

*Seguimiento y caracterización isotópica del Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) en diferentes ambientes subterráneos: cavidades epigénicas e hipogénicas*

*Monitoring and isotopic characterization of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) in different underground environments: epigenic and hypogenic caves*

**Autora: Inga Rodríguez Mur**



**Universidad de Almería**  
**Master Uso Sostenible de los Recursos naturales y Servicios Ecosistémicos**  
**Junio 2018**

**Director: Ángel Fernández Cortés**  
**Departamento de Biología y Geología**



## Agradecimientos

A mi familia que desde la distancia siempre ha estado ahí, brindándome todo su amor y todo su apoyo en las metas que me propongo.

A Carito mi compañera de aventuras, por ser impulso y motivación permanente, por confiar en mí y en mis capacidades, por aterrizarme cuando me salgo de órbita.

A mi Director de Tesis Ángel Fernández, por su entera disposición para llevar a cabo este trabajo, por transmitir sus conocimientos desinteresadamente, por su amabilidad y buena onda.

A la Asociación Universitaria Iberoamericana de Posgrados AUIP, por ser financiadora de este sueño.

A los profesores y compañeros de la Universidad de Almería que no perdieron la oportunidad de quedarse en mi recuerdo.

## Resumen

En este Trabajo Fin de Máster se han caracterizado los procesos de intercambio de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) entre los diferentes elementos que componen un sistema kárstico subterráneo, atmósfera exterior, cueva y suelo. Se ha estudiado la evolución temporal del contenido en CO<sub>2</sub> del aire en tres (3) cuevas kársticas de la Península Ibérica, las cuales presentan características microclimáticas, geológicas y geomorfológicas diversas, así como una génesis diferente. Dos de las cuevas analizadas son cuevas epigénicas con comportamientos opuestos entre sí en relación al CO<sub>2</sub> a lo largo de un ciclo anual, debido a diferencias principalmente en su interacción aerodinámica con el ambiente exterior. La tercera cueva corresponde a una cueva hipogénica con concentraciones de gases anómalas asociadas a una espeleogénesis activa, producida por una fuente endógena profunda de gases y presencia de hidrotermalismo. Mediante el seguimiento y muestreo sistemático de aire en este conjunto de cuevas, se obtuvieron los datos de concentración de CO<sub>2</sub> y su respectiva señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en los diferentes elementos del sistema (exterior-cueva-suelo). A partir de estos datos se construyeron diagramas Keeling para la identificación y caracterización isotópica de la fuente original de CO<sub>2</sub> del sistema subterráneo. A partir de los diagramas Keeling plot se incorporaron las funciones que modelizan, tanto la difusión gaseosa desde una fuente de CO<sub>2</sub> con mayor concentración a un reservorio con menor concentración (destilación tipo Rayleigh), como el proceso de mezcla de masas de aire por procesos advectivos (renovación del aire subterráneo con aire de la atmósfera exterior). Finalmente, en función de los procesos de intercambio de CO<sub>2</sub> predominantes en las cuevas, se identificó el papel de las cuevas como fuente/sumidero de CO<sub>2</sub>.

El análisis comparativo de datos ha permitido caracterizar las variaciones estacionales de la concentración de CO<sub>2</sub> y su señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en cada sistema subterráneo, las cuales están reguladas principalmente por las condiciones termohigrométricas en el exterior y en la cavidad, controlando los procesos de ventilación y el intercambio de materia y energía entre ambos ambientes. Las características geomorfológicas de cada sistema y la fuente de origen del CO<sub>2</sub> juegan un papel muy importante en la dinámica de este gas. Para cuevas epigénicas como Castañar de Ibor y Ojo Guareña, se encontró en general que valores de concentración de CO<sub>2</sub> altos y señales isotópicas más bajas (ligeras) marcan períodos de aislamiento, es decir escasa o baja ventilación, donde predomina el proceso de difusión del gas desde el perfil suelo/epikarst y la cueva se comporta como sumidero de CO<sub>2</sub>. Por el contrario, valores de concentración de CO<sub>2</sub> bajos y señales isotópicas más altas (pesadas) son indicativos de la prevalencia de una ventilación activa regulada por un proceso de advección entre la atmósfera exterior y el interior de la cueva, por ende, la cueva tiende a comportarse como emisor (fuente) de CO<sub>2</sub>. Un caso excepcional lo constituye la Sima del Vapor, ejemplo de cueva hipogénica activa, donde la dinámica del CO<sub>2</sub> está claramente controlada por la difusión del gas desde del ambiente subterráneo hacia el suelo externo y por la convección de aire endógeno desde el fondo de la cueva hacia la atmósfera exterior, de forma que podemos afirmar que la Sima se comporta como un emisor neto de CO<sub>2</sub> durante todo el año.

## Abstract

In this Master's Dissertation, the CO<sub>2</sub> carbon dioxide exchange processes taking place between the different elements that compose a subterranean karst system; external atmosphere, cave and soil, have been characterized. The temporal evolution of air CO<sub>2</sub> has been studied in three (3) karstic caves from the Iberian Peninsula. These caves present different microclimatic, geological and geomorphological features, as well as different genesis. Two of the studied caves are epigenetic caves with opposite behaviours in relation to CO<sub>2</sub> dynamic throughout an annual cycle. These opposite behaviours are due to differences mainly in their aerodynamic interaction with the external environment. The third one corresponds to a hypogenic cave with anomalous gases concentrations associated with an active speleogenesis, triggered by a deep endogenous source of gases and hydrothermalism. Through monitoring and a systematic sampling of air in this set of caves, the data of CO<sub>2</sub> concentration and its respective isotope signal  $\delta^{13}\text{CO}_2$  were obtained in the different elements of the system (exterior-cave-soil). These data were used to construct Keeling diagrams in order to identify and classify the isotopic properties of the original source of CO<sub>2</sub> at the underground system. Functions that model both the gaseous diffusion from a CO<sub>2</sub> source with higher concentration to a reservoir with lower concentration (Rayleigh distillation) and the mixing of air masses by advective processes (renewal of the underground air with air from the outside atmosphere) were incorporated with the Keeling plots. Finally, the role of caves as CO<sub>2</sub> source / sink was identified based on the predominant CO<sub>2</sub> exchange processes in the caves.

The comparative data analysis has allowed to characterize the seasonal variations of the CO<sub>2</sub> concentration and its  $\delta^{13}\text{CO}_2$  isotopic signal in each underground system. These variations are regulated mainly by thermo-hygrometric conditions in both, exterior and in the cavity, controlling the ventilation processes and the exchange of matter and energy between both environments. The geomorphological features and the source of CO<sub>2</sub> of each system play a key role on the dynamic of this gas. For epigenetic caves, such as Castañar de Ibor and Ojo Guareña, it was generally found that high CO<sub>2</sub> concentration values and lower (lighter) isotopic signals mark periods of isolation, that is, limited or low ventilation where the gas diffusion process predominates from the soil/epikarst profile and the cave behaves as a CO<sub>2</sub> sink. On the contrary, values of low CO<sub>2</sub> concentration and higher (heavier) isotopic signal point out the prevalence of an active ventilation controlled through an advection process between the external atmosphere and cave air; therefore, the cave tends to behave as an emitter (source) of CO<sub>2</sub>. An exceptional case is Sima del Vapor, an example of active hypogenic cave, where the CO<sub>2</sub> dynamics are clearly controlled by the diffusion of the gas from the underground environment towards external soil and by the endogenous air convection from the bottom of the chasm towards the external atmosphere. Considering the previous, it is possible to affirm that the Sima behaves as a net emitter (source) of CO<sub>2</sub> throughout the year.



## Tabla de contenido

Agradecimientos.....	2
Resumen.....	3
Abstract.....	4
Tabla de contenido.....	5
Lista de Figuras.....	7
Lista de Tablas.....	9
1. Introducción y objetivos.....	10
2. Descripción de zonas de estudio.....	14
2.1 Castañar de Ibor.....	16
2.1.1 Características del lugar.....	16
2.1.2 Contexto geológico y geomorfológico.....	16
2.1.3 Condiciones aerodinámicas o de ventilación.....	18
2.2 Ojo Guareña.....	19
2.2.1 Características del lugar.....	19
2.2.2 Contexto geológico y geomorfológico.....	19
2.2.3 Condiciones aerodinámicas o de ventilación.....	21
2.3 Sima del Vapor.....	22
2.3.1 Características del lugar.....	22
2.3.2 Contexto geológico y geomorfológico.....	22
2.3.3 Condiciones aerodinámicas o de ventilación.....	24
3. Metodología.....	25
3.1 Procedimiento de muestreo.....	25
3.2 Técnicas analíticas.....	29
3.3 Análisis y tratamiento de datos.....	31
3.3.1 Modelo Keeling Plot.....	31
3.3.2 Mezcla de aire: atmósfera exterior y CO <sub>2</sub> puro (fuente de origen).....	33
3.3.3 Destilación Rayleigh.....	33
4. Resultados.....	35
4.1 Castañar de Ibor.....	35
4.2 Ojo Guareña.....	38

4.3	Sima del Vapor.....	41
5.	Discusión .....	44
5.1	Castañar de Ibor .....	44
5.2	Ojo Guareña .....	49
5.3	Sima del Vapor.....	55
6.	Conclusiones .....	60
7.	Bibliografía .....	63

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Ubicación geográfica y condiciones climáticas de las zonas de estudio. Clasificación climática siguiendo el método de Köppen-Geiger (AEMET-IM, 2011). Las cuevas estudiadas están localizadas en climas clasificados como <b>Cfb</b> Templado sin estación seca y verano templado (Ojo Guareña), <b>Csa</b> templado con verano seco y caluroso (Castañar de Ibor) y <b>Bsh</b> Estepa cálida (Sima del Vapor).....	16
<b>Figura 2.</b> (A) Vista de planta de la cueva Castañar de Ibor con sus secciones cruzadas. (B) Distribuciones de galería en una sección topográfica SE-NO siguiendo la línea de gradiente máximo (García-Anton et al., 2017). (C) Entrada a la cueva Castañar de Ibor con acceso vertical de 9 m de profundidad y área de 1.5 m <sup>2</sup> . (D) Caseta dentro de la cual se encuentra la entrada de la cueva.....	17
<b>Figura 3.</b> (A) Vista panorámica. (B) Mapa de relieve del Sistema Kárstico de Ojo Guareña (Fernández-Cortés et al., 2015a).....	20
<b>Figura 4.</b> Ubicación de los subsectores estudiados (control ambiental y muestreo de aire) y las principales entradas al sistema subterráneo (Fernández-Cortés et al., 2015a). .....	21
<b>Figura 5.</b> Localización, características geológicas locales y modelo digital del terreno del entorno de la Sima del Vapor en relación a la Falla de Alhama de Murcia (FAM). .....	23
<b>Figura 6.</b> Sección vertical y en planta de la Sima del Vapor con indicación de los puntos de extracción de muestras de aire del suelo exterior (2, 16 y 32 metros de distancia a la entrada). La topografía en planta está referencia respecto a la dirección de la Falla de la Alhama de Murcia (FAM). .....	24
<b>Figura 7.</b> Esquema toma de muestras en suelo ubicado encima de la cueva. ....	25
<b>Figura 8.</b> Esquema toma de muestras en la atmósfera exterior de la cueva. ....	26
<b>Figura 9.</b> Topografía en planta con la ubicación de los puntos de muestreo de la cueva de Castañar de Ibor .....	26
<b>Figura 10.</b> Topografía en planta de los sectores de la cueva y la ubicación de los puntos de muestreo en la cueva Ojo Guareña (extraído de Fernández-Cortés et al., 2015a). .....	27
<b>Figura 11.</b> Sección vertical de la Sima del vapor y ubicación de los puntos de muestreo a diferentes profundidades.....	27
<b>Figura 12.</b> Instalación del sistema de muestreo multipuerto de aire en la Sima del Vapor mediante tuberías flexibles de PVC, realizado por el Grupo Especial de Rescate en Altura (GERA) perteneciente al Cuerpo de Bomberos de la Comunidad de Madrid.....	28
<b>Figura 13.</b> Esquema de muestreo de aire interior de la Sima del vapor utilizando sistema de muestreo multipuerto mediante tuberías flexibles de PVC ubicadas a diferentes profundidades de la cueva.....	28
<b>Figura 14.</b> Analizador de gases óptico de alta resolución (Picarro G2201-i) para la medición de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> y las señal isotópica del carbono de ambos gases mediante espectrometría óptica CRDS .....	30

**Figura 15.** (A) Variación de la concentración de CO<sub>2</sub> en los diferentes ambientes, aire exterior, suelo y cueva y (B) Variación de la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) del aire de la cueva, durante un ciclo anual..... 37

**Figura 16.** Variación temporal de la concentración media de CO<sub>2</sub> y de la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) al interior del sistema kárstico subterráneo de Ojo Guareña en el período 2013-2018..... 41

**Figura 17.** Keeling plot de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$  del total de muestras recolectadas en la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) en Castañar de Ibor, para el período Septiembre 2011-Septiembre 2017..... 45

**Figura 18.** Keeling plot ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$ ) construido a partir de las muestras de aire de la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) para Castañar de Ibor. .... 48

**Figura 19.** Keeling plot ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$ ) del total de muestras recolectadas en la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) – Ojo Guareña, para el período Junio 2013 – Enero 2018 ..... 50

**Figura 20.** Keeling plot ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$ ) del total de muestras recolectadas en la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) – Ojo Guareña, para el período Junio 2013 – Enero 2018, con indicación de los dos patrones distintivos en la dinámica espaciotemporal del gas según la localización en el interior de la cavidad: galería del Museo de Cera y Sala Edelweiss. .... 52

**Figura 21.** Keeling plot ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$ ) construido a partir de las muestras de aire de la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) para el sistema kárstico de Ojo Guareña..... 54

**Figura 22.** Keeling plot ( $1/[\text{CO}_2]$  versus  $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) del sistema subterráneo de la Sima del Vapor; aire cueva (rombos), atmósfera exterior (asteriscos) y aire del suelo (triángulos). (ver texto) .. 56

**Figura 23.** Keeling plot ( $1/[\text{CO}_2]$  versus  $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) del sistema kárstico de la Sima del Vapor: cueva (rombos), atmósfera exterior (asteriscos) y suelo (triángulos)..... 58

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Resumen de las principales características de las cuevas de estudio. La información de la tabla e información adicional puede ser encontrada en (1) Fernández-Cortés et al., 2011 and Alonso-Zarza et al., 2011; (2) Camacho et al., 2006 and Fernández-Cortés et al., 2015a y (3) Pérez-López et al., 2016. ....	15
<b>Tabla 2.</b> Número de campañas realizadas en cada una de las cuevas y período de tiempo de su realización. ....	29
<b>Tabla 3.</b> Medidas promedio con su respectiva desviación estándar para las concentraciones de CO <sub>2</sub> y su señal isotópica $\delta^{13}\text{CO}_2$ en los diferentes ambientes analizados, atmósfera exterior, suelo y cueva – Castañar de Ibor. ....	36
<b>Tabla 4.</b> Medidas promedio con su respectiva desviación estándar para las concentraciones de CO <sub>2</sub> y su señal isotópica $\delta^{13}\text{CO}_2$ en los diferentes ambientes analizados, atmósfera exterior, suelo y cueva, que conforma el sistema kárstico subterráneo de Ojo Guareña. ....	40
<b>Tabla 5.</b> Medidas promedio con su respectiva desviación estándar para las concentraciones de CO <sub>2</sub> y su señal isotópica $\delta^{13}\text{CO}_2$ en los diferentes ambientes analizados, atmósfera exterior, suelo y cueva – Sima del Vapor. ....	43

## 1. Introducción y objetivos

Las propiedades radiativas de la atmósfera están fuertemente influenciadas por la abundancia de los Gases Efecto Invernadero GEI, principalmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), los cuales han aumentado sustancialmente desde el comienzo de la era industrial (aproximadamente en el año 1750). Los GEI representan la fase gaseosa de los ciclos biogeoquímicos globales, que controlan los flujos y las transformaciones de los elementos (carbono, nitrógeno) entre los diferentes componentes del Sistema de la Tierra (atmósfera, océano, suelo, litosfera) mediante procesos bióticos y abióticos (Ciais *et al.*, 2013). Se espera que el cambio climático modifique el clima actual produciendo no solo un calentamiento global progresivo, sino también cambios en la frecuencia, la severidad y la naturaleza de los eventos climáticos extremos. Los modelos climáticos actuales pronostican una intensificación global de eventos de precipitación intensa, extremos de calor y sequías más largas y fuertes (Ciais *et al.*, 2013). Uno de los mayores retos actuales en este tema consiste en la identificación y caracterización de todas las posibles fuentes, reservorios y sumideros de esos gases de efecto invernadero (GEIs) para poder calcular de forma más precisa los balances globales, especialmente en el ciclo del carbono.

Si bien se ha venido trabajando a nivel mundial en modelizaciones cada vez más robustas para el cálculo de los flujos de intercambio atmosférico de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y de otros gases GEI, existen aún incertidumbres y vacíos que superar. La interacción entre todos los factores que contribuyen a las variaciones de concentración de GEI en la atmósfera y su impacto directo en la modificación del clima, no está aún clara y es objeto de una intensa actividad de investigación en los últimos años (Hartmann *et al.*, 2013; Ciais *et al.*, 2013). Dentro de las investigaciones requeridas para complementar los vacíos mencionados, se ha identificado la necesidad de estudiar el papel de la atmósfera subterránea como una parte que ejerce una importante influencia en las características fisicoquímicas de la atmósfera libre y en sus contenidos en GEIs, como también se destaca la necesidad de profundizar en estudios relacionados con el vulcanismo submarino y su relación con el ciclo del carbono del océano y la influencia en el proceso de calentamiento global de otras posibles intervenciones de carácter antropogénico como la geoingeniería troposférica (por ejemplo; inyección de azufre en la estratosfera para modificar su albedo) (Herndon, 2017).

Los balances globales de carbono suelen relacionar, básicamente, el intercambio de flujos entre atmósfera y suelo con los procesos de fotosíntesis y respiración (Vargas *et al.*, 2011), obviando el papel que juegan los procesos geoquímicos en los que está involucrado el carbono y que se localizan en el subsuelo. Sin embargo, a escala anual y en función de las condiciones climáticas, los flujos de carbono de carácter abiótico en el subsuelo pueden ser mayores que los flujos puramente biológicos (Kowalski *et al.*, 2008; Cuezva *et al.*, 2011). En la región subterránea situada entre la superficie del



suelo y el nivel freático (conocida como zona no saturada o vadosa), cuyo ejemplo más característico corresponde a la zona vadosa de los terrenos kársticos, se producen gran cantidad de procesos biogeoquímicos que actúan como reguladores naturales del intercambio de gases entre el subsuelo y la atmósfera. Según (Engel, 2011) este ecosistema terrestre, el cual posee una alta capacidad de intercambio gaseoso con la atmósfera y mecanismos conocidos potencialmente aplicables para el secuestro de carbono (a través de la disolución y precipitación de carbonato), no se ha contabilizado en términos de balances de CO<sub>2</sub> y representa entre 15-20% de la superficie terrestre libre de hielo (Suchet *et al.*, 2003; Dürr *et al.*, 2005; Ford y Williams, 2007; Hollingsworth, 2009). Estudios recientes han estimado que los ambientes subterráneos kársticos podrían representar hasta un 56.2% (1.46 PgC/año) del sumidero perdido de CO<sub>2</sub> y un 56.5% de la tasa de crecimiento anual de CO<sub>2</sub> atmosférico (2.26 PgC/año) (Fernández-Cortés *et al.*, 2015a). Estas estimaciones son consistentes con los valores aportados en estudios previos que cifran en 2.0 PgC la cantidad de carbono almacenado en terrenos kársticos a escala global (Serrano-Ortiz *et al.*, 2010). Adicionalmente, se han hecho estimaciones más recientes teniendo en cuenta la zona no saturada de los acuíferos de todo el mundo (sistemas kársticos y no kársticos), en donde se calcula un sumidero de carbono entre 2-53 PgC/año (Baldini *et al.*, 2018).

Estas estimaciones sobre el carbono almacenado en la zona vadosa, preferentemente de terrenos kársticos, son del mismo orden de magnitud que los datos aportados por Ciais *et al.* (2013) en el quinto informe de evaluación del Panel Intergubernamental de Cambio Climático, en donde se manifiesta que efectivamente existe un sumidero desconocido de CO<sub>2</sub> estimado en  $2,6 \pm 1,2$  PgC/año durante la última década (2000-2009) y una tasa de crecimiento anual de CO<sub>2</sub> atmosférico durante el mismo período, que se ha estimado en  $4.0 \pm 0.2$  PgC/año

En un sistema kárstico subterráneo cabe diferenciar entre procesos epigénicos e hipogénicos, tanto desde la perspectiva de formación de las cavidades, como en relación de la fuente de origen de CO<sub>2</sub> presente en estos medios. La génesis y evolución de la mayoría de cavidades está relacionada con la infiltración de agua de lluvia en terrenos con materiales carbonáticos, con una incorporación previa en disolución de CO<sub>2</sub> generado en el suelo. En este tipo de cavidades, denominadas epigénicas o meteóricas, los fluidos y energía necesaria para la disolución de la roca caja carbonática (o evaporítica) procede, por lo tanto, de la superficie (atmósfera y suelo). Sin embargo, “existe otro tipo de cavidades, denominadas hipogénicas, cuyo origen está relacionado generalmente con el ascenso de fluidos hidrotermales” (Gázquez *et al.*, 2012), en muchas ocasiones de carácter ácido debido a la presencia de CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S disueltos, de procedencia más o menos profunda y usualmente desconectados del flujo superficial (Palmer, 2011). Se estima que este último tipo de sistemas kársticos representan entre el 5-10 % de las cuevas a escala mundial (Forti, 1996; Forti *et al.*, 2002). El término “hipogénico” no hace referencia necesariamente a cuevas especialmente profundas sino al origen de los fluidos que implicados en el proceso de cavernamiento (Klimchouk, 2007; Klimchouk *et al.*, 2017). Con respecto a la

fuelle de origen del CO<sub>2</sub> que se encuentra al interior de las cuevas, podemos resaltar que los ambientes subterráneos de origen hipogénico presentan, frecuentemente, unas condiciones microambientales que pueden considerarse anómalas, y en algunos casos extremas, en comparación con las registradas en cavidades de origen epigenético (por ejemplo: anomalías geotérmicas, hidrotermalismo y flujos ascendentes de gases de origen endógeno). Los gases liberados por las filtraciones en un ambiente kárstico hipogénico responden a una compleja hidroquímica, fruto de la diversidad en el origen del agua implicada; agua meteórica (infiltración) o agua procedente de un acuífero profundo (generalmente hidrotermal), o bien una mezcla de estas (Forti *et al.*, 2002). Por su parte, para las cuevas epigénicas la fuente de CO<sub>2</sub> proviene principalmente del resultado de la actividad orgánica que tiene lugar en la cobertera edáfica (Baldini *et al.*, 2006; Faimon *et al.*, 2012; Breecker *et al.*, 2012) y/o la zona vadosa (Noronha *et al.*, 2015; Matthey *et al.*, 2016).

El transporte de CO<sub>2</sub> entre los diferentes ambientes que conforma un sistema kárstico (atmósfera exterior, cueva y suelo) está controlado por diferentes procesos biogeoquímicos que marcan el intercambio gaseoso del sistema, por ejemplo; disolución/precipitación de carbonatos, degradación de la materia orgánica, respiración de las raíces, entre otros. Aparte de estos procesos, intervienen otros procesos puramente físicos (abióticos) como la difusión gaseosa o el transporte de masas de aire por advección. La transferencia de CO<sub>2</sub> de origen orgánico hacia zonas menos concentradas y en todo el sistema de poros, grietas y vacíos del lecho rocoso y del suelo, se ve favorecida por el proceso de difusión gaseosa desencadenado como respuesta al gradiente de concentración de este gas (Breecker *et al.*, 2012; García-Antón *et al.*, 2014), es decir el CO<sub>2</sub> se desplaza del lugar con mayor concentración de dicho gas, al lugar de menor concentración. El proceso de difusión gaseosa está influenciada por la humedad existente en el suelo, de forma que un incremento en el contenido de agua del suelo provoca un aumento de las tasas de respiración de CO<sub>2</sub> pero, a su vez, disminuye la difusividad del gas al existir menor proporción de fase gaseosa (García-Antón *et al.*, 2017; Pla *et al.*, 2017). Por su parte, la advección es un proceso físico que determina la renovación del medio subterráneo con aire de la atmósfera exterior, de forma que se genera una ventilación con flujo de aire proveniente del exterior (menor concentración de CO<sub>2</sub>) hacia la cueva y la salida simultánea del aire subterráneo con mayor concentración de CO<sub>2</sub> hacia el exterior (Frisia *et al.*, 2011; Fernández-Cortés *et al.*, 2015a; Matthey *et al.*, 2016). Los contrastes de densidad del aire (controlados por gradiente de temperatura entre el aire de la cueva y la atmósfera) y la geometría de la cueva determinan el movimiento advectivo del aire que produce la ventilación de la cueva (Faimon *et al.*, 2012; Sánchez-Cañete *et al.*, 2013; James *et al.*, 2015). Otro vehículo de transporte del CO<sub>2</sub> derivado del suelo es el agua de infiltración con CO<sub>2</sub> disuelto y su posterior desgasificación en el ambiente subterráneo. Este proceso está relacionado con la formación de espeleotemas. Sin embargo, varios estudios recientes apuntan a que la contribución de CO<sub>2</sub> (gas) por goteo en cuevas es relativamente bajo en comparación con la entrada de CO<sub>2</sub> derivada del suelo en fase gaseosa (Baldini *et al.*, 2006; Frisia *et al.*, 2011; Breecker *et al.*, 2012).

La investigación desarrollada para el presente Trabajo Fin de Máster se ha centrado en la realización de las últimas campañas de muestreo en la cueva Sima del Vapor (año 2018), su respectivo proceso de análisis de laboratorio para obtención de concentraciones de CO<sub>2</sub> y su respectiva señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  y el procesamiento y análisis de datos correspondiente a 3 diferentes tipos de cuevas ubicadas en la península Ibérica, a las cuales se viene haciendo seguimiento desde el año 2011 mediante la realización de diferentes proyectos de investigación, que se mencionan más adelante.

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Máster es caracterizar la influencia de la atmósfera subterránea como reguladora del CO<sub>2</sub> contenido en la zona baja de la Troposfera, a partir del seguimiento y evaluación de las concentraciones y contenido isotópico de este gas en sistemas subterráneos de diversa índole. Este objetivo general se contempla mediante el cumplimiento de los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la(s) fuente(s) de origen de CO<sub>2</sub> presente en los diferentes tipos de cueva estudiadas.
- Caracterizar los mecanismos mediante los que se producen los procesos de intercambio de CO<sub>2</sub> en cada una de las cuevas (difusión, advección)
- Determinar los factores desencadenantes y limitantes de los procesos de intercambio gaseoso en el sistema cueva-suelo-atmósfera.

## 2. Descripción de zonas de estudio

Las zonas de estudio corresponden a diferentes cuevas localizadas en la Península Ibérica (Figura 1), las cuales presentan diferentes características a nivel morfológico, geológico y de condiciones climáticas tal y como se describe en la Tabla 1. Las cavidades estudiadas son: Cueva de Castañar (Cáceres), Sistema Kárstico de Ojo Guareña (Burgos) y Sima del Vapor (Murcia). Dichas cuevas fueron seleccionadas teniendo en cuenta en primer lugar la disponibilidad de información sobre muestreos de seguimiento (bases de datos), recolectada a través de los siguientes proyectos y contratos de investigación realizados durante los últimos años y en curso:

- CGL2016-78318-C2-2-R: Seguimiento y caracterización físico-química de gases de efecto invernadero en ambientes subterráneos hipogénicos. Entidad Financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad. Duración: 30/12/2016 - 29/12/2019.
- CGL2013-43324-R: Exploración y seguimiento de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en ambientes subterráneos. Entidad Financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad. Duración: 01/01/2014 - 31/12/2016.
- CGL2010-17108/BTE: Variabilidad temporal de la concentración de CO<sub>2</sub> en sistemas kársticos: Mecanismos de interacción subsuelo-atmósfera e implicaciones en el balance global del carbono. Entidad Financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación. Duración: 01/01/2011-31/12/2013.
- Contrato: Sistema de Control Ambiental y su seguimiento durante un año en el Complejo Kárstico de Ojo Guareña. Entidad financiadora: Junta de Castilla-León. Duración: abril 01/04/2013 – 30/10/2014.
- Contrato: Monitorización de las condiciones microambientales, hidrogeoquímicas y de conservación del Monumento Natural “Cueva de Castañar” (y contratos posteriores de ampliación de la investigación). Administración financiadora: Junta de Extremadura. Periodo: 2006-2017.

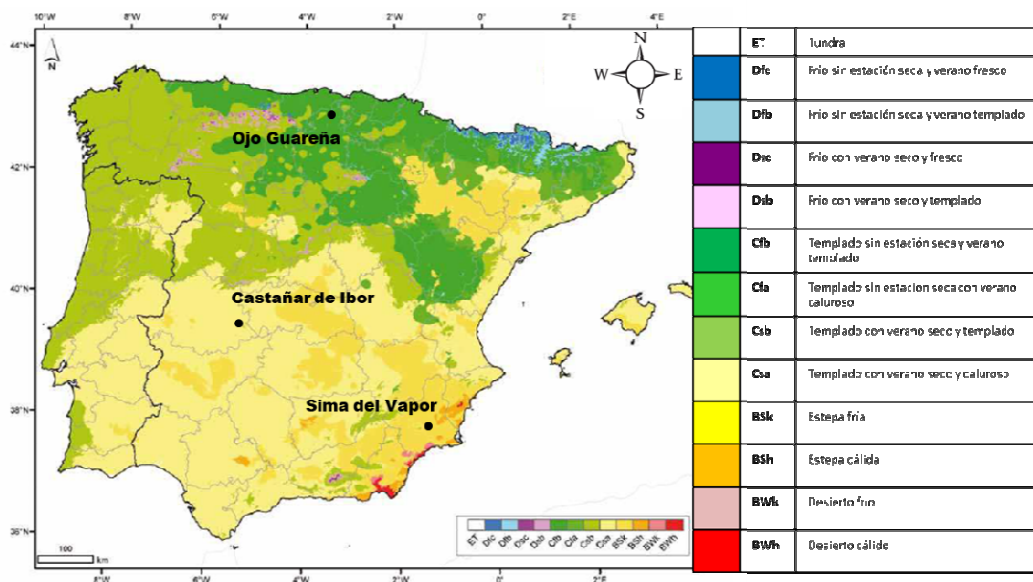
Otro factor que motivó la selección de las cuevas tiene que ver con la representatividad y singularidad de éstos sistemas subterráneos. Con respecto a la representatividad se tienen tres (3) diferentes tipos de cuevas, dos (2) epigénicas, en las cuales el Dióxido de Carbono CO<sub>2</sub> proviene de una fuente edáfica, pero cada una de ellas con una dinámica ambiental diferente, y una (1) hipogénica en la cual la fuente de CO<sub>2</sub> proviene de una fuente endógena profunda. Las cuevas epigénicas corresponden a Castañar de Ibor y Ojo Guareña. La mayor parte de las cavidades presentan dos patrones de ventilación a lo largo del año: una estación de ventilación preferente y otra de relativo aislamiento respecto a la atmósfera exterior. En nuestro caso, Ojo guareña debido a la existencia de varias entradas, cuenta con un patrón de ventilación, dominado preferentemente por las cotas topográficas de las zonas de conexión directa. Este sistema debido a su complejidad (tamaño y geomorfología), presenta una

ventilación activa y preferente en invierno y una fase de aislamiento general durante el periodo estival. Por su parte, Castañar de Ibor es una cueva más pequeña, con una sola entrada, y con características en donde la doble membrana que engloba a la cavidad (roca encajante y suelo) tiende a alcanzar un estado de plena saturación hídrica, limitando el intercambio gaseoso entre la cavidad y el exterior a través de la red de fisuras y poros. Lo anterior hace que predomine el aislamiento (preferente en invierno) sobre la ventilación (preferente en verano), es decir siendo un caso contrario de lo que sucede en Ojo Guareña.

La singularidad se denota en la Sima del Vapor (Murcia), cueva con evidencias de espeleogénesis hipogénica (CO<sub>2</sub> endógeno) activa por el ascenso de fluidos hidrotermales asociados a la actividad de una falla (Falla de Alhama de Murcia), con aire a una temperatura media entre 38-43 °C en las zonas más profundas y una humedad relativa del 100%.

**Tabla 1.** Resumen de las principales características de las cuevas de estudio. La información de la tabla e información adicional puede ser encontrada en (1) Fernández-Cortés et al., 2011 and Alonso-Zarza et al., 2011; (2) Camacho et al., 2006 and Fernández-Cortés et al., 2015a y (3) Pérez-López et al., 2016.

Cueva	Coordenadas geográficas de la entrada de la cueva			Roca encajante	Datos morfométricos			Clima: datos promedio anuales			
	Latitud	Longitud	Altitud (m.s.n.m)		Profundidad del área muestreada	Longitud del área muestreada	Longitud Total	Clasificación	T (°C)	Rain (mm)	Cueva T (°C)
Castañar de Ibor	39° 38' 13" N	5° 25' 33" W	590	Pizarras y areniscas con dolomías	15-55 m (promedio 25 m)	650 m	2315 m	Mediterráneo o Csa: templado con verano seco y caliente	15.5	546	17
Ojo Guareña	42° 20' N	3° 39' W	785	Calizas y calizas dolomíticas	30 -80 m (promedio 52 m)	2.5 km	110 km	Oceánico o Cfb: templado sin estación seca y verano templado	10.1	778.1	10.8
Sima del vapor	37° 51' 19.358" N	1° 25' 11.817" W	295	Conglomerados con rocas carbonatadas y metamórficas	85 m	40m	40m	Mediterráneo o Csa: templado con verano seco y caliente	17.1	306	43



**Figura 1.** Ubicación geográfica y condiciones climáticas de las zonas de estudio. Clasificación climática siguiendo el método de Köppen-Geiger (AEMET-IM, 2011). Las cuevas estudiadas están localizadas en climas clasificados como **Cfb** Templado sin estación seca y verano templado (Ojo Guareña), **Csa** templado con verano seco y caluroso (Castañar de Ibor) y **Bsh** Estepa cálida (Sima del Vapor).

## 2.1 Castañar de Ibor

### 2.1.1 Características del lugar

Castañar de Ibor es una cueva kárstica localizada en la Región de Extremadura en el SO de España a una altitud de 590 m.s.n.m. El área geográfica se caracteriza por un clima mediterráneo, específicamente un clima templado sin estación seca y verano templado, tal y como se describe en la Tabla 1 y Figura 1. La precipitación anual es relativamente baja (546 mm/año) con largos períodos de sequía y lluvias máximas en otoño. La temperatura media anual del lugar es de 15.5 °C y la temperatura en el interior de la cueva es de 17°C, con mínimas variaciones a lo largo de un ciclo anual (< 0.5 °C/año) (Fernández-Cortés et al., 2011).

### 2.1.2 Contexto geológico y geomorfológico

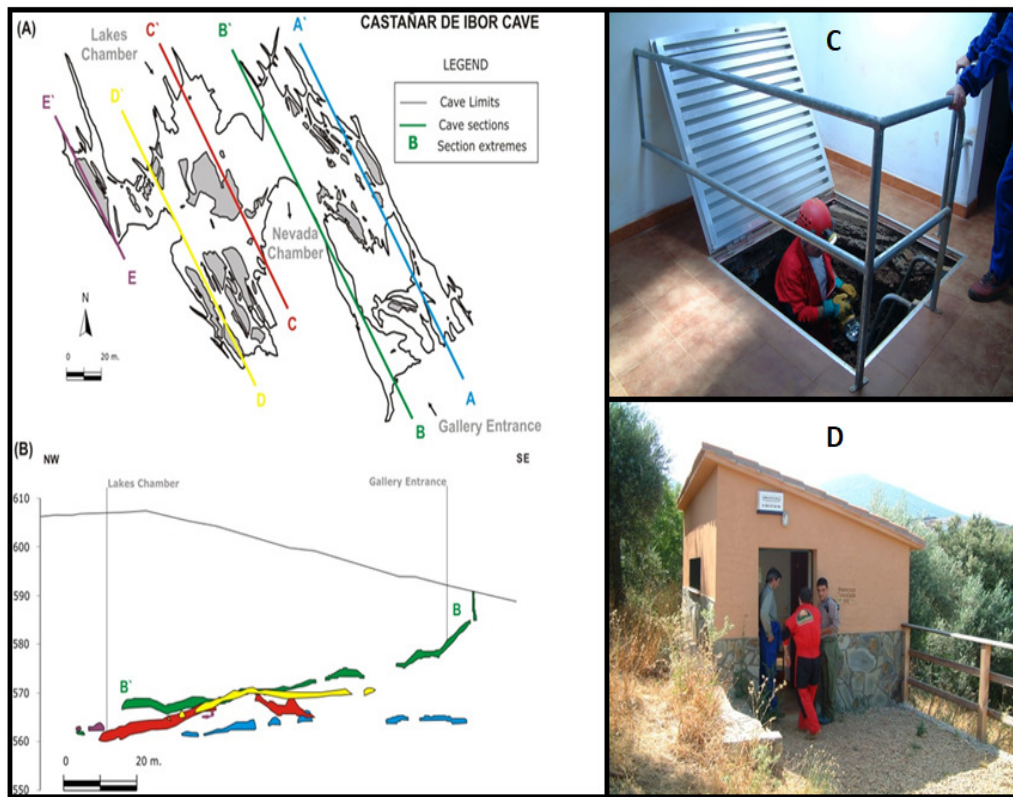
Castañar de Ibor es una cueva epigénica localizada en las inmediaciones del núcleo de un pliegue anticlinal formado por pizarras y areniscas intercaladas con dolomías y magnesitas (Alonso-Zarza et al., 2011). La cueva se desarrolló por la disolución de los estratos dolomíticos, generando un volumen que favoreció el colapso de materiales circundantes como las pizarras y areniscas y, en consecuencia, la formación y ampliación de la cueva. El sistema de fracturas y la composición mineral de la roca encajante en los diferentes caminos de filtración de agua, determina la tasa de infiltración de las aguas meteóricas y, en consecuencia, la composición química del agua y su grado de mineralización. El agua de filtración es rica en Mg, con relaciones de



Ca / Mg que oscilan de 0.5 a más de 1.0 y usualmente saturado en calcita, dolomita y aragonito (Sánchez-Moral et al., 2006).

La entrada de agua en la cueva desde el exterior está restringida a la lenta infiltración que alimenta tres pequeños lagos (Fernández-Cortés et al., 2010; García-Guinea et al., 2013). Esta cueva es especialmente notable por la cantidad y variedad de espeleotemas compuestos principalmente de calcita y aragonito y por sus depósitos de “moonmilk” compuestos por huntita, dolomita e hidromagnesita. Los espeleotemas masivos se asocian con fracturas principales y planos de interestratificación, mientras que las ramificaciones y los espeleotemas fibrosos, en su mayoría aragonitos, están relacionados con filtración capilar o agua de goteo (Alonso-Zarza et al., 2011).

La cueva exhibe un patrón en forma de laberinto con una distribución de galerías que indica un fuerte control estructural y litológico en su formación. La única entrada a la cueva se corresponde con un acceso vertical, de 9 m de profundidad y un área de 1.5 m<sup>2</sup>, con una doble puerta-trampilla instalada dentro de una caseta, actuando todo como una efectiva barrera aislante de los cambios ambientales en el entorno exterior (Figura 2).



**Figura 2.** (A) Vista de planta de la cueva Castañar de Ibor con sus secciones cruzadas. (B) Distribuciones de galería en una sección topográfica SE-NO siguiendo la línea de gradiente máximo (García-Anton et al., 2017). (C) Entrada a la cueva Castañar de Ibor con acceso vertical de 9 m de profundidad y área de 1.5 m<sup>2</sup>. (D) Caseta dentro de la cual se encuentra la entrada de la cueva.

### 2.1.3 Condiciones aerodinámicas o de ventilación

La dinámica ambiental de esta cueva se conoce a partir de los resultados procedentes de estudios previos (Fernández-Cortés et al., 2011). A continuación, se describen los principales rasgos del patrón de intercambio gaseoso entre la cueva y la atmósfera exterior durante un ciclo anual tipo.

Durante el invierno y gran parte de la primavera (diciembre a mayo) la temperatura exterior permanece constantemente por debajo de la temperatura del aire de la cavidad, la humedad relativa exterior es alta (60-90%) y la lluvia representa el 40% del total anual. Bajo estas condiciones ambientales, la doble membrana que engloba a la cavidad (roca encajante y suelo) tiende a alcanzar un estado de plena saturación hídrica, lo que limita el intercambio de aire entre la cavidad y el exterior a través de la red de fisuras y poros de esta doble membrana.

Cuando se alcanzan las condiciones de confinamiento de la cavidad, lo cual sucede principalmente durante los periodos con frecuentes lluvias, aumenta la proporción de agua en la red de micro-fracturas con estructuras penetrativas (inferiores a 1 mm) y con un tipo de infiltración de carácter difásico (agua + aire). Este hecho retarda el proceso de transferencia de gases por difusión entre la cavidad y la atmósfera externa, favoreciendo así el control barométrico sobre el intercambio de aire a través de la entrada a la cavidad y en función de las fluctuaciones de la presión del aire en el exterior.

Las condiciones de confinamiento se alcanzan de forma gradual en función del proceso de infiltración, de modo que durante las fases de semi-confinamiento del sistema kárstico los incrementos barométricos en el exterior afectan al aire atrapado en la red de fisuras de la zona vadosa, favoreciendo su movilización hacia la atmósfera de la cavidad (Fernández-Cortés et al., 2011).

Desde finales de mayo y durante todo el verano (de junio a octubre) la temperatura del aire exterior supera constantemente a la temperatura del aire de la cavidad, la humedad relativa exterior cae por debajo del 60% y las precipitaciones registradas representan porcentajes inferiores al 20% del total repartidas en un extenso periodo de 130 días, aproximadamente. Estas condiciones favorecen los procesos de evaporación en la zona externa y provocan la apertura parcial del sistema poroso del suelo y la red de acogida-fisuras de roca encajante (membranas de aislamiento de la cavidad). Por lo tanto, el intercambio de aire entre la cavidad y la atmósfera exterior es favorecido, generando un intenso proceso de desgasificación de la atmósfera subterránea que queda reflejado en la disminución de la concentración de gases como el CO<sub>2</sub> o el radón (Fernández-Cortés et al., 2011).

Desde septiembre a noviembre la temperatura externa cae por debajo de la temperatura de la cavidad (finales de septiembre-octubre), la humedad relativa en el exterior aumenta de forma significativa y se producen los primeros eventos de lluvia intensos. La conjunción de estos factores provoca un progresivo incremento del grado de humedad retenida en suelo y roca hasta alcanzar la saturación y el aislamiento de la

atmósfera interna. Durante esta fase ocurre la etapa de máxima infiltración (Fernández-Cortés et al., 2011).

## 2.2 Ojo Guareña

### 2.2.1 Características del lugar

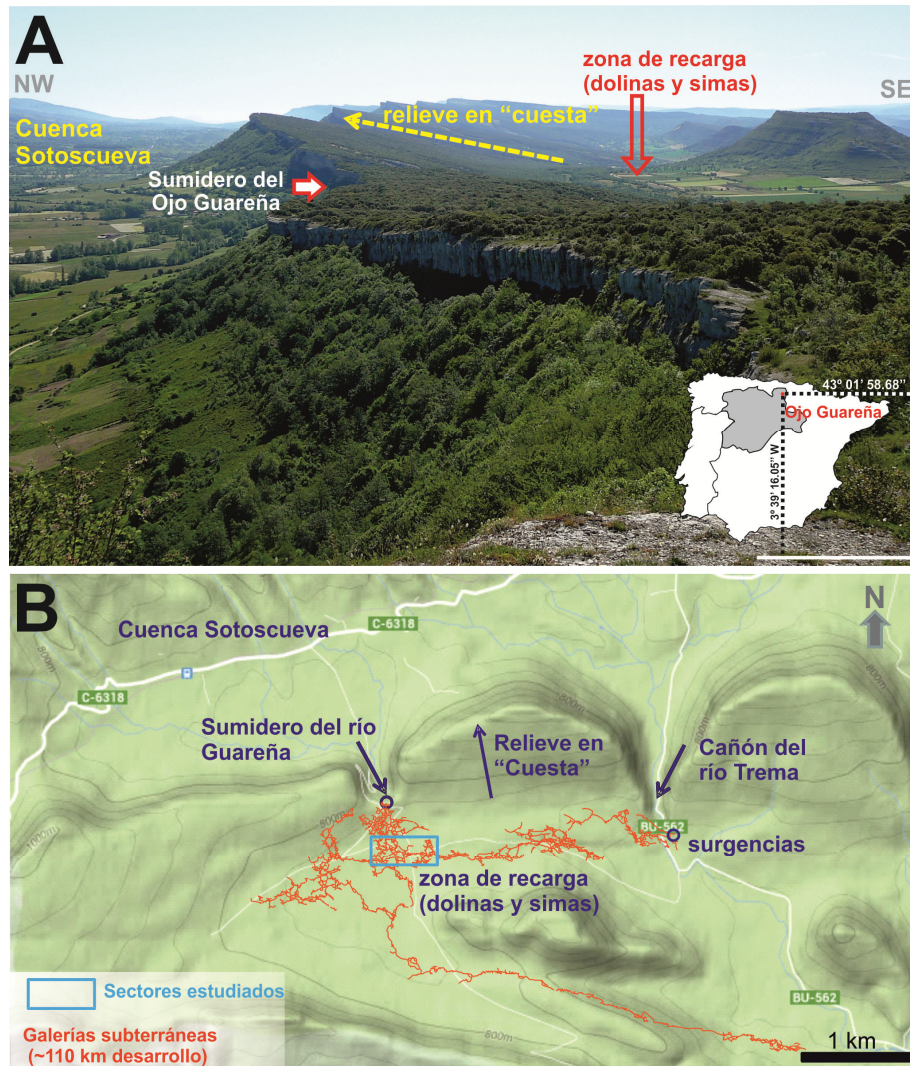
Sistema Kárstico ubicado en el norte de la provincia de Burgos En esta zona geográfica el clima es templado, sin estación seca y verano templado, tal y como se describe en la Tabla 1 y Figura 1. La precipitación anual es aproximadamente 778 mm, la temperatura media anual del lugar es 10.1 °C y la temperatura de la cueva de 10.8°C, considerando el periodo de registro de los estudios previos consultados (Fernández-Cortés et al., 2015a).

### 2.2.2 Contexto geológico y geomorfológico

Dos unidades geomorfológicas principales se pueden distinguir en esta área kárstica localizada en la cuenca de las Merindades de Sotoscueva; por una parte, al norte una red hidrográfica en superficie que confluye en una zona de alimentación hídrica al sistema subterráneo ("ojo" o sumidero del río Guareña) y, por otra parte, al sur una zona de recarga hídrica o llanura elevada con una forma en escarpe "cuesta" relacionada a una sinclinal con una secuencia de calizas y margas del Cretácico (Figura 3A).

En la dirección opuesta a la red hidrográfica (Los ríos Guareña y Trema), en relación con el elevado escarpe "cuesta", está el factor geomorfológico que controla la génesis del sistema subterráneo. En el límite entre ambas unidades geomorfológicas (cuenca Sotoscueva y el escarpe "cuesta"), hay un cañón kárstico (río Trema) y también un punto de infiltración preferencial o sumidero (Ojo Guareña). Esta última es la principal entrada de agua de aguas de escorrentía que contribuyen a ampliar y desarrollar la red de galerías. El agua subterránea, y en consecuencia la dirección de las galerías de la cueva, se dirige a la cuenca de captación del río Trema, donde se encuentran varios manantiales (Figura 3B) (Fernández-Cortés et al., 2015a).

El sistema de cuevas Ojo Guareña, una de los sistemas de cuevas de mayor desarrollo en Europa con más de 100 km de desarrollo, está distribuido en varios niveles superpuestos, compuestos de pasajes de hasta 10 m de alto y 20 m de ancho con tres principales entradas y varias otras cavidades menores (Fernández-Cortés et al., 2015a).



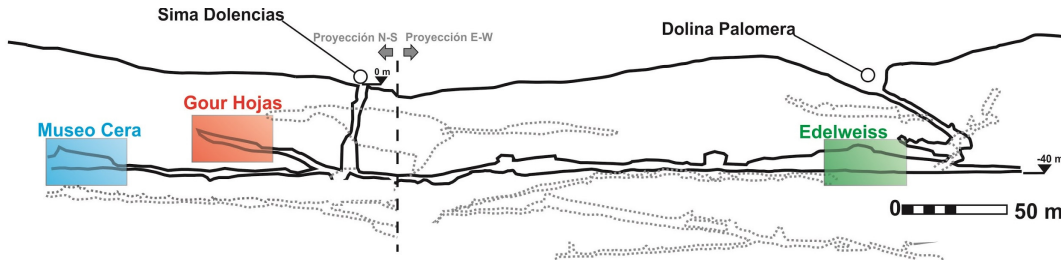
**Figura 3.** (A) Vista panorámica. (B) Mapa de relieve del Sistema Kárstico de Ojo Guareña (Fernández-Cortés et al., 2015a).

En la zona de recarga hídrica ubicada en el relieve en cuesta, podemos encontrar varias entradas al sistema kárstico subterráneo, como la dolina Palomera y la sima Dolencias sumidero. La red de galerías entre ambas entradas constituye la zona de estudio para el presente trabajo, correspondiendo a un sector de unos 3 km de longitud con tres subsectores principales para el control ambiental y toma de muestras de aire: Edelweiss, Gours Hojas y Museo Cera. Esta zona de estudio representa sólo el 2% de todo el sistema subterráneo del karst de Ojo Guareña (Figura 4).

La corriente del río Ojo Guareña que se incorpora al sistema subterráneo a través del sumidero, juega un papel clave en las condiciones ambientales de las galerías estudiadas de la cueva. Durante la temporada de recarga hídrica preferente, principalmente después de lluvias fuertes y continuas, se produce una inundación de estas galerías estudiadas y más someras, muchas de ellas localizadas por encima del sumidero del Ojo Guareña. La tasa de entrada de agua a la cueva a través de la



corriente del sumidero del Ojo Guareña tiene un rango desde 0.1 m<sup>3</sup>/s durante la temporada seca a 0.65 m<sup>3</sup>/s en invierno y primavera. Durante eventos extremadamente lluviosos, las aguas de escorrentía superficial son canalizadas en el arroyo Villamartín que finalmente se encuentra con la cueva a través de la cascada ubicada en Dolencias sumidero.



**Figura 4.** Ubicación de los subsectores estudiados (control ambiental y muestreo de aire) y las principales entradas al sistema subterráneo (Fernández-Cortés et al., 2015a).

### 2.2.3 Condiciones aerodinámicas o de ventilación

La capacidad del sistema subterráneo de intercambiar materia y/o energía con el exterior va a depender de su nivel de interconexión, siendo el agua de infiltración y el aire los principales vehículos de este intercambio. En el caso de cavidades como Ojo Guareña, los canales de comunicación están fuertemente condicionados por las características estructurales de la roca encajante (planos de estratificación, diaclasas y fracturas) y se desarrollan a favor del sistema natural de drenaje. Las aperturas directas (como Palomera o Sima Dolencias), grietas y oquedades en la roca, son las vías preferentes de intercambio de fluidos entre el medio subterráneo y la atmósfera externa.

Es bien conocido que los procesos de intercambio de aire cavidad-exterior por ventilación están controlados por la diferencia de densidad entre ambas masas de aire (y por tanto de temperatura) y/o presión del aire entre el exterior y la cavidad (Fernández-Cortés et al., 2011; Faimon et al., 2012; James et al., 2015). Las variaciones de las condiciones meteorológicas del exterior generan desequilibrios en la relación de densidades y de presión barométrica entre el exterior (ext.) y la atmósfera subterránea (int.) y desencadenan los movimientos de masas de aire y, por tanto, el intercambio gaseoso entre ambos medios. El nivel de ventilación, así como el gradiente de temperatura ( $T$ ) y/o densidades ( $\rho$ ) que lo provoca ( $T_{ext} > T_{int}$ ,  $\rho_{ext} < \rho_{int}$  o:  $T_{ext} < T_{int}$ ,  $\rho_{ext} > \rho_{int}$ ), está condicionado por las vías de conexión entre las masas de aire, tanto su tamaño como su ubicación, que determinan el flujo de aire así como los períodos preferenciales de ventilación a lo largo de un ciclo anual.

La mayor parte de las cavidades presentan dos patrones de ventilación a lo largo del año: una estación de ventilación preferente y otra de relativo aislamiento respecto a la atmósfera exterior. Las cuevas con varias entradas practicables, como es el caso del complejo kárstico de Ojo Guareña, tienen un patrón de ventilación preferentemente dominado por las cotas topográficas de esas zonas de conexión directa. La Sima Dolencias que actúa como vía de entrada principal del aire externo durante los

periodos de ventilación preferente (invierno o franjas horarias del día con mínimos térmicos). Su situación en la parte superior de la cavidad a mayor cota que la dolina Palomera favorece el patrón de ventilación que se registra en invierno de forma preferente.

Dentro del sector estudiado se distinguen dos zonas que pueden catalogarse como sub-ambientes de baja energía, Museo de Cera y en menor medida la Sala Cacique, según la clasificación de Heaton (1986). El resto son áreas de alta energía en las que se produce una fuerte variabilidad termohigrométrica a lo largo del ciclo natural anual y se establecen corrientes de circulación de aire con un sentido preferente desde la zona de Dolencias hacia la Sala Edelweiss que, en última instancia, es evacuado a través de la dolina Palomera (Fernández-Cortés et al., 2015a).

## 2.3 Sima del Vapor

### 2.3.1 Características del lugar

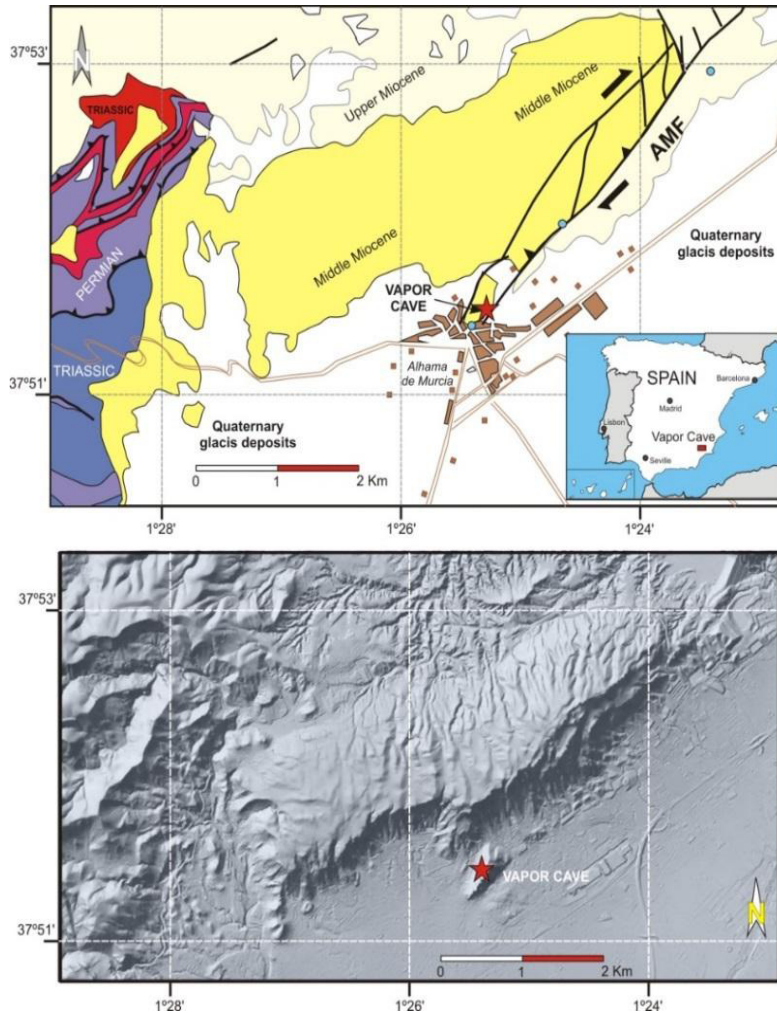
La Sima del Vapor se localiza en el municipio de Alhama de Murcia, en la vertiente sur del Cerro del Castillo y ubicada a una altitud de 295 m.s.n.m. El área geográfica es caracterizada por un clima de estepa cálida (AEMET-IM, 2011) tal y como se describe en la Tabla 1 y Figura 1. La precipitación anual es baja (306 mm/año). La temperatura media anual del lugar es de 17.1 °C y la temperatura en el interior de la cueva es de 43°C (temperatura muy alta que indica con claridad una anomalía en este parámetro).

### 2.3.2 Contexto geológico y geomorfológico

El cerro donde se ubica la Sima del Vapor forma parte de la Sierra de la Muela y está directamente relacionado con la falla de Alhama de Murcia (FAM), concretamente con el segmento de falla comprendido entre las localidades de Totana y de Alcantarilla (Figura 5). La falla de Alhama de Murcia, constituye una de las fallas tectónicamente más activa de la Península Ibérica, siendo la responsable del terremoto de Lorca del año 2011 de magnitud 5.1, causando muchos efectos geológicos como la caída de rocas y aparición de grietas en el terreno y afectando a un área cercana a los 1000 km<sup>3</sup> alrededor del epicentro (Pérez-López et al., 2011). La Sima del Vapor se desarrolla en conglomerados del Mioceno (Tortonense) con clastos redondeados de rocas carbonatadas y metamórficas (Pérez-López et al., 2016).

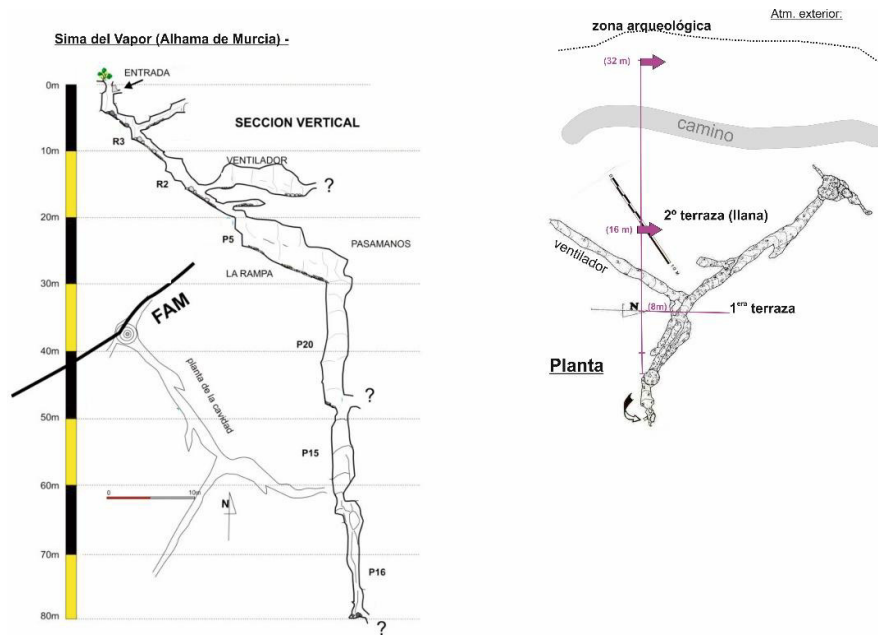
La parte más profunda de la Sima del Vapor que se ha explorado hasta la fecha (-84 m, aproximadamente) está relacionada topográficamente con los Baños de Alhama, explotado durante varios períodos históricos de la localidad (Romanos, Árabes, Edad Media, y Edad Moderna). El agua subterránea que abastece a los Baños de Alhama tiene temperatura de 41°C, un pH de 6.8, y una concentración de Cl<sup>-</sup> y HCO<sub>3</sub> propia de aguas carbonatadas. La señal isotópica del dióxido de carbono disuelto en el agua varía entre  $-8 < \delta^{13}\text{CO}_2\text{‰} < -4$ , indicando la posible influencia de la degradación térmica de carbonatos (Cerón et al., 1998).





**Figura 5.** Localización, características geológicas locales y modelo digital del terreno del entorno de la Sima del Vapor en relación a la Falla de Alhama de Murcia (FAM).

La entrada de la cueva de Sima del Vapor tiene forma ovalada y sus ejes miden 0.6 x 0.75 m. Es una cueva hipogénica dividida en dos secciones bien definidas; la galería subvertical y un pozo vertical, con una profundidad total explorada de -84 m (Figura 6). La primera galería es un conducto a favor de la pendiente con sección ovalada, de 50 m de longitud y pequeños conductos de salida cegados en el techo de la galería. Esta parte de la sima se corresponde con una galería maestra de carácter hipogénico que alcanza una profundidad de -30 m, y que se desarrolla a favor de una fractura próxima a la superficie y perpendicular a la dirección de la FAM (Figura 6). La parte superior de esta galería muestra las características morfogenéticas típicas de un conducto de salida (*outlet*), con algunas cúpulas y canales verticales que se elevan desde el techo, uno de estos conductos conectó con el exterior configurando la única y estrecha entrada a la sima localizada en una cota superior. La galería maestra subvertical está conectada a un canal de alimentación o pozo vertical (*feeder*) de 50 m de desarrollo, que alcanza -84 m de profundidad y está directamente asociado al plano de la FAM (dirección NE-SO).



**Figura 6.** Sección vertical y en planta de la Sima del Vapor con indicación de los puntos de extracción de muestras de aire del suelo exterior (2, 16 y 32 metros de distancia a la entrada). La topografía en planta está referenciada respecto a la dirección de la Falla de la Alhama de Murcia (FAM).

### 2.3.3 Condiciones aerodinámicas o de ventilación

La Sima del Vapor está siendo objeto en la actualidad de un programa intensivo de control microambiental y muestreo de gases en el marco del proyecto CGL2016-78318-C2-2-R: “Seguimiento y caracterización físico-química de gases de efecto invernadero en ambientes subterráneos hipogénicos”, anteriormente mencionado. Los resultados preliminares aportados por este proyecto confirman que la Sima del Vapor presenta en la actualidad una espeleogénesis hipogénica activa por el ascenso de fluidos hidrotermales, con aire a una temperatura media entre 38-43 °C en las zonas más profundas y una humedad relativa del 100%. La atmósfera subterránea de la Sima del Vapor presenta valores extremos de otros gases como el CO<sub>2</sub> (mayor a 1%) y condiciones hipóxicas (18-19% de O<sub>2</sub>). Se ha encontrado un gradiente térmico vertical de 3.2 °C / 100 m asociado a los frecuentes microsismos combinados con la actividad hidrotermal (Pérez-López et al., 2016). Este gradiente térmico actual es capaz de mantener un proceso convección libre y ascenso de gases endógenos, en particular vapor de agua (H<sub>2</sub>O (V)) y CO<sub>2</sub> desgasificado a partir de las aguas termales de origen profundo enriquecidas en este gas.

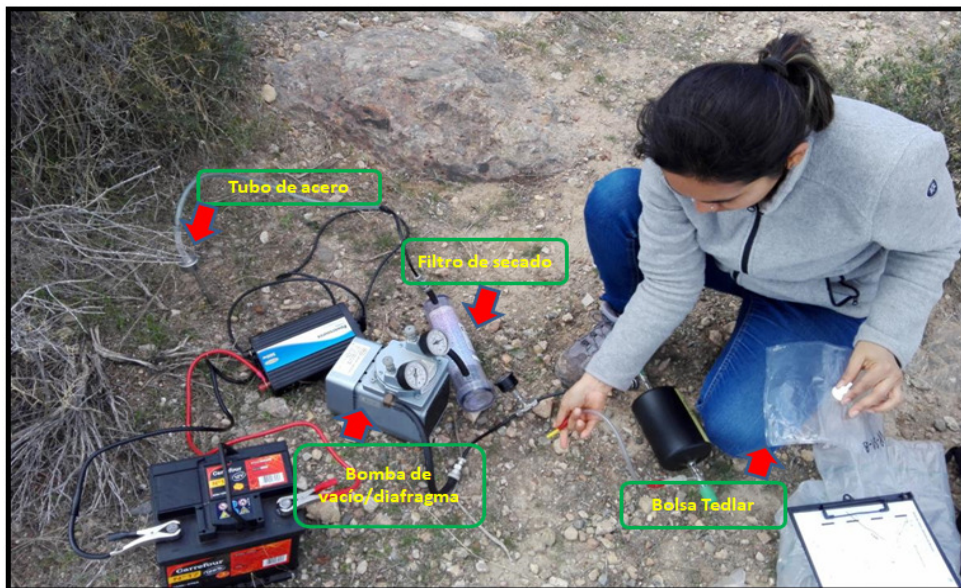
### 3. Metodología

#### 3.1 Procedimiento de muestreo

Se diseñó un programa de muestreo específico para cada una de las cuevas de estudio, con una distribución de la red de puntos de muestreo que atiende a las condiciones geomorfológicas de cada cueva. Dicho programa tuvo como objetivo obtener la información más relevante sobre la composición gaseosa del aire del sistema atmósfera-suelo-cavidad, en concreto en referencia a la concentración de dióxido de carbono en el aire, CO<sub>2</sub> (g), y su señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$ , además de otros parámetros microclimáticos adicionales.

Las campañas de muestreo consistieron en la recolección de muestras discretas de aire de la atmósfera de cada cueva, siguiendo la distribución espacial definida en el interior de cada una de ellas, así como muestras del aire del suelo externo que se encuentra sobre las cavidades y muestras de la atmósfera exterior local.

Para el muestreo del suelo externo se seleccionaron varios puntos que fueran representativos del entorno. En estos puntos se recogieron las muestras de aire del suelo con ayuda de un tubo de acero pequeño, de diámetro de 1 cm, el cual se entierra a una profundidad de entre 40-50 cm. Con ayuda de una bomba de gas de micro-diafragma a 3,1 l/min a presión atmosférica, se succiona el aire y hace pasar por un filtro desecante hasta un sistema de almacenaje hermético de aire (bolsas Tedlar de 1 litro de capacidad), exclusivo para muestreo de gases de efecto invernadero y otros gases traza (Figura 7).

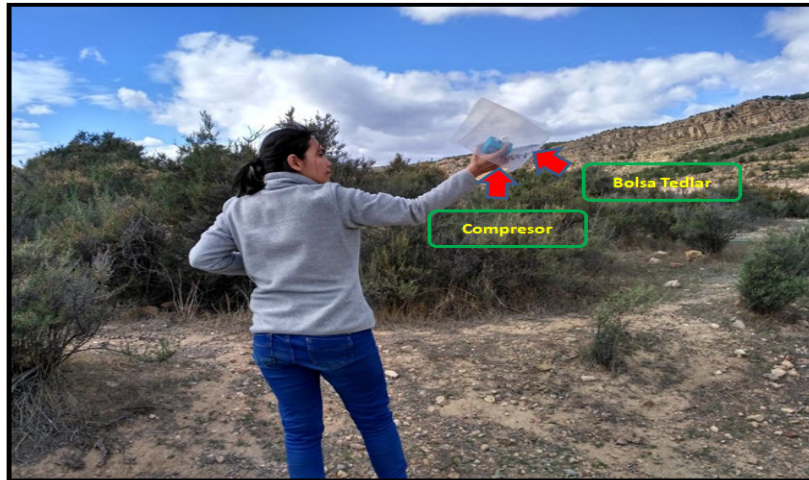


**Figura 7.** Esquema toma de muestras en suelo ubicado encima de la cueva.

Para el muestreo de la atmósfera exterior y del aire de cada cueva se utilizaron compresores (de acuarios) con un caudal a 2 L/min a presión atmosférica, que

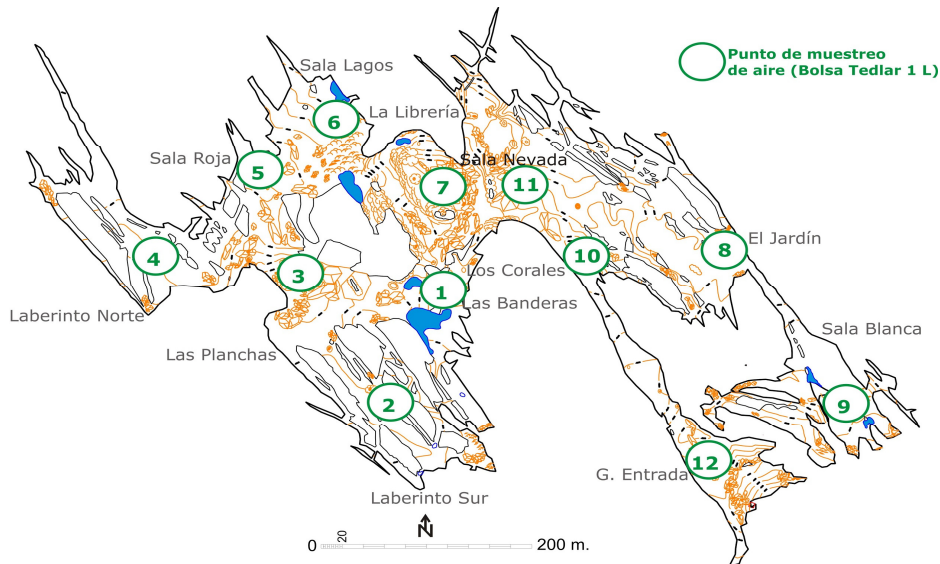


permiten succionar el aire y almacenarlo en una bolsa Tedlar. Antes de la toma de muestra, se purgan las bolsas dos veces con aire del exterior. Para la toma de este tipo de muestras se debe tener en cuenta que la respiración de la persona que toma la muestra no influya en la muestra recolectada, es decir se debe respirar lejos de la bomba. (Figura 8).

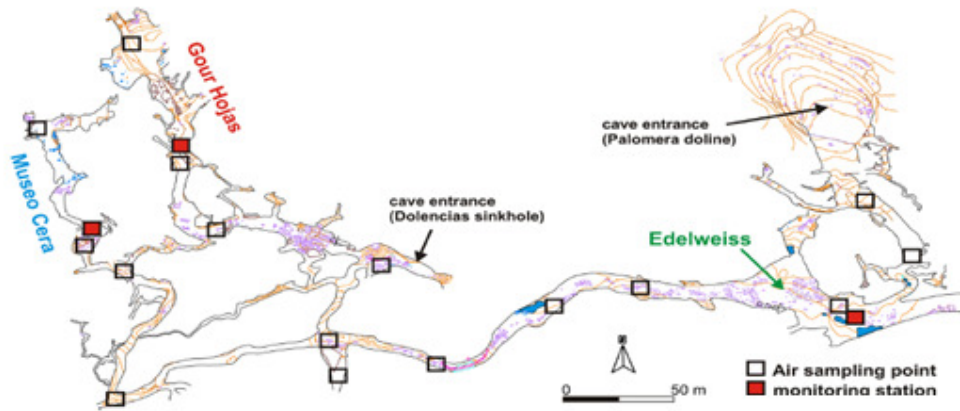


**Figura 8.** Esquema toma de muestras en la atmósfera exterior de la cueva.

A continuación se muestran la distribución espacial de puntos de muestreo de aire interior en la Cueva de Castañar de Ibor y en los sectores estudiados del sistema kárstico de Ojo Guareña (Figuras 9 y 10).

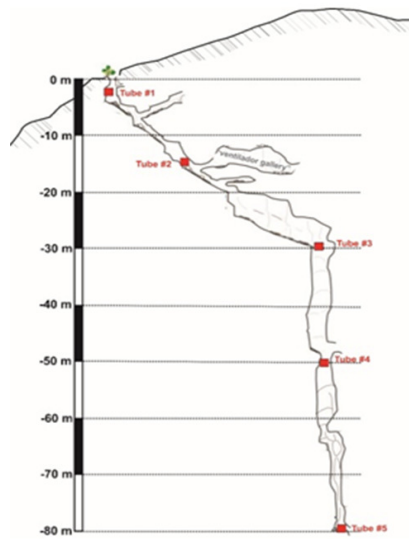


**Figura 9.** Topografía en planta con la ubicación de los puntos de muestreo de la cueva de Castañar de Ibor



**Figura 10.** Topografía en planta de los sectores de la cueva y la ubicación de los puntos de muestreo en la cueva Ojo Guareña (extraído de Fernández-Cortés et al., 2015a).

En la Sima del Vapor de Alhama de Murcia, debido a sus particulares características extremas; elevada temperatura (35-38 °C) y condiciones hipóxicas (18-19 % de O<sub>2</sub>), se diseñó un sistema multipuerto para la extracción de aire subterráneo desde el exterior de la sima (boca de acceso). Este sistema consiste en un conjunto de tuberías flexibles de PVC que permite la obtención de muestras de aire en una red de puntos predefinidos, especialmente distribuidos a diferentes profundidades: -2, -15, -30, -50 y -80 metros (Figura 11).



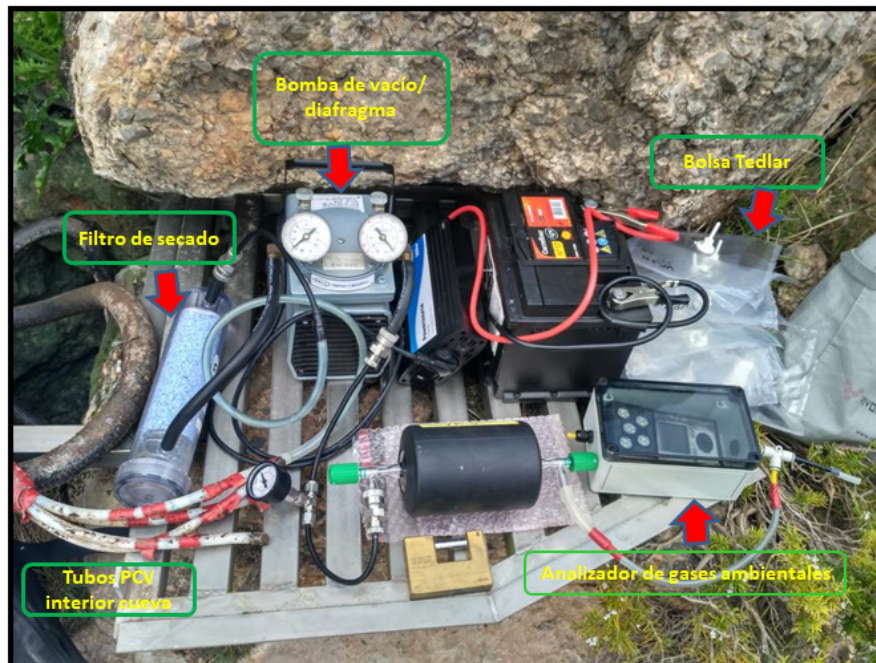
**Figura 11.** Sección vertical de la Sima del vapor y ubicación de los puntos de muestreo a diferentes profundidades.

Esta instalación es de carácter reversible gracias a su fácil montaje/desmontaje. La instalación de este sistema de muestreo multicanal fue realizada en septiembre de 2017 por el Grupo Especial de Rescate en Altura (GERA) perteneciente al Cuerpo de Bomberos de la Comunidad de Madrid (Figura 12).



**Figura 12.** Instalación del sistema de muestreo multipuerto de aire en la Sima del Vapor mediante tuberías flexibles de PVC, realizado por el Grupo Especial de Rescate en Altura (GERA) perteneciente al Cuerpo de Bomberos de la Comunidad de Madrid.

Para el muestreo de aire subterráneo desde el exterior de la sima se utilizó instrumental específico consistente en bombas de vacío y/o microbombas de diafragma con un caudal a presión atmosférica igual o mayor de  $3.1 \text{ l m}^{-1}$ , dispositivos que permiten succionar el aire de cada uno de los tubos flexibles de PVC, pasándolo por un filtro desecante hasta las bolsas de almacenaje Tedlar de 1 litro, todo ello en un intervalo de muestreo de 10 minutos para cada punto (Figura 13).



**Figura 13.** Esquema de muestreo de aire interior de la Sima del vapor utilizando sistema de muestreo multipuerto mediante tuberías flexibles de PVC ubicadas a diferentes profundidades de la cueva.



Con el fin de tomar valores referencia de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en campo y como herramienta de verificación de una correcta extracción del aire por el sistema multicanal, se utilizó para los muestreos en la Sima del Vapor un monitor portátil para el control varios gases (MX6 iBrid, Industrial Scientific). Este equipo fue empleado para controlar y medir los niveles aconsejados de seguridad de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> del aire, además de otros potencialmente presentes en los ambientes hipogénicos (H<sub>2</sub>S, VOCs y H<sub>2</sub>). De igual forma, en algunas campañas de campo en las que se accedió a los primeros 30 metros de la sima, se realizaron medidas in situ complementarias de la temperatura del aire, la humedad relativa, la presión del aire y la concentración CO<sub>2</sub> utilizando los siguientes dispositivos portátiles: Termómetro digital de alta resolución Lufft XP100 (LUFFT, Fellbach, Alemania) con función logger y equipado con sonda PT 100 de 4 hilos 1/10 DIN de alta precisión y resolución; y termo-higrómetro portátil de alta precisión Lufft XP200 multicanal y con función logger y sensor capacitivo de humedad (LUFFT 8120.TFF) y sondas de CO<sub>2</sub> en dos rangos de medición: 0-5000 ppm (LUFFT 7120.CO) y 0-10000 ppm (E+Elektronik EE871).

Para cada punto de muestreo, tanto del aire del suelo, aire exterior y cueva, se toma un duplicado de muestra con el fin de realizar análisis de verificación en otros laboratorios y por seguridad, en caso de pérdida o contaminación de la muestra.

Para el presente Trabajo Fin de Máster se analizan los resultados de una amplia base de datos para cada cueva, obtenidos en los muestreos que se resumen en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Número de campañas realizadas en cada una de las cuevas y período de tiempo de su realización.

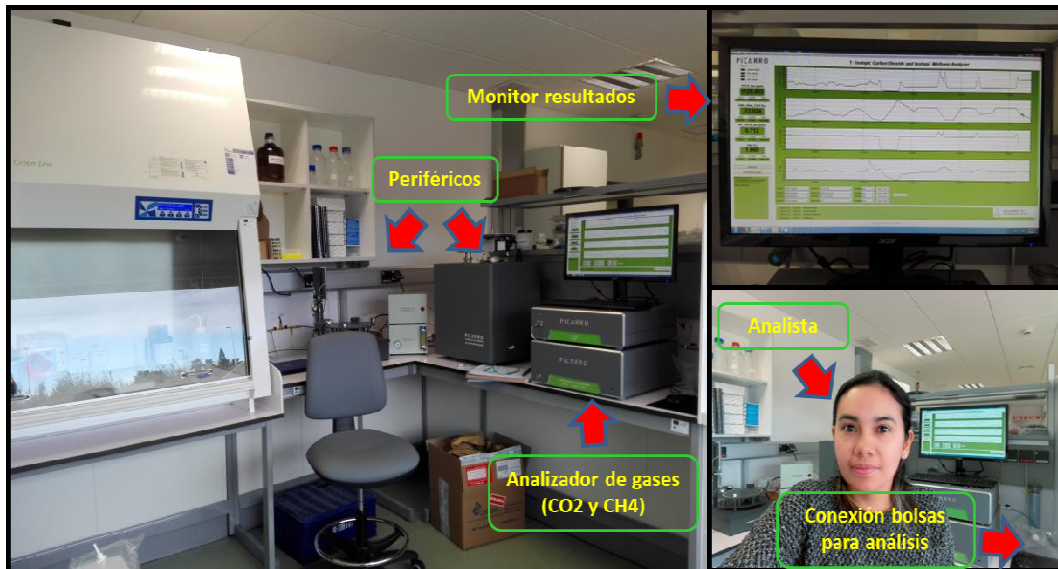
Cueva	Nº de campañas	Período de tiempo	Nºmuestras exterior	Nºmuestras suelo	Nºmuestras cueva	Nºmuestras totales
Castañar de Ibor	28	Septiembre 2011-Septiembre 2017	103	143	236	482
Ojo Guareña	25	Junio 2013-Enero 2018	106	128	297	531
Sima del Vapor	12	Septiembre 2015-Marzo 2018	40	44	92	176

### 3.2 Técnicas analíticas

Las muestras de aire se transportaron al laboratorio para su análisis, el cual se realizó en un período inferior a 48 horas de la toma de cada muestra. Las variables a medir para cada una de las muestras, corresponden a la concentración de CO<sub>2</sub> y su respectiva señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$ . Dicho análisis se realizó mediante un espectrómetro de alta resolución (Picarro G2201-i), tanto en el Laboratorio del Dpto. de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN-CSIC, Madrid) como, recientemente, en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Almería (UAL). Este modelo de analizador está basado en la tecnología Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy (WS-CRDS) y está equipado con un láser en el infrarrojo cercano que

analiza el espectro de absorción de las moléculas de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Con este equipo se aseguran mediciones precisas, en tan solo 10 minutos por muestra, con los siguientes valores de precisión después de 5 minutos de medición: 200 ppb (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>) y 10 ppb (<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>), con una precisión de hasta 0,2‰ en δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> y 5 ppb (<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>) y 1 ppb (<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>), con una precisión de hasta 0,6‰ en δ<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>. El Analizador Picarro G2201i tiene un rango de medida operativa para concentración de CO<sub>2</sub> entre 100 y 4000 ppm, si bien presenta una elevada linealidad para concentraciones superiores de CO<sub>2</sub>, así como capacidad de operación con rangos de vapor de agua ambiental superiores al 4%.

Para el análisis de cada muestra se conecta la bolsa Tedlar en el puerto “inlet” del analizador de gases Picarro G2201-i (Figura 14), se da inicio al programa de medición en la pantalla del monitor, el cual arroja un número de archivo en donde se guardan los datos del análisis respectivo. El análisis de cada bolsa es de 10 minutos teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante. Posterior a esos 10 minutos se finaliza el proceso de medición, se anotan los valores promedio arrojados por el equipo, se retira la bolsa y se continúa con la siguiente muestra.



**Figura 14.** Analizador de gases óptico de alta resolución (Picarro G2201-i) para la medición de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> y la señal isotópica del carbono de ambos gases mediante espectrometría óptica CRDS

Con el fin de garantizar mediciones correctas, los equipos son sometidos a las calibraciones necesarias para comprobar que se cumplen las especificaciones técnicas del fabricante en relación a precisión, incertidumbre y posible deriva temporal de las mediciones. En ambos laboratorios (MNCN-CSIC y UAL) se utilizaron tres estándares internos con mezclas de gases certificadas y concentraciones conocidas de CO<sub>2</sub> (6993 ppm, 399 ppm y 0 ppm, suministrados por PRAXAIR España), se analizaron regularmente al principio y al final de cada sesión de análisis, con el fin de verificar el correcto funcionamiento del analizador CRDS. Además, los estándares internos también fueron sometidos a control de calidad comparando los resultados obtenidos con el analizador Picarro G2201-i, con los resultados de las mismas muestras



duplicadas y posteriormente analizadas en el Laboratorio de Gases de Efecto Invernadero de la Universidad Royal Holloway de Londres. Allí, las concentraciones de gases se analizaron con un analizador Picarro G1301 CRDS y se midió la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  por triplicado mediante un espectrómetro de masas de relación isotópica de flujo continuo CF GC-IRMS acoplado a un sistema Isoprime.

### 3.3 Análisis y tratamiento de datos

#### 3.3.1 Modelo Keeling Plot

Los resultados de concentración de CO<sub>2</sub> y señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  obtenidos mediante el análisis de muestras para cada cueva, se han integrado en diagramas tipo Keeling (o Keeling plots). Un Keeling plot es uno de los métodos primarios de extracción de información a partir de la composición isotópica de los flujos del ecosistema (Pataki et al., 2003), dicho método fue empleado por primera vez por Keeling (1958,1961). El Keeling plot contempla que cada punto de datos (par [CO<sub>2</sub>]- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) es el resultado de un proceso de mezcla gaseosa de dos miembros finales o fuentes. El primero generalmente se considera el fondo atmosférico (aire exterior local) y el segundo miembro final que se corresponde con el CO<sub>2</sub> “puro” (fuente de origen del CO<sub>2</sub>) que se ha agregado a la atmósfera estudiada para producir la composición gaseosa del punto observado. La composición isotópica de la fuente de CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) se estima con el diagrama de Keeling mediante la extrapolación de la línea recta que une el primer miembro final (fondo atmosférico) con el punto de datos considerado, hasta la intersección con el eje  $\delta^{13}\text{C}$ , el valor de la intersección con el eje arroja el dato teórico de la fuente de de origen (García-Antón et al., 2017). Cuando más de dos miembros finales están presentes en la mezcla de aire, el Keeling plot dará también la  $\delta^{13}\text{CO}_2$  puro (Fuente de CO<sub>2</sub>) que debería agregarse al aire atmosférico para producir la composición para el punto de datos bajo consideración. Este valor de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  se convierte en una composición aparente, y no corresponde a una fuente real de CO<sub>2</sub> si hay otros procesos ocurriendo, por ejemplo la difusión o mezcla con varias fuentes de CO<sub>2</sub> puro (fuente de origen) que tienen más de una composición única de  $\delta^{13}\text{CO}_2$ . Este método es ampliamente utilizado para caracterizar la  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la respiración de los ecosistemas (Keeling, 1958, 1961; Pataki et al., 2003), y se viene utilizado recientemente para determinar las fuentes de origen y la evolución espaciotemporal del CO<sub>2</sub> presente en cuevas (Spotl et al., 2005; Matthey et al., 2010; Frisia et al., 2011; Matthey et al., 2016; García-Antón et al., 2017).

Como ya se mencionó, el enfoque de Keeling se basa en un modelo simplificado de dos miembros finales, la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la concentración de CO<sub>2</sub> en la masa de aire estudiada (a) resulta de la mezcla proporcional de: 1)  $\delta^{13}\text{CO}_2$  correspondiente a la concentración de fondo atmosférico de CO<sub>2</sub> (b: *background*) y 2) la  $\delta^{13}\text{CO}_2$  del CO<sub>2</sub> agregado de fuentes desconocidas (s: *source*), de acuerdo a la siguiente expresión (Pataki, 2003):

$$(\text{CO}_2)_a * \delta^{13}\text{CO}_{2a} = (\text{CO}_2)_b * \delta^{13}\text{CO}_{2b} + (\text{CO}_2)_s * \delta^{13}\text{CO}_{2s} \quad (1)$$

La concentración de fondo atmosférico representa el CO<sub>2</sub> medio de la troposfera limpia caracterizado por una señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  actual de cerca de 8 ‰ (Vaughn et al., 2010). El método proporciona el valor de la fuente sin ninguna información sobre la concentración o la señal isotópica del componente de fondo (ninguna de ellas son variables espaciales o temporalmente constantes). La relación isotópica  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de CO<sub>2</sub> agregado, se obtiene fácilmente como la intercepción de la línea ajustada de los puntos [ $1/\text{CO}_2$ ,  $\delta^{13}\text{CO}_2$ ] resultantes del análisis de las muestras de aire.

Teniendo en cuenta que la base del método Keeling plot es la conservación de la masa (Pataki et al., 2003), se asume:

$$(\text{CO}_2)_a = (\text{CO}_2)_b + (\text{CO}_2)_s \quad (2)$$

Combinando la ecuación 1 y 2, se tiene:

$$\delta^{13}\text{CO}_2a = (\text{CO}_2)_b * (\delta^{13}\text{CO}_2b - \delta^{13}\text{CO}_2s) * (1/(\text{CO}_2)_a) + \delta^{13}\text{CO}_2s \quad (3)$$

El valor obtenido de la ecuación (3) refleja una tendencia general en el rango de las variaciones isotópicas de las diferentes fuentes posibles. Por lo tanto, la  $\delta^{13}\text{CO}_2$  del miembro final fuente de origen (CO<sub>2</sub> “puro”), es siempre un valor aparente que debe interpretarse con la ayuda de información adicional.

Cuando los pares de datos ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  y CO<sub>2</sub>) se disponen en torno a una función lineal que representa el mejor ajuste por el método de “mínimos cuadrados” de la nube de puntos, se llegaría a la conclusión de que estos puntos representan mezclas entre el aire atmosférico y un solo miembro final de CO<sub>2</sub> puro. En la práctica, los datos a menudo se diseminan muy cerca de esta función lineal, hecho que puede atribuirse a errores de medición y muestreo o a fluctuaciones de la composición del miembro final de CO<sub>2</sub> puro. Cuando la dispersión es mayor, se deben considerar otros procesos implicados en la variación de la composición en CO<sub>2</sub> del aire y su de su señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$ , por ejemplo; difusión o mezcla con otras fuentes de CO<sub>2</sub> (García-Antón et al., 2017).

En el presente trabajo se ha tenido en cuenta como base conceptual, tanto para el trabajo de campo como en el análisis de datos, que el intercambio advectivo (movimiento de masas de aire) y por difusión (a favor de un gradiente de concentración) son los dos procesos principales reguladores de la dinámica del CO<sub>2</sub> (gas) entre la atmósfera exterior, el suelo y los ambientes subterráneos representados por las cuevas.

La aplicabilidad del diagrama Keeling (Keeling plot) se ha demostrado efectiva en entornos donde el proceso principal que determina la composición ambiental en CO<sub>2</sub> es la mezcla entre masas de aire por advección (Bowling y Massman, 2011; Zobitz et al., 2006). Sin embargo, la suposición del modelo para ambientes donde prevalece la difusión (por ejemplo, desde la porosidad de suelos llenos de aire a la atmósfera abierta o al aire interior de la cueva) podría llevar a interpretaciones erróneas en relación con la señal isotópica de la fuente (Risk y Kellman, 2008; Nickerson y Risk, 2009).

### 3.3.2 Mezcla de aire: atmósfera exterior y CO<sub>2</sub> puro (fuente de origen)

La mezcla de CO<sub>2</sub> entre la atmósfera exterior y la fuente-origen de este gas (CO<sub>2</sub> “puro”) es el resultado de un proceso de advección que regula el transporte entre el CO<sub>2</sub> del suelo y la atmósfera para cuevas epigénicas (Castañar de Ibor y Ojo Guareña) y transporte del CO<sub>2</sub> endógeno profundo hacia la atmósfera exterior como es el caso de la Sima del Vapor (cueva hipogénica).

Los procesos de mezcla para cuevas epigénicas se calculan a partir de los valores de concentración promedio de CO<sub>2</sub> de la atmósfera exterior y sus respectivas señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  y los valores teóricos de concentración de CO<sub>2</sub> del suelo (respiración microbiana), para el caso de Castañar de Ibor y Ojo Guareña, suelos que contienen materia orgánica de vegetación C3 (Amundson et al., 1998). Con los datos anteriores se calculan, las concentraciones de CO<sub>2</sub> y señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  para cada porcentaje de mezcla (entre 0-100%), este porcentaje representa la influencia del CO<sub>2</sub> del suelo con vegetación C3 en un determinado punto. Cuando menor es este porcentaje se deduce que el grado/intensidad de la ventilación de la cueva por advección es mayor (mayor renovación del aire subterráneo con la atmósfera externa). Los valores de concentración promedio de CO<sub>2</sub> y  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la atmósfera exterior, corresponden al 0% de CO<sub>2</sub> del suelo con vegetación C3 (es decir sólo influye la atmósfera exterior) y un 100% corresponde al valor teórico de concentración de CO<sub>2</sub> del suelo con vegetación C3 y su respectiva señal isotópica (es decir sólo influye el suelo), el resto de puntos estarían entre estos dos valores o miembros finales del diagrama Keeling. Los valores de los porcentajes son representados perpendicularmente a la línea de tendencia del Keeling plot del sistema (atmósfera exterior, cueva, suelo).

En el caso de la Sima del Vapor (cueva hipogénica), el proceso de mezcla se calcula a partir de los valores de concentración promedio de CO<sub>2</sub> de la atmósfera exterior y sus respectivas señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  y los valores de CO<sub>2</sub> y  $\delta^{13}\text{CO}_2$  del aire de la cueva. El ajuste lineal de ambos tipos de datos mediante una función Keeling permite inferir la composición isotópica ( $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) fuente de origen del CO<sub>2</sub> de carácter endógeno en este tipo de ecosistema subterráneo tan particular.

### 3.3.3 Destilación Rayleigh

El fraccionamiento isotópico se define como el fenómeno a través del cual la composición isotópica de un elemento de un determinado compuesto cambia por medio de la transición de este compuesto de un estado físico o de una composición química a otra. Se distinguen tres procesos de fraccionamiento isotópico dependientes de la masa, que son: el termodinámico (en los sistemas de equilibrio físico o químico), el cinético (en las reacciones químicas de una única dirección o irreversibles, por ejemplo; precipitación de calcita) y el fraccionamiento de transporte durante los procesos difusivos o de absorción. Durante los procesos físicos como la difusión, las moléculas isotópicamente más ligeras presentan velocidades superiores y menores energías de enlace (IGME, 2001)

La difusión de gas se modeliza por medio de un proceso de destilación tipo Rayleigh. La ecuación de Rayleigh es una relación exponencial que describe la partición de los isótopos entre dos reservorios a medida que un reservorio disminuye su tamaño (destilación) respecto a la especie gaseosa en cuestión (CO<sub>2</sub>, en este caso), así:

$$\delta^{13}\text{CO}_2 = (\delta^{13}\text{CO}_{2(o)} + 1000)f^{(a-1)} - 1000$$

Donde **f** corresponde a la fracción que queda del reservorio original y **a** = Exp (factor de fraccionamiento/1000).

El fraccionamiento cinético teórico asociado a un proceso de difusión del CO<sub>2</sub> contenido en un medio poroso a la atmósfera exterior (o bien a las capas de suelo más profundas y al epikarst en el caso de un terreno kárstico) corresponde a -4.4 ‰ (Craig, 1953; Cerling et al., 1991).

## 4. Resultados

Para cada una de las cuevas se obtuvieron resultados promedio de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) y señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰), en los diferentes ambientes analizados, atmósfera exterior, suelo y cueva. Los valores corresponden a los puntos definidos para cada una de las cuevas de acuerdo a las Figuras 9,10 y 12. Cada valor se encuentra acompañado de su respectiva desviación estándar. A continuación, se describen los principales estadísticos y la evolución temporal del CO<sub>2</sub> y su señal isotópica del carbono.

### 4.1 Castañar de Ibor

Las campañas realizadas en Castañar de Ibor comprenden un extenso período desde septiembre 2011 a septiembre 2017, con una cadencia de muestreo bimestral en la mayoría de los años. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

Los valores promedio de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) y señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) para los tres ambientes son: 3588 ppm y -22.3 ‰ en el suelo con un total de 143 muestras, 4008 ppm y -24.6 ‰ en el aire interior de la cueva con un total de 236 muestras y 431 ppm y -10.3 ‰ en la atmósfera exterior con un total de 103 muestras.

Los valores medios de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) en el suelo presentan un amplio rango de variación entre 1100 ppm hasta 8300 ppm. Por su parte las señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) presentan un rango de variación aproximado entre -17.3 ‰ y -28.1 ‰. La concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo siempre presentó valores mayores y señal isotópica más ligera con respecto a la atmósfera exterior. Las concentraciones más bajas de CO<sub>2</sub> (ppm) en el suelo corresponden a valores más altos de señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰), es decir “más pesados”, coincidiendo con los meses más calurosos del año (verano-otoño). Igualmente, las concentraciones más altas de CO<sub>2</sub> (ppm) en el suelo corresponden a valores menores (ligeros) de señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) y coinciden con los meses más fríos del año (invierno-primavera).

Los valores medios de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) de la atmósfera local exterior se encuentran en un rango aproximado entre 400 ppm y 470 ppm, ligeramente por encima del promedio actual del fondo atmosférico a escala mundial (en torno a 407 ppm de acuerdo con los registros de la NOAA: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>). Las señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) se ubican entre -7.1 ‰ hasta -12.6 ‰.

Por su parte, en el interior de la cueva el rango de concentraciones de CO<sub>2</sub> (ppm) se encuentra entre 2750 ppm y 5090 ppm y la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) entre -22.1 ‰ hasta -27.1 ‰. La concentración de CO<sub>2</sub> en el ambiente interior de la cueva siempre presentó valores mayores y una señal isotópica más ligera con respecto a la atmósfera exterior. Con respecto al suelo, se encontró que aproximadamente el 70% de los valores de concentración CO<sub>2</sub> (ppm) al interior de la cueva, son mayores que los valores de concentración del suelo.

*Seguimiento y caracterización isotópica del Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) en diferentes ambientes subterráneos: cavidades epigénicas e hipogénicas*

**Tabla 3.** Medidas promedio con su respectiva desviación estándar para las concentraciones de CO<sub>2</sub> y su señal isotópica δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> en los diferentes ambientes analizados, atmósfera exterior, suelo y cueva – Castañar de Ibor.

Fecha	Suelo					Cueva					Exterior				
	CO <sub>2</sub>		δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub>		N	CO <sub>2</sub>		δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub>		N	CO <sub>2</sub>		δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub>		N
	promedio	desv_est	promedio	desv_est		promedio	desv_est	promedio	desv_est		promedio	desv_est	promedio	desv_est	
sep.-11	2013	54	-20.5	0.4	2	3933	63	-23.7	0.1	5	411	15	-10.7	1.3	2
oct.-11	1193	105	-19.2	0.5	4	3874	58	-24.0	0.1	11	468		-12.1		1
nov.-11	6982	2442	-26.7	0.7	8	4341	87	-24.0	0.2	12	445	34	-12.6	1.5	2
dic.-11	5595	306	-26.4	0.7	15	4458	64	-24.4	0.2	12	437	9	-10.3	0.1	3
ene.-12	3312	293	-24.9	0.9	10	3986	127	-24.2	0.4	12	464	46	-11.7	0.3	2
feb.-12	3036	286	-24.2	0.9	8	3388	122	-24.8	0.2	12	411	4	-11.6	0.6	3
mar.-12	3859	455	-22.4	0.5	6	3291	42	-24.4	0.2	11	424	16	-11.4	0.8	6
abr.-12	7445	180	-24.2	0.7	8	3566	46	-24.4	0.4	10	438	13	-10.4	0.5	4
may.-12	8116	523	-24.4	0.4	12	3466	86	-24.8	0.1	12	436	15	-11.3	0.6	10
jun.-12	2834	59	-20.9	0.7	7	3663	95	-24.9	0.5	12	429	5	-11.9	0.3	4
jul.-12	2029	189	-19.2	0.1	4	3493	214	-24.5	0.2	12	418	2	-10.3	0.5	4
ago.-12	1622	46	-19.1	0.2	8	2765	255	-23.5	0.7	11	438	8	-10.7	0.2	5
sep.-12	1139	40	-18.8	0.3	5	2750	169	-23.9	0.8	12	457	32	-11.6	1.0	7
ago.-14	3092	384	-22.2	0.5	3	4199	58	-25.3	0.1	4	416	13	-8.2	0.6	3
sep.-14	3773	53	-24.4	0.1	3	4463	57	-25.1	0.0	4	400	1	-7.1	0.3	3
oct.-14	5160	106	-25.2	0.1	4	5073	46	-25.2	0.1	4	414	10	-7.7	0.3	3
ene.-15	6496	2657	-28.1	0.2	4	5085	23	-27.0	0.4	4	427	17	-11.4	0.5	2
mar.-15	4147	2887	-25.0	1.5	6	4677	68	-26.8	0.1	12	414	2	-10.0	0.3	3
may.-15	3322	139	-23.9	0.1	6	4932	212	-26.8	0.0	6	441	70	-9.7	2.4	5
jul.-15	3975	131	-20.7	0.6	4	3790	576	-22.2	0.5	7	435	28	-9.4	1.1	4
sep.-15	1180	301	-17.3	1.9	4	4305	80	-22.6	0.1	7	423	28	-8.2	0.9	4
jul.-16	1093	84	-17.5	0.4	4	4597	212	-23.3	0.1	7	420	17	-9.8	0.4	4
oct.-16	1112	66	-17.6	0.2	4	4085	350	-22.8	0.4	7	440	20	-9.5	0.4	4
mar.-17	8297	208	-25.0	0.8	4	4428	161	-23.4	0.2	6	420	8	-9.5	0.4	4
abr.-17					0	4612	239	-23.6	0.2	7	424	11	-9.9	0.4	4
jul.-17	3540	181	-21.2	0.1	4	4024	346	-23.2	0.2	7	404	2	-8.0	0.3	3
jul.-17	2600		-19.5		1	3401	201	-22.1	0.3	3	438		-9.6		1
sep.-17	1217	26	-19.0	0.1	4	3954	121	-23.3	0.2	7	416	9	-10.6	0.2	3
<b>Promedio</b>	<b>3588</b>	<b>512</b>	<b>-22.3</b>	<b>0.6</b>	<b>143</b>	<b>4008</b>	<b>135</b>	<b>-24.6</b>	<b>0.3</b>	<b>236</b>	<b>431</b>	<b>18</b>	<b>-10.3</b>	<b>0.7</b>	<b>103</b>

De la Figura 15A destaca la existencia de dos periodos con máximos relativos en la concentración CO<sub>2</sub> del suelo que son más elevados que los valores de concentración de CO<sub>2</sub> del aire interior de la cueva, lo que indica el predominio del proceso de difusión del gas desde la cobertera edáfica hacia la cueva. Estos períodos del año corresponden con el otoño (noviembre-diciembre 2011) y con la primavera (abril-mayo 2012), coincidiendo con la época del año con mayor número de precipitaciones y la mayor actividad biológica en el suelo.

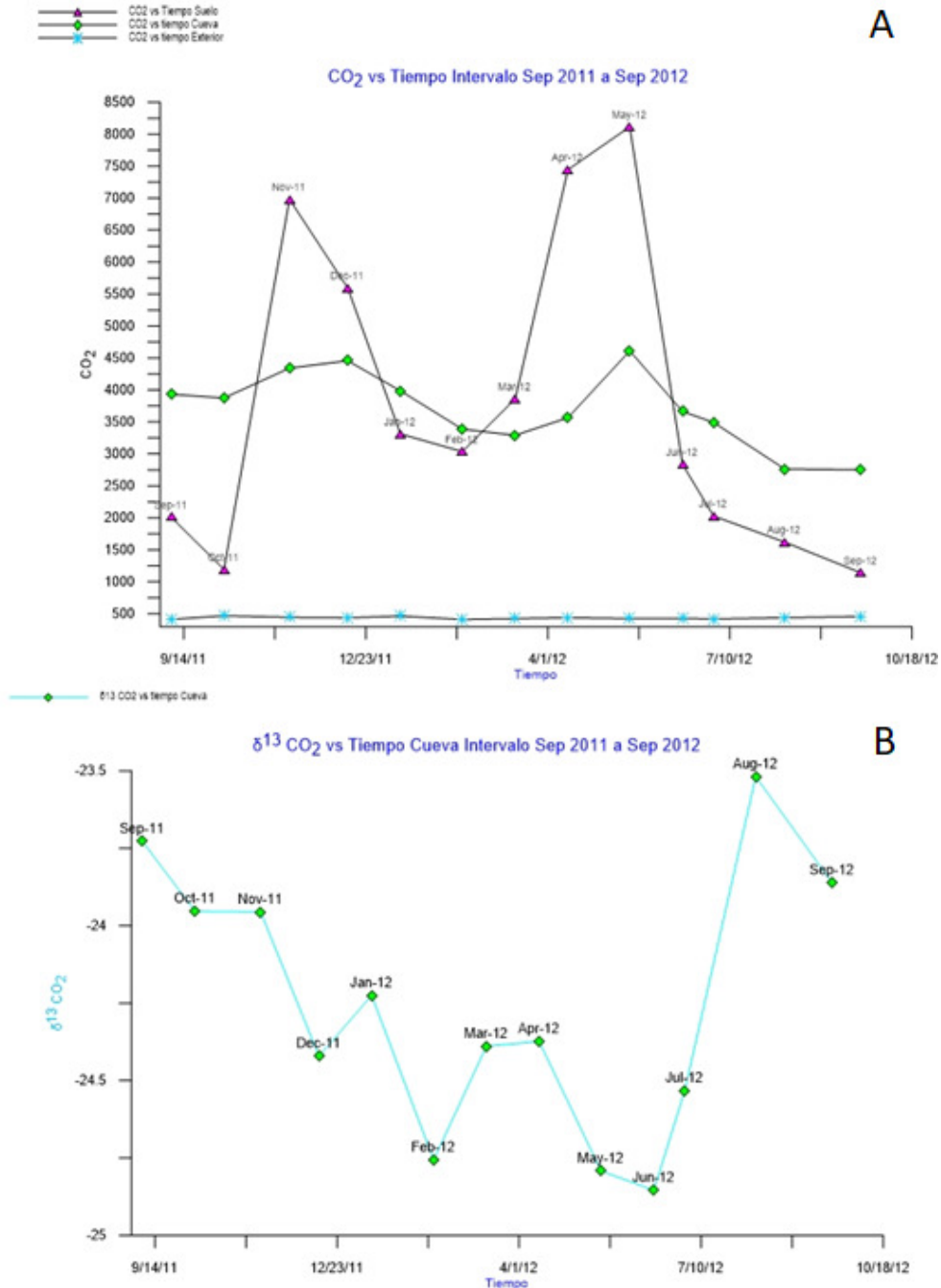


Figura 15. (A) Variación de la concentración de CO<sub>2</sub> en los diferentes ambientes, aire exterior, suelo y cueva y (B) Variación de la señal isotópica δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (‰) del aire de la cueva, durante un ciclo anual.

En la Figura 15B se observa que si bien los valores de la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) de la cueva se encuentran en un rango estrecho (entre -23.5 y -25 ‰), su tendencia general es decreciente (más ligeros) durante estos periodos más húmedos del año (desde el otoño hasta la primavera) cuando el proceso de difusión de CO<sub>2</sub> suelo-cueva es más relevante.

## 4.2 Ojo Guareña

Las campañas de muestreo de aire realizadas en el sistema kárstico de Ojo Guareña abarcan el período de junio 2013 hasta enero 2018. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

Los valores promedio de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) y señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) para los tres ambientes son: 3986 ppm y -22.6 ‰ en el aire del suelo con un total de 128 muestras, 1054 ppm y -14.9 ‰ en el aire interior de la cueva con un total de 297 muestras y 429 ppm y -9.8 ‰ en la atmósfera exterior con un total de 106 muestras.

Los valores medios de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) en el suelo presentan un amplio rango de de variación entre 1061 ppm hasta 6932 ppm, por su parte las señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) presentan un rango entre -18.1 ‰ hasta -26.3‰. La concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo siempre presentó valores mayores y señal isotópica más ligera con respecto a la atmósfera exterior.

Comparando los valores de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) en el suelo de las dos cuevas epigénicas estudiadas: Ojo Guareña y Castañar de Ibor, cabe destacar que los valores obtenidos para Ojo Guareña son mucho mayores (36% por encima de 4000 ppm) que los de Castañar de Ibor (21% por encima de 4000 ppm). Esta diferencia en la concentración de CO<sub>2</sub> del aire del suelo indica una mayor actividad biológica y mayor contenido en materia orgánica en la cobertera edáfica presente en Ojo Guareña.

La concentración media de CO<sub>2</sub> (ppm) de la atmósfera local exterior se encuentran en un rango entre 400 ppm hasta 525 ppm, aproximadamente, con valores usualmente por encima del promedio actual del fondo atmosférico a escala mundial (407 ppm, aproximadamente) y superior a los registrados para la atmósfera local de Castañar de Ibor. Las señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) se ubican entre -8.2 ‰ hasta -13.4 ‰. Los mayores valores de concentración de CO<sub>2</sub> registrados respecto al promedio atmosférico son indicativos de una mayor producción de CO<sub>2</sub> en el suelo y, en consecuencia, una mayor emisión de este gas a la atmósfera local. Comparando los valores de concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera exterior para Ojo Guareña y para Castañar de Ibor, se observa valores más altos para Ojo Guareña, lo cual puede ser indicador de mayor producción de CO<sub>2</sub> edáfico en el primer caso. Este CO<sub>2</sub> del suelo/subsuelo se incorpora a la atmósfera local por procesos advectivos (intercambio de masas de aire entre el exterior y la cavidad) o por difusión gaseosa desde suelo a la atmósfera libre (respiración del suelo).



Por su parte, en la atmósfera de la cueva el registro de concentraciones medias de CO<sub>2</sub> (ppm) varía entre 427 ppm y 3684 ppm, con una señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) entre -10.1 ‰ y -23.85 ‰. La concentración de CO<sub>2</sub> en el ambiente interior de la cueva siempre presentó valores mayores y una señal isotópica más ligera con respecto a la atmósfera exterior. Con respecto al suelo, se encontró que aproximadamente el 96% de los valores de concentración CO<sub>2</sub> (ppm) al interior de la cueva, son menores que los valores de concentración del suelo.

Las concentraciones más bajas de CO<sub>2</sub> (ppm) en el aire interior de la cueva corresponden a valores más altos de señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) y se presentan en los meses más fríos del año (invierno-primavera), siendo estos indicativos de un intenso intercambio aerodinámico con el exterior caracterizada por valores de CO<sub>2</sub> próximos al fondo atmosférico y con una señal más pesada. De la misma manera, las concentraciones más altas de CO<sub>2</sub> en el aire interior de la cueva (> 3000 ppm) corresponden a valores menores (más ligeros) de señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) y coinciden con los meses más calurosos del año (verano-otoño).

Comparando los valores de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) en interior de ambas cuevas; Castañar de Ibor y Ojo Guareña, cabe destacar que las concentraciones medias en Ojo Guareña suelen ser mucho más bajas (12% por encima de 3000 ppm y alcanzando un máximo absoluto en torno a 3700 ppm) que las de Castañar de Ibor (93% por encima de 3000 ppm y alcanzando valores superiores a 5000 ppm).

La Figura 16 muestra variación temporal de la concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) y de la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) en el aire de la cueva de Ojo Guareña. La evolución temporal de ambos parámetros evidencia grandes oscilaciones estacionales en las propiedades del CO<sub>2</sub> del aire subterráneo que se repiten años tras año; con máximos de concentración de CO<sub>2</sub> en los meses de verano, principalmente, y mínimos en los meses de invierno, con señales isotópicas ligeras y pesadas respectivamente.

*Seguimiento y caracterización isotópica del Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) en diferentes ambientes subterráneos: cavidades epigénicas e hipogénicas*

**Tabla 4.** Medidas promedio con su respectiva desviación estándar para las concentraciones de CO<sub>2</sub> y su señal isotópica δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> en los diferentes ambientes analizados, atmósfera exterior, suelo y cueva, que conforma el sistema kárstico subterráneo de Ojo Guareña.

Fecha	Suelo					Cueva					Exterior				
	CO <sub>2</sub>		δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub>		N	CO <sub>2</sub>		δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub>		N	CO <sub>2</sub>		δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub>		N
	promedio	desv_est	promedio	desv_est		promedio	desv_est	promedio	desv_est		promedio	desv_est	promedio	desv_est	
jun.-13	3119	736	-23.6	0.7	6	539	95	-15.4	3.2	14	399	3	-9.8	0.4	4
Sep-13	6524	1216	-24.8	0.2	5	989	558	-18.2	3.8	15	412	11	-8.4	0.0	0
oct.-13	3277	599	-23.8	0.5	6	602	215	-15.4	3.2	15	407	14	-9.1	0.8	5
Dec-13	6330	2875	-25.7	0.9	8	458	36	-12.1	1.7	17	441	11	-11.4	0.4	6
Feb-14	4235	908	-26.3	1.1	8	497	160	-12.3	3.5	15	417	5	-9.8	0.4	6
Apr-14	5544	1374	-25.6	0.5	8	502	45	-13.0	2.2	15	424	16	-9.4	0.6	6
Jun-14	6371	2876	-23.6	1.4	8	1023	540	-17.6	4.3	16	422	16	-8.2	0.6	6
Aug-14	5321	2208	-23.6	1.4	8	3493	2187	-23.8	3.5	16	423	16	-9.1	1.0	6
Oct-14	1742	1254	-19.3	2.8	8	1722	839	-20.9	3.1	16	441	57	-9.8	1.7	7
Dec-14	5325	2624	-25.8	2.8	6	479	82	-13.2	2.9	16	424	7	-11.0	0.5	6
Mar-15	2115	310	-24.0	0.5	3	451	53	-11.2	2.4	8	417	5	-9.6	0.5	3
Jun-15	2719	627	-19.4	0.7	4	707	255	-14.2	2.7	10	444	17	-9.5	0.4	3
Jul-15	4368	1744	-20.8	0.8	4	3455	2029	-20.9	3.2	10	435	13	-9.8	0.3	4
Oct-15	1584	818	-18.5	2.3	4	559	157	-12.7	2.5	10	412	2	-8.9	0.1	4
Dec-15	4017	215	-22.7	0.5	4	452	27	-11.9	1.2	10	424	14	-10.7	0.5	4
Feb-16	4594	2075	-23.7	0.3	4	427	17	-10.2	0.6	8	417	3	-9.5	0.0	4
May-16	6932	797	-22.5	0.2	4	509	29	-12.4	0.9	10	454	11	-10.3	0.4	4
Julio-16	3121	2828	-18.1	2.8	5	3684	2385	-21.3	3.8	11	427	13	-10.1	0.6	4
Oct-16	1061	65	-19.2	0.5	4	647	293	-13.9	3.2	10	477	3	-11.4	0.1	4
Dec-16	2852	814	-22.6	0.6	4	469	33	-11.6	1.4	10	447	2	-10.8	0.1	4
Feb-17	2557	188	-21.8	0.1	4	467	42	-11.6	1.4	11	433	4	-9.8	0.3	4
May-17	3064	390	-22.3	0.0	4	573	84	-13.5	1.5	10	474	4	-11.2	0.2	4
Jul-17	3778		-23.0		1	3517	4002	-20.0	5.1	2					
Nov-17	1318	142	-21.3	0.7	4	479	64	-12.6	2.0	11	451	7	-11.9	0.3	4
Jan-18	1324	282	-21.1	1.0	4	490	77	-12.5	2.2	11	523	60	-13.4	1.5	4
<b>PROMEDIO</b>	<b>3986</b>	<b>1293</b>	<b>-22.6</b>	<b>1.0</b>	<b>128</b>	<b>1054</b>	<b>480</b>	<b>-14.9</b>	<b>2.6</b>	<b>297</b>	<b>429</b>	<b>12</b>	<b>-9.8</b>	<b>0.5</b>	<b>106</b>

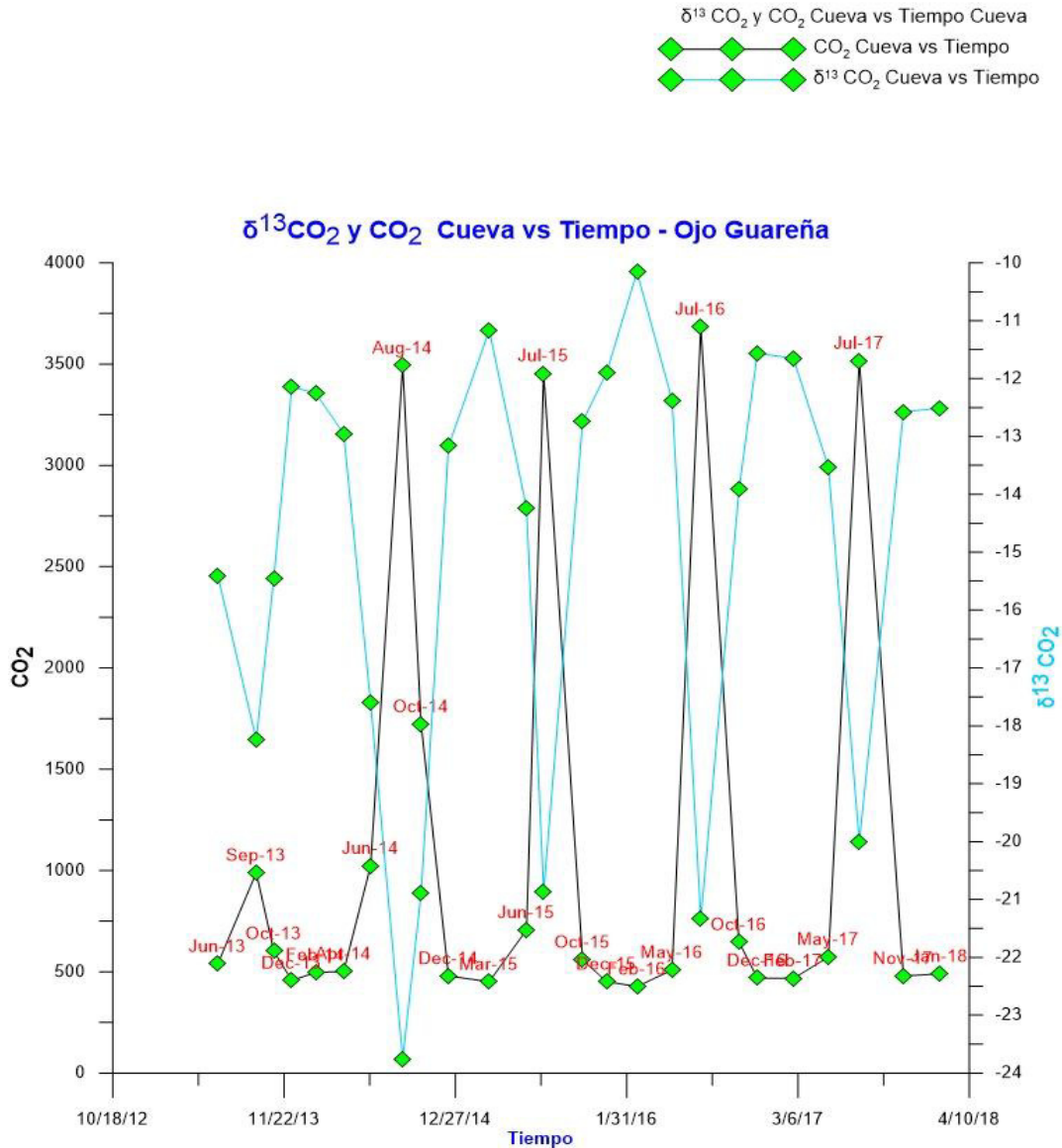


Figura 16. Variación temporal de la concentración media de CO<sub>2</sub> y de la señal isotópica δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (‰) al interior del sistema kárstico subterráneo de Ojo Guareña en el período 2013-2018.

### 4.3 Sima del Vapor

Las campañas realizadas en la Sima del Vapor comprenden el período de septiembre 2015 a marzo 2018. En esta zona de estudio, se han realizado tareas de muestreo específicas en campo durante el desarrollo de la investigación ligada al presente Trabajo Fin de Máster. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.

Los valores promedio registrados de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) y señal isotópica δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (‰) para los tres ambientes son: 1141 ppm y -13.0 ‰ en el suelo con un total de 44 muestras, 10303 ppm y -5.8 ‰ en el aire interior de la cueva con un total de 92 muestras y 489 ppm y -9.1 ‰ en la atmósfera exterior con un total de 40 muestras.

En la Tabla 5 se puede observar que los valores de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) en el suelo fueron bajos en comparación con las otras dos cuevas estudiadas (Castañar de Ibor y Ojo Guareña) y una señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) considerablemente más pesada. Los valores de concentración de CO<sub>2</sub> en el aire edáfico presentan un rango entre 527 ppm hasta 2034 ppm, por su parte las señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  presentan un rango entre -9.8 ‰ hasta -15.9 ‰, aproximadamente, indicativas de un suelo de escasa potencia y poco desarrollado. Si se comparan los valores de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) en el suelo en la Sima del vapor con respecto a las otras dos cuevas estudiadas, se puede evidenciar que los valores para la Sima del Vapor son mucho menores que los de las otras cuevas, lo que indica menor actividad biológica en el suelo y, por lo tanto, menor producción de CO<sub>2</sub> de origen edáfico.

La mayor parte de los valores medios de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) de la atmósfera local exterior se encuentran ligeramente por encima del promedio actual del fondo atmosférico a escala mundial (en torno a 407 ppm de acuerdo con los registros de la NOAA: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>). Existen aproximadamente 4 campañas de muestreo con datos de concentración de CO<sub>2</sub> del aire exterior anómalos y muy superiores al fondo atmosférico, entre 503 ppm – 705 ppm. Estos datos corresponden a muestras de aire recolectadas en las inmediaciones de la boca de acceso de la Sima del Vapor, y representan el CO<sub>2</sub> exhalado por la cueva como consecuencia del flujo ascendente de aire a mayor temperatura desde el interior de la sima.

Por su parte, todas las muestras de aire interior de la Sima del Vapor presentan unas concentraciones CO<sub>2</sub> (ppm) muy superiores y una señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  considerablemente más pesada respecto a las muestras del exterior y del suelo. La concentración de CO<sub>2</sub> al aire interior de la cueva presenta una tendencia general a incrementar con la profundidad. Esta pauta general se rompe a una profundidad de -15 m debido a la existencia de una entrada de aire exterior a través de la galería del Ventilador (Figura 11), que causa un descenso en la concentración de CO<sub>2</sub> y una disminución de la señal isotópica del gas.

Comparando los valores de concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) en el interior de la Sima del Vapor, cabe destacar que los valores obtenidos en esta Sima son muy superiores a los obtenidos por las otras cuevas de carácter epigénico: Castañar de Ibor y Ojo Guareña e igualmente se encuentran muy por encima de los valores del suelo. Este hecho, junto a la distintiva señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$ , es claramente indicativo de la presencia de fuente endógena de generación del CO<sub>2</sub> presente en el aire subterráneo que, en cualquier caso, es muy diferente a la señal isotópica de este gas procedente del suelo externo.

**Tabla 5.** Medidas promedio con su respectiva desviación estándar para las concentraciones de CO<sub>2</sub> y su señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en los diferentes ambientes analizados, atmósfera exterior, suelo y cueva – Sima del Vapor.

Fecha	Suelo				N	Cueva				N	Exterior				N
	CO <sub>2</sub>		$\delta^{13}\text{CO}_2$			CO <sub>2</sub>		$\delta^{13}\text{CO}_2$			CO <sub>2</sub>		$\delta^{13}\text{CO}_2$		
	promedio	desv_est	promedio	desv_est		promedio	desv_est	promedio	desv_est		promedio	desv_est	promedio	desv_est	
sep.-15	527	6	-9.8	0.1	4	8257	1795	-5.8	0.6	8	411	2	-8.3	0.2	4
mar.-16	810	218	-11.8	0.5	4	9040	2575	-6.3	0.8	9	795	103	-8.4	0.6	4
nov.-16	1907	929	-15.6	2.3	5	11964	1535	-5.8	0.3	9	503	153	-7.8	0.6	4
abr.-17	1963	1273	-15.9	0.6	3	7507	2036	-6.3	0.4	10	465	20	-10.7	0.5	3
jun.-17	1035	702	-12.5	1.6	3	7775	979	-5.6	0.1	5	569	271	-9.2	1.3	4
jul.-17	639	87	-12.8	0.6	3	8998	1718	-5.7	0.1	3	544	193	-8.1	1.1	3
ago.-17	649	329	-11.1	0.2	4	10441	1230	-5.4	0.2	6	434	16	-9.1	0.6	3
sep.-17	2034	646	-13.5	1.9	3	12251	3251	-5.6	0.5	8	417	9	-8.7	0.1	3
nov.-17	718	203	-14.2	1.3	4	12382	2260	-5.9	0.4	9	430	19	-10.5	1.3	4
dic.-17	747	243	-12.4	0.7	4	12109	2088	-6.2	0.4	10	428	3	-8.9	0.7	2
feb.-18	1456	697	-14.1	0.7	3	11481	2081	-5.9	0.4	5	428	6	-10.3	0.4	3
mar.-18	1202	631	-12.6	1.0	4	11435	1736	-4.8	0.3	10	451	10	-9.7	0.5	3
<b>PROMEDIO</b>	<b>1141</b>	<b>497</b>	<b>-13.0</b>	<b>1.0</b>	<b>44</b>	<b>10303</b>	<b>1940</b>	<b>-5.8</b>	<b>0.4</b>	<b>92</b>	<b>489</b>	<b>67</b>	<b>-9.1</b>	<b>0.7</b>	<b>40</b>

## 5. Discusión

Con el fin de analizar los resultados obtenidos en cada una de las cuevas del presente trabajo, se han construido los correspondientes modelos Keeling que integran los datos de CO<sub>2</sub> (concentración y señal isotópica del carbono) en el conjunto del sistema; atmósfera exterior (local) - suelo - cavidad. Para cada diagrama Keeling se han ajustado las funciones matemáticas que caracterizan los procesos de mezcla de aire y los procesos de difusión gaseosa a partir de las variaciones de concentración de CO<sub>2</sub> y  $\delta^{13}\text{CO}_2$ . A continuación, se exponen las principales interpretaciones derivadas de este análisis de datos para cada zona de estudio.

### 5.1 Castañar de Ibor

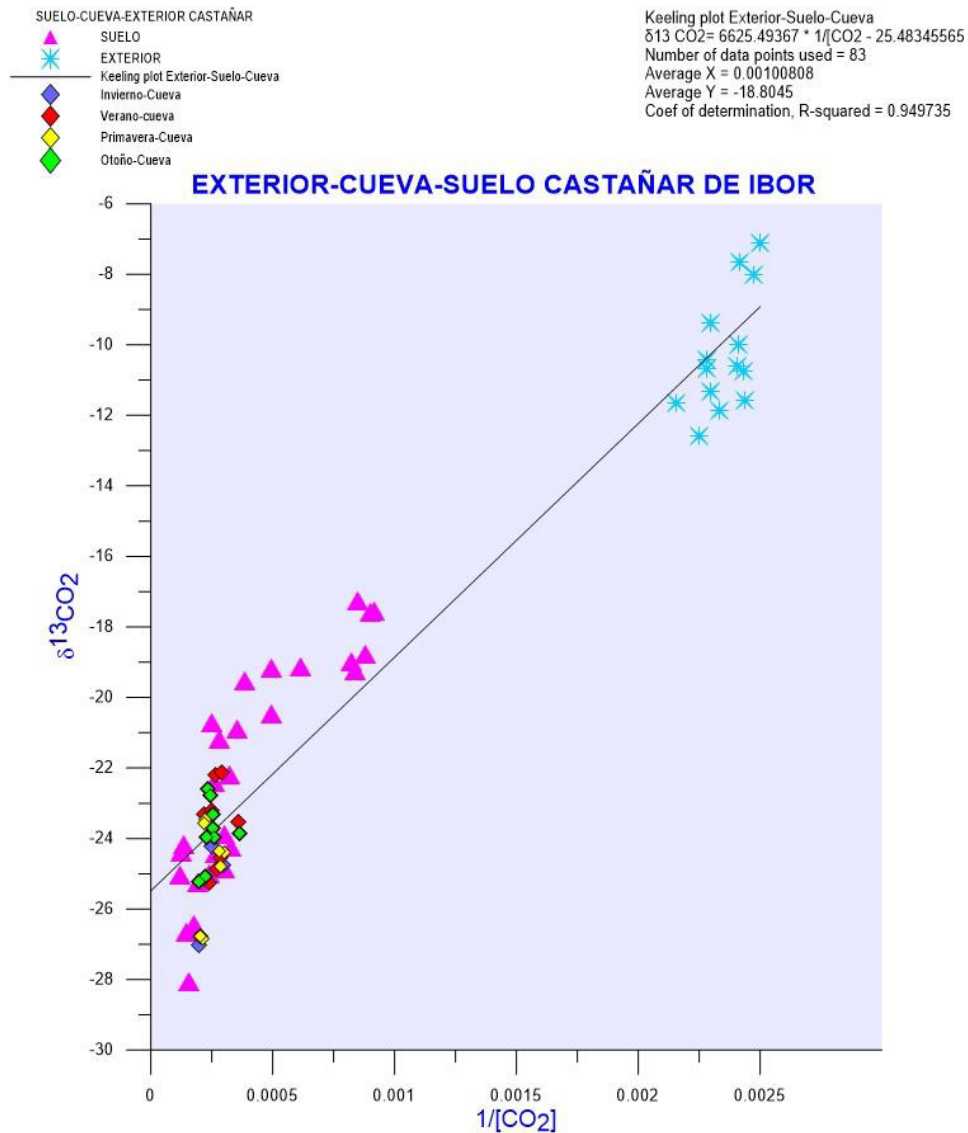
La Figura 17 representa el Keeling plot del sistema atmósfera exterior-cueva y suelo para el caso de Castañar de Ibor. La extrapolación hasta el eje Y ( $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) de la línea de tendencia de la función Keeling (línea de color negro de la Figura 17) indica señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  correspondiente a la fuente de CO<sub>2</sub> (-25.48 ‰). Este dato  $\delta^{13}\text{CO}_2$  confirma que el CO<sub>2</sub> en esta cueva resulta de la mezcla del aire atmosférico y el CO<sub>2</sub> producido por respiración microbiana en suelos que contienen materia orgánica de vegetación C3 (-27 ‰) (Amundson et al., 1998), en contraste con los valores observados de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  para la vegetación C4, aproximadamente -14%. Datos similares fueron obtenidos en otros estudios en cavidades de la Península Ibérica (Mattey et al., 2016; García-Antón et al., 2017).

La distribución de los pares de valores (CO<sub>2</sub>- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) en el diagrama Keeling muestra cómo las muestras del aire interior se encuentran cerca a los valores del aire del suelo y alejados de los valores de la atmósfera exterior a lo largo de todas las estaciones del año. Esta distribución es indicativa de escaso intercambio entre la atmósfera exterior y el interior de la cueva y, en consecuencia, una mayor contribución de CO<sub>2</sub> de origen edáfico a la atmósfera subterránea. Este comportamiento corrobora el hecho de que Castañar de Ibor sea una cueva de baja energía y bastante aislada del exterior desde un punto de vista aerodinámico, a pesar de ser un medio somero (profundidad máxima de -30 m, aproximadamente, respecto a la cota de la entrada. Esta característica determina que la cueva tenga un grado de estabilidad térmica muy elevado durante todo el ciclo anual (variaciones menores a 0.5 °C/año bajo condiciones naturales) y un escaso intercambio con el aire exterior, principalmente impulsado por flujos barométricos naturales (Fernández-Cortés et al., 2011).

Las condiciones climáticas externas y la geometría de la cueva son los factores determinantes en los intercambios de materia y energía entre cualquier cueva y el exterior (James et al., 2015). Para el caso de la cueva de Castañar de Ibor, las precipitaciones y la humedad externa determinan el contenido de agua del sistema



poroso y de fisuras de la roca encajante y el suelo. La baja porosidad de la roca encajante (pizarras) determina que pequeños incrementos en la humedad o la lluvia pueden generar un intenso proceso de colmatación hídrica del sistema poroso y grietas de la roca encajante, hasta alcanzar un umbral que restringe el intercambio de gases por difusión entre el ambiente subterráneo y la atmósfera externa a través de los materiales encajantes (Fernández-Cortés et al., 2011).



**Figura 17.** Keeling plot de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$  del total de muestras recolectadas en la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) en Castañar de Ibor, para el período Septiembre 2011-Septiembre 2017.

Si bien los pares de valores ( $\text{CO}_2$ - $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) del aire interior en las diferentes estaciones del año, se encuentran muy cercanos, se alcanza a observar que los puntos correspondientes a las estaciones de invierno y primavera (rombos amarillos y azules respectivamente) presentan valores mayores de concentración de  $\text{CO}_2$ , entre 3200 y 5100 ppm aproximadamente, y señales isotópicas  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en un rango entre -23.6 y -

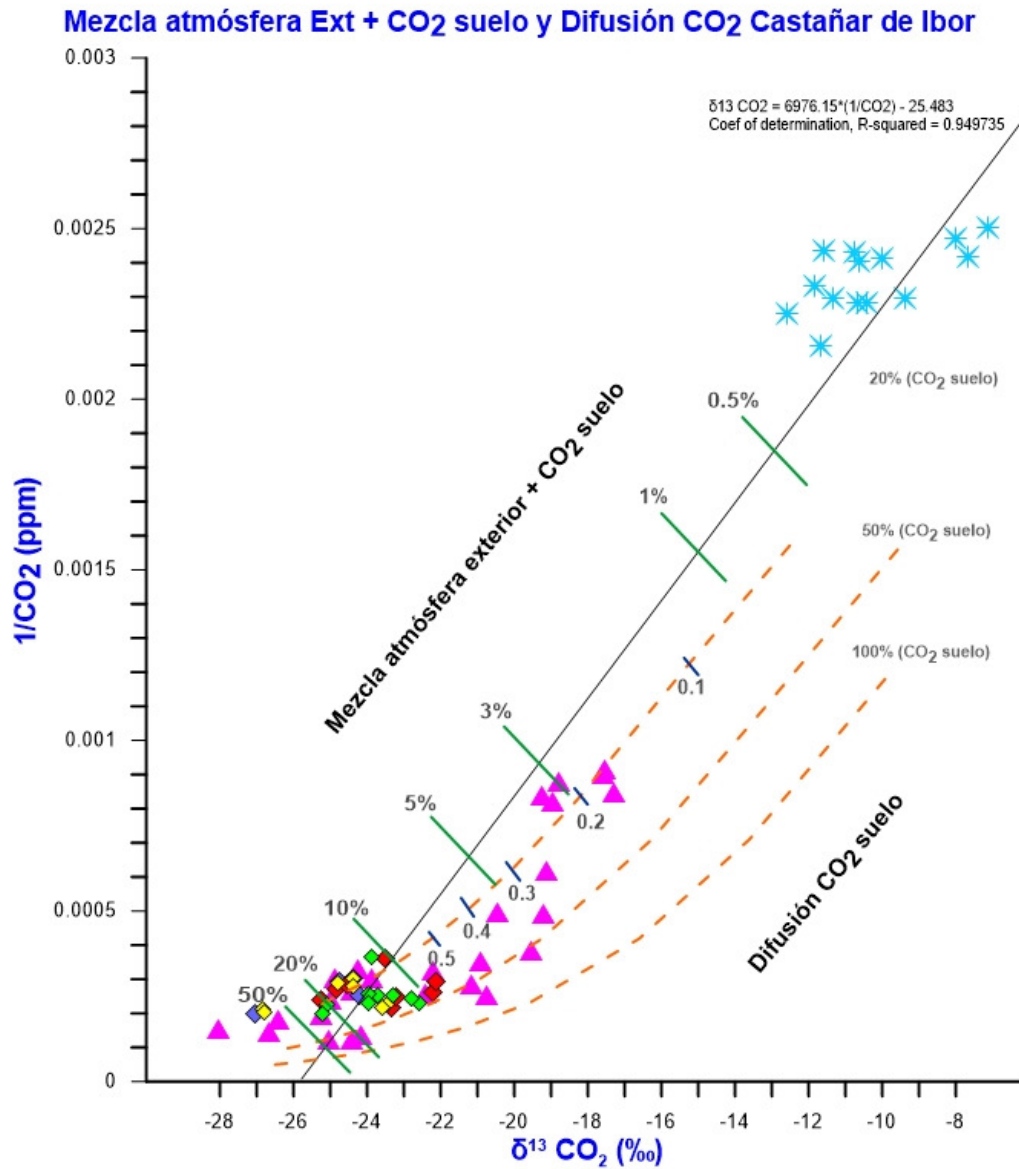
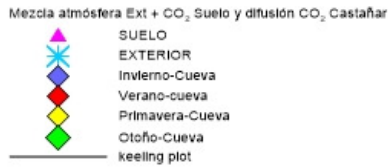
27.1 ‰, muy cercanas a señal isotópica característica del CO<sub>2</sub> generado en suelos con vegetación C3. Estos rangos de valores registrados durante el invierno y la primavera (diciembre a mayo) están relacionados con condiciones de mayor humedad ambiental en el sistema durante esta época del año, condiciones que determinan que los materiales encajantes que engloban la cueva se encuentra en un estado de saturación hídrica y, en consecuencia, el intercambio gaseoso entre la cueva y la atmósfera exterior a través de la red de fisuras y poros esté limitado.

En contraposición, durante los meses correspondientes al verano y el otoño (junio a noviembre) se observan valores de concentración de CO<sub>2</sub> más bajos que en las estaciones de invierno y primavera, en concreto el rango de CO<sub>2</sub> se encuentran entre 2750 y 4000 ppm aproximadamente, con una señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  que varía entre -22.1 y -25.0 ‰. Durante estos meses, la temperatura del aire exterior está constantemente por encima de la temperatura del aire de la cueva, disminuyendo la humedad relativa externa y con escasas precipitaciones. Bajo estas condiciones ambientales, predomina la evapotranspiración en el exterior y se favorece la progresiva apertura parcial del sistema poroso del suelo superior y la red de fisuras de la roca encajante. Por lo tanto, se favorece el intercambio difusivo de gases entre la cueva y la atmósfera exterior a través de estos materiales encajantes (Fernández-Cortés et al., 2011).

La Figura 18 presenta el Keeling plot del sistema aire exterior-cueva-suelo de Castañar de Ibor, incluidas las funciones que modelizan tanto la difusión gaseosa desde una fuente de CO<sub>2</sub> como la mezcla de masas de aire por procesos advectivos (renovación del aire subterráneo con aire exterior). De forma general, la composición gaseosa del aire de la cueva es el resultado de la mezcla entre el aire de la atmósfera exterior y el CO<sub>2</sub> puro del suelo (respiración microbiana). Los porcentajes de mezcla (líneas perpendiculares verdes) dibujadas sobre la línea de tendencia del Keeling plot (línea negra) representan el % de CO<sub>2</sub> de la fuente de origen (puro) que se encuentra en las muestras de aire de la cueva. Para modelizar el proceso de mezcla de CO<sub>2</sub> puro con aire atmosférico, se ha utilizado una concentración teórica de CO<sub>2</sub> de 20000 ppm (dos veces la concentración máxima absoluta medida en las muestras de suelo, aproximadamente 9500 ppm) y un  $\delta^{13}\text{CO}_2$  que corresponde con la señal isotópica teórica de la fuente de CO<sub>2</sub> edáfico (-25.48 ‰) y que se desprende del ajuste de la función Keeling (Figura 17). La señal  $\delta^{13}\text{CO}_2$  estimada para la fuente de CO<sub>2</sub> se encuentra dentro del rango entre -25 y -28 ‰, característico del CO<sub>2</sub> generado suelos que contienen materia orgánica asociado a vegetación tipo C3 (de acuerdo con Amundson et al., 1998). El otro miembro final considerado para el ajuste de la función Keeling se corresponde con la concentración promedio de CO<sub>2</sub> del aire exterior y su  $\delta^{13}\text{CO}_2$ , de acuerdo al conjunto de muestras de la atmósfera local analizadas (Tabla 3). En la Figura 18 se observa que el aire de la cueva generalmente mantiene más de un 10% del CO<sub>2</sub> de la fuente de origen edáfico, lo que indica que en la cueva predomina el almacenamiento de CO<sub>2</sub> procedente del suelo, siendo este proceso favorecido por el bajo grado de ventilación de la cueva.

Existe una dispersión de pares de datos respecto a la función Keeling ajustada, tanto del aire del suelo como de la cueva, que muestran una tendencia a valores de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  más pesados (Figura 18). Este comportamiento se atribuye a dos procesos que actúan de forma combinada: 1) mezcla de CO<sub>2</sub> puro con aire atmosférico por procesos advectivos (intercambio de masas de aire entre el exterior y la cueva), descrito anteriormente y 2) fraccionamiento isotópico del CO<sub>2</sub> a medida que el gas se difunde desde el espacio poroso del suelo (o de la atmósfera de la cueva) a otro reservorio (por ejemplo, epikarst o atmósfera abierta) y a favor de un gradiente de concentración (difusión gaseosa de un reservorio con mayor concentración del gas a otro con menor concentración). Las líneas curvas anaranjadas y discontinuas de la Figura 18 muestran el fraccionamiento cinético asociado a este proceso de difusión gaseosa y, en particular, permiten modelizar la trayectoria del CO<sub>2</sub> del suelo debido a su difusión hacia la atmósfera exterior o hacia epikarst. De igual forma, estas curvas de difusión engloban a algunas muestras del aire de la cueva con un  $\delta^{13}\text{CO}_2$  ligeramente más pesado, que podrían corresponderse con un CO<sub>2</sub> residual resultado de una difusión de este gas hacia otras zonas del sistema subterráneo.

Ambos procesos difusivos se han modelizado mediante funciones de destilación tipo Rayleigh con un coeficiente de fraccionamiento de 4.4 ‰, valor de fraccionamiento teórico dependiente de la masa entre <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> y <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> durante la difusión (Camarda et al., 2007). Para la construcción de estas curvas de difusión se han considerado como valores de CO<sub>2</sub> y  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de partida, a los siguientes porcentajes de mezcla presentes en el aire subterráneo: 20, 50 y 100% de CO<sub>2</sub> de la fuente de origen edáfico. Las isolíneas perpendiculares a estas curvas de difusión indican la proporción (en tanto por 1) de CO<sub>2</sub> que se conserva de la mezcla gaseosa de partida tras el proceso de difusión. De acuerdo a la Figura 18 la mayoría de las muestras de aire del suelo han experimentado una difusión gaseosa previa y mantienen una fracción de CO<sub>2</sub> de la fuente (origen edáfico) entre 0.2 y 0.5. En definitiva, la mayor parte de las muestras de aire del suelo se adaptan bien a estas curvas de difusión y, por lo tanto, esto indica una difusión efectiva de CO<sub>2</sub> desde el suelo a la atmósfera abierta o a ubicaciones más profundas del perfil edáfico y la zona del epikarst que interacciona con la cavidad. De acuerdo a estudios previos en esta cueva (Fernández-Cortés et al. 2011), el proceso de difusión gaseosa está regulado por la humedad relativa de la doble membrana (suelo+roca encajante), que determina que el transporte difusivo de CO<sub>2</sub> sea bidireccional (del suelo hacia la cueva y del suelo hacia la atmósfera exterior), si bien con dos patrones estacionales distintivos; en el periodo invernal, cuando la red de poros y fisuras está saturada en agua predomina la difusión del suelo hacia el aire interior de la cueva, mientras que en el periodo estival, en condiciones más xéricas del suelo, predomina la difusión del suelo hacia la atmósfera exterior.

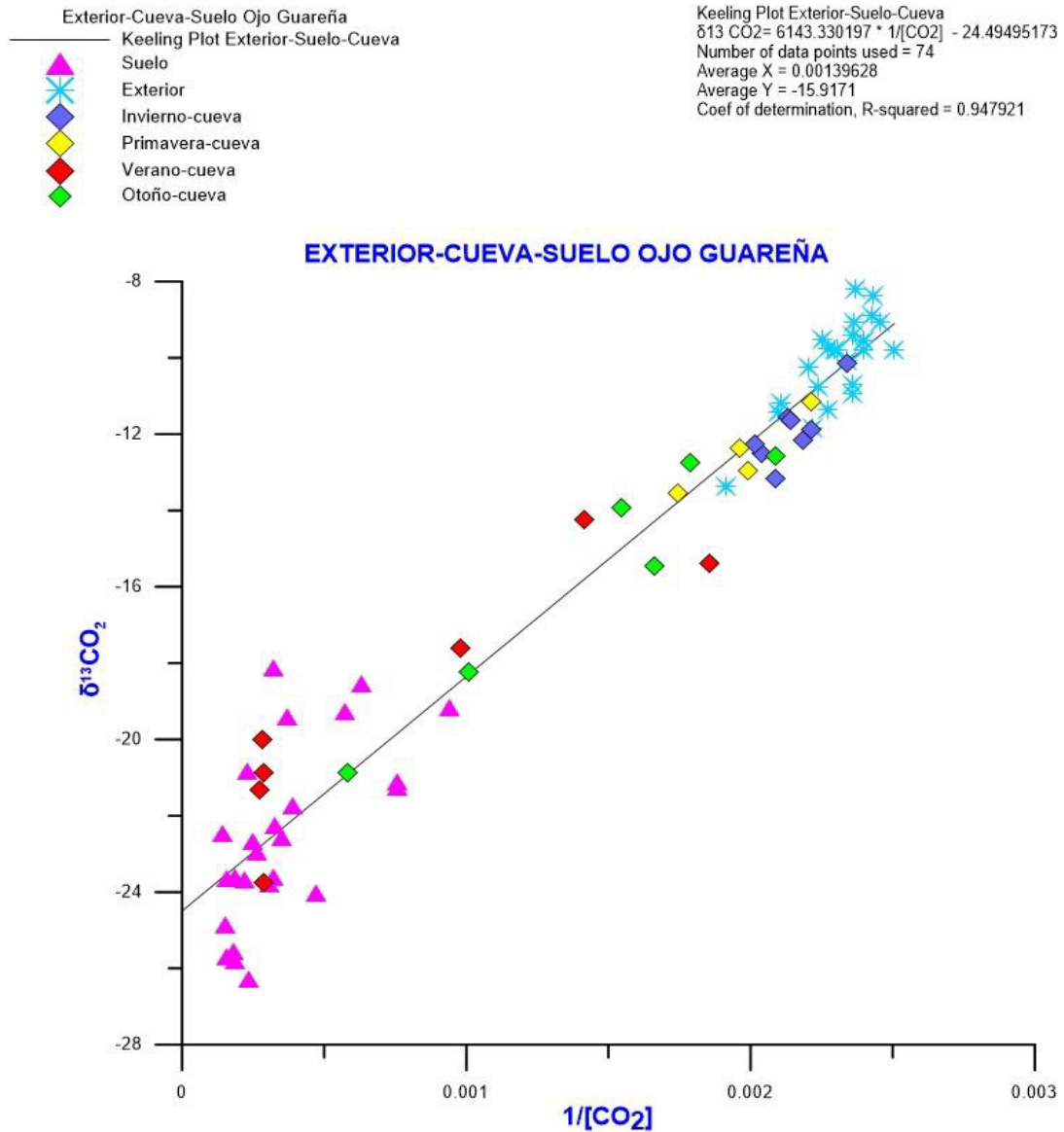


**Figura 18.** Keeling plot ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$ ) construido a partir de las muestras de aire de la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) para Castañar de Ibor. La función Keeling ajustada corresponde con línea de tendencia negra y, los porcentajes dibujados (líneas verdes perpendiculares a esta línea de tendencia) indican la proporción de mezcla entre el aire atmosférico y el CO<sub>2</sub> derivado del suelo (respiración microbiana). Las curvas anaranjadas discontinuas representan la difusión del CO<sub>2</sub> modelizada mediante un proceso de destilación tipo Rayleigh con fraccionamiento cinético de 4.4% (Cerling, 1984) (ver texto).

## 5.2 Ojo Guareña

La Figura 19 representa el modelo Keeling plot del sistema atmósfera exterior-cueva-suelo para Ojo Guareña. La extrapolación hasta el eje Y de la línea de tendencia (línea de color negro) permite estimar la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  correspondiente a la fuente de CO<sub>2</sub> (-24.49 ‰). El patrón general de alineación de los pares de valores (CO<sub>2</sub>- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) a la función Keeling indican que, al igual que en el caso de Castañar de Ibor, el CO<sub>2</sub> en esta cueva resulta de la mezcla del aire atmosférico y el CO<sub>2</sub> producido por respiración microbiana en suelos que contienen materia orgánica asociado a vegetación tipo C3 ( $\delta^{13}\text{CO}_2 = -27$  ‰; (Amundson et al., 1998).

Los pares de valores (CO<sub>2</sub>- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) del aire de la cueva en las diferentes estaciones del año (invierno, primavera, verano y otoño) se distribuyen a lo largo de la línea de tendencia marcada por la función Keeling, definida ésta por los miembros finales (extremos de la función lineal) correspondientes a los valores del suelo y los de la atmósfera exterior. A medida que los pares de valores (CO<sub>2</sub>- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) correspondientes a las muestras de aire de la cueva se alejan del punto de intersección de la función Keeling con el eje Y ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la fuente de origen), es decir a concentraciones de CO<sub>2</sub> bajas y una señal  $\delta^{13}\text{CO}_2$  más pesada, significa que hay una mayor ventilación y una mayor influencia de la atmósfera exterior, lo que coincide con las estaciones de invierno y primavera. Por el contrario, cuando los los pares de valores (CO<sub>2</sub>- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) del aire de la cueva tienen una concentración de CO<sub>2</sub> alta y un  $\delta^{13}\text{CO}_2$  más ligero (y próximo a la señal  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la fuente edáfica del gas), predomina el enriquecimiento en CO<sub>2</sub> de la atmósfera subterránea a través de la difusión del gas desde el suelo. Este proceso es el responsable del contenido y composición isotópica del CO<sub>2</sub> medido en la mayor parte de las muestras de aire obtenidas durante el verano y algunos meses de otoño.

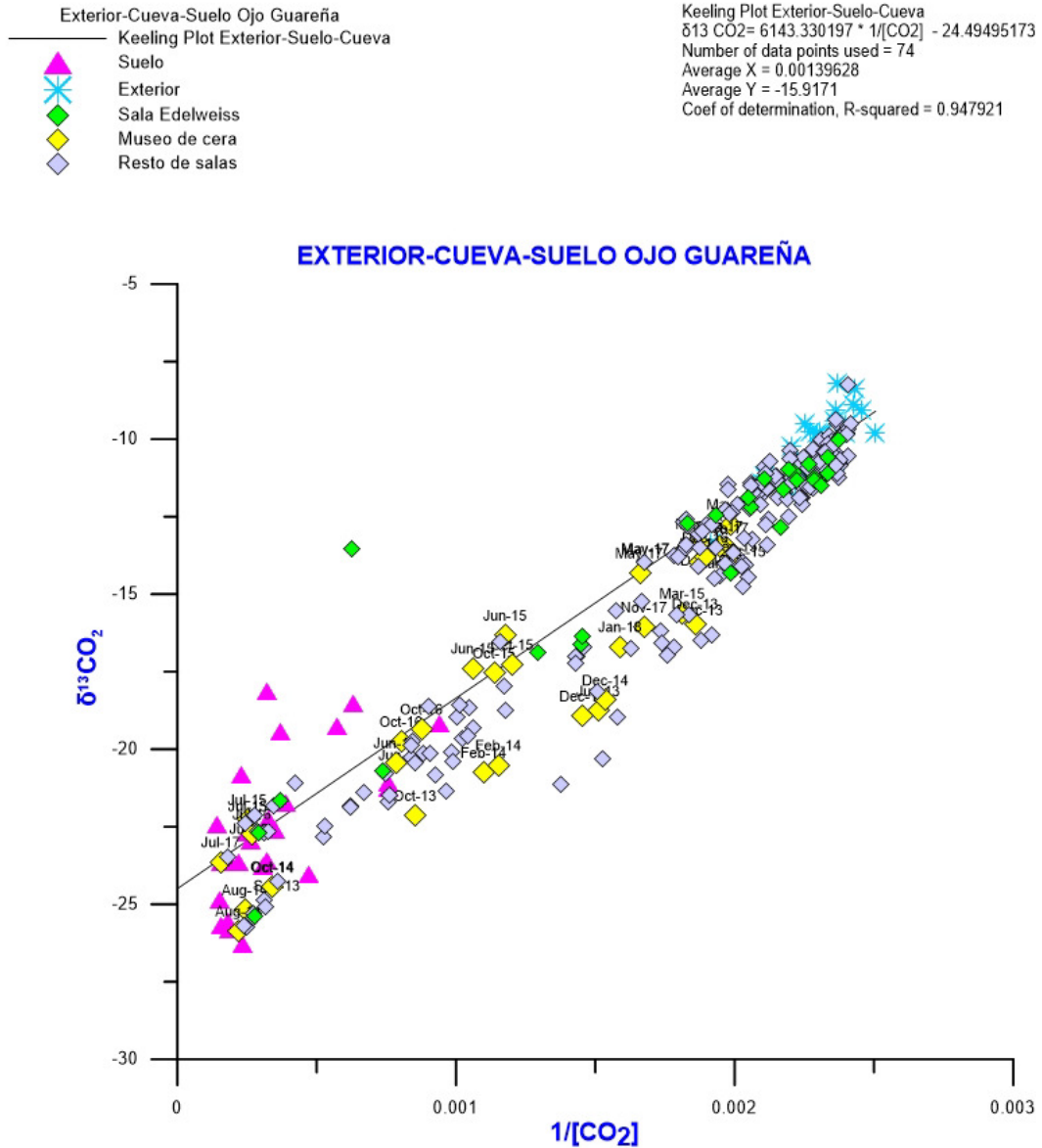


**Figura 19.** Keeling plot ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$ ) del total de muestras recolectadas en la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) – Ojo Guareña, para el periodo Junio 2013 – Enero 2018

El anterior patrón temporal en la evolución del CO<sub>2</sub> es característico de sistemas kársticos subterráneos muy dinámicos, con una elevada tasa de intercambio de materia y energía con el exterior, como es el caso de la red de galerías estudiadas del sistema de Ojo Guareña. No obstante, en estudios previos en esta cueva se ha descrito diferentes patrones espaciales en la dinámica y en los procesos de transporte de CO<sub>2</sub> en función de la localización, o de las características geomorfológicas y de las condiciones ambientales de cada galería subterránea (Fernández-Cortés et al., 2015a). La Figura 20 muestra las diferencias espacio-temporales en la concentración y composición isotópica del CO<sub>2</sub> en dos localizaciones de la cavidad con patrones opuestos en la dinámica del gas. Considerando como referencias las localizaciones y puntos de muestreo analizados para este sistema subterráneo (Figura 11), cabe destacar que los



pares de valores (CO<sub>2</sub>-δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) correspondientes a las muestras de aire de la galería Museo de Cera , la cual está topográficamente más alta y aislada respecto al resto de sectores de la cueva, indican que ésta alberga, de forma general, una atmósfera inmóvil que puntualmente se renueva mediante "pulsos de ventilación" debido a desequilibrios de presión de aire (cueva-exterior) y renovación estacional (invierno / verano) de procesos advectivos. En este tipo de localizaciones, al tener menor tasa de renovación de aire, se registran concentraciones de CO<sub>2</sub> más elevadas que en otras galerías y una señal isotópica δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> que tiende a disminuir (más ligera) y que, por lo tanto, es indicativa de una mayor contribución de CO<sub>2</sub> derivado del suelo (Figura 20). Un patrón opuesto lo representa la evolución del CO<sub>2</sub> en la Sala Edelweiss (Figura 10) dicha galería, al estar ubicada cerca a una de las principales entradas a la cueva (dolina Palomera), presenta pares de valores (CO<sub>2</sub>-δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) indicativos de una mayor renovación de aire debido a pulsos de ventilación controlados por los cambios de gradiente térmico (y de densidad del aire) entre el exterior y la atmósfera subterránea (cambios día-noche y verano-invierno de temperatura). En esta zona de mayor conexión se registran las concentraciones de CO<sub>2</sub> más bajas del sistema subterráneo y las señales isotópicas δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> más altas (pesadas), con valores de ambos parámetros muy próximos a los medidos en el exterior (Figura 20).



**Figura 20.** Keeling plot ( $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $1/[\text{CO}_2]$ ) del total de muestras recolectadas en la atmósfera exterior (asteriscos), suelo (triángulos) y aire de la cueva (rombos) – Ojo Guareña, para el período Junio 2013 – Enero 2018, con indicación de los dos patrones distintivos en la dinámica espaciotemporal del gas según la localización en el interior de la cavidad: galería del Museo de Cera y Sala Edelweiss.

La Figura 21 presenta el Keeling plot del sistema aire exterior-cueva-suelo para el caso de Ojo Guareña, incluidas las funciones que modelizan la difusión gaseosa desde una fuente de CO<sub>2</sub> de origen edáfico y el proceso de mezcla con la atmósfera local. Los pares de valores (CO<sub>2</sub> -  $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) medidos en el aire de la cueva son el resultado de la mezcla entre el aire con CO<sub>2</sub> procedente de la atmósfera exterior y el CO<sub>2</sub> puro del suelo (respiración microbiana). Los porcentajes de mezcla (líneas perpendiculares verdes) dibujadas sobre la línea de tendencia de la función Keeling (línea negra) representan el % de CO<sub>2</sub> procedente de la fuente de origen del gas al sistema (suelo) que se conserva en las muestras de aire de la cueva. Al igual que en el análisis de datos

realizado para las muestras de la cueva de Castañar de Ibor, en el caso del sistema de Ojo Guareña se ha considerado los siguientes dos miembros finales en el diagrama Keeling a la hora de modelizar el proceso de mezcla: 1) fuente de CO<sub>2</sub> edáfico con una concentración teórica 20000 ppm y una señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  teórica de -24.49 ‰ que se desprende del ajuste de la función Keeling; y 2) CO<sub>2</sub> de la atmósfera externa local de acuerdo a los valores promedio de concentración y  $\delta^{13}\text{CO}_2$  recogidos en la Tabla 4.

El modelo de mezcla de los dos reservorios de CO<sub>2</sub> representado en la Figura 21 indica que el aire de la cueva generalmente posee menos del 1% del CO<sub>2</sub> generado originalmente en el suelo, lo que confirma el predominio de una alta ventilación de la cueva y una intensa renovación del aire con la atmósfera exterior. Este valor de porcentaje indicativo de una intensa dilución con CO<sub>2</sub> atmosférico, varía ligeramente a lo largo del año, de forma que durante los meses correspondientes a las estaciones de invierno y primavera (mayor tasa de ventilación) presentan valores usualmente menores al 0.5%, mientras que en los meses de verano y otoño (menor tasa de ventilación) el CO<sub>2</sub> generado en el suelo externo llegar a representar hasta el 5 % del CO<sub>2</sub> presente en el aire subterráneo. En comparación con la cueva Castañar de Ibor, el sistema de galerías de Ojo Guareña presenta una mayor dispersión de los pares de valores (CO<sub>2</sub>- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) a lo largo de la línea de mezcla ajustada por la función Keeling (Figura 21), hecho que corrobora un mayor intercambio gaseoso con la atmósfera exterior.

Se registraron varios pares de valores (CO<sub>2</sub>-  $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) correspondientes a aire edáfico y aire subterráneo muestreado en el periodo estival, que siguen una tendencia hacia valores de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  más pesados y que se alejan de la línea de mezcla ajustada mediante la función Keeling. La composición gaseosa de estos puntos responde a un fraccionamiento isotópico del CO<sub>2</sub> a medida que el gas se difunde desde el espacio poroso del suelo a otro reservorio (atmósfera exterior o epikarst) o, en el caso del CO<sub>2</sub> del aire subterráneo, hacia otras galerías del sistema kárstico subterráneo. En ambos casos, el proceso de difusión está regulado por los gradientes de concentración de CO<sub>2</sub> entre los reservorios de gas en cuestión de acuerdo a ley de Fick (Corey et al., 2010). Las líneas curvas anaranjadas y discontinuas de la Figura 21 muestran el fraccionamiento cinético asociado a la trayectoria del CO<sub>2</sub> debido a su difusión hacia la atmósfera exterior o epikarst (en el caso del aire del suelo) o hacia otras zonas de la cueva (en el caso del aire subterráneo registrado durante los meses de verano, preferentemente). Estas curvas de difusión han sido modelizadas de acuerdo a un proceso de destilación tipo Rayleigh con un coeficiente de fraccionamiento de 4.4 ‰, valor que se corresponde con el fraccionamiento teórico dependiente de la masa entre <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> y <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> durante la difusión (Camarda et al., 2007). La composición del CO<sub>2</sub> que experimenta este transporte difusivo (inicio de las curvas de difusión) corresponde a las diferentes relaciones de mezcla extraídas de la función Keeling, en concreto con un 20, 50 y 100% de CO<sub>2</sub> procedente de la fuente de origen del gas al sistema (suelo) y que se conserva en las muestras de aire de la cueva. De acuerdo a la Figura 21, la mayoría de las muestras de aire que experimentan este transporte por difusión representan una fracción entre 0.2 y 0.5 del CO<sub>2</sub> original. Cabe destacar que la mayor



### 5.3 Sima del Vapor

El análisis detallado mediante diagramas Keeling plot de la señal isotópica del dióxido de carbono  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en relación a su concentración ( $1/[\text{CO}_2]$ ) (Figuras 22 y 23), ha permitido identificar y evaluar procesos como la acumulación y movilización del gas, así como la mezcla de CO<sub>2</sub> con distintos orígenes.

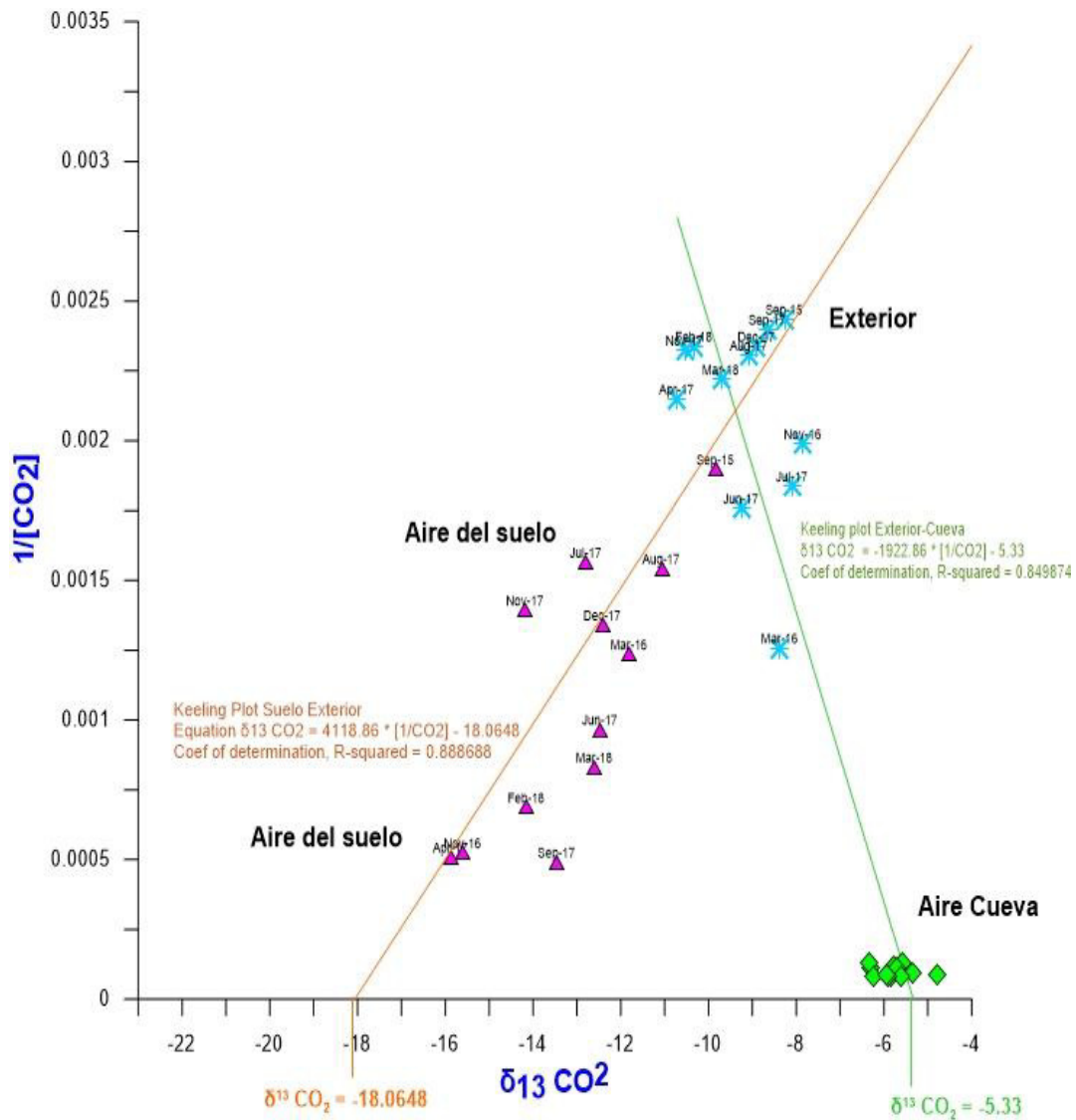
La desgasificación del agua hidrotermal enriquecida en CO<sub>2</sub> y el propio CO<sub>2</sub> de origen profundo (endógeno) determinan la gran abundancia de este gas en el aire de la Sima del Vapor (>1%), con una composición isotópica del dióxido de carbono ( $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) que oscila entre -4.8 y -6.4‰, lo cual evidencia claramente la existencia de una importante fuente profunda de CO<sub>2</sub> endógeno que recarga en este gas a la atmósfera de la Sima. Los valores de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en el aire de la cueva también están en consonancia con los medidos en las aguas termales ricas en CO<sub>2</sub> del acuífero, las cuales están espacialmente asociadas a la falla activa de la Alhama de Murcia (entre -3.8 y 8.1 ‰) (Cerón, 1998).

Contrastando con los valores de CO<sub>2</sub> de otro tipo de fuentes endógenas descritos en otros estudios, se ha encontrado valores muy similares de señales isotópicas de carbono para muestras de aire del suelo de áreas hidrotermales en regiones volcánicas más amplias como el grupo del volcán Tatun en la parte norte de Taiwán, en donde se obtuvieron valores entre -4.4 a -6.7‰ (Wen *et al*, 2016). Rangos más amplios de emisiones de CO<sub>2</sub>, con una contribución notable de gas endógeno con valores isotópicos  $\delta^{13}\text{CO}_2$  entre -2.0 a -9.0 ‰, se han descrito en aguas termales y suelos de la región volcánica de Tengchong, en el sureste del Tíbet (Zhang M. *et al*, 2016). Otros estudios previos en sitios hidrotermales han descrito algunos intervalos más amplios de composición de isótopos de carbono de CO<sub>2</sub>, con valores entre -2.4 y -7.8 ‰ en respiraderos hidrotermales submarinos en el norte de Islandia (Botz *et al*, 1999) o entre -1.0 y -9.1 ‰ en aguas termales de la meseta tibetana (Yokohama *et al*, 1999).

La Figura 22 representa el diagrama Keeling del CO<sub>2</sub> para la Sima del Vapor considerando dos fuentes principales de este gas; una de origen edáfico (CO<sub>2</sub> derivado del suelo) y otra de gas endógeno procedente de una fuente profunda. La función Keeling de color verde representa el proceso de mezcla entre la atmósfera exterior y la fuente de CO<sub>2</sub> endógeno de origen profundo. Los puntos de la atmósfera exterior que se ubican en una situación intermedia en este ajuste lineal, es decir más alejados del fondo atmosférico y más próximo al CO<sub>2</sub> registrado en el aire de la sima, corresponden al CO<sub>2</sub> contenido en el aire exhalado por la boca de la sima hacia el exterior. La extrapolación de la línea de tendencia verde (función Keeling) hacia el eje X se corresponde con la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la fuente de CO<sub>2</sub> endógeno profundo (-5.33‰, R<sub>2</sub>=0.85).

Por su parte, la función Keeling de color anaranjado representa el proceso de mezcla entre el CO<sub>2</sub> de la atmósfera exterior y el CO<sub>2</sub> del suelo externo, asociado a la respiración de éste y a la mezcla de aire por mecanismos advectivos. La extrapolación hasta el eje X se corresponde con la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la fuente de CO<sub>2</sub> derivada del suelo (-18.1‰, R<sub>2</sub>=0.88). Este valor de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la fuente edáfica es claramente

diferenciable del correspondiente  $\delta^{13}\text{CO}_2$  calculado anteriormente para las dos cavidades epigénicas (Castañar de Ibor y Ojo Guareña), las cuales muestran valores más ligeros, alrededor de +/- 25‰.



**Figura 22.** Keeling plot ( $1/[\text{CO}_2]$  versus  $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) del sistema subterráneo de la Sima del Vapor; aire cueva (rombos), atmósfera exterior (asteriscos) y aire del suelo (triángulos). (Ver texto)

La evidente diferencia del entre la señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la fuente de CO<sub>2</sub> derivada del suelo externo respecto los valores estándar en suelos que contienen material orgánico de vegetación C3 (alrededor de -27 ‰) (Pataki *et al*, 2003), indican que la respiración de las raíces y la degradación de la materia orgánica no son los únicos procesos responsables del CO<sub>2</sub> presente en el suelo externo de la Sima del Vapor. De hecho, se aprecian numerosas muestras de aire edáfico que se sitúan de forma dispersa bajo esta línea óptima de mezcla (función Keeling de color naranja de la Figura 22) y que, por lo tanto, representaría mezclas de CO<sub>2</sub> entre el aire atmosférico exterior y una combinación de otras fuentes de CO<sub>2</sub>.

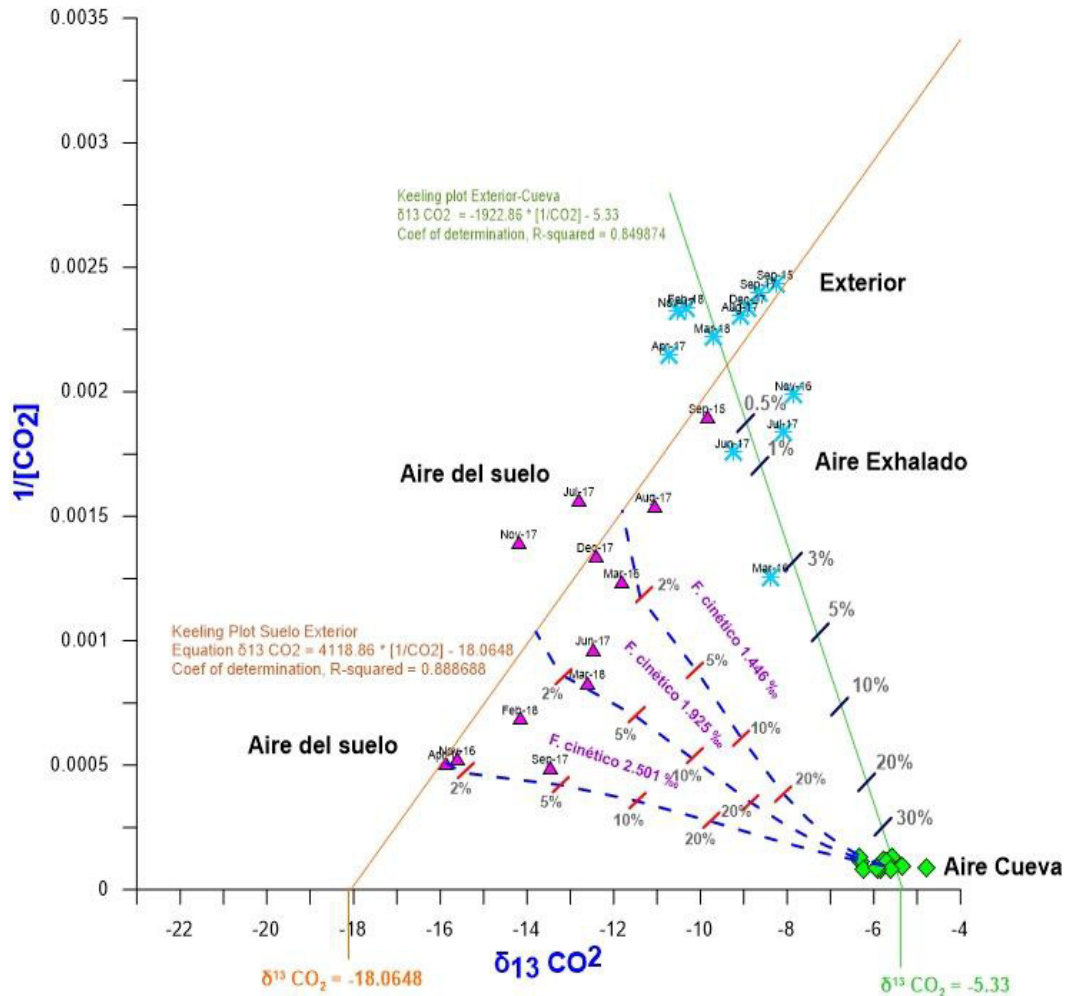
En la Figura 23 las isolíneas negras perpendiculares a la función lineal keeling que represente el proceso de mezcla entre el CO<sub>2</sub> endógeno y el CO<sub>2</sub> atmosférico (línea de tendencia verde) representan el % de CO<sub>2</sub> de la fuente origen del gas que se encuentra presente en las muestras de aire de la cueva, incluido el aire exhalado a través de la entrada a la Sima. De acuerdo con este modelo, el aire de la sima generalmente mantiene más de un 30% del CO<sub>2</sub> de la fuente original que, teóricamente, tiene una  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de -5.33‰ que confirma su origen endógeno profundo (no edáfico). El proceso de mezcla con la atmósfera exterior aumenta a medida que el flujo de aire ascendente fluye hacia la entrada de la sima, por lo que finalmente el aire exhalado a la atmósfera exterior representa entre 0.5 y 3% de este CO<sub>2</sub> endógeno de la fuente profunda. Estos datos confirman que la Sima del Vapor actúa como un emisor neto CO<sub>2</sub> a la atmósfera exterior.

Dado que la dispersión de los puntos correspondientes a las muestras de aire del suelo externo es mayor y no se ajusta a la función Keeling suelo-exterior, se estableció un modelo complementario que permite explicar los valores atípicos de la composición del CO<sub>2</sub> del suelo. Este modelo identifica un flujo ascendente de CO<sub>2</sub> endógeno en la sima del Vapor que se incorpora mediante un proceso de difusión gaseosa en la red de fisuras y en el sistema poroso del suelo externo suprayacente, modificando sus valores de  $\delta^{13}\text{CO}_2$ . Este efecto de difusión de CO<sub>2</sub> endógeno en el suelo externo es claramente distinguible porque los pares de datos (CO<sub>2</sub>- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) de las muestras de aire de suelo que presentan mayores concentraciones de CO<sub>2</sub> tienden a desviarse, en una dirección perpendicular, de la línea de mezcla suelo-atmósfera exterior (función Keeling de color naranja de la Figura 23), mostrando una tendencia hacia el conjunto de pares de datos (CO<sub>2</sub>- $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) correspondientes al aire de la Sima (con mayor concentración de CO<sub>2</sub> y una señal  $\delta^{13}\text{CO}_2$  más pesada).

Las curvas azules discontinuas de la Figura 23 muestran la trayectoria de fraccionamiento cinético del CO<sub>2</sub> endógeno debido a su difusión ascendente desde el aire de la cueva hacia las capas del suelo, a través de fisuras y grietas del epikarst y de los horizontes más profundos del suelo. La difusión de CO<sub>2</sub>, impulsada por gradientes de concentración del gas entre la Sima y el suelo exterior y regido por la ley de Fick (Corey et al., 2010), genera una reducción de la proporción de <sup>13</sup>C en el gas difusor muestreado en el suelo y, en consecuencia, el gas CO<sub>2</sub> residual en el aire de la sima aumenta su proporción en <sup>13</sup>C. Como consecuencia de este proceso de difusión de CO<sub>2</sub> entre el aire de la Sima y el suelo externo, el CO<sub>2</sub> edáfico está enriquecido en <sup>13</sup>C con respecto al mismo gas derivado de la respiración de las raíces y degradación de la materia orgánica del suelo (identificado éste por los pares de valores mejor alineados con la función Keeling de mezcla gaseosa entre el suelo y la atmósfera exterior (línea de tendencia anaranjada de la Figura 23). El fraccionamiento isotópico ligado a este proceso de difusión gaseosa se ajusta a una destilación de tipo Rayleigh con varios coeficientes de fraccionamiento cinético (2,501‰, 1,925‰ y 1,446‰), en función del gradiente de concentración de CO<sub>2</sub> entre el aire de la cueva y las capas más profundas del suelo. La ecuación de la destilación tipo Rayleigh es una relación exponencial que describe la partición de los isótopos entre dos reservorios a medida que un reservorio disminuye su tamaño, en este caso el contenido de CO<sub>2</sub> en el aire del suelo. Estos coeficientes de fraccionamiento cinético resultan de ajustar las curvas de destilación de tipo Rayleigh considerando los valores promedio de concentración de CO<sub>2</sub> y  $\delta^{13}\text{CO}_2$



del aire de la cueva (10303 ppm y -5.78 ‰, respectivamente) y tres valores representativos de CO<sub>2</sub> en el suelo ([1963 ppm, -15.87 ‰], [965.78 ppm, -13.80 ‰] y [657.46 ppm, -11.80 ‰]), extraídos estos últimos de la línea de mezcla suelo-atmósfera exterior.



**Figura 23.** Keeling plot ( $1/[\text{CO}_2]$  versus  $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) del sistema kárstico de la Sima del Vapor: cueva (rombos), atmósfera exterior (asteriscos) y suelo (triángulos). El proceso de mezcla de masas de aire por procesos advectivos en el interior de la Sima queda representado por la función Keeling de color verde, indicándose los porcentajes de mezcla (% restante de CO<sub>2</sub> derivado de una fuente endógena) La función Keeling lineal de color naranja representa la mezcla de CO<sub>2</sub> entre el aire del suelo y la atmósfera externa. Las curvas azules discontinuas corresponden a la modelización de la destilación tipo Rayleigh con fraccionamientos cinéticos de 2,501‰, 1,925‰ y 1,446‰ debido a la difusión de CO<sub>2</sub> desde el interior de la Sima hacia el suelo externo (ver texto).

Existe una intensa condensación de vapor de agua en las paredes y techo de la Sima debido al flujo ascendente de aire cálido y húmedo proveniente del fondo de ésta, especialmente en las zonas más próximas al exterior. Este proceso de condensación de agua en la red de fisuras y grietas de la roca encajante dentro del ambiente subterráneo, debe de dificultar en gran medida la difusión gaseosa entre el aire de la Sima y el perfil edáfico situado inmediatamente por encima de la misma. Como

consecuencia, los coeficientes de fraccionamiento cinético utilizados para modelar la difusión de CO<sub>2</sub> son más bajos que el fraccionamiento cinético teórico de difusión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera exterior a las capas de suelo más profundas y al epikarst (-4.4 ‰) (Craig, 1953; Cerling et al., 1991), considerado en las modelizaciones previas (difusión de CO<sub>2</sub> en el suelo externo del entorno de la cueva de Castañar y de Ojo Guareña). Las isolíneas perpendiculares a cada una de las curvas de difusión modelizadas representan el porcentaje de CO<sub>2</sub> de la fuente origen (CO<sub>2</sub> endógeno) que alcanza el aire edáfico como consecuencia del proceso de difusión de gas desde el ambiente subterráneo. Algunas muestras de aire del suelo mostraron un porcentaje CO<sub>2</sub> de la fuente que oscila entre el 2% y el 5%, lo que demuestra que el flujo ascendente de CO<sub>2</sub> endógeno profundo tiene una clara influencia en el suelo externo desarrollado sobre la Sima.

## 6. Conclusiones

- En el presente Trabajo Fin de Máster (TFM) se ha caracterizado la fuente de origen de CO<sub>2</sub> en diferentes sistemas kársticos subterráneos mediante modelos Keeling con tres miembros; sistema atmósfera exterior, cueva y suelo. Se encontró que, para Castañar de Ibor y Ojo Guareña, los valores de señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  corresponden a -25.48‰ y -24.49‰ respectivamente, lo que indica que estos valores están relacionados con una fuente de CO<sub>2</sub> de origen edáfico, específicamente relacionados con la degradación de la materia orgánica y respiración de raíces en suelos asociados a vegetación tipo C3, que aporta un CO<sub>2</sub> con una señal isotópica del carbono características en torno a -27‰ (Amundson et al., 1998). Para el caso de la Sima del Vapor, se consideran dos fuentes de CO<sub>2</sub>; una secundaria de origen edáfico (CO<sub>2</sub> derivado del suelo) y otra principal de gas endógeno procedente de una fuente de origen profundo. La primera se caracteriza por una señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de -18.1‰, aproximadamente, muy diferente a los valores obtenidos para Castañar de Ibor y Ojo Guareña, lo que muestra que la respiración de las raíces y la degradación de la materia orgánica del suelo, no son los únicos procesos responsables en la generación del CO<sub>2</sub> registrado en el suelo externo de la Sima del Vapor. De hecho, se aprecian numerosas muestras de aire edáfico que se sitúan de forma dispersa bajo la línea óptima de mezcla del gas entre el suelo y la atmósfera externa, que, por lo tanto, representa mezclas de CO<sub>2</sub> afectadas por una combinación de otras fuentes de CO<sub>2</sub> (por difusión). La principal fuente del gas corresponde a un CO<sub>2</sub> endógeno con un foco de generación profundo directamente relacionado con la falla activa de la Alhama de Murcia, que le confiere una señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  característica y distintiva (-5.33‰), la cual se encuentra dentro del rango de valores encontrados en otros estudios similares en áreas hidrotermales.
- En este TFM se ha demostrado que el seguimiento conjunto de la concentración de CO<sub>2</sub> y su respectiva señal isotópica  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en los diferentes elementos del sistema (exterior-suelo-cueva), constituye un método útil y adecuado para caracterizar las fuentes de origen de CO<sub>2</sub> en el subsuelo, así como los procesos involucrados en los intercambios de dicho gas entre sistemas subterráneos y la atmósfera exterior. En los resultados obtenidos se identificaron patrones estacionales para cada una de las cuevas. En general se encontró que valores de concentración de CO<sub>2</sub> altos y señales isotópicas más bajas (ligeras) marcan períodos de aislamiento, es decir escasa o baja ventilación, donde predomina el proceso de difusión gaseosa desde el suelo hacia la atmósfera subterránea. Por el contrario, valores de concentración de CO<sub>2</sub> bajos y señales isotópicas más altas (pesadas) marcan períodos de ventilación preferentes, presentan una ventilación activa promovida por un proceso de advección que favorece renovación del aire subterráneo con masas

de aire procedentes de la atmósfera exterior. Castañar de Ibor como Ojo Guareña presentan épocas opuestas donde predomina esta ventilación y renovación gaseosa del aire subterráneo, si bien cabe destacar que en Castañar de Ibor este proceso es poco significativo debido a la escasa ventilación (sistema muy aislado con única entrada), mientras que en Ojo Guareña la renovación del aire por advección es muy intensa debido a las múltiples entradas del sistema y sus mayores dimensiones. En la Sima del Vapor predomina un movimiento convectivo del aire subterráneo desde la zona profunda de la cueva hacia la atmósfera externa, de forma que la Sima del Vapor actúa como un emisor neto de CO<sub>2</sub> de carácter endógeno a la atmósfera exterior.

- Con respecto al proceso de difusión gaseosa y según estudios anteriores (García-Antón et al, 2017), éste está influenciado por la humedad en el suelo, de forma que un aumento en el contenido de agua del suelo disminuye la difusividad del CO<sub>2</sub> a través del sistema de fisuras y poros. Teniendo en cuenta lo anterior, para la cueva Castañar de Ibor predomina un proceso difusivo bidireccional del suelo hacia la cueva y del suelo hacia la atmósfera externa. Así, durante el invierno, cuando la red de poros y fisuras está saturada de agua predomina la difusión de CO<sub>2</sub> del suelo a la cueva, aumentando el CO<sub>2</sub> subterráneo con una relación isotópica que se acerca más al valor característico de la producción edáfica de CO<sub>2</sub> (valores más ligeros). Mientras que en verano, bajo condiciones de intensa evaporación, predomina la difusión gaseosa del suelo a la atmósfera externa. Por su parte, Ojo Guareña si bien también presenta un proceso difusivo de CO<sub>2</sub> con una ciclicidad estacional (principalmente en la época estival), hay periodos del año con intensas recargas de CO<sub>2</sub> por difusión desde el suelo a escala diaria (Fernández-Cortés et al., 2015a). La Sima del Vapor presenta un proceso de difusión gaseosa muy diferente a las otras cuevas, el cual está controlado por un flujo ascendente de CO<sub>2</sub> endógeno a través de la sección vertical de la Sima y su posterior difusión hacia el suelo externo a través de fisuras y grietas del epikarst y de los horizontes más profundos del perfil edáfico. Este proceso determina que se registren valores de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  del aire del suelo más pesados e indicativos de este aporte endógeno del gas. De acuerdo a los datos de seguimiento de CO<sub>2</sub> que se tienen de la Sima del Vapor, el proceso de emisión de este gas, tanto por exhalación directa a través de la boca de entrada como por difusión a través del suelo externo, no varía estacionalmente a lo largo del año y sí puede estar influenciado por el grado de actividad sísmica asociada a la falla de la Alhama de Murcia.
- Teniendo en cuenta las concentraciones de CO<sub>2</sub> y el transporte de éste mediante los diferentes procesos de intercambio de gases (difusión y advección), podemos evaluar el papel estacional de los sistemas subterráneos como emisores o sumideros de CO<sub>2</sub>. Para el caso de Castañar de Ibor, la cueva

presenta concentraciones de CO<sub>2</sub> altas casi todo el año (por encima de los valores de concentración del suelo), por lo que podemos decir que la cueva suele comportarse como un sumidero de CO<sub>2</sub>, excepto en la época estival donde predomina una desgasificación en CO<sub>2</sub> de la atmósfera subterránea y, por lo tanto, actuaría como emisor de este gas. Para el caso de Ojo Guareña, se registran concentraciones de CO<sub>2</sub> altas en la época estival y concentraciones de CO<sub>2</sub> bajas en la época invernal. Este patrón estacional es el resultado de un intenso proceso de advección durante el invierno que provoca la renovación del aire subterráneo y, por lo tanto, la emisión de CO<sub>2</sub> en este periodo del año. En contraposición, durante el periodo estival predomina el proceso de difusión de CO<sub>2</sub> desde el suelo externo que determina el registro de concentraciones de CO<sub>2</sub> más altas en el ambiente subterráneo y, por lo tanto, la cueva se comporte como sumidero durante este periodo. Con respecto a la Sima del Vapor, los procesos de intercambio de CO<sub>2</sub> que predominan son la difusión del gas desde interior de la Sima hacia el suelo y la convección de aire endógeno desde el fondo de la Sima hacia la atmósfera exterior, por lo que podemos afirmar que el enclave subterráneo se comporta como un emisor neto durante todo el año.

- A partir del presente Trabajo Fin de Máster se vislumbran futuras investigaciones relacionadas con la cuantificación del CO<sub>2</sub> que se almacena o se emite por parte de las cuevas estudiadas y su influencia en la atmósfera local. En esta línea potencial de trabajo cabe resaltar la importancia y necesidad de avanzar en la obtención de datos cada vez más representativos desde un punto de vista espacial, que permitan estimar (up-scaling) con mayor precisión los balances regionales y globales de CO<sub>2</sub> en diferentes escalas de tiempo. Este tipo de aproximación “up-scaling” consiste en modelizar el comportamiento del intercambio de CO<sub>2</sub> entre un sistema subterráneo y la atmósfera a partir de datos específicos (cuevas que cuenten con seguimiento ambiental) y su posterior extrapolación a escalas regionales o globales en función de su representatividad espacial. Los estudios realizados hasta la fecha (Serrano-Ortiz et al., 2010; Fernández-Cortés et al., 2015a; Baldini et al., 2018) han aportado estimaciones preliminares con órdenes de magnitud similares, que dan una idea inicial de la importancia de los sistemas subterráneos como fuente o sumidero de este gas de efecto invernadero. Sin embargo, tras estos estudios previos aún se cuenta con muchas incertidumbres relacionadas con el conocimiento de los mecanismos y fuentes que afectan los contenidos de CO<sub>2</sub> en los diferentes tipos de cavidades. Teniendo en cuenta que el seguimiento continuo de CO<sub>2</sub> (y otros gases de efecto invernadero, GEI) en el medio subterráneo es costoso y requiere de registros interanuales para que sea representativo, se plantea como estrategia avanzar en el número de estudios/casos de seguimiento de GEI en los diferentes tipos de cavidades identificados (cuevas epigénicas ventiladas, cuevas epigénicas no ventiladas, cuevas hipogénicas) y en diferentes litologías, con el fin de conocer mejor los procesos implicados en la dinámica de estos gases en el medio subterráneo y

contar con una mayor base de datos que permita mejorar la representatividad espacial de las estimaciones.

## 7. Bibliografía

AEMET-IM, 2011. Iberian Climate Atlas. Air temperature and precipitation (1971-2000) in Agencia Estatal de Meteorología (España), Instituto de Meteorología (Portugal) (Eds.) <http://www.aemet.es/es/conocermas/publicaciones/detalles/Atlas-climatologico>.

Alonso-Zarza, A. M., Martin-Perez, A., Martin-Garcia, R., Gil-Pena, I., Melendez, A., Martinez-Flores, E., Hellstrom, J., Munoz-Barco, P., 2011. Structural and host rock controls on the distribution, morphology and mineralogy of speleothems in the Castanar Cave (Spain). *Geological Magazine*, 148: 211-225.

Baldini, J., Bertram, R, Ridley, H., 2018. Ground air: A first approximation of the Earth's second largest reservoir of carbon dioxide gas. *Science of the Total Environment*, 616–617: 1007-1013.

Baldini, J. U. L., Baldini, L. M., McDermott, F., Clipson, N., 2006. Carbon dioxide sources, sinks, and spatial variability in shallow temperate zone caves: evidence from Ballynamindra Cave. *Irel. Journal of Cave and Karst Studies*, 68(1): 4-11.

Botz, R., Winckler, G., Bayer, R., Schmitt, M., Schmidt, M., Garbe-Schonberg, D., Stoffers, P., Kristjansson, K. J., 1999. "Origin of trace gases in submarine hydrothermal vents of the Kolbeinsey Ridge, north Iceland", *Earth and Planetary Science Letters*, 171 (1): 83-93.

Bowling, D. R., Massman, W. J., 2011. Persistent wind-induced enhancement of diffusive CO<sub>2</sub> transport in a mountain forest snowpack. *Journal of Geophysical Research*. 116: 1-15.

Breecker, D. O., Payne, A. E., Quade, J., Banner, J. L., Ball, C. E., Meyer, K. W., Cowan, B. D., 2012. The sources and sinks of CO<sub>2</sub> in caves under mixed woodland and grassland vegetation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96: 230-246.

Camarda, M., Gregorio, S. D., Favara, R., Gurrieri, S., 2007. Evaluation of carbon isotope fractionation of soil CO<sub>2</sub> under an advective-diffusive regimen: a tool for computing the isotopic composition of unfractionated deep source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 3016-3027.

Cerling, T. E., 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letter*, 71: 229-240.

Cerling, T. E., Solomon, D. K., Quade, J., Bowman, J. R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 3403-3405.

Cerón, J. C., Pulido-Bosch, A., Sanz de Galdeano, C., 1998. "Isotopic identification of CO<sub>2</sub> from a deep origin in thermomineral waters of southeastern Spain", *Chemical Geology* 149: 251-258.

Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quere, C., Myneni, R.B., Piao, S., Thornton, T., 2013. Carbon and other biogeochemical cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis (Chapter 6), Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. In: Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M. (Eds.) Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 465-570.

Cinti, D., Tassi, F., Procesi, M., Bonini, M., Capecciacci, F., Voltattorni, N., Vaselli, O., Quattrocchi, F., 2014. "Fluid geochemistry and geothermometry in the unexploited geothermal field of the Vicano-Cimino Volcanic District (Central Italy)", *Chemical Geology*, 371: 96-114.

Corey, A. T., Kemper, W. D., Dane, J. H., 2010. Revised Model for Molecular Diffusion and Advection. *Vadose Zone Journal*, 9: 85-94.

Craig, H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3: 53-92.

Cuezva, S., Fernández-Cortés, A., Benavente, D., Serrano-Ortiz, P., Kowalski, A. S., Sanchez-Moral, S., 2011. Short-term CO<sub>2</sub> (g) exchange between a shallow karstic cavity and the external atmosphere during summer: Role of the surface soil layer. *Atmospheric Environment*, 45: 1418-1427.

Dürr, H. H., Meybeck, M., Dürr, S. H., 2005. Lithologic composition of the Earth's continental surfaces derived from a new digital map emphasizing riverine material transfer. *Global Biogeochemical Cycles* 19:GB4S10

Engel A. S., 2011. Karst Ecosystems. In: Reitner J, Thiel V (eds) *Encyclopedia of geobiology, encyclopedia of earth sciences series 2011*. Springer, Dordrecht, 521–531.

Faimon, J., Troppová, D., Baldík, V., Novotný, R., 2012. Air circulation and its impact on microclimatic variables in the Císařská Cave (Moravian Karst, Czech Republic). *International Journal of Climatology*, 32: 599-623.

Fan, Y., Li, H., Miguez-Macho, G., 2013. Global patterns of groundwater table depth. *Science*, 339: 940-943.

Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Alvarez-Gallego, M., Garcia-Anton, E., Pla, C., Benavente, D., Jurado, V., Saiz-Jimenez, C., Sanchez-Moral, S., 2015b. Subterranean atmospheres may act as daily methane sinks. *Nature Communications*, 6: 1-11.

Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Garcia-Anton, E., Alvarez-Gallego, M., Pla, C., Benavente, D., Cañaveras, J. C., Calaforra, J. M., Matthey, D. P., Sánchez-Moral, S., 2015a. Changes in the storage and sink of carbon dioxide in subsurface atmospheres controlled by climate-driven processes: the case of the Ojo Guareña karst system. *Environmental Earth Science*, 74: 7715-7730.

Fernandez-Cortes, A., Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., Benavente, D., Abella, R., 2011. Characterization of trace gases' fluctuations on a 'low energy' cave (Castañar de Ibor, Spain) using techniques of entropy of curves. *International Journal of Climatology*, 31: 127-143.



- Ford, D. C., Williams, P. W., 2007. Karst Hydrology and Geomorphology. Wiley, Chichester
- Forti P., Galdenzi S., Sarbu S. M., 2002. The hypogenic caves: a powerful tool for the study of seeps and their environmental effects. *Continental Shelf Research*, 22: 2373-2386
- Forti, P., 1996. Thermal karst systems. *Acta Carsologica XXV*: 99–117.
- Frisia, S., Fairchild, I. J., Fohlmeister, J., Miorandi, R., Spoetl, C., Borsato, A., 2011. Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 380-400.
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernández-Cortés, A., Alvarez-Gallego, M., Pla, C., Benavente, D., Cañaveras, J. C., Sánchez-Moral, S., 2017. “Abiotic and seasonal control of soil-produced CO<sub>2</sub> efflux in karstic ecosystems located in Oceanic and Mediterranean climates”, *Atmospheric Environment*, 164: 31-49.
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernández-Cortés, A., Benavente, D., Sánchez-Moral, S., 2014. Main drivers of diffusive and advective processes of CO<sub>2</sub>-gas exchange between a shallow vadose zone and the atmosphere. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 21: 113–129.
- Gázquez, F., Calaforra, J. M., Rull, J. M., Martínez-Frías, J., 2012. Espeleotemas y evidencias de cavernamiento hipogénico de la Sima de la Higuera (Pliego, Murcia). En: J.J. Durán, P.A. Robledo (Eds.), *Las cuevas turísticas como activos económicos: conservación e Innovación*. Asociación Española de Cuevas Turísticas, 21-34.
- Heaton, T., 1986. Caves: a tremendous range of energy environments on Earth. *National Speleological Society News*, August: 301-304.
- Herndon, J. M., 2017. Evidencias de la producción variable de calor terrestre, cambio climático global no antropogénico, calentamiento global ingenierizado y deshielo polar, *10(1)*: 1–16.
- Hollingsworth, E., 2009. Karst regions of the world (KROW) - Populating global karst datasets and generating maps to advance the understanding of karst occurrence and protection of karst species and habitats worldwide. MS Thesis in Geology. University of Arkansas
- IGME, 2001. Abundancia y fraccionamiento de los isótopos estables. *Isótopos Ambientales En El Ciclo Hidrológico*, 25–44.
- James, E. W., Banner, J. L., Hardt, B., 2015. A global model for cave ventilation and seasonal bias in speleothem paleoclimate records. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16: 1044-1051.
- Keeling, C. D., 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13: 322-334.
- Keeling, C. D., 1961. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 24: 277-298.
- Klimchouk, A., 2007. Hypogene speleogenesis. Hydrogeological and morphogenetic perspective, NCKRI Special Paper Series, 1, National Cave and Karst Research Institute, Carlsbad.

- Klimchouk, A., Palmer, A. N., De Waele, J., Auler, A. S., Audra, P., (Eds), 2017. Hypogene karst regions and caves on the world. Series: Cave and Karst Systems of the World. Springer. Switzerland.
- Kowalski, A. S., Serrano-Ortiz, P., Janssens, I. A., Sánchez-Moral, S., Cuezva, S., Domingo, F., Were, A., Alados-Arboledas, L., 2008. Can flux tower research neglect geochemical CO<sub>2</sub> exchange. *Agricultural and Forest Meteorology*, 148: 1045-1054.
- Mattey, D. P., Atkinson, T. C., Barker, J. A., Fisher, R., Latin, J. P., Durrell, R., Ainsworth, M., 2016. Carbon dioxide, ground air and carbon cycling in Gibraltar karst. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184: 88-113.
- Mattey, D. P., Fairchild, I. J., Atkinson, T. C., Latin, J. P., Ainsworth, M., Durell, R., 2010. Seasonal microclimate control of calcite fabrics, stable isotopes and trace elements in modern speleothem from St Michaels Cave. Gibraltar. *Geological Society of London*, 336: 323-344.
- Mazot, A., Schwandner, F. M., Christenson, B., de Ronde, C. E. J., Cornel, E. J., Inguaggiato, S., Scott, B., Graham, D., Britten, K., Keeman J., Tan, K., 2014. "CO<sub>2</sub> discharge from the bottom of volcanic Lake Rotomahana, New Zealand", *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15: 3: 577-588.
- Nickerson, N., Risk, D., 2009. Physical controls on the isotopic composition of soil respired CO<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research*, 114: 1-14.
- Noronha, A. L., Johnson, K. R., Southon, J. R., Hu, C., Ruan, J., McCabe-Glynn, S., 2015. Radiocarbon evidence for decomposition of aged organic matter in the vadose zone as the main source of speleothem carbon. *Quaternary Science Reviews*, 127: 37-47.
- Palmer A. N., 2011. Distinction between epigenic and hypogenic maze caves. *Geomorphology*, 134: 9-22.
- Pataki, D. E., Ehleringer, J. R., Flanagan, L. B., Yakir D., Bowling, D. R., Still, C. J., Buchmann, N., Kaplan, J. O., Berry, J. A., 2003. "The application and interpretation of keeling plots in terrestrial carbon cycle research", *Global Biogeochemical Cycles*, 17(1): 1-14.
- Pérez-López, R., Sánchez-Moral, S., Cuezva, S., Martínez-Díaz, J. J., Quiles, L., Bañón, E., Marcos-Nuez, A., 2016. "Relationship between the Vapor Cave and the Alhama de Murcia Fault: environmental conditions into the cave versus recent tectonic activity", *Geo-Temas*, 16(1): 363-366.
- Pla, C., Cuezva, S., Martinez-Martinez, J., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Fusi, N., Crosta, G. B., Cuevas-González, J., Cañaveras, J. C., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2017. Role of soil pore structure in water infiltration and CO<sub>2</sub> exchange between the atmosphere and underground air in the vadose zone: A combined laboratory and field approach. *Catena*, 149: 402-416.
- Risk, D., Kellman, L., 2008. Isotopic fractionation in non-equilibrium diffusive environments. *Geophysical. Research. Letters*, 35: 1-4.
- Sanchez-Cañete, E. P., Serrano-Ortiz, P., Domingo, F., Kowalski, A. S., 2013. Cave ventilation is influenced by variations in the CO<sub>2</sub>-dependent virtual temperature. *International Journal of Speleology*, 42: 1-8.

- Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., Lario, J., Taborda-Duarte, M., 2006. Hydrochemistry of karstic waters in a low-energy cave (Castañar de Ibor, Spain). In Karst, cambio climático y aguas subterráneas, Durán, J. J., Andreo, B. y Carrasco, F., (Eds.), Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España IGME. Madrid. Serie: Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 18: 339-347.
- Serrano-Ortiz, P., Roland, M., Sanchez-Moral, S., Janssens, I. A., Domingo, F., Godderis, Y., et al., 2010. Hidden, abiotic CO<sub>2</sub> flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: review and perspectives. *Agricultural and Forest Meteorology*, 150: 321-329.
- Spotl, C., Fairchild, I. J., Tooth, A. F., 2005. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2451-2468.
- Suchet, P. A., Probst J. L., Ludwig, W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: implications for the atmospheric/soil CO<sub>2</sub> uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles* 17(2):1038.
- Vargas, R., Carbone, M. S., Reichstein, M., Baldocchi, D. D., 2011. Frontiers and challenges in soil respiration research: from measurements to model-data integration. *Biogeochemistry*, 102: 1-13.
- Vaughn, B., Evans, C., White, J. C., Still, C., Masarie, K., Turnbull, J., 2010. Global network measurements of atmospheric trace gas isotopes. In: West, J. B., Bowen, G. J., Dawson, T. E., Tu, K. P. (Eds.), *Isoscapes: Understanding Movement, Pattern, and Process on Earth through Isotope Mapping*. Springer, Netherlands, 3-31.
- Wen, H. Y., Yang, T. F., Lan, T. F. F., Lee, H. F., Lin, C. H., Sano, Y., Chen, C. H., 2016. "Soil CO<sub>2</sub> flux in hydrothermal areas of the Tatun Volcano Group, Northern Taiwan", *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 321: 114-124.
- Yokoyama, T., Nakai, S., Wakita, H., 1999. "Helium and carbon isotopic compositions of hot spring gases in the Tibetan Plateau", *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88(1-2): 99-107.
- Zhang, L. H., Guo, Z. F., Zhang, M. L., Cheng, Z. H., 2014. "Study on soil micro-seepage gas flux in the high temperature geothermal area: An Example from the Yangbajing geothermal field, South Tibet", *Acta Petrologica Sinica*, 30(2): 3612-3626.
- Zhang, M. L., Guo, Z. F., Sano, Y. J., Zhang, L. H., Sun, Y. T., Cheng, Z. H., Yang, T. F., 2016. "Magma-derived CO<sub>2</sub> emissions in the Tengchong volcanic field, SE Tibet: Implications for deep carbon cycle at intra-continent subduction zone", *Journal of Asian Earth Sciences*, 127: 76-90.
- Zobitz, J. M., Keener, J. P., Schnyder, H., Bowling, D. R., 2006. Sensitivity analysis and quantification of uncertainty for isotopic mixing relationships in carbon cycle research. *Agricultural and Forest Meteorology*, 136: 56-75.