parámetros atmosféricos afectados por el cambio climático y la desertificación, financiado por el Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente. Código: RTA2013-00088-C02-02.