Máster en Geofísica y Meteorología Diciembre 2009

Comportamiento de los flujos gaseosos de CO<sub>2</sub> en el suelo de un ecosistema kárstico. Factores que afectan a su ventilación.

Universidad de Granada



Departamento de Física Aplicada Grupo de Física de la Atmósfera



Tesis de Máster Enrique Pérez Sánchez-Cañete

> Tutores Andrew S. Kowalski Penélope Serrano Ortiz

# Índice

Introducción	
Creciente preocupación por el aumento de CO2	3
El carbono en el suelo	. 5
Sitio experimental	. 9
Material y Métodos	
Material	11
Métodos	15
Resultados	
Ciclos diarios	17
CO <sub>2</sub> en el suelo	19
CO2 en la perforación	22
CO2 con la torre eddy covariance	23
Discusión	25
Conclusiones	27
Agradecimientos	28
Bibliografía	29

### Introducción

### Creciente preocupación por el aumento de CO2

En los últimos 50 años un gran número de científicos se han dedicado a estudiar el papel de los diferentes subsistemas terrestres: biosfera, litosfera, hidrosfera y atmósfera en el ciclo global del carbono. Este interés surge como consecuencia del descubrimiento de un incremento en la fracción molar de CO<sub>2</sub> atmosférico (Keeling 1960). Así mismo, se ha registrado un incremento de otros gases implicados en el efecto invernadero debido principalmente a la utilización de combustible fósiles y a los cambios en el uso del suelo. Desde 1750, las fracciones molares de CO<sub>2</sub>, metano, oxido de nitrógeno y ozono se han incrementado un 30, 145, 15 y 100%, respectivamente (Scarascia-Mugnoza et al. 2001). Este aumento conlleva un calentamiento global terrestre asociado al consiguiente efecto invernadero.

Tras la creciente preocupación por el incremento de los gases de efecto invernadero las Naciones Unidas organizaron una cumbre en Río de Janeiro en 1992, conocida como La Cumbre de la Tierra o La Cumbre Río. La Conferencia de Río fue también testigo de la aprobación de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). En ella se intenta lograr la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropógenas peligrosas en el sistema climático. Así mismo, se pretende conseguir esta estabilización en un plazo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten naturalmente al cambio climático, asegurando que la producción de alimentos no se vea amenazada y permitiendo que el desarrollo económico prosiga de manera sostenible.

Posteriormente, tras la firma del Protocolo de Kyoto en 1997, es cuando realmente se afirma la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en términos netos, teniendo en cuenta no sólo la producción total de gases contaminantes, sino también la capacidad de fijación de contaminantes de cada país. Por este motivo algunos países optaron por disminuir sus emisiones netas mediante el incremento de la fijación de carbono por parte de sus bosques. En 2001 en la VII Conferencia de la ONU sobre Cambio Climático en Marrakech, se establecieron los aspectos jurídicos del Protocolo de Kyoto y se trataron cuestiones fundamentales como los métodos de estimación y la identificación de masas vegetales susceptibles de ser sumideros. Para ello, se hace imprescindible el desarrollo de metodologías fiables para calcular las emisiones y las fijaciones de cada país o conjunto de países. En este contexto, el avance tecnológico ha supuesto la mejora de la calidad de la información micro-meteorológica y por tanto el mejor conocimiento de los intercambios de CO<sub>2</sub> entre la atmósfera y la superficie de la tierra, tanto a escala de hoja como a escala planetaria. Según la Agencia de Medio Ambiente Europea (EEA, 2008), las emisiones de gases invernadero de los 15 países que subscribieron el Protocolo de Kyoto (EU-15) han experimentado una reducción global desde el año base (1990) hasta el 2006 de un 2.7%, porcentaje aún lejano del comprometido (8%).

El estudio de los intercambios de CO<sub>2</sub> entre la atmósfera y la superficie de la tierra se inició en los años 80 con unos pocos estudios piloto que se ampliaron con redes a escala regional en los años 90. En la actualidad estos estudios se han extendido a más de 400 localizaciones en los que se mide el intercambio de carbono en distintos ecosistemas. Para medir estos intercambios se utiliza la técnica de Correlación de Remolinos (*Eddy covariance* EC). Esta técnica está siendo aplicada en bosques (Valentini et al. 2000), cultivos (Anthoni et al. 2004), desiertos (Hasting et al. 2005), y otros ecosistemas por medio de la instalación de torres EC. Además se está aplicando para evaluar los efectos de perturbaciones como el fuego (Amiro et al. 2003) o zonas cosechadas (Kowalski et al. 2003; Kowalski et al. 2004).

La técnica de Correlación de Remolinos es la empleada por la red internacional FLUXNET (Baldocchi et al. 2001) para evaluar el intercambio de carbono en ecosistemas. Esta red cuenta con más de 400 lugares, redes a nivel europeo como es el caso de CARBOEUROPE y redes a nivel nacional como CARBORED-ES. Los programas propuestos por estas redes interpretan y modelizan los flujos terrestres de CO<sub>2</sub> desde un punto de vista biológico (Houghton 2002; Baldocchi 2003). No obstante, estudios recientes señalas que además de estos procesos hay que tener en cuenta otros procesos geoquímicos que podría afectar a los intercambios de CO<sub>2</sub> entre atmósfera y suelo (Kowalski et al. 2008; Serrano-Ortiz et al. 2009).

#### El carbono en el suelo

Menos de la mitad del  $CO_2$  emitido como consecuencia de la quema de combustibles fósiles se acumula en la atmósfera (Tans et al. 1990). El resto debería acumularse en los océanos y los ecosistemas terrestres. Estudios isotópicos demuestran que el océano no es el responsable de toda la absorción por lo que debe existir un sumidero desconocido en los ecosistemas terrestres (Houghton 2002).

El suelo juega un papel esencial como reservorio de carbono. Se estima que los suelos contienen alrededor de 1576 Gt de carbono orgánico en su primer metro de profundidad (Eswaran et al. 1993). Esta cantidad es aproximadamente 3 veces mayor que el carbono acumulado en la biomasa y el doble que el presente en la atmósfera (Schlesinger 1997). En este sentido, una pérdida de un 10% de carbono orgánico en el suelo sería equivalente a todo el  $CO_2$  antropogénico emitido en 30 años (Kirschbaum 2000).

Asimismo, los sistemas kársticos juegan un importante papel en el ciclo global del carbono. Las rocas carbonatadas contienen la mayor reserva de carbono en el mundo (Liu y Zhao 2000) y representan aproximadamente un 12-18% del total de la superficie terrestre libre de agua (Ford y Williams 1989).Un sistema kárstico está formado por colinas desnudas, más o menos recortadas por valles, con depresiones cerradas y dimensiones variables. En ellas las aguas penetran a través de la caliza y circulan en profundidad disolviendo interiormente la roca. La especificidad del karst radica en el mecanismo de la solubilidad de la roca caliza en agua cargada con gas carbónico. A partir de aquí se desarrollan una serie de complejos procesos internos y externos, que en los macizos carbonatados dan lugar a la formación de un modelado particular: lapiaces, dolinas, poljes, cañones, etc.

El dióxido de carbono desempeña un papel fundamental en los procesos de karstificación debido a su capacidad para disolverse en el agua y producir ácido carbónico. De hecho, la cantidad total de caliza que puede ser disuelta en forma de bicarbonato cálcico por unidad de volumen de agua es función de la presión parcial de  $CO_2$  ( $\rho$  CO<sub>2</sub>) disponible en el aire que se halla en contacto con ella. Las principales fuentes de aprovisionamiento de CO<sub>2</sub> están constituidas por la atmósfera y sobre todo por la actividad metabólica de la vegetación y de los seres vivos que habitan en el suelo

(Ginés et al. 1987). Este CO<sub>2</sub> de origen biogénico es considerado por los investigadores como el principal factor que controla la disolución de la caliza y, por consiguiente, los procesos de karstificación (JENNINGS 1985). Parece bien establecido que la zona edáfica es la responsable de la mayor parte de la agresividad química de las aguas que ingresan en el karst, debido al importante aporte de CO<sub>2</sub> biogénico con el que éstas tienden a equilibrarse durante su permanencia temporal en el suelo. Cuanto más tiempo tarde el agua que se ha infiltrado a través de las fisuras de la roca en aparecer en el techo de una caverna, la fracción molar del CO<sub>2</sub> precipita pasando a enriquecer la atmósfera de la cavidad en CO<sub>2</sub>, llegando a almacenar grandes cantidades de CO<sub>2</sub> (Benavente et al. 2009).

Estos procesos de movilización masiva de carbono inorgánico no sólo son característicos de paisajes sobre litologías carbonatadas (calizas o dolomías). La acumulación de carbonatos en el suelo es un proceso prácticamente universal que se produce en la edafogénesis, aún en aquellos suelos cuyo material original no contenía carbonatos. En los suelos mediterráneos con una elevada evapotranspiración potencial y fuerte déficit hídrico, al menos estacional, la reprecipitación del calcio da lugar a la formación de carbonatos que se encuentran distribuidos en todo el perfil y/o acumulados en profundidad formando los llamados "horizontes cálcicos". Este tipo de suelos está muy extendido en ecosistemas de clima mediterráneo, sobre todo en aquellas zonas más áridas, y en ellos el carbonato puede llegar a ser el componente mayoritario. Estas formas de carbonatos originados en el suelo son muy dinámicas y, dependiendo de las condiciones biológicas y fisicoquímicas del suelo (Cardell-Fernández et al. 2002), los procesos de disolución y reprecipitación son muy activos. Estos procesos geoquímicos son susceptibles de ser incluidos en la caracterización del ciclo de global del carbono (Cheng et al. 2005) con magnitudes que pueden representar una fracción no despreciable de "sumidero desconocido" del CO<sub>2</sub> atmosférico (Liu y Zhao 2000; Gombert 2002).

Los procesos de ventilación en cavidades determinan la variación temporal del  $CO_2$  y otros gases como el <sup>222</sup>Rn. Las medidas de las variaciones de este gas se emplean para cuantificar los procesos de ventilación natural. En este contexto, algunos estudios señalan que las cavidades conectadas con el exterior alcanzan su máximo entre

primavera y verano cuando el aire de la cueva es más frío que el aire ambiental y por tanto más denso impidiendo los procesos de ventilación. Sin embargo, en otoño e invierno la temperatura de la cueva es mayor que la ambiental y por tanto menos denso, escapando al exterior y provocando la entrada de aire exterior menos rico en  $CO_2$ (Batiot-Guilhe et al. 2007). Sin embargo otros estudios (Lario et al. 2006; Fernandez-Cortes et al. 2009) en cavidades menos conectadas con el exterior muestran el comportamiento contrario, la máxima fracción molar se produce durante los meses de invierno y comienzos de la primavera y la mínima durante verano. El aumento de la fracción molar en la cavidad se explica por el descenso en el flujo másico de aire a través del sistema de fracturas y microporos. En verano los poros y fisuras se encuentran deshidratados facilitando la salida al exterior del CO<sub>2</sub> o el <sup>222</sup>Rn. En invierno estos poros y fisuras están rellenos de agua impidiendo el intercambio gaseoso entre la atmósfera y la cueva (Fernandez-Cortes et al. 2009). Además de los procesos de ventilación, la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en las cuevas depende de factores como el goteo del agua dentro de las cavidades y la actividad biológica del suelo (Buecher 1999).

Existen en la actualidad numerosos estudios que demuestran que el contenido de CO<sub>2</sub> en cuevas es muy superior al de la atmósfera (Baldini et al. 2006; Batiot-Guilhe et al. 2007; Liñán et al. 2008; Fernandez-Cortes et al. 2009). Según la Ley de Fick, cuando se producen gradientes de concentración de una sustancia entre dos lugares, se produce un flujo de partículas que tiende a homogeneizar la concentración. De este modo, las cuevas que se encuentran conectadas con el aire atmosférico se comportan como fuentes de CO<sub>2</sub>. Medidas con cámaras de acumulación muestran que las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes del suelo en volcanes se correlacionan con variaciones de la presión atmosférica y la velocidad del viento (Rogie et al. 2001). También se han encontrado correlaciones con otros factores como la temperatura del suelo, la humedad y la precipitación.(Granieri et al. 2003). Así mismo, son muy numerosos los estudios que estiman los flujos de CO<sub>2</sub> en el suelo superficial a través de la utilización de cámaras de suelo (Davidson et al. 1998; Lund et al. 1999). Sin embargo, son muy pocos los estudios que han medido el CO<sub>2</sub> del suelo en profundidad (Fang y Moncrieff 1998; Kabwe et al. 2002; Tang et al. 2003; Jassal et al. 2005), así que conocer como se origina, libera, retiene o interactúa es un camino por descubrir.

7/32

Los estudios que han medido el  $CO_2$  en profundidad han utilizado diversas técnicas: muestreos de aire del suelo a través de tubos introducidos en el suelo que recirculan el aire a través de una bomba y se toma una muestra (Fang 1998); estudios que cuantifican los flujos de  $CO_2$  del suelo a la atmósfera utilizando técnicas como cámaras dinámicas, cámaras estáticas y cálculos de gradiente (Kabwe et al. 2002); otros calculan el flujo de  $CO_2$  basándose en el método del <sup>222</sup>Rn (Uchida et al. 1997) y también hay estudios dedicados a medir el  $CO_2$  en profundidad a través de sensores instalados en el suelo que permiten una monitorización continua (Tang et al. 2003; Jassal et al. 2005). Esta técnica, junto con medidas de intercambio de CO2 a nivel de ecosistema con la técnica *eddy* covariance, es la que se ha utilizado en este estudio.

En este trabajo se estudiará el comportamiento del  $CO_2$  en el suelo a través de unos sensores instalados a distinta profundidad, determinando qué factores ambientales influyen en la emisión o almacenamiento de  $CO_2$  en el suelo. Así mismo, se estudiarán los cambios bruscos en la fracción molar de  $CO_2$  en el suelo, para comprobar la fracción de  $CO_2$  que desaparece del suelo y se transmite a la atmósfera y la fracción que queda en grandes grietas, fracturas o cavidades. Finalmente, veremos si los flujos de  $CO_2$ emitidos desde el suelo y que pasan a la atmósfera, son registrados por un sistema *eddy covariance*.

# Sitio experimental

El área de estudio es el Llano de los Juanes, un macizo montañoso de naturaleza predominantemente carbonatada dominado por un matorral de alta montaña 1600m situado en la Sierra de Gádor, Almería. Tiene una temperatura media anual de 12°C y llueven unos 475 mm principalmente en otoño e invierno, siendo el verano extremadamente seco.



Es un terreno kárstico en el que pueden observarse algunas formas exokársticas como rizaduras de disolución, escalones, canales y pequeñas dolinas y microvalles rellenos de materiales generados por la disolución del sustrato rocoso. En posiciones poco erosivas y cuando el horizonte superficial está en contacto directo y a menos de 20cm con la roca no alterada, el perfil se caracteriza por la existencia de un epipedón móllico Ah (*Lithic Haploxeroll*). En las grietas puede aparecer un horizonte argílico (de iluviación de arcillas de descalcificación) dando lugar a un *Lithic-ruptic Argixeroll* con una secuencia típica Ah/Bt/R (Oyonarte 1992). En estos casos el horizonte Bt puede alcanzar espesores muy variables (hasta 80-100 cm) en las dolinas y microvalles, donde existe una acumulación de materiales finos procedentes de áreas circundantes, aparecen suelos clasificados como *Calcic-pachic Argixeroll* y que se caracterizan por la presencia de un epipedón móllico de más de 50 cm. de espesor y un horizonte cálcico en la base

del perfil. La roca madre es la caliza dolomítica de color oscuro en láminas delgadas o capas masivas.

El matorral esta formado por una comunidad vegetal denominada lastonar representado por dos especies vegetales dominantes *Festuca scariosa* (19%) y *Genista pumila ssp. Pumila* (15%), junto a ellas encontramos *Hormatophylla spinosa* (6.30%), *Thymus serpilloides* (5%) y *Phomis lychnitis* (3.3%) entre otras. La altura media de la vegetación predominante es de 0.5 m llegando a alcanzar 1.5 m la *festuca scariosa* durante su época de floración.



# Material y Métodos

### Material

Para este estudio del CO<sub>2</sub> en el suelo y la perforación se ha utilizado el siguiente material que paso a describir:

- Sensores de CO<sub>2</sub> de suelo (GMP-343, Vaissala, Inc., Finland)
- Sensores de temperatura de suelo (107, Campbell scientific, Logan, UT, USA; a partir de ahora CSI)
- Sensores de contenido de agua en el suelo (CS616, CSI)
- Sonda de temperatura y humedad relativa (HMP45C, CSI)
- Sensor de Radón (Barasol MC BT45N, Bessines Sur Gartempe, France)
- Un sistema de Adquisición de datos (CR23X, CSI)
- Paneles solares y baterías.

Para el estudio del  $CO_2$  en la atmósfera se ha utilizado un sistema de *eddy covariance*, formado por un anemómetro sónico (CSAT-3, CSI) para medir la velocidad, dirección y temperatura del viento, un analizador de densidades de  $CO_2$  y H<sub>2</sub>O en el infrarrojo (Li-Cor 7500, Lincoln, NE, USA), un radiómetro de neta (NR Lite,



Kipp and Zonen, Delft, Holanda), Placas de Flujo de Calor (HFT3, Hukseflux, Delft, Holanda), Termopares (TCAV, Campbell), Sensore de PAR (Li-190, Li-Cor, Lincoln, NE, USA), Termohigrómetro (HMP45C, CSI), Contenido de agua en suelo (CS616, CSI), Pluviómetro (7852 M, Davis Instruments Corp., Hayward, CA, USA). Todas las variables son almacenadas por un sistema de adquisición de datos (CR3000, CSI).

Dado que este estudio se centra principalmente en las medidas de  $CO_2$  en el suelo, paso a describir con mayor detalle el funcionamiento del sensor de  $CO_2$  de suelo y el sensor de Radón.

#### Sensor de CO<sub>2</sub>, GMP343

Este instrumento está diseñado para medir densidad de  $CO_2$  y se compone de un emisor de radiación infrarroja. Esta radiación atraviesa un volumen determinado y es recibida en un detector de infrarrojos que mide alternativamente entre una longitud de onda conocida en la banda de absorción del  $CO_2$  y una banda de referencia en la que el  $CO_2$  no absorbe la radiación. Para calcular la densidad de  $CO_2$  mide el descenso en la transmisión del haz de radiación y lo compara con la banda de no absorción. Toma una medida cada 2 segundos.



Este instrumento mide densidad de  $CO_2$  pero la salida que ofrece el instrumento es en "ppm" y según la Ley de los gases:

$$ppm = \left(\frac{\rho CO_2 \bullet R \bullet T}{M \bullet P}\right)$$

Donde:

 $\rho CO_2$ = densidad de CO<sub>2</sub> medida por el instrumento R = Constante universal de los gases ideales T = Temperatura M = Masa molar del CO<sub>2</sub> (constante) P = Presión

Por lo tanto la fracción molar (ppm) de  $CO_2$  que nos da el instrumento son dependientes de la temperatura y de la presión, pero también influyen otros factores a la hora de obtener correctamente los "ppm", como es la humedad absoluta y el contenido de oxígeno presentes en el suelo. Los efectos de estos factores son los siguientes:

- Temperatura: -0.35% de la lectura / °C
- Presión: + 0.15% de la lectura / hPa
- Oxígeno: 0.09% de la lectura /  $%O_2$
- Humedad absoluta: +0.05% / g/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O

El instrumento puede medir la temperatura pero no la presión, así que lo hemos configurado para que la salida que obtengamos, tome como constante la temperatura (25°C) y la presión (1013 hPa) y a posteriori nosotros introducimos la temperatura y la presión medida con otros sensores para obtener unos datos correctos. Desde el punto de vista del error de la medida, los errores que producen la humedad relativa y el oxigeno son significativamente muy pequeños con respecto a los producidos por la presión y la temperatura. De este modo, mantenemos constantes los valores de oxigeno y humedad relativa los mantenemos constantes a 20.95% y 50% respectivamente.

### Sensor de Radón, BT45N

El sensor ha sido fabricado para medir el isótopo  $^{222}$ Rn. Su emisión se produce por descomposición de la roca y cada roca emite constantemente una determinada cantidad de estos isótopos. La vida media de este isótopo es de 3.82 días pudiendo recorrer grandes distancias en la tierra o en el aire antes de su decaimiento. Este decaimiento provoca la emisión de una partícula  $\alpha$  y 5.49 MeV.

Para la medida del Radón es necesario que sólo entren gases a la cámara de detección por tanto se ha colocado un filtro a la entrada para evitar la entrada de polvo. Dentro de la cámara hay un detector de silicio que cuenta las partículas alfa entre 0.7 y

6.1 MeV. Se utiliza este intervalo para discriminar las interferencias por ruido y por otros isótopos.





El cálculo volumétrico de la actividad del Radón sería así:

$$Rn = \left(X \bullet \frac{60}{t} - B\right) \bullet C \quad \text{Bq/m}^3$$

Donde:

*t*: intervalo de tiempo en minutos *C*: coeficiente de calibración de radón en Bq/m<sup>3</sup>/pulsos/h *B*: ruido de fondo del instrumento en pulsos/h *X*: número de impulsos en el intervalo

### Métodos

Los datos que se han recogido en este estudio se dividen en función del origen en la toma de datos:

- Suelo: material edáfico
- Perforación o Cavidad artificial

En el suelo se han instalado en posición horizontal 2 sensores GMP343 para la medición de  $CO_2$  y se han enterrados a una profundidad de 15 y 25 cm. Acompañando a cada sensor se ha colocado un sensor de temperatura (107,CSI) para corregir posteriormente los ppm de  $CO_2$  y un sensor de contenido de agua en el suelo (CS616,CSI).







La perforación se ha realizado utilizando una máquina de sondeos geológicos de rotación con testigo continuo de 90 mm de diámetro. Tiene una profundidad de 7 metros y se comenzó directamente en roca, se encontraron pequeñas

fisuras en la roca pero la mayoría del perfil se encuentra en roca maciza. Se ha entubado el primer metro y se le ha puesto una tapadera metálica cementada al suelo para evitar el

intercambio gaseoso entre la atmósfera y la cavidad artificial. En la perforación se

ha instalado un sensor para medir la fracción molar de CO<sub>2</sub>, junto con un sensor de Radón y una sonda de temperatura y humedad relativa (HMP, CSI) del aire.



Los sensores de la perforación y los del suelo están registrando sus datos en un datalogger (CR23X, CSI) en promedios de 5 minutos, alimentados por un sistema de baterías conectados a paneles solares.

También se cuenta con un sistema *eddy covariance* instalado en una torre de 2.5m en funcionamiento desde 2004 de la que se obtienen datos de flujo de  $CO_2$  (µmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) y la velocidad de fricción. La densidad de  $CO_2$  fue medida con un analizador de gases  $CO_2/H_20$  por infrarrojos (Li-Cor 7500, Lincoln, NE, USA).Cuando se obtiene un flujo de CO2 positivo indica que el ecosistema esta emitiendo  $CO_2$  (fuente) y cuando el flujo es negativo indica que el ecosistema está fijando  $CO_2$  (sumidero).

La velocidad de fricción fue obtenida por un anemómetro sónico (CSAT-3, CSI) que mide a alta frecuencia la velocidad, dirección y temperatura del viento. Valores elevados de la velocidad de fricción implican una mayor turbulencia y por tanto una mejor mezcla. Se calcula del siguiente modo:

$$U^* = \left(\overline{u'w'}^2 + \overline{v'w'}^2\right)^{1/4}$$

 $U^* =$  Velocidad de Fricción

 $\overline{u'w'}$  = Covarianza entre la velocidad vertical y la velocidad en la componente u $\overline{v'w'}$  = Covarianza entre la velocidad vertical y la velocidad en la componente v

### Resultados

#### **Ciclos** diarios

En este estudio se han estudiado los datos generados desde el 9 de Junio al 9 de Septiembre de 2009 para centrarnos en el comportamiento de  $CO_2$  en el suelo dentro del periodo de sequía. Los datos registrados por los dos sensores de suelo (15 y 25 cm) son los que se observan en la figura 1. Se puede apreciar cómo la fracción molar de  $CO_2$  en el suelo ha ido disminuyendo con el paso de la estación seca. Los valores que se muestran en esta figura están promediados a un día para evitar la fuerte variación díanoche. Se puede observar que a principios de Junio los valores promedio de  $CO_2$  están en torno a 1900 y 1200ppm para una profundidad de 25 y 15 cm respectivamente. A primeros de Septiembre los valores promedio son de 650 ppm y 550ppm de  $CO_2$ respectivamente. El contenido de  $CO_2$  disminuye mucho en este periodo y esto puede deberse principalmente a una progresiva reducción en la actividad biológica como consecuencia de un descenso progresivo de la disponibilidad de agua, llegando incluso a la senescencia de las plantas en septiembre.



Se ha seleccionado un periodo de baja fluctuación de la fracción molar de  $CO_2$ (del 3 de Agosto hasta el 6 de Septiembre) y se ha promediado en intervalos de 30 minutos la temperatura y la fracción molar de  $CO_2$ . Se observa en la figura 2. cómo un



aumento en la temperatura del suelo coincide con un aumento en la fracción molar de  $CO_2$  del aire en el suelo.

Fig.2. Promedio horario para el periodo de tiempo del 3 Agosto a 6 Septiembre: A) Fracción molar de  $CO_2$  en el suelo a 25 y 15 cm, B) Temperatura a 25 y 15 cm.

Se puede apreciar en la figura 2.A que hay mayor fracción molar de  $CO_2$  a más profundidad. Se observa que la temperatura máxima diaria se alcanza antes a menos profundidad, un comportamiento bastante lógico que indica que las variables medidas se comportan de manera coherente. También se ve un desfase a la hora de alcanzar los máximos, primero se alcanza el máximo de temperatura y posteriormente el máximo de fracción molar de  $CO_2$ .

La figura 3 nos muestra que la velocidad de fricción alcanza su máximo en las horas centrales del día debido a que los vientos son más fuertes a causa de la convección provocada por calentamiento del fluido por debajo. Y por la noche se observa que la velocidad de fricción decrece hasta alcanzar su mínimo justo antes del amanecer.



#### CO<sub>2</sub> en el suelo

En la figura 4 podemos observar que la fracción molar de  $CO_2$  en el suelo decrece rápidamente en determinados momentos (zona sombreada). Para comprender a qué se deben estas variaciones hemos estudiado su posible correlación con otras variables medidas (figura 5).



Llegando a la conclusión de que en periodos de sequía la fracción molar de  $CO_2$  esta correlacionada con la presión, temperatura del aire, temperatura del suelo y con la velocidad de fricción.



Fig.5. Variables medidas durante la estación seca.

La velocidad de fricción es el principal factor correlacionado con el contenido de  $CO_2$  en el suelo. Un incremento en la velocidad de fricción se traduce en una reducción en el contenido de  $CO_2$  en el suelo, mientras que una escasa velocidad de fricción provoca la acumulación de  $CO_2$  en el suelo. El resto de las variables, como la temperatura del aire, temperatura del suelo y presión, también se correlacionan con el contenido de  $CO_2$  pero de forma indirecta. Altas presiones hacen que se produzca menos viento (turbulencia) y eso hace que se alcancen unas mayores temperaturas en el aire y en el suelo.

La figura 6 muestra con mayor claridad cómo un incremento en la velocidad de fricción hace que el suelo se descargue de  $CO_{2}$ , mientras que valores pequeños de velocidad de fricción favorecen la recarga. De este modo, los principales evento de ventilación se producen los días15 y 24 de junio, 4 y 20 de julio y 1, 24 y 30 de agosto. Hay que destacar el gran evento de ventilación que se produjo por una alta velocidad de fricción durante los días 19-23 de julio



Fig.6. A) Promedio diario de la fracción molar de CO<sub>2</sub> en los sensores enterrados en el suelo a 25 y 15 cm. B) Promedio diario de la velocidad de fricción. Bandas sombreadas: ventilación del suelo

Para observar mejor el comportamiento de los procesos de ventilación hemos dividido los datos en dos periodos: suelo cargado de  $CO_2$  y suelo descargado de  $CO_2$ . La figura 7 nos muestra la gran correlación (negativa) existente entre la velocidad de fricción y las emisiones de  $CO_2$  desde el suelo. Observamos que cuando se produce una gran velocidad de fricción se produce la ventilación del suelo escapando el  $CO_2$  a la atmósfera. Cuando nos encontramos con días en los que la velocidad de fricción es muy pequeña observamos que el contenido de  $CO_2$  en el suelo va aumentando progresivamente. Tras quitar la tendencia de la serie de  $CO_2$ , se ha calculado para los 3 meses de datos un coeficiente de correlación de  $(R^2)$  0.52.



Fig.7. Promedio diario de la fracción molar de  $CO_2$  en el sensor enterrado a 25 cm junto con la inversa de la velocidad de fricción para dos periodos: A) Suelo cargado de  $CO_2$ , B) Suelo descargado de  $CO_2$ 

### CO2 en la perforación

El contenido de  $CO_2$  en la perforación en roca varía desde unos 6500 ppm al inicio hasta 17000pmm al final del periodo (Figura 8A). De nuevo se observa que cuando se produce una fuerte velocidad de fricción (>0.3 ms<sup>-1</sup>) se produce ventilación de la perforación (bandas sombreadas) y posteriormente nos encontramos con subidas de la fracción molar por causas desconocidas. Esto nos indica que la cavidad se

comporta de igual modo que el suelo, ya que en los mismos días que encontramos ventilación en el suelo se encuentra ventilación en la cavidad (figuras 4 y 8). Hay que destacar que entre los días 19-23 de julio se produjo un gran evento de ventilación motivado por la alta velocidad de fricción originando que la perforación pasase de 14000 ppm a 10000 ppm de CO<sub>2</sub>, pasando el resto a la atmósfera.



Fig.8. A) Promedio diario de la fracción molar de  $CO_2$  en la perforación, B) Promedio diario de la velocidad de fricción. Bandas sombreadas: ventilación de la perforación

### CO<sub>2</sub> con la torre eddy covariance

Como hemos visto anteriormente, los episodios de ventilación del suelo y de la cavidad pueden dar lugar a que una importante cantidad de  $CO_2$  se escape a la atmósfera, por este motivo es necesario medir los intercambios de  $CO_2$  entre superficie y atmósfera, a través de la técnica *Eddy Covariance*. En la figura 9.A, observamos cómo esos flujos de  $CO_2$  provenientes de la ventilación del suelo son detectados por el sistema *eddy covariance*, midiendo emisiones para los días 15 y 24 de junio, 4 y 20 de julio y 1, 24 y 30 de agosto.



Fig.9. A) Promedio diario de la fracción molar de  $CO_2$  en los sensores enterrados en el suelo a 25 y 15 cm., B) Promedio diario de la fracción molar de  $CO_2$  en la perforación, C) Promedio diario de los flujos de  $CO_2$ recogidos por la torre eddy. Flujo negativo indica absorción por parte de la superficie terrestre, flujo positivo indica emisión dela superficie a la atmósfera. Bandas sombreadas: ventilación de la perforación y el suelo.

Si comparamos las emisiones que son recogidas por la torre *eddy* y el contenido de  $CO_2$  medido en la perforación en la roca (Figura9.B) observamos que cuando la cantidad de  $CO_2$  en la cavidad disminuye, se incrementan las emisiones de  $CO_2$  a la atmósfera. Asimismo, cuando la perforación se está cargando de  $CO_2$  los flujos de la torre son casi nulos.

### Discusión

Tras el registro de grandes eventos de ventilación, se instaló en la perforación un sensor de Radón. El objetivo de este experimento era comprobar que los incrementos y descensos en la fracción molar de CO2 se correspondían con procesos reales de ventilación natural y no con variaciones en la producción biológica de CO<sub>2</sub> (respiración). En la figura 10 observamos cómo los valores de Radón se correlacionan positivamente con el contenido de CO<sub>2</sub> en la cavidad. Demostrando así que las variaciones contenido el de  $CO_2$ son debidas de en а procesos ventilación.



Fig.10.Promedio diario de la fracción molar de CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Radón en la perforación.

Durante el periodo estival, el principal factor que hace escapar el  $CO_2$  del suelo a la atmósfera es la velocidad de fricción. Además, algunos autores señalan que la presión atmosférica o la temperatura del aire ambiente también juegan un papel fundamental. En situaciones de baja presión hay menor temperatura del aire y una mayor velocidad de fricción mientras que a altas presiones la temperatura del aire es mayor disminuyendo la velocidad de fricción. Una vez conocidos los factores de los que dependen los procesos de ventilación del suelo es importante continuar la investigación para determinar la fracción molar de  $CO_2$  que escapa del suelo y se emite a la atmósfera y la fracción que queda almacenada en algún lugar (fracturas).

Claro está que este estudio se ha realizado en el periodo de sequía por lo que se debe seguir estudiando en periodos de lluvias por si algunos factores que ahora se han descartado pudiesen estar implicados en la acumulación o emisión de  $CO_2$  del suelo. Es posible que factores como el contenido de agua en el suelo, bloqueen los poros y el  $CO_2$ se acumule en el suelo como apuntan estudios realizados en las cuevas de Altamira y Castañar de Ibor (Lario et al. 2006; Fernandez-Cortes et al. 2009).

Además se ha observado que la concentración de  $CO_2$  aumenta en profundidad Considerando que la principal fuente de  $CO_2$  es la respiración que tiene lugar en los primeros cm de suelo, cabe preguntarse, ¿cómo llega el  $CO_2$  las profundidades?, ¿el  $CO_2$  se almacena en el suelo o tiene otra vía de escape?, ¿escapa a través de fracturas propias del sistema kárstico a la atmósfera o escapa a través del agua?, y si se almacena en el suelo ¿de qué forma lo hace, sólido, líquido o gas?

### Conclusiones

1. En periodos de sequía en el sistema kárstico estudiado la velocidad de fricción es el factor dominante implicado en la emisión de  $CO_2$  a la atmósfera. El  $CO_2$  se acumula en el suelo o se emite a la atmósfera en función de la velocidad de fricción que se genere en el exterior. Una mayor velocidad de fricción se traduce en una mayor ventilación de  $CO_2$  (emisión) del suelo hacia la atmósfera.

2. Se observa que el suelo contiene mucho más  $CO_2$  a comienzos de verano que a finales, lo que nos sugiere que la generación de  $CO_2$  en el suelo es principalmente de origen biogénico (plantas y microbiota).

3. A mayor profundidad de suelo nos encontramos con mayor fracción molar de  $CO_2$ . Por ahora no sabemos cómo llega ese  $CO_2$  a las profundidades ya que su fuente de generación se encuentra en la zona de presencia de las raíces de las plantas.

4. La alta fracción molar de  $CO_2$  encontrada en la perforación nos confirma el alto contenido de  $CO_2$  en el interior de las cavidades del sistema kárstico. Este  $CO_2$  puede ser liberado repentinamente a la atmósfera por procesos de ventilación, siendo registrado por la torre *eddy*.

5. Es mejor estudiar el  $CO_2$  en un suelo afectado por la ventilación con sensores que midan en continuo que con los sistemas de cámaras comúnmente utilizados. Se ha visto que el suelo se carga y descarga de  $CO_2$  muy rápidamente por la generación de velocidad de fricción. En este sentido los sensores en continuo registran continuamente la fracción molar de  $CO_2$ , mientras que los sistemas de cámaras miden puntualmente durante un día, que suele coincidir con un día soleado (el día que hace bueno se sube a medir al campo), de altas presiones y por lo tanto una menor velocidad de fricción, pudiendo subestimar así los flujos medidos.

# Agradecimientos

Este trabajo no habría sido realizado sin el gran apoyo recibido por Andy, tanto por la ayuda en el campo (hacer los agujeros en el suelo, programación del logger, ...) como por sus revisiones estando tan ocupado como ha estado últimamente. Gracias a Penélope por todo lo que me ha ayudado, desde la redacción y supervisión del trabajo hasta la instalación de los instrumentos en el campo. Tengo mucho que agradecer a Paco Domingo por sus gestiones con la máquina de perforación y por muchas cosas más que mejor no explicar. Gracias a Borja por ayudarme con tantas preguntas que le he hecho y le seguiré haciendo sobre flujos de CO2, y sus correcciones. Gracias a Cecilio por su ayuda durante la realización de las perforaciones y por su información sobre los perfiles de suelo.

También tengo que agradecer a la gente que me ha aguantado en el despacho de la facultad, a los dos Danis y a Jose, y a la gente que del CEAMA que no pongo sus nombres porque son muchos y seguro que me olvido de alguno. Finalmente agradezco el apoyo recibido por mi familia y por mi novia por su trabajo de campo. Tengo que agradecer al H.P del cabrero por haberse esperado hasta diciembre para robarnos la baterías y no fastidiarme (muy considerado) la tesina de máster. Si me falta alguien por saludar que se de por saludado.

## Bibliografía

- Amiro, B. D., J. Ian MacPherson, R. L. Desjardins, J. M. Chen y J. Liu (2003). "Post-fire carbon dioxide fluxes in the western Canadian boreal forest: evidence from towers, aircraft and remote sensing." *Agricultural and Forest Meteorology* **115**: 91 - 107.
- Anthoni, P. M., A. knohl, C. Rebmann, A. Freibauer, M. Mund, W. Ziegler, O. Kolle y E.-D. Schulze (2004). "Forest and agricultural land-use-dependent CO2 exchange in Thurigia, Germany." *Global Change Biology* 10: 2005-2019.
- Baldini, J., L. Baldini, F. McDermott y N. Clipson (2006). "Carbon dioxide sources, sinks, and spatial variability in shallow temperate zone caves: evidence from Ballynamintra cave, Ireland." *Journal of Cave and Karst Studies* 68: 4-11.
- Baldocchi, D. D. (2003). "Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rate of ecosystem: past, present and future." *Global Change Biology* 9: 479-492.
- Baldocchi, D. D., E. Falge, L. Gu, R. Olson, D. Hollinger, D. Running, P. M. Anthoni, C. Bernhofer, K. J. Davis, R. Evans, J. D. Fuentes, A. H. Goldstein, G. G. Katul, B. E. Law, Z. Lee, Y. Malhi, T. P. Meyers, W. Munger, W. Oechel, K. T. Paw U, K. Pilegaard, H. P. Schmid, R. Valentini, S. B. Verma, T. Vesala, K. B. Wilson y S. C. Wofsy (2001). "FLUXNET: A new tool to study the temporal and spatial variability of ecosystem-scale carbon dioxide, water vapor, and energy flux densities." *Bulletin of the American Meteorological Society* 82: 2415–2434.
- Batiot-Guilhe, C., J.-L. Seidel, H. Jourde, O. Hébrard y V. Bailly-Comte (2007). "Seasonal variations of CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn in a mediterranean sinkhole spring (Causse d'Aumelas, SE France)." *International Journal of Speleology* **36**: 51-56.
- Benavente, J., I. Vadillo, F. Carrasco, A. Soler, C. Liñán y F. Moral (2009). "Air CO2 contents in the vadoze zone of a Mediterranean karst: field measurements and hydrochemical implications (Nerja Cave experimental site, South Spain)." Vadose Zone Journal (in press).
- Buecher, R. H. (1999). "Microclimate study of kartchner caverns, Arizona." Journal of Cave and Karst Studies 61(2): 108-120.
- Cardell-Fernández, C., G. Vleugels, K. Torfs y R. Van Grieken (2002). "The processes dominating Ca dissolution of limestone when exposed to ambient atmospheric conditions as determined by comparing dissolution models." *Environmental Geology* 43: 160-171.
- Cheng, Z., Y. Daoxian y C. Jianhua (2005). "Analysis of the environmental sensitivities of a typical dynamic epikarst system at the Nongla monitoring site, Guangxi, China,." *Environmental Geology* 47: 615-619.

- Davidson, E. A., E. Belk y R. D. Boone (1998). "Soil water content and temperature as independent or confounded factors controlling soil respiration in a temperate mixed hardwood forest." 4: 217-227.
- Eswaran, H., E. V. D. Berg y P. Reich (1993). "Organic Carbon in Soils of the World." Soil Science Society of America 57.
- Fang, C. y J. B. Moncrieff (1998). "Simple and fast technique to measure CO<sub>2</sub> porfiles in soil." Soil Biology & Biochemistry 14(doi:10.1016/S0038-0717(98)00088-1).
- Fernandez-Cortes, A., S. Sanchez-Moral, S. Cuezva, J. C. Cañaveras y R. Abella (2009). "Annual and transient signatures of gas exchange and transport in the Castañar de Ibor cave (Spain)." *international Journal of Speleology* 38: 153-162.
- Ford, D. C. y P. W. Williams (1989). Karst Geomorphology and Hydrology. U. Hyman. London: 601 pp.
- Ginés, Á., J. Hernández, J. Ginés y A. Pol (1987). Observaciónes sobre la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera de la Cova de les Rodes. Islas Baleares.
- Gombert, P. (2002). "Role of karstic dissolution in global carbon cycle." *Global and Planetary Change* **33**: 177-184.
- Granieri, D., G. Chiodini, W. Marzocchi y R. Avino (2003). "Continuous monitoring of CO2 soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy): influence of environmental and volcanic parameters." *Earth and Planetary Science Letters* **212**: 167-179.
- Hasting, S. J., W. C. Oechel y A. Muhlia-Melo (2005). "Diurnal, seasonal and annual variation in the net ecosystem CO2 exchange of a desert shrub community (Sarcocaulescent) in Baja California, Mexico." *Global Change Biology* **11**: 1-13.
- Houghton, R. A. (2002). "Terrestrial carbon sink." Biologist 49(4): 155-160.
- Jassal, R., A. Black, M. Novak, K. Morgenstern, Z. Nesic y D. Gaumont-Guay (2005). "Relationship between soil CO2 concentrations and forest-floor CO2 effluxes " *Agricultural and Forest Meteorology*.
- JENNINGS, J. N. (1985). Karst geornorphology, Oxford.
- Kabwe, L. K., M. J. Hendry, G. W. Wilson y J. R. Lawrence (2002). "Quantifying CO2 fluxes from soil surfaces to the atmosphere." *Journal of Hydrology* 260: 1-14.
- Keeling, C. D. (1960). "The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in the atmosphere." *Tellus* 12: 200-203.
- Kirschbaum, M. U. F. (2000). "Will changes in soil organic carbon act as a positive or negative feedback on global warning?" *Biogeochemistry* **48**: 21-51.
- Kowalski, A. S., D. Loustau, P. Berbigier, G. Manca, V. Tedeschi, M. Borghetti, R. Valentini, Pasikolari, F. Berninger, Ü. Rannik, P. Hari, M. Rayment, M. Mencuccini, J. B.

Moncrieff y J. Grace (2004). "Paired comparisons of carbon exchange between undisturbed and regenerating stands in four managed forests in Europa." *Global Change Biology* **10**: 1-17.

- Kowalski, A. S., P. Serrano-Ortiz, I. A. Janssens, S. Sánchez-Moral, S. Cuezva, F. Domingo y L. Alados-Arboledas (2008). "Can flux tower research neglect 1 geochemical CO2 exchange?" *Agricultural and Forest Meteorology* **148**(6-7): 1045-1054.
- Kowalski, S., M. Sartoren, R. Burlett, P. Berbigier y D. Loustau (2003). "The annual carbon budget of a French pine forest (*Pinus pinaster*) following harvest." *Global Change Biology* 9: 1051-1065.
- Lario, J., S. Sánchez-Moral, S. Cuezva, M. Taborda y V. Soler (2006). "High 222Rn levels in a show cave (Castañar de Ibor, Spain): Proposal and application of management measures to minimize the effects on guides and visitors." *Atmospheric Environment* 40: 7395-7400.
- Liñán, C., I. Vadillo y F. Carrasco (2008). "Carbon dioxide concentration in air within the Nerja Cave (Malaga, Andalusia, Spain)." *international Journal of Speleology* **37**: 99-106.
- Liu, Z. y J. Zhao (2000). "Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO2 sink." *Environmental Geology* **39**(9): 1053-1058.
- Lund, C. P., W. J. Riley, L. L. Pierce y C. B. Field (1999). "The effects of chamber pressurization on soil-surface CO2 flux and the implications for NEE measurements under elevated CO2." *global Change Biology* **5**: 269-281.
- Oyonarte, C. (1992). Estudio edáfico de la Sierra de Gádor. Evaluación para usos forestales. <u>Edafología</u>. Granada, Granada.
- Rogie, J. D., D. M. Kerrick, M. L. Sorey, G. Chiodin y D. L. Gallowayd (2001). "Dynamics of carbon dioxide emission at Mammoth Mountain, California." *Earth and Planetary Science Letters* 188: 535-541.
- Scarascia-Mugnoza, G. E., D. F. Karnosky, R. Ceulemans y J. L. Innes, Eds. (2001). <u>The impact of CO2 and other greenhouse gases on forest ecosystems</u>. London, CABI Publishing and IUFRO.
- Schlesinger, W. H. (1997). "An analysis of global change." Biogeochemistry: Academic Press.
- Serrano-Ortiz, P., F. Domingo, A. Cazorla, A. Were, S. Cuezva, L. Villagarcía, L. Alados-Arboledas y A. S. Kowalski (2009). "Interannual CO<sub>2</sub> exchange of a sparse Mediterranean shrubland on a carbonaceous substrate." *journal of geophysical research* 114: doi:10.1029/2009JG000983.
- Tang, J., D. D. Baldocchi, Y. Qi y L. Xu (2003). "Assessing soil CO2 efflux using continuous measurements of CO2 profiles in soils with small solid-state sensors " Agricultural and Forest Meteorology 118: 207-220.

- Tans, P. P., I. Y. Fung y T. Takahashi (1990). "Observational Constraints on the Global Atmosferic CO2 Budget." *Science* 247: 1431-1438.
- Uchida, M., Y. Nojiri, N. Saigusa y T. Oikawa (1997). "Calculatión of CO<sub>2</sub> flux from forest soil using <sup>222</sup>Rn calibrated method." **87**: 301-311.
- Valentini, R., G. Matteucci, A. J. Dolman, E.-D. Schulze, C. Rebmann, E. J. Moors, A. Granier, P. Gross, N. O. Jensen, K. Pilegaard, A. Lindroth, A. Grelle, C. Bernhofer, T. Grünwald, M. Aubinet, R. Ceulemans, A. S. Kowalski, T. Vesala, Ü. Rannik, P. Berbigier, D. Loustau, J. Guöndmonson, H. Thorgeirsson, A. Ibrom, K. Morgenstern, R. Clement, J. B. Moncrieff, L. Montagnani, S. Minerbi y P. G. Jarvis (2000). "Respiration as the main determinant of carbon balance in European forests." *Nature* **404**: 861 865.