

Cuantificación y procedencia de los intercambios de CO₂ en un ecosistema carbonatado mediante la técnica de *eddy covariance* y el análisis de los isótopos estables de carbono

P. Serrano-Ortiz¹, S. Cuezva², A.S. Kowalski^{3,4}, S. Sánchez-Moral²

(1) Estación Experimental de Zonas Áridas (CSIC). Ctra. de Sacramento s/n, La Cañada de San Urbano. 04120 Almería, España

(2) Departamento de Geología, Museo Nacional Ciencias Naturales (CSIC), C/ José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España

(3) Departamento de Física Aplicada, Universidad de Granada, Av. Fuente Nueva s/n, 18071 Granada, España

(4) Centro Andaluz de Medio Ambiente (CEAMA), Av. del Mediterráneo s/n, 18006 Granada, España

➤ Recibido el 20 de abril de 2010, aceptado el 22 de julio de 2010.

Serrano-Ortiz, P., Cuezva, S., Kowalski, A.S., Sánchez-Moral, S. (2010). Cuantificación y procedencia de los intercambios de CO₂ en un ecosistema carbonatado mediante la técnica de *eddy covariance* y el análisis de los isótopos estables de carbono. *Ecosistemas* 19(3):41-51.

Los intercambios de CO₂ entre atmósfera y ecosistemas, así como los procesos que intervienen en dichos intercambios, son de vital interés para la caracterización del ciclo global del carbono y la repercusión del calentamiento global sobre estos ecosistemas naturales. En ecosistemas de origen carbonatado, los procesos biológicos de fotosíntesis y respiración interactúan con procesos de ventilación de cavidades y de disolución y precipitación de carbonatos que pueden incluso dominar el intercambio de CO₂ en determinadas épocas del año. En este trabajo, se usó la técnica de *eddy covariance* junto con análisis de los isótopos estables de carbono y medidas de flujo de CO₂ de suelo y otras variables meteorológicas, para determinar la procedencia del CO₂ intercambiado. Los resultados obtenidos demuestran que el ecosistema actúa como sumidero o fuente de CO₂ en función de las condiciones meteorológicas y la época del año. Bajo condiciones óptimas de temperatura y recursos hídricos, la huella isotópica del carbono ($\delta^{13}\text{C}$) del aire alcanza valores muy negativos indicando un origen biológico del intercambio. En épocas de sequía y senescencia biológica estos procesos se reducen considerablemente. La atmósfera externa y la cavidad toman valores de $\delta^{13}\text{C}$ muy similares indicando un alto grado de ventilación de la cavidad.

Palabras clave: Discriminación de procesos, *eddy covariance*, intercambios de CO₂, isótopos estables, ventilación.

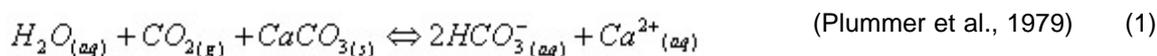
Serrano-Ortiz, P., Cuezva, S., Kowalski, A.S., Sánchez-Moral, S. (2010). Quantification and source determination of CO₂ exchanges measured over a carbonate ecosystem using the eddy covariance technique and stable carbon isotopes. *Ecosistemas* 19(3):41-51. Net CO₂ fluxes in different terrestrial ecosystems and their determinant processes are keys to characterizing the global carbon cycle and to assessing global warming effects on ecosystems. Over carbonate ecosystems biological processes interact with geochemical and ventilation processes in the ecosystem behaviour related with the carbon cycle and can, at least temporarily, dominate the terrestrial carbon exchange with the atmosphere. Here we used the eddy covariance technique together with stable carbon isotopes and soil CO₂ fluxes and meteorological measurements to characterize the underlying processes. The carbonate ecosystem acted as a net source or sink of CO₂ according to differences in meteorological variables. Under optimal conditions of temperature and water the isotopic composition of the CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$) reached minimum values suggesting a major contribution of biological processes. During dry periods and extremely high temperatures the contribution of such biological processes decreases substantially. Ventilation processes can contribute in the measured CO₂ exchange due to similar values of $\delta^{13}\text{C}$ in the external air and the cavity.

Keywords: CO₂ exchange, ecosystem discrimination, eddy covariance, stable isotopes, ventilation.

Introducción

El dióxido de carbono es uno de los principales gases causantes del efecto invernadero que conlleva a un calentamiento global terrestre. La estimación del balance anual de carbono en los distintos ecosistemas así como los procesos que intervienen adquiere gran relevancia tras la entrada en vigor del protocolo de Kyoto. En él se plantea la necesidad de cuantificar las posibles fuentes y sumideros terrestres de dicho gas para gestionar las emisiones y promover la conservación de los principales sumideros de CO₂. En este contexto fue creada la red internacional FLUXNET (Baldocchi et al., 2001) a la que están adheridos numerosos investigadores de todo el mundo que trabajan en el estudio del flujo de CO₂ en ecosistemas, empleando la técnica micrometeorológica eddy covariance (EC) (Baldocchi, 2003). En las últimas décadas las torres de medida con la técnica EC han proliferado por todo el continente europeo (Aubinet et al., 2000) para la cuantificación del balance anual de carbono y agua.

En este tipo de investigaciones, el flujo de CO₂ terrestre es interpretado y modelizado desde un punto de vista biológico (Houghton, 2002). El intercambio neto de CO₂ entre el ecosistema y la atmósfera depende de la actividad fotosintética que fija el CO₂ atmosférico y de la respiración que lo libera. No obstante, en los últimos años, junto con los procesos biológicos, se ha planteado la posibilidad de una contribución geoquímica en el balance anual de carbono de ecosistemas carbonatados (Emmerich, 2003; Mielnick et al., 2005; Stone, 2008). Las rocas carbonatadas representan el mayor reservorio mundial de carbono de todo el mundo (Liu y Zhao, 2000) y comprenden aproximadamente un 12% de la superficie terrestre libre de agua (Ford y Williams, 1989). Las rocas carbonatadas, como la caliza o la dolomía, junto con el CO₂ procedente de la respiración, participan en reacciones químicas que tienen lugar en la fase acuosa. Los procesos de disolución de carbonatos consumen CO₂ para producir bicarbonatos y otros iones actuando como sumidero de dicho gas (ecuación 1 hacia la derecha), mientras que la precipitación de los carbonatos libera CO₂ a la atmósfera actuando como fuente (ecuación 1 hacia la izquierda) (Kaufmann y Dreybrodt, 2007). Estudios científicos apuntan que estos procesos geoquímicos pueden llegar a contribuir de un 3 a un 8% en el balance anual de carbono en ecosistemas carbonatados (Liu y Zhao, 2000; Gombert, 2002).



El intercambio gaseoso entre superficie y atmósfera por procesos biológicos y geoquímicos se desacopla en el tiempo por la existencia de fisuras y cavidades subterráneas que actúan como almacenes temporales de CO₂ (Serrano-Ortiz et al., 2010). Tras las lluvias, los poros del suelo se rellenan de agua limitando el intercambio del CO₂ respirado con la atmósfera externa y favoreciendo los procesos de difusión en profundidad. Asimismo, el agua puede disolver el CO₂ respirado y percolar hacia abajo. La disolución enriquecida en CO₂ disuelto y no saturada discurre a través de las fisuras disolviendo la roca carbonatada (sumidero de CO₂). Cuando esta disolución alcanza una cavidad subterránea, tiene lugar el proceso de desgasificación hasta restablecer el equilibrio entre la presión parcial de CO₂ del agua y el aire de la cavidad, dando lugar a la precipitación de carbonatos (estalactitas y estalagmitas) y a la liberación de CO₂ en la atmósfera interna de la cavidad. Estos mecanismos de transporte de CO₂ en profundidad explican las altas concentraciones de dicho gas en cavidades próximas a la superficie (Wood, 1985; Bourges et al., 2001) llegando a alcanzar valores de hasta 50.000 ppm en áreas del Mediterráneo (Banavente et al., 2010). Este CO₂ almacenado en profundidad alcanzará la atmósfera externa mediante los procesos de ventilación subterránea (Sánchez-Moral et al., 1999; Fernández-Cortés et al., 2009), que pueden llegar a dominar el intercambio de CO₂ entre la atmósfera y el subsuelo en determinadas épocas del año (Kowalski et al., 2008).

Debido a que estos procesos que intervienen en el intercambio de CO₂ alteran la composición isotópica de dicho gas, variaciones en el contenido isotópico pueden emplearse para investigar dichos procesos (Bowling et al., 2001; Bowling et al., 2003). La huella isotópica del CO₂ (δ¹³C) del aire, que se define como la proporción de carbono pesado (¹³C) en relación al carbono ligero (¹²C) normalizado por una proporción estándar, será consecuencia de los distintos procesos de discriminación isotópica que actúen. Conociendo el fraccionamiento isotópico de los distintos procesos biológicos (fotosíntesis y respiración) y de las reacciones que tienen lugar en medio acuoso, podremos analizar los procesos predominantes en el intercambio de CO₂ entre atmósfera y ecosistema (Yakir y Sternberg, 2000; Bowling et al., 2008).

En la **Figura 1** se resumen de forma muy esquemática los diversos procesos en los que interviene el CO_2 alterando su huella isotópica ($\delta^{13}\text{C}$). El CO_2 atmosférico es captado por la vegetación (plantas tipo C3) para realizar la fotosíntesis y sufre diversos fraccionamientos dentro de la planta que empobrece el CO_2 en ^{13}C . Parte de ese CO_2 liberado por las raíces y micro-organismos del suelo, es emitido a la atmósfera tras sufrir procesos de difusión. Otra parte de ese CO_2 puede también disolverse en agua e incluso formar bicarbonatos. Esa agua cargada de CO_2 disolverá la roca madre aportando más bicarbonatos a la solución (ecuación 1 hacia la derecha) y dando lugar a una huella isotópica menos negativa. El tiempo de residencia de la solución y la trayectoria recorrida determinará el valor de la huella isotópica del bicarbonato disuelto. Cuando esta solución carbonatada alcanza una cavidad subterránea, tiene lugar el proceso contrario de precipitación de carbonatos y liberación de dióxido de carbono (ecuación 1 hacia la izquierda), que tendrá una huella isotópica variable en función del predominio de los procesos de respiración o disolución de carbonatos. Este CO_2 de la cavidad alcanzará la atmósfera externa según su grado de ventilación que puede variar en el tiempo en función de las condiciones externas.

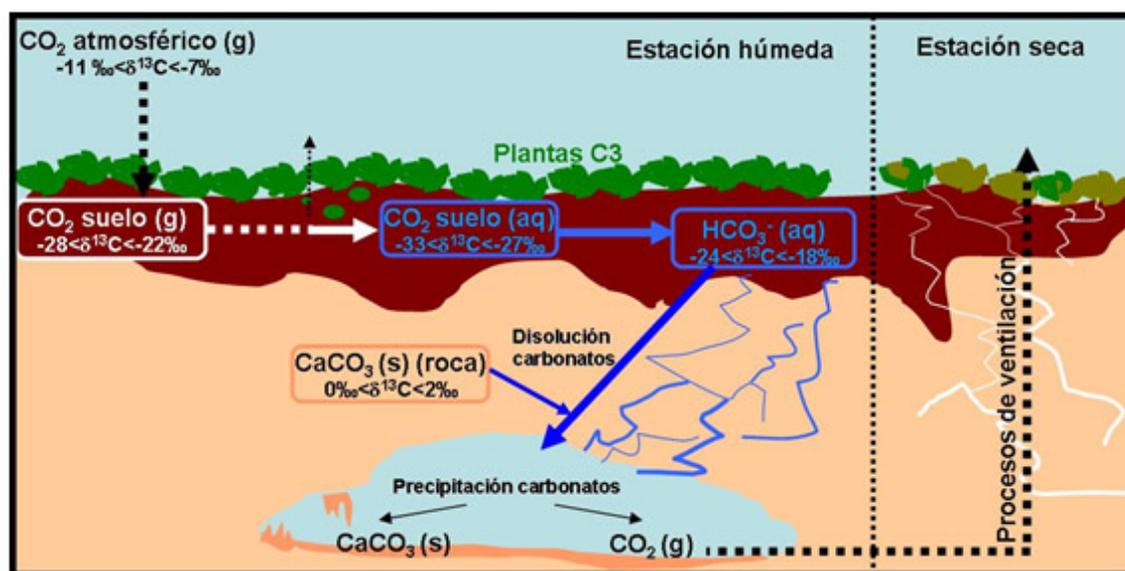


Figura 1. Huella isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de los distintos compuestos del balance de carbono de nuestro ecosistema (El Llano de los Juanes en la Sierra de Gádor, Almería, España), y esquema de los procesos que intervienen: fotosíntesis, difusión, disolución, formación de bicarbonatos, precipitación y ventilación.

En este trabajo, se analizaron las fracciones de isótopos estables del carbono contenido en el CO_2 del aire, junto con medidas de flujo de CO_2 de suelo y otras variables meteorológicas, para determinar la procedencia del CO_2 intercambiado entre atmósfera y ecosistema y medido con la técnica EC. Se cuantificó y analizó la variabilidad del flujo de CO_2 a escala de ecosistema a lo largo del año 2007 y se estudiaron los procesos que intervienen en cada momento, mediante el análisis isotópico de muestras de aire de la atmósfera, del suelo y de una cavidad próxima a nuestro ecosistema de estudio. Asimismo, mediante campañas isotópicas durante 24 horas, se comparó la evolución diaria del intercambio de CO_2 y los procesos que intervienen en un día de primavera, en el que nuestro ecosistema se comporta como sumidero neto de CO_2 , y un día de verano, en el que se comporta como fuente.

Metodología

Descripción del ecosistema

El área de estudio se ubica en la Sierra de Gádor (Almería; $36^{\circ}55'41.7''\text{N}$; $2^{\circ}45'1.7''$). Es una meseta de naturaleza carbonatada cubierta de matorral subalpino y localizada a 1600m sobre el nivel del mar ("El Llano de los Juanes"). Climatológicamente el área presenta valores de precipitación y temperatura anual media de 475mm y 12°C respectivamente. Las precipitaciones tienen lugar fundamentalmente durante las estaciones de otoño e invierno, siendo el verano extremadamente seco (Serrano-Ortiz et al., 2009). La vegetación es dispersa y predominan tres especies: *Festuca scariosa*

(18% de la cobertura del suelo), *Hormathophilla spinosa* (6.8%) y *Genista pumila* (5.5%). Otras especies presentes son *Thymus serpyllloides*, *Phlomis lychnitis*, *Rhamnus myrtifolius* y *Quercus sp.* La altura media de la vegetación predominante es 0.5m. El material original sobre el que se han desarrollado los suelos es una caliza dolomítica de color oscuro del Triásico medio. La pedregosidad es elevada y es frecuente la formación de pavimentos en superficie, dolinas y cavidades subterráneas. La cavidad conocida más próxima a la instrumentación de medida se ubica a unos 500m de la misma. Está conectada a la atmósfera exterior mediante un orificio de 1.5m de diámetro y 5m de caída vertical. Esta cavidad se extiende en horizontal hasta una profundidad aproximada de 8m donde se ubica una sala interior de aproximadamente 4m² de superficie y 2m de altura.

Medidas del intercambio de CO₂ a escala de ecosistema y otras variables ambientales

Los intercambios de CO₂ a escala de ecosistema se midieron con una torre de eddy covariance (EC) de 2.5m de altura durante todo el año 2007. En su parte alta se instaló un anemómetro sónico (CSAT-3, Campbell Scientific, Logan, UT, EE UU) que mide la velocidad de viento en las tres direcciones, y un analizador de gases por infrarrojo (LI-7500, Li-Cor, Lincoln, NE, USA) que mide las fluctuaciones de la densidad de CO₂ y vapor de agua. Las medias, varianzas y covarianzas entre estas variables se calcularon cada 15 minutos y almacenaron en un sistema de adquisición de datos (CR23X, CSI) para el posterior cálculo de los flujos de CO₂ y vapor de agua. Las correcciones de los flujos por fluctuaciones en la densidad de aire (Webb et al., 1980) y no horizontalidad del terreno (McMillen, 1988), se realizaron posteriormente con un programa informático de cálculo. La temperatura del aire se midió con un termohigrómetro (HMP35-C, Campbell Scientific, Logan, UT, USA) instalado en una torre de medida a 1.5m de altura. Los valores de precipitación se midieron con un pluviómetro de balancín que detecta pulsos de 0.2mm (modelo 7852M, Davis Instrument Corp., Hayward, CA, EE UU). El sistema de adquisición de datos almacenaba estos datos meteorológicos con una periodicidad de 15 minutos.

Análisis isotópicos y medida de flujo de CO₂ de suelo

A finales de 2006 se instalaron 20 collares de PVC de 0.2m de diámetro para estimar el flujo de CO₂ del suelo. Se identificaron los distintos tipos de cobertura de suelo existente en el ecosistema a los que podría atribuirse la existencia de variaciones espaciales en el flujo, instalando así cuatro collares en cada cobertura: suelo desnudo, suelo desnudo con piedras en superficie, próximos a las especies *Festuca scariosa*, *Hormathophilla spinosa* y *Genista pumila*. Comenzando en marzo de 2007 y con una frecuencia bimensual se midió el flujo de CO₂ en cada uno de los collares con el sistema de cámaras LI-8100 (Li-Cor, Lincoln, NE) y se estimó el flujo de CO₂ promedio ponderando por el porcentaje de cobertura vegetal.

Paralelamente, y con la misma periodicidad, se tomaron muestras de aire para el análisis isotópico del carbono contenido en el CO₂, fijando un total de 6 puntos de muestreo. Tres para la toma de muestra de aire de suelo a 0.140, 0.195 y 0.315m de profundidad, uno para aire atmosférico y dos para aire de la atmósfera interna de la cavidad próxima. Las muestras se tomaron con una bomba con un caudal a presión atmosférica de 3.1 l m⁻¹. Para la toma de muestras de suelo, la bomba se conectó a tubos de acero instalados en el suelo a las profundidades establecidas mientras que para las muestras de la atmósfera interna de la cavidad se conectó a una tubería de PVC de unos 0.02m de diámetro ubicada en la entrada y en la sala interior. Las muestras de la atmósfera exterior se tomaron directamente con la bomba a unos 0.5m de altura. El aire pasaba por un desecante y se almacenaba en botellas de vidrio de 0.2 l y se enviaban al Instituto de Ciencias Weizmann de Rehoboth (Israel) para ser analizadas por métodos espectrométricos. Además de las campañas bimensuales, en las que se tomaban muestras de aire en estos 6 puntos por la mañana y al mediodía (12 muestras diarias), se realizaron dos campañas diarias en septiembre de 2007 y junio de 2008 en las que se tomaron muestras cada 2 horas durante 24 horas.

Al inicio de las campañas se tomaron 3 muestras de roca madre, 2 muestras de carbonatos secundarios de la cavidad (estalactitas) y 3 muestras de cada una de las especies vegetales presentes en el ecosistema de estudio, para analizar la huella isotópica del carbono. Las rocas y estalactitas se analizaron en el laboratorio de isótopos estables de Salamanca y la vegetación en el laboratorio de isótopos estables de Zürich (Suiza).

Resultados

La **Tabla 1** muestra el valor de la huella isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de los principales componentes en estado sólido que incluyen carbono en su composición e intervienen en el balance de CO₂. La vegetación y la roca madre de "El Llano de los Juanes" presentan valores extremos. Mientras que la vegetación, que se compone de plantas de tipo C3, tiene una huella isotópica promedio de -27.4‰, la roca madre presenta una huella isotópica aproximada de 1‰. Por el contrario, los carbonatos precipitados en la cavidad en forma de estalactitas alcanzan una huella isotópica muy próxima al CO₂ atmosférico (-7.7‰).

	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	n
Vegetación (plantas C3)	-27.4 ± 1.1	21
Roca madre	1 ± 0.7	3
Carbonatos precipitados (estalactitas)	-7.7 ± 1.2	2

Tabla 1. Valor de la huella isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) en ‰ y número de muestras tomadas (n) de los principales componentes en estado sólido que intervienen en el balance de carbono de “El Llano de los Juanes” (Sierra de Gádor, Almería, España).

Variabilidad estacional de la huella isotópica del aire y el flujo de CO_2

En la Figura 2 se representa, con periodicidad bimensual, los valores promedio de la huella isotópica del aire del interior de la cavidad, la atmósfera externa y el suelo (**Fig. 2A**), junto con la estimación del flujo de CO_2 promedio del suelo (**Fig. 2B**). Asimismo, hemos representado el flujo diario promedio de CO_2 a escala de ecosistema (**Fig. 2B**), la temperatura de aire promedio y la precipitación total diaria (**Fig. 2C**). La huella isotópica de la atmósfera externa y la cavidad (atmósfera interna) mantienen un $\delta^{13}\text{C}$ similar ($\approx -8\text{‰}$) con excepción de la campaña de mayo. Durante esta campaña, nuestro ecosistema actúa como sumidero de CO_2 ($-0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), el flujo de CO_2 del suelo es superior a $3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (**Fig. 2B**) y el $\delta^{13}\text{C}$ del aire del suelo alcanza los valores más negativos ($-20.3 \pm 1.9\text{‰}$). Bajo estas condiciones, la huella isotópica de la cavidad alcanza un valor promedio de -15.5‰ (**Fig. 2A**).

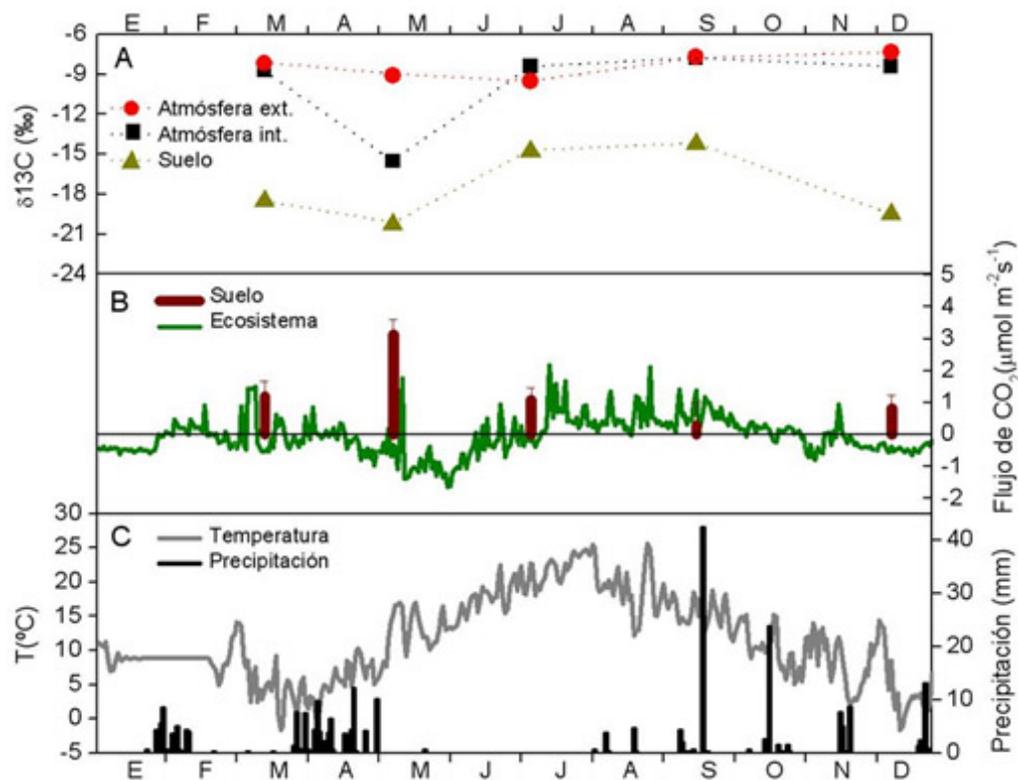


Figura 2. Huella isotópica del aire, flujo de CO_2 , temperatura del aire y precipitación observados en El Llano de los Juanes en la Sierra de Gádor (Almería, España) para el año 2007. (A) Valores promedio de la huella isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) del aire en el interior de la cavidad (cuadrados negros), la atmósfera externa (círculos rojos) y el suelo (triángulos verdes) en unidades de ‰, obtenidos durante las campañas bimensuales realizadas. (B) Flujo de CO_2 promedio del suelo estimado durante las medidas (barras marrones) y flujo diario promedio de CO_2 a escala de ecosistema (línea verde) en unidades de $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. (C) Temperatura de aire promedio (línea gris) en $^{\circ}\text{C}$ y precipitación total diaria (línea negra) en mm.

Durante las campañas isotópicas realizadas en época de senescencia biológica y sequía (julio y septiembre) (Serrano-Ortiz et al., 2009) la huella isotópica del aire del suelo alcanza los valores menos negativos ($\delta^{13}\text{C} > -15\text{‰}$). Durante este periodo, el ecosistema se comporta como una fuente de CO_2 y el flujo de CO_2 del suelo es inferior a $1.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Finalmente, destacamos las campañas de marzo y diciembre, en las que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del aire son casi idénticos en ambas campañas. Las condiciones de temperatura y precipitación son muy similares ($10^{\circ}\text{C} < T < 13^{\circ}\text{C}$; ausencia de lluvias durante los 20 días anteriores) (Fig. 2C), el ecosistema actúa como sumidero de CO_2 y el flujo de CO_2 del suelo es aproximadamente $1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Fig. 2B).

Variabilidad diaria de la huella isotópica del aire y el flujo de CO_2

La figura 3 representa el flujo de CO_2 a escala de ecosistema y su concentración ($[\text{CO}_2]$) y huella isotópica del aire ($\delta^{13}\text{C}$) de la atmósfera externa y la cavidad durante dos campañas de 24 horas realizadas un día de senescencia biológica y sequía (18/09/2007) y un día de productividad biológica (12/06/2008). Para los dos días de medida, el flujo de CO_2 sigue un patrón diurno opuesto. El 18 de septiembre, el ecosistema se comporta como una fuente de CO_2 diurna emitiendo unos $4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ de CO_2 , mientras que el 12 de junio el ecosistema actúa como sumidero asimilando un promedio de $3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ de CO_2 (Fig. 3A y 3D). Durante la noche, el flujo neto es prácticamente cero para ambos días, aunque observamos una ligera asimilación de CO_2 el día de septiembre.

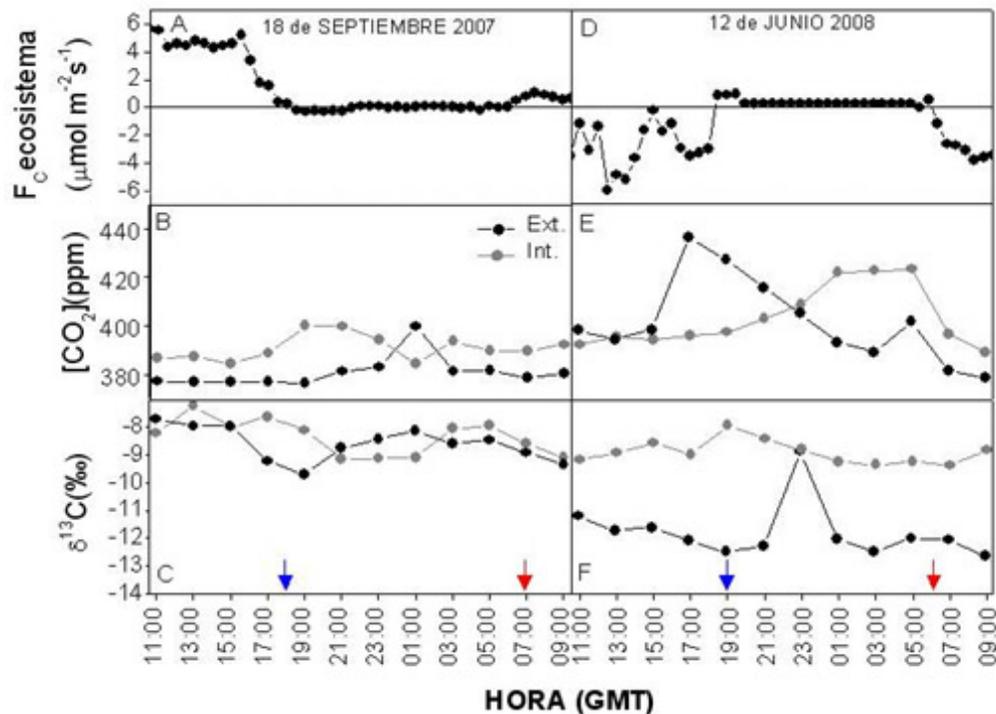


Figura 3. Flujo de CO_2 (F_c) a escala de ecosistema (A y D; $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), concentración de CO_2 (B y E; ppm) y huella isotópica (C y F; ‰) del aire de la atmósfera externa (puntos negros) y la cavidad (puntos grises) durante las campañas de 24 horas realizadas en El Llano de los Juanes en la Sierra de Gádor (Almería, España) el 18 de Septiembre de 2007 (izquierda) y el 12 de Junio de 2008 (derecha). Las flechas azules indican el anochecer y las rojas el amanecer.

En la campaña de septiembre de 2007, los valores de $[\text{CO}_2]$ y $\delta^{13}\text{C}$ en la atmósfera exterior y la cavidad fueron muy similares a lo largo del día (**Fig. 3B** y **3C**). La variación temporal en $\delta^{13}\text{C}$ fue de 1‰ tanto en el exterior como en la cavidad. La concentración de CO_2 en el interior de la cavidad solía ser unos 15ppm superior a la atmósfera externa, con la excepción de la medida realizada a las 1:00. Al anochecer, los valores de $[\text{CO}_2]$ en la cavidad aumentaban ligeramente y $\delta^{13}\text{C}$ tomaba valores más negativos. Mientras que la $[\text{CO}_2]$ no se vio alterada en el exterior aunque sí se apreció un incremento en $\delta^{13}\text{C}$. Durante las 24 horas de la campaña de septiembre, la temperatura promedio del aire exterior e interior fue $18.4 \pm 3.6^\circ\text{C}$ y $10.0 \pm 0.0^\circ\text{C}$ respectivamente y la concentración y huella isotópica promedio del aire del suelo fue 644 ± 37 ppm y $-15.7 \pm 0.6\text{‰}$.

En la campaña de junio de 2008, los valores de $[\text{CO}_2]$ y $\delta^{13}\text{C}$ en la atmósfera exterior y la cavidad fueron muy distintos (**Fig. 3E** y **3F**). La variación temporal en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de la atmósfera exterior y la cavidad fue de 3.6‰ y 1.5‰ respectivamente. Desde el inicio de las medidas hasta las 15:00, ambas concentraciones fueron muy similares ($[\text{CO}_2] \approx 390$ ppm). A partir de esta hora, los valores de $[\text{CO}_2]$ de la cavidad ascendieron progresivamente hasta alcanzar valores de 420ppm a la 1:00, para comenzar a descender tras el amanecer, alcanzando de nuevo los 390ppm al final de la campaña. En la atmósfera exterior, el valor máximo de $[\text{CO}_2]$ se registró a las 17:00 justo antes del atardecer. A partir de esta hora los valores de $[\text{CO}_2]$ de la atmósfera exterior descendieron progresivamente detectándose un incremento puntual de $[\text{CO}_2]$ al amanecer. Por el contrario, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ fueron muy similares a lo largo del día. La cavidad presentó un valor aproximado de $\delta^{13}\text{C}$ de -9‰ con un ligero incremento al atardecer, mientras que la atmósfera exterior tomó un valor aproximado de -12‰, a excepción de la medida puntual de las 23:00 en la que el valor de $\delta^{13}\text{C}$ fue igual al de la cavidad (-9‰). Durante las 24 horas de la campaña de junio, la temperatura promedio del aire exterior e interior fue de $13.8 \pm 1.3^\circ\text{C}$ y $7.4 \pm 0.0^\circ\text{C}$ respectivamente y la concentración y huella isotópica promedio del aire del suelo fue 4301 ± 245 ppm y $-21.9 \pm 0.4\text{‰}$.

Discusión

Los resultados isotópicos de este estudio apoyan la hipótesis ya publicada en estudios anteriores (Kowalski et al., 2008; Serrano-Ortiz et al., 2009) que apunta a la existencia de procesos distintos de intercambio de CO_2 a escala de ecosistema

durante las épocas de crecimiento frente a las de senescencia. La **figura 2** muestra cómo los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 del aire y su intercambio con la atmósfera externa varían a lo largo del año. Tras las lluvias de la primavera y el incremento de las temperaturas, el ecosistema estudiado se comporta como un sumidero de CO_2 debido fundamentalmente a un incremento en la fotosíntesis (abril, mayo y principios de junio). Estas condiciones también facilitan un incremento en la respiración llegando a tasas de flujo de CO_2 de suelo, superiores a $3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Durante este periodo de predominio de los procesos biológicos (Serrano-Ortiz et al., 2009), la huella isotópica del suelo alcanza los valores más negativos ($-20.3 \pm 1.9\%$) debido a un incremento en la respiración del suelo (Ehleringer et al., 2000). Además, durante esta época, la cavidad estudiada presenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ más próximos a los medidos en el aire del suelo (-15.5%), por lo que se deduce que parte del CO_2 respirado será liberado a la atmósfera y otra parte podría disolverse en el agua y almacenarse en cavidades y fisuras (sumideros geoquímico de CO_2).

Durante el periodo de sequía y senescencia (julio, agosto y septiembre) el ecosistema actúa como una fuente neta de CO_2 y predominan los procesos de ventilación subterránea (Serrano-Ortiz et al., 2010). La respiración del suelo alcanza valores mínimos ($<1.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y su $\delta^{13}\text{C}$ toma valores menos negativos (-15%), indicando una reducción de los procesos de respiración. Por el contrario, valores similares de $\delta^{13}\text{C}$ de la atmósfera exterior y la cavidad manifiestan una contribución de los procesos de ventilación en el intercambio neto medido. El CO_2 respirado por el suelo y almacenado en las cavidades durante la primavera (Serrano-Ortiz et al., 2010), podría estar liberándose. Finalmente, destacamos otras épocas en las que no existe un marcado predominio de procesos biológicos o de ventilación. Durante este periodo (otoño, invierno y principios de primavera), el ecosistema estudiado se comporta como un pequeño sumidero de CO_2 ($<0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) tornándose a fuente en momentos puntuales. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de la atmósfera exterior y la cavidad son casi idénticos indicando un alto grado de ventilación.

Asimismo, los análisis isotópicos y las medidas de intercambio de CO_2 a escala de ecosistema, llevados a cabo durante las campañas diarias (**Fig. 3**), muestran un comportamiento y un origen del flujo de CO_2 muy distinto. En septiembre, la vegetación está en senescencia y hay una fuerte reducción de los procesos biológicos de fotosíntesis y la respiración (Serrano-Ortiz et al., 2009). Los valores de emisión diaria detectados son muy superiores a los esperados por procesos de respiración. Modelos ecofisiológicos que estiman la respiración a partir de la temperatura (van't Hoff, 1898; Curiel Yuste et al., 2003), predicen durante este periodo una respiración diaria inferior a $0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Kowalski et al., 2008) mientras que las emisiones detectadas superan los $4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Valores similares de $\delta^{13}\text{C}$ y $[\text{CO}_2]$ en el interior y el exterior de la cueva sugieren un alto grado de ventilación de la cavidad con la atmósfera externa. Durante la noche, las emisiones nocturnas medidas son próximas a cero o incluso ligeramente negativas. La rehidratación nocturna del suelo y un incremento de la humedad relativa en superficie podría estar limitando considerablemente los procesos de ventilación (Serrano-Ortiz et al., 2010). Esta limitación de los procesos de ventilación durante la noche se traduce en un ligero incremento de la concentración de CO_2 en la cavidad coincidiendo con un ligero descenso en $\delta^{13}\text{C}$ al atardecer motivado por una ligera acumulación de CO_2 de respiración en la cavidad. Así mismo, estos procesos de rehidratación podrían estar favoreciendo la asimilación de CO_2 en superficie debido a la disolución de carbonatos (ecuación 1 hacia la derecha), explicando los flujos nocturnos ligeramente negativos tal y como sucede en otros ecosistemas carbonatados (Emmerich 2003; Hastings et al., 2005).

Durante la campaña de junio de 2008 predominan los procesos biológicos de fotosíntesis y respiración (Serrano-Ortiz et al., 2009). El ecosistema se comporta como un sumidero neto de CO_2 durante el día siendo la fotosíntesis el proceso predominante. Además, los modelos empíricos basados en la estimación de la fotosíntesis y respiración predicen adecuadamente los intercambios de CO_2 medidos a escala de ecosistema (Kowalski et al., 2008). El aire externo toma valores de $\delta^{13}\text{C}$ bastante más negativos que en septiembre indicando un origen biológico (respiración) del CO_2 emitido. Esta hipótesis se afianza aún más si consideramos el alto valor de $[\text{CO}_2]$ en el suelo ($4301 \pm 245 \text{ ppm}$) y su $\delta^{13}\text{C}$ ($-21.9 \pm 0.4\%$). Los valores promedio de $\delta^{13}\text{C}$ del aire externo y de la cavidad son muy distintos (-12% y -8% , respectivamente). Este comportamiento nos indica un origen distinto del CO_2 del aire atmosférico y de la cavidad. Los procesos de ventilación son limitados como observamos con el comportamiento opuesto de la $[\text{CO}_2]$ del exterior y de la cavidad. La excepción a lo anterior la encontramos en la medida puntual realizada a las 3:00 donde los valores de $[\text{CO}_2]$ y $\delta^{13}\text{C}$ son casi idénticos y no encontramos explicación aparente.

Finalmente, es importante resaltar que el predominio de unos procesos u otros en función de las condiciones meteorológicas y el estado de la vegetación no garantiza que los procesos biológicos, geoquímicos y de ventilación no interactúen entre sí. Así por ejemplo, como ya se ha explicado anteriormente, durante un periodo con predominio de los procesos biológicos, la

respiración incrementará la presión parcial del CO₂ del suelo disolviéndose en el agua y percolando a través del subsuelo con la posibilidad de disolver a su paso la roca carbonatada (ecuación 1 hacia la derecha) dando lugar a un sumidero de CO₂ de origen geoquímico (Liu y Zhao, 2000). Del mismo modo, durante épocas de senescencia y predominio de procesos de ventilación, se admite una respiración de suelo prácticamente inexistente, cuando en realidad contribuye a las emisiones detectadas a escala de ecosistema (la respiración del suelo medida con sistemas de cámaras toma valores promedio de aproximadamente 1 μmol m⁻² s⁻¹ durante épocas de senescencia, **Fig. 2**).

Conclusiones

El estudio del intercambio de CO₂ en ecosistemas donde los procesos biológicos interactúan con procesos geoquímicos y de ventilación añade complejidad a la hora de interpretar los intercambios medidos. En este sentido, medidas del intercambio de CO₂ a escala de ecosistema y de suelo junto con análisis de la composición isotópica pueden resultar de gran ayuda a la hora de establecer el origen del CO₂ intercambiado. Este trabajo demuestra la existencia de una alta variabilidad en la magnitud de los flujos de CO₂ a escala de ecosistema. El ecosistema estudiado actúa como sumidero o fuente de CO₂ en función de las condiciones meteorológicas, el estado de la vegetación y las condiciones edáficas. Asimismo, la procedencia del CO₂ intercambiado también varía a lo largo del año de medida. En épocas de crecimiento biológico, con condiciones óptimas de temperatura y recursos hídricos, los valores de δ¹³C del aire son muy negativos predominando los procesos biológicos (fotosíntesis y respiración). Asimismo, el aire de la cavidad alcanza valores de δ¹³C mínimos, apuntando un posible almacenamiento del CO₂ respirado. En épocas de senescencia biológica los valores de δ¹³C del aire son menos negativos. La atmósfera externa y la cavidad toman valores de δ¹³C y [CO₂] muy similares indicando un alto grado de ventilación de la cavidad. A pesar de los resultados obtenidos, la contribución cuantitativa de cada uno de los procesos está aún por determinar. En este sentido, análisis isotópicos de cavidades más representativas así como del CO₂ disuelto en el agua, serían de gran utilidad a la hora de cuantificar la contribución de los procesos geoquímicos y de respiración en el CO₂ almacenado en cavidades subterráneas.

Agradecimientos

Agradecemos a Dan Yakir, Kadmiel Maseyk, Nina Buckmann y Clemente Recio los análisis isotópicos realizados que han sido pieza clave en este trabajo. Asimismo agradecemos a las múltiples personas que colaboraron en la toma de muestras de aire: José, Carmen, Manu, Jaime, Alberto, José Luis, Ana María, Carolina, Luis Miguel, Laura, Ana, M^a Carmen, Sara, Juan Antonio y Enrique, y a dos revisores anónimos que ayudaron a mejorar la versión final de este manuscrito. Finalmente, este trabajo ha podido llevarse a cabo gracias al apoyo económico prestado por el proyecto EXPLORA (CGL2006-26147-E/CLI) concedido por el Ministerio de Ciencia e Innovación, el proyecto INIA (SUM2006-00010-00-00) concedido por Ministerio de Educación y Ciencia y Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria y el proyecto GEOCARBO (RNM-3721) concedido por la junta de Andalucía. PSO disfruta de un contrato Juan de la Cierva concedido por el MICINN.

Referencias

- Aubinet, M., Grelle, A., Ibrom, A., Rannik, Ü., Moncrieff, J.B., Foken, T., Kowalski, A.S., Martin, P.H., Berbigier, P., Bernhofer, C., Clement, R., Elbers, J.A., Granier, A., Grünwald, T., Morgenstern, K., Pilegaard, K., Rebmann, C., Snijders, W., Valentini, R., Vesala, T. 2000. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: the EUROFLUX methodology. *Advances in Ecological Research* 30:113-173.
- 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., Falge, E., Gu, L., Olson, R., Hollinger, D., Running, D., Anthoni, P.M., Bernhofer, C., Davis, K.J., Evans, R., Fuentes, J.D., Goldstein, A.H., Katul, G.G., Law, B.E., Lee, Z., Malhi, Y., Meyers, T.P., Munger, W., Oechel, W., Paw U, K.T., Pilegaard, K., Schmid, H.P., Valentini, R., Verma, S.B., Vesala, T., Wilson, K.B., Wofsy, S.C. 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.
- Benavente, J., Vadillo, I., Carrasco, F., Soler, A., Liñan C., Moral, F. 2010. Air Carbon Dioxide Contents in the Vadose Zone of a Mediterranean Karst. *Vadose Zone Journal* 9:126-136.
- Bourges, F., Mangin, A., d'Hulst, D. 2001. Le gaz carbonique dans la dynamique de l'atmosphère des cavités karstiques:

- l'exemple de l'Aven d'Ornac (Ardèche). *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences* 333:685-692.
- Bowling, D.R., Tans, P., Monson, R. 2001. Partitioning net ecosystem carbon exchange with isotopic fluxes of CO₂. *Global Change Biology* 7:127-145.
- Bowling, D.R., Pataki, D.E., Ehleringer, J.R. 2003. Critical evaluation of micrometeorological methods for measuring ecosystem-atmosphere isotopic exchange of CO₂. *Agricultural and Forest Meteorology* 116:159-179.
- Bowling, D.R., Pataki, D.E., Randerson, J.T. 2008. Carbon isotopes in terrestrial ecosystem pools and CO₂ fluxes. *New Phytologist* 178:24-40.
- Curiel Yuste, J., Janssens, I.A., Carrara, A., Meiresonne, L., Ceulemans, R. 2003. Interactive effects of temperature and precipitation on soil respiration in a temperate maritime pine forest. *Tree Physiology* 23:1263-1270.
- Ehleringer, J.R., Buchmann, N., Flanagan, L.B. 2000. Carbon isotope ratios in belowground carbon cycles processes. *Ecological Application* 10:412-422.
- Emmerich, E.W. 2003. Carbon dioxide fluxes in a semiarid environment with high carbonate soils. *Agricultural and Forest Meteorology* 116:91-102.
- Fernandez-Cortes, A., Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., Cañaveras, J.C., Abella, R. 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., Williams, P.W. 1989. *Karst geomorphology and hydrology*. Unwin Hyman, 601 pp. London, UK.
- Gombert, P. 2002. Role of karstic dissolution in global carbon cycle. *Global Planetary Change* 33:177-184.
- Hastings, S.J., Oechel, W.C., Muhlia-Melo, A. 2005. Diurnal, seasonal and annual variation in the net ecosystem CO₂ exchange of a desert shrub community (Sarcocaulis) in Baja California, Mexico. *Global Change Biology* 11:1-13.
- Houghton, R.A. 2002. Terrestrial carbon sink. *Biologist* 49:155-160.
- Kaufmann, G., Dreybrodt, W. 2007. Calcite dissolution kinetics in the system CaCO₃-H₂O-CaCO₃ at high undersaturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:1398-1410.
- Kowalski, A.S., Serrano-Ortiz, P., Janssens, I.A., Sánchez-Moral, S., Cuezva, S., Domingo, F., Alados-Arboledas, L. 2008. Can flux tower research neglect geochemical CO₂ exchange? *Agricultural and Forest Meteorology* 148:1045-1054.
- Liu, Z., Zhao, J. 2000. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environmental Geology* 39:1053-1058.
- McMillen, R.T. 1988. An eddy correlation technique with extended applicability to non-simple terrain. *Boundary-Layer Meteorology* 43:231 - 245.
- Mielnick, P., Dugas, W.A., Mitchell, K., Havstad, K. 2005. Long-term measurements of CO₂ flux and evapotranspiration in a Chihuahuan desert grassland. *Journal of Arid Environment* 60:423-436.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M., Parkhurst, D.L. 1979. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. *American Chemical Society Symposium* 93:537-573.
- Sanchez-Moral, S., Soler, V., Cañaveras, J.C., Sanz-Rubio, E., Van Grieken, R., Gysels, K. 1999. Inorganic deterioration affecting the Altamira Cave, N Spain: quantitative approach to wall-corrosion (solutional etching) processes induced by visitors. *Science of the Total Environment* 243/244:67-84.
- Serrano-Ortiz, P., Domingo, F., Cazorla, A., Were, A., Cuezva, S., Villagarcía, L., Alados-Arboledas, L., Kowalski, A.S. 2009.

Interannual CO₂ exchange of a sparse Mediterranean shrubland on a carbonaceous substrate. *Journal of Geophysical Research* 114 G04015 doi.:10.1029/2009JG000983.

Serrano-Ortiz, P., Roland, M., Sánchez-Moral, S., Janssens, I.A., Domingo, F., Goddérís, Y., Kowalski, A.S. 2010. Hidden, abiotic CO₂ flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: Review and perspectives. *Agricultural and Forest Meteorology* 150:321-329.

Stone, R. 2008. Have desert researchers discovered a hidden loop in the Carbon cycle?. *Science* 320:1409-1410.

van't Hoff, J.H. 1898. *Lectures on theoretical and physical chemistry. Part 1. Chemical Dynamics*, pp. 224–229. Edward Arnold, London, UK.

Webb, E.K., Pearman, G.I., Leuning, R. 1980. Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapor transfer. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 106:85-100.

Wood, W.W. 1985. Origin of caves and other solution openings in the unsaturated (vadose) zone of carbonate rocks: a model for CO₂ generation. *Geology* 13:822-824.

Yakir, D., Sternberg, L.S.L. 2000. The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange. *Oecologia* 123:297-311.