



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Modelización del transporte difusivo de gases  
en el conjunto suelo-roca. Aplicación al análisis  
e interpretación de datos microclimáticos en  
sistemas kársticos someros

Concepción Pla Bru



Tesis

**Doctorales**

[www.eltallerdigital.com](http://www.eltallerdigital.com)

UNIVERSIDAD de ALICANTE



Universitat d'Alacant

---

**MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE  
DIFUSIVO DE GASES EN EL CONJUNTO  
SUELO-ROCA. APLICACIÓN AL ANÁLISIS E  
INTERPRETACIÓN DE DATOS  
MICROCLIMÁTICOS EN SISTEMAS  
KÁRSTICOS SOMEROS.**

---

Concepción Pla Bru

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Tesis doctoral

Alicante, enero 2017



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DEL MEDIO AMBIENTE

INSTITUTO MULTIDISCIPLINAR PARA EL ESTUDIO DEL MEDIO

FACULTAD DE CIENCIAS

**MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE DIFUSIVO DE GASES EN EL CONJUNTO SUELO-ROCA.  
APLICACIÓN AL ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE DATOS MICROCLIMÁTICOS EN SISTEMAS  
KÁRSTICOS SOMEROS.**

Concepción Pla Bru

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Alicante

Mención de Doctor internacional

DOCTORADO EN ANÁLISIS Y GESTIÓN DE ECOSISTEMAS

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Directores:

David Benavente García  
Profesor Titular de Universidad  
Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente  
Universidad de Alicante

Juan Carlos Cañaveras Jiménez  
Catedrático de Universidad  
Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente  
Universidad de Alicante

Soledad Cuezva Robleño  
Investigadora contratada (programa Torres-Quevedo, MINECO)  
Museo Nacional de Ciencias Naturales  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas





**MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE DIFUSIVO DE GASES EN EL CONJUNTO  
SUELO-ROCA. APLICACIÓN AL ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE DATOS  
MICROCLIMÁTICOS EN SISTEMAS KÁRSTICOS SOMEROS.**

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente de la Universidad de Alicante. La investigación ha sido desarrollada dentro del proyecto CGL2011-25162: *Mecanismos y Factores Ambientales que Controlan el Transporte de Gases a Través de Suelos y Rocas. Implicación en el Balance de CO<sub>2</sub> Atmosférico*, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. Además, la investigación ha sido posible gracias a una Beca de Formación de Personal Investigador, FPI (BES-2012-053468), del citado ministerio.

Alicante, enero de 2017

El doctorando:

Concepción Pla Bru



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Los directores:

David Benavente García

Juan Carlos Cañaveras Jiménez

Soledad Cuezva Robleño



## Agradecimientos

Durante cuatro años de trabajo han sido muchas las personas que, de una forma u otra, me han ayudado. Esta tesis no podría haberse producido sin la ayuda del Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente de la Universidad de Alicante. Todos los medios puestos a mi disposición, así como el asesoramiento y apoyo recibido, han sido especialmente importantes. Quedo particularmente agradecida a su director, José Miguel Andreu, porque me abrió las puertas desde el principio. Dentro de este departamento, la ayuda recibida por el área completa de Petrología Aplicada ha sido fundamental. Feli siempre ha estado ahí para cualquier cosa que he necesitado. Salvador y M<sup>a</sup> Ángeles me acogieron desde el principio.

Dentro de la Universidad de Alicante, la ayuda técnica recibida por los miembros del Laboratorio de Electrónica, así como por Chema, del Taller Mecánico, ha sido importante durante todo el desarrollo de la investigación. Sin sus arreglos y creaciones no se hubiera podido desarrollar la parte experimental. Además, quedo también agradecida a los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, donde he tenido a mi disposición numerosas técnicas analíticas. También debo agradecer a Enrique Gadea toda su implicación en el desarrollo de una gran porción de esta parte experimental.

En la Cueva del Rull, tanto desde el Ayuntamiento de *Vall d'Ebo*, como directamente Reme Odil y Reme Moll, nos han tratado siempre estupendamente. Gracias por todas las facilidades y colaboración.

Agradezco, con especial cariño, el apoyo recibido por el equipo del Departamento de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales. A Sergio, Ángel y Sole, a los que siempre he podido recurrir en busca de ayuda. Elena y Miriam fueron compañeras de experiencias.

También a Juanjo, por su inestimable ayuda con las wavelets.

Son algo más que compañeros. Con Javier, Elena y Jaime, pasé muy buenos momentos que ahora recuerdo con nostalgia. Disfrutamos de ratos insignificantes, interesantes a la vez y muy necesarios para desconectar. A día de hoy parecen lejanos...

Mis tres directores de tesis han sido clave en todo el proceso. A los tres, Juan Carlos, David y Sole, les agradezco la ayuda que me han prestado siempre. Ellos me enseñaron y me guiaron durante todas las fases de la investigación.

He tenido la suerte de poder trabajar estrechamente con uno de los mejores. David siempre ha estado, incondicionalmente, para lo que he necesitado. Algo nos puso y nos mantendrá en el mismo camino; aún tengo mucho que devolverle.

El fin de una etapa marca el inicio de otra. A Javier Valdés tengo que agradecerle que pensara en mí para este nuevo comienzo.



Mi gente, fuera del mundo académico, ha sido determinante, necesaria para mantener el equilibrio.

Mi familia es fundamental. Mis padres y mi hermana. Sin toda su ayuda en las distintas etapas de mi vida, no hubiera podido llegar hasta aquí. Estaré siempre agradecida por ello.

Por último, Jorge es quien, día a día, me escucha y me entiende. Con él soy completa.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## Resumen

Los ambientes subterráneos, ampliamente distribuidos en los distintos ecosistemas terrestres, contienen un volumen significativo de aire subterráneo con altas concentraciones de CO<sub>2</sub> producido en el suelo. Concretamente, los sistemas kársticos constituyen emisores o almacenes temporales naturales de CO<sub>2</sub> que, durante su estado de ventilación, emiten CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Los balances anuales calculados, que demuestran el aumento del CO<sub>2</sub> atmosférico a consecuencia de las emisiones con origen antrópico, no son coincidentes con las observaciones atmosféricas, demostrándose la existencia de estos almacenes naturales.

Por tanto, la caracterización de la dinámica gaseosa de los ambientes subterráneos es fundamental para conocer y determinar el intercambio gaseoso que se produce entre los mismos y la atmósfera exterior. Este estudio se centra, fundamentalmente, en la Cueva del Rull, ubicada en la provincia de Alicante. Paralelamente, también se han estudiado ciertos aspectos de la Cueva de Altamira (Cantabria) para poder comparar los resultados de ambos espacios subterráneos y poder relacionarlos entre sí. Se ha desarrollado un estudio de los parámetros microclimáticos y gases traza (CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn) en la Cueva del Rull, con el objetivo de estudiar la evolución natural de su dinámica gaseosa y la influencia que las visitas ejercen en ella, puesto que se trata de una cueva visitable. El análisis de los datos registrados se realiza, de forma novedosa, implementando el análisis de wavelets. A partir de los resultados obtenidos, se confirma que la aplicación de wavelets constituye una herramienta eficiente para el análisis de este tipo de señales microambientales, puesto que permite detectar las periodicidades que constituyen las señales, ubicadas en el dominio del tiempo y de la frecuencia, simultáneamente, así como la relación entre pares de señales distintas. El análisis de wavelets diferencia el componente de baja frecuencia de la señal (que se corresponde con la dinámica natural de la cueva, a escala anual) y el componente de alta frecuencia, relacionado con las alteraciones que produce la presencia de visitas sobre esta tendencia natural.

Otro punto de la investigación se aborda mediante el estudio del suelo que existe sobre una cueva. El suelo forma parte de la membrana que separa la atmósfera subterránea de la exterior, y es responsable de regular la conexión existente entre ambas. Por esta razón, dos suelos diferentes, que quedan ubicados sobre dos cuevas distintas (Cueva del Rull y Cueva de Altamira) han sido estudiados, tanto en campo como mediante ensayos de laboratorio. Los distintos resultados obtenidos en cada una de las cuevas están directamente relacionados con las diferentes propiedades de los suelos. Algunos de los ensayos de laboratorio realizados se diseñaron, específicamente, para cuantificar la difusión gaseosa de CO<sub>2</sub> e infiltración de agua en el suelo, bajo diferentes grados de saturación y compactación.

Los ensayos de laboratorio confirman que la granulometría del suelo, su contenido de materia orgánica, su composición mineral y su contenido en agua son factores decisivos en el transporte de gas a través del sistema poroso del suelo. El suelo de Altamira tiene un mayor tamaño de partículas y un mayor coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub>, mayor tasa de infiltración y mayor valor de conductividad hidráulica que el suelo del Rull. El suelo del Rull tiene mayor contenido de partículas

finas y de materia orgánica, lo que explica los valores menores de sus coeficientes de transporte de fluidos.

Se ha concluido que, cuando los suelos están próximos a la saturación, el transporte de fluidos no depende tanto de las propiedades físicas del suelo como de su contenido en agua. Bajo estas condiciones, el transporte líquido es el que regula el espacio disponible en el sistema poroso del suelo que, cuando está lleno de agua, impide el transporte difusivo de CO<sub>2</sub>. Después de un evento de lluvia, la conexión entre la atmósfera de la cueva y el exterior se reduce, debido al incremento de agua en el suelo. La difusión de CO<sub>2</sub> se reduce, aproximadamente, un 60% cuando el contenido de agua en el suelo aumenta desde 0 hasta 30%. El estudio demuestra que el CO<sub>2</sub> producido en el suelo alcanza ambas cuevas mediante procesos de difusión similares a través del suelo - roca, que están controlados por las propiedades del suelo (porosidad, granulometría, textura, mineralogía y contenido de materia orgánica) y su contenido de agua.

El estudio de la dinámica gaseosa de la Cueva del Rull (CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn) ha demostrado su dependencia de los parámetros climáticos, fundamentalmente de la diferencia de temperaturas entre el interior y el exterior. En la cueva, los ciclos anuales descritos por CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn se caracterizan por dos estados, que son la recarga gaseosa y la ventilación de la cueva. De esta forma, la cueva actúa como fuente o almacén temporal del gas. La conexión entre la atmósfera subterránea y la exterior queda controlada por el estado del suelo ubicado sobre las cuevas. La temperatura y humedad del suelo son responsables de la variabilidad en la producción de CO<sub>2</sub> en el suelo.

Los ensayos de laboratorio confirman que la producción de CO<sub>2</sub> aumenta con la temperatura y la humedad. En el suelo de la Cueva del Rull, la concentración de CO<sub>2</sub> alcanza más de 3000 ppm en abril - mayo, y desciende hasta, aproximadamente, 1000 ppm durante el verano. A consecuencia de la difusión gaseosa de CO<sub>2</sub>, los máximos valores de concentración de CO<sub>2</sub> se alcanzan en los meses de mayores temperaturas en el exterior. Dentro de la cueva, el valor medio de concentración de CO<sub>2</sub> es máximo en verano (3470 ppm) y mínimo en invierno (623 ppm).

Las proyecciones futuras sobre el clima confirman que, para el área de estudio, las temperaturas aumentarán y el clima se volverá más seco. Esto repercutirá, directamente, en la producción de CO<sub>2</sub> del suelo, y consecuentemente, variará la cantidad de gas almacenado en la cueva y la cantidad que, posteriormente, será emitida a la atmósfera exterior.

## Abstract

Shallow caves are widely distributed across continental ecosystems and contain a significant volume of underground air with high concentrations of soil-derived CO<sub>2</sub>. Specifically, karst ecosystems are characterized by an inherently high capacity for gas exchange with the atmosphere. The continuous balance calculated for CO<sub>2</sub> increases, due to anthropogenic emissions, does not coincide with those observed in the atmosphere, demonstrating the existence of a significant missing terrestrial sink. Subsurface environments act as natural sinks of CO<sub>2</sub> and are responsible for the efflux to the Earth's atmosphere during their ventilation states.

Accordingly, the characterization of the CO<sub>2</sub> dynamics in these underground environments is essential to determine the gas exchange between both atmospheres. This study focuses mainly on Rull Cave (Alicante province, southeast Spain). Furthermore, some points of Altamira Cave (Cantabria region, in the north of Spain) have also been studied in order to compare the results obtained from both of them. In particular, a complete microclimatic analysis and trace gas (CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn) monitoring of Rull Cave was conducted to characterize the natural dynamics and the anthropogenic influence on the cavity. Time series characterization was accomplished by implementing wavelet analysis and resemblance techniques. This statistics approach allows the detection of the main periodicities of signals located in the time domain and the prevailing relationships between them. The analysis indicates that the low-frequency components of the signals are close to the identified annual natural cycles. On the contrary, the high-frequency components are linked to human perturbations caused by visitors in the cavity.

Soils above caves act as an overlying membrane and regulate the connection between these underground environments and the outdoor atmosphere. For this purpose, two kinds of soils from two different field sites (Altamira and Rull caves) were considered in order to compare their behaviour. Field results were analyzed and linked to laboratory tests. Several laboratory experiments were specially performed to quantify CO<sub>2</sub> diffusion coefficients and water infiltration rates in soils, with different degrees of soil water saturation and compaction.

Tests confirm that granulometry, organic matter content, mineral composition and water content of soils contribute as decisive factors in the gas transport through the soil pore network. Both, field and lab results, reveal that Altamira soil has a coarser texture and presents higher CO<sub>2</sub> diffusion coefficients, infiltration rates and hydraulic conductivity values than Rull soil. Rull soil has a higher content of finer particles and organic matter which explains the lower fluid transport coefficients.

When soils are near water saturation, fluid transport does not only depend on the physical properties of soil but also depends on the soil water content. In this state, liquid transport regulates the available space within the soil pores, which leads to a reduction in the gaseous diffusion coefficient of the soil. After rainfall episodes, the connection between the exterior atmosphere and the underground cavities is hindered due to a rise in the soil water content, which is responsible for the closure of the overlying membrane. CO<sub>2</sub> diffusion in Rull soil is reduced around



60% when water content in soil increases from 0 to 30%. This study demonstrates that soil-produced CO<sub>2</sub> reaches the underground atmosphere through diffusion processes that are controlled by the intrinsic properties of soil (porosity, grain size distribution, texture, mineralogy and organic matter content) and soil water content.

CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn dynamics in Rull Cave demonstrate the dependence on the climatic parameters, mainly on the differences between outdoor and indoor temperatures. Within the cave, the annual cycles are characterized by two outstanding moments: cave gaseous recharge and ventilation, when the cave acts as gaseous sink or source respectively. The connexion between the underground atmosphere and the exterior is mainly controlled by the state of the soil placed above the caves. Soil temperature and moisture are responsible for CO<sub>2</sub> production at different time scales.

To describe field findings, CO<sub>2</sub> production and diffusion experiments related to soil behaviour were developed. Results show that soil CO<sub>2</sub> production increases as soil temperature and moisture increase. Soil CO<sub>2</sub> in Rull site reaches values higher than 3000 ppm in April - May, which fall to nearly 1000 ppm during the summer time. Due to CO<sub>2</sub> diffusion, maximum values in the cave are reached in the warmest months and are in accordance to soil CO<sub>2</sub> values. Within the cave, maximum CO<sub>2</sub> concentration is, in average, 3470 ppm while minimum is 623 ppm. By diffusion, the soil-produced CO<sub>2</sub> reaches Rull Cave.

Finally, projections of future climate in the study site show general tendency for annual - mean conditions to be warmer and drier, which will directly affect soil CO<sub>2</sub> production. Under this situation, Rull Cave will change its CO<sub>2</sub> storage and exchange capacity.

# Índice

## PARTE 1: SÍNTESIS GENERAL

<b>1. Introducción</b>	1
1.1. Cavidades kársticas e intercambio de CO <sub>2</sub>	1
1.2. Los sistemas vadosos someros	3
1.3. Monitorización de ambientes subterráneos y tratamiento de datos	4
1.4. Zona de estudio	5
1.4.1. Cueva del Rull	5
1.4.2. Cueva de Altamira	8
1.5. Hipótesis de partida	9
1.6. Objetivos, trabajos presentados. Justificación de la unidad temática	10
<b>2. Metodología</b>	15
2.1. Caracterización de la cavidad	15
2.1.1. Caracterización mineralógica, petrográfica y petrofísica de la roca	15
2.1.2. Caracterización microambiental de la cueva, clima exterior y suelo	16
2.1.3. Caracterización hidroquímica de las aguas de infiltración	19
2.2. Caracterización del suelo	20
2.2.1. Composición mineralógica y contenido en materia orgánica	20
2.2.2. Propiedades físicas	20
2.2.3. Flujos de CO <sub>2</sub>	21
2.3. Experimentos de laboratorio	22
2.3.1. Difusión gaseosa de CO <sub>2</sub>	22
2.3.2. Transporte de agua en el suelo	27
2.3.3. Producción de CO <sub>2</sub> en el suelo. Experimentos de incubación	29
2.4. Análisis de <i>wavelets</i>	29
<b>3. Resultados</b>	33
3.1. Caracterización de la roca encajante de la Cueva del Rull	33
3.2. Hidroquímica de las aguas de infiltración	34

3.3.	Caracterización microclimática de la Cueva del Rull	36
3.3.1.	Análisis de los componentes frecuenciales de las series ambientales registradas en la Cueva del Rull	40
3.3.2.	Análisis impacto antrópico producido sobre el microclima de la Cueva del Rull	46
3.4.	Señal isotópica, $\delta^{13}\text{CO}_2$ del aire: origen y variabilidad estacional en el sistema atmósfera - suelo - cueva	50
3.4.1.	Origen del $\text{CO}_2$	50
3.4.2.	Variabilidad estacional	52
3.4.3.	Variabilidad diaria	53
3.5.	Relación entre el contenido en agua del suelo y la concentración gaseosa de la cueva: análisis de eventos discretos (Cueva del Rull y Cueva de Altamira)	57
3.6.	Experimentación en laboratorio	59
3.6.1.	Propiedades físicas del suelo	59
3.6.2.	Influencia de la temperatura y del grado de humedad del suelo en la concentración de $\text{CO}_2$	60
3.6.3.	Difusión gaseosa de $\text{CO}_2$ a través del suelo	61
3.6.4.	Tasas de infiltración determinadas con X-ray CR	64
3.6.5.	Conductividad hidráulica relativa en función del contenido volumétrico de agua en el suelo	67
<b>4.</b>	<b>Discusión</b>	<b>69</b>
4.1.	Principales agentes de control en la dinámica gaseosa de atmósferas subterráneas	69
4.2.	Conductividad hidráulica y difusión molecular de $\text{CO}_2$ en laboratorio	70
4.3.	Transporte de fluidos en el suelo y su relación con los procesos de aislamiento y recarga en ambientes someros: evidencias desde su análisis in-situ	72
4.4.	Cueva del Rull: modelo conceptual de su dinámica natural y del transporte difusivo de gases en el conjunto suelo - roca	73
4.4.1.	Recarga gaseosa de la Cueva del Rull	74
4.4.2.	El transporte difusivo del $\text{CO}_2$ producido en el suelo y su camino hacia la atmósfera subterránea	76
4.4.3.	Patrón temporal de la concentración de $\text{CO}_2$ en el suelo	77

4.4.4.	Descarga gaseosa de la Cueva del Rull	80
4.4.5.	El papel de la Cueva del Rull en la redistribución del CO <sub>2</sub> producido en el suelo. Consideraciones sobre cambios futuros en el clima	81
<b>Referencias</b>		<b>87</b>
 <b>PARTE 2: PUBLICACIONES</b>		
PUBLICACIÓN 1	EnvironmentalWaveletTool: Continuous and discrete wavelet analysis and filtering for environmental time series.	103
PUBLICACIÓN 2	Assessment of CO <sub>2</sub> dynamics in subsurface atmospheres using the wavelet approach: from cavity-atmosphere exchange to anthropogenic impacts in Rull cave (Vall d'Ebo, Spain).	117
PUBLICACIÓN 3	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.	133
PUBLICACIÓN 4	Changes in the CO <sub>2</sub> dynamics in near-surface cavities under a future warming scenario: Factors and evidence from the field and experimental findings.	149
 <b>PARTE 3:</b>		
	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>163</b>
	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>167</b>





## Figuras

Figura 1.1	Esquema de un ambiente vadoso somero.	3
Figura 1.2	Ubicación de las cuevas del Rull y Altamira.	5
Figura 1.3	Vista en planta y sección vertical de la Cueva del Rull.	6
Figura 1.4	Espeleotemas de la Cueva del Rull.	8
Figura 2.1	Equipos de medida en el interior de la Cueva del Rull.	17
Figura 2.2	Muestreo de aire del suelo.	18
Figura 2.3	Muestreo de los puntos de goteo.	19
Figura 2.4	Muestreo del suelo.	21
Figura 2.5	Equipo de medida de flujos de CO <sub>2</sub> .	22
Figura 2.6	Reactor de experimentación.	25
Figura 2.7	Tanque de experimentación.	26
Figura 2.8	Perfil vertical de grises obtenido a partir del tratamiento digital de la radiografía de la muestra de suelo.	28
Figura 2.9	Descomposición en sub-bandas de frecuencias (o períodos) asociada a DWT.	30
Figura 2.10	Interfaz de la herramienta <i>Environmental Wavelet Tool</i> (EWT).	31
Figura 3.1	Aspecto general de los ortoconglomerados de la Cueva del Rull.	33
Figura 3.2	Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio para la roca encajante de la Cueva del Rull.	34
Figura 3.3	Relaciones iónicas de los elementos mayoritarios en las aguas de goteo y agua de lluvia muestreadas.	35
Figura 3.4	(a) Evolución temporal del índice de saturación en calcita calculado a partir de los datos de todos los goteos analizados. (b) Evolución temporal de las tasas de goteo de 4 puntos estudiados.	36
Figura 3.5	Condiciones microclimáticas de la cueva. Temperatura y humedad relativa interior (T <sub>in</sub> y RH <sub>in</sub> ) y concentración de CO <sub>2</sub> y <sup>222</sup> Rn.	37
Figura 3.6	Condiciones microclimáticas de la cueva, condiciones exteriores y del suelo para el período diciembre de 2012 - enero de 2016.	38
Figura 3.7	Componentes de baja y alta frecuencia de (a) humedad relativa interior (RH <sub>in</sub> ), (b) temperatura interior (T <sub>in</sub> ) y (c) CO <sub>2</sub> . (d) Visitas diarias en la cueva.	41

Figura 3.8	Análisis XWT ( <i>cross wavelet transform</i> ) y WTC ( <i>wavelet transform coherence</i> ) entre pares de señales.	43
Figura 3.9	Diagrama de densidad espectral para las visitas en el período mayo 2013 - agosto 2014.	45
Figura 3.10	Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de $RH_{in}$ (alta frecuencia) y visitas (agosto de 2013).	46
Figura 3.11	Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de $RH_{in}$ , $T_{in}$ y $CO_2$ (alta frecuencia) y visitas (abril de 2014).	47
Figura 3.12	Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de $RH_{in}$ , $T_{in}$ y $CO_2$ (alta frecuencia) y visitas (junio de 2014).	48
Figura 3.13	Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de $RH_{in}$ , $T_{in}$ y $CO_2$ (alta frecuencia) y visitas (diciembre de 2013).	48
Figura 3.14	Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de $RH_{in}$ , $T_{in}$ y $CO_2$ (alta frecuencia) y visitas (enero de 2014).	49
Figura 3.15	(a) <i>Keeling plot</i> para las medidas discretas de $CO_2$ para el suelo y cueva del Rull y la atmósfera exterior. (b) Concentración de $CO_2$ y $\delta^{13}CO_2$ (‰) en suelo y cueva.	51
Figura 3.16	(a) Lluvia y flujo de $CO_2$ y VWC en el suelo del Rull (13/01/2014). (b) Análisis de regresión lineal entre flujo de $CO_2$ y VWC.	54
Figura 3.17	Variaciones diarias de la concentración de $CO_2$ y $\delta^{13}CO_2$ en el exterior, suelo y cueva. Flujo de $CO_2$ , temperatura exterior ( $T_{out}$ ) y del suelo ( $T_s$ ), contenido volumétrico de agua en el suelo (VWC) y humedad relativa exterior ( $RH_{out}$ ) y temperatura interior ( $T_{in}$ ) durante el ciclo diario estudiado (17 y 18 de julio de 2015).	56
Figura 3.18	Parámetros medidos en suelo y cueva: (a) Cueva de Altamira, (b) Cueva del Rull.	58
Figura 3.19	Concentración de $CO_2$ (suelo del Rull) para las diferentes temperaturas y contenidos en agua añadidos al suelo (g), y su equivalente contenido volumétrico (VWC).	60
Figura 3.20	Variaciones en el coeficiente de difusión gaseoso del $CO_2$ dependiendo de los grados de compactación y de saturación del suelo. Suelos del Rull y Altamira.	62
Figura 3.21	Concentración de $CO_2$ medida en la superficie del suelo con la cámara de flujos y a la altura de la sonda superior. Experimento realizado con suelo del Rull.	63
Figura 3.22	Tasa inicial ( $R_i$ ) (a) y total ( $R_T$ ) (b) de infiltración para las muestras estudiadas (Rull y Altamira).	65
Figura 3.23	Perfiles verticales de grises en los que se muestra el avance del frente de infiltración entre las radiografías (DR) 2 y 20. (a) Suelo del Rull. (b) Suelo de Altamira.	66
Figura 3.24	Conductividad hidráulica no saturada y coeficiente de difusión del $CO_2$ para ambos suelos (Rull y Altamira).	68
Figura 4.1	Resumen y comparación de los lugares de estudio (cuevas del Rull y Altamira).	69

Figura 4.2	Cueva del Rull: relación existente entre la atmósfera exterior, la membrana suelo - roca y la atmósfera subterránea, y su dependencia con las condiciones climáticas.	74
Figura 4.3	Agua líquida condensada en los poros y su relación con la reducción del transporte gaseoso a través de ellos.	77
Figura 4.4	Relación entre el contenido de agua (VWC) y la temperatura ( $T_s$ ) en el suelo y la concentración de $CO_2$ a escala anual y diaria.	79
Figura 4.5	Resultado de las predicciones de temperatura y precipitación (hasta el año 2100) del modelo CMIP5 para los escenarios RCP 4.5 y RCP 8.5 para la zona donde queda ubicada la Cueva del Rull.	84

## Tablas

Tabla 3.1	Resumen de parámetros ambientales en la Cueva del Rull y sus estadísticos básicos.	39
Tabla 3.2	Duración (días) de los distintos estados que experimenta la Cueva del Rull.	52
Tabla 3.3	Propiedades físicas de los suelos estudiados (Rull y Altamira).	59
Tabla 3.4	Coefficientes de difusión calculados para el suelo (Rull y Altamira).	61

## Ecuaciones

Ecuación [2.1]		23
Ecuación [2.2]		23
Ecuación [2.3]		23
Ecuación [2.4]		24
Ecuación [2.5]		24
Ecuación [2.6]		24
Ecuación [2.7]		24
Ecuación [2.8]		24
Ecuación [2.9]		24
Ecuación [2.10]		24
Ecuación [2.11]		29
Ecuación [3.1]		50

Ecuación [3.2]	50
Ecuación [3.3]	50
Ecuación [3.4]	61
Ecuación [4.1]	81
Ecuación [4.2]	82
Ecuación [4.3]	82



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

# PARTE PRIMERA

## Síntesis General

---



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



# 1. Introducción

---



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





# 1. Introducción

## 1.1. CAVIDADES KÁRSTICAS E INTERCAMBIO DE CO<sub>2</sub>

En la actualidad, el aumento de la concienciación y preocupación general entre la sociedad relativa a los efectos que un cambio climático puede generar sobre los ecosistemas, es un hecho contrastado. Dada la estrecha relación, que ha sido demostrada, entre la zona vadosa del planeta y la superficial, ha crecido significativamente el interés por conocer los procesos de transferencia y mecanismos que rigen la relación entre ambas (Baldini *et al.*, 2006; Benavente *et al.*, 2015a; Matthey *et al.*, 2016; Milanolo, 2016; Peyraube *et al.*, 2016). Estudios recientes han constatado que las cuevas en la zona vadosa suponen un importante reservorio temporal de CO<sub>2</sub> (Kowalczk y Froelich, 2010; Cuezva *et al.*, 2011; Frisia *et al.*, 2011; Garcia-Anton *et al.*, 2014a; Fernandez-Cortes *et al.*, 2015a). Las cuevas constituyen atmósferas subterráneas que se distribuyen ampliamente en la zona vadosa subyacente a los ecosistemas continentales y contienen importantes concentraciones de CO<sub>2</sub>. Algunas llegan a superar concentraciones de 50000 ppm (Ek y Gewalt, 1985; Howarth y Stone, 1990; Denis *et al.*, 2005; Batiot-Guilhe *et al.*, 2007; Benavente *et al.*, 2010; Sanchez-Cañete *et al.*, 2013) presentando, por tanto, importantes diferencias composicionales con respecto al aire exterior, con una concentración media de CO<sub>2</sub> de 408 ppm (dato registrado en el observatorio de Mauna Loa para mayo de 2016, por NOAA, *National Oceanic Atmospheric Administration*, EE.UU.).

El CO<sub>2</sub> almacenado temporalmente en las cavidades kársticas es originado, en primera instancia, por la producción orgánica del suelo (Wood, 1985; Bourges *et al.*, 2001, 2014; Faimon *et al.*, 2006; Cuezva *et al.*, 2011; Fernandez-Cortes *et al.*, 2011a, 2015a; Garcia-Anton *et al.*, 2014a), incluyendo el CO<sub>2</sub> producido por las plantas, sus raíces, el generado por la descomposición de la materia orgánica, y el debido a la actividad metabólica de microorganismos y organismos autótrofos (Kuzyakov, 2006). Por otra parte, la ocurrencia de fenómenos abióticos contribuye a variar la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo (Emmerich, 2003). Dentro del ecosistema terrestre, el suelo es el componente responsable de emitir, siguiendo el ciclo del carbono, la mayor cantidad de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Ryan y Law, 2005; Goffin *et al.*, 2014). El CO<sub>2</sub> producido en el suelo migra, en parte a la atmósfera exterior, conformando uno de los mayores flujos en el ciclo del carbono (Jassal *et al.*, 2005; Schlesinger y Andrews, 2000), pero simultáneamente, ocupa el sistema poroso de suelo y roca subyacente para, finalmente, por procesos de difusión gaseosa, advección o disuelto en agua, alcanzar las atmósferas subterráneas.

Los flujos de CO<sub>2</sub> desde el suelo son el resultado de su producción, posteriormente transportada desde el lugar en que ha sido producida. Ambos procesos, producción y transporte, conforman la respiración del suelo, directamente dependiente de las condiciones atmosféricas, ya que la temperatura y la humedad regulan la actividad biológica responsable de ella (Fang *et al.*, 1998; Gullledge y Schimel, 2000; Lavigne *et al.*, 2004; Badia *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2014). La cantidad de CO<sub>2</sub> producido, por tanto, variará en dependencia de estos parámetros, considerando también las condiciones físicas, químicas y biológicas del suelo (Moitinho *et al.*, 2015), como el contenido en materia orgánica, la abundancia de microorganismos, el tipo y

## 1. Introducción

densidad de la vegetación, etc. Los cambios que se produzcan sobre la respiración del suelo, serán los responsables de variar la cantidad de CO<sub>2</sub> producido que, además, estará directamente relacionada con la cantidad que pueda alcanzar a los ambientes subterráneos.

La difusión molecular es uno de los principales mecanismos responsables del transporte de CO<sub>2</sub> desde el suelo (donde es producido) hasta los ambientes subterráneos (donde es temporalmente almacenado) (Faimon *et al.*, 2012; Garcia-Anton *et al.*, 2014a). Este transporte se produce a través del sistema poroso del suelo y, debido a esto, el papel del suelo se confirma fundamental en la transferencia gaseosa entre la atmósfera exterior y los ambientes subterráneos. La difusión gaseosa está estrechamente relacionada con las propiedades físicas y texturales del suelo, como pueden ser su densidad, textura, sistema poroso, composición mineral, etc. Cuando se produce, la presencia de otros fluidos en el sistema poroso es determinante ya que condiciona el movimiento gaseoso, por lo que el contenido de humedad del suelo es un parámetro substancial a tener en cuenta en los procesos de difusión. Por consiguiente, el movimiento de CO<sub>2</sub> en el suelo está fuertemente regulado por la presencia de agua ya que reduce la porosidad y la conexión entre poros y, por tanto, es imprescindible tenerla en cuenta a la hora de caracterizar el transporte gaseoso a través del suelo. La difusión gaseosa es abordada frecuentemente mediante la Ley de Fick que, indirectamente, contempla las propiedades físicas del material a través del cual se produce (Currie, 1960; Millington y Quirk, 1960; Moldrup *et al.*, 1996; Penman, 1940; Troeh *et al.*, 1982), pero los estudios que combinan ambos fluidos (agua y CO<sub>2</sub>) son escasos, ya que aunque los anteriores modelos consideran la presencia de agua repercutiendo al coeficiente de difusión calculado, muchas veces son solo aplicables sobre un determinado rango de porosidades y granulometrías (Jabro *et al.*, 2012). Estudios previos en los que se estima el coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub> para suelos, tanto con ensayos de laboratorio como en campo (Jabro *et al.*, 2012; Turcu *et al.*, 2005), confirman la influencia de la presencia de agua en el cálculo (Pingintha *et al.*, 2010) y resaltan la importancia de desarrollar estudios en profundidad sobre el papel que ejerce la presencia de agua en el proceso difusivo de gases a través de suelos y rocas.

Los sistemas kársticos se caracterizan por establecer procesos de transferencia e intercambio gaseoso entre atmósfera exterior - suelo - roca - atmósfera subterránea. En determinadas épocas de un ciclo anual, las cuevas emiten de nuevo el CO<sub>2</sub> almacenado en ellas, debido a procesos de ventilación. De esta forma, las cuevas constituyen zonas de redistribución del CO<sub>2</sub>, comportándose como fuentes o sumideros temporales del gas, de acuerdo a determinadas condiciones variables (Cuezva *et al.*, 2011; Bourges *et al.*, 2012; Fernandez-Cortes *et al.*, 2015b). Tratar de cuantificar cómo un ecosistema responderá a las posibles perturbaciones ambientales, consecuencia del efecto del cambio climático, se ha convertido en algo crucial (Xu *et al.*, 2004) puesto que esto repercutirá directamente en la cantidad de CO<sub>2</sub> intercambiado entre ambientes subterráneos y atmósfera exterior.

Las variaciones en la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo son consecuencia de los cambios que experimentan los ecosistemas y que, directamente, influyen sobre el CO<sub>2</sub> atmosférico. Las estimaciones relativas al balance global atmosférico del carbono son de notorio interés científico. Sin embargo, los cálculos globales de este balance global presentan cierta incertidumbre en cuanto a lo estimado y lo realmente observado. Parte del CO<sub>2</sub> no queda controlado debido a, entre otros

factores, este efecto sumidero del que son responsables las cuevas (Tans *et al.*, 1990; Houghton *et al.*, 1998). Aunque las estimaciones sobre la contribución neta de las zonas kársticas a este balance siguen estando sometidas a debate (Liu y Zhao, 2000; Liu *et al.*, 2010; Serrano-Ortiz *et al.*, 2010; Martín *et al.*, 2013; White, 2013; Fernández-Cortés *et al.*, 2015b; Milanolo y Gabrovsek, 2015) hay evidencias claras que confirman el papel que la zona vadosa tiene en este intercambio de CO<sub>2</sub>.

## 1.2. LOS SISTEMAS VADOSOS SOMEROS

El ambiente vadoso es la zona superior de un sistema kárstico que se encuentra por encima del nivel freático y que presenta saturación en agua nula o intermitente. Particularmente, el ambiente vadoso somero (también conocido como zona de infiltración o epikarst) es el más próximo a la superficie. En él, predominan los procesos de infiltración de agua. Los macroporos del epikarst, asociados a procesos de disolución, constituyen las cavidades subterráneas, ambientes caracterizados por su confinamiento y aislamiento con respecto a la dinámica atmosférica exterior.

Una cavidad está separada del exterior por su roca encajante, en contacto directo con la atmósfera interior y por el suelo que, cuando existe sobre la roca, está en contacto con la atmósfera exterior. Suelo y roca constituyen una membrana de interconexión entre ambas atmósferas (exterior e interior) (Figura 1.1). Los sistemas de fracturas, fisuras, oquedades, porosidad primaria, etc. que definen la membrana suelo - roca determinan los mecanismos y la intensidad de la conexión (Cuezva, 2008). Los procesos de intercambio de materia y energía a través de esta membrana quedan determinados por la interacción roca - agua - aire y establecen las condiciones ambientales de las cavidades.

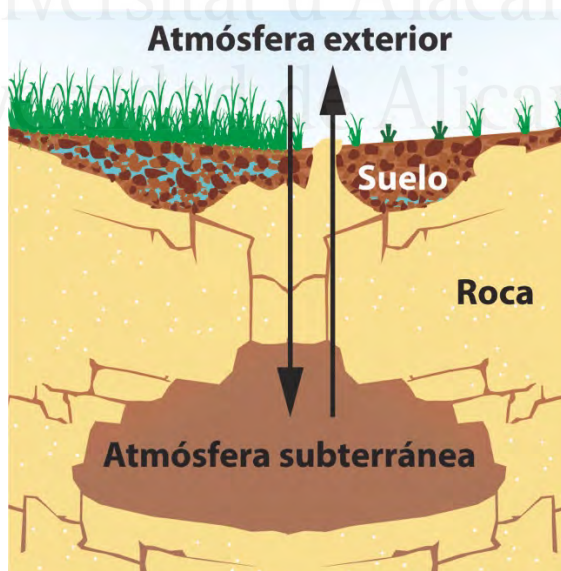


Figura 1.1

Esquema de un ambiente vadoso somero. Modificado de Cuezva, 2008.

### 1.3. MONITORIZACIÓN DE AMBIENTES SUBTERRÁNEOS Y TRATAMIENTO DE DATOS

La estrecha relación que existe entre la atmósfera exterior, el suelo o roca que actúa como membrana intermedia y los ambientes subterráneos resalta el funcionamiento de las tres partes como un único sistema multicomponente. Las variaciones que se producen en una de las partes afectan directamente a las otras y, por tanto, el estudio de las relaciones existentes entre ellas, permitiría determinar los cambios actuales y estimar los futuros, directamente influenciados por las variaciones en los parámetros climáticos. Por ello, monitorizar estos ambientes subterráneos es clave para entender, con suficiente grado de precisión, los procesos que ocurren en ellos.

El microclima de las cuevas, y particularmente su temperatura, se caracteriza por ser muy estable (Bourges *et al.*, 2006; Ravbar y Kosutnik, 2013). Mientras que la temperatura del suelo es el factor que principalmente controla la respiración del suelo en ambientes áridos, la diferencia entre la temperatura exterior y la temperatura de la cueva es el factor que regula cuando una cueva actúa como sumidero o fuente de CO<sub>2</sub> (Faimon *et al.*, 2006; Benavente *et al.*, 2011; Sanchez-Cañete *et al.*, 2013; Matthey *et al.*, 2016), por lo que entender las interacciones entre los distintos parámetros de suelo, cueva y atmósfera, resultaría en determinaciones mucho más precisas acerca de cuáles son las cantidades de CO<sub>2</sub> intercambiadas anualmente entre ellos, con vistas a detectar cambios en la contribución de este gas al ciclo global del carbono.

El tratamiento de los datos registrados en la monitorización de las cuevas permite un análisis completo de estos ambientes, siendo posible identificar la interacción entre los distintos factores existentes en ellos. Aunque con objetivos distintos, el control de las cuevas, permite también evitar posibles impactos, por ejemplo, de origen antrópico (Fernandez-Cortes *et al.*, 2011b). Estos impactos derivados de las visitas, que pueden llegar a ser muy numerosas dependiendo de la cueva estudiada (Docampo *et al.*, 2011), han de ser controlados para garantizar la protección y conservación de estos enclaves naturales. En todo caso, el estudio de la dinámica natural de las cuevas ha de ser realizado con herramientas de análisis adecuadas, siendo imprescindible el estudio de las series microclimáticas registradas (Bourges *et al.*, 2014; Frisia *et al.*, 2011; Matthey *et al.*, 2010).

El análisis de series no estacionarias se desarrolla con técnicas de procesamiento de señales que no han sido aplicadas con frecuencia a las señales ambientales registradas en ambientes subterráneos, debido a la ausencia de metodologías específicas. La adaptación de estas técnicas al campo de la monitorización de cuevas, ofrecería grandes ventajas. El análisis debería estar enfocado a la búsqueda de relaciones directas entre pares de señales, de forma que se pudieran determinar los fenómenos causa - efecto que regulan las dinámicas naturales de las cuevas. Entre otras, algunas herramientas a incorporar a este análisis podrían ser métodos de segmentación de señales (Denis y Cremoux, 2002; Frantziskonis y Denis, 2003), técnicas de análisis espectral (Li *et al.*, 2014) o análisis de *wavelets*. Concretamente el análisis de *wavelets* es una herramienta muy efectiva que ha sido utilizada previamente, por ejemplo, en estudios ambientales para determinar variaciones en algunos parámetros del suelo (Milne y Lark, 2009), en caracterización de ondas sísmicas (Galiana-Merino *et al.*, 2011), en caracterización de manantiales kársticos (Chinarro *et al.*, 2012), etc. Los resultados obtenidos con el análisis de *wavelets* permiten identificar la

información contenida en las señales relativa a sus periodicidades, con la ventaja de que se trabaja simultáneamente en el dominio del tiempo y la frecuencia. El filtrado de la señal con *wavelets* permite, a partir de la señal original analizada y sin tratamiento previo, diferenciar los distintos componentes que contienen las distintas frecuencias y analizar en profundidad aquellas partes que sean de interés y utilidad, en función de los objetivos del análisis.

#### 1.4. ZONA DE ESTUDIO

La mayor parte del estudio se ha desarrollado sobre la Cueva del Rull (Figura 1.2), tanto lo relativo al trabajo de campo, como al trabajo de laboratorio. No obstante, se ha desarrollado una comparativa entre esta zona de estudio y el suelo y Cueva de Altamira (Figura 1.2).



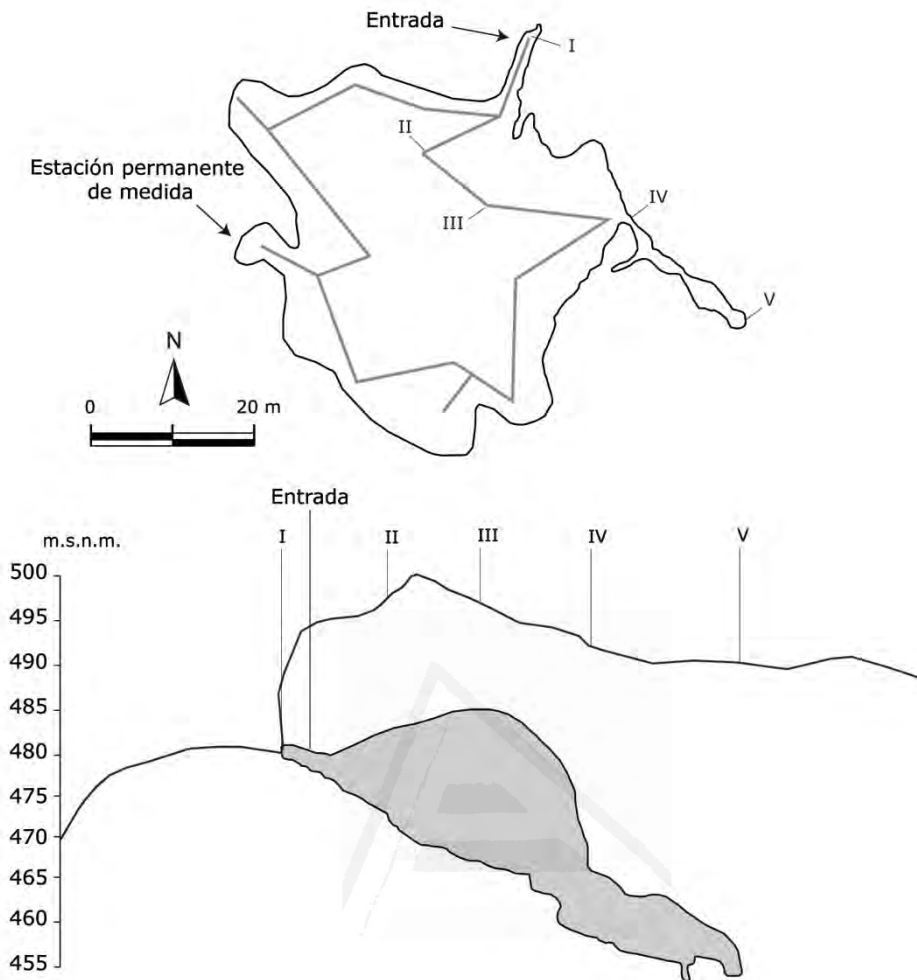
Figura 1.2

Ubicación de las cuevas del Rull y Altamira.

##### 1.4.1. Cueva del Rull

La Cueva del Rull ( $38^{\circ} 48' 40''\text{N}$ ;  $0^{\circ} 10' 38''\text{W}$ ) se ubica en el noreste de la provincia de Alicante, a 30 km aproximadamente de la costa mediterránea (Pla *et al.*, 2014b; 2015). La cavidad consta de una sala en forma cómica asimétrica con planta estrellada (Figura 1.3) cuya superficie es de, aproximadamente,  $1535\text{ m}^2$  y con distintos niveles de altura.

## 1. Introducción



**Figura 1.3**  
**Vista en planta y sección vertical de la Cueva del Rull. Modificado de Perez-Bataller, 1990.**

La Cueva del Rull se localiza en la depresión de *Vall d'Ebo*, entre la Sierra de la Carrasca y la Solana del Garrofer. Se trata de una depresión cuyo fondo miocénico es transgresivo sobre el Cretácico de la Sierra de Ebo, mientras que por la parte Norte, el Cretácico lo cabalga (Darder-Pericas, 1945). La zona de estudio queda ubicada en las Zonas Externas de la Cordillera Bética, dentro del conjunto Prebético, el más nórdico de los grupos tectónicos principales que constituyen la zona de pliegues que define dicha cordillera (Moseley, 1973). Concretamente, dentro de la unidad morfoestructural denominada Prebético de Onteniente-Denia (Vera *et al.*, 2004).

Los materiales geológicos dominantes son las Calizas de Graderío del Cretácico superior, que conforman las sierras cercanas al área de estudio. Sobre estos relieves se ha preservado el relleno de una cuenca intramontañosa de características reducidas, constituida por materiales post-tectónicos compuestos por margas, areniscas y conglomerados.

La depresión de *Vall d'Ebo* se originó debido a la dinámica compresiva desarrollada durante el Mioceno medio y superior y que afectó a los materiales calizos existentes de edad Cretácico superior. Esta fosa tectónica, cuyos bordes norte y sur quedan delimitados por fallas normales con

dirección aproximada E-O, está rellena por materiales rudíticos de edad Mioceno superior, predominantemente conglomeráticos, de espesor variable (decenas a más de 100 m). Estos paquetes de conglomerados, con gran variabilidad textural, incluyendo texturas cataclásticas, y sin apenas estructuras internas, forman la roca encajante de la Cueva del Rull (de Carvalho *et al.*, 2013) cuyo espesor varía desde 9 hasta 23 m. Se trata de una cavidad visitable que recibe una media de 40 visitas por día (una media de 13074 personas por año, calculado para el período 2013-2015). Su dinámica natural queda controlada por su régimen microclimático, máximo responsable del intercambio gaseoso entre el interior y el exterior, y que se ve afectado, en cierta medida, por la presencia de las visitas en el interior de la cavidad. Dentro de ella existen numerosos puntos de goteo, cuyo funcionamiento queda restringido principalmente a la existencia de precipitaciones.

En ella hay espeleotemas (Figura 1.4) (estalactitas, estalagmitas, coladas, coraloides, cortinas y helictitas) constituidos por diversas mineralogías, siendo principalmente de calcita y condicionados por el grado de saturación mineral de las aguas de infiltración, la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo (dependiente de la actividad orgánica), la naturaleza de la roca encajante y el microclima en el interior de la cavidad, entre otros factores (Pla *et al.*, 2014a).

Sobre la cueva se desarrolla una capa de suelo de aproximadamente 1 m de espesor cuya textura es heterogénea (contiene finos y gruesos) y que, superficialmente, se extiende de forma discontinua. Se diferencian únicamente el horizonte O (una capa delgada superficial dominada por la presencia de materia orgánica) y el horizonte A (próximo a la superficie y dominado por la presencia mineral mezclada con la acumulación de más materia orgánica). El suelo es, según el Diagrama Textural USDA (*United States Department of Agriculture*), un suelo limoso - margoso, principalmente compuesto por cuarzo. La vegetación consta de plantas C3, distribuidas como arbustos mediterráneos (*Chamaerops humilis*, *Osyris quadripartite*, *Rosmarinus officinalis*, *Erica multiflora*, *Cistus albidus*, *Ulex parviflorus*).

El clima de la zona está definido como clima mediterráneo subhúmedo (Rivas-Martínez, 1983). Los datos para el período diciembre de 2012 - enero de 2016 revelan un valor medio anual de precipitaciones de 457 mm. La temperatura media varía desde 10.4 °C en los meses más fríos a 30.1 °C en verano. Dentro de la cueva predomina la estabilidad termohigrométrica, incluso con la presencia de visitantes. La temperatura media dentro de la cueva es de 16.4 °C, con una amplitud térmica menor a 0.5 °C. La dinámica gaseosa de la cueva está caracterizada por dos estados diferenciados (Pla *et al.*, 2016a; 2016b; 2017). En la época de ventilación existe un alto grado de conexión entre la cueva y la atmósfera exterior, de manera que el intercambio gaseoso es continuo. Este proceso de ventilación (consecuencia de la diferencia de temperaturas entre ambas atmósferas) es responsable de que la concentración de gases en la cueva disminuya cuando la temperatura de la cueva es superior a la atmosférica. La concentración media de CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn en esta época para el período estudiado fue de 623 ppm y 712 Bq m<sup>-3</sup> respectivamente. Durante el verano, la temperatura exterior es más alta que la del interior, y la cueva sufre un período de aislamiento durante el cual el intercambio de gases queda limitado y la concentración aumenta bruscamente. Para esta época las concentraciones medias registradas de CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn fueron de 3544 ppm y de 3195 Bq m<sup>-3</sup> respectivamente.



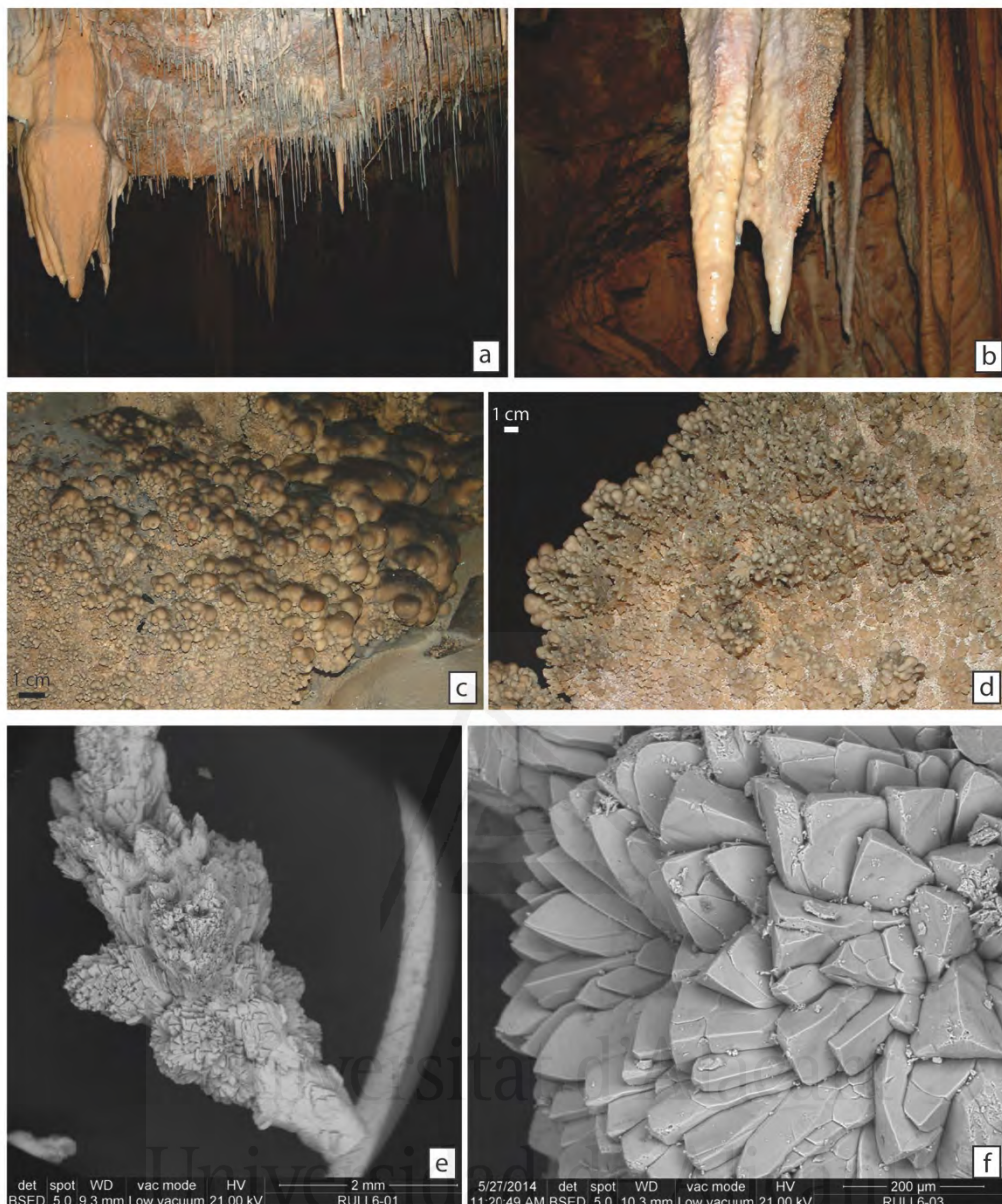


Figura 1.4

(a) Espeleotemas de goteo: estalactitas cónicas, macarrones o *soda straw*. (b) Estalactitas recrecidas y soldadas. (c, d) Espeleotema globulítico. (e, f) Imagen de microscopio electrónico de barrido de una helictita con terminaciones cristalinas de calcita.

#### 1.4.2. Cueva de Altamira

La Cueva de Altamira (Figura 1.2), ha sido bien estudiada y caracterizada en trabajos previos (Sanchez-Moral *et al.*, 1999; Cuezva, 2008; Cuezva *et al.*, 2011; Saiz-Jimenez *et al.*, 2011; Garcia-Anton, 2014; Garcia-Anton *et al.*, 2014a). Se conocen en detalle sus características microclimáticas, así como las propiedades de su roca encajante y suelo. En este trabajo, los datos obtenidos de esta cueva, previamente evaluados en otros trabajos, se utilizarán para comparar con los datos obtenidos en la cueva del Rull. De esta forma, se extrapolarán los resultados para

realizar comparaciones que permitan generalizar las conclusiones obtenidas y no centrarse en un caso de estudio único.

La Cueva de Altamira (43° 22' 40'' N; 4° 7' 6'' W) se localiza en el norte de España, en la provincia de Cantabria. Su atmósfera interior es muy estable (Sanchez-Moral *et al.*, 1999; Cuezva *et al.*, 2009; 2011; Garcia-Anton *et al.*, 2014a). Se ubica en un cerro a 161 m.s.n.m. a una profundidad de 3 - 22 m (8 m de media) bajo la superficie. Tiene una única entrada cuyo nivel es superior a la mayor parte de la cavidad (152 m.s.n.m.) y está compuesta de varias salas que progresan en profundidad desde el exterior hacia el interior de la misma. El espesor de la roca encajante es de 7.5 - 8 m, y está compuesta por calizas de edad Cenomaniense (Cretácico superior) de 13.5 - 15 m de espesor. El suelo que existe sobre la cueva tiene origen artificial y un espesor de 30 - 70 cm, es heterogéneo y discontinuo. Se diferencia un único horizonte (horizonte A, superficial). Originalmente el suelo era inexistente sobre el lapiaz aflorante en superficie, pero, la actividad agrícola y ganadera existente en la zona favoreció el desarrollo de un suelo de origen antrópico. Se trata de un suelo limoso (atendiendo al Diagrama Textural USDA), con una composición principalmente silicatada y que tiene una cobertera de plantas C3. En cuanto a su roca encajante está compuesta por calizas con un radio de poro pequeño (valor medio de 8.32  $\mu\text{m}$ ), que se ve aumentado debido a la presencia de poros de mayor tamaño, relacionados con la existencia de fisuras en la roca. El valor medio de la porosidad total es del 11%, mientras que la porosidad conectada (efectiva) tiene un valor medio de 5.4% (Cuezva, 2008).

El área está dominada por un clima oceánico húmedo con una precipitación media anual de 1400 mm y temperatura y humedad relativa de 14 °C y 85% respectivamente. La atmósfera de la cueva es muy estable, con valores de humedad relativa muy próximos a la saturación y un valor de temperatura anual media de 14 °C, con 1.5 °C de amplitud (Cuezva *et al.*, 2009). Durante el invierno la concentración de CO<sub>2</sub> en el interior excede, en ocasiones, las 5000 ppm, mientras que los valores más bajos (alrededor de 500 ppm) se dan durante el verano (de junio a octubre), debido a una ventilación mucho más efectiva durante este período (Sanchez-Moral *et al.*, 1999; Kowalski *et al.*, 2008).

Mientras que la Cueva de Altamira permanece ventilada durante el verano, la Cueva del Rull sigue un patrón opuesto. Esto se debe a que la relación entre las temperaturas de la cueva y exterior quedan reguladas por las características geomorfológicas de ambas cuevas, muy diferentes entre ellas.

### 1.5. HIPÓTESIS DE PARTIDA

Un amplio rango de trabajos científicos confirma el papel de los ambientes subterráneos como almacenes temporales de CO<sub>2</sub> (Ek y Gewalt, 1985; Howarth y Stone, 1990; Denis *et al.*, 2005; Batiot-Guilhe *et al.*, 2007; Benavente *et al.*, 2010; Kowalczyk y Froelich, 2010; Cuezva *et al.*, 2011; Frisia *et al.*, 2011; Sanchez-Cañete *et al.*, 2013; Garcia-Anton *et al.*, 2014a; Fernandez-Cortes *et al.*, 2015a). La conexión aérea entre cavidad - exterior es una relación compleja que queda controlada por diferentes y variados factores como la morfología de la cavidad, el número y distribución de

## 1. Introducción

entradas, la relación entre las temperaturas exterior - interior, los gradientes de densidad del aire, los gradientes de presión, etc.

La hipótesis de partida de esta tesis doctoral se establece de acuerdo a la realidad conocida sobre este papel que desempeñan las cuevas dentro de los sistemas donde quedan ubicadas. A partir de aquí se pretende esclarecer bajo qué condiciones y circunstancias funcionan estos almacenes naturales de gas, cuáles son los factores determinantes, qué papel juega el suelo en el proceso y qué consecuencias tiene para el funcionamiento atmosférico global.

### 1.6. OBJETIVOS, TRABAJOS PRESENTADOS. JUSTIFICACIÓN DE LA UNIDAD TEMÁTICA

La investigación desarrollada, y que conforma esta tesis doctoral, tiene como objetivo principal la modelización teórica y experimental del transporte difusivo de gases en el conjunto suelo - roca, en concreto enfocada al transporte difusivo del CO<sub>2</sub> producido, que se mueve a través del suelo y que queda temporalmente almacenado en ambientes subterráneos de la zona vadosa continental. El objetivo del estudio se centrará, por tanto, en el transporte gaseoso del CO<sub>2</sub>, aspecto con envergadura suficiente para el desarrollo de la tesis doctoral. Por este motivo, no se tratará en profundidad el transporte de CO<sub>2</sub> que también llega a la zona vadosa disuelto en agua.

Para cumplir el objetivo es necesario, previamente, conocer con detalle cómo funciona la dinámica natural de la cueva y cuáles son sus principales agentes de control. Conociendo los mecanismos responsables de la conexión cavidad - exterior, considerando el suelo, y una vez establecidas las pautas que regulan esta conexión en el presente, sería posible estimar la cantidad de CO<sub>2</sub> que puede quedar almacenada temporalmente en ellas. Por tanto, el último término de la investigación tratará, a modo de predicción futura, de estimar de qué forma variaría la cantidad de CO<sub>2</sub> intercambiada entre cavidad - exterior considerando los futuros escenarios de cambio climático previstos.

Bajo un mismo hilo conductor, y para lograr el objetivo principal, se han seguido una serie de pasos para obtener los resultados que han sido distribuidos entre las diferentes publicaciones en las que se alcanzan objetivos concretos:

1. Desarrollo de una metodología específica para el tratamiento y análisis de las señales microclimáticas registradas en ambientes subterráneos.
2. Aplicación de dicha metodología al estudio de los procesos de intercambio de CO<sub>2</sub> entre atmósfera subterránea - atmósfera exterior y discriminación del efecto antrópico causado por las visitas.
3. Determinación del papel que juegan la estructura del suelo y sus propiedades en los procesos de intercambio de CO<sub>2</sub> y en el transporte de fluidos.
4. Modelización conceptual de la dinámica gaseosa natural de la Cueva del Rull y de su funcionamiento como almacén temporal de CO<sub>2</sub>. Diferenciación de los mecanismos de

difusión gaseosa y advección. Estudio del efecto de la variación de los factores ambientales sobre la dinámica del CO<sub>2</sub> e implicaciones en el balance global del carbono.

Algunas de estas publicaciones forman parte de la tesis doctoral (las publicadas en revistas indexadas). Otras (de carácter nacional y/o contribuciones a congresos) conforman los pasos previos para obtener los resultados finales. Toda la investigación, y sus publicaciones resultantes, se han desarrollado bajo el marco del proyecto CGL2011-25162 *Mecanismos y Factores Ambientales que Controlan el Transporte de Gases a Través de Suelos y Rocas. Implicación en el Balance de CO<sub>2</sub> Atmosférico*, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. Esta investigación ha sido financiada por dicho proyecto y ha sido posible gracias a una Beca de Formación de Personal Investigador, FPI (BES-2012-053468) del citado ministerio. En este proyecto el Grupo de Petrología Aplicada de la Universidad de Alicante, ha trabajado estrechamente con el Grupo de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Gracias a esta colaboración surge la posibilidad de utilizar parte de los datos provenientes de la Cueva de Altamira, en la que este grupo ha trabajado activamente en los últimos años. Los datos de Altamira empleados en esta tesis doctoral corresponden a un período distinto al que pertenecen los datos de la Cueva del Rull (escenario evaluado, particularmente y en profundidad, en el citado proyecto CGL2011-25162), pero este motivo no es un inconveniente para realizar la comparación entre ambos escenarios, la cual constituye un punto clave para lograr los objetivos que se proponen.

Destacan los trabajos publicados en revistas indexadas. No obstante, los distintos trabajos publicados en revistas nacionales y presentados a congresos nacionales e internacionales, también deben ser citados aquí:

- Caracterización Petrográfica y Petrofísica de la Roca Encajante de la Cueva del Rull (Vall d'Ebo, Alicante). XXXIII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía (Caravaca de la Cruz, 2013) y la publicación asociada: Publicación: ISSN: 1885-7264, Macla 17: 39-40. (Autores: de Carvalho, L., Pla, C., Galvan, S., Cuevas-Gonzalez, J., Andreu J.M., Cañaveras, J.C., Benavente, D.)
- Environmental factors controlling transient and seasonal changes of trace gases within shallow vadose zone. European Geosciences Union General Assembly 2014 (Viena) y la publicación asociada: Geophysical Research Abstracts Vol. 16, EGU2014-8410, 2014. (Autores: Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Cuevas-Gonzalez, J., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., Benavente, D.)
- Role of the pore structure of soil and rocks in the CO<sub>2</sub> exchange between subsurface and atmosphere. European Geosciences Union General Assembly 2014 (Viena) y la publicación asociada: Geophysical Research Abstracts Vol. 16, EGU2014-6317, 2014. (Autores: Benavente, D., Pla, C., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Alvarez-Gallego, M., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S.)
- Definition of microclimatic conditions in a Karst cavity: Rull cave (Alicante, Spain). V Simposio Internacional sobre el Karst (ISKA 2014, Málaga) y su publicación asociada:

## 1. Introducción

Hydrogeological and Environmental Investigations in Karst Systems. Environmental Earth Sciences, vol. 1:497-503 (2015) (ISBN: 978-3-642-17435-3). (Autores: Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Cuevas-Gonzalez, J., Cañaveras, J.C., Andreu, J.M., Sanchez-Moral, S., Benavente, D.)

- Espeleotemas en la Cueva del Rull (Vall d'Ebo, Alicante). 1<sup>er</sup> Congreso Iberoamericano y 5<sup>o</sup> Congreso Español sobre Cuevas Turísticas (CUEVATUR 2014, Aracena). (Autores: Pla, C., Muñoz-Cervera, M.C., Rodriguez-Garcia, M.A. Cuevas-Gonzalez, J., Andreu, J.M., Garcia-del-Cura, M.A., Cuezva, S., Cañaveras, J.C., Benavente, D.)
- Evolution of CO<sub>2</sub> storage in karstic cavities by changes in climate in semiarid regions: Rull Cave (Alicante, Spain). Our Common future under Climate Change (CFCC15 - París 2015). (Autores: Benavente, D., Pla, C., Grossi, C., Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S.)

Además, dentro del proyecto citado, se ha desarrollado una patente conformada por un equipo diseñado para el cálculo del coeficiente de difusión gaseosa, que ha sido empleado en la parte experimental de laboratorio. La patente tiene como título: Equipo para la medición del coeficiente de difusión de gases a través de un material poroso en condiciones reales. (Nº solicitud: P201531678. Nº publicación: ES2558851. Titular: Universidad de Alicante. Inventores: David Benavente García, Enrique Gadea Ramos y Concepción Pla Bru). Fecha expedición: 18/07/2016. Concesión con Examen Previo)

En cuanto a las publicaciones científicas que forman parte del compendio bajo el cual se presenta esta tesis doctoral se enumeran a continuación, junto con los objetivos particulares de cada una de ellas. Todas han sido publicadas en revistas indexadas en el *Journal Citation Reports (Science Edition Index, SCI)* (Thomson and Reuters):

**1). J.J. Galiana-Merino, C. Pla, A. Fernandez-Cortes, S. Cuezva, J. Ortiz, D. Benavente, 2014. EnvironmentalWaveletTool: Continuous and discrete wavelet analysis and filtering for environmental time series. Computer Physics Communications, 185(10): 2758-2770. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2014.06.011>. Q-ratio: Q1 (1/54).**

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un software fácilmente utilizable por usuarios que requieran analizar señales ambientales. Con este objetivo, en este trabajo se desarrolla el código *Environmental Wavelet Tool* y su interfaz gráfica asociada, disponible como una herramienta de MATLAB. Este código permite, entre otros, el análisis de señales mediante *wavelets*. El análisis *wavelet* no ha sido empleado con frecuencia en el tratamiento e interpretación de datos ambientales puesto que no existen herramientas que permitan un manejo sencillo y amigable de la técnica. Considerando esto, el software desarrollado constituye una aplicación novedosa, ya que permite el análisis simultáneo de diferentes series temporales en el dominio del tiempo y de la frecuencia. Se trata de un código que permite el filtrado de señales mediante análisis de *wavelets* y que ofrece resultados precisos de los diferentes componentes de las señales analizadas. Además del análisis *de wavelets*, cuenta con herramientas particularmente pensadas para el tratamiento



de las señales obtenidas mediante la monitorización del microclima de las cuevas, como correlación cruzada, entropía de curvas, análisis con sp-lines, etc.

Esta herramienta ha sido utilizada con posterioridad en el tratamiento de los datos microclimáticos analizados en el resto de trabajos que forman parte del compendio de publicaciones de esta tesis doctoral.

**2). C. Pla, J.J. Galiana-Merino, S. Cuezva, A. Fernandez-Cortes, J.C. Cañaveras, D. Benavente, 2016. Assessment of CO<sub>2</sub> dynamics in subsurface atmospheres using the wavelet approach: from cavity-atmosphere exchange to anthropogenic impacts in Rull cave (Vall d'Ebo, Spain). Environmental Earth Sciences, 75(5): 446. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-016-5325-y>. Q-ratio: Q2 (26/83); datos de 2014.**

El objetivo de este trabajo es la caracterización del comportamiento del CO<sub>2</sub> en la Cueva del Rull para poder entender el patrón estacional y transitorio del intercambio que se produce entre la atmósfera exterior e interior a lo largo de un ciclo anual. Para ello se analizan las señales microclimáticas registradas en la Cueva del Rull mediante análisis de *wavelets* (empleando la herramienta EnvironmentalWaveletTool) y técnicas de similitud de señales. El análisis permite diferenciar entre la tendencia estable y natural de las señales y las perturbaciones inducidas artificialmente por la presencia de visitantes dentro de la cueva. Los datos evaluados pertenecen al período comprendido entre mayo de 2013 y septiembre de 2014.

**3). C. Pla, S. Cuezva, J. Martinez-Martinez, A. Fernandez-Cortes, E. Garcia-Anton, N. Fusi, G.B. Crosta, J. Cuevas-Gonzalez, J.C. Cañaveras, S. Sanchez-Moral, D. Benavente, 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2016.10.018>. Q-ratio: Q1 (9/85); datos de 2015.**

El objetivo principal de esta publicación es establecer cómo se produce el transporte gaseoso de CO<sub>2</sub> en el sistema atmósfera - suelo - cueva, cuando hay presencia de agua el suelo. Para ello se utilizan dos escenarios naturales (Cueva del Rull y Cueva de Altamira) y se evalúan con detalle las propiedades físicas, texturales y mineralógicas de los suelos ubicados sobre ambas cuevas para demostrar su papel como membrana de control en el transporte e intercambio de fluidos entre los distintos componentes del sistema.

Para conseguir los objetivos se emplean técnicas novedosas de experimentación en laboratorio, como un sistema para el estudio de la difusión gaseosa de CO<sub>2</sub> cuando ocurre a través del suelo. Además, se estudia el comportamiento real del suelo cuando hay movimiento de agua, mediante el empleo de tomografía computarizada de rayos X (X-ray CR) y ensayos de infiltración. Los ensayos de laboratorio se realizan con diferentes muestras de suelo, variando su contenido en agua. Se comparan los resultados obtenidos en laboratorio para cada uno de los suelos (Rull y Altamira) con los resultados obtenidos en campo, mediante la monitorización de los parámetros microclimáticos de ambas cavidades y el desarrollo de campañas de campo específicas para medir flujos de CO<sub>2</sub> o realizar análisis isotópicos de la composición del aire existente en el conjunto

## 1. Introducción

atmósfera - suelo - cueva.

**4). C. Pla, S. Cuezva, E. Garcia-Anton, A. Fernandez-Cortes, J.C. Cañaveras, S. Sanchez-Moral, D. Benavente, 2016. Changes in the CO<sub>2</sub> dynamics in near-surface cavities under a future warming scenario: Factors and evidence from the field and experimental findings. Science of the Total Environment, 565: 1151-1164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.160>. Q-ratio: Q1 (32/225); datos de 2015.**

Este trabajo tiene como objetivo esclarecer e identificar los factores ambientales que controlan el transporte de gas a través del suelo - roca y determinar cuál es su implicación dentro del balance de CO<sub>2</sub> atmosférico. Los resultados obtenidos en la publicación descrita en el punto 3, permiten establecer las claves del proceso difusivo de CO<sub>2</sub> que ocurre en el suelo ubicado sobre la Cueva del Rull, y que se utiliza como punto de partida para entender los comportamientos cíclicos descritos por suelo y cueva. Mediante este proceso difusivo, el CO<sub>2</sub> producido en el suelo se desplaza hacia la cueva, variando su concentración a lo largo de un ciclo anual.

El objetivo perseguido en esta publicación se logra mediante la monitorización de los parámetros microclimáticos de la cavidad, suelo y parámetros ambientales, a partir de los que se puede identificar la respuesta de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el aire de la cueva como consecuencia de los cambios ocurridos tanto en la atmósfera exterior como en el suelo. Tanto suelo como cueva describen comportamientos cíclicos que se repiten estacionalmente. Mediante su evaluación (el período de estudio comprende desde diciembre de 2012 a enero de 2016), se pueden entender sus relaciones e interacción y, de esta forma, estimar su posible respuesta (de la que el CO<sub>2</sub> es totalmente dependiente), frente a las condiciones climáticas futuras.

Los resultados de la monitorización de los parámetros climáticos se analizan mediante *wavelets* y se relacionan con diversos experimentos de laboratorio, diseñados particularmente para entender la respuesta del suelo ante cambios de temperatura y humedad. Finalmente, se evalúan los cambios estimados que ocurrirán en la concentración de CO<sub>2</sub> en suelo y cueva, considerando predicciones futuras de cambio climático.

## 2. Metodología

---



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## 2. Metodología

### 2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CAVIDAD

#### 2.1.1. Caracterización mineralógica, petrográfica y petrofísica de la roca encajante

Aunque el presente estudio no tiene como objetivo principal la caracterización de la roca encajante de la Cueva del Rull, se utilizaron diversas técnicas mineralógicas, petrográficas y petrofísicas para conocer las propiedades de la roca, dado que ésta contribuye de forma importante a los fenómenos existentes en el sistema atmósfera exterior - membrana permeable - atmósfera interior. La composición mineral predominante de la roca se determinó por difracción de rayos X (DRX) (difractogramas de polvo total) mediante un difractómetro Phillips PW usando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . El estudio petrográfico se realizó con un microscopio Zeiss Axioskop y un microscopio electrónico de barrido Hitachi (modelo S3000N, Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante, SSTTI - UA).

La porosidad abierta de la roca se determinó saturando las muestras bajo vacío; la porosidad total se calculó a partir de la relación entre la densidad de conjunto (UNE-EN 1936:2007) y la densidad real. La densidad real se obtuvo con un Picnómetro AccuPyc 1330. La porosidad conectada y la distribución del tamaño de poros se determinaron con un porosímetro Autopore IV 9500 Micrometics, usando una tensión superficial y un ángulo de contacto de  $480 \text{ mN m}^{-2}$  y  $130^\circ$ , respectivamente.

El transporte de agua se cuantificó a partir de los coeficientes de permeabilidad y de absorción capilar. Para obtener el coeficiente de permeabilidad se utilizó un permeabilímetro triaxial con célula Hoek. El equipo proporciona valores reproducibles en el rango de medida de  $\sim 10^{-12}$  a  $10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  ( $\sim 10^{-4}$  -  $10^4 \text{ mD}$ ) (Benavente *et al.*, 2007). Las probetas, previamente saturadas de agua bajo vacío, se analizaron someténdolas a una presión de confinamiento de 18 bar, y a unas presiones superior e inferior de 17 y 2 bar, respectivamente. Las presiones utilizadas son muy bajas en comparación con la resistencia mecánica de la roca y, por tanto, no modifican el sistema poroso ni generan fisuración sobre la probeta (Cueto *et al.*, 2009). Por su parte, el coeficiente de absorción capilar se calculó utilizando las recomendaciones de la norma UNE-EN 1925:1999.

### 2.1.2. Caracterización microambiental de la cueva, clima exterior y suelo

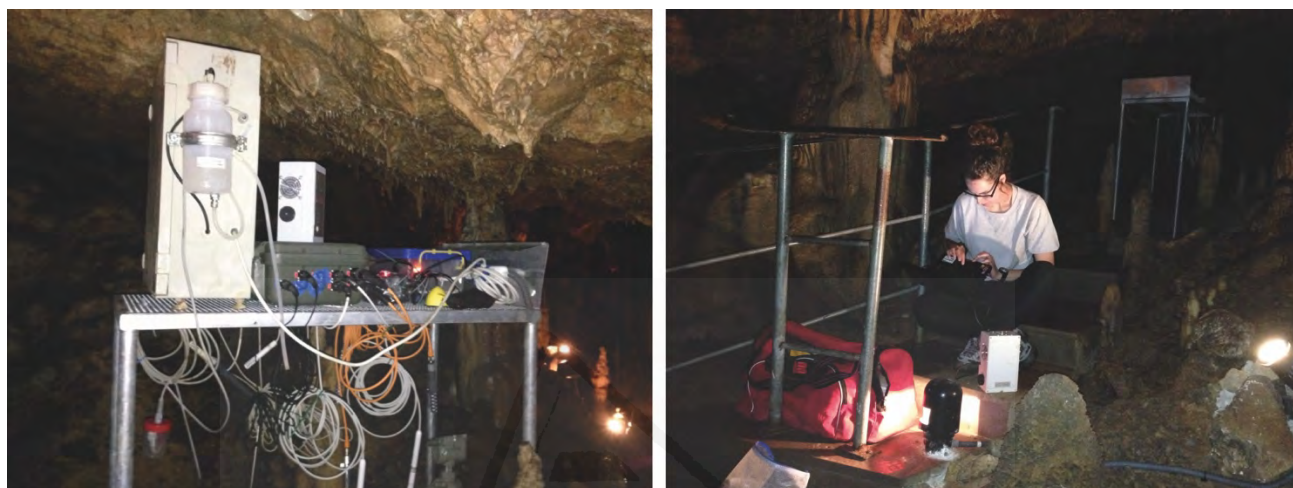
#### a) Equipos de monitorización permanentes

El registro de datos durante el período de estudio (diciembre de 2012 - enero de 2016) se llevó a cabo por una red de equipos de control ambiental y equipos autónomos (Pla *et al.*, 2015; 2016b; 2017). La monitorización dentro de la cueva se realizó de forma continua con una estación compuesta por un datalogger de 8 canales y 16 bit de resolución (COMBILOG TF 1020, Theodor Fiedrich & Co., Alemania) con una serie de sondas y fuente de alimentación (220 Vca/24 Vcc ML50111; adaptador 24 Vcc/12 Vcc) y con dos baterías de seguridad con autonomía de 14 h. La medida de concentración de CO<sub>2</sub> se realizó con un analizador infrarrojo no dispersivo, dotado de una bomba de succión (ITR 498, ADOS (Alemania)) con un rango de medida de 0 - 10000 ppm y 0.3% de precisión. La temperatura y humedad relativa del aire se midieron con un HygroClip S3 (sensor de temperatura Pt100 1/10 DIN y sensor de humedad Rotronic) colocado a 0.5 m de la superficie del suelo, con rangos de medida de -40 a 100 °C y 0 - 100%, con precisión de ±0.10 °C y ±0.8% respectivamente. La presión atmosférica dentro de la cavidad se midió con un sensor capacitivo Vaisala BAROCAP-PTB 100 (Finlandia) con un rango de medida y precisión de 800 - 1100 ±0.3 hPa. La estación realizaba escaneos de cada sensor cada 10 segundos y registraba las medias cada 15 minutos (Figura 2.1).

La concentración de radón se midió con un monitor autónomo Radim 5WP (SMM Company, Praga, República Checa). El dispositivo soporta condiciones de alta humedad. Determina la concentración de radón midiendo la actividad  $\alpha$  de los productos de descomposición del <sup>218</sup>Po y <sup>214</sup>Po, recogidos electrostáticamente en una superficie semiconductor de silíceo. El mínimo nivel de actividad detectada es de 80 Bq m<sup>-3</sup> para medidas efectuadas en 1 h, con un error de ±20%, mientras que el máximo es de 150 kBq m<sup>-3</sup>. Además, en cuatro puntos de la cavidad se realizó el seguimiento de la concentración de radón mediante detectores de concentración de radón en aire (Kodalpa Closed Radon-Dosimeters LR 115 SSNTD, tipo DRF y suministrados por GT-Analytic, Francia). Se trata de películas que registran los impactos de las partículas  $\alpha$  que resultan de la desintegración del radón y de algunos de sus productos radiactivos. Tienen un sistema de medida basado en el método de *solid-state nuclear track detectors* (SSNTD). Concretamente el sistema emplea película de huella nuclear tipo LR115 producidas por Kodak, y que consisten en una fina capa activa de nitrato de celulosa roja de 12  $\mu$ m, sobre una base de poliéster de 100  $\mu$ m. La sensibilidad de la película LR115 es de 1.5 - 2.4 huella nuclear cm<sup>-2</sup>, para una exposición total de radón de 1 kBq h m<sup>-3</sup>. Mediante estos detectores se hicieron seguimientos mensuales de la concentración de radón en la cueva. Todos los dispositivos de medida tuvieron que ser ubicados sobre una superficie en altura para evitar su deterioro por las especies roedoras que transitan por la cueva durante la noche.

La localización del punto de medida en continuo (estación COMBILOG y Radim) se puede consultar en la Figura 1.3.

En el exterior de la cavidad, una estación climática Hobo U30 (Onset, Bourne, MA, USA) con una serie de sensores registraba los datos atmosféricos con una frecuencia de 0.5 h entre registros. Concretamente los sensores medían temperatura del aire, humedad relativa y presión con rangos de medida y precisiones de  $0 - 50 \pm 0.03 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0 - 100\% \pm 0.6\%$  y  $800 - 1100 \pm 0.1 \text{ mbar}$  respectivamente. La cantidad de lluvia se midió con un pluviómetro modelo 147 RG2-M (Onset Computer Corporation, Bourne, MA, USA, con resolución de 0.2 mm).



**Figura 2.1**  
Equipos de medida en el interior de la Cueva del Rull.

Desde febrero de 2015 a enero de 2016 las condiciones del suelo se monitorizaron de forma continua mediante la instalación de una sonda de temperatura de suelo (HOBO U12, Onset, Bourne, MA, USA, precisión  $\pm 0.5^\circ$ ) y una sonda de contenido volumétrico de agua, VWC, ECHO EC-5 (Decagon Devices, USA, precisión 1-2%), enterradas a una profundidad de 20 cm.

***b) Equipos de monitorización ambiental puntuales. Campañas de campo. Caracterización isotópica***

De manera puntual, distribuidas a lo largo del período de estudio, se realizaron campañas de campo en las que se estudió la distribución espacial y temporal de la concentración de  $\text{CO}_2$  y su señal isotópica,  $\delta^{13}\text{CO}_2$ , en el aire de la cueva, exterior y aire del suelo. Estas campañas se desarrollaron con una frecuencia mensual - bimensual desde enero de 2014 a mayo de 2015.

El aire atmosférico y de la cueva se muestreó mediante una bomba de aire. Por su parte, el muestreo de aire del suelo se realizaba succionando aire mediante una bomba de diafragma (KNF Neuberger, Friburgo, Alemania) con un caudal de  $3.1 \text{ l min}^{-1}$  a presión atmosférica. La bomba estaba conectada a un tubo de acero perforado en su extremo,

## 2. Metodología

instalado (clavado) de forma permanente en el suelo, a una profundidad de 0.35 m (Figura 2.2). El muestreo de aire del suelo se realizó en dos puntos distintos.



**Figura 2.2**  
**Muestreo de aire del suelo.**

Las muestras de aire se almacenaban en bolsas Tedlar (1 l) dotadas de válvulas de cierre para evitar el escape, y purgadas previamente a la recogida de la muestra. Estas bolsas eran analizadas, en un período no superior a 48 h después del muestreo, con un analizador Picarro G2101-i (California, USA, con una precisión de 0.3‰ para  $\delta^{13}\text{CO}_2$  después de 5 minutos de análisis). Todos los análisis se realizaron en el Museo Nacional de Ciencias Naturales (Madrid). El analizador emplea tecnología CRDS (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*) para cuantificar los gases contenidos en el aire analizado (Crosson *et al.*, 2008). En el espectro resultante, el tiempo de recepción de la señal es característico del compuesto mientras que la altura de pico es una medida de la concentración. El  $\delta^{13}\text{CO}_2$  se obtiene como la relación entre las concentraciones de  $^{12}\text{CO}_2$  y  $^{13}\text{CO}_2$  (precisión de 0.2 y 0.01 ppm respectivamente) resultando en una precisión del 0.3‰ a los 5 minutos de análisis (Rella, 2012). La metodología de muestreo y análisis se puede consultar con detalle en García-Anton *et al.* (2014b) y Fernández-Cortés *et al.* (2015a). En total, a lo largo de las diferentes campañas, se analizaron 200 bolsas de aire (96 de la cueva, 58 del suelo y 46 de la atmósfera exterior). Después de mayo de 2015, no se realizaron más análisis isotópicos, pero se continuó haciendo medidas puntuales de la concentración de  $\text{CO}_2$  en el exterior, cueva y suelo. Para ello, se utilizó un sensor portable de  $\text{CO}_2$  (SenseAir, Suecia, con un rango de medida de 0 - 10000 ppm y precisión  $\pm 20$  ppm). Para medir la concentración de  $\text{CO}_2$  en el suelo, se empleó el tubo de acero instalado, conectando directamente la bomba de diafragma con un tubo de poliuretano a la entrada del sensor portable.



### 2.1.3. Caracterización hidroquímica de las aguas de infiltración

La caracterización de las aguas de goteo no formaba parte del objetivo principal del estudio, ya que la cuantificación de CO<sub>2</sub> abordada en esta tesis doctoral se centra en el transporte gaseoso. No obstante, en las campañas de campo realizadas se hizo un seguimiento continuo de distintos puntos de goteo con el fin de entender la interacción agua - roca encajante - atmósfera de la cueva. La frecuencia de muestreo de los datos fue variable, condicionada por las precipitaciones existentes. Debido a la baja tasa de infiltración existente, los recipientes empleados para el muestreo se ubicaban bajo el goteo durante una campaña de campo y se dejaban recogiendo agua hasta la siguiente, donde se recolectaban. El dispositivo diseñado para la recogida del agua pretendía evitar el fenómeno de *splash* de la gota de agua, y así la desgasificación. Se hizo un seguimiento de 4 puntos de goteo fijos dentro de la cavidad, resultando en un total de 52 muestras de agua en el período comprendido desde diciembre de 2013 hasta marzo de 2016 (Figura 2.3).



**Figura 2.3**  
**Muestreo de los puntos de goteo.**

La recolección de las muestras se llevaba a cabo en frascos PET, posteriormente almacenados a 4 °C hasta su análisis. Cuando era posible, condicionado por la cantidad de agua existente, se midió pH, temperatura y conductividad eléctrica in-situ para cada una de las muestras recogidas con equipos portátiles (ph metro Crison 25+; error de medida  $\pm 0.01$  y conductímetro Crison CM 35+; error de medida  $\pm 1$  dígito), así como la tasa de goteo para cada punto ( $\text{ml min}^{-1}$ ).

Los análisis de las muestras recogidas se realizaron en los SSTTI - UA. Concretamente los componentes químicos mayoritarios ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) se analizaron mediante cromatografía iónica (DIONEX DX 500), mientras que el análisis de algunos de los componentes traza (Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba) se realizó mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) (THERMO ELEMENTAL, VG PQ-

## 2. Metodología

ExCell). La determinación de los bicarbonatos disueltos en agua se realizó por valoración volumétrica con HCl 0.1N.

A partir de los resultados analíticos y mediante el código PHREEQC, versión 2.17 y la base de datos minteq.v4.dat, se han realizado los cálculos de especiación para conocer la  $p\text{CO}_2$  del agua en el momento del muestreo, así como su índice de saturación en calcita. Los coeficientes de actividad necesarios se han obtenido aplicando el método de Davis, extensión del método de Debye - Hückel (Parkhurst y Appelo, 1999).

### 2.2. CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

#### 2.2.1. Composición mineralógica y contenido en materia orgánica

La fase mineral del suelo se determinó por difracción de rayos X (DRX) (difractogramas de polvo total) mediante un difractómetro Phillips PW usando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Los suelos fueron machacados con mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño inferior a  $40\ \mu\text{m}$ , y posteriormente analizados, empleando la base de datos ICDD-PDF2. El estudio de los filosilicatos (fracción  $< 64\ \mu\text{m}$ ) se realizó mediante el análisis de agregados orientados, aunque los difractogramas elaborados sobre ellos no dieron resultados concluyentes debido a las sustancias húmicas del suelo. Por último, el contenido de materia orgánica del suelo se determinó mediante el método de Walkley-Black (Walkley y Black, 1934).

#### 2.2.2. Propiedades físicas

El suelo existente sobre la roca encajante de la cueva es objetivo principal en este estudio. Por ello, se realizó una caracterización profunda. Paralelamente a la Cueva del Rull, el suelo existente sobre la Cueva de Altamira también se caracterizó con el objetivo de poder comparar el funcionamiento microclimático de ambas cavidades considerando las diferencias en el suelo existente. La metodología seguida fue idéntica en ambos casos.

Las muestras de suelo se extrajeron a una profundidad de entre 5 y 10 cm, bajo la zona principal de raíces, con anillos de acero de  $21\ \text{cm}^3$  de volumen (Figura 2.4). Para todos los ensayos el suelo que se utilizó fue tratado de igual forma. Para aquellos ensayos que requerían muestras inalteradas de suelo, se conservó una parte. Para los ensayos en los que había que acondicionar el suelo, éste fue tamizado en una primera fase para quitar gravas y desechos de raíces. El análisis granulométrico del suelo se realizó con granulometría láser (Malvern Mastersizer 2000).

La densidad de conjunto se determinó después de calentar el suelo a  $40\ ^\circ\text{C}$  durante 24 h. La densidad de partícula (o real) se determinó mediante picnómetro de helio AccuPyc 1330. La porosidad total se calculó a partir de la densidad de conjunto y de partícula (Tiab y Donaldson,

1996). La superficie específica de las partículas de suelo se caracterizó usando adsorción física de nitrógeno, mediante el método BET (Rouquerol *et al.*, 1994).

Se realizaron ensayos para determinar la conductividad hidráulica de los suelos, mediante un dispositivo triaxial (Controls Triax 100) con un sistema automático de presión, usando el método de presión constante (Benavente *et al.*, 2007; Galvan *et al.*, 2014).



**Figura 2.4**  
**Muestreo del suelo.**

### 2.2.3. Flujos de CO<sub>2</sub>

Exclusivamente en la Cueva del Rull y paralelamente al estudio de concentración de CO<sub>2</sub> y análisis de su señal isotópica desarrollado en suelo, cueva y atmósfera, en el suelo se realizaron diversas campañas específicas para caracterizar los flujos de CO<sub>2</sub> existentes y su variabilidad temporal. Estas campañas tuvieron duraciones distintas, siendo la más larga de 24 h consecutivas y en la que se pudo estudiar un ciclo diario completo de comportamiento del suelo. El procedimiento seguido en estas campañas fue siempre el mismo.

El equipo utilizado para la medición fue un sistema automático de medición de flujo de CO<sub>2</sub> (Li-8100, Li-Cor, con 1.5% de precisión sobre la lectura de CO<sub>2</sub>) con una cámara para hacer medidas continuas (Long-Term Chamber 8100-104) (Figura 2.5).

La cámara se instaló sobre un collar de PVC de 20 cm de diámetro interno, que se encontraba permanentemente instalado en el suelo. El sistema se programaba para hacer 3 repeticiones consecutivas de la misma medida, con un intervalo de 1 h entre medidas. El flujo de CO<sub>2</sub> se estimaba usando la pendiente inicial de una curva ajustada exponencialmente para el total del



## 2. Metodología

volumen de aire (cámara y collar). El valor final de flujo de  $\text{CO}_2$  se extrae como el valor medio de 3 medidas realizadas.



**Figura 2.5**  
**Equipo de medida de flujos de  $\text{CO}_2$ .**

### 2.3. EXPERIMENTOS DE LABORATORIO

La experimentación en laboratorio constituye una parte importante de la presente tesis doctoral ya que muchos de los procesos relacionados con el transporte de fluidos en el suelo (especialmente gases) fueron caracterizados a partir de equipos especialmente diseñados para ello. Para alguno de los experimentos las muestras de suelo fueron mezcladas manualmente, cambiando el grado de compactación del suelo. A pesar de ello, y aunque se asume que la estructura original del suelo queda algo alterada, se trató de reproducir las condiciones reales que el suelo tenía en campo para que los resultados de los ensayos fueran representativos de la realidad. Para ello se siguieron procedimientos satisfactoriamente empleados para fines similares al de los ensayos que se presentan a continuación (Huang *et al.*, 2013; Kuncoro *et al.*, 2014; Menon *et al.*, 2015).

#### 2.3.1. Difusión gaseosa de $\text{CO}_2$ en el suelo

##### a) *Reactor de experimentación*

El coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  para los suelos de la Cueva del Rull y la Cueva de Altamira fue medido con un reactor de experimentación diseñado para el estudio, y que derivó en la creación de una patente. El dispositivo sigue el método del gradiente de concentración, y es similar a otros diseñados para estudios que pretenden determinar

coeficientes de difusión gaseosos de distintos materiales (Albanito *et al.*, 2009; Rolston y Moldrup, 2002; Turcu *et al.*, 2005). El suelo a estudiar se ubica en una celda colocada entre dos cámaras diferenciadas con igual volumen, y actúa a modo de membrana, a través de la cuál ocurre la difusión gaseosa. Para el experimento, se realizó una inyección constante de gas en la cámara inferior, de modo que la concentración en esa cámara se mantuvo en 2000 ppm durante todo el ensayo. En cada una de las cámaras (Figura 2.6), el reactor tiene instaladas una sonda de medición de CO<sub>2</sub> (GMP222 Vaisala CARBOCAP, rango de medida 0 - 10000 ppm, precisión 1.5%) y una sonda de humedad relativa y temperatura del aire (Rotronic HC2-S3H, con rangos de medida de -50 - 100 °C y 0 - 100% y precisiones ±0.1 °C y ±0.5% para la temperatura y la humedad relativa respectivamente), conectadas a un datalogger (CR-1000 Campbell Scientific), responsable de registrar las medidas y ejecutar las órdenes impuestas por el usuario sobre el reactor de experimentación. La temperatura dentro de las cámaras se mantuvo constante durante todo el ensayo (20 °C), que se realizó a presión atmosférica. En la cámara superior la concentración de CO<sub>2</sub> se mantiene constante al inicio del ensayo (0 ppm) de manera que el coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub>, considerando el suelo objeto de estudio, se calcula registrando el tiempo que tarda la cámara superior del reactor en alcanzar la misma concentración que la cámara inferior y usando el modelo de Zhang *et al.* (2005) y Cussler (1984) (Ecs. 2.1 a 2.10). Considerando dos cámaras unidas por una membrana de la cual se quiere calcular el coeficiente de un determinado gas: en una de las cámaras (la inferior en este caso, con concentración  $C_{inf}$ ) existe una concentración inicial constante para todo el experimento ( $C_{inf}^0 = C_{inf}$ ). En la otra cámara (superior en este caso, con concentración  $C_{sup}$  variable con el tiempo), se comienza con una concentración 0 y se finaliza cuando se ha alcanzado el valor de concentración final deseado.

El flujo,  $j$  (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) a través del material ensayado (que actúa de membrana de paso) se calcula mediante la Ley de Fick:

$$j = \left[ \frac{DH}{l} \right] \cdot (C_{inf} - C_{sup}) \quad [2.1]$$

donde:

$D$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) es el coeficiente de difusión gaseosa.

$H$  (-) incluye la fracción útil de membrana, a través de la que se produce difusión gaseosa y se considera 1 para este caso.

$l$  (m) es el espesor de la membrana.

Por un balance de masas en cada una de las cámaras:

$$V_{inf} = \frac{dC_{inf}}{dt} = -Aj \quad [2.2]$$

$$V_{sup} = \frac{dC_{sup}}{dt} = Aj \quad [2.3]$$

## 2. Metodología

donde,  $V_{inf}$  y  $V_{sup}$  ( $m^3$ ) se corresponde con el volumen de las cámaras y  $A$  ( $m^2$ ) es el área de la membrana.  $V_{inf}$  se considera infinito, ya que  $C_{inf}$  siempre se mantiene constante.

Dividiendo [2.2] y [2.3] por  $V_{inf}$  y  $V_{sup}$ , operando y combinando con [2.1]:

$$\frac{d}{dt}(C_{inf} - C_{sup}) = D \cdot \beta \cdot (C_{inf} - C_{sup}) \quad [2.4]$$

donde,

$$\beta = \frac{AH}{l} \cdot \left( \frac{1}{V_{inf}} + \frac{1}{V_{sup}} \right), \text{ es el parámetro de forma de la cámara.} \quad [2.5]$$

$$\text{Si se considera que para } t = 0 \quad (C_{inf} - C_{sup}) = (C_{inf}^0 - C_{sup}^0) \quad [2.6]$$

Y que la concentración inicial de  $CO_2$  en la cámara superior es 0, integrando se obtiene:

$$\frac{d}{dt}(C_{inf} - C_{sup}) = -D \cdot \beta \cdot (C_{inf} - C_{sup}) \quad [2.7]$$

$$\frac{C_{inf} - C_{sup}}{C_{inf}^0 - C_{sup}^0} = e^{-\beta \cdot D \cdot t} \quad [2.8]$$

$$\frac{C_{sup}}{C_{inf}^0} = 1 - e^{-\beta \cdot D \cdot t} \quad [2.9]$$

Y finalmente, de forma genérica:

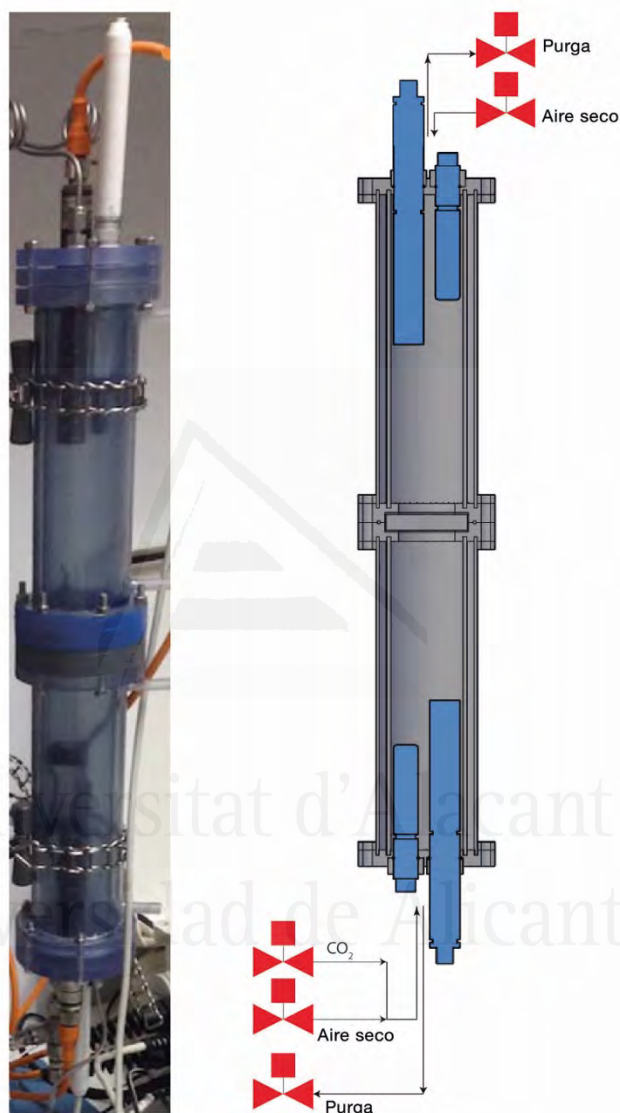
$$\ln\left(1 - \frac{C_{sup}(t)}{C_{inf}^0}\right) = -\beta \cdot D \cdot t \quad [2.10]$$

De donde se obtiene el valor de  $D$  ( $m^2 s^{-1}$ ).

Este método asume que el flujo gaseoso a través del suelo alcanza un estado constante incluso cuando la concentración en ambas cámaras cambia con el tiempo. El proceso de difusión en el reactor de experimentación está garantizado debido al gradiente de concentración que existe entre las dos cámaras. El valor del coeficiente de difusión se calcula como el valor medio de dos repeticiones del ensayo.

Con el objetivo de cuantificar variaciones en el coeficiente de difusión cuando cambian las propiedades del suelo, y cuando varía su contenido de agua, cada uno de los suelos (Rull y Altamira) se ensayaron bajo distintas condiciones. Ambos suelos fueron ensayados completamente secos (Rull 0% y Alt 0%) y con contenidos en agua de 30% (Rull 30% y Alt 30%) y 62% (Rull 62% y Alt 62%). Además, el suelo seco se estudió también con un alto grado de compactación (Rull 0% compacto y Alt 0% compacto). Para preparar el suelo a ensayar, las muestras fueron mezcladas homogéneamente añadiendo distintas cantidades de agua hasta alcanzar el contenido en agua requerido, que se calculó como el porcentaje entre la masa total de agua y la masa total de suelo. Para compactar las muestras, se

procedió manualmente con la ayuda de un *pistón doméstico*, constituido por una base plana con la que ejercer presión sobre las muestras. Las densidades de conjunto después de añadir agua al suelo se mantuvieron en torno a  $1.3 - 1.4 \text{ g cm}^{-3}$ , siendo algo menos densas aquellas que estaban secas. Las muestras compactas para ambos suelos tenían densidades 1.13 veces mayores que sus respectivas muestras secas.



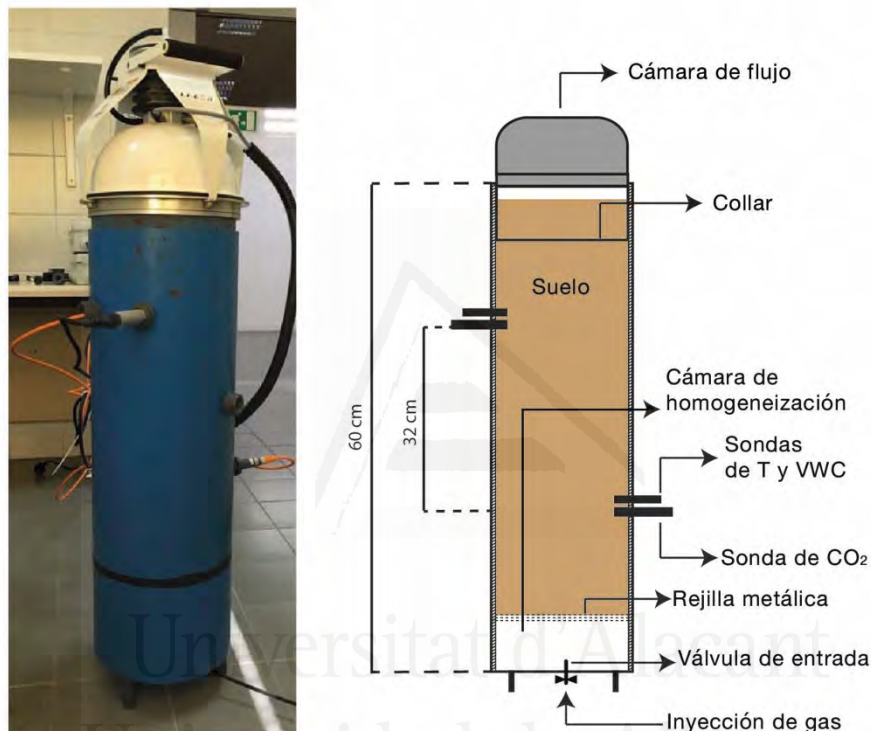
**Figura 2.6**  
**Reactor de experimentación.**

#### b) Tanques de experimentación

Complementariamente a este experimento, y solo para el suelo de la Cueva del Rull, se realizó un experimento de difusión en un tanque de experimentación. El tanque consiste en una tubería de PVC de 60 cm de altura y 22 cm de diámetro. Verticalmente distribuidos sobre la tubería se realizaron agujeros para poder alojar un sensor de  $\text{CO}_2$  (GMP222 Vaisala CARBOCAP, rango de medida 0 - 10000 ppm, precisión 1.5%), un sensor de temperatura

## 2. Metodología

(PT-100, con precisión  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y un sensor de contenido volumétrico de agua en el suelo (ECHO EC-5, Decagon Devices, con precisión 1-2%) a dos alturas diferentes (Figura 2.7), conectados a un datalogger (CR-1000 Campbell Scientific). Dentro del tanque se ensayó una muestra de suelo homogénea ubicada sobre la Cueva del Rull. Esta muestra de suelo fue manipulada manualmente de manera cuidadosa para conseguir un grado de compactación uniforme que representase análogas características a las condiciones de campo. Se puso especial atención en evitar flujos preferentes entre el suelo y las paredes de la tubería. Una vez preparado el suelo se dejó equilibrar dentro de la tubería un período de dos semanas antes de proceder con el experimento.



**Figura 2.7**  
**Tanque de experimentación.**

La columna de suelo dentro de la tubería se soportaba en su base por una rejilla metálica ubicada en el fondo, bajo la cual existía una cámara de homogeneización para el gas de 18 cm de altura. Esta cámara estaba dotada de una válvula de entrada de gas, por la cual se realizaba la inyección de  $\text{CO}_2$ . El experimento consistió en la inyección de 1 l de este gas de manera que el mismo, a través de un proceso de difusión gaseosa, fluía desde la base hasta la superficie de la columna de suelo. Los cambios de concentración de  $\text{CO}_2$ , temperatura y contenido volumétrico de agua con respecto al tiempo fueron registrados con las sondas ubicadas en las distintas alturas de la columna. Además, sobre la superficie de la columna de suelo se hicieron sucesivas medidas del flujo de  $\text{CO}_2$  ( $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) registrado desde la superficie del suelo hacia el exterior, como consecuencia del proceso difusivo. Estas medidas se hicieron con un dispositivo automático de medida de flujos (Li-8100, Li-Cor, 1.5% de precisión sobre la medida de concentración de  $\text{CO}_2$ ) con una cámara

Long-Term Chamber 8100-104, permitiendo la aireación entre medidas. Este experimento fue realizado por duplicado, con suelo seco, es decir con un contenido volumétrico de agua (VWC) de  $0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$  y con suelo parcialmente húmedo, con un contenido volumétrico de agua de  $0.16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ , que se logró añadiendo homogéneamente al suelo 3.8 l de agua.

### 2.3.2. Transporte de agua en el suelo

#### a) Caracterización del flujo de agua

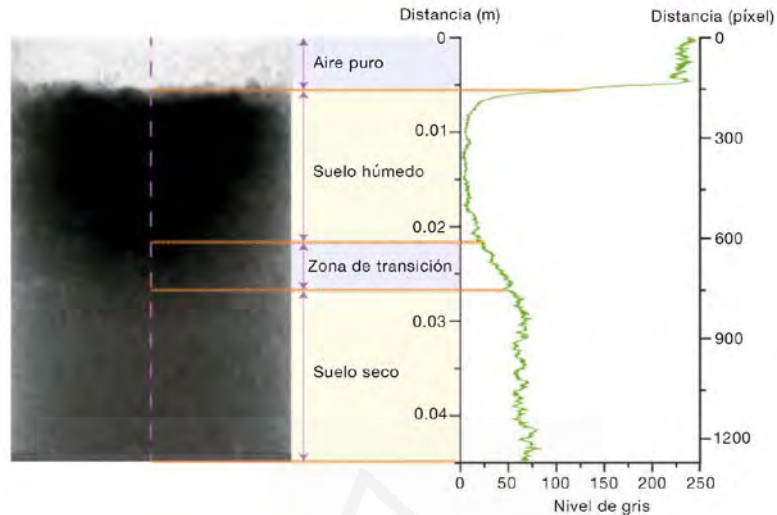
Para caracterizar el movimiento líquido de agua en el suelo de la Cueva del Rull y de la Cueva de Altamira, se utilizó un sistema de radiografía de alta resolución (*High resolution X-ray Computed Radiography*, BIR Actis 130/150). El ensayo se realizó en el laboratorio de Ingeniería Geológica de la *Università degli Studi di Milano Bicocca*. Las muestras para este ensayo fueron preparadas en moldes de  $9.5 \text{ cm}^3$  que se introducían en el escáner. El equipo obtenía las radiografías (DR) de las muestras mediante una cámara digital de 12 bits capaz de recoger radiaciones ligeras y enviarlas a una computadora que las transforma en imágenes en blanco y negro. Para más detalle del funcionamiento del equipo se puede consultar Fusi y Martínez-Martínez (2013). Para cada muestra se hizo una primera DR inicial de la muestra sin alterar. A continuación, se añadió una gota de trazador a la muestra (4 ml de KI al 15%), depositada con una jeringuilla suavemente sobre la superficie del suelo. Una nueva DR fue tomada cada 2 minutos (frecuencia mínima entre radiografías permitida por el dispositivo) hasta los primeros 20 minutos de ensayo. Después de este tiempo los intervalos entre radiografías se fueron espaciando hasta cumplir 1.5 h de ensayo, y obteniendo una secuencia total de 20 DR por cada muestra ensayada. Con esta secuencia se reconoce la progresión del frente de infiltración del trazador a través de la muestra de suelo.

A partir de cada radiografía se obtuvo el perfil vertical de grises mediante el tratamiento digital de las imágenes (Figura 2.8). Este perfil se dibujó en el centro de cada radiografía usando el software de código libre Jmicrovision v.1.2.7. (Roduit, 2015). El rango de la escala de grises variaba desde 0 (tonos negros, relativos a la presencia del trazador en la muestra) a 250 (tonos blancos, relativos al aire puro). El eje vertical se corresponde con la distancia recorrida por el trazador cuando avanzaba por la muestra, en unidades de píxeles, transformados posteriormente a metros. En este perfil se identifica claramente el cambio desde la zona húmeda, dada la acción del trazador (en tonos oscuros), hasta la zona seca, a la que aún no ha llegado el trazador (tonos claros). Por tanto, el avance entre las distintas radiografías de los tonos oscuros en profundidad es debido al avance del frente de infiltración, cuyo progreso se cuantifica midiendo la progresión del frente entre el intervalo de tiempo existente entre dos radiografías consecutivas ( $\text{m s}^{-1}$ ). Mediante el tratamiento de las imágenes se obtuvieron dos índices distintos: el avance inicial del frente de infiltración y el avance total ( $R_i$  y  $R_t$  respectivamente). Mientras que el avance inicial cuantifica el movimiento del fluido en los primeros momentos, concretamente dentro de los dos primeros minutos de ensayo, que es el tiempo comprendido entre las



## 2. Metodología

dos primeras radiografías, el frente de avance total se caracteriza por representar la máxima profundidad que es capaz de alcanzar el trazador durante el ensayo. Este índice se obtiene por comparación entre la primera y última radiografía de la secuencia para cada muestra.



**Figura 2.8**  
**Perfil vertical de grises obtenido a partir del tratamiento digital de la radiografía de la muestra de suelo.**

Esta metodología se aplicó para estudiar 10 muestras distintas: 6 de Altamira y 4 del Rull. Para cada muestra el procedimiento seguido fue idéntico al que se siguió para preparar los suelos que se ensayaron en el reactor de experimentación. Particularmente en este ensayo, se emplearon dos suelos completamente secos (Rull 0% y Alt 0%), y con contenidos en agua de 22, 30 y 62% (Rull 22%, Rull 30%, Rull 62%, Alt 22%, Alt 30% y Alt 62%). Además, dos muestras de suelo de Altamira fueron ensayadas con un grado de compactación mayor al original (Alt 0% compacto y Alt 30% compacto).

### b) Conductividad hidráulica en función del contenido de agua en el suelo

La variación de la conductividad hidráulica en función del contenido de agua en los suelos del Rull y de Altamira se estudió mediante el dispositivo ku-pF Apparatus DT 04-01 (UGT, Alemania) en la *Università degli Studi di Milano Bicocca*. Las muestras de suelo completamente saturadas se introdujeron en un anillo perforado en su base. Durante el ensayo, la superficie libre del anillo es expuesta a un proceso de evaporación que causa el movimiento de agua desde el interior de la muestra hacia la superficie. La cantidad de agua que va perdiendo la muestra con respecto al tiempo se mide mediante pesada continua. La conductividad hidráulica ( $K_H$ ) de la muestra de suelo ensayada se calcula mediante la ecuación de Darcy, asumiendo un flujo estacionario y considerando que el gradiente hidráulico en la muestra es constante durante todo el ensayo. El gradiente de tensión causado por la diferencia en el contenido en agua se mide en el anillo que contiene

el suelo mediante dos tensiómetros separados entre sí por una distancia de 3 cm. La conductividad hidráulica para el suelo no saturado se calcula como (Ec. 2.11):

$$K_H = \frac{\Delta V}{2 \cdot A \cdot \Delta t} \cdot \frac{\Delta z}{(\Psi_t - \Psi_b) - \Delta h} \quad [2.11]$$

donde  $\Delta V$  es el volumen de agua ( $\text{cm}^3$ ) evaporado durante  $\Delta t$  (s),  $A$  es la superficie del anillo que contiene la muestra de suelo ( $\text{m}^2$ ),  $\Delta z$  es la distancia entre tensiómetros (m),  $\Psi_t$  y  $\Psi_b$  son las tensiones en los tensiómetros ubicados en la superficie y en la base del anillo (m) y  $\Delta h$  es el potencial gravitacional (m).

La ecuación de Carman-Kozeny relaciona el sistema poroso y la permeabilidad intrínseca,  $k$ , de un material. La conductividad hidráulica,  $K_H$ , es dependiente del fluido y del sistema poroso, y se relaciona con la permeabilidad intrínseca,  $k$ , como  $K_H = k \mu (\rho g)^{-1}$  donde  $\mu$  y  $\rho$  son la viscosidad y densidad del agua respectivamente, y  $g$  la aceleración de la gravedad.

### 2.3.3. Producción de $\text{CO}_2$ en el suelo. Experimentos de incubación

Para determinar el efecto que las variaciones de temperatura y humedad en el suelo tienen sobre la producción de  $\text{CO}_2$ , se estudiaron 12 muestras de suelo del Rull (150 g) que fueron sometidas a distintos estados de humedad y ensayadas bajo condiciones variables de temperatura. Las muestras de suelo fueron homogeneizadas y se les añadió una cantidad variable de agua (0, 10, 17, 25, 32, 36, 40, 45, 50, 75, 95 y 109 g). Después de preparar las muestras se dejaron equilibrar durante 24 h. El ensayo consistió en sumergir los botes que contenían el suelo en un recirculador refrigerado de agua (WiseCircu WCR) donde se establecieron dos ciclos consecutivos de temperatura de 24 h de duración en total. En estos ciclos se hacía variar la temperatura desde 5 a 30 °C y desde 30 a 5 °C. A lo largo de todo el ensayo el contenido volumétrico de agua (VWC) y la temperatura fueron medidos para cada muestra (ECHO EC-5, Decagon Devices, con precisión 1-2% y PT-100, con precisión  $\pm 0.5$  °C, respectivamente). Igualmente, la concentración de  $\text{CO}_2$  en cada muestra fue medida, con un sensor GMP222 (Vaisala CARBOCAP, con un rango de medida 0 - 10000 ppm y precisión 1.5%).

## 2.4. ANÁLISIS DE WAVELETS

Una parte fundamental del tratamiento de las señales microclimáticas en este estudio se ha realizado a partir del análisis de *wavelets*. Esta herramienta permite filtrar las señales y destacar las relaciones existentes entre pares de ellas en el dominio de tiempo - frecuencia, aun cuando se trata de series no estacionarias (Rajaei, 2011, Pal *et al.*, 2012).

La señal es analizada a diferentes escalas o resoluciones y el análisis se realiza a través de una función prototipo llamada *wavelet* madre, que puede ser vista como un filtro pasa banda. Las versiones de alta frecuencia de la función *wavelet* proporcionan un análisis en el tiempo de gran resolución. Filtrando las señales obtenidas en la Cueva del Rull, los eventos de alta frecuencia son

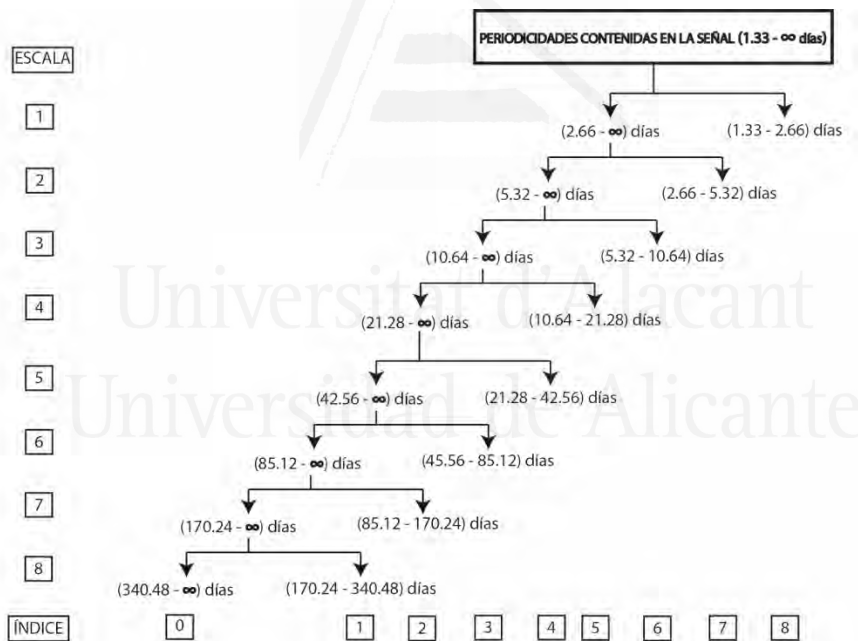


## 2. Metodología

diferenciados de los eventos de baja frecuencia y, por tanto, ambos componentes de la señal pueden ser estudiados por separado.

En este trabajo se implementan la transformada continua de *wavelets* (CWT) y la transformada discreta (DWT). Las variables estudiadas mediante análisis de *wavelets* son principalmente la temperatura y la humedad relativa en el interior de la cueva ( $T_{in}$  y  $RH_{in}$  respectivamente) y la concentración de  $CO_2$ . Aunque el análisis *wavelet* está asociado con el término frecuencia, en este estudio se transforma a período, teniendo en cuenta la relación inversa que existe entre ambos.

La transformada discreta (DWT) sigue un esquema de sub-bandas (Mallat, 1989) basado en dos filtros de cuadratura que funcionan como filtros pasa banda de alta y baja frecuencia. Cuando se le aplica este filtro a la señal estudiada, el resultado origina dos nuevas señales, definidas por un coeficiente de detalle y unos coeficientes de aproximación. El filtro se aplica sucesivamente en distintas escalas y se van generando distintos niveles de descomposición de la señal, que contienen distintos rangos de frecuencias. Por ejemplo, para una descomposición *wavelet* de  $L$  escalas, la señal de aproximación resultante en la escala  $L$  y las señales de detalle obtenidas desde la escala  $L$  hasta la escala 1 (es decir,  $L+1$  coeficientes) se asocian, cada una, a una banda teórica de frecuencias (o períodos) (Figura 2.9).



**Figura 2.9**

**Descomposición en sub-bandas de frecuencias (o períodos) asociada a DWT.**

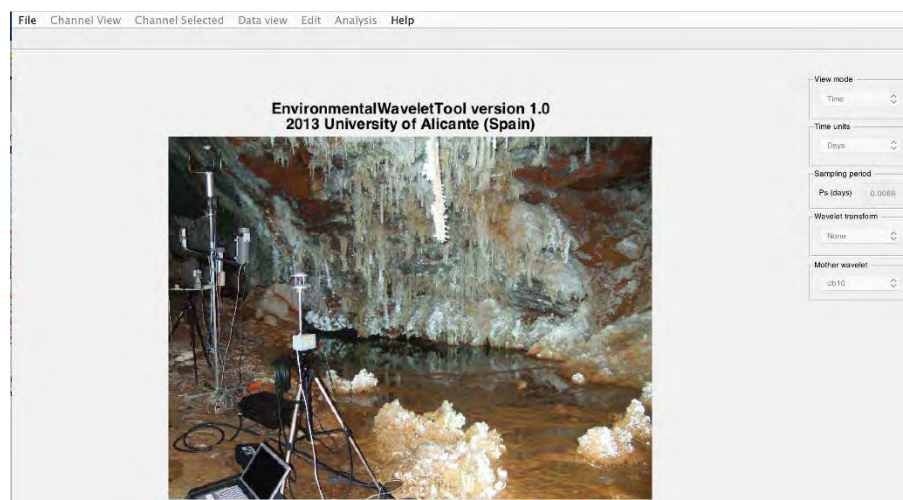
Por su parte, para el análisis microclimático de la Cueva del Rull, la transformada continua de *wavelet* (CWT) se aplica por separado en cada uno de los componentes diferenciados de la señal (baja y alta frecuencia), usando la *wavelet* Morlet (Grinsted *et al.*, 2004). En esta transformada, la función *wavelet* funciona como un filtro pasa banda bien localizado en la frecuencia gracias a un parámetro de escala localizado en el tiempo a través de un parámetro de translación. Esto permite que los resultados de aplicar CWT se correspondan con el filtrado de la señal en determinados períodos o conjuntos de períodos.

La elección de una *wavelet* madre y una transformada apropiada para el análisis, depende de la aplicación específica del mismo, aunque la posible selección suele no ser única, pudiéndose llegar a un resultado adecuado por similares caminos. Respecto a las *wavelets* madre, se encuentran agrupadas en familias con diferentes propiedades. En este estudio se emplean las *wavelets* Daubechies y Morlet.

Las relaciones entre pares de señales en el estudio microclimático de la Cueva del Rull, se obtienen después de haber diferenciado sus distintos componentes (bajas y altas frecuencias), lo que permite identificar comportamientos similares (en el dominio de tiempo - frecuencia) entre ellas. El análisis de semejanza entre dos señales se evalúa mediante el valor de la coherencia entre ellas. La coherencia es análoga al coeficiente de correlación cruzada, pero en el dominio de la frecuencia. El valor medio de este parámetro es un indicativo de la similitud entre dos señales. Un valor alto de coherencia (próximo a 1) indica que las dos señales son muy similares (en término de frecuencias contenidas, o periodicidades) mientras que un valor bajo (próximo a 0) indica una baja relación en cuanto a la composición frecuencial de ambas señales.

Además, también se evalúan la transformada cruzada de *wavelets* (*cross wavelet transform*, XWT) y la coherencia de la transformada de *wavelet* (*wavelet transform coherence*, WTC), calculadas a partir de dos transformadas continuas de *wavelet*. Para una mayor profundidad en el conocimiento del fundamento de la teoría de *wavelets* existen extensas referencias sobre el tema (Daubechies, 1992; Kaiser, 1994; Strang y Nguyen, 1996; Wickerhauser, 1994; entre otras).

En este estudio, el análisis de *wavelets* se realiza mediante la herramienta *Environmental Wavelet Tool* (EWT) (Galiana-Merino *et al.*, 2014), un código MATLAB desarrollado para el análisis y filtrado de diversas series temporales ambientales, y enfocado particularmente al análisis de las señales obtenidas en la monitorización de cuevas (Pla *et al.*, 2016a) (Figura 2.10). Además, en ella ha sido incluido el código presentado por Grinsted *et al.*, (2004), disponible como un paquete de código MATLAB para evaluar XWT y WTC entre pares de señales.



**Figura 2.10**  
Interfaz de la herramienta *Environmental Wavelet Tool* (EWT).



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 3. Resultados

---



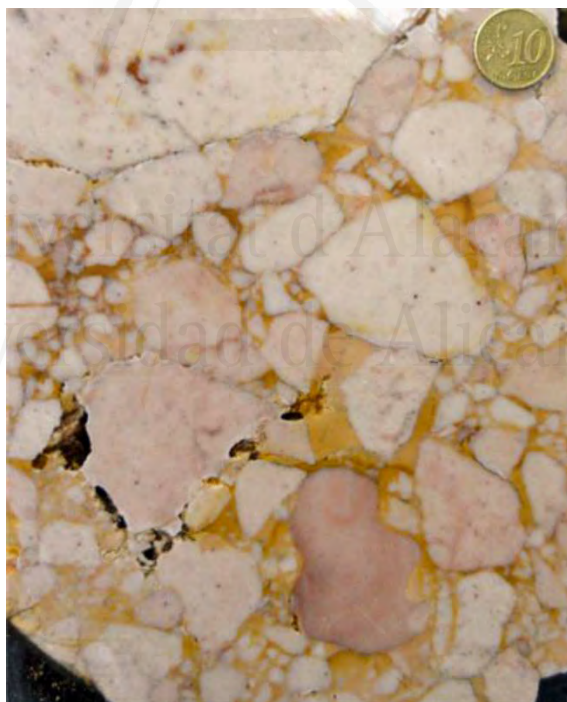
Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



### 3. Resultados

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ROCA ENCAJANTE DE LA CUEVA DEL RULL

Los materiales en los que se sitúa la Cueva del Rull y que actúan de roca encajante son unos paquetes de conglomerados masivos depositados sobre materiales calizos de edad Maastrichtiense (Cretácico superior). Se trata de conglomerados clastosostenidos (ortoconglomerados) con clastos heterométricos de morfología subangulosa a redondeada. También se reconocen fábricas brechoides tipo crackle, mosaico y caóticas. Composicionalmente, se trata de conglomerados oligomícticos de caliza, aunque los tipos texturales y las edades de las calizas que constituyen estos clastos son muy variados. La pasta que rellena el esqueleto de los ortoconglomerados es variable y presenta diferente coloración (oscura, anaranjada, rojiza, etc.) en función de su composición (Figura 3.1). Hay términos en los que predomina la matriz sobre el cemento y viceversa. La matriz es normalmente de naturaleza calcárea, diferenciándose una textura microcristalina (micrítica con diferentes grados de recristalización) y una matriz arenosa donde predominan los granos carbonáticos (fragmentos de roca y fósiles) y algún grano de terrígenos (2 - 8%), principalmente cuarzo. El tipo textural de porosidad predominante es la intergranular.



**Figura 3.1**  
**Aspecto general de los ortoconglomerados de la Cueva del Rull.**

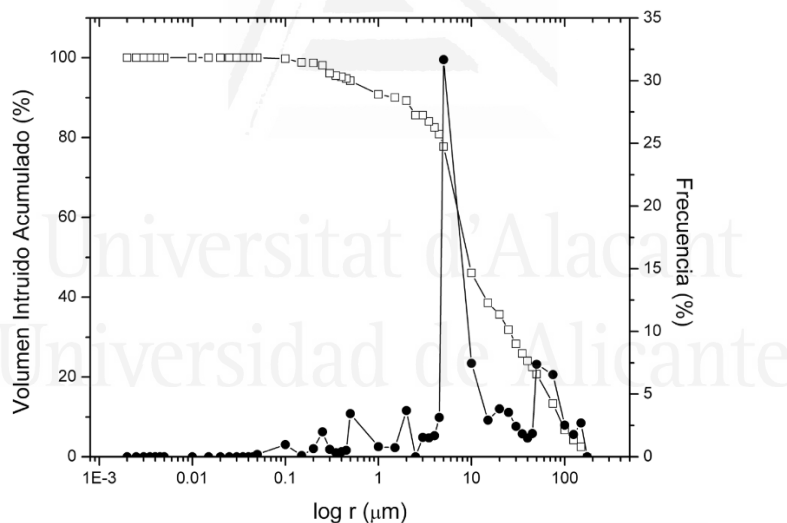
La roca encajante presenta una porosidad dual definida por poros y fisuras. Los poros son de tipo intergranular e intercrystalino y están presentes en los clastos, matriz y cementos. La porosidad

### 3. Resultados

secundaria, tipo fisura, es muy variable en cantidad o densidad, longitud, apertura, grado de cementación y conexión y se desarrolla principalmente por disolución.

Los valores de porosidad son muy bajos. Los valores de porosidad abierta ( $1.31 \pm 0.12\%$ ) y total ( $1.58 \pm 0.16\%$ ) son similares, lo que indica que hay poca porosidad cerrada. Los valores de densidad real ( $2.70 \pm 0.0 \text{ g cm}^3$ ) reflejan la naturaleza calcítica de la roca. Las curvas de distribución del tamaño de poros (Figura 3.2) son variadas para las distintas muestras de roca analizadas debido a la heterogeneidad de las mismas. No obstante, el valor de radio medio de poro es muy pequeño ( $<10 \mu\text{m}$ ), aunque la presencia de poros de mayor tamaño también se identifica a consecuencia de la existencia de fisuras en la roca.

Los valores de los coeficientes relacionados con el transporte de agua son muy bajos, reflejo de las propiedades del sistema poroso. La conductividad hidráulica, que cuantifica el transporte de agua cuando la roca está totalmente saturada en dicho elemento, es muy bajo. Los valores obtenidos varían desde el límite de detección del equipo ( $10^{-12} \text{ m s}^{-1}$ ) hasta  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ . Según la clasificación de Höltling para la permeabilidad de rocas y suelos, la roca encajante de la Cueva del Rull es muy poco permeable (valores  $<10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ ). El transporte de fluidos, por tanto, se produce principalmente a través de las fisuras, cuando las hay, que constituyen conductos preferenciales para la circulación de agua y aire a través de la roca encajante.

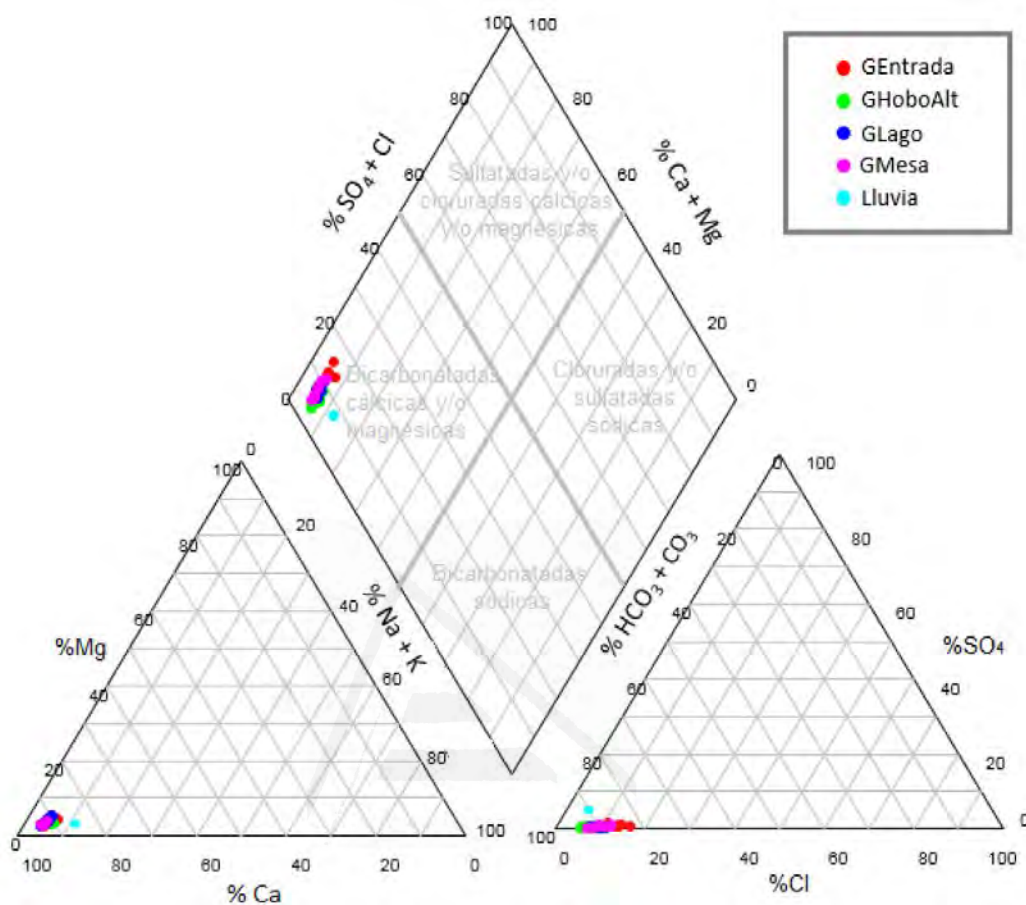


**Figura 3.2**  
Curva acumulada y distribución de radios de poros obtenidas con porosimetría de intrusión de mercurio para la roca encajante de la Cueva del Rull.

### 3.2. HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS DE INFILTRACIÓN

El agua tiene origen bicarbonatado cálcico, de lo que se deduce el predominio de la interacción agua - roca como principal agente de control del quimismo de las aguas. Además, en menor cantidad se identifican también componentes como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , iones

relacionados principalmente con la naturaleza del agua que se infiltra desde el suelo a la cueva (Figura 3.3).



**Figura 3.3** Relaciones iónicas de los elementos mayoritarios en las aguas de goteo (4 puntos) y agua de lluvia muestreadas.

El valor medio del pH es de  $7.87 \pm 0.01$ . A partir del análisis de la evolución temporal de los goteos, se concluye que el agua está sobresaturada en calcita durante todo el año, aunque en los meses de octubre y noviembre esta sobresaturación es mayor (Figura 3.4(a)), coincidiendo con el período de menor concentración de  $\text{CO}_2$  en la cueva dentro del ciclo anual. En cuanto a la variación de  $\text{pCO}_2$  en el agua muestreada, ésta alcanza los máximos valores entre junio y septiembre, como ocurre con la  $\text{pCO}_2$  del aire de la cueva, mientras que los valores mínimos son alcanzados en los meses más fríos, a partir de octubre - noviembre, coincidiendo también con el comportamiento de  $\text{CO}_2$  del aire. Esta época del año, en que la  $\text{pCO}_2$  del agua es menor y más propensa a la mayor precipitación de calcita, presenta la máxima tasa de formación de espeleotemas.

Además, el análisis de las distintas especies estudiadas muestra que, a lo largo de un ciclo anual, no existen fluctuaciones significativas en las concentraciones de las mismas. Los iones de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se encuentran por debajo de 4 ppm durante todo el registro anual estudiado, sin apenas alteraciones. En cambio, los iones de  $\text{Cl}^-$  y los  $\text{NO}_3^-$  con valores medios de concentración de 10.45 y 6.94 ppm respectivamente, presentan variaciones anuales en sus valores de concentración (disminuyen de forma significativa en el período estival y aumentan en el período invernal).



### 3. Resultados

La intensidad del volumen de goteo en el interior de la cavidad es escasa durante todo el ciclo anual, aunque su evolución temporal coincide con la ocurrencia de precipitaciones externas, siendo en invierno cuando se registran las mayores tasas de goteo (Figura 3.4(b)). No obstante, las aguas de infiltración originadas a consecuencia de precipitaciones de corta duración y escaso volumen, no alcanzan el interior de la cueva y, por tanto, durante estos episodios los goteos permanecen inactivos.

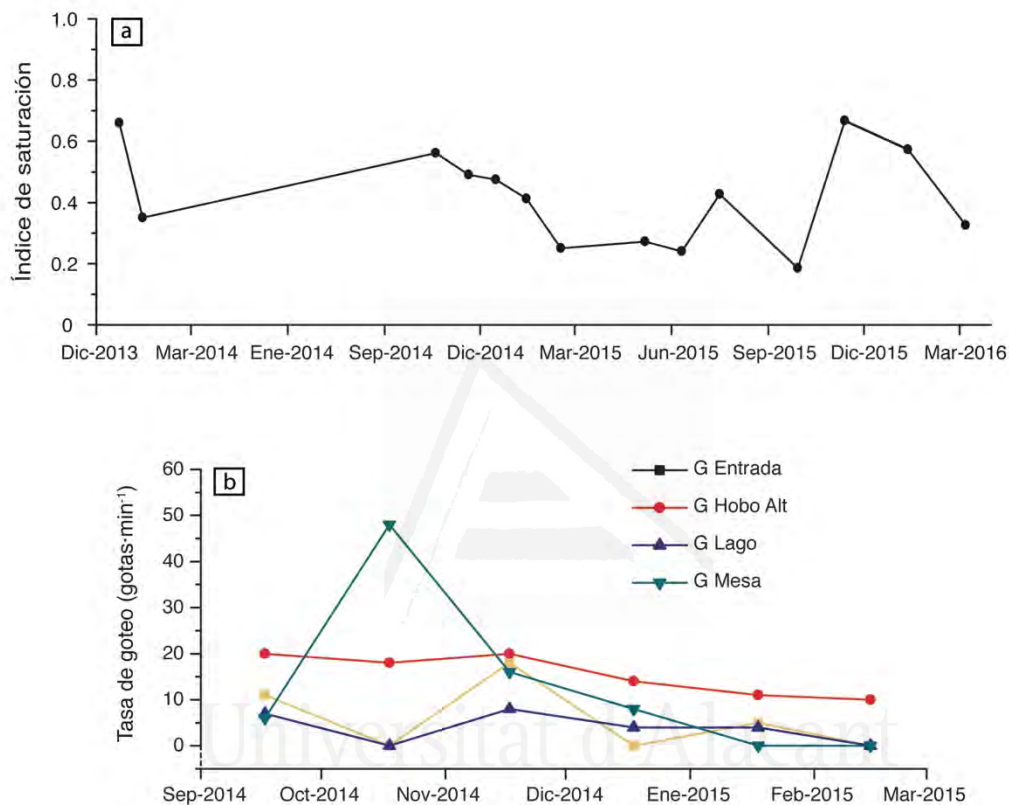


Figura 3.4

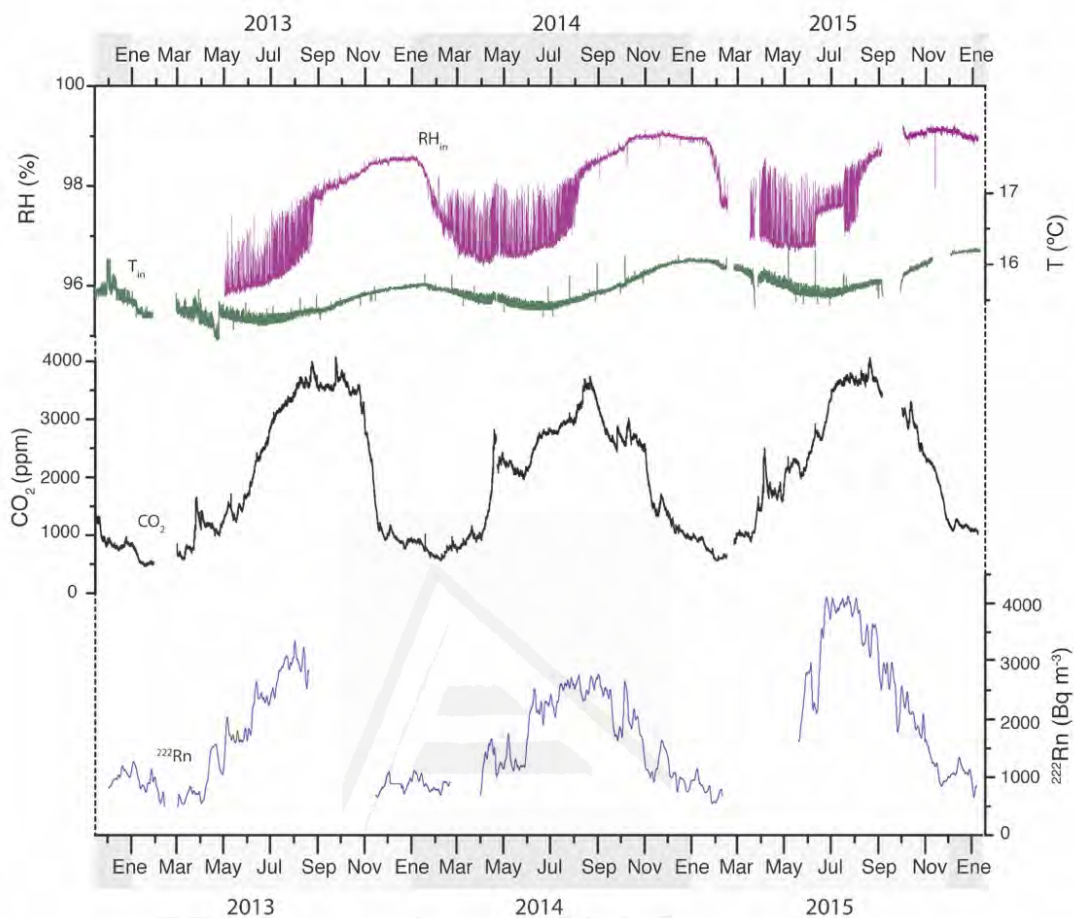
(a) Evolución temporal del índice de saturación en calcita calculado a partir de los datos de todos los goteos analizados. (b) Evolución temporal de las tasas de goteo de 4 puntos estudiados. El muestreo de agua solamente se realizó en determinadas campañas puntuales y no coincide con el registro de parámetros microclimáticos y del suelo.

#### 3.3. CARACTERIZACIÓN MICROCLIMÁTICA DE LA CUEVA DEL RULL

Las condiciones microclimáticas de la Cueva del Rull fueron registradas de forma continua para el período diciembre de 2012 - enero de 2016. Tanto el  $\text{CO}_2$  como el  $^{222}\text{Rn}$  describen ciclos anuales similares, que marcan los máximos y mínimos anuales de concentración, y que son indicadores de los ciclos de carga y descarga gaseosa que experimenta la cavidad.

La temperatura media en el exterior ( $T_{\text{out}}$ ) varía desde  $10.4\text{ }^\circ\text{C}$  en los meses más fríos a  $30.1\text{ }^\circ\text{C}$  en verano, siendo el valor medio de  $17.4\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.5). Este parámetro experimenta oscilaciones

considerables a lo largo del año debido a las distintas estaciones climáticas. La humedad relativa en el exterior ( $RH_{out}$ ) tiene un valor anual medio de 62%, debido a la proximidad de la cueva al mar.



**Figura 3.5**

**Condiciones microclimáticas de la cueva (señales sin tratar). Temperatura y humedad relativa interior ( $T_{in}$  y  $RH_{in}$ ) y concentración de  $CO_2$  y  $^{222}Rn$ .**

El valor medio anual de precipitaciones, para el período de estudio, es de 457 mm. Las lluvias se distribuyen heterogéneamente a lo largo del ciclo anual, aunque predominan en la primavera y otoño. La monitorización de los parámetros del suelo solamente se realizó de manera continua desde febrero de 2015 a enero de 2016. En este período, el valor medio mínimo de temperatura fue de 6.8 °C (febrero de 2015) mientras que el máximo (28.9 °C) ocurrió en julio de 2015. En cuanto al contenido volumétrico de agua en el suelo, su valor medio para el período de monitorización fue de 0.14  $m^3\ m^{-3}$  (Figura 3.6). Dentro de la cueva predomina la estabilidad termohigrométrica, incluso con la presencia de visitantes. La temperatura media dentro de la cueva es de 16.1 °C, con una amplitud térmica anual menor a 0.5 °C (Tabla 3.1). La temperatura en el interior describe un ciclo anual con los máximos valores durante el invierno y los mínimos durante el verano.

### 3. Resultados

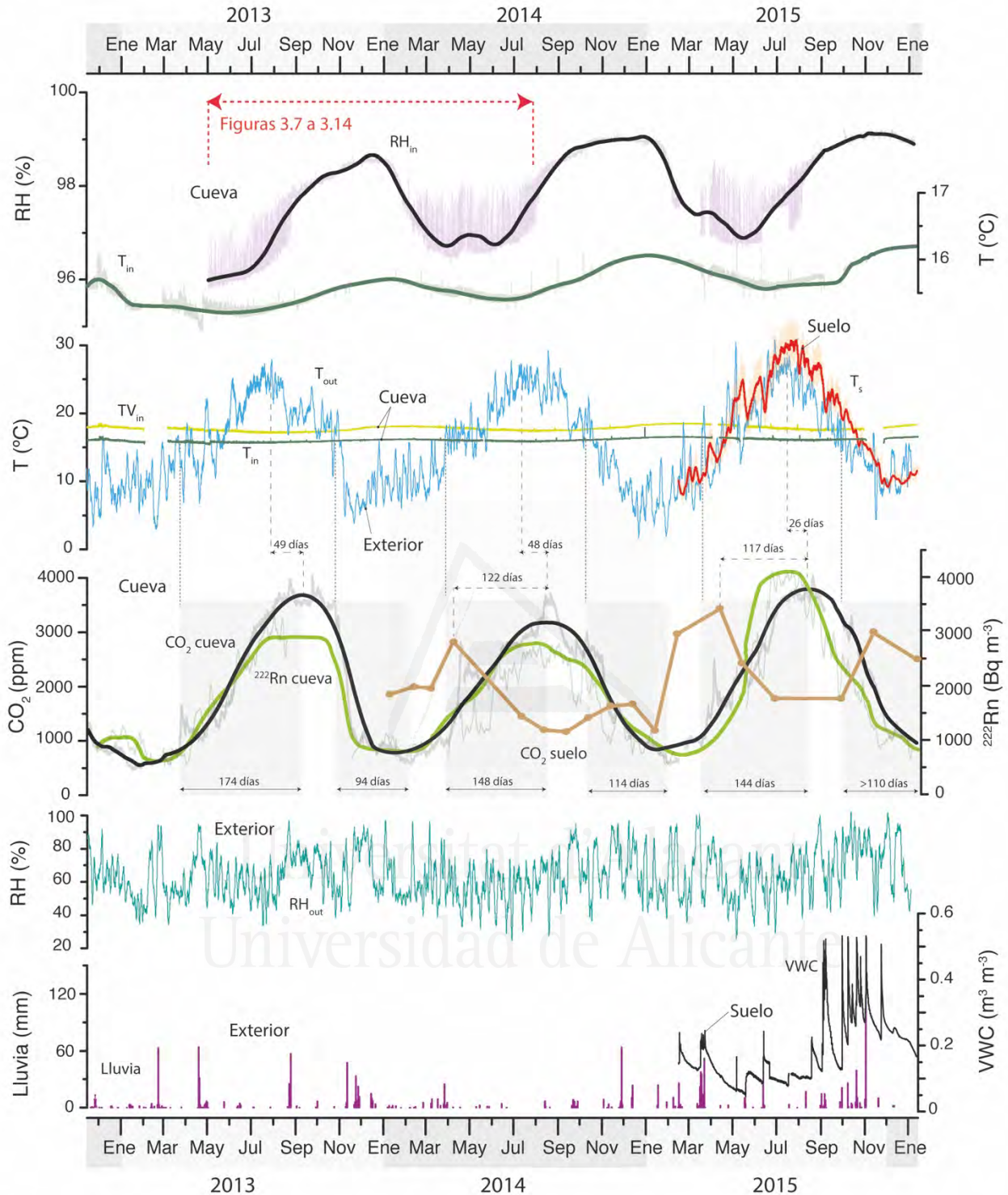


Figura 3.6

Condiciones microclimáticas de la cueva (ver Figura 3.5), condiciones exteriores y del suelo para el período diciembre de 2012 - enero de 2016 (ver Tabla 3.1). Las áreas sombreadas en gris indican los períodos de recarga gaseosa y ventilación. Las líneas discontinuas indican cuando se produce el cambio de estado gaseoso en la cueva. El período de tiempo comprendido entre la máxima diferencia entre la temperatura exterior ( $T_{out}$ ) y la temperatura interior ( $T_{in}$ ) también está indicado en líneas discontinuas (ver sección 3.4. y Tabla 3.2). Las líneas gruesas sobre  $T_{in}$ ,  $RH_{in}$ ,  $CO_2$  y  $^{222}Rn$  son el resultado de aplicar DWT a las señales y, por tanto, representan la tendencia natural de los distintos parámetros. El contenido volumétrico de agua en el suelo (VWC) y la lluvia (mm) también están representados.

Tabla 3.1

Resumen de parámetros ambientales en la Cueva del Rull y sus estadísticos básicos.

		CO <sub>2</sub> (ppm)	<sup>222</sup> Rn (Bq m <sup>-3</sup> )	T <sub>in</sub> (°C)	RH <sub>in</sub> (%)	Lluvia anual (mm)
2013	Media	1943	1394	15.9	97.6	501
	Máximo	3581	2884	16.1	98.5	
	Mínimo	526	679	15.7	96.4	
2014	Media	1935	1648	16.1	98.0	248
	Máximo	3169	2759	16.5	99.0	
	Mínimo	695	816	15.9	97.2	
2015	Media	2273	2299	16.3	98.2	623
	Máximo	3659	4041	16.6	99.1	
	Mínimo	647	641	16.1	97.1	

La humedad relativa en el interior de la Cueva del Rull (RH<sub>in</sub>) permanece siempre cercana a valores de condensación (>97%) y describe un ciclo anual similar al de la temperatura interior (Figuras 3.5 y 3.6). Aunque la estabilidad térmohigrométrica se puede considerar constante durante todo un ciclo anual, desde marzo hasta agosto se detectan variaciones diarias ( $\pm 0.1$  °C) en la temperatura interior (T<sub>in</sub>), y que desaparecen de septiembre a febrero (Figuras 3.5 y 3.6). RH<sub>in</sub>, al igual que T<sub>in</sub>, sufre variaciones diarias notables ( $\pm 1\%$ ) desde marzo a septiembre. Para el período completo estudiado, ambos parámetros describen cierta tendencia constante a aumentar ligeramente ( $0.2$  °C año<sup>-1</sup> (T<sub>in</sub>) y  $0.3\%$  año<sup>-1</sup> (RH<sub>in</sub>)). La misma tendencia se identifica en la temperatura exterior (T<sub>out</sub>). La presión en el interior de la cavidad tiene un valor medio de 961 mbar, con un rango de oscilación no superior a 32 mbar. Su valor es muy cercano a la presión en el exterior (962 mbar, valor medio), lo que indica una buena conexión entre atmósfera exterior e interior. El valor de CO<sub>2</sub> varía desde 526 ppm (en invierno) a 3659 ppm (en verano). El <sup>222</sup>Rn muestra un comportamiento muy similar con valores en invierno de 641 Bq m<sup>-3</sup> y máximos en verano de hasta 4041 Bq m<sup>-3</sup> (Tabla 3.1).

Un factor clave para que la cueva actúe como fuente o almacén temporal de CO<sub>2</sub> es la relación T<sub>in</sub> - T<sub>out</sub>. La diferencia de densidad entre el aire exterior y el interior es uno de los factores determinantes del intercambio gaseoso entre cueva y atmósfera. Aunque no se muestra gráficamente, la diferencia de densidad entre ambas masas de aire se ha calculado usando la ecuación de los gases ideales y asumiendo que el aire es una mezcla de vapor de agua y aire seco. Particularmente para la cueva, se ha tenido en cuenta la concentración de CO<sub>2</sub> en el cálculo (Cuezva, 2008), ya que una elevada presión parcial de CO<sub>2</sub>, como la que en ocasiones puede producirse en las cuevas, puede afectar significativamente a la densidad del aire contenido. El período de ventilación de la cueva, es decir, cuando la concentración de CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn en su interior alcanza los valores mínimos, queda condicionado a esta relación y ocurre cuando la densidad del aire interior es menor que la del aire exterior (T<sub>out</sub> < T<sub>in</sub>). Por el contrario, la recarga gaseosa de la cavidad, durante la que la conexión entre cueva - atmósfera es limitada, ocurre en los meses de verano, cuando la densidad del aire interior es mayor que la del aire exterior (T<sub>out</sub> > T<sub>in</sub>). Otro

### 3. Resultados

método para considerar la variación en la densidad provocada por altas presiones parciales de CO<sub>2</sub> es el propuesto por Kowalski y Sanchez-Cañete (2010): la definición de la temperatura virtual (TV). La diferencia entre T<sub>out</sub> y la temperatura virtual en el interior de la cavidad (TV<sub>in</sub>) se debería utilizar en vez de considerar únicamente la temperatura interior sin modificar (T<sub>in</sub>). En la Cueva del Rull, y dado que los valores de concentración de CO<sub>2</sub> en el interior no son demasiado elevados, el uso de TV<sub>in</sub> en lugar de T<sub>in</sub> no aporta cambios substanciales, y por tanto, se considera apropiado utilizar T<sub>in</sub> para realizar los cálculos necesarios (Figura 3.6). Esto ya se observó, del mismo modo, en el cálculo de la densidad del aire, que se realizó incluyendo las variaciones en la concentración de CO<sub>2</sub> en aire.

#### 3.3.1. Análisis de los componentes frecuenciales de las series ambientales registradas en la Cueva del Rull

Debido a la presencia de visitas en la Cueva del Rull, la tendencia natural de la dinámica gaseosa (asociada a un componente de baja frecuencia en las señales registradas) se ve afectada por eventos de alta frecuencia (de periodicidad diaria) que añaden un componente artificial a las señales (Pla *et al.*, 2016a). Además de las visitas, episodios esporádicos (como puede ser la ocurrencia de alguna precipitación) también inducen perturbaciones de alta frecuencia sobre la tendencia media. El análisis de los diferentes componentes de la señal, que se muestra a continuación, se realiza exclusivamente para el período comprendido entre mayo de 2013 y agosto de 2014 (Figura 3.7), como queda indicado en la Figura 3.6.

##### a) *Componente de baja frecuencia: características estacionales*

El componente de baja frecuencia de las señales de CO<sub>2</sub>, RH<sub>in</sub> y T<sub>in</sub> describe un comportamiento cíclico (Figura 3.7). Cuando los componentes de baja y alta frecuencia son separados de la señal original registrada, se puede considerar que el componente de baja frecuencia queda libre del efecto que origina la presencia de visitantes en la cueva. El filtrado de señales se ha realizado usando la transformada discreta de *wavelet* (DWT), y concretamente utilizando la *wavelet* madre Daubechies 10 y escala 8. El análisis de semejanza realizado entre T<sub>in</sub> y RH<sub>in</sub> (en su componente de baja frecuencia o altas periodicidades), da un valor de coherencia entre señales de 0.996, indicador de la estrecha relación que existe entre ambos parámetros en la cueva. T<sub>in</sub> depende directamente de T<sub>out</sub>, aunque se observa cierto retraso de la temperatura interior con respecto a la exterior. Mientras que T<sub>out</sub> alcanza su valor máximo en agosto, T<sub>in</sub> lo hace en enero, lo que supone un retraso de 6 meses de una señal con respecto a otra debido, posiblemente, a la conductividad térmica de la roca encajante.



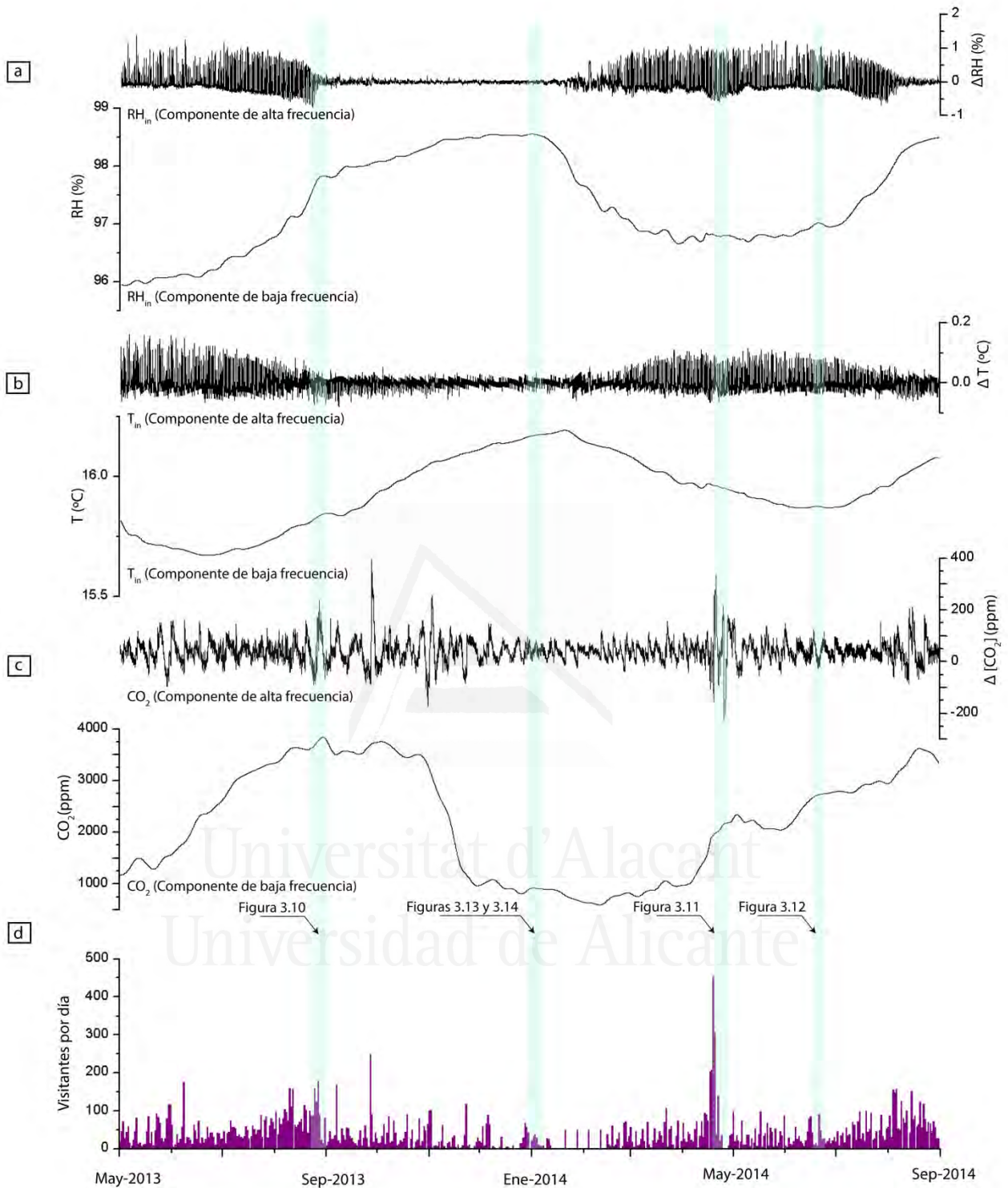


Figura 3.7

Componentes de baja y alta frecuencia de (a) humedad relativa interior ( $RH_{in}$ ), (b) temperatura interior ( $T_{in}$ ) y (c)  $CO_2$ . Las señales mostradas son el resultado de aplicar DWT (Daubechies 10, escala 8) a las señales originales. (d) Visitas diarias en la cueva. El análisis de *wavelets* se realiza exclusivamente para el período (mayo de 2013 - agosto de 2014. Ver sección 3.3.1.).

### 3. Resultados

El componente de baja frecuencia de la señal de CO<sub>2</sub> (Figura 3.7(c)) muestra dos épocas diferenciadas a lo largo del ciclo anual. Esta periodicidad anual de la señal es consecuencia de los dos estados que afectan a la cueva y que originan la ventilación o aislamiento de su atmósfera gaseosa interior. La relación entre la temperatura interior y exterior afecta directamente al comportamiento del CO<sub>2</sub> durante todo el ciclo anual (Figuras 3.5 y 3.6) ya que implica variaciones en la densidad de las distintas masas de aire. Durante el invierno, la ventilación gaseosa se produce debido a un proceso de renovación del volumen de aire existente dentro de la cavidad a consecuencia de la entrada continuada de una masa de aire frío atmosférico a través de todo el sistema de fisuras del epikarst y con una concentración de CO<sub>2</sub> mucho menor que la que existe en el interior. Por el contrario, durante los meses más calurosos, cuando  $T_{in} < T_{out}$ , la cueva funciona como una trampa de aire frío que queda retenido en su interior. El mecanismo que predomina en este estado es el de difusión directa del CO<sub>2</sub> del aire del suelo que, por un gradiente de concentración, se desplaza a la zona con menor concentración (la cueva) y que origina el aumento de la concentración en el interior de la misma.

#### b) *Componente de alta frecuencia*

Este componente queda definido, en gran parte, por las perturbaciones que los visitantes de la cueva ejercen sobre el microclima de la misma. Las variaciones más importantes en los componentes de alta frecuencia en las señales de  $T_{in}$  y  $RH_{in}$  ocurren cuando aumenta el número de visitantes que acceden a la cueva (desde abril a octubre) que, además y aproximadamente, se corresponde con el período en que la atmósfera de la cueva permanece en estado de aislamiento con respecto a la atmósfera exterior (Figuras 3.6 y 3.7. En esta última se estudia el período comprendido entre mayo de 2013 y agosto de 2014). Las variaciones en el componente de alta frecuencia en  $T_{in}$  y  $RH_{in}$  se reducen exactamente en el período en que  $T_{in}$  y  $RH_{in}$  tienen una marcada tendencia natural (asociada al componente de baja frecuencia) ascendente. Este hecho favorece que la propia inercia térmica del sistema absorba los impactos que la entrada de visitantes provoca sobre la temperatura y la humedad de la cueva (los impactos son iguales o menores al incremento que se produciría de manera natural a escala diaria).

En la Figura 3.8 las señales son analizadas por pares ( $T_{out}$  y  $T_{in}$ , CO<sub>2</sub> y diferencia de  $T_{out} - T_{in}$  y CO<sub>2</sub> y lluvia). La relación CO<sub>2</sub> - diferencia de  $T_{out} - T_{in}$  confirma que los cambios en la densidad de la masa de aire (a consecuencia de las variaciones de temperatura) son un factor clave en la ventilación de la cueva. El motivo de utilizar  $T_{out} - T_{in}$  y no el valor de densidades, se debe a la falta de datos para el cálculo de este parámetro en ciertos períodos de la serie temporal.



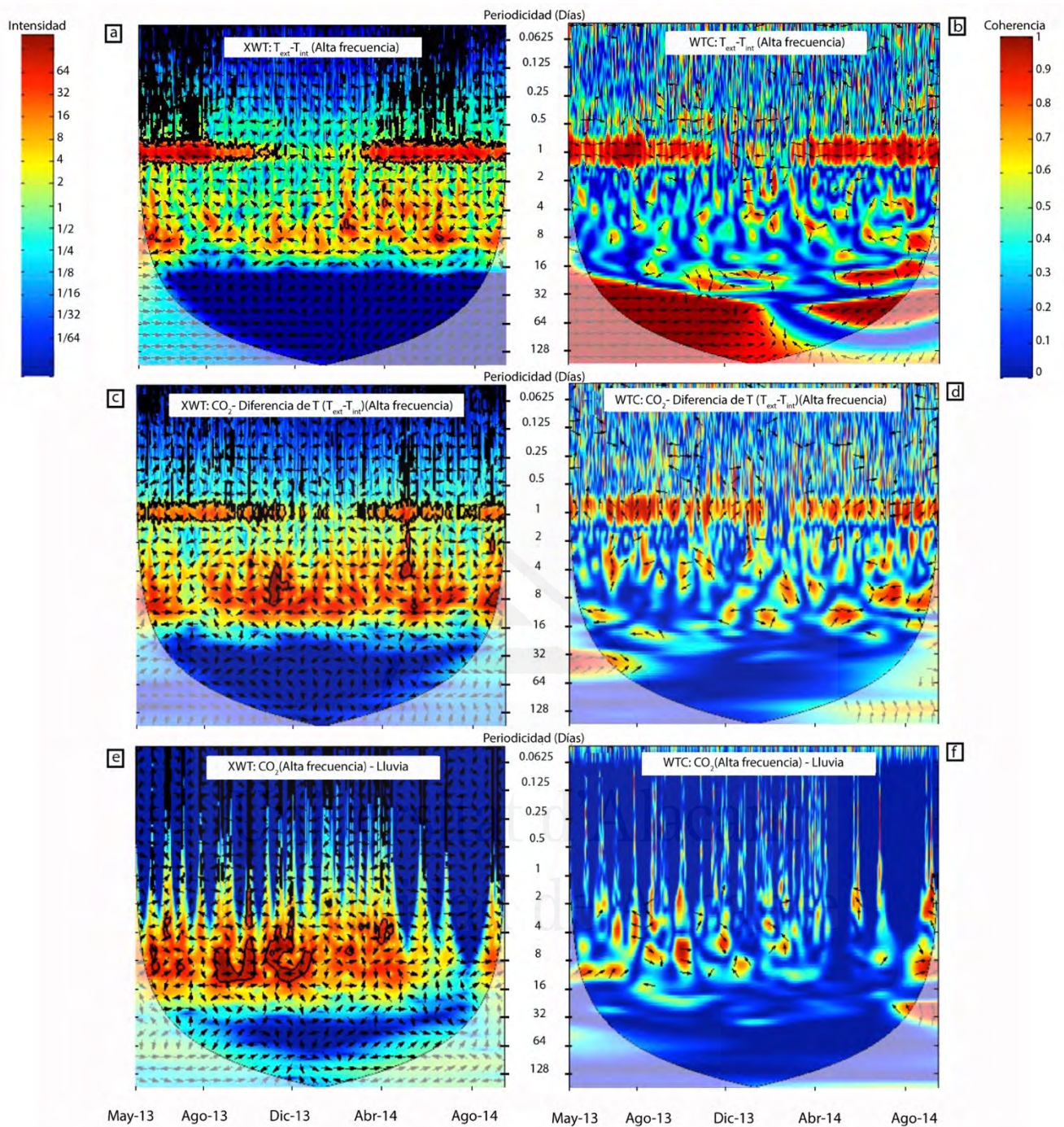


Figura 3.8

Análisis XWT (*cross wavelet transform*) y WTC (*wavelet transform coherence*) entre pares de señales: (a, b)  $T_{out} - T_{in}$ , (c, d)  $CO_2 - T_{out} - T_{in}$ , (e, f)  $CO_2 - \text{Lluvia}$ . La intensidad y coherencia del análisis se indica en los márgenes, con rangos que varían desde tonos oscuros (débil) a tonos claros (intensa). Las flechas indican la relación de fase entre señales (en fase: apuntando hacia la derecha, anti fase: apuntando hacia la izquierda, una señal adelantada con respecto a otra  $90^\circ$ : apuntando hacia arriba o hacia abajo). Las líneas curvas indican el cono de influencia, área donde los efectos de borde son importantes.



#### b.1) DIFERENCIA DE TEMPERATURAS ( $T_{out} - T_{in}$ )

En la Figura 3.8(a) y 3.8(b), la banda de periodicidad 1 día se identifica cuando se hace el análisis XWT (*cross wavelet transform*) y WTC (*wavelet transform coherence*) sobre los componentes de alta frecuencia de  $T_{out}$  y  $T_{in}$ . Aparecen regiones de alta energía espectral en el dominio del tiempo - frecuencia, que en la banda de 1 día están relacionadas en fase, y con valores de WTC próximos a 1. Para los escalogramas que se muestran en la Figura 3.8, el cono de influencia (líneas curvas) determina las áreas en las que los efectos de borde (consecuencia de la aplicación del análisis *wavelet* cuando se escalan los filtros sobre señales que tienen longitudes finitas) no pueden ser ignorados. Por ello, las regiones delimitadas no deben ser consideradas. Este efecto de borde está causado por el insuficiente número de puntos de datos tanto en el inicio como en el extremo de la serie finita.

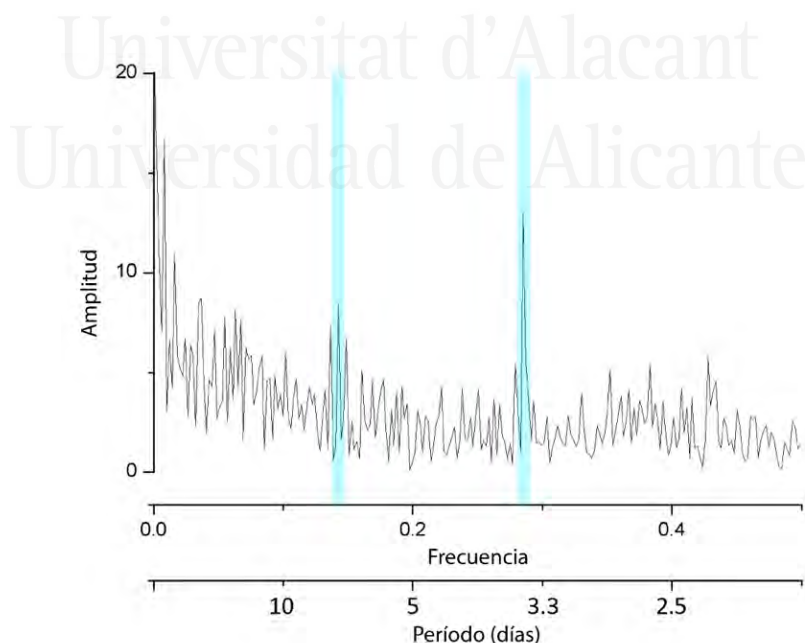
Para el período mayo de 2013 - agosto de 2014, el número de visitantes en la cueva fue de 20129 (Figura 3.7(d)). Pero el 84% de las visitas (16860) tuvo lugar durante los meses de calor (abril a octubre). El número de visitas en estos meses fue de 355 personas por semana, mientras que, de noviembre a marzo, este valor disminuyó a 166 personas. La banda de periodicidad 1 día se identifica en aquellos meses en que la cueva permanece aislada (abril a octubre), coincidiendo con las oscilaciones que se identifican en las señales de  $RH_{in}$  y  $T_{in}$  (Figura 3.7(a,b)). Esta banda estaría relacionada con las variaciones diarias de temperatura exterior, que repercuten en la temperatura interior de la cueva y con el efecto de las visitas que diariamente acceden a la cueva. Por el contrario, para la mayor parte del período en que la cueva está ventilada, esta banda de periodicidad 1 día desaparece en el análisis de  $T_{out} - T_{in}$ . Las causas responsables de esto pueden ser, por una parte, que, durante el período de aislamiento de la cavidad, la influencia de la temperatura exterior sobre la interior es mayor, identificándose los ciclos diarios (día - noche) que experimenta la temperatura exterior. La influencia de  $T_{out}$  sobre el interior de la cavidad es mayor durante el período de aislamiento. Cuando la cueva está en estado de ventilación, los procesos de renovación de las masas de aire tienen un efecto responsable de amortiguar las posibles alteraciones en la cueva. Por otra parte, la presencia de visitantes durante el período de aislamiento se acentúa, lo que provoca, por sí mismo, una alteración de la dinámica natural que, además, se altera con la frecuente apertura de la puerta de la cueva. Hay que destacar que ambas señales ( $T_{out} - T_{in}$ ) se encuentran en fase (flechas apuntando hacia la derecha en la Figura 3.8(a,b)) para toda la banda de periodicidad 1 día (durante el aislamiento de la cueva). Sin embargo, en noviembre de 2013, se identifica un período corto de tiempo en que las flechas cambian su orientación, posiblemente debido a la rápida descarga gaseosa que se produce en la cueva en esas fechas.

#### b.2) INFLUENCIA DE LOS EVENTOS DE ALTA FRECUENCIA EN LA SEÑAL DE $CO_2$

Desde mayo a septiembre, el componente de baja frecuencia de la señal de  $CO_2$  refleja la recarga gaseosa de la cueva (debido a un flujo difusivo de  $CO_2$  en el que las moléculas de  $CO_2$  de la masa de aire de mayor concentración, el suelo, se mueven hacia la masa de

aire de menor concentración, la cueva (ver secciones 3.6.3. y 4.4.2.)), mientras que, durante el invierno, se registra un patrón opuesto por el que la concentración de  $\text{CO}_2$  en el interior de la cueva disminuye bruscamente. En la Figura 3.8(c) y 3.8(d), la banda de periodicidad 1 día se detecta cuando se estudia la relación entre  $\text{CO}_2$  y la diferencia de  $T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$ , a pesar de que la señal de  $\text{CO}_2$ , por sí misma, no refleja ciclos diarios evidentes.

Los eventos de alta frecuencia que pueden afectar a la señal de  $\text{CO}_2$  son dos. En primer lugar, algunos eventos de lluvia, que causan alteraciones en la concentración de  $\text{CO}_2$ , aunque estos no son muy frecuentes. El gráfico WTC obtenido del análisis de las señales de  $\text{CO}_2$  y lluvia (Figura 3.8(e) y 3.8(f)) muestra áreas de importante correlación entre ambas señales en momentos coincidentes con eventos de precipitación (agosto - septiembre 2013, noviembre - diciembre 2013 y marzo - abril 2014). En segundo lugar, las alteraciones más importantes en el componente de alta frecuencia de la señal de  $\text{CO}_2$  se producen después del impacto de una visita masiva (grupos de más de 50 personas), que produce un incremento puntual de la concentración de  $\text{CO}_2$  con origen antrópico (Figura 3.7(c,d)). La línea base de la concentración de  $\text{CO}_2$  después de un evento masivo se recupera en función del estado en que se encuentre la cueva (aislamiento o ventilación). En la Figura 3.8(c) se identifican áreas de importante correlación entre  $\text{CO}_2$  y  $T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$  en la banda de periodicidad 1 día, pero también, áreas de correlación destacable en las bandas de periodicidad 4 y 16 días, aunque esto no se confirma con WTC (Figura 3.8(d)). Si se analiza el espectro de densidades del régimen de visitas (Figura 3.9), se comprueba como las frecuencias predominantes son 0.13 y 0.28 (equivalentes a periodicidades de 7.7 y 3.6 días respectivamente), que estarían localizadas entre las bandas de 4 y 16 días previamente descritas. Por tanto, este hecho puede confirmar la influencia de los visitantes sobre las señales de  $\text{CO}_2$  y  $T_{\text{in}}$  en el interior de la cavidad.



**Figura 3.9**

**Diagrama de densidad espectral para las visitas en el período mayo 2013 - agosto 2014.**

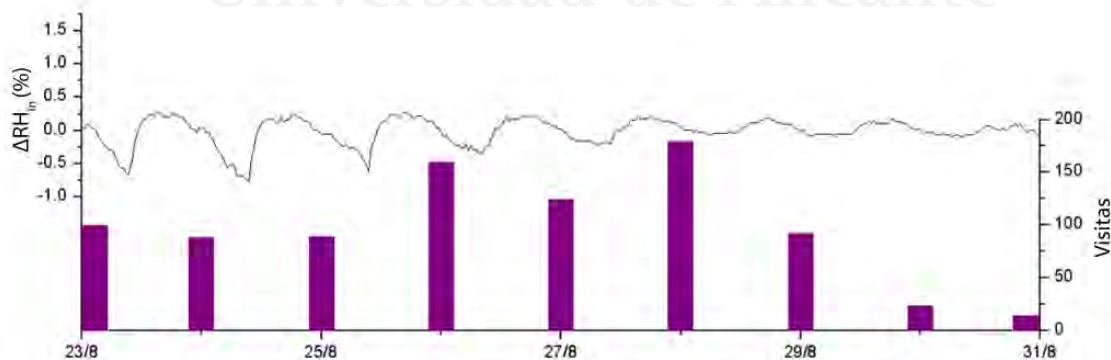
### 3. Resultados

La relación entre  $\text{CO}_2$  y diferencia de  $T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$  se acentúa en noviembre de 2013 y abril de 2014 con periodicidades marcadas fuertemente en la banda de 4 - 8 días (Figura 3.8(c)). Estas áreas se corresponden con el cambio de situación en la ventilación de la cueva. En noviembre de 2013, la Cueva del Rull pasa de un estado de estancamiento gaseoso frente a la ventilación (descarga del sistema), mientras que en abril de 2014 ocurre lo contrario (recarga del sistema).

#### 3.3.2. Análisis del impacto antrópico producido sobre el microclima de la Cueva del Rull

El componente de alta frecuencia de la señal se ha evaluado estudiando determinados eventos coincidentes con cada uno de los distintos estados del componente de baja frecuencia (aislamiento o ventilación gaseosa). Esto se ha realizado exclusivamente para el período comprendido entre mayo de 2013 y agosto de 2014.

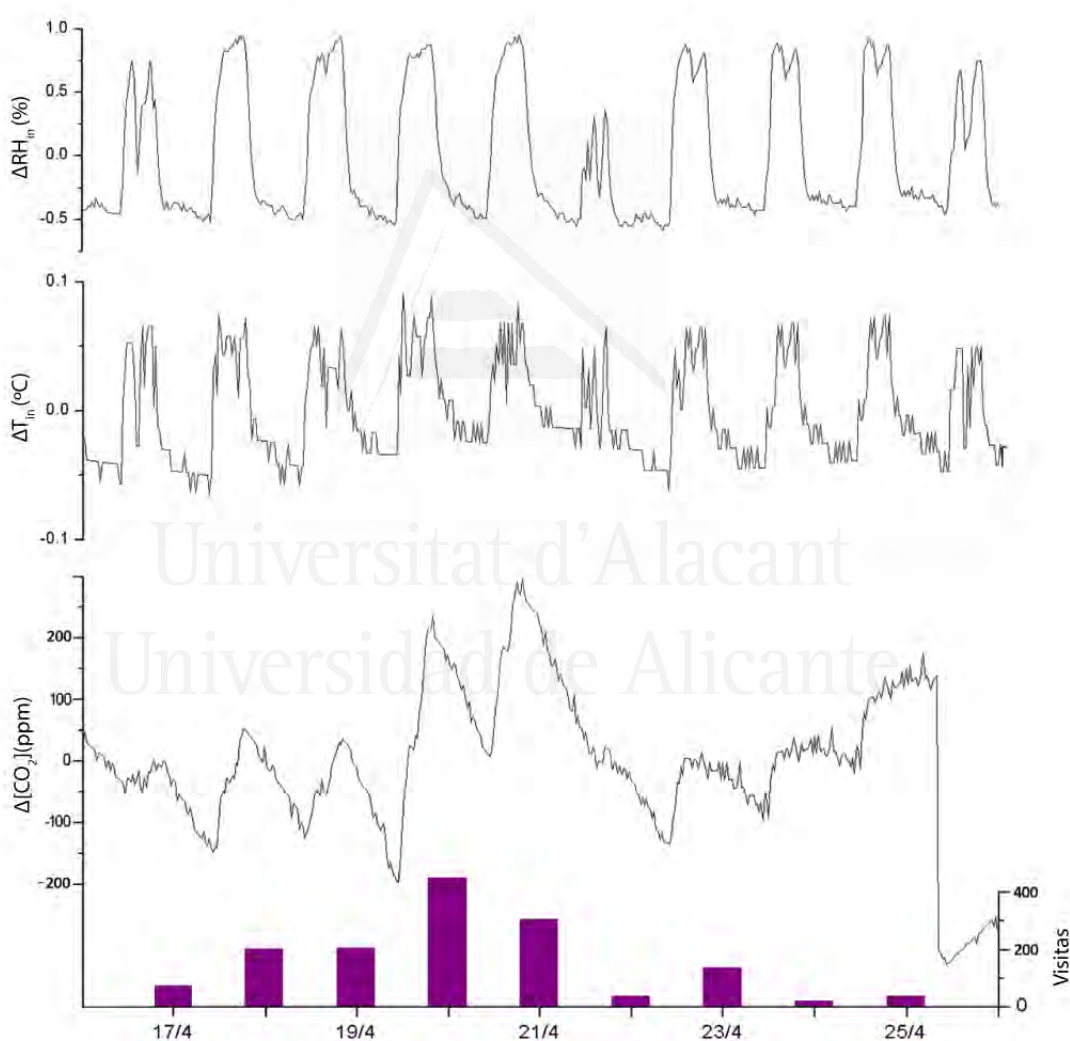
Durante el período de aislamiento, y para el intervalo de tiempo estudiado, las oscilaciones diarias apreciables en  $T_{\text{in}}$  y  $\text{RH}_{\text{in}}$  finalizan el 28 de agosto de 2013 (Figura 3.10). Estas oscilaciones tienen lugar de forma intensa desde mayo a mitad de agosto, cuando el componente de baja frecuencia de  $T_{\text{in}}$  tiene sus valores más bajos. Cuando los valores de  $T_{\text{in}}$  empiezan a aumentar en la cueva (mitad de agosto), las variaciones diarias del componente de alta frecuencia empiezan a suavizarse y pasan a ser indetectables en el mes de septiembre cuando, además, el número de visitantes que accede a la cueva también disminuye. Estas variaciones diarias vuelven a ser significativas a partir de marzo de 2014, cuando el componente de baja frecuencia de  $T_{\text{in}}$  disminuye y el número de visitantes en la cueva comienza a aumentar, acentuándose así la relación directa existente entre la presencia de visitantes en la cavidad y  $T_{\text{in}}$  y  $\text{RH}_{\text{in}}$ , y su dependencia con el estado de la atmósfera de la cueva (ventilación o aislamiento).



**Figura 3.10**  
Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de  $\text{RH}_{\text{in}}$  (alta frecuencia) y visitas (agosto de 2013).

En la Figura 3.11 se analiza el período comprendido entre el 17 y el 21 de abril de 2014, período coincidente con las vacaciones de Pascua, y durante el que la cueva comienza a estar aislada desde el punto de vista de su dinámica gaseosa. Durante este período se registraron 1247 visitas en la

cavidad, siendo el 20 de abril el día con máxima afluencia, con un total de 453 personas. El componente de alta frecuencia de la señal de  $\text{CO}_2$  se ve afectado por un incremento neto de 275 ppm después de 5 días consecutivos de visitas (desde el 17 de abril a las 17:30 hasta el 21 de abril a las 17:30), mientras que el componente de baja frecuencia experimenta un aumento natural de  $\text{CO}_2$  de 670 ppm (Figura 3.7). La presencia continuada de visitantes en la cavidad no permite que la concentración de  $\text{CO}_2$  previa a los eventos masivos se recupere y se produce un incremento acumulado dentro de la cueva. A partir del día 24 de abril, cuando las visitas empiezan a verse reducidas, el componente de alta frecuencia de  $\text{CO}_2$  experimenta un descenso de casi 500 ppm en 24 h, alcanzado los mismos niveles de  $\text{CO}_2$  que los que presenta el componente de baja frecuencia de la señal (Figura 3.7). En este mismo período  $T_{\text{in}}$  y  $\text{RH}_{\text{in}}$  muestran oscilaciones diarias, a consecuencia de la presencia de los visitantes, que desaparecen a partir del día 22 de abril, coincidentes con la disminución del régimen de visitas en la cueva.



**Figura 3.11**

**Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de  $\text{RH}_{\text{in}}$ ,  $T_{\text{in}}$  y  $\text{CO}_2$  (alta frecuencia) y visitas (abril de 2014).**

En junio de 2014, entre los días 23 y 30, y cuando la cueva aún permanece aislada, una media de 25 personas accede diariamente. La Figura 3.12 muestra como la concentración de  $\text{CO}_2$  disminuye 100 ppm en estos 4 días. Mientras que el componente de baja frecuencia de la señal muestra una

### 3. Resultados

tendencia ascendente (Figura 3.7), el componente de alta frecuencia tiene una pendiente contraria, lo que apunta hacia el predominio de la dinámica natural gaseosa de la cueva.

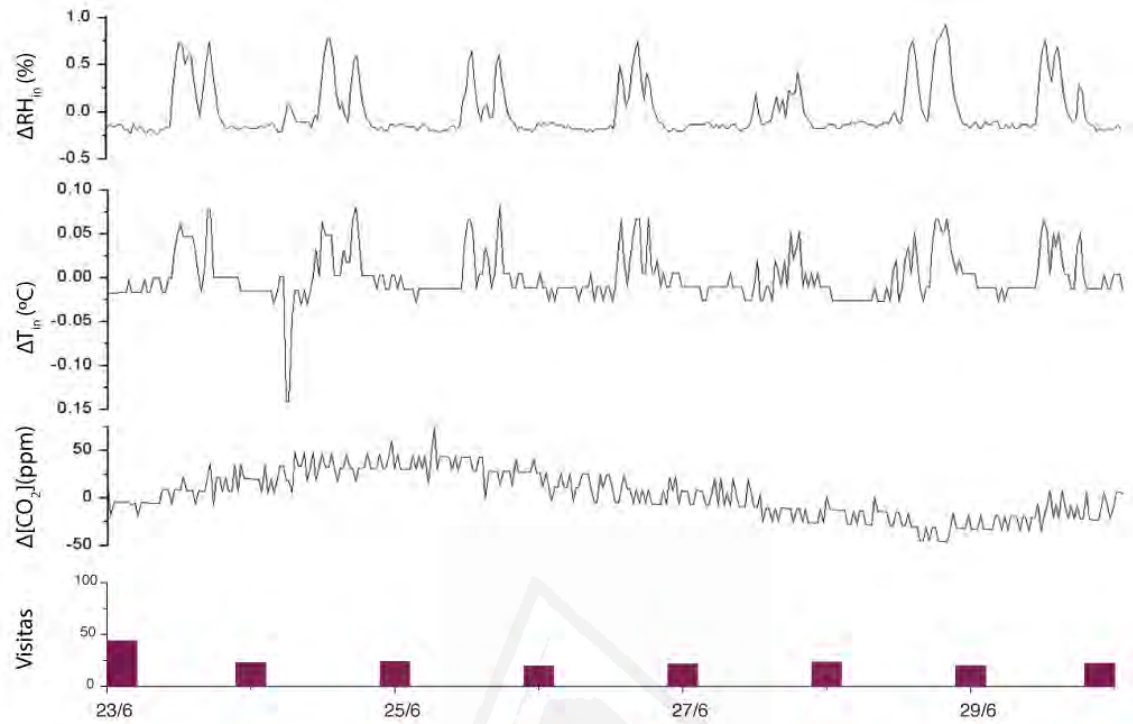


Figura 3.12

Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de  $RH_{in}$ ,  $T_{in}$  y  $CO_2$  (alta frecuencia) y visitas (junio de 2014).

En este período existen oscilaciones en  $T_{in}$  y  $RH_{in}$  de  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1.05\%$  respectivamente, pero que se recuperan después de 12 h, sin producir efecto acumulativo. Durante el período de ventilación, en la última semana de diciembre de 2013, se registraron dos días consecutivos con más de 50 visitas (Figura 3.13).

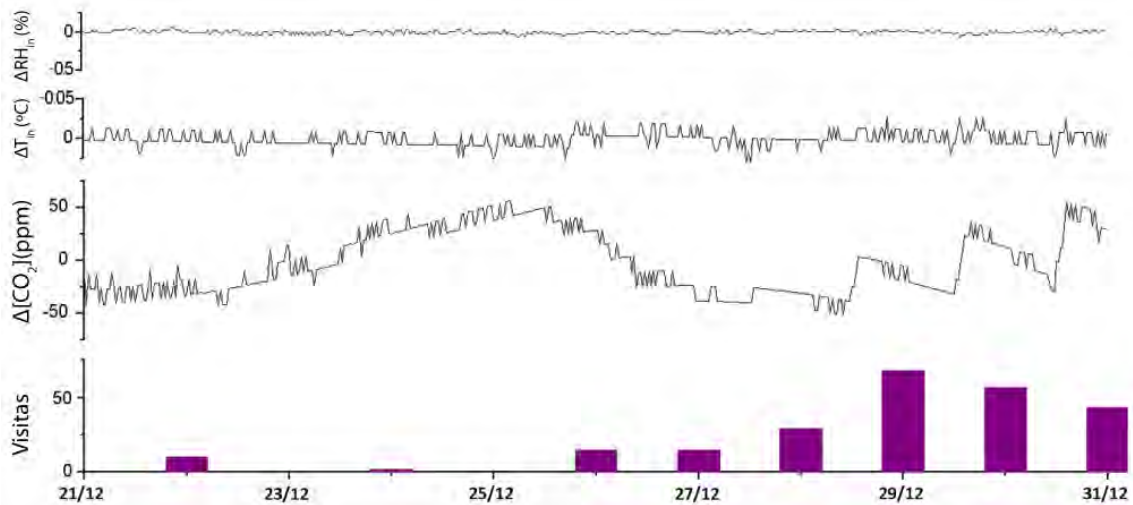
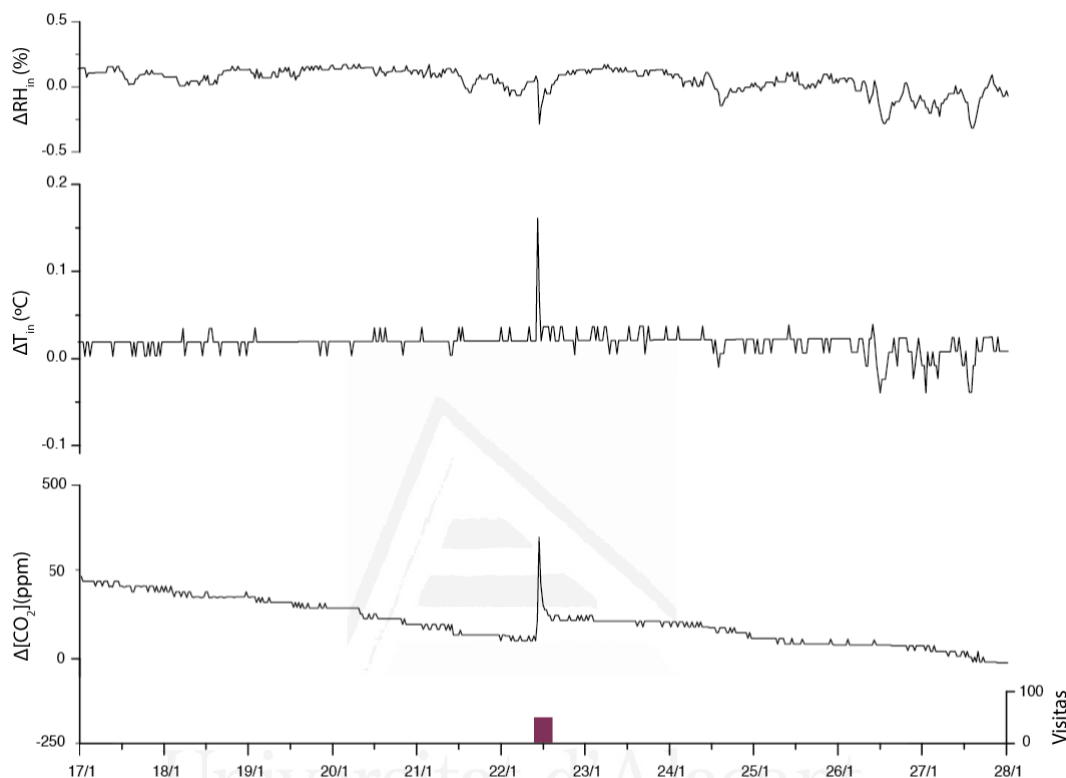


Figura 3.13

Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de  $RH_{in}$ ,  $T_{in}$  y  $CO_2$  (alta frecuencia) y visitas (diciembre de 2013).

El incremento que se produjo en la concentración de  $\text{CO}_2$  fue de 100 ppm en el componente de alta frecuencia, mientras que el componente de baja frecuencia no se vio alterado (Figura 3.7). El componente de alta frecuencia de  $T_{in}$  y  $\text{RH}_{in}$  no sufre ningún tipo de variación.

Desde el 17 hasta el 28 de enero de 2014, la cueva permaneció cerrada a cualquier tipo de visitas, excepto el día 22 de enero, en que se registró una visita de 55 personas (Figura 3.14).



**Figura 3.14**

**Detalle de la variación ( $\Delta$ ) de  $\text{RH}_{in}$ ,  $T_{in}$  y  $\text{CO}_2$  (alta frecuencia) y visitas (enero de 2014).**

Ambos componentes de la señal muestran comportamientos paralelos (Figura 3.7), pero el componente de alta frecuencia de  $\text{CO}_2$  se ve afectado por un incremento de 250 ppm y el componente de alta frecuencia de  $T_{in}$  experimentó un aumento de  $0.14\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este último se recuperó después de 1 h y 30 min, igualándose en este momento, de nuevo, ambos componentes de la señal de  $T_{in}$ . La recuperación del componente de alta frecuencia del  $\text{CO}_2$ , sin embargo, comienza 1 h después de la visita, pero tarda en recuperarse por completo 72 h una vez finaliza la misma. El componente de alta frecuencia de  $\text{RH}_{in}$  no se ve afectado en este evento de visitas.

Las señales de  $T_{in}$  y  $\text{RH}_{in}$  manifiestan cierto efecto acumulativo de los impactos provocados por las visitas durante el verano, pero también la tendencia natural está afectada por la conductividad térmica del conjunto suelo - roca. Se puede considerar, por tanto, que la dinámica natural de la cueva (representada por el componente de baja frecuencia de las señales) es dominante durante el ciclo anual, aunque sufra alguna perturbación puntual. Esta es la razón de que sean los componentes de baja frecuencia de los parámetros registrados en el interior de la cueva los que se emplean para realizar el estudio integral de la misma y su relación con suelo y atmósfera.

### 3.4. SEÑAL ISOTÓPICA, $\delta^{13}\text{CO}_2$ DEL AIRE: ORIGEN Y VARIABILIDAD ESTACIONAL EN EL SISTEMA ATMÓSFERA - SUELO - CUEVA

#### 3.4.1. Origen del $\text{CO}_2$

Las relaciones existentes entre suelo - cueva - atmósfera, para el caso concreto de la Cueva del Rull, se establecieron a partir del muestreo de aire y el análisis de la abundancia de  $\text{CO}_2$  y su señal isotópica. Para ello se emplea el *Keeling plot* (Figura 3.15(a)), modelo para el análisis de la señal isotópica del carbono del  $\text{CO}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$  (a partir de ahora  $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) (Keeling, 1958). Consiste en un modelo basado en dos componentes responsables de una concentración mezcla final de  $\text{CO}_2$  (García-Anton, 2014). La concentración final de la muestra (*a*) se debe a la mezcla proporcional de una concentración base (*b*) que aumenta debido a un componente fuente (*s*) (Ec. 3.1). La ordenada en el origen de una regresión lineal de los valores  $1/\text{CO}_2$  y  $\delta^{13}\text{CO}_2$  correspondientes a muestras de aire resultantes de esa mezcla, indica el valor  $\delta^{13}\text{CO}_2$  de la fuente de  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}_s$ ) independientemente de cómo y cuándo se ha producido la mezcla (Ec. 3.2). Para la interpretación del este valor, debe ser tenido en cuenta que, este no representa exactamente el valor original de la fuente, sino el valor con el que ésta contribuye a la mezcla (que puede estar fraccionado con respecto al original). Así, el parámetro no sólo contiene información acerca del origen del  $\text{CO}_2$  que aumenta la concentración de la mezcla final, sino del proceso por el cual se ha producido ésta.

$$[\text{CO}_2]_a \cdot \delta^{13}\text{C}_a = [\text{CO}_2]_b \cdot \delta^{13}\text{C}_b + [\text{CO}_2]_s \cdot \delta^{13}\text{C}_s \quad [3.1]$$

$$[\text{CO}_2]_a = [\text{CO}_2]_b + [\text{CO}_2]_s \quad [3.2]$$

Combinando las ecuaciones 3.1 y 3.2 se obtiene la ecuación del *Keeling plot* (Ec. 3.3):

$$\delta^{13}\text{C}_a = [\text{CO}_2]_b \cdot (\delta^{13}\text{C}_b - \delta^{13}\text{C}_s) \cdot (1/[\text{CO}_2]_a) + \delta^{13}\text{C}_s \quad [3.3]$$

El *Keeling plot* se realiza, en este caso, con muestras procedentes de un sistema de tres componentes (atmósfera exterior, suelo y cueva) cuando lo habitual es hacerlo para dos componentes (atmósfera exterior y suelo). Demuestra que la concentración de  $\text{CO}_2$  en el aire de la Cueva del Rull es el resultado de la mezcla de  $\text{CO}_2$  atmosférico con  $\text{CO}_2$  producido en el suelo. Al realizar el ajuste lineal de las muestras de  $\text{CO}_2$  analizadas durante todo el período de estudio (enero 2014 - julio 2015), el valor de la ordenada en el origen (-27.00‰) del *Keeling plot* indica un predominio de origen orgánico del  $\text{CO}_2$ , es decir, de aquel producido por la respiración del suelo (García-Anton *et al.*, 2014a). La composición isotópica del carbono del suelo indica que es el resultado de la respiración de las plantas y sus raíces y de la descomposición microbiana de la materia orgánica. Concretamente, atribuido a plantas del tipo C3, el valor medio de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  se establece en -27‰ (Deines, 1980; Amundson *et al.*, 1998).



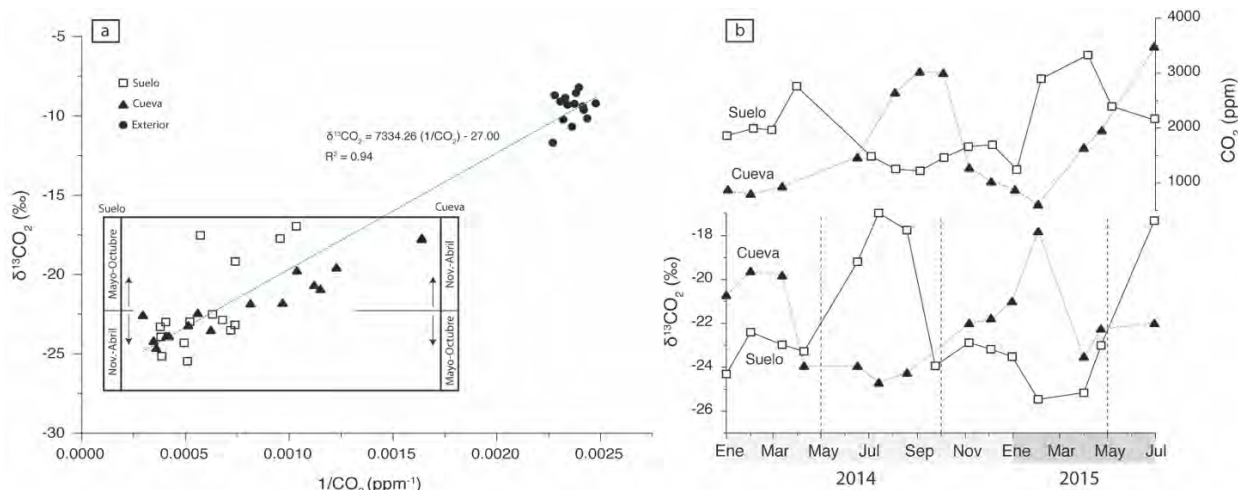


Figura 3.15

(a) Keeling plot para las medidas discretas de CO<sub>2</sub> (valores medios obtenidos en cada campaña de campo realizada durante el período comprendido entre enero de 2014 y julio de 2015) para el suelo y cueva del Rull y la atmósfera exterior. Los cambios en δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (‰) en cueva, suelo y atmósfera a lo largo de un ciclo anual se indican en el cuadro (a) y mediante líneas discontinuas (b). (b) Concentración de CO<sub>2</sub> y δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (‰) en suelo y cueva.

El CO<sub>2</sub> (biótico) del suelo deriva, principalmente, de dos fuentes: la respiración de las plantas y la descomposición de los microorganismos del suelo (Amundson *et al.*, 1998). Para el caso concreto del área de estudio, la contribución de las plantas a esta respiración puede ser substancial durante la primavera, debido a que constituye su estación de crecimiento, pero en el resto de épocas del año, dadas las altas temperaturas y la poca abundancia de agua, los períodos secos son predominantes. En esta línea, Matteucci *et al.* (2015) demostraron que la respiración del suelo estimada para un ecosistema de bosque mediterráneo durante los períodos secos era promovida primordialmente por su respiración microbiana.

A nivel estacional, los datos de δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> de la Cueva del Rull para el período 2014 - 2015, permiten identificar los estados de recarga y descarga de la cavidad. En la Figura 3.15(b) aparecen los cambios anuales que se producen en la concentración y δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> de suelo, cueva y atmósfera. δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> en el suelo muestra una relación negativa con la concentración de CO<sub>2</sub>, como respuesta, fundamentalmente, a la variación en la productividad en el suelo, la propia ventilación del suelo en períodos más secos, y a procesos geoquímicos. En la cueva, una disminución en el valor de δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (valores más ligeros) indica el dominio de la entrada de CO<sub>2</sub> derivado del suelo; cuando se detectan valores más pesados de δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> se asocian al predominio de la influencia de la atmósfera exterior sobre la cueva, situación que ocurre durante la ventilación de la cueva (con valores de concentración de CO<sub>2</sub> menores, es decir, durante los meses más fríos). Los valores ligeros de δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> persisten durante los períodos de recarga, en los meses con mayores temperaturas.

### 3.4.2. Variabilidad estacional

El período de muestreo del CO<sub>2</sub> del suelo en el campo es más reducido que el del registro de las condiciones microclimáticas de la cueva (Figura 3.6). El valor máximo muestreado de



### 3. Resultados

concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo se produjo durante la primavera, posiblemente debido a la influencia de la época de crecimiento de las plantas (Liu *et al.*, 2016), junto con el incremento de la temperatura y humedad en el suelo, que se traducen en un aumento de la productividad orgánica en el suelo. La concentración fue de 2769 y 3431 ppm en abril de 2014 y abril de 2015. Por el contrario, la concentración mínima de CO<sub>2</sub> en el suelo se detecta entre los meses de agosto y septiembre (1167 y 1778 ppm para 2014 y 2015 respectivamente). Los máximos y mínimos de concentración en el suelo preceden a los máximos y mínimos de concentración en la cueva. En 2014 y 2015, la máxima concentración en el suelo ocurrió 122 y 117 días antes que en la cueva, mientras que para 2013, 2014 y 2015, el valor máximo de concentración en la cueva ocurrió 49, 48 y 26 días después de que se registrase la máxima diferencia entre T<sub>out</sub> y T<sub>in</sub> (Figura 3.6 y Tablas 3.1 y 3.2). Todo ello, sin perder de vista que los datos de los muestreos de CO<sub>2</sub> del suelo (medidas puntuales mensuales) se comparan con registros microclimáticos de la cueva en continuo.

**Tabla 3.2**

**Duración (días) de los distintos estados que experimenta la Cueva del Rull.**

Año	Recarga gaseosa	Descarga gaseosa	Máximo de CO <sub>2</sub> en el suelo - Máximo de CO <sub>2</sub> en la cueva	Máxima diferencia (T <sub>out</sub> -T <sub>in</sub> ) - Máximo de CO <sub>2</sub> en la cueva
2013	174	94	-	49
2014	148	114	122	48
2015	144	110 - 124*	117	26

(\*) El período de muestreo finaliza antes de que haya terminado la descarga gaseosa. Por ello, no se determina con exactitud el momento en que finaliza la descarga gaseosa.

En la Figura 3.6 se puede consultar la información relativa a la lluvia diaria para todo el período y la temperatura del suelo (T<sub>s</sub>) y el contenido volumétrico de agua en el suelo (VWC) registrados de forma continua para los últimos 10 meses de estudio. En 2013 la lluvia anual fue de 501 mm, pero en 2014 esta cantidad disminuyó hasta 248 mm. En 2015, la lluvia anual fue de 623 mm siendo, por tanto, 2014 el año más seco (Tabla 3.1). Las concentraciones de CO<sub>2</sub> en el suelo para el año 2015 parecen estar relacionadas con este hecho, puesto que la mayor cantidad de lluvia (y sobre todo los episodios de mayo y octubre - noviembre) influye directamente sobre VWC. T<sub>s</sub> sigue un patrón paralelo al de la temperatura atmosférica (T<sub>out</sub>), principal factor influyente en ella, aunque con un desfase temporal a consecuencia de la conductividad térmica del suelo (Figura 3.6). El valor medio mínimo de temperatura en el suelo se registró en febrero de 2015 (6.8 °C) mientras que el máximo tuvo lugar en julio (28.9 °C).

#### 3.4.3. Variabilidad diaria

Se realizaron diversas campañas de campo centradas particularmente en el suelo. Pero los resultados más representativos se obtuvieron a partir de dos campañas puntuales. La primera, tuvo lugar el 13 de enero de 2014, y se realizó por un intervalo de 2 h. El flujo de CO<sub>2</sub> emitido desde el suelo se midió sobre el suelo que constituye la superficie de la Cueva del Rull mediante cámara de acumulación (ver sección 2.2.3.). Mientras se desarrollaba la campaña de campo comenzó a llover.

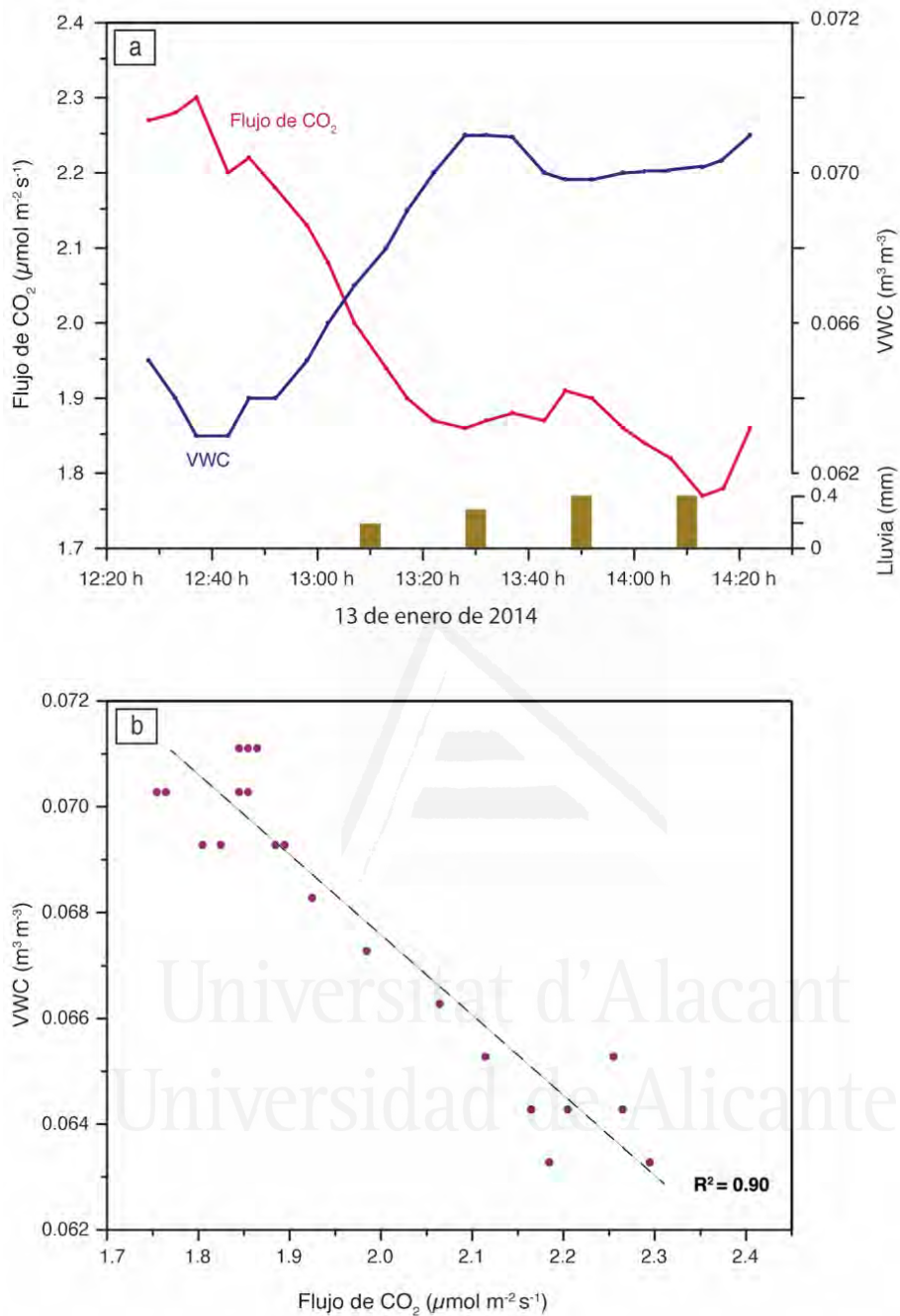
Previamente a esta lluvia, los mayores valores de flujo de CO<sub>2</sub> fueron registrados cuando el contenido de agua en el suelo (VWC) era mínimo (Figura 3.16).

Los valores de flujo registrados variaron desde 1.8 a 2.3  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , mientras que VWC varió desde 0.063 a 0.071  $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ . Se trata de valores de VWC muy reducidos para el suelo, en comparación con el valor medio registrado para la Cueva del Rull (0.14  $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ ). A pesar de ello, cuando VWC en el suelo decrece, el flujo de CO<sub>2</sub> emitido desde el suelo se acentúa. La variación de la temperatura durante la campaña de campo fue inferior a  $\pm 1$  °C, con un valor medio de 9.55 °C. El hecho de que la temperatura se mantenga constante durante el intervalo de medición asegura que la influencia de este parámetro en la tasa de producción del suelo y en el transporte por difusión del CO<sub>2</sub> producido, sea depreciable. El flujo de CO<sub>2</sub> a través del suelo se produce, principalmente, por el mecanismo de difusión debido a la existencia de un gradiente en la concentración. Por tanto, este flujo lleva asociado el cálculo de un coeficiente de difusión que, para este caso particular, estaría negativamente correlacionado ( $R^2 = 0.90$ ) con VWC.

En julio de 2015, se llevó a cabo una campaña de campo durante un ciclo completo de 24 h en el suelo del Rull, acompañada con un muestreo continuo de valores de la señal isotópica,  $\delta^{13}\text{CO}_2$ , en suelo, cueva y atmósfera. En la Figura 3.17 se muestran los resultados de esta campaña de campo, donde son evidentes las variaciones de la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo, asociadas, al igual que el flujo de CO<sub>2</sub>, a los cambios de T<sub>s</sub> y VWC. Durante la noche, disminuye la producción del suelo (disminuye la temperatura, se reduce la actividad orgánica de los microorganismos y las raíces de las plantas no respiran). Por otro lado, aumenta significativamente la humedad relativa exterior y VWC en el suelo, lo que también contribuye a la disminución de flujos de CO<sub>2</sub> emitidos por el suelo. La difusión de CO<sub>2</sub>, desde el suelo hacia el exterior, queda impedida. Sin embargo, la difusión de CO<sub>2</sub> desde el suelo en sentido descendente hacia la cueva continúa existiendo (Cuezva *et al.*, 2011), provocando, a su vez, una disminución de la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo.

Sin embargo, en las horas centrales del día, los valores crecientes de flujo y concentración de CO<sub>2</sub> estarían relacionados con el valor de la temperatura exterior (T<sub>out</sub>), mayor en estos momentos, e influyente en T<sub>s</sub>, así como la reducción del VWC, que permite una difusión efectiva del CO<sub>2</sub> hacia el exterior. Los valores ligeros de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  implican una mayor actividad de la productividad orgánica del suelo, y por tanto, se asocian a mayores concentraciones de CO<sub>2</sub>. Desde las 13:30 hasta las 16:00 (18 de julio de 2015), cuando el valor de flujo es máximo (aproximadamente 5  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ),  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en el aire atmosférico presenta valores más negativos (más ligeros), que podrían estar asociados con el aumento del flujo de CO<sub>2</sub> en el suelo, cuya influencia se haría evidente en la atmósfera.

### 3. Resultados



**Figura 3.16**  
**(a)** Lluvia y flujo de CO<sub>2</sub> y VWC en el suelo del Rull (13/01/2014). **(b)** Análisis de regresión lineal entre flujo de CO<sub>2</sub> y VWC.

Durante el período de 24 h estudiado, la máxima productividad orgánica en el suelo tiene lugar a medio día, cuando el valor del flujo de CO<sub>2</sub> y su concentración son máximos. Sin embargo, a escala anual (Figura 3.6) la máxima actividad se detecta durante los meses de abril y mayo. Al comparar el valor medio de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  registrado para el ciclo de 24 h estudiado, con el valor anual, se puede concluir que para este momento (es decir, durante la campaña de campo realizada en julio de

2015) la actividad orgánica del suelo es baja, además de que el mismo se encuentra en un estado bastante ventilado. Lo anterior es consecuencia de las altas temperaturas durante el día, responsables de los bajos contenidos en agua del suelo, situación que fomentaría la circulación de gases a través del sistema poroso del suelo, libre de agua.

Durante la noche, el incremento de VWC se debe a la condensación del rocío y los altos valores de humedad relativa en el exterior ( $RH_{out}$ ) que llegan a alcanzar valores del 90%. Relativo a esto, Cuezva *et al.* (2011) y Fernandez-Cortes *et al.* (2013) demostraron que la condensación de agua en el sistema poroso ocurre cuando la presión parcial de vapor en el aire excede la presión de vapor a la temperatura en que se encuentre la superficie, en este caso del suelo, o a la temperatura de la película de agua previamente condensada en la superficie del suelo. En materiales porosos, como el suelo que se estudia, el agua condensa a una humedad relativa menor a la saturación total (100%). Por ejemplo, para valores de humedad relativa entre 75 - 85% y a temperatura constante, la película de agua se incorpora en los poros con tamaño más reducido debido a fenómenos de condensación capilar, que son efectivos para poros con radios próximos a 0.1  $\mu m$ . Cuando la humedad relativa excede valores del 85%, la condensación capilar se convierte en un fenómeno importante, produciéndose un incremento considerable en el contenido de agua en el suelo. La distribución de tamaño de partículas para el suelo del Rull y la presencia de filosilicatos (ver sección 3.6.1.) indican la existencia de poros con radios de tamaño menor a 0.1  $\mu m$ . Por tanto, esto haría posible que ocurriese durante la noche la condensación efectiva en el sistema poroso del suelo ubicado encima de la Cueva del Rull. Este proceso ha sido previamente identificado en el suelo existente sobre otras cuevas (Cuezva *et al.*, 2011).

En las 24 h de estudio, el descenso de la temperatura durante la noche es responsable de la disminución en la tasa de producción de  $CO_2$  en el suelo. Por el contrario, la concentración de  $CO_2$  atmosférico permaneció casi constante para todo el período, con un valor medio de  $431 \pm 20$  ppm. El valor de  $\delta^{13}CO_2$  en la atmósfera varió desde -4.35 a -8.82‰, con un valor medio de -6.71‰. A pesar de que en el ciclo anual de la cueva (Figura 3.6) las variaciones en la concentración de  $CO_2$  son significantes, en el ciclo diario estudiado, éstas no se detectan. Esto puede ser debido a que la concentración de  $CO_2$  en la cueva es mayor que la del propio suelo y, por tanto, el proceso de difusión se produce desde el suelo hacia otras zonas del epikarst menos cargadas en  $CO_2$  y con las que, por tanto, sí que se crea el gradiente de concentración necesario para que se produzca difusión. Los valores discretos de  $\delta^{13}CO_2$  registrados en la cueva durante este ciclo diario (Figura 3.17) variaron débilmente (desde -22.16 a -22.23‰), permaneciendo casi constantes, y la concentración de  $CO_2$  en la cueva fue de  $3483 \pm 91$  ppm. Estas variaciones tan limitadas para ambos parámetros indican la ausencia de conexión en el intercambio gaseoso entre cueva y suelo para este momento.

### 3. Resultados

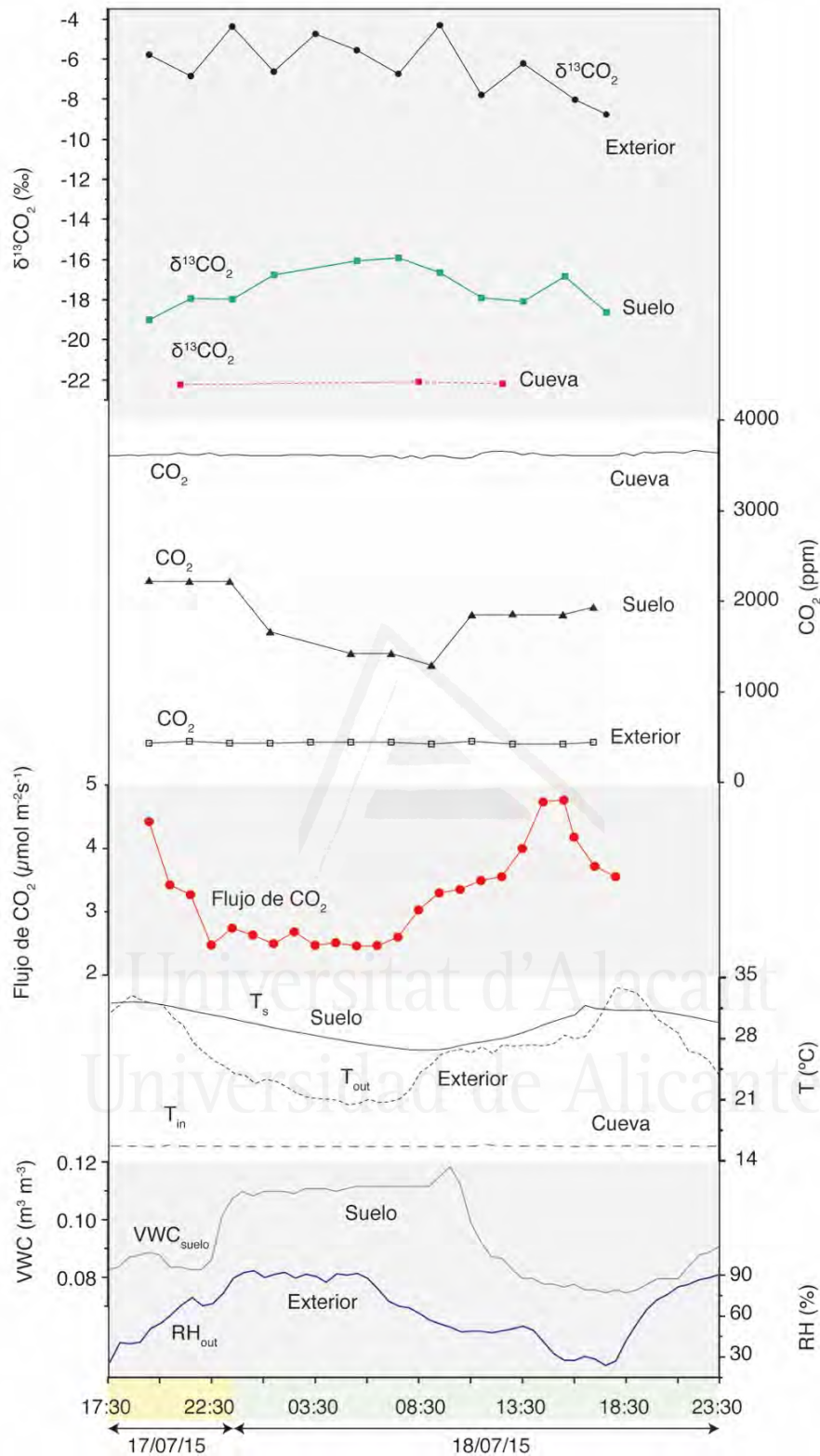


Figura 3.17

Variaciones diarias de la concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en el exterior, suelo y cueva. Flujo de  $\text{CO}_2$ , temperatura exterior ( $T_{\text{out}}$ ) y del suelo ( $T_s$ ), contenido volumétrico de agua en el suelo (VWC) y humedad relativa exterior ( $\text{RH}_{\text{out}}$ ) y temperatura interior ( $T_{\text{in}}$ ) durante el ciclo diario estudiado (17 y 18 de julio de 2015).

### 3.5. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO EN AGUA DEL SUELO Y LA CONCENTRACIÓN GASEOSA DE LA CUEVA: ANÁLISIS DE EVENTOS DISCRETOS (CUEVA DEL RULL Y CUEVA DE ALTAMIRA)

La relación entre la concentración gaseosa dentro de la cueva y el contenido en agua del suelo se analiza estudiando dos eventos diferenciados ocurridos en las cuevas del Rull y de Altamira. Para poder identificar cómo influyen las diferencias existentes entre el suelo ubicado sobre una cueva y lo que ocurre con su dinámica gaseosa interior, la comparación de resultados de sistemas distintos es fundamental. Por ello, y aunque la Cueva de Altamira no es el objetivo principal de esta tesis doctoral, se estudian dos eventos ocurridos en cada cueva que, en las secciones sucesivas, se analizarán conjuntamente con los resultados obtenidos mediante experimentación en laboratorio (ver sección 3.6.). Ambos eventos ocurrieron cuando en las cuevas predominaba el estado de ventilación gaseosa, es decir, cuando los procesos de renovación de aire en su interior son más activos y la concentración de CO<sub>2</sub> es menor.

El evento analizado para la Cueva de Altamira ocurrió desde el día 13 hasta el 26 de septiembre de 2009 (Figura 3.18(a)). Durante el mismo la lluvia registrada fue de 114.2 mm y, como consecuencia, el contenido volumétrico de agua en el suelo aumentó desde 0.4 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> (antes de la lluvia) hasta casi 0.9 después de ella. En la cueva no se registraron visitas durante esos días por lo que no existieron modificaciones de la dinámica natural existente. Inmediatamente después de la primera lluvia dentro del período estudiado, el incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> en el interior de la cueva fue muy acusado (desde 1065 hasta 2008 ppm en 48 h).

En la Cueva del Rull (Figura 3.18(b)), las precipitaciones son muy escasas, pero desde el día 18 al día 24 de marzo de 2015 la lluvia fue continua, registrándose un total de 180.4 mm. Antes del episodio de lluvia, el suelo permanecía casi seco (0.14 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>), con valores próximos al valor medio cuantificado para el área de estudio. La concentración de CO<sub>2</sub> en el interior de la cueva para el período analizado tiene una tendencia decreciente (Figura 3.6), ya que la cueva se encuentra ventilada. Aunque para el período 18 - 24 de marzo, se produjeron visitas, no fueron suficientes para alterar significativamente la estabilidad microclimática de la cueva (Pla *et al.*, 2016a) (ver secciones 3.3.1. y 3.3.2.). El 18 de marzo, en respuesta al episodio de lluvia, el contenido volumétrico de agua en el suelo (VWC) aumenta desde 0.14 a 0.20 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>, siendo la cantidad de agua en el suelo de los días consecutivos superior a la media anual, debido a la aportación continua de agua a consecuencia de la lluvia. La temperatura del suelo se ve también afectada por esto.

El último episodio de lluvia ocurrió el día 24 de marzo. Este constituye la máxima aportación efectiva de agua al suelo. Se registraron 51.8 mm de lluvia, que provocaron que VWC incrementara hasta 0.25 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>. Posteriormente, la concentración de CO<sub>2</sub> en el interior de la cavidad aumenta (desde el día 24 hasta el día 29 de marzo) en 500 ppm, aun cuando la cueva se encuentra en estado de ventilación. La posibilidad de que la disolución de la roca por parte del agua de infiltración sea la fuente de aumento del CO<sub>2</sub> (Serrano-Ortiz *et al.*, 2010) durante este período estudiado se ha descartado como principal mecanismo, puesto que las tasas de goteo experimentadas por la cueva en este evento fueron reducidas.



### 3. Resultados

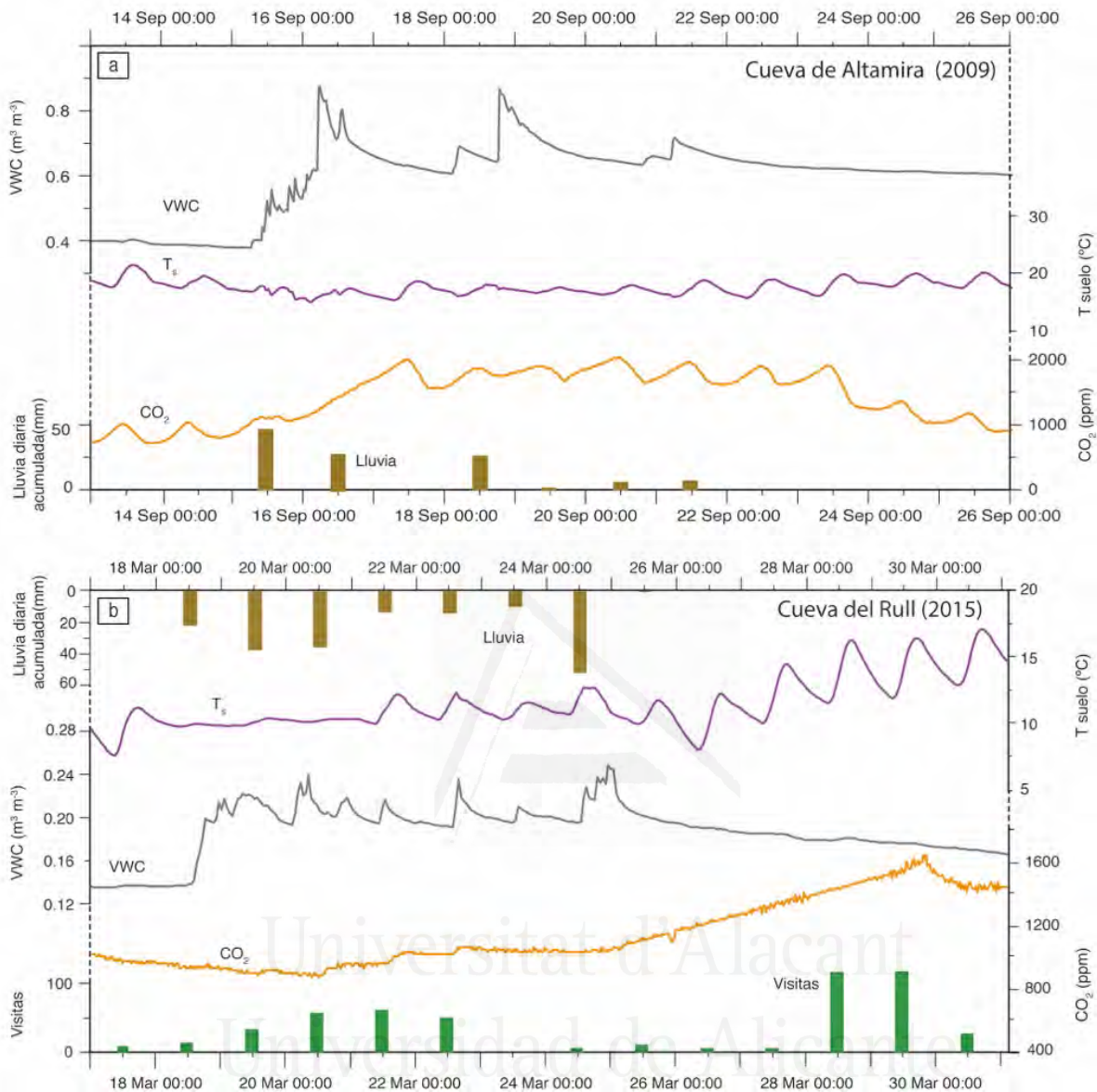


Figura 3.18

Parámetros medidos en suelo y cueva: (a) Cueva de Altamira, (b) Cueva del Rull.

Aunque no se realizó un muestro isotópico del aire de la cueva antes y después del evento analizado, los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  variaron desde  $-17.80\text{‰}$  (16/02/2015) hasta  $-23.57\text{‰}$  (15/04/2015). El efecto directo de la lluvia se observa los días 28 y 29 de marzo cuando se produce el incremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la cueva, algunos días después de la última precipitación ocurrida el 24 de marzo. Probablemente a este incremento también contribuyan las visitas ocurridas en la cueva estos días.

La producción de  $\text{CO}_2$  está fuertemente influenciada por la temperatura (Darenova *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015), pero, además, la lluvia es también un factor precursor de flujos de  $\text{CO}_2$ , más aún cuando ésta ocurre después de un período largo sin precipitaciones (Xu y Luo, 2012). La ocurrencia

de una lluvia después de un período aumentaría el gradiente de concentración entre el suelo y la cueva, intensificando el gradiente de concentración de CO<sub>2</sub> y, consecuentemente, su proceso de difusión. El contenido medio de CO<sub>2</sub> en el suelo de Altamira (2773 ppm, para el período septiembre 2011 - septiembre 2012) es superior al del suelo del Rull (1763 ppm, enero 2014 - julio 2015). En la Figura 3.18(a,b) se observan las diferencias en la dinámica gaseosa de cada cueva. En la Cueva de Altamira se produce un incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> de 1000 ppm en las horas siguientes al inicio de la lluvia. En la Cueva del Rull, se registra inicialmente un suave aumento de 200 ppm más de 48 h después de que comience la lluvia (18 de marzo), cuando el contenido de agua en el suelo alcanza mayores valores. Sin embargo, es después de la última lluvia (24 de marzo), cuando se registra un fuerte aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> (600 ppm) dentro de la cueva.

### 3.6. EXPERIMENTACIÓN EN LABORATORIO

#### 3.6.1. Propiedades físicas del suelo

La caracterización se llevó a cabo para los suelos del Rull y Altamira. La distribución del tamaño de partículas es: <0.002 mm (1.1%), 0.063 - 0.002 mm (62.5%), 2 - 0.063 mm (36.4%) para el suelo de Altamira y <0.002 mm (2.2%), 0.063 - 0.002 mm (80.1%), 2 - 0.063 mm (17.7%) para el suelo del Rull.

Relativo a las propiedades mineralógicas del suelo, a partir de los resultados del análisis DRX, se concluye que existe predominio de cuarzo en ambos suelos, aunque el suelo del Rull presenta un mayor contenido en filosilicatos y calcita. El suelo del Rull está compuesto por cuarzo (70%), filosilicatos (20%), calcita (5%) y feldespatos (5%). El suelo de Altamira está compuesto por cuarzo (85%), filosilicatos (12%) y feldespatos (3%). Relacionado con esto, sus valores de densidad de partícula son menores debido, principalmente, a la menor densidad mineral de los filosilicatos. No obstante, los resultados del análisis de agregados orientados no fueron concluyentes para establecer con precisión el tipo de filosilicatos existentes. Los valores de porosidad para ambos suelos son similares, pero el mayor contenido de agua en el suelo de Altamira cuando se realizó el muestreo es consecuencia del mayor valor de porosidad de aire en el suelo del Rull. Los valores de superficie específica y contenido en materia orgánica son mayores en el suelo del Rull a consecuencia de la presencia de partículas más finas (Tabla 3.3).

**Tabla 3.3**  
**Propiedades físicas de los suelos estudiados (Rull y Altamira).**

Muestra	Densidad de partícula (g cm <sup>-3</sup> )	Densidad de conjunto (g cm <sup>-3</sup> )	Porosidad total (-)	Porosidad de aire (-)	Superficie específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Conductividad hidráulica (m s <sup>-1</sup> )	Materia orgánica (%)
Rull	2.36	1.13	0.52	0.34	11.36	3.49·10 <sup>-7</sup>	14.70
Altamira	2.50	1.30	0.48	0.23	7.42	4.84·10 <sup>-7</sup>	9.40

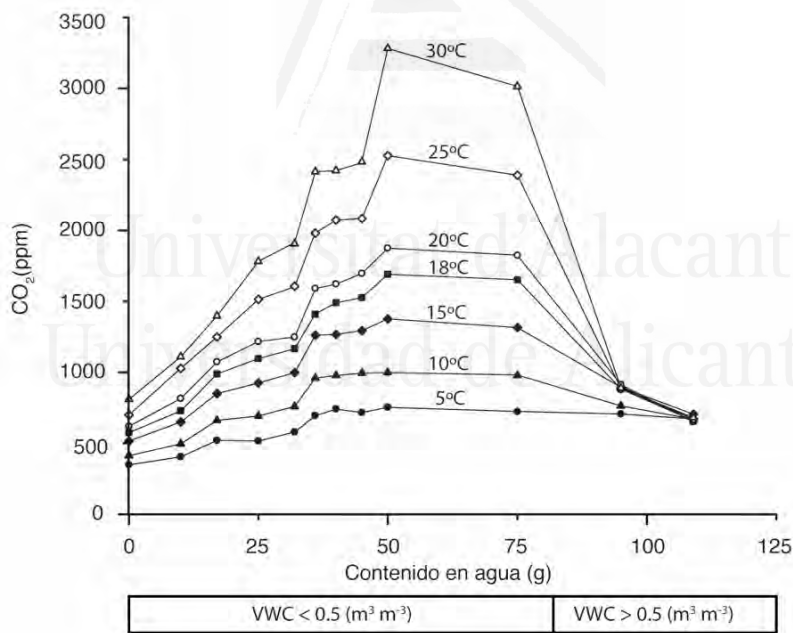


### 3. Resultados

#### 3.6.2. Influencia de la temperatura y del grado de humedad del suelo en la concentración de CO<sub>2</sub>

Se realizó un ensayo de incubación (exclusivamente para el suelo del Rull) en el que se determinó que existe una correlación positiva entre la producción de CO<sub>2</sub> y el aumento de la temperatura del suelo. La Figura 3.19 muestra como la adición de agua al suelo supone el aumento de la producción cuando el agua añadida se encuentra en el rango 0 - 50 g (considerando 150 g de muestra de suelo ensayada) y con temperaturas mayores a 15 °C (Pla *et al.*, 2016b).

Para el rango de agua añadida, comprendido entre 25 y 50 g de agua, y para temperaturas inferiores a 15 °C, sin embargo, no se detecta aumento de la concentración de CO<sub>2</sub>, posiblemente debido a la posible disolución de CO<sub>2</sub> en el agua, que se ve favorecida a bajas temperaturas. Por lo general, para el experimento desarrollado, las mayores concentraciones de CO<sub>2</sub> se producen con las mayores temperaturas y contenidos de agua en las muestras de suelo. Sin embargo, las muestras de suelo que presentan permanentemente altos contenidos en agua (VWC > 0.5 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>) exhiben un comportamiento contrario, estando negativamente relacionadas la producción de CO<sub>2</sub> y la cantidad de agua existente en el suelo.



**Figura 3.19**  
Concentración de CO<sub>2</sub> (suelo del Rull) para las diferentes temperaturas y contenidos en agua añadidos al suelo (g), y su equivalente contenido volumétrico de agua (VWC).

A partir de este experimento se ha obtenido una expresión logarítmica que relaciona la temperatura del suelo y el contenido en agua (para contenidos en agua menores a 50 g en el experimento, es decir, VWC < 0.5 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>) con la concentración de CO<sub>2</sub> existente a consecuencia de la producción del suelo (Ec. 3.4):

$$\log CO_2 = (1.78 \cdot VWC + 2.52) + (0.05 \cdot VWC + 0.02) \cdot T_{soil} \quad [3.4]$$

La bondad del ajuste para el modelo es de  $R^2=0.9366$ , aunque el grado de fiabilidad disminuye cuando se aplica la ecuación a los datos existentes de campo de la Cueva del Rull y su suelo. Cuando se compara el valor estimado de la concentración de  $CO_2$  (a partir de datos de temperatura y contenido volumétrico de agua en el suelo del Rull) con el valor real medido, el modelo subestima la concentración de  $CO_2$  en un 27%.

### 3.6.3. Difusión gaseosa de $CO_2$ a través del suelo

#### a) Reactor de experimentación

Los coeficientes de difusión del  $CO_2$  fueron determinados para distintas muestras provenientes del suelo ubicado sobre la Cueva del Rull y sobre la Cueva de Altamira (ver sección 2.3.). Concretamente se determinaron para las muestras (Rull 0%, Rull 0% compacto, Rull 30%, Rull 62%, Alt 0%, Alt 0% compacto, Alt 30% and Alt 62%). Durante el experimento, y relacionados con el coeficiente de difusión calculado para cada muestra (Tabla 3.4), los valores de flujo asociados variaron desde 8.96 a 0.71  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  para el suelo de Altamira y desde 3.32 a 0.71  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  para el suelo del Rull.

**Tabla 3.4**  
**Coefficientes de difusión calculados para el suelo (Rull y Altamira).**

Muestra	Coeficiente de difusión del $CO_2$ calculado ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-6}$	
	Altamira	Rull
Suelo seco (0%)	4.02	1.49
Suelo compacto seco (0%)	3.50	1.00
Suelo húmedo (30%)	0.54	0.61
Suelo húmedo (62%)	0.32	0.32

En la Figura 3.20 se muestran los valores de concentración de  $CO_2$  en la cámara superior del reactor de experimentación y su variación con respecto al tiempo, a partir los cuales se obtienen los coeficientes de difusión para cada muestra estudiada. Los coeficientes obtenidos son del mismo orden de magnitud que los calculados en estudios similares publicados previamente (Jabro *et al.*, 2012; Tang *et al.*, 2003; Turcu *et al.*, 2005). Ambos suelos (Rull y Altamira) fueron ensayados parcial y casi totalmente saturados. Los coeficientes de difusión para el suelo de Altamira son prácticamente el doble que los calculados para el suelo del Rull, incluso cuando las muestras están compactadas (Pla *et al.*, 2017). Cuando la cantidad de agua incrementa en el suelo, las reducciones en el coeficiente de difusión, en comparación al estado seco del suelo, son significativas. Los valores finales para el coeficiente de difusión de las muestras saturadas son muy similares entre

### 3. Resultados

ellos, de lo que se puede concluir que la presencia de agua en el suelo ejerce mayor influencia que la propia estructura del sistema poroso. Ambos suelos estudiados tienden a mostrar un comportamiento similar ante la presencia de agua.

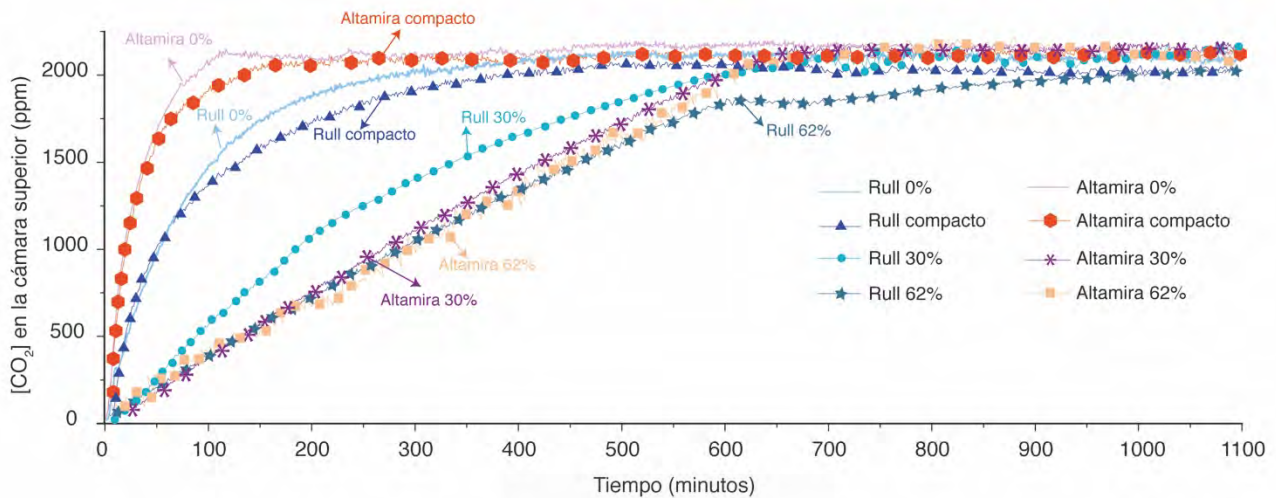


Figura 3.20

Variaciones en el coeficiente de difusión gaseoso del CO<sub>2</sub> dependiendo de los grados de compactación y de saturación del suelo. Suelos del Rull y Altamira.

Para ambos suelos, las diferencias entre los coeficientes de difusión de las muestras secas y saturadas son mucho mayores que las diferencias encontradas entre los coeficientes de difusión calculados para las muestras con distintos grados de saturación (30 y 62%). El coeficiente de difusión gaseosa obtenido para las muestras secas (0%) es 5 veces (para el suelo del Rull) y casi 13 veces (para el suelo de Altamira) mayor que el obtenido para las muestras totalmente saturadas (con 62% de contenido en agua). La Figura 3.20 confirma, por tanto, que una disminución del contenido en agua del suelo favorece el proceso de difusión gaseosa a través del sistema poroso del suelo (libre de agua). Como fue demostrado por distintos autores con anterioridad (entre otros, Fang y Moncrieff, 1998; Loisy *et al.*, 2013; Sancí *et al.*, 2009), el incremento de agua en el suelo produce la reducción de la porosidad del suelo, originando una disminución en el flujo de CO<sub>2</sub> que pueda existir a través del suelo.

Los modelos clásicos de difusión gaseosa utilizan ecuaciones en las que la porosidad y el contenido en agua del suelo son esenciales para determinar dicho coeficiente (Penman, 1940; Millington y Quirk, 1961). Sin embargo, los ensayos realizados en este estudio indican que los coeficientes de difusión para el suelo de Altamira son mayores que los determinados para el suelo del Rull (Tabla 3.4), siendo la porosidad del suelo de Altamira menor que la del Rull. Este hecho confirma que principalmente la granulometría (mayor contenido de partículas gruesas en el caso del suelo de Altamira) es un factor decisivo en el transporte gaseoso a través del suelo. Troeh *et al.* (1982) o Ridgwell *et al.* (1999), entre otros, desarrollaron modelos de difusión gaseosa que consideraban, particularmente, determinadas propiedades físicas del material y no solo la porosidad o el contenido en agua. Concretamente, estos modelos consideran indirectamente la porosidad total y su reducción debida al contenido de agua en el suelo, pero también la textura y estructura del suelo y, en último término, el contenido en materia orgánica del mismo.

## b) Tanque de experimentación

Este experimento se realizó exclusivamente con el suelo del Rull. En las columnas de suelo empleadas, el  $\text{CO}_2$  se mueve por difusión a través del suelo debido a la existencia de un gradiente de concentración (Crank, 1956; Rolston y Moldrup, 2002; Risk y Kellman, 2008; Jabro *et al.*, 2012). Los experimentos realizados en las columnas de suelo dejan ver las diferencias existentes entre el suelo seco (Figura 3.21(a)) y el suelo mojado (Figura 3.21(b)).

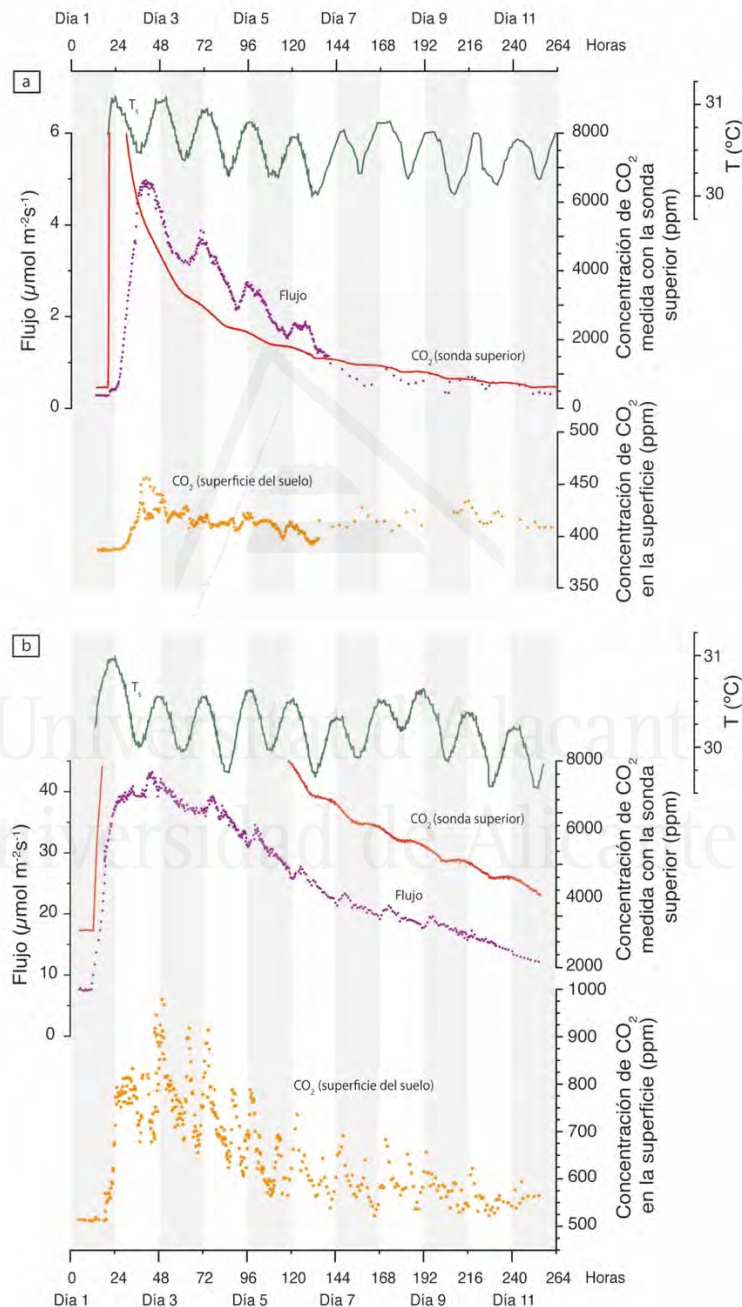


Figura 3.21

Concentración de  $\text{CO}_2$  medida en la superficie del suelo con la cámara de flujos y a la altura de la sonda superior. Valores de flujo y temperatura del suelo medidos. (a) Suelo seco ( $\text{VWC} = 0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ ). (b) Suelo húmedo ( $\text{VWC} = 0.16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ ). Experimento realizado con suelo del Rull.

### 3. Resultados

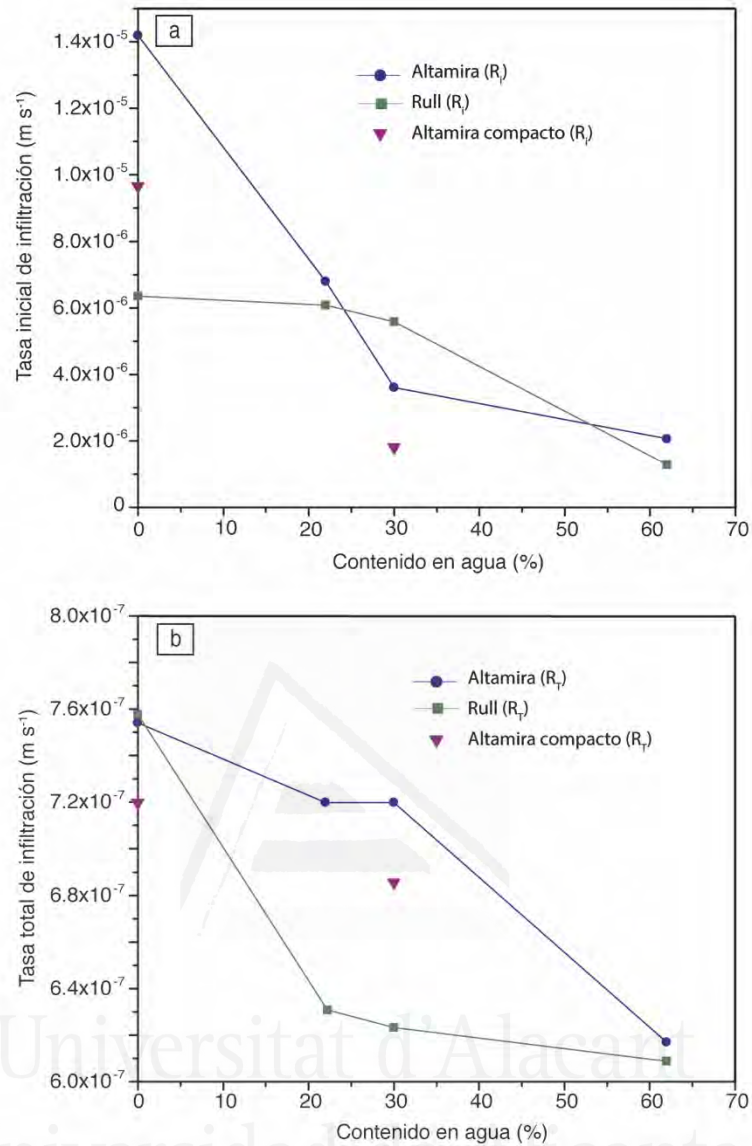
El valor medio de la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo, previamente a la inyección de CO<sub>2</sub>, fue de 450 y 3070 ppm en el suelo seco y mojado respectivamente. La diferencia en el valor de concentración se debe a la actividad de los organismos heterótrofos en el suelo (Kuzakov, 2006), incentivada cuando el mismo está húmedo. En ambos suelos el flujo de CO<sub>2</sub> varía de acuerdo a las variaciones de temperatura existentes. En la columna de suelo seco, el máximo flujo superficial medido fue 5.0  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , medido 21 h después de la inyección.

En el suelo húmedo un valor constante de 0.16  $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$  se mantuvo durante todo el ensayo, debido a que este valor es representativo de las condiciones de humedad medias que mantiene el suelo en campo durante el ciclo anual. El máximo valor registrado ocurrió 27.5 h después de la inyección de CO<sub>2</sub> y fue de 43.1  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . El flujo de CO<sub>2</sub> en el suelo húmedo es mucho más pronunciado, pero debido a la mayor actividad orgánica. Sin embargo, en el suelo húmedo el coeficiente de difusión estimado es menor (confirmado por el mayor tiempo necesario para que el pico de flujo se produjese, a pesar de las mayores concentraciones del gas en el suelo), lo que se debe a la reducción del espacio disponible para el transporte de gas a través del sistema poroso del suelo, en el que hay presencia de agua líquida.

#### 3.6.4. Tasas de infiltración determinadas con X-ray CR

Mediante la técnica de radiografía computarizada se determinaron las tasas de infiltración de las distintas muestras estudiadas (suelos del Rull y Altamira). La tasa inicial de infiltración ( $R_i$ ) (Figura 3.22(a)) fue superior a la tasa total de infiltración ( $R_T$ ) (Figura 3.22(b)) para todos los casos estudiados, debido a, en primer lugar, el consumo de la gota de trazador en el volumen más superficial del suelo, de forma que el trazador permanece ocupando los huecos disponibles, y no queda fluido disponible para seguir avanzando. Esto se relaciona con la importante reducción (detectada en casi todas las muestras) de las tasas de avance del frente de infiltración en los últimos intervalos de tiempo del ensayo. Además, el mecanismo de condensación - evaporación que se genera en las islas de agua acumuladas entre poros (Shahraeeni y Or, 2012), cuando el sistema está parcialmente saturado, influiría en la ralentización del avance del frente de infiltración, puesto que impulsaría un transporte gaseoso en detrimento del transporte líquido. En segundo lugar, la reducción de la tasa de infiltración está relacionada con la acumulación de aire que queda atrapado durante las etapas iniciales de saturación del suelo (Faybishenko, 1995). Al inicio, el aire es acumulado en los poros más pequeños. Cuando el proceso de infiltración se inicia, el agua es absorbida en estos poros pequeños, desplazando el aire que había acumulado hacia los poros con mayor tamaño. En ellos, el aire queda instalado de manera que bloquean el movimiento líquido.

Para ambos suelos (Altamira y Rull), el frente de infiltración se mueve más rápidamente cuando el suelo está seco. Para las muestras con contenidos en agua de 22, 30 y 62% el avance es más lento en comparación con sus respectivas muestras secas (Figura 3.23). Cuando el contenido en agua aumenta en el suelo, el sistema poroso se llena de agua, de manera que parte de los poros dejan de contribuir al transporte.



**Figura 3.22**

**Tasa inicial (R<sub>i</sub>) (a) y total (R<sub>T</sub>) (b) de infiltración para las muestras estudiadas (Rull y Altamira). Se calculan en función del contenido en agua del suelo, calculado como el porcentaje entre la masa total de agua y la masa total de suelo.**

En la Figura 3.23 se muestran los perfiles verticales de grises obtenidos para las muestras ensayadas. En ella, los tonos claros indican ausencia de agua y menores densidades. Las tasas de infiltración calculadas son mayores en el suelo de Altamira (Figura 3.22) para la mayoría de los contenidos de agua evaluados. La tasa inicial de infiltración (R<sub>i</sub>) para estas muestras varía desde  $1.42 \cdot 10^{-5}$  a  $2.06 \cdot 10^{-6}$  m s<sup>-1</sup>. La disminución de este valor es constante para las muestras con contenidos en agua 0 - 30%. Para contenidos en agua desde 30 a 62%, la curva muestra un cambio significativo en la pendiente. Las tasas de infiltración calculadas para el suelo del Rull son menores, variando desde  $6.35 \cdot 10^{-6}$  hasta  $1.28 \cdot 10^{-6}$  m s<sup>-1</sup>.



### 3. Resultados

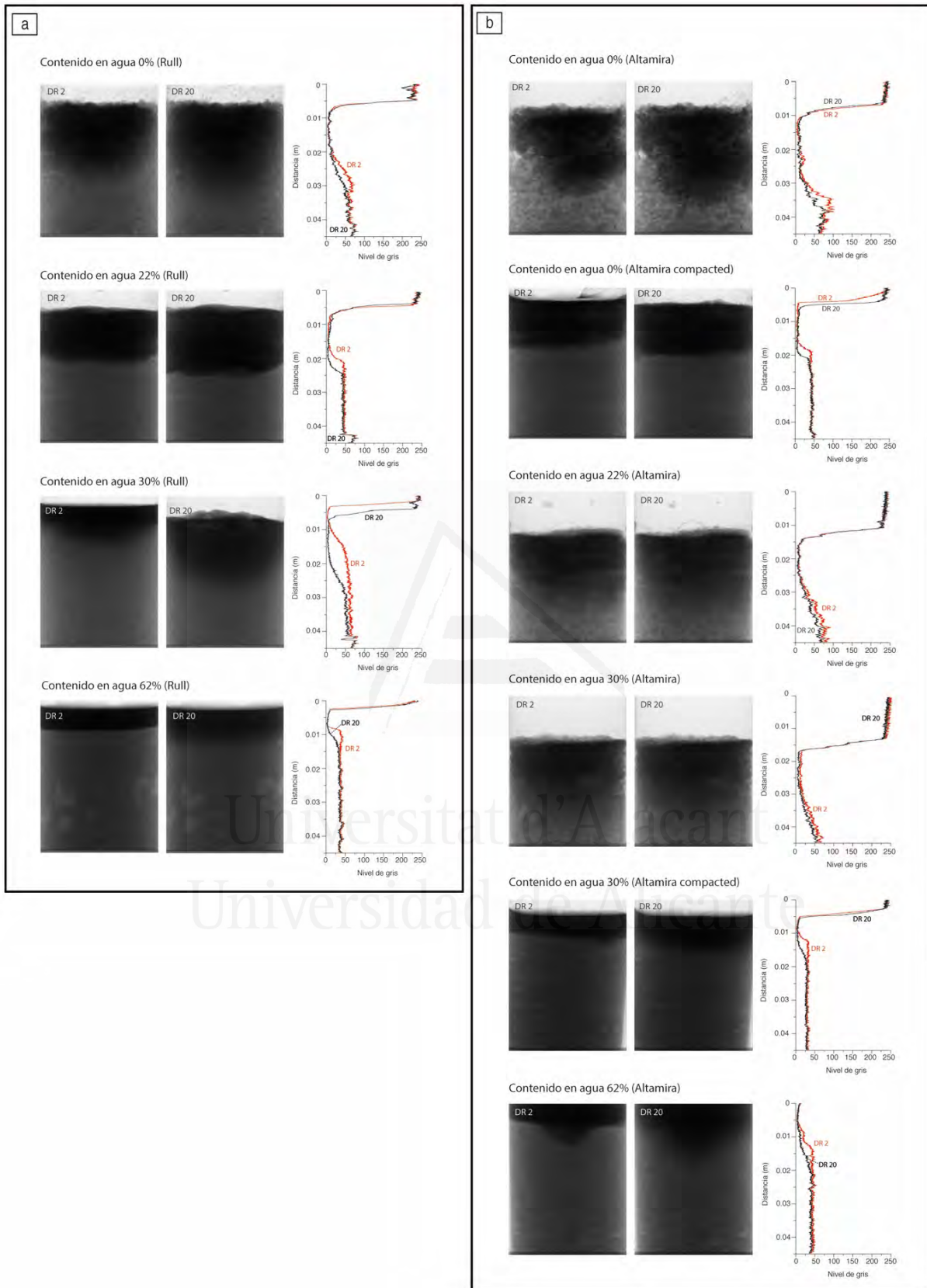


Figura 3.23

Perfiles verticales de grises en los que se muestra el avance del frente de infiltración entre las radiografías (DR) 2 y 20. (a) Suelo del Rull. (b) Suelo de Altamira.



En cuanto a la tasa total de infiltración ( $R_T$ ), el frente de infiltración describe un patrón muy similar al descrito en el cálculo de  $R_i$  para ambos suelos, aunque las velocidades netas del avance calculadas son mucho menores. Las diferencias encontradas en ambos suelos se atribuyen a sus diferentes propiedades físicas.

Para el suelo de Altamira, se ensayaron, adicionalmente, dos muestras compactas (Alt 0% compacto y Alt 30% compacto). En ellas, las tasas de infiltración son menores que para las muestras no compactas. Mientras que en las muestras compactas se produce una disminución del tamaño de poros en comparación a las muestras no compactas, en estas últimas, el agua se infiltra más fácilmente en los canales de velocidad existentes para la circulación de agua. Cuando se aumenta el grado de compactación de las muestras, los poros se reducen en tamaño y cantidad y se desconectan unos de otros (Menon *et al.*, 2015), debido a la disminución de la coordinación entre ellos, lo que hace más complicado el transporte de fluidos. El frente de infiltración describe, para las muestras menos densas (Alt 0%, Alt 22%, Rull 0%) una forma curvada característica (Figura 3.23) ya que la infiltración se desarrolla preferentemente en el centro de la muestra. En estas muestras, de menor densidad, no se detecta ningún incremento del borde en la superficie del suelo, como queda confirmado por la banda blanca (aire) que permanece constante en toda la secuencia de radiografías del ensayo. Sin embargo, para las muestras compactas y para las que tienen un mayor contenido en agua, el frente de infiltración, en su superficie, presenta una forma plana e inmóvil constante para todo el experimento y que constituye un incremento del borde (muestras Alt 30% compacto, Alt 62%, Rull 30% y Rull 62%), que se produce como consecuencia de las dificultades físicas que el trazador encuentra para percolar en el suelo. El trazador no es capaz de mantener un flujo de agua vertical descendente y queda acumulado en la superficie del suelo.

### 3.6.5. Conductividad hidráulica relativa en función del contenido volumétrico de agua en el suelo

En la Figura 3.24 se muestra la curva que describe la conductividad hidráulica relativa para ambos suelos, en función del volumen de agua existente y del potencial mátrico del suelo. La conductividad hidráulica relativa disminuye cuando disminuye el contenido de agua en el suelo. Cuando el suelo alcanza un estado no saturado, el aire, en primer lugar, reemplaza al agua en los poros de mayor tamaño y el agua se mueve hacia los poros más pequeños (Gallage *et al.*, 2013). El flujo de agua es despreciable en los estados de menor contenido en agua, en los que el valor de la conductividad hidráulica es menor y los valores de succión mayores. Por el contrario, el transporte de gases sigue un patrón opuesto (Figura 3.24), ya que cuando el contenido en agua disminuye en el suelo, el coeficiente de difusión aumenta.

### 3. Resultados

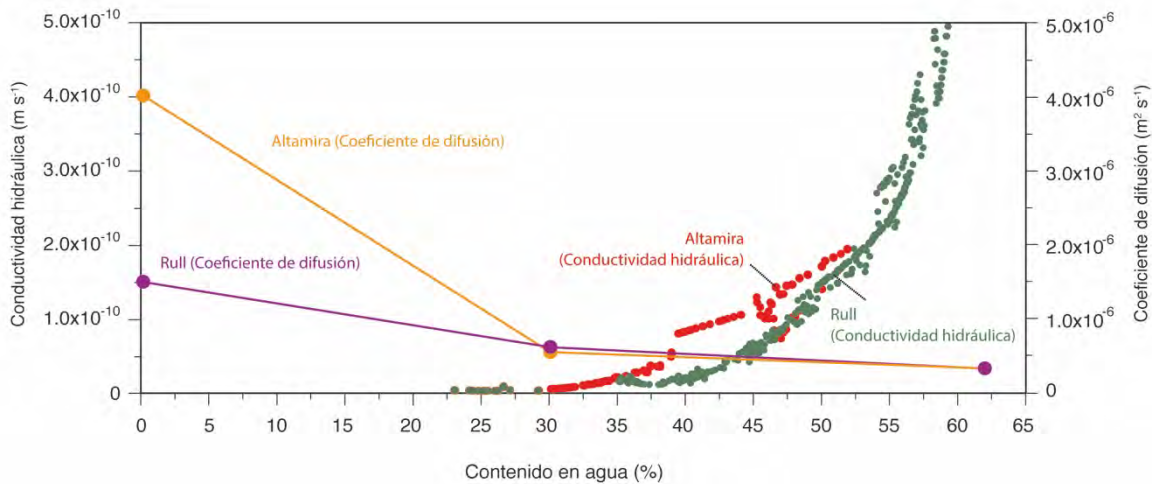


Figura 3.24

Conductividad hidráulica relativa y coeficiente de difusión del  $CO_2$  para ambos suelos (Rull y Altamira).

Para cualquier valor de contenido en agua en el suelo de Altamira, la conductividad hidráulica relativa es mayor que para el suelo del Rull, lo que apunta a la granulometría (con tamaños mayores de grano para Altamira) como responsable de que existan poros con mayor tamaño, que favorecen el transporte de fluidos. Además, el menor contenido de materia orgánica en el suelo de Altamira también influye. Mayores contenidos de materia orgánica son responsables de la inmovilización del agua en el suelo, que deriva en valores menores de conductividad hidráulica. Esto fue confirmado por Zongping *et al.* (2016) o Neris *et al.* (2012), quienes destacaron que la infiltración y la conductividad hidráulica en el suelo quedan significativamente afectados por los agregados del suelo, su estabilidad estructural, materia orgánica y densidad de conjunto.

Los valores de conductividad hidráulica bajo condiciones saturadas (Tabla 3.3) siguen el mismo patrón que los valores de conductividad hidráulica relativa. Mayores valores de conductividad hidráulica relativa están relacionados con mayores flujos de agua descendentes durante los procesos de infiltración que ocurren a consecuencia de un evento de lluvia, dado que la conductividad hidráulica depende, directamente, de la fracción de volumen de poros disponibles para el movimiento del líquido y a su tamaño.

## 4. Discusi3n

---



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 4. Discusión

### 4.1. PRINCIPALES AGENTES DE CONTROL EN LA DINÁMICA GASEOSA DE ATMÓSFERAS SUBTERRÁNEAS

Los resultados obtenidos en la sección anterior (ver sección 3) han mostrado que la principal fuente de CO<sub>2</sub> en una cueva tiene su origen en la respiración del suelo que existe sobre ella. El CO<sub>2</sub> producido es, posteriormente, transportado por difusión a través de la membrana suelo - roca hasta alcanzar la cueva. La Figura 4.1 resume todos los parámetros involucrados en el proceso.

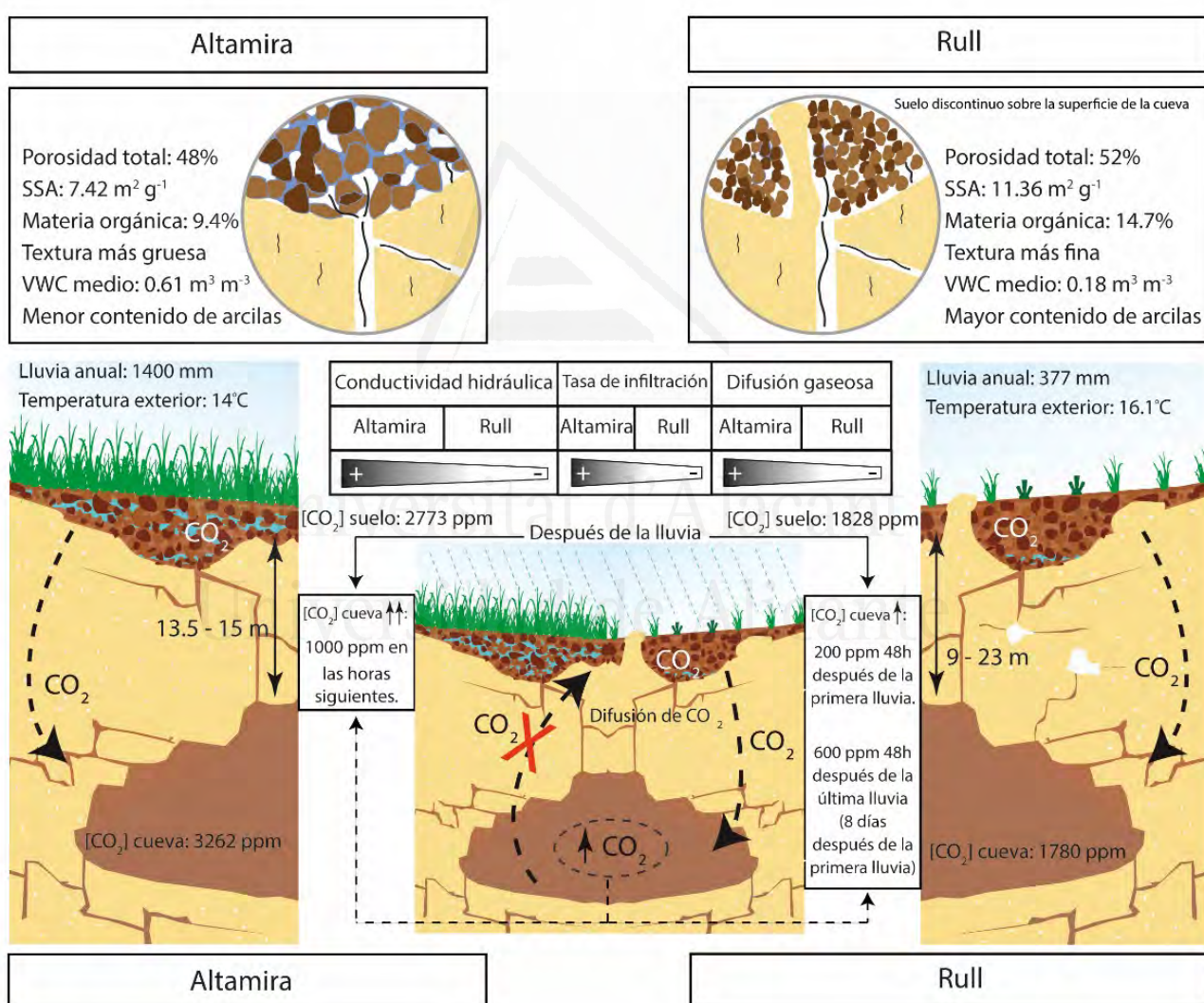


Figura 4.1

Resumen y comparación de los lugares de estudio (cuevas del Rull y Altamira). La figura destaca las diferencias entre ambos escenarios y la distinta evolución ocurrida después de un evento de lluvia. Las propiedades del suelo están indicadas en la figura. Los valores de contenido volumétrico de agua (VWC), temperatura exterior y concentración de CO<sub>2</sub> en suelo y cueva son valores medios anuales. SSA: superficie específica.

## 4. Discusión

El CO<sub>2</sub> en las cuevas estudiadas es resultado de la mezcla del CO<sub>2</sub> atmosférico que hay en la cueva con el CO<sub>2</sub> producido por el suelo y que, posteriormente, llega a la cueva (Figura 3.15(a)). Determinados factores como, por ejemplo, el espesor de la membrana suelo - roca existente sobre la cueva, la geomorfología, las propiedades de la roca encajante, etc. regulan, también, la dinámica gaseosa de las cuevas.

Tanto la Cueva de Altamira como la Cueva del Rull siguen un patrón de intercambio gaseoso gobernado por la membrana suelo - roca ubicada sobre ellas. Incluso considerando las importantes diferencias que presentan cada uno de los dos ambientes subterráneos, esta membrana queda controlada, a su vez, por su textura y contenido de agua.

Cuezva *et al.* (2011) confirmaron que el suelo de Altamira ejerce de barrera limitante del transporte gaseoso que se produce entre cueva y atmósfera, debido al cierre del sistema poroso durante la saturación del suelo, por procesos de adsorción y condensación en presencia de agua. El interior edáfico del suelo y el sistema kárstico subyacente quedan aislados como consecuencia de este cierre. Debido a esto, el gradiente de concentración existente entre suelo y cueva se convierte en un factor clave para que se produzca la recarga de la cavidad por procesos de difusión gaseosa (García-Anton *et al.*, 2014a) (Figura 4.1). Un proceso similar se detecta en el evento analizado para la Cueva del Rull (Figura 3.18(b)), pero las diferencias existentes en ambos sistemas, como las diferencias en concentración de CO<sub>2</sub> del suelo, en las propiedades del suelo (porosidad, textura, estructura, granulometría y contenido en materia orgánica, entre otros) y en las propiedades de la roca, son responsables de que la evolución del proceso en la Cueva del Rull no sea igual que en la Cueva de Altamira.

### 4.2. CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA Y DIFUSIÓN MOLECULAR DE CO<sub>2</sub> EN LABORATORIO

Los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio realizados en el suelo del Rull y de Altamira resaltan el diferente comportamiento de ambos ante el movimiento de fluidos a través de ellos. Todos los ensayos de laboratorio destacan que el suelo de Altamira responde más rápidamente al transporte de fluidos, presentando mayores tasas de infiltración, mayor conductividad hidráulica y mayor coeficiente de difusión gaseosa. Las diferencias entre ambos quedan justificadas por sus propiedades: el suelo de Altamira tiene mayor densidad de conjunto y de partícula, menor porosidad y una distribución de partículas con mayor tamaño que las del suelo del Rull, así como un contenido menor en materia orgánica (Figura 4.1).

La composición mineral y el contenido en materia orgánica son un factor clave en el transporte de fluidos. En el suelo del Rull, con menor tamaño de partículas, las fuerzas de atracción entre partículas son responsables de la interacción de la materia orgánica con los minerales de arcilla (Dikinya *et al.*, 2008), lo que provoca la reducción de las vías de infiltración. No obstante, y aunque en este estudio no ha sido caracterizado, dependiendo del tipo de materia orgánica existente, el suelo puede actuar de forma contrapuesta. La repelencia al agua por parte del suelo

(hidrofobicidad) es un fenómeno que provoca que el agua no moje ni infiltre en el suelo. La repelencia al agua es la principal consecuencia de la presencia de compuestos orgánicos hidrófugos, que se ven afectados por la cantidad y tipo de materia orgánica existente (Neris *et al.*, 2013). Un suelo hidrófugo puede resistir ser mojado por períodos que pueden variar desde unos segundos a días e incluso meses, lo que directamente afecta a la degradación microbiana, la tasa de infiltración y a los procesos de absorción (Leelamanie, 2014). Por el contrario, algunos suelos pueden llegar a ser hidrofílicos ante la variación de su granulometría y de su materia orgánica (Vogelmann *et al.*, 2013). En estas circunstancias, en que el tipo de materia orgánica presenta un comportamiento hidrofílico, el suelo será capaz de retener importantes cantidades de agua. Consecuentemente, aumentará la absorción por parte del suelo y, por tanto, la cantidad de agua inmovilizada por su estructura.

Las diferencias en el valor de superficie específica de ambos suelos también están relacionadas con los distintos coeficientes asociados al transporte de fluidos. La mayor superficie específica para el suelo del Rull es consecuencia de su textura, composición mineral y contenido orgánico del suelo, aspectos directamente responsables de las menores tasas de infiltración, conductividad hidráulica y coeficiente de transporte gaseoso. La superficie específica del suelo está directamente relacionada con su porosidad e inversamente con su tamaño de grano (Benavente *et al.*, 2008). Un suelo arenoso tendrá poros mayores que un suelo arcilloso. La presencia de minerales arcillosos en el suelo aumenta de forma considerable su superficie específica. El valor de este parámetro, mayor para el suelo del Rull, concuerda con el hecho de que este suelo tenga también un mayor contenido de materia orgánica (Tabla 3.3). El tratamiento previo al que es sometido el suelo cuando se determina el contenido en materia orgánica, origina la desaparición de la misma. Originalmente, la fracción porosa de menor tamaño está parcialmente ocupada con la presencia de materia orgánica, pero cuando esta se quita, la fracción porosa que ocupaba queda vacía, lo que produce el aumento de la superficie específica (Kaiser y Guggenberger, 2003; Ding *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013).

La conductividad hidráulica está relacionada, principalmente, con la porosidad conectada y el tamaño de poro, definido tanto por la granulometría del suelo como por la forma de los granos. La relación entre el sistema poroso y la permeabilidad intrínseca,  $k$ , se recoge en la ecuación de Carman-Kozeny, que relaciona la permeabilidad intrínseca con el tamaño de poro al cuadrado y la porosidad. La conductividad hidráulica es dependiente del fluido (en este caso agua) y del sistema poroso, y se relaciona con la permeabilidad intrínseca,  $k$  (ver sección 2.3.2.). Por lo tanto, para suelos no saturados, aumenta con el tamaño de partícula (que controla el tamaño de poro) y disminuye cuando la compactación del suelo aumenta (Schön, 2011), hecho que se relaciona con los resultados obtenidos para los suelos analizados.

El coeficiente de difusión gaseosa ( $D_0$ ) se ve afectado por los cambios en la temperatura y presión, por el valor de este coeficiente cuando atraviesa el suelo ( $D$ ), por la porosidad, por el contenido volumétrico de agua en el suelo, por su textura y por el contenido de materia orgánica. Los suelos arenosos, por ejemplo, tendrán coeficientes de difusión gaseosos mayores que los suelos arcillosos ya que sus poros son de mayor tamaño. La presencia de la fracción arcillosa del suelo y su influencia en el coeficiente de difusión gaseoso se incluye en el cálculo de los valores de difusión relativos



## 4. Discusión

( $D/D_0$ ) mediante ajustes empíricos (Ridgwell *et al.*, 1999). La presencia de partículas de mayor tamaño en el suelo de Altamira favorece una mayor difusión del gas a través del sistema poroso del suelo. Por el contrario, el valor de porosidad del suelo del Rull (superior al de Altamira) parece ejercer una influencia menor en el proceso de difusión, en comparación a su distribución del tamaño de partículas.

### 4.3. TRANSPORTE DE FLUIDOS EN EL SUELO Y SU RELACIÓN CON LOS PROCESOS DE AISLAMIENTO Y RECARGA EN AMBIENTES SOMEROS: EVIDENCIAS DESDE SU ANÁLISIS IN-SITU

El suelo de Altamira contiene, a lo largo del ciclo anual, una cantidad importante de agua debido a las lluvias abundantes existentes en el área (Figura 4.1). En el área de la Cueva del Rull las precipitaciones son escasas y la situación más común para el suelo es que los valores de contenido en agua sean menores a los que existen en Altamira. Al inicio del episodio de lluvia en la Cueva de Altamira, el suelo necesitó menos tiempo para alcanzar la saturación, puesto que, previamente, su contenido en agua era considerable. Al inicio del episodio de lluvia, cuando la precipitación efectiva (exceso de agua después de la evapotranspiración) alcanza el suelo, las tasas de infiltración son bajas y el agua no se desplaza hacia las zonas profundas (Figuras 3.22 y 3.23). Los ensayos de laboratorio confirman que, una vez se alcanzan contenidos altos de agua en el suelo, la conductividad hidráulica no saturada aumenta (Figura 3.24). Por ello, el contenido de agua inicial que tiene el suelo es fundamental para determinar la velocidad del proceso. Además, las mayores tasas de infiltración y conductividad hidráulica del suelo de Altamira, contribuyen a que la saturación del suelo se produzca rápidamente después del evento de lluvia. Cuando el suelo existente sobre la cueva alcanza su saturación, se produce un incremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la cueva. Esto se debe a la reducción del proceso de difusión gaseosa entre suelo y cueva, al efecto pistón que ejerce el empuje del agua sobre el gas existente en el suelo y a la entrada de  $\text{CO}_2$  disuelto en agua, cuando se activan, si lo hacen, los puntos de goteo. La presencia de agua en el sistema poroso reduce el espacio disponible para que se produzca el intercambio gaseoso entre cueva y suelo y, por tanto, pausa el proceso de difusión gaseosa de  $\text{CO}_2$ .

En la cueva del Rull el aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  no fue simultáneo al aumento del contenido de agua en el suelo. Por un lado, el gradiente de concentraciones entre suelo y cueva favorece que la difusión gaseosa sea más rápida en Altamira. Por otro lado, las menores tasas de infiltración (Figura 3.22(a,b)) y la menor conductividad hidráulica en el suelo de la Cueva del Rull (Tabla 3.3) también influyen en que el transporte sea mayor en el suelo de Altamira. El movimiento de fluidos en el suelo sobre la Cueva del Rull es más lento y la saturación del suelo no se produce inmediatamente después del episodio de lluvia, por lo que la membrana que constituye el propio suelo no queda completamente cerrada al intercambio de fluidos. El transporte gaseoso se produce a través de ella incluso algunos días después del inicio de la lluvia. El aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la Cueva del Rull, después de la primera lluvia, es débil en comparación con el incremento registrado en la Cueva de Altamira.

Las propiedades de la roca encajante de cada cueva también controlan la conexión cueva - atmósfera. El transporte de fluidos se produce a través de la porosidad secundaria, por las fracturas, fisuras y canales de disolución. Por ellos, el agua fluye desde el suelo a la cueva. Sin embargo, el transporte gaseoso depende del grado de saturación de los poros secundarios, por lo que, cuando el espacio poroso está lleno de agua líquida, se dificulta el movimiento de gas ya que la roca actúa también como una membrana impermeable. El intercambio gaseoso entre la atmósfera exterior y el suelo también se reduce cuando aumenta el transporte de agua a través del perfil vertical de suelo. Determinadas reacciones abióticas también pueden controlar el intercambio gaseoso de CO<sub>2</sub> entre el aire, el agua, el suelo y la roca encajante. El CO<sub>2</sub> generado por la disolución de carbonatos y su desgasificación también alcanzará la cueva a través del epikarst. Sin embargo, y aunque no ha sido cuantificado en este estudio, Breecker *et al.*, (2012) concluyeron que el proceso de difusión gaseosa de CO<sub>2</sub> producido por el suelo (de origen biótico) constituye la principal fuente de CO<sub>2</sub> en atmósferas subterráneas. Por tanto, para este caso, la contribución del CO<sub>2</sub> orgánico es muy superior a la contribución de CO<sub>2</sub> abiótico, lo que concuerda con las bajas tasas de goteo observadas en las cuevas durante los eventos de lluvia estudiados.

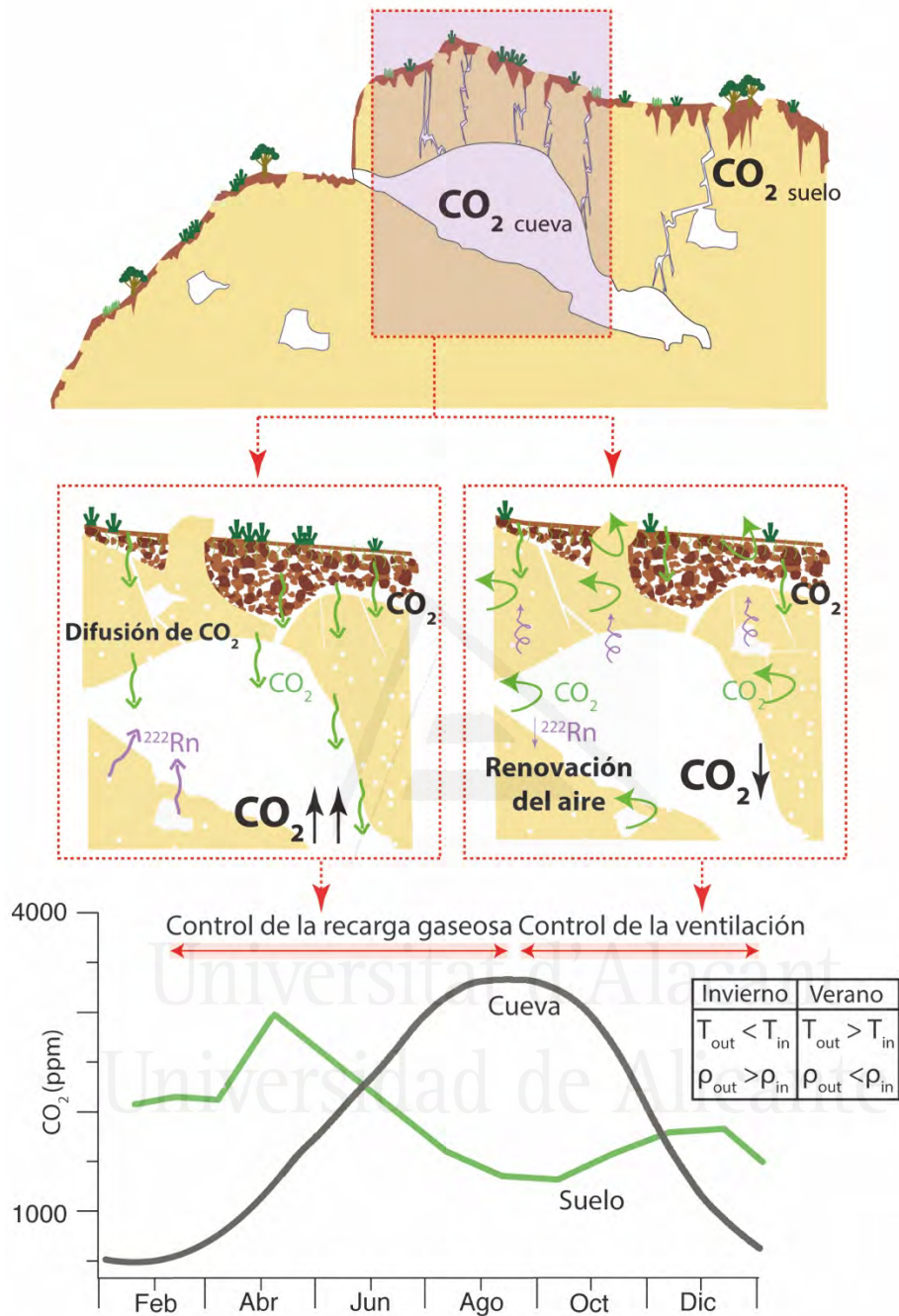
Los resultados del proceso de difusión gaseosa obtenidos para el suelo del Rull (tanto en el reactor como en el tanque de experimentación, ver sección 3.6.3.) concuerdan con los resultados obtenidos en las campañas de campo realizadas, con valores de flujo y coeficientes de difusión afectados de igual forma (en campo y laboratorio) por la cantidad de agua en el suelo. Cuando el contenido de agua en el suelo aumenta, el transporte de agua líquida es el que regula la cantidad del espacio libre existente en el sistema poroso. La reducción del coeficiente de difusión gaseoso siempre se detecta (en los ensayos de laboratorio y en campo) cuando la saturación del suelo aumenta (Figuras 3.20 y 3.24). Los coeficientes de difusión para todas las muestras son muy similares cuando se dan los mayores valores de contenido en agua del suelo. Esto es debido a que la presencia de agua ocupa el sistema poroso del material. Cuando las muestras están secas o con bajos contenidos de humedad, el transporte gaseoso es dominante y depende, principalmente, del sistema poroso del suelo. En condiciones secas, en el suelo de Altamira, con un coeficiente de difusión mayor, el transporte de gas se produce más rápidamente. Además, cuando las muestras son más compactas, este grado de compactación influye al transporte gaseoso, siendo siempre menor en comparación con las muestras no saturadas dada la reducción del espacio poroso disponible en el suelo. Cuando el contenido de agua en el suelo aumenta, la conductividad hidráulica no saturada aumenta y el sistema poroso se vuelve impermeable al transporte de gas. Después del episodio de lluvia y cuando el contenido en agua del suelo disminuye, la conexión entre atmósfera exterior y suelo se recupera.

#### **4.4. CUEVA DEL RULL: MODELO CONCEPTUAL DE SU DINÁMICA NATURAL Y DEL TRANSPORTE DIFUSIVO DE GASES EN EL CONJUNTO SUELO - ROCA**

La Cueva del Rull es una cavidad kárstica representativa de un amplio rango de ambientes subterráneos de la zona vadosa somera. El análisis de este caso particular pretende resumir las complejas relaciones existentes entre la atmósfera exterior, la membrana suelo - roca y la

#### 4. Discusión

atmósfera subterránea. Cada una de las partes funciona dependientemente con respecto a las otras y, en conjunto, integran un sistema multicomponente (Figuras 4.1 y 4.2).



**Figura 4.2**  
Cueva del Rull: relación existente entre la atmósfera exterior, la membrana suelo - roca y la atmósfera subterránea, y su dependencia con las condiciones climáticas.

##### 4.4.1. Recarga gaseosa de la Cueva del Rull

La Figura 3.6 muestra la evolución de un ciclo anual de la cueva y su comportamiento periódico. El <sup>222</sup>Rn y el CO<sub>2</sub> siguen un patrón de comportamiento similar, aun considerando que la fuente

origen de cada uno de estos gases es diferente. Estos ciclos anuales se caracterizan por dos momentos destacados, dependientes de la relación térmica entre las temperaturas exterior e interior y que son responsables de la intensidad en la ventilación de la cueva (Bourges *et al.*, 2006; Frisia *et al.*, 2011; Breecker *et al.*, 2012). La cueva está gobernada por un modelo dinámico en el que se combinan la existencia de flujos difusivos y advectivos. Aunque ambos tipos ocurren simultáneamente, el predominio de un proceso sobre otro es lo que regula la concentración gaseosa de la cueva para cada momento. Cada año, entre los meses de marzo y mayo, la temperatura exterior ( $T_{out}$ ) es superior a la temperatura interior ( $T_{in}$ ), lo que provoca una diferencia de densidad entre ambas masas de aire, que hace que la ventilación gaseosa deje de dominar sobre la dinámica gaseosa de la cueva. El aire más frío y, por tanto, más denso de la cueva queda prácticamente estancado. Cesa el movimiento advectivo de las masas de aire procedentes del exterior al interior de las fisuras y cavidades que conforman el epikarst. De esta forma, la conexión entre ambas atmósferas queda limitada, permitiendo que la concentración de  $^{222}\text{Rn}$  y  $\text{CO}_2$  aumente.

Por un lado, el  $^{222}\text{Rn}$  aumenta su concentración debido a que su exhalación por parte de la fuente (el suelo y roca de la cueva) es continua. Además, también influye el hecho de que no existe proceso de ventilación que permita liberar la masa de aire del interior de la cueva hacia la atmósfera, ni tampoco la entrada de aire exterior que se mezcle con el de la cueva. Por otro, el hecho de que no exista ventilación favorece el predominio del proceso de difusión gaseosa del  $\text{CO}_2$  desde el suelo a la cavidad durante un período de tiempo determinado.

Se detecta la difusión directa de este gas directamente desde el suelo (Faimon *et al.*, 2012). Puesto que los valores ligeros de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  indican períodos dominados por la producción orgánica del suelo, los valores registrados para la cueva desde el inicio del estado de aislamiento confirman esta contribución de  $\text{CO}_2$  procedente del suelo (Figura 3.15(b)). Además, la existencia de un gradiente de concentración de  $\text{CO}_2$  entre el suelo y la cueva (Figura 3.6), confirma la posibilidad de que se produzca este proceso de difusión molecular. En el suelo, la mayor concentración de  $\text{CO}_2$  ocurre entre marzo y mayo, lo que estimula el inicio de la difusión en esta época, considerando, además, la menor concentración de  $\text{CO}_2$  en la cueva. El  $\text{CO}_2$  producido en el suelo alcanza la cueva, siendo responsable de su recarga gaseosa y haciendo que durante este período la cueva actúe como un almacén temporal de  $\text{CO}_2$ . Durante los meses de julio y agosto, cuando los niveles de  $\text{CO}_2$  en la cueva ya recargada, superan a los valores de concentración de  $\text{CO}_2$  en el suelo, ésta alcanza su máxima concentración anual. El suelo y el epikarst (donde se ubica la cueva) están comunicados continuamente a través de sus respectivos sistemas porosos. El  $\text{CO}_2$  producido en el suelo circula en dirección a masas de aire con menos concentración, alcanzando el sistema poroso y fisural (porosidad primaria y secundaria) de la roca encajante y finalmente la cueva. Este proceso es extensivo a todo el sistema de poros y cavidades que presenta el epikarst. Por ello, todo este sistema constituye también una fuente de  $\text{CO}_2$  para la cueva, debido a que las concentraciones de  $\text{CO}_2$  que alcanza son considerables.

Durante la época más seca y con mayores temperaturas, el contenido de  $\text{CO}_2$  en el suelo disminuye porque la producción por parte del suelo alcanza los valores mínimos anuales. Adicionalmente, y al mismo tiempo, su sistema poroso, libre de la presencia de fluidos (a consecuencia de su escaso contenido en agua y su alta temperatura), favorece una buena comunicación gaseosa con la atmósfera exterior. Esta situación afecta también al sistema de fisuras más superficial del epikarst,

## 4. Discusión

en primera instancia, y a la cueva posteriormente, aunque de forma lenta y moderada. Por ello, la reducción de la concentración de CO<sub>2</sub> en la cueva se produce algo después que la reducción de la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo, debido a la presencia de la membrana rocosa, que actúa como elemento moderador ya que aún mantiene altas concentraciones de CO<sub>2</sub> en su sistema poroso. Para la Cueva del Rull la roca encajante tiene un espesor que varía desde 9 a 23 m, y, durante los meses más calurosos, se confirma que actúa como fuente de CO<sub>2</sub> para la propia cueva.

### 4.4.2. El transporte difusivo del CO<sub>2</sub> producido en el suelo y su camino hacia la atmósfera subterránea

El período medio de la época de recarga para los 3 años estudiados (Figura 3.6) es de 155 días. La concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo aumenta con la profundidad (Amundson *et al.*, 1998; Amundson, 2001; Fierer *et al.*, 2005) por lo que los valores medidos en el suelo del Rull (Figura 3.6) (en la parte superior de su perfil vertical) deberían ser mayores en profundidad. Es decir, el gradiente de concentración entre el suelo y la cueva tendría que ser mayor al medido durante la monitorización de los parámetros en campo. Este gradiente de concentración, junto con el coeficiente de difusión gaseosa del suelo y el espesor del perfil vertical por el que se mueve el gas, constituyen los factores determinantes del flujo difusivo descrito por la ley de Fick. Para el suelo del Rull, el coeficiente de difusión gaseosa determinado en los experimentos de laboratorio (Tabla 3.4) es de  $1.49 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para el suelo seco, y se reduce hasta  $0.61 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  cuando el suelo se satura con un 30% de agua (Pla *et al.*, 2017). El experimento realizado en la columna de suelo (Figura 3.21) también demostró la estrecha relación existente entre la difusión de CO<sub>2</sub> y el contenido de agua en el suelo, dependiente, al mismo tiempo, de las variaciones de temperatura en el propio suelo. Un aumento en el contenido de agua del suelo provoca el cierre de su sistema poroso (Benavente *et al.*, 2014), impidiendo de este modo la circulación de gases, como se comprueba con la disminución de la difusión gaseosa (Figura 4.3).

Por un lado, el inicio del predominio de la difusión gaseosa en la cueva viene marcado por el cambio en el gradiente de temperaturas ( $T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$ ). Cuando se invierte, es decir, cuando la temperatura en el exterior es superior a la temperatura en el interior, el proceso de ventilación deja de ser dominante y la difusión predomina. Por otro lado, la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo, directamente dependiente de la producción, es el factor que establece el máximo volumen de CO<sub>2</sub> que es almacenado en la cueva en cada ciclo anual. Puesto que la producción de CO<sub>2</sub> en el suelo depende, directamente, de su temperatura y humedad (Figura 3.19), ambos factores son, en último término, responsables de la cantidad de CO<sub>2</sub> almacenada en la cueva. El CO<sub>2</sub> producido en el suelo, alcanza la atmósfera de la cueva por difusión, provocando el aumento de la concentración del gas en su interior y llenando en su camino los poros, grietas y canales de la roca (porosidad primaria y secundaria).

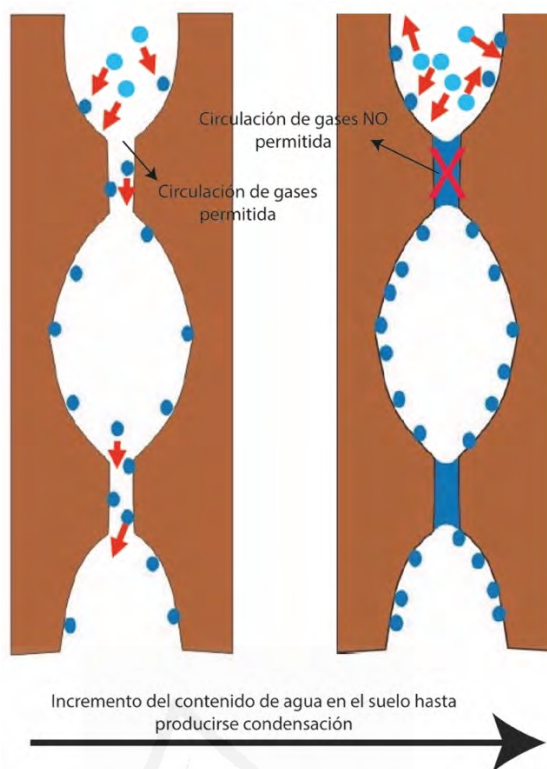


Figura 4.3

Agua líquida condensada en los poros y su relación con la reducción del transporte gaseoso a través de ellos (Benavente *et al.*, 2014).

#### 4.4.3. Patrón temporal de la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo

El muestreo 24 h destaca la relación que existe entre la temperatura del suelo, el flujo de CO<sub>2</sub> y su concentración (Figura 3.17). Esta campaña de campo tuvo lugar en verano, cuando el estado senescente de las plantas reduce el componente autótrofo de la respiración del suelo. Los resultados del muestreo indican que la temperatura del suelo es el parámetro que domina principalmente la evolución del CO<sub>2</sub> en él, hecho que se soporta con los resultados obtenidos en el laboratorio, incluso considerando un valor reducido de agua contenida en el suelo. Por ello, durante el ciclo diario estudiado, el contenido de agua del suelo no parece tener un papel definitivo. Entre otros factores, la disminución de la temperatura durante la noche es suficiente para provocar la disminución de la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo como se demuestra, también, con el ensayo de laboratorio. Sin embargo, complementariamente a la bajada de la temperatura durante la noche, tiene lugar el aumento considerable de la humedad relativa en el ambiente, causante de que se produzca condensación en el sistema poroso del suelo. Este hecho está confirmado por el aumento registrado en el suelo de su contenido de agua. Una vez ocurre esto, en el suelo se reduce la permeabilidad a los gases, que impide los flujos de CO<sub>2</sub> entre el suelo y la atmósfera exterior. En la Figura 3.17, el aumento de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  durante la noche (varía desde aproximadamente -19‰ a -16‰) es causado porque el aire atmosférico, más frío y denso durante la noche, accede al suelo debido a un mecanismo advectivo, y esto produce valores más pesados de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en el suelo durante la noche. Al mismo tiempo se reducen el flujo y la concentración de



#### 4. Discusión

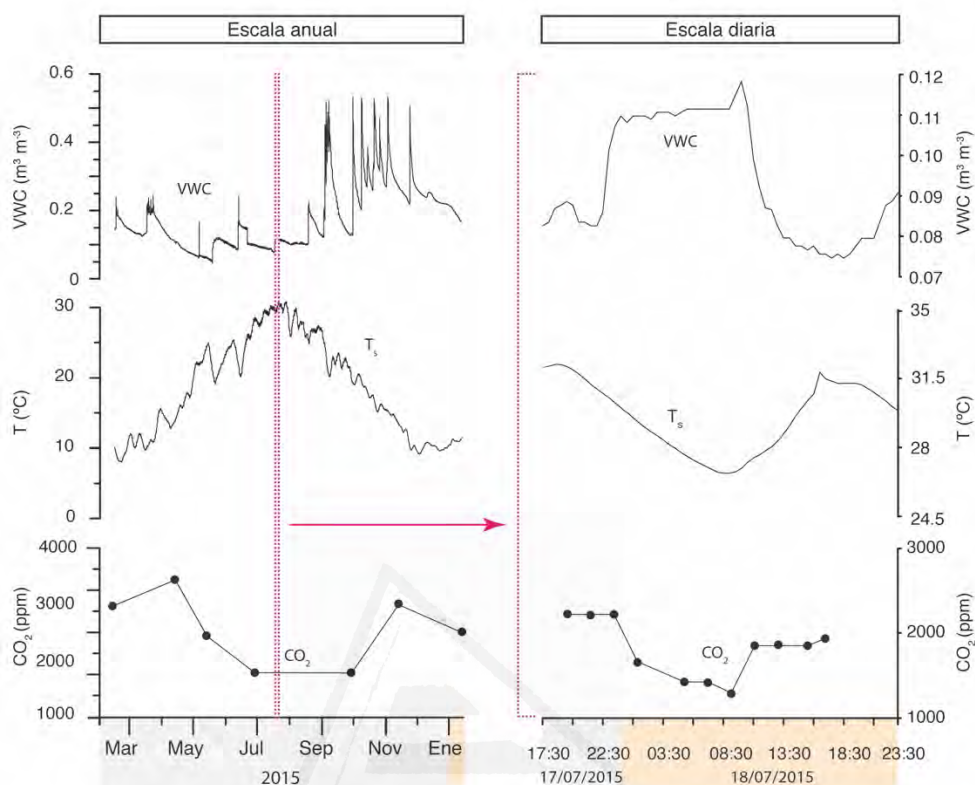
CO<sub>2</sub> en el suelo. Aunque en este trabajo no ha sido cuantificado, la ocurrencia de fenómenos abióticos también contribuiría a variar la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo (Emmerich, 2003), particularmente aquellos asociados a reacciones geoquímicas que pueden ocurrir debido al intercambio de aire y agua a través de la roca encajante. El CO<sub>2</sub> del suelo reaccionaría con la roca carbonatada de la cueva. Concretamente, en épocas secas y con altas temperaturas (durante la campaña 24 h realizada, por ejemplo) se acentuaría la precipitación de carbonatos, que contribuiría a inducir variaciones en  $\delta^{13}\text{CO}_2$ . Aunque tampoco ha sido cuantificado en este estudio (ver sección 4.3.), el aporte de CO<sub>2</sub> a la cueva también se produciría en forma de CO<sub>2</sub> disuelto en las aguas de goteo, cuando estos puntos están activados. No obstante, se considera que, al contrario que la difusión gaseosa de CO<sub>2</sub>, para la Cueva del Rull este mecanismo no constituye la principal fuente de aporte del gas (Breecker *et al.*, 2012; ver sección 3.2.).

La temperatura del suelo es un parámetro relevante, y muchos estudios apuntan a ella como la precursora de la respiración del suelo (Raich y Schlesinger, 1992; Kätterer *et al.*, 1998; Mukhortova *et al.*, 2015). Sin embargo, en regiones semiáridas como la que se trata en este trabajo, la humedad también ha demostrado ser un factor principal en cuanto a la respiración del suelo (Lavigne *et al.*, 2004; Badia *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2014). El registro anual de los datos de campo (Figura 3.6) destaca que las altas temperaturas se corresponden con las menores concentraciones de CO<sub>2</sub> en el suelo. La relación existente entre temperatura del suelo y concentración de CO<sub>2</sub> se vuelve más débil a gran escala temporal. Sin embargo, el contenido en agua del suelo parece volverse un factor dominante en la respiración del suelo cuando se consideran estas escalas mayores (por ejemplo 1 ciclo anual). La falta de agua en el suelo es decisiva cuando la concentración de CO<sub>2</sub> alcanza los mínimos valores cada año durante los meses de verano. Un valor bajo de contenido volumétrico de agua (VWC) asegura que el sistema poroso del suelo no está completamente ocupado por agua líquida, lo que favorece una mayor ventilación del suelo. Bajo esta situación, el aire atmosférico se puede mezclar más fácilmente con el aire del suelo. Esta situación, de mayor ventilación, y los bajos contenidos de agua en el suelo son responsables de la disminución de la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo. Como consecuencia, los valores de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  son más pesados, situación que ocurre en los meses de mayores temperaturas. El contenido volumétrico de agua en el suelo (VWC) es responsable, por tanto, de las diferencias que se encuentran en los datos registrados en campo para los años 2014 y 2015. En 2014 la cantidad de lluvia registrada, previamente al inicio de la recarga difusiva de la cueva (desde enero a mayo), fue de 81 mm. Para 2015, esta cantidad fue bastante mayor para el mismo período (284 mm). La mayor cantidad de lluvia dio lugar a una alta concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo que, posteriormente, sufriría difusión a través de él. Mientras que el máximo valor de concentración de CO<sub>2</sub> en la cueva fue de 3169 ppm en 2014, en 2015 ascendió hasta 3569 ppm (Figura 3.6). La pendiente de la curva de recarga varía para cada ciclo anual en función de las relaciones existentes entre suelo y cueva (Figura 3.6 y Tabla 3.2). Aunque esta pendiente suele ser, aproximadamente, constante para toda la recarga, se hace evidente que al principio del proceso es más abrupta, dadas las mayores tasas del proceso de difusión. El máximo gradiente de concentración entre suelo y cueva tuvo lugar en 2015, coincidiendo con el proceso de recarga más corto (en días).

Vargas *et al.* (2010) demostraron que la relación entre el contenido de agua en el suelo y la producción de CO<sub>2</sub> era significativa durante períodos de escala intermedia (estacionales), mientras



que la relación entre la temperatura del suelo y su producción de  $\text{CO}_2$  era dominante en las menores escalas temporales (ciclos de 1 día) (Figura 4.4).



**Figura 4.4**  
Relación entre el contenido de agua (VWC) y la temperatura ( $T_s$ ) en el suelo y la concentración de  $\text{CO}_2$  a escala anual y diaria.

El contenido de agua en el suelo es crítico para aumentar la concentración de  $\text{CO}_2$ . Particularmente en el suelo del Rull, como ocurre en otras regiones semiáridas, la humedad del suelo afecta potencialmente a la actividad fisiológica de la vegetación del suelo y sus microorganismos (Qi y Xu, 2001) y por ello, a lo largo de un ciclo anual, los períodos más secos se corresponden con las menores concentraciones de  $\text{CO}_2$  en el suelo. Predominantemente durante la estación seca de un ambiente semiárido, los eventos de lluvia han demostrado causar un destacable aumento en las tasas de respiración del suelo (Xu *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2014). Xu *et al.* (2004) confirmaron que, durante la estación seca, los microorganismos responden rápidamente ante un incremento repentino de la humedad del suelo a consecuencia de eventos de lluvia ocasionales (ver sección 3.5.). Este hecho es la causa del anómalo incremento en la concentración de  $\text{CO}_2$  del suelo detectado en noviembre de 2015 (Figura 3.6). Por su parte, Zornoza *et al.* (2016) confirmaron que, las precipitaciones intensas que causan la total saturación del suelo, provocan una reducción considerable de las tasas de respiración, debido a que hacen que disminuya, por un lado, la producción, pero por otro, la difusión gaseosa. En el ensayo de incubación en el laboratorio (Figura 3.19), se demostró la dependencia existente entre el  $\text{CO}_2$  producido y el contenido en agua y temperatura del suelo, pero también se demostró que suelos completamente saturados en agua (aquellos con  $\text{VWC} > 0.5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ ) experimentaban descensos en su producción de  $\text{CO}_2$ . En el suelo del Rull, el efecto que una lluvia produce sobre el contenido de agua en el mismo es siempre

## 4. Discusión

puntual debido a la escasez de las precipitaciones, cuando ocurren, y a que, normalmente, el suelo está muy seco. Contrariamente a lo que ocurriría en el experimento de laboratorio, la lluvia en el suelo sobre la Cueva del Rull no produce la saturación completa del mismo, sino que sirve de estímulo para acentuar su producción de CO<sub>2</sub>.

### 4.4.4. Descarga gaseosa de la Cueva del Rull

Cuando la concentración de CO<sub>2</sub> en suelo y cueva es similar, el gradiente de concentración entre ambos desaparece y la difusión gaseosa finaliza (en los meses de julio y agosto dentro del ciclo anual). Como se ha mencionado previamente, el valor de CO<sub>2</sub> del suelo en esta época (Figura 3.6) debería ser superior a lo que realmente se midió si se considera que a mayor profundidad su valor aumenta. De este modo, el gradiente que existiría entre cueva y suelo - roca encajante desaparecería algo después de lo que se muestra en la Figura 3.6, ya que la mayor parte del intercambio de CO<sub>2</sub> ocurre entre la zona más profunda del suelo - roca y la cueva.

Después de alcanzar el máximo valor de concentración dentro de la cueva, su valor comienza a disminuir, aun cuando la temperatura exterior continúa siendo superior a la interior. Este débil aumento que se registra en las concentraciones de CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn en la cueva durante el final de los meses de máximas temperaturas, puede tener su origen en el movimiento de la masa de aire interior hacia las zonas más profundas de la cueva. Bien por la existencia de un gradiente de concentración en el propio aire de la cueva o bien por un gradiente térmico, que causaría la estratificación del aire interior.

El inicio de la ventilación tiene lugar cuando la temperatura interior es superior a la temperatura exterior y se identifica porque existe un descenso muy abrupto en la concentración de CO<sub>2</sub> en la cueva. La inversión en la relación entre temperaturas cambia la dinámica gaseosa de la cueva. La mayor parte del volumen de la Cueva del Rull se encuentra por debajo del acceso a la misma, factor que es crucial en la ventilación de la cueva. Cada ciclo anual, entre octubre y noviembre, cuando el aire de la cueva se calienta, la ventilación a través de las fracturas existentes en la roca encajante se activa, debido a la diferencia de densidades entre ambas masas de aire: el aire exterior, más denso, se desplaza hacia la cueva mezclándose y desplazando al aire interior enriquecido en CO<sub>2</sub>. Esto causa que la concentración de CO<sub>2</sub> en la cueva disminuya. Esta ventilación se produce, en primera instancia, en los sistemas de fisuras más superficiales, y especialmente a través de aquellas áreas o puntos donde no existe cobertera edáfica. La apertura de la puerta de la cueva, también favorece la salida del aire interior.

Un patrón similar al descrito aquí se identifica también en James *et al.* (2015). Además, el proceso de ventilación en la Cueva del Rull se confirma también con el patrón, paralelo al CO<sub>2</sub>, que sigue el <sup>222</sup>Rn, un buen indicador de la conexión entre la atmósfera subterránea y la exterior (Valladares *et al.*, 2014), y que describe el mismo descenso abrupto de concentración.

El aporte de aire atmosférico a la cavidad hace que los valores de δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> en su interior se vuelvan más pesados (Figura 3.15). El período necesario para que el aire interior (con altas concentraciones

de CO<sub>2</sub>) sea reemplazado por el aire proveniente del exterior, por el mecanismo de advección, es mucho menor que el necesario para completar la recarga gaseosa de la cueva por difusión (Figura 3.6). Aunque el valor más bajo de concentración de CO<sub>2</sub> en la cueva se alcanza entre febrero y marzo, el descenso de concentración más pronunciado ocurre durante un intervalo de tiempo (con valor medio de 106 días) y que termina entre los meses de noviembre y diciembre.

#### 4.4.5. El papel de la Cueva del Rull en la redistribución del CO<sub>2</sub> producido en el suelo. Consideraciones sobre cambios futuros en el clima

Mientras la Cueva del Rull está ventilada, el intercambio continuado de aire domina la situación en el interior. Aunque durante este período la difusión gaseosa también existe, como se demuestra con las variaciones de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  en el interior de la cueva, esta difusión queda minimizada por el potente y continuo intercambio de aire con el exterior. El estado de ventilación implica que la cueva, especialmente durante la etapa de desgasificación, actúe como fuente de CO<sub>2</sub>. Como se ha demostrado, la cantidad de CO<sub>2</sub> acumulada en los ambientes subterráneos es considerable, lo que provoca que a estos ambientes no se los pueda despreciar en cuanto a su contribución al balance global de CO<sub>2</sub> atmosférico (Serrano-Ortiz *et al.*, 2010; Cuezva *et al.*, 2011; Bourges *et al.*, 2014). Las cuevas redistribuyen el CO<sub>2</sub> producido en el suelo. Su capacidad para funcionar como almacenes naturales del gas y su potencial contribución al ciclo anual global del CO<sub>2</sub> serán diferentes, dependiendo de cuales sean las relaciones predominantes entre condiciones climáticas y propiedades del suelo en cada sitio.

Mediante un balance del aire que se mueve por advección (ventilación) entre la Cueva del Rull y la atmósfera exterior, se puede estimar el flujo de CO<sub>2</sub> total para cada uno de los ciclos estudiados. Este modelo se estableció en García-Anton *et al.* (2014a) y Fernández-Cortés *et al.* (2015b), donde se desarrolla un método para calcular, por un balance de masas, la cantidad de CO<sub>2</sub> que se intercambia en una cueva dinámicamente ventilada. El movimiento de aire que produce el flujo entrante del exterior controla el CO<sub>2</sub> que se emite a la atmósfera. Por tanto, durante el estado de ventilación, el aire de la cueva será el resultado de la mezcla del aire originalmente acumulado en la cueva (CO<sub>2</sub> inicial antes de que empiece la ventilación en sí), y una cierta cantidad de aire proveniente del exterior, que entra a la cueva debido a un proceso de intercambio volumétrico entre las masas de aire.

Considerando un volumen unitario (volumen relativo), el volumen total de aire de la cueva ( $V_c$ ), el volumen total de aire existente en el interior de la misma, justo antes de la ventilación ( $V_b$ ) y el volumen total de aire que entra desde el exterior a la cueva ( $V_e$ ), están relacionados de la siguiente forma (Ec. 4.1):

$$V_c = V_b + V_e = 1 \quad [4.1]$$

Haciendo un balance de masas la concentración de CO<sub>2</sub> del aire de la cueva se puede expresar utilizando la relación entre el aire que existía en el interior de la misma, justo antes de la ventilación ( $V_b$ ), y el aire proveniente del exterior ( $V_e$ ) (Ec. 4.2):

#### 4. Discusión

$$[\text{CO}_2]_c \cdot V_c = [\text{CO}_2]_b \cdot V_b + [\text{CO}_2]_e \cdot V_e \quad [4.2]$$

O expresada de una forma dependiente del tiempo (Ec. 4.3):

$$[\text{CO}_2]_c(t) = [\text{CO}_2]_b + V_e(t) \cdot ([\text{CO}_2]_e - [\text{CO}_2]_b) \quad [4.3]$$

donde  $[\text{CO}_2]_c(t)$  es la concentración de  $\text{CO}_2$  (ppm) al final del estado de ventilación (es decir, en noviembre - diciembre), considerando el tiempo necesario para que la cavidad se vacíe por completo, que varía en cada uno de los ciclos.  $[\text{CO}_2]_b$  es la concentración de  $\text{CO}_2$  (ppm) dentro de la cueva previamente al inicio de la ventilación,  $[\text{CO}_2]_e$  es el valor medio de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera exterior (cuyo valor es de 423 ppm para el período completo de estudio) y  $V_e(t)$  es el volumen total de aire exterior aportado, que depende del tiempo o, en otras palabras, la tasa de ventilación entre el exterior y el interior.

La duración de la recarga gaseosa para cada ciclo anual fue de 94 y 114 días para 2013 y 2014 (Figura 3.6 y Tabla 3.2). Para el último ciclo (2015 - 2016), el último valor registrado fue el 12 de enero de 2016, por lo que la concentración de  $\text{CO}_2$  mínima dentro de la cueva aún no se había alcanzado. El período de descarga sería para este año, en todo caso, superior a 110 días. Como el volumen estimado para la Cueva del Rull es de 9915 m<sup>3</sup>, la cantidad neta total de  $\text{CO}_2$  emitida a la atmósfera durante toda la ventilación fue de 62 kg y 55 kg para 2013 y 2014, siempre suponiendo una concentración de  $\text{CO}_2$  homogénea en toda la cavidad. Para 2015 se estiman 55 kg, aunque la cantidad sería mayor suponiendo que el período de descarga aún no ha terminado en enero.

Las estimaciones que se han realizado para otras cavidades subterráneas muestran que los flujos de  $\text{CO}_2$  procedentes de las mismas pueden ser significativas, con cantidades que varían en distintos órdenes de magnitud (por ejemplo, se calcularon 120 mol día<sup>-1</sup> de media para *Hollow Ride cave* (Kowalczyk y Froelich, 2010), de 2.34 a 11.71 kg day<sup>-1</sup> para *Grotta di Ernesto* (Frisia *et al.*, 2011) y 335 kg day<sup>-1</sup> para el sistema kárstico de Ojo Guareña (Fernandez-Cortes *et al.*, 2015b).

La extensión de los afloramientos de rocas kársticas, principalmente de carbonatos y evaporitas, es de 13.8 - 16.7 · 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup> y 0.16 · 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup> respectivamente, de acuerdo a los resultados obtenidos en diferentes análisis del sistema terrestre (Suchet *et al.*, 2003; Durr *et al.*, 2005; Ford y Williams, 2007). Estudios previos estimaron que los sistemas kársticos cubren entre el 10 y el 20% de la corteza continental (Palmer, 1991). La mayoría de estos sistemas kársticos presentan fracturas resultado de procesos de disolución, cuevas y redes internas de drenaje que desarrollan conductos por los que se tienen lugar los flujos advectivos de aire a través de las unidades rocosas, y que, consecuentemente, permiten que grandes volúmenes de aire atmosférico interactúen con el aire contenido en la atmósfera subterránea.

El comportamiento fuente - sumidero de la Cueva del Rull se puede extrapolar a escala global, siguiendo la metodología de Fernandez-Cortes *et al.*, (2015b). La monitorización de los parámetros ambientales en la Cueva del Rull ha proporcionado la siguiente información: (i) número de días por año con predominio de la ventilación (106 días como valor medio), (ii) masa media de  $\text{CO}_2$  evacuada

por la cueva en cada ciclo estudiado desde 2013 a 2015 (57 kg) y (iii) espesor de la membrana suelo - roca ubicada sobre la cavidad (valor medio considerado de 23 m). A partir de estos datos se estima que la cantidad de CO<sub>2</sub> subsuperficial que se emitiría a la atmósfera por mecanismos advectivos, y en una consideración global del sistema terrestre, sería de 33.7 - 44.0 Tg año<sup>-1</sup> (Pla *et al.*, 2016b). Este resultado puede considerarse insignificante si se compara con los resultados obtenidos en otros estudios realizados en la misma línea (Serrano-Ortiz *et al.*, 2010; Fernandez-Cortes *et al.*, 2015b) debido a las reducidas dimensiones de la Cueva del Rull frente a otros sistemas subterráneos de mayores dimensiones.

En las líneas anteriores ha sido demostrado que, entre otros factores, los principales impulsores en establecer cuando una cavidad subterránea actúa como fuente o sumidero de CO<sub>2</sub> son los parámetros climáticos existentes. En la Cueva del Rull, los resultados confirman la estrecha dependencia entre las condiciones climáticas y la dinámica del CO<sub>2</sub> en el sistema cueva - suelo - atmósfera. Por un lado, las variaciones en la temperatura exterior determinan directamente el inicio y final de la recarga gaseosa y descarga (ventilación) de la cueva. El aumento de la temperatura exterior produce el incremento de la temperatura en la cueva que, año tras año, parece mostrar una tendencia creciente a lo largo del periodo de registro. Por otro lado, la temperatura exterior afectaría también directamente al suelo. Los parámetros del suelo son esenciales en el control de la producción de CO<sub>2</sub> en él, y por tanto, repercuten directamente en el total de la cantidad producida. Además, la lluvia influencia simultáneamente todo el proceso, siendo de relevancia cuando se consideran escalas de tiempo anuales. Previamente se ha establecido que, esencialmente en regiones semiáridas, las fuertes lluvias serán responsables de la producción del suelo, y al mismo tiempo, influirán en el proceso de difusión gaseosa del CO<sub>2</sub> a través del suelo, modificando el contenido de agua existente (Tang *et al.*, 2003; Turcu *et al.*, 2005; Jabro *et al.*, 2012).

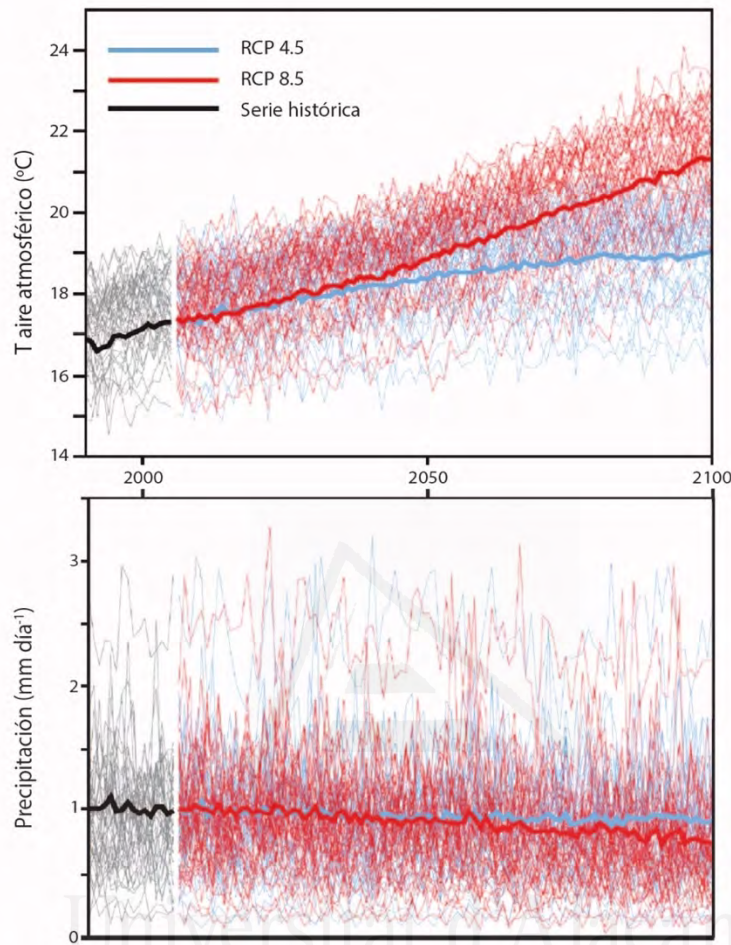
Las variaciones en los parámetros ambientales regulan los ciclos gaseosos de la cueva y perfilan su forma durante el ciclo anual. Las predicciones futuras sobre cambio climático, hechas a gran escala temporal, deben considerar todos estos cambios para estimar cuidadosamente y con mayor detalle los escenarios futuros de emisiones de CO<sub>2</sub>, que tendrán que contemplar la existencia de los almacenes naturales subterráneos de CO<sub>2</sub> (las cuevas) ya que los mismos suponen, en conjunto, emisiones substanciales de CO<sub>2</sub> que se liberan hacia la parte más baja de la troposfera (Benavente *et al.*, 2015b). Sobre predicciones futuras de cambio climático, el modelo CMIP5 (Coupled Model Intercomparison Project Phase 5) apunta hacia una tendencia al aumento, generalizada para la temperatura media y acompañada por un descenso de las precipitaciones (Figura 4.5).

Este modelo predice que las precipitaciones extremas aumentarán en comparación al porcentaje de días totales húmedos. En regiones como la mediterránea, donde queda ubicada la Cueva del Rull, se predice el aumento de días consecutivos totalmente secos y el descenso de precipitaciones cuantiosas, así como el descenso de eventos de lluvia con una duración superior a 5 días, lo que indica la intensificación de los periodos secos (Sillmann *et al.*, 2013).

Lo que predice el CMIP5 para el clima mediterráneo confirma que, para esta zona, se espera una reducción en la intensidad y distribución de la lluvia (IPCC, 2013; Matteucci *et al.*, 2015; entre otros). Paralelamente, otros escenarios de cambio climático confirman también la tendencia global

## 4. Discusión

al aumento de los eventos de precipitación extrema sin que se modifiquen los días totales con lluvia a lo largo del año (Xu *et al.*, 2004), hecho que contribuiría al comportamiento errático de la distribución interanual de los eventos de precipitación.



**Figura 4.5**  
**Resultado de las predicciones de temperatura y precipitación (hasta el año 2100)**  
**del modelo CMIP5 para los escenarios RCP 4.5 y RCP 8.5 para la zona donde queda**  
**ubicada la Cueva del Rull.**

El modelo ALADIN, modelo climático centrado específicamente en el área mediterránea (promovido por la iniciativa MED-CORDEX: Herrmann *et al.*, 2011; Trambly *et al.*, 2013; [www.medcordex.eu](http://www.medcordex.eu), Ruti *et al.*, 2015) confirma, también, la tendencia hacia temperaturas mayores y hacia la reducción de las precipitaciones para el área de la Cueva del Rull. Considerando todo lo anterior, utilizando los datos registrados en campo para la Cueva del Rull, aplicando las simulaciones resultantes del modelo ALADIN y la ecuación calculada en el experimento de incubación (Ec. 3.4, ver sección 3.6.2.) se obtiene, como conclusión, que la reducción del contenido de humedad del suelo será responsable de una disminución en la producción de CO<sub>2</sub> por parte del suelo, que se verá acentuada por el aumento de la temperatura. Si bien es cierto, también las variaciones de temperatura modificarán los ciclos anuales que experimenta la dinámica gaseosa de la cueva, así como el estado que dominará el sistema poroso del conjunto



suelo - cueva. Todo esto dará lugar a cambios en la capacidad de almacenaje de la cueva, así como en los tiempos y duraciones de cada uno de los estados de la cueva.

Probablemente los cambios que se produzcan en la cantidad de  $\text{CO}_2$  almacenada en la Cueva del Rull no sean substanciales en cuanto al ciclo atmosférico global del  $\text{CO}_2$ , ya que, debido a sus dimensiones, la cantidad de  $\text{CO}_2$  que es capaz de almacenar esta cueva no es significativa cuando se extrapola a escala global, es decir, a nivel de la atmósfera terrestre. No obstante, si se tienen en consideración los múltiples puntos subterráneos existentes a nivel mundial y capaces de actuar como almacenes naturales de  $\text{CO}_2$ , se puede esclarecer el papel clave que pueden desempeñar como reguladores de  $\text{CO}_2$  a nivel del balance global del carbono considerando, además, los futuros escenarios climáticos.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

# Referencias



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## Referencias

- Albanito, F., Saunders, M., Jones, M.B., 2009. Automated diffusion chambers to monitor diurnal and seasonal dynamics of the soil CO<sub>2</sub> concentration profile. *Eur. J. Soil Sci.* 60(4), 507-514. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01154.x>.
- Amundson, R., Stern, L., Baisden, T., Wang, Y., 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO<sub>2</sub>. *Geoderma* 82(1-3), 83-114. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00098-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00098-0).
- Amundson, R., 2001. The carbon budget in soils. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 29, 535-562. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.earth.29.1.535>.
- Badia, D., Marti, C., Aguirre, A.J., 2013. Strawmanagement effects on CO<sub>2</sub> efflux and C storage in different Mediterranean agricultural soils. *Sci. Total Environ.* 465, 233-239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.006>.
- 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, Ireland. *J. Cave Karst Stud.* 68, 4-11.
- Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.L., Jourde, H., Hebrard, O., Bailly-Comte, V., 2007. Seasonal variations of CO<sub>2</sub> and Rn<sup>222</sup> in a mediterranean sinkhole - spring (Causse d'Aumelas, SE France). *Int. J. Speleol.* 36(1), 51-56.
- Benavente, D., Cueto, N., Martinez-Martinez, J., Garcia-del-Cura, M.A., Cañaveras J.C., 2007. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ. Geol.* 52, 197-206. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-006-0475-y>.
- Benavente, D., Cultrone, G., Gomez-Heras, M., 2008. The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *Eur. J. Mineral.* 20(4), 673-685. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1850>.
- 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 J.* 9(1), 126-136. <http://dx.doi.org/10.2136/vzj2009.0027>.
- Benavente, J., Vadillo, I., Liñan, C., Carrasco, F., Soler, A., 2011. Ventilation effects in a karstic show cave and in its vadose environment, Nerja, Southern Spain. *Carbonates Evaporites* 26(1), 11-17. <http://dx.doi.org/10.1007/s13146-011-0050-9>.
- Benavente, D., Pla, C., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Alvarez-Gallego, M., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., 2014. Role of the pore structure of soil and rocks in the CO<sub>2</sub>

exchange between subsurface and atmosphere. In EGU General Assembly Conference Abstracts, vol. 16, p. 6317.

Benavente, J., Vadillo, I., Liñan, C., del Rosal, Y., Carrasco, F., 2015a. Influence of the ventilation of a karst show cave on the surrounding vadose CO<sub>2</sub> reservoir (Nerja, South Spain). *Environ. Earth Sci.* 74(12), 7731-7740. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-015-4709-8>.

Benavente, D., Pla, C., Grossi, C., Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Sanchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., 2015b. Evolution of CO<sub>2</sub> storage in karstic cavities by changes in climate in semiarid regions: Rull cave (Alicante, Spain). International Scientific Conference: Our Common Future Under Climate Change, 7-10 July 2015, Paris.

Bourges, F., Mangin, A., d'Hulst, D., 2001. Carbon dioxide in karst cavity atmosphere dynamics: the example of the Aven d'Ornac (Ardeche). *Comptes Rendus De l'Academie des Sciences Serie IIA Earth and Planetary Science* 333(11), 685-692. [http://dx.doi.org/10.1016/s1251-8050\(01\)01682-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1251-8050(01)01682-2).

Bourges, F., Genthon, P., Mangin, A., D'Hulst, D., 2006. Microclimates of l'Aven d'Ornac and other French limestone caves (Chauvet, Esparros, Marsoulas). *Int. J. Climatol.* 26(12), 1651-1670. <http://dx.doi.org/10.1002/joc.1327>.

Bourges, F., Genthon, P., Genty, D., Mangin, A., D'Hulst, D., 2012. Comment on Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwest China by Junhua Yan *et al.* *J. Geophys.* 117, G03006. <http://dx.doi.org/10.1029/2012JG001937>.

Bourges, F., Genthon, P., Genty, D., Lorblanchet, M., Mauduit, E., D'Hulst, D., 2014. Conservation of prehistoric caves and stability of their inner climate: lessons from Chauvet and other French caves. *Sci. Total Environ.* 493(0), 79-91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.137>.

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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 96, 230-246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.023>.

Chang, C.T., Sabate, S., Sperlich, D., Poblador, S., Sabater, F., Gracia, C., 2014. Does soil moisture overrule temperature dependence of soil respiration in Mediterranean riparian forests? *Biogeosciences* 11, 6173-6185. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-11-6173-2014>.

Chen, S., Zou, J., Hu, Z., Chen, H., Lu, Y., 2014. Global annual soil respiration in relation to climate, soil properties and vegetation characteristics: summary of available data. *Agric. For. Meteorol.* 198, 335-346. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.08.020>.

Chinarro, D., Villarroel, J.L., Cuchi, J.A., 2012. Wavelet analysis of Fuenmayor karst spring, San Julian de Banzo, Huesca, Spain. *Environ. Earth Sci.* 65(8), 2231-2243. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-011-1351-y>.

Crank, J., 1956. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London.

Crosson, E.R., 2008. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 92, 403-408. <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-008-3135-y>.

Cueto, N., Benavente, D., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M.A., 2009. Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones. *Eng. Geol.* 107, 1-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2009.03.009>.

Cuezva, S., 2008. *Dinámica microambiental de un medio kárstico somero (cueva de Altamira, Cantabria): microclima, geomicrobiología y mecanismos de interacción cavidad/exterior*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

Cuezva, S., Sánchez-Moral, S., Saiz-Jiménez, C., Cañaveras, J.C., 2009. Microbial communities and associated mineral fabrics in Altamira cave, Spain. *Int. J. of Spel.* 38(1), 83-92.

Cuezva, S., Fernández-Cortés, A., Benavente, D., Serrano-Ortiz, R., Kowalski, A.S., Sánchez-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. *Atmos. Environ.* 45(7), 1418-1427. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.023>.

Currie, J.A., 1960. Gaseous diffusion in porous media Part 1. A non-steady state method. *Br. J. Appl. Phys.* 11(8), 314-317.

Cussler, E.L., 1984. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, England, 600 pp.

Darder-Pericas, B., 1945. Estudio geológico del sur de la provincia de Valencia y norte de la de Alicante. *Boletín del Instituto Geológico y Minero de España* 57.

Darenova, E., Pavelka, M., Acosta, M., 2014. Diurnal deviations in the relationship between CO<sub>2</sub> efflux and temperature: A case study. *Catena* 123, 263-269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2014.08.008>.

Daubechies, I., 1992. Ten lectures on wavelets. CBMS-NSF regional conference series in Applied Mathematics. SIAM 61:198-202. <http://dx.doi.org/10.1137/1.9781611970104>.

de Carvalho, L., Pla, C., Galván, S., Cuevas-González, J., Andreu, J.M., Cañaveras, J.C., Benavente, D., 2013. Caracterización petrográfica y petrofísica de la roca encajante de la Cueva del Rull (Vall d'Ebo, Alicante). *Macla* 17:39-40.

Deines, P., 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry The Terrestrial Environment 1*. Elsevier, Amsterdam, pp. 329-406.

Denis, A., Cremoux, F., 2002. Using the entropy of curves to segment a time or spatial series. *Math. Geol.* 34(8), 899-914. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021302922108>.

Denis, A., Lastennet, R., Huneau, F., Malaurent, P., 2005. Identification of functional relationships between atmospheric pressure and CO<sub>2</sub> in the cave of Lascaux using the concept of entropy of curves. *Geophys. Res. Lett.* 32, L05810. <http://dx.doi.org/10.1029/2004GL022226>.

Dikinya, O., Hinz, C., Aylmore, G., 2008. Decrease in hydraulic conductivity and particle release associated with self-filtration in saturated soil columns. *Geoderma*. 146(1-2), 192-200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.05.014>.

Ding, F., Cai, J., Song, M., Yuan, P., 2013. The relationship between organic matter and specific surface area in <2 μm clay size fraction of muddy source rock. *Sci. China Earth Sci.* 56(8), 1343-1349. <http://dx.doi.org/10.1007/s11430-013-4606-5>

Docampo, S., Trigo, M., Recio, M., Melgar, M., Garcia-Sanchez, J., Cabezudo, B., 2011. Fungal spore content of the atmosphere of the Cave of Nerja (southern Spain): diversity and origin. *Sci. Total. Environ.* 409(4), 835-843. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.048>.

Durr, H.H., Meybeck, M., Durr, S.H., 2005. Lithologic composition of the Earth's continental surfaces derived from a new digital map emphasizing riverine material transfer. *Glob. Biogeochem. Cycles* 19, 4. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GB002515>.

Ek, C., Gewalt, M., 1985. Carbon dioxide in cave atmospheres. New results in Belgium and comparison with some other countries. *Earth Surf. Process. Landf.* 10, 173-187. <http://dx.doi.org/10.1002/esp.3290100209>.

Emmerich, W.E., 2003. Carbon dioxide fluxes in a semiarid environment with high carbonate soils. *Agric. For. Meteorol.* 116(1-2), 91-102. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1923\(02\)00231-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1923(02)00231-9).

Faimon, J., Štelcl, J., Sas, D., 2006. Anthropogenic CO<sub>2</sub>-flux into cave atmosphere and its environmental impact: a case study in the Císařská cave (Moravian karst, Czech Republic). *Sci. Total Environ.* 369(1-3), 231-245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.006>.

Faimon, J., Ličbinská, M., Zajíček, P., 2012. Relationship between carbon dioxide in Balcarka cave and adjacent soils in the Moravian karst region of the Czech Republic. *Int. J. Speleol.* 41(1), 17-28. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.41.1.3>.

Fang, J., Zhao, K., Liu, S., 1998. Factors affecting soil respiration in reference with temperature's role in the global scale. *Chin. Geogr. Sci.* 8(3), 246-255. <http://dx.doi.org/10.1007/s11769-997-0018-9>.



- Fang, C., Moncrieff, J.B., 1998. Simple and fast technique to measure CO<sub>2</sub> profiles in soil. *Soil Biol. Biochem.* 30(14), 2107-2112. [http://dx.doi.org/10.1016/s0038-0717\(98\)00088-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0038-0717(98)00088-1).
- Faybishenko, B.A., 1995. Hydraulic behavior of quasi-saturated soils in the presence of entrapped air: laboratory experiments. *Water Resour. Res.* 31(10), 2421-2435. <http://dx.doi.org/10.1029/95WR01654>.
- Fernandez-Cortes, A., Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., Benavente, D., Abella, R., 2011a. Characterization of trace gases' fluctuations on a 'low energy' cave (Castañar de Ibor, Spain) using techniques of entropy of curves. *Int. J. Climatol.* 31(1), 127-143. <http://dx.doi.org/10.1002/joc.2057>.
- Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Sanchez-Moral, S., Porca, E., Jurado, V., Martin-Sanchez, P.M., Saiz-Jimenez, C., 2011b. Detection of human induced environmental disturbances in a show cave. *Environ. Sci. Pollut. R.* 18(6), 1037-1045. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-011-0513-5>.
- Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., Cuezva, S., Cañaveras, J.C., Alvarez-Gallego, M., Garcia-Anton, E., Soler, V., Sanchez-Moral, S., 2013. Effect of water vapour condensation on the radon content in subsurface air in a hypogeal inactive-volcanic environment in Galdar cave, Spain. *Atmos. Environ.* 75(0), 15-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.030>.
- Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Alvarez-Gallego, M., Garcia-Anton, E., Pla, C., Benavente, D., Jurado, V., Saiz-Jimenez, C., Sanchez-Moral, S., 2015a. Subterranean atmospheres may act as daily methane sinks. *Nat. Commun.* 6 (Article no. 7003). <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8003>.
- Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Garcia-Anton, E., Alvarez-Gallego, M., Pla, C., Benavente, D., Cañaveras, J.C., Calaforra, J.M., Matthey, D.P., Sanchez-Moral, S., 2015b. 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. *Environ. Earth Sci.* 74, 7715-7730. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-015-4710-2>.
- Fierer, N., Chadwick, O.A., Trumbore, S.E., 2005. Production of CO<sub>2</sub> in soil profiles of a California annual grassland. *Ecosystems* 8, 412-429. <http://dx.doi.org/10.1007/s10021-003-0151-y>.
- Ford, D.C., Williams, P.W., 2007. *Karst Hydrology and Geomorphology*. Wiley, Chichester.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75(2), 380-400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.021>.
- Frantziskonis, G., Denis, A., 2003. Complementary entropy and wavelet analysis of drilling-ability data. *Math. Geol.* 35(1), 89-103. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1022369213276>.

- Frisia, S., Fairchild, I., Fohlmeister, J., Miorandi, R., Spoetl, C., Borsato, A., 2011. Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 75(2), 380-400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.021>.
- Fusi, N., Martinez-Martinez, J., 2013. Mercury porosimetry as a tool for improving quality of micro-CT images in low porosity carbonate rocks. *Eng. Geol.* 166(0), 272-282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.10.002>.
- Galiana-Merino, J.J., Parolai, S., Rosa-Herranz, J., 2011. Seismic wave characterization using complex trace analysis in the stationary wavelet packet domain. *Soil Dyn. Earthq. Eng.* 31(11), 1565-1578. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soildyn.2011.06.009>.
- Galiana-Merino, J.J., Pla, C., Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Ortiz, J., Benavente, B., 2014. EnvironmentalWaveletTool: continuous and discrete wavelet analysis and filtering for environmental time series. *Comput. Phys. Commun.* 185(10), 2758-2770. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2014.06.011>.
- Gallage, C., Kodikara, J., Uchimura, T., 2013. Laboratory measurement of hydraulic conductivity functions of two unsaturated sandy soils during drying and wetting processes. *Soils Found.* 53(3), 417-430. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sandf.2013.04.004>.
- Galvan, S., Pla, C., Cueto, N., Martinez-Martinez, J., Garcia-del-Cura, M. A., Benavente, D., 2014. A comparison of experimental methods for measuring water permeability of porous building rocks. *Mater. Constr.* 64, 315, e028. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.06213>.
- Garcia-Anton, E., 2014. Aplicación de la señal isotópica  $\delta^{13}\text{C}\text{O}_2$  para la caracterización de mecanismos de transporte de  $\text{CO}_2$ -gas entre atmósfera y subsuelo en sistemas kársticos someros (Cueva de Altamira, Cantabria). Tesis doctoral. Universidad de Alicante.
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, B., Sanchez-Moral, S., 2014a. Main drivers of diffusive and advective processes of  $\text{CO}_2$ -gas exchange between a shallow vadose zone and the atmosphere. *Int. J. Greenh. Gas Control* 21, 113-129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.12.006>.
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Jurado, V., Porca, E., Miller, A.Z., Fernandez-Cortes, A., Saiz-Jimenez, C., Sanchez-Moral, S., 2014b. Combining stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of trace gases and aerobiological data to monitor the entry and dispersion of microorganisms in caves. *Environ. Sci. Pollut. R.* 21(1), 473-484. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1915-3>.
- Goffin, S., Aubinet, M., Maier, M., Plain, C., Schack-Kirchner, H., Longdoz, B., 2014. Characterization of the soil  $\text{CO}_2$  production and its carbon isotope composition in forest soil layers using the flux-gradient approach. *Agric. For. Meteorol.* 188, 45-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2013.11.005>.

Grinsted, A., Moore, J., Jevrejeva, S., 2004. Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series. *Nonlinear Proc. Geoph.* 11, 561-566. <http://dx.doi.org/10.1007/s00477-013-0745-7>.

Gulledge, J., Schimel, J.P., 2000. Controls on soil carbon dioxide and methane fluxes in a variety of taiga forest stands in interior Alaska. *Ecosystems* 3, 269-282. <http://dx.doi.org/10.1007/s100210000025>.

Herrmann, M., Somot, S., Calmanti, S., Dubois, C., Sevault, F., 2011. Representation of spatial and temporal variability of daily wind speed and of intense wind events over the Mediterranean Sea using dynamical downscaling: impact of the regional climate model configuration. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.* 11, 1983-2001. <http://dx.doi.org/10.5194/nhess-11-1983-2011>.

Houghton, R.A., Davidson, E.A., Woodwell, G.M., 1998. Missing sinks, feedbacks, and understanding the role of terrestrial ecosystems in the global carbon balance. *Glob. Biogeochem. Cycles* 12, 25-34. <http://dx.doi.org/10.1029/97GB02729>.

Howarth, F.G., Stone, F.D., 1990. Elevated carbon dioxide levels in Bayliss Cave, Australia: implications for the evolution of obligate cave species. *Pac. Sci.* 44, 207-218.

Huang, H., Wu, P., Zhao, X., 2013. Effects of rainfall intensity, underlying surface and slope gradient on soil infiltration under simulated rainfall experiments. *Catena* 104, 93-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2012.10.013>.

IPCC, 2013. *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 1535.

Jabro, J.D., Sainju, U.M., Stevens, W.B., Evans, R.G., 2012. Estimation of CO<sub>2</sub> diffusion coefficient at 0-10 cm depth in undisturbed and tilled soils. *Arch. Agron. Soil Sci.* 58(1), 1-9. <http://dx.doi.org/10.1080/03650340.2010.506482>.

James, E.W., Banner, J.L., Hardt, B., 2015. A global model for cave ventilation and seasonal bias in speleothem paleoclimate records. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 16, 1044-1051. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GC005658>.

Jassal, R., Black, A., Novak, M., Morgenstern, K., Nestic, Z., Gaumont-Guay, D., 2005. Relationship between soil CO<sub>2</sub> concentrations and forest-floor CO<sub>2</sub> effluxes. *Agric. For. Meteorol.* 130(3-4), 176-192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2005.03.005>.

Kaiser, G., 1994. *A friendly guide to wavelets.* Birkhauser, Boston. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-8176-8111-1>.

Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 54(2), 219-236. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00544.x>

Kätterer, T., Reichstein, M., Andren, O., Lomander, A., 1998. Temperature dependence of organic matter decomposition: a critical review using literature data analyzed with different models. *Biol. Fertil. Soils* 27(3), 258-262. <http://dx.doi.org/10.1007/s003740050430>.

Keeling, C.D., 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 13(4), 322-334. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90033-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(58)90033-4).

Kowalczyk, A.J., Froelich, P.N., 2010. Cave air ventilation and CO<sub>2</sub> outgassing by radon-222 modeling: how fast do caves breathe? *Earth Planet. Sci. Lett.* 289(1), 209-219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.010>.

Kowalski, A.S., Serrano-Ortiz, P., Janssens, I.A., Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., Domingo, F., Were, A., Alados-Arboledas, L., 2008. Can flux tower research neglect geochemical CO<sub>2</sub> exchange? *Agric. For. Meteorol.* 148, 1045-1054. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2008.02.004>.

Kowalski, A.S., Sanchez-Cañete, E.P., 2010. A new definition of the virtual temperature, valid for the atmosphere and the CO<sub>2</sub>-rich air of the vadose zone. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 49(8), 1692-1695. <http://dx.doi.org/10.1175/2010JAMC2534.1>.

Kuncoro, P.H., Koga, K., Satta, N., Muto, Y., 2014. A study on the effect of compaction on transport properties of soil gas and water I: Relative gas diffusivity, air permeability, and saturated hydraulic conductivity. *Soil Tillage Res.* 143, 172-179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2014.02.006>.

Kuzyakov, Y., 2006. Sources of CO<sub>2</sub> efflux from soil and review of partitioning methods. *Soil Biol. Biochem.* 38(3), 425-448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.08.020>.

Lavigne, M.B., Foster, R.J., Goodine, G., 2004. Seasonal and annual changes in soil respiration in relation to soil temperature, water potential and trenching. *Tree Physiol.* 24, 415-424.

Leelamanie, D.A.L., 2014. Initial water repellency affected organic matter depletion rates of manure amended soils in Sri Lanka. *J. Hydrol. Hydromechanics* 62(4), 309-315. <http://dx.doi.org/10.2478/johh-2014-0040>.

Li, L., Xu, C.Y., Zhang, Z.X., Jain, S.K., 2014. Validation of a new meteorological forcing data in analysis of spatial and temporal variability of precipitation in India. *Stoch. Environ. Res. Risk. A.* 28(2), 239-252. <http://dx.doi.org/10.1007/s00477-013-0745-7>.

Li, M., Shimizu, M., Hatano, R., 2015. Evaluation of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> hot moments in managed grassland and cornfield, southern Hokkaido, Japan. *Catena* 133, 1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2015.04.014>.

- Liu, Z., Zhao, J., 2000. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO<sub>2</sub> sink. *Environ. Geol.* 39(9), 1053-1058. <http://dx.doi.org/10.1007/s002549900072>.
- Liu, Z., Dreybrodt, W., Wang, H., 2010. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth Sci. Rev.* 99, 162-172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.03.001>.
- Liu, T., Xu, Z., Hou, Y., Zhou, G., 2016. Effects of warming and changing precipitation rates on soil respiration over two years in a desert steppe of northern China. *Plant Soil* 400(1), 15-27. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-015-2705-0>.
- Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, V., Garcia, B., 2013. The CO<sub>2</sub>-Vadose Project: Dynamics of the natural CO<sub>2</sub> in a carbonate vadose zone. *Int. J. Greenh. Gas Control* 14, 97-112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.017>.
- Mallat, S., 1989. A theory for multiresolution signal decomposition: the wavelet representation. *IEEE Trans. Pattern Anal.* 11, 674-693. <http://dx.doi.org/10.1109/34.192463>.
- Martin, J.B., Brown, A., Ezell, J., 2013. Do carbonate karst terrains affect the global carbon cycle? *Acta Carsologica* 42(2-3), 187-196. <http://dx.doi.org/10.3986/ac.v42i2-3.660>.
- Matteucci, M., Gruening, C., Goded-Ballarín, I., Seufert, G., Cescatti, A., 2015. Components, drivers and temporal dynamics of ecosystem respiration in a Mediterranean pine forest. *Soil Biol. Biochem.* 88, 224-235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.05.017>.
- Mattey, D., Fairchild, I., Atkinson, T., Jean-Paul, L., Ainsworth, M., Durell, R., 2010. Seasonal microclimate control of calcite fabrics, stable isotopes and trace elements in modern speleothem from St Michaels Cave, Gibraltar. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 336, 323-344. <http://dx.doi.org/10.1144/SP336.17>.
- Mattey, D.P., Atkinson, T.C., Barker, J.A., Fisher, R., Latin, J.P., Durell, R., Ainsworth, M., 2016. Carbon dioxide, ground air and carbon cycling in Gibraltar karst. *Geochim. Cosmochim. Acta* 184, 88-113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.041>.
- Menon, M., Jia, X., Lair, G.J., Faraj, P.H., Blaud, A., 2015. Analysing the impact of compaction of soil aggregates using X-ray microtomography and water flow simulations. *Soil Tillage Res.* 150(0), 147-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2015.02.004>.
- Milanolo, S., Gabrovšek, F., 2015. Estimation of carbon dioxide flux degassing from percolating waters in a karst cave: case study from Bijambare cave, Bosnia and Herzegovina. *Chem. Erde-Geochem.* 75(4), 465-474. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2015.10.004>.

- Milanolo, S., 2016. A Conceptual Model of the Inorganic Carbon Transport Within a Karst Massif. In: Sources and Transport of Inorganic Carbon in the Unsaturated Zone of Karst. Cham, Springer International Publishing: 43-57.
- Millington, R.J., Quirk, J.P., 1960. Transport in porous media. In: Van Baren, F.A. (Ed), Transactions of the 7th International Congress of Soil Science, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 97-106.
- Millington, R., Quirk, J.P., 1961. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57(8), 1200-1207. <http://dx.doi.org/10.1039/tf9615701200>.
- Milne, A.E., Lark, R.M., 2009. Wavelet transforms applied to irregularly sampled soil data. *Math. Geosci.* 41, 661-678. <http://dx.doi.org/10.1007/s11004-009-9234-4>.
- Moitinho, M.R., Padovan, M.P., Panosso, A.R., Teixeira, D.D.B., Ferraudó, A.S., La Scala, Jr. N., 2015. On the spatial and temporal dependence of CO<sub>2</sub> emission on soil properties in sugarcane (*Saccharum spp.*) production. *Soil Tillage Res.* 148(0), 127-132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2014.12.012>.
- Moldrup, P., Kruse, C.W., Yamaguchi, T., Rolston, D.E., 1996. Modeling diffusion and reaction in soils .1. A diffusion and reaction corrected finite difference calculation scheme. *Soil Sci.* 161(6), 347-354. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-199606000-00001>.
- Moseley, F., 1973. Diapiric and gravity tectonics in the Prebetic (Sierra Bernia) of south - east Spain. *Boletín del Instituto Geológico y Minero de España* 84, 114-126.
- Mukhortova, L., Schepaschenko, D., Shvidenko, A., McCallum, I., Kraxner, F., 2015. Soil contribution to carbon budget of Russian forests. *Agric. For. Meteorol.* 200, 97-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.09.017>.
- Neris, J., Jimenez, C., Fuentes, J., Morillas, G., Tejedor, M., 2012. Vegetation and land-use effects on soil properties and water infiltration of Andisols in Tenerife (Canary Islands, Spain). *Catena* 98, 55-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2012.06.006>.
- Neris, J., Tejedor, M., Rodríguez, M., Fuentes, J., Jimenez, C., 2013. Effect of forest floor characteristics on water repellency, infiltration, runoff and soil loss in Andisols of Tenerife (Canary Islands, Spain). *Catena* 108(0), 50-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2012.04.011>.
- Pal, S., Xueref-Remy, I., Ammoura, L., Chazette, P., Gibert, F., Royer, P., Dieudonné, C., Dupont, J.C., Haeffelin, M., Lac, C., Lopez, M., Morille, Y., Ravetta, F., 2012. Spatio-temporal variability of the atmospheric boundary layer depth over the Paris agglomeration: an assessment of the impact of the urban heat island intensity. *Atmos. Environ.* 63, 261-275. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.046>.

- Palmer, A.N., 1991. Origin and morphology of limestone caves. *Geol. Soc. Am. Bull.* 103, 1-21.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water Res. Inv. 99-4259.
- Penman, H.L., 1940. Gas and vapour movements in the soil II. The diffusion of carbon dioxide through porous solids. *J. Agric. Sci.* 30, 570-581.
- Perez-Bataller, D., 1990. Parte de control. Centro Excursionista de Alcoy. Grupo Speos.
- Peyraube, N., Lastennet, R., Villanueva, J.D., Houillon, N., Malaurent, P., Denis, A., 2016. Effect of diurnal and seasonal temperature variation on Cussac cave ventilation using CO<sub>2</sub> assessment. *Theor. Appl. Climatol.* <http://dx.doi.org/10.1007/s00704-016-1824-8>.
- Pingintha, N., Leclerc, M.Y., Beasley Jr, J.P., Zhang, G., Senthong, C., 2010. Assessment of the soil CO<sub>2</sub> gradient method for soil CO<sub>2</sub> efflux measurements: comparison of six models in the calculation of the relative gas diffusion coefficient. *Tellus B.* 62(1), 47-58. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0889.2009.00445.x>.
- Pla, C., Muñoz-Cervera, M.C., Rodriguez-Garcia, M.A. Cuevas-Gonzalez, J., Andreu, J.M., Garcia-del-Cura, M.A., Cuezva, S., Cañaveras, J.C., Benavente, D., 2014a. Espeleotemas en la Cueva del Rull (Vall d'Ebo, Alicante). 1<sup>er</sup> Congreso Iberoamericano y 5<sup>o</sup> Congreso Español sobre Cuevas Turísticas (CUEVATUR 2014, Aracena).
- Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Cuevas-Gonzalez, J., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2014b. Environmental factors controlling transient and seasonal changes of trace gases within shallow vadose zone. In EGU General Assembly Conference Abstracts, vol. 16, p. 8410.
- Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuevas-Gonzalez, J., Andreu, J.M., Cañaveras, J.C., Cuezva, S., Fernandez Cortes, A., Garcia-Anton, E., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2015. Definition of microclimatic conditions in a karst cavity: Rull cave (Alicante, Spain). In: Andreo, B., Carrasco, F., Duran, J.J., Jimenez, P., La Moreaux, J.W. (Eds.), *Hydrogeological and Environmental Investigations in Karst Systems 1*. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 497-503. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17435-3\\_56](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17435-3_56).
- Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Cañaveras, J.C., Benavente, D., 2016a. Assessment of CO<sub>2</sub> dynamics in subsurface atmospheres using the wavelet approach: from cavity atmosphere exchange to anthropogenic impacts in Rull cave (Vall d'Ebo, Spain). *Environ. Earth Sci.* 75(5), 446. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-016-5325-y>.
- Pla, C., Cuezva, S., Garcia-Anton, E., Fernandez-Cortes, A., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2016b. Changes in the CO<sub>2</sub> dynamics in near-surface cavities under a future



warming scenario: Factors and evidence from the field and experimental findings. *Sci. Total Environ.* 565, 1151-1164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.160>.

Pla, C., Cuezva, S., Martínez-Martínez, J., Fernández-Cortés, A., García-Anton, E., Fusi, N., Crosta, G.B., Cañaveras, J.C., Sánchez-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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2016.10.018>.

Qi, Y., Xu, M., 2001. Separating the effects of moisture and temperature on soil CO<sub>2</sub> efflux in a coniferous forest in the Sierra Nevada Mountains. *Plant Soil* 237(1), 15-23. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1013368800287>.

Raich, J.W., Schlesinger, W.H., 1992. The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. *Tellus B* 44(2), 81-99. <http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0889.1992.t01-1-00001.x>.

Rajaei, T., 2011. Wavelet and ANN combination model for prediction of daily suspended sediment load in rivers. *Sci. Total Environ.* 409(15), 2917-2928. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.028>.

Ravbar, N., Kosutnik, J., 2013. Variations of karst underground air temperature induced by various factors (cave of Zupanova jama, Central Slovenia). *Theor. Appl. Climatol.* 116(1-2), 327-341. <http://dx.doi.org/10.1007/s00704-013-0955-4>.

Rella, C.W., 2012. Accurate stable carbon isotope ratio measurements with rapidly varying carbon dioxide concentrations using the Picarro  $\delta^{13}\text{C}_2$  G2101-i gas analyzer. Picarro Inc. Sunnyvale, California. [http://www.picarro.com/assets/docs/White\\_Paper\\_G2101-i\\_Transient\\_Response\\_for\\_Isotopic\\_CO2\\_Measurements.pdf](http://www.picarro.com/assets/docs/White_Paper_G2101-i_Transient_Response_for_Isotopic_CO2_Measurements.pdf) (último acceso: 5 julio 2015).

Ridgwell, A.J., Marshall, S.J., Gregson, K., 1999. Consumption of atmospheric methane by soils: A process-based model. *Glob. Biogeochem. Cycles* 13, 59-70. <http://dx.doi.org/10.1029/1998GB900004>.

Risk, D., Kellman, L., 2008. Isotopic fractionation in non-equilibrium diffusive environments. *Geophys. Res. Lett.* 35(2). <http://dx.doi.org/10.1029/2007GL032374>.

Rivas-Martínez, S., 1983. Pisos bioclimáticos de España. *Lazaroa* 5, 33-44.

Roduit, N. JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images. Version 1.2.7. <http://www.jmicrovision.com>, 2015 (último acceso: 5 julio 2016).

Rolston, D.E., Moldrup, P., Gas diffusivity, En: Dane, J.H., Topp, G.C. (eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 4: Physical Methods*, 2002, SSSA Book Series 5.4; Madison, <http://dx.doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c45>.

2002. *Methods of Soil Analysis, Part 4: Physical Methods*. Eds. Dane, J.H., Topp, G.C. Madison. pp. 1113-1139.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* 66, 1739-1758.

Ruti, P.M., Somot, S., Giorgi, F., Dubois, C., Flaounas, E., Obermann, A., Dell'acquila, A., Pisacane, G., Harzallah, A., Lombardi, E., Ahrens, B., Akhtar, N., Alias, A., Arsouze, T., Aznar, R., Bastin, S., Bartholy, J., Beranger, K., Beuvier, J., Bouffies-Cloch e, S., Brauch, J., Cabos, W., Calmanti, S., Calvet, J.C., Carillo, A., Conte, D., Coppola, E., Djurdjevic, V., Drobinski, P., Elizalde-Arellano, A., Gaertner, M., Galan, P., Gallardo, C., Gualdi, S., Goncalves, M., Jorba, O., Jorda, G., L'heveder, B., Lebeau-pin-Brossier, C., Li, L., Liguori, G., Lionello, P., Maci s, D., Nabat, P., Onol, B., Raikovic, B., Ramage, K., Sevault, F., Sannino, G., Struglia, M.V., Sanna, A., Torma, C., Vervatis, V., 2015. MED-CORDEX initiative for Mediterranean climate studies. *Bull. Am. Meteorol. Soc* <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00176.1>.

Ryan, M.G., Law, B.E., 2005. Interpreting, measuring, and modeling soil respiration. *Biogeochemistry* 73(1), 3-27. <http://dx.doi.org/10.1007/s10533-004-5167-7>.

Sanchez-Cañete, E.P., Serrano-Ortiz, P., Domingo-Poveda, F., Kowalski, A.S., 2013. Cave ventilation is influenced by variations in the CO<sub>2</sub>-dependent virtual temperature. *Int. J. Speleol.* 42(1), 1-8. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.42.1.1>.

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. *Sci. Total Environ.* 243-244, 67-84. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00348-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00348-4).

Saiz-Jimenez, C., Cuezva, S., Jurado, V., Fernandez-Cortes, A. Porca, E., Benavente, D., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., 2011. Paleolithic art in peril: Policy and science collide at altamira cave. *Science* 334(6052), 42-43. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1206788>.

Sanci, R., Panarello, H.O., Ostera, H.A., 2009. Assessment of soil moisture influence on CO<sub>2</sub> flux: a laboratory experiment. *Environ. Geol.* 58(3), 491-497. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-008-1522-7>.

Serrano-Ortiz, P., Roland, M., Sanchez-Moral, S., Janssens, I.A., Domingo, F., Godderis, Y., Kowalski, A.S., 2010. Hidden, abiotic CO<sub>2</sub> flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: review and perspectives. *Agric. For. Meteorol.* 150, 321-329. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2010.01.002>.

- Schlesinger, W.H., Andrews, J.A., 2000. Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry* 48, 7-20. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006247623877>.
- Schön, J., 2011. *Physical properties of rocks: A workbook*, vol. 8. Elsevier.
- Shahraeeni, E., Or, D., 2012. Pore scale mechanisms for enhanced vapor transport through partially saturated porous media. *Water Resour. Res.* 48(5). <http://dx.doi.org/10.1029/2011WR011036>.
- Sillmann, J., Kharin, V.V., Zwiers, F.W., Zhang, X., Bronaugh, D., 2013. Climate extremes indices in the CMIP5 multimodel ensemble: part 2. Future climate projections. *J. Geophys. Res.: Atmos.* 118, 2473-2493. <http://dx.doi.org/10.1002/jgrd.50188>.
- Strang, G., Nguyen, T., 1996. *Wavelets and filter banks*. Cambridge Press, Wellesley.
- 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. *Glob. Biogeochem. Cycles* 17(2), 1038. <http://dx.doi.org/10.1029/2002GB001891>.
- Sun, Q.Q., Shi, K., Damerell, P., Whitham, C., Yu, G.H., Zou, C.L., 2013. Carbon dioxide and methane fluxes: seasonal dynamics from inland riparian ecosystems, northeast China. *Sci. Total Environ.* 465, 48-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.036>.
- Tang, J.W., Baldocchi, D.D., Qi, Y., Xu, L.K., 2003. Assessing soil CO<sub>2</sub> efflux using continuous measurements of CO<sub>2</sub> profiles in soils with small solid-state sensors. *Agric. For. Meteorol.* 118(3-4), 207-220. [http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1923\(03\)00112-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1923(03)00112-6).
- Tans, P.P., Fung, I.Y., Takahashi, T., 1990. Observational constraints on the global atmospheric CO<sub>2</sub> budget. *Science* 247, 1431-1438. <http://dx.doi.org/10.1126/science.247.4949.1431>.
- Tiab, D., Donaldson, E.C., 1996. *Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- Tramblay, Y., Ruelland, D., Somot, S., Bouaicha, R., Servat, E., 2013. High-resolution Med-CORDEX regional climate model simulations for hydrological impact studies: a first evaluation of the ALADIN climate model in Morocco. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 17, 3721-3739. <http://dx.doi.org/10.5194/hess-17-3721-2013>.
- Troeh, F.R., Jabro, J.D., Kirkham, D., 1982. Gaseous-diffusion equations for porous materials. *Geoderma*. 27(3), 239-253. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061\(82\)90033-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061(82)90033-7).

Turcu, V.E., Jones, S.B., Or, D., 2005. Continuous soil carbon dioxide and oxygen measurements and estimation of gradient-based gaseous flux. *Vadose Zone J.* 4(4), 1161-1169. <http://dx.doi.org/10.2136/vzj2004.0164>.

UNE-EN, 1925:1999. Natural stone test methods. Determination of Water Absorption Coefficient by Capillarity. European Committee for Standardization.

UNE-EN, 1936:2007. Natural stone test method. Determination of Real Density and Apparent Density, and of Total and Open Porosity. European Committee for Standardization.

Valladares, D.L., da Silva, A.A.R., Lacerda, T., Anjos, R.M., Rizzotto, M., Velasco, H., de Rosas, J.P., Tognelli, G., Yoshimura, E.M., Juri Ayub, J., 2014. Using  $^{222}\text{Rn}$  as a tracer of geodynamical processes in underground environments. *Sci. Total Environ.* 468-469, 12-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.003>.

Vargas, R., Detto, M., Baldocchi, D.D., Allen, M.F., 2010. Multiscale analysis of temporal variability of soil  $\text{CO}_2$  production as influenced by weather and vegetation. *Glob. Chang. Biol.* 16(5), 1589-1605. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2486.2009.02111.x>.

Vera, J.A., Martín-Algarra, A., Sánchez-Gómez, M., Fornos, J.J., Gelibert, B., 2004. Cordillera Bética y Baleares. En: Vera J.A. (Ed.), *Geología de España*. IGME, Madrid, pp. 347-464.

Vogelmann, E.S., Reichert, J.M., Prevedello, J., Consensa, C.O.B., Oliveira, A.E., Awe, G.O., Mataix-Solera, J., 2013. Threshold water content beyond which hydrophobic soils become hydrophilic: The role of soil texture and organic matter content. *Geoderma* 209-210, 177-187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.06.019>.

Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37, 29-38.

White, W.B., 2013. Carbon fluxes in karst aquifers: sources, sinks, and the effect of storm flow. *Acta Carsologica* 42(2-3), 177-186.

Wickerhauser, M.V., 1994. *Adapted wavelet analysis from theory to software*. CRC Press, Boca Raton. <http://dx.doi.org/10.1137/1038018>.

Wood, W.W., 1985. Origin of caves and other solution openings in the unsaturated (vadose) zone of carbonate rocks: A model for  $\text{CO}_2$  generation. *Geology* 13, 822-824.

Xu, L., Baldocchi, D.D., Tang, J., 2004. How soil moisture, rain pulses, and growth alter the response of ecosystem respiration to temperature. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18(4). <http://dx.doi.org/10.1029/2004GB002281>.

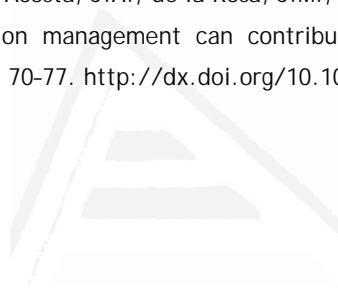
Xu, X., Luo, X., 2012. Effect of wetting intensity on soil GHG fluxes and microbial biomass under a temperate forest floor during dry season. *Geoderma* 170, 118-126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.11.016>.

Zhang, Z.H., Ouriadov, A.V., Willson, C., Balcom, B.J., 2005. Membrane gas diffusion measurements with MRI. *J. Magn. Reson.* 176(2), 215-222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2005.06.009>.

Zhang, J., Sequaris, J.M., Klumpp, E., 2013. Effects of natural organic matter on the microporous sorption sites of black carbon in a Yangtze River sediment. *Environ. Sci. Pollut. R.* 20(10), 6992-6998. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1712-z>.

Zongping, R., Liangjun, Z., Bing, W., Shengdong, C., 2016. Soil hydraulic conductivity as affected by vegetation restoration age on the Loess Plateau, China. *J. Arid Land* 8(4), 546-555. <http://dx.doi.org/10.1007/s40333-016-0010-2>.

Zornoza, R., Rosales, R.M., Acosta, J.A., de la Rosa, J.M., Arcenegui, V., Faz, A., Perez-Pastor, A., 2016. Efficient irrigation management can contribute to reduce soil CO<sub>2</sub> emissions in agriculture. *Geoderma* 263, 70-77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.003>.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

# PARTE SEGUNDA

## Compendio de Publicaciones

---



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## Artículo 1:

J.J. Galiana-Merino, C. Pla, A. Fernandez-Cortes, S. Cuezva, J. Ortiz, D. Benavente, 2014. EnvironmentalWaveletTool: Continuous and discrete wavelet analysis and filtering for environmental time series. *Computer Physics Communications*, 185(10): 2758-2770. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2014.06.011>.

Universitat d'Alicant  
Universidad de Alicante





## EnvironmentalWaveletTool: Continuous and discrete wavelet analysis and filtering for environmental time series<sup>☆</sup>



J.J. Galiana-Merino<sup>a,b,\*</sup>, C. Pla<sup>c</sup>, A. Fernandez-Cortes<sup>d</sup>, S. Cuezva<sup>c</sup>, J. Ortiz<sup>a</sup>, D. Benavente<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Dpto. Física, Ingeniería de Sistemas y Teoría de la Señal, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, Spain

<sup>b</sup> Instituto Universitario de Física Aplicada a las Ciencias y las Tecnologías, Universidad de Alicante, Spain

<sup>c</sup> Dpto. Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, Spain

<sup>d</sup> Dpto. Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, C/ José Gutiérrez Abascal, n.2, 28006 Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 August 2013

Received in revised form

24 February 2014

Accepted 9 June 2014

Available online 20 June 2014

#### Keywords:

Environmental time series

Continuous wavelet transform

Discrete wavelet transform

Discrete wavelet packet transform

Segmentation

MATLAB program

### ABSTRACT

A MATLAB-based computer code has been developed for the simultaneous wavelet analysis and filtering of several environmental time series, particularly focused on the analyses of cave monitoring data. The continuous wavelet transform, the discrete wavelet transform and the discrete wavelet packet transform have been implemented to provide a fast and precise time–period examination of the time series at different period bands. Moreover, statistic methods to examine the relation between two signals have been included. Finally, the entropy of curves and splines based methods have also been developed for segmenting and modeling the analyzed time series. All these methods together provide a user-friendly and fast program for the environmental signal analysis, with useful, practical and understandable results.

#### Program summary

*Program title:* EnvironmentalWaveletTool

*Catalogue identifier:* AETL\_v1\_0

*Program summary URL:* [http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/AETL\\_v1\\_0.html](http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/AETL_v1_0.html)

*Program obtainable from:* CPC Program Library, Queen's University, Belfast, N. Ireland

*Licensing provisions:* Standard CPC licence, <http://cpc.cs.qub.ac.uk/licence/licence.html>

*No. of lines in distributed program, including test data, etc.:* 43 223

*No. of bytes in distributed program, including test data, etc.:* 9835 648

*Distribution format:* tar.gz

*Programming language:* MATLAB (MathWorks Inc.) version 7.8.0.347 (R2009a) or higher. Wavelet Toolbox is required.

*Computer:* Developed on a MacBook Pro. Tested on Mac and PC. No computer-specific optimization was performed.

*Operating system:* Any supporting MATLAB (MathWorks Inc.) v7.8.0.347 (R2009a) or higher. Tested on Mac OS X 10.6.8 and Vista.

*Classification:* 13.

*Nature of problem:*

Wavelet analysis has not been widely employed in environmental data since an easy program to specifically process this kind of time series does not exist. In recent years, wavelet analysis has been applied to some situations focused on specific problems and signals, but the extension of these wavelet-based methods to other particular problems is not always a trivial work. In fact, the application to other

<sup>☆</sup> This paper and its associated computer program are available via the Computer Physics Communication homepage on ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00104655>).

\* Correspondence to: P.O. Box 99, E-03080 Alicante, Spain. Tel.: +34 965 909636; fax: +34 965 909750.

E-mail addresses: [juanjo@dfists.ua.es](mailto:juanjo@dfists.ua.es), [jj.galiana@ua.es](mailto:jj.galiana@ua.es) (J.J. Galiana-Merino).

different situations requires a basic knowledge of the wavelet analysis and their implementation using some standard toolboxes, packages or libraries, such as the MathWorks' Wavelet Toolbox for MATLAB.

*Solution method:*

The developed MATLAB-based computer code provides a user-friendly and fast program for the simultaneous wavelet analysis and filtering of several environmental time series. The continuous wavelet transform, the discrete wavelet transform and the discrete wavelet packet transform have been implemented to proffer a fast and precise time-period examination of the time series at different period (or frequency) bands. Moreover, other useful tools have been specifically included for the analysis of the environmental time series obtained from cave monitoring, such as filtering, cross-correlation, entropy of curves or splines analyses.

*Additional comments:*

A README file giving the names and a brief description of all the files that make up the package and clear instructions on the installation and execution of the program is included in the distribution package. Also included are Sample input files.

*Running time:*

Interactive.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The acquisition and analysis of long environmental data series shed light on the complex dynamics of natural systems by providing a meaningful understanding and the possibility of predicting long-term and transient phenomena.

Within the cave-science disciplines, a comprehensive time series analysis is needed to understand some challenges that have recently arisen, such as the role of subterranean processes on the terrestrial carbon balance and the climate interpretation from cave proxy records, or simply for cave conservation purposes. In this context, the environmental monitoring programs of subsurface environments include factors and cause-effect patterns controlling the carbonate deposition, gas exchange (e.g. greenhouse gases), cave ventilation and other hydro-geochemical features related to water infiltration. An advanced and full analysis must integrate the different geo-environmental factors that interact on a small scale and in turn, consider any seasonal weather fluctuations and climate change in the medium to long term (e.g. local/regional trends of temperature or variations of the rainfall pattern) as a potential mechanism controlling the microclimatic, gas and hydro-geochemical properties of subsurface environments.

Periodicities can be difficult to extract in time series describing physical systems, but their presence brings important indication on the underlying processes. Once the periodicities are observed, it is useful to monitor their intensity as a function of time by using wavelet analysis. It is interesting to perform such an analysis prior to undertaking a detailed modeling because the study of periodicities provides information on the underlying physical processes, which can be complex and time dependent.

The wavelet analysis of time series of radon and carbon dioxide concentration, dripwater flow rates and air temperature has provided important clues on complex processes affecting fluid transport in unsaturated fractured media under multiple influences. Thus, Munoz et al. [1] applied the wavelet analysis to deduce short-term climatic changes from millennial to annual scales from the study of laminae thickness and radiocarbon analysis of stalagmite records. In Proctor et al. [2], the wavelet analysis was used on the longest stalagmite growth rate time series to demonstrate the variations in periodicity within the 50–70 year range. Other studies [3,4] analyzed  $\delta^{18}\text{O}$  stalagmite records through the Morlet wavelet in order to determine the frequency and temporal variability of isotopic and climatic anomalies. Some other recent applications of the wavelet transform in similar fields include airborne  $\text{CO}_2$  mea-

surements [5], daily rainfall estimation [6], analysis of precipitation trends [7], time series modeling of river flows [8] or statistical analysis of air temperature data [9].

In the wavelet analysis, a time series is expressed through basis functions (wavelets), which are derived from the shrinkage or expansion of a known mother wavelet. Depending on how they are used, we can find different wavelet transforms: e.g. the continuous wavelet transform (CWT) [10–13], the discrete wavelet transform (DWT) [10–12,14–16] and the discrete wavelet packet transform (DWPT) [14,16]. The CWT allows the analysis of the time series at some specific frequency or set of frequencies, which makes it very useful for feature extraction purposes. In the case of the DWT, the time series are analyzed following a fixed sub-band coding scheme [17], which provides a low time resolution for low frequencies and a high time resolution for high frequencies. As a generalization of the DWT, the DWPT allows obtaining a high time resolution at the frequency bands where it is more needed and not necessarily at high frequencies, which provides a more suitable decomposition of the time series.

In this work, we put together the time-frequency possibilities offered by the CWT, the DWT and the DWPT to the analysis of environmental time series, besides including several wavelet-based methods for band-pass filtering and baseline removal or selection. A MATLAB-based computer code and a user-friendly interface (EnvironmentalWaveletTool) have been developed for the simultaneous wavelet analysis of several environmental time series. This work attempts to make the wavelet analysis as much understandable as possible to researchers, in particular those working with environmental data. Thus, in the case of the studied time series, it seems more suitable to use the term period (inverse of the frequency) instead of the term frequency. Therefore, hereafter, we will convert the frequency and time-frequency domains to period and time-period domains, respectively, adapting the corresponding explanations and results to these new domains. In fact, the period is directly proportional to the scale when the used wavelets are band-pass.

EnvironmentalWaveletTool has been firstly designed to analyze long time series data from cave air monitoring, mainly records of climate-driven factors (temperature, barometric pressure, etc.) and concentration of carrier and trace gases ( $\text{CO}_2$ ,  $^{222}\text{Rn}$  and  $\text{CH}_4$ ). However, it is also applicable to data analysis obtained from other environmental monitoring programs related to waste disposal below ground, deep-geological storage of  $\text{CO}_2$  or seismic-volcanic surveillance into subsurface environments. During these

monitoring experiences a suitable assessment of the relationship between surface weather and subsurface environment is usually required.

Other important issue in the analysis of long time multivariate series is the study of their statistical properties. These time series are generally non-stationary and, consequently, straightforward regression analysis cannot be performed. The analysis of entropy of curves is useful for determining the functional relationships between different environmental factors, as well as to identify the main processes involved. These statistical techniques have been successfully applied to understand the behavior of the carbon dioxide in the lower part of caves [18] and to cluster the seasonal and transient signatures of gas exchange in subterranean sites [19–21].

In this sense, we have divided the manuscript and the toolbox functions in three main blocks, which are completely independent, but thanks to the developed program can be combined to improve the analysis of the environmental time series. These different blocks correspond to

(a) Sections 3 and 4, related with the wavelet analysis. These tools allow the time–frequency analysis of the whole non-stationary time series. The obtained results are time domain signals for the selected periods, scales or nodes of analysis.

(b) Section 5, related with the resemblance analysis. These tools allow comparing two signals in the time (correlation and waveform product) or frequency (coherence) domain. Their use is restricted to intervals of similar statistical characteristics, where the statistical comparison of two time series has sense. Their use in the whole non-stationary time series will not provide appropriate results.

(c) Section 6, related with the segmentation analysis. Concretely, the entropy of curves and splines based methods have been developed for segmenting and modeling the analyzed time series. These tools allow dividing the whole time series into segments of similar statistical characteristics where the resemblance analysis can be applied.

Resemblance analysis and segmentation techniques have been used in the time domain in several previous references (e.g. [18–21]). The developed program has automated some of these processes, besides expanding their use to the signals resulting from the wavelet analysis.

In the next sections, a brief description of the developed program is accomplished. After that, the mathematical background and the proposed methods of wavelet analysis and filtering are described. The statistics tools used, and the entropy of curves and splines based methods are also described. All these approaches are supplemented with some application examples, where the analyzed time series are microclimatic measurements recorded in the Castañar cave [20].

## 2. Program description

The EnvironmentalWaveletTool code is basically integrated by some m-files and the associated Graphical User Interface (GUI), which have been written and tested in MATLAB Version 2009a. It is available as a toolbox, including a detailed user manual.

The software allows the simultaneous analysis of different time series in the time, period or time–period domain. Fig. 1 shows an example of the time, period and time–period (scalogram) representations of three environmental time series. We can observe some lack of data in some intervals of the signal, which is a common situation for long time series and specially during monitoring procedures in remote and hostile field sites. Nevertheless, this fact does not affect the appropriate performance of the developed program. Regarding the scalogram, it is upper limited to 5 days, because as higher is the period, lower is the frequency and higher is the time consuming for the graphical representation.

The CWT, the DWT and the DWPT are implemented for the time–period domain analysis. Once a mode has been selected, the associated calculation parameters can be set up through the respective controls and the obtained results are immediately displayed for all the selected time series. The user can analyze not only all the data together, but also analyze only a specific group of them. Moreover, the time and the period information associated with each resulting time series can also be consulted.

The software includes different filtering approaches based on wavelets and wavelet packets, which allow removing (or selecting) the baseline or continuous tendency, or a particular period band. These functions can also be concatenated. Thus, the continuous tendency of the data could be first removed and after that, a selected period of interest could be extracted by band-pass filtering. Additionally, the different data can be processed all together or individually. In this way, different filtering functions might be applied to each recorded data. Some other functions are related with the analysis of similarity between two time series. In this sense, the correlation, the waveform product and the coherence between two signals are performed. Finally, the software also includes some tools for segmenting an environmental time series into a set of piecewise linear or polynomial functions. The different methods used are based on the entropy of curves [22] and splines [23,24].

The environmental data are loaded in binary format (as native MATLAB MAT-file format). However, as the data are usually provided as Excel files, the software incorporates the option to convert files from CSV to MAT-file format. Indeed, the files are not only converted, but they are also repaired in case there would be some anomalies (e.g. non-numerical or missing values, gaps in the measurement records, etc.) in the time series. Finally, the obtained results can be saved in binary format (as native MATLAB MAT-file format) or in CSV format.

A detailed description of the available features is included in the help file and also in the user manual provided with the software; hence it will not be addressed here.

## 3. Wavelet analysis

### 3.1. Continuous wavelet transform

A wavelet  $\psi(t)$  can be defined as a continuously differentiable function of zero mean, which is well located in time through the effective wavelet support  $B$ , and, although not needed, is extremely convenient to be also well located in frequency through the central frequency  $f_0$  (or period  $T_0$ ). From this basis function, called as mother wavelet, different scaled and translated versions can be derived as

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (1)$$

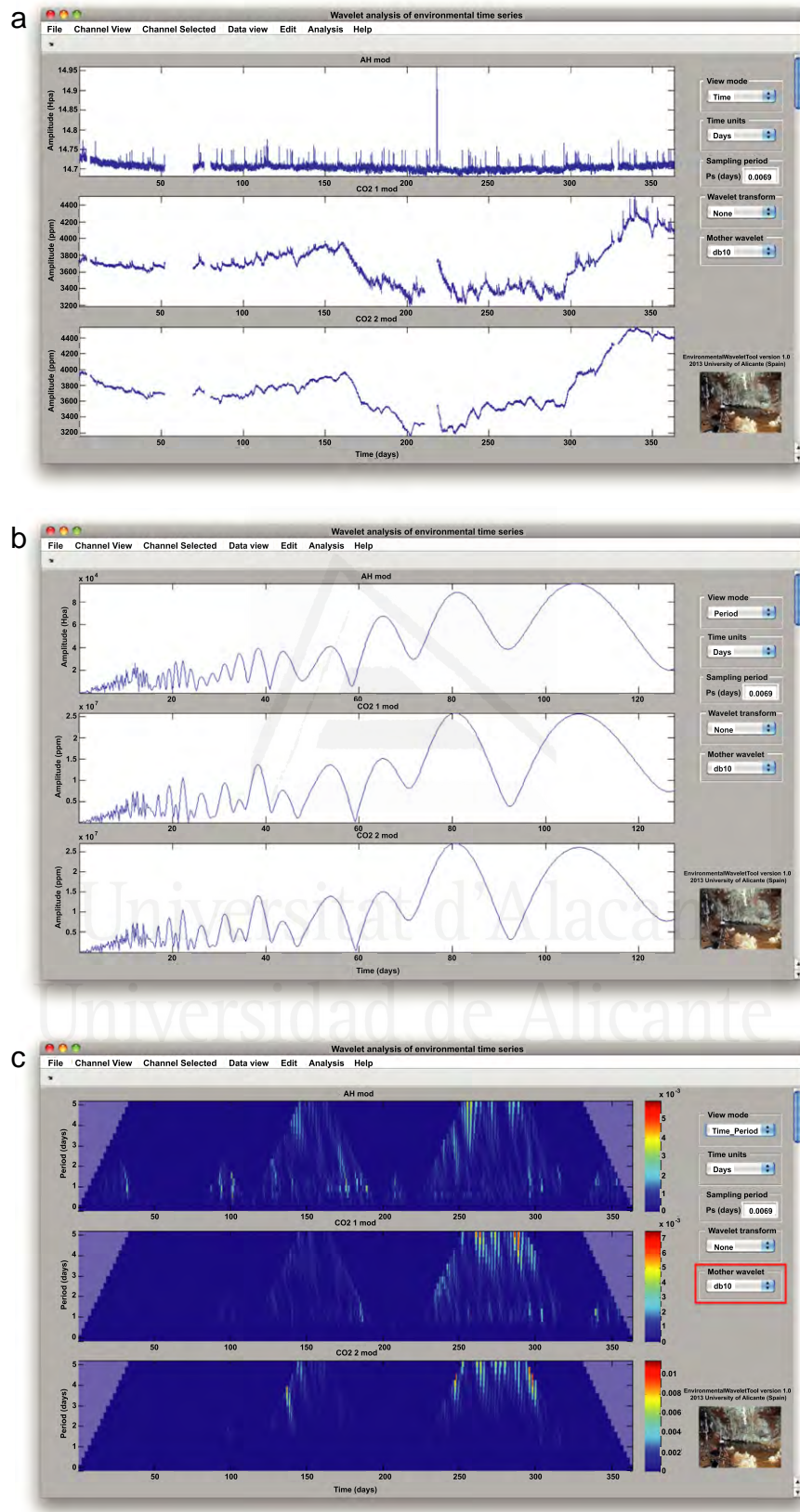
where  $a$  and  $b$  are real numbers that represent the scale and translation factors, respectively. The normalizing factor  $1/\sqrt{a}$  ensures that the energy remains the same for all  $a$  and  $b$  values. The scale factor  $a$  is directly proportional to the physical period  $T$ , by  $a = T/T_0$ .

The CWT of a signal  $s(t) \in L^2(\mathfrak{R})$  with respect to a wavelet  $\psi_{a,b}(t)$  is defined as

$$W_\psi(a, b) = \langle s(t), \psi_{a,b}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) \cdot \psi_{a,b}^*(t) dt \quad (2)$$

where the wavelet  $\psi_{a,b}(t) \equiv \psi_{a,0}(t-b)$  acts as a band-pass filter characterized in the frequency domain by the scale parameter,  $a$ , and limited in the time domain to the interval  $[b - a \cdot B, b + a \cdot B]$ . Thus, the CWT constitutes a continuum of band-pass filters calculated for a selected time-scale (or time–period) range. The





**Fig. 1.** Example of three environmental time series in the time (a), period (b) and time–period (c) domains. In the case of the time–period representation, the scalogram, calculated for the selected mother wavelet and the selected time–period range, is shown. The percentages are scaled to use the full colormap. The cone of influence (COI), colored by a lighter blue shadow, represents the area in which edge effects cannot be ignored.

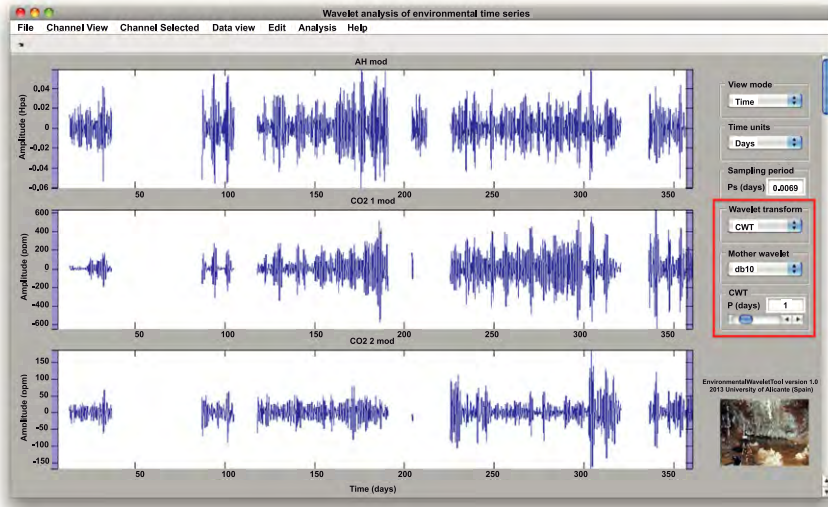


Fig. 2. Continuous wavelet filtering applied to the time series of Fig. 1. The wavelet Daubechies 10 has been chosen as the mother wavelet, and the period of analysis has been set up to 1 day. The lighter blue shadow bars at the edges represent the COI associated with this period.

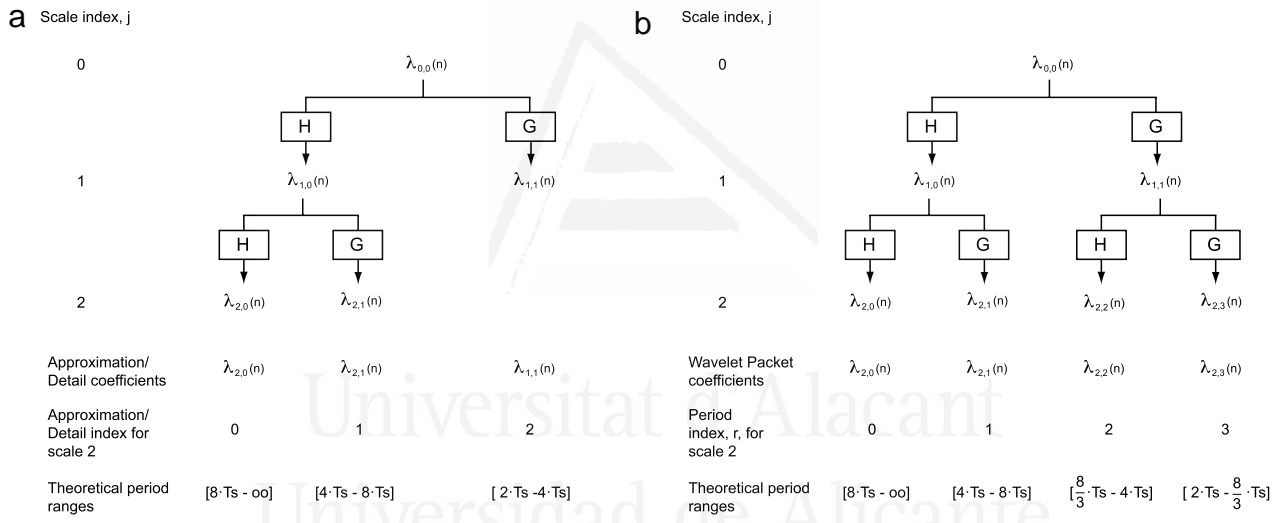


Fig. 3. Sub-band coding scheme associated with the DWT (a) and the DWPT (b). In the DWT analysis, the approximation index 0 corresponds to the coefficient  $\lambda_{L,0}(n)$  and the subsequent detail indexes, i.e. from 1 to  $L$ , correspond to the coefficients  $\lambda_{j,1}(n)$ , with  $j$  from  $L$  to 1, respectively. In the DWPT analysis, the period indexes,  $r$ , correspond to the different nodes of a given scale,  $L$ , i.e. to the nodes  $\lambda_{L,r}(n)$ .

percentage of energy for each coefficient of the CWT represents a scalogram.

If the mother wavelet satisfies the sufficient, but not necessary, condition known as admissibility condition [10,11]

$$C = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\Psi(\omega)|^2}{|\omega|} d\omega < \infty \quad (3)$$

then the original signal can be retrieved as

$$s(t) = \frac{1}{C} \int_{a=-\infty}^{\infty} \int_{b=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|a|^2} \cdot W_{\psi}(a, b) \cdot \psi_{a,b}(t) da db. \quad (4)$$

In a real situation, the signal  $s(t)$  has a finite length, i.e.  $t \in [0, T]$  s, which leads to edge effects and reduces the reliability region of the CWT to the range  $[a \cdot B, T - a \cdot B]$  for any given scale,  $a$ . The region out of this range defines the cone of influence (COI) [25].

For discrete signals, as it is the most common case, the time variable,  $t$ , can be expressed as  $t = n \cdot T_s$ , where  $T_s$  is the sampling period and  $n$  is the sample index. In this case, the scale and the period are related by  $a = T/(T_0 \cdot T_s)$ .

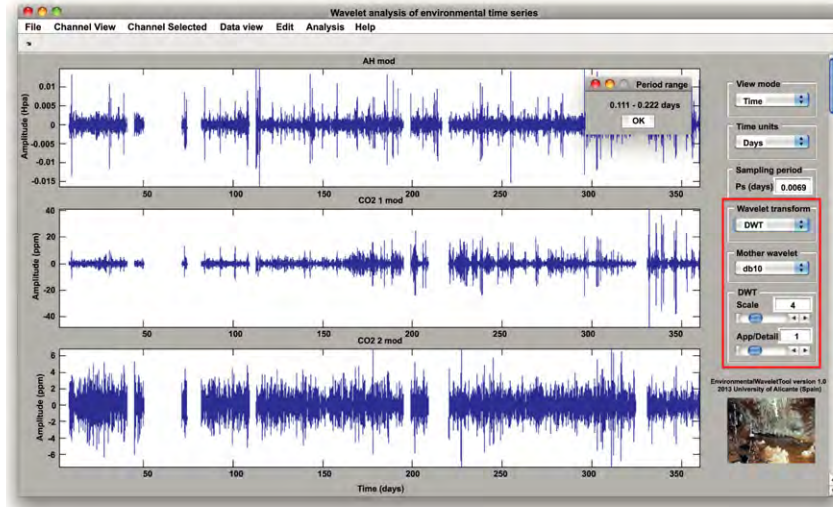
Fig. 2 shows an example of the continuous wavelet filtering, where the period of analysis and the mother wavelet have been selected as 1 day and Daubechies 10, respectively. The time interval shown has been set up to the range 3–360 days in order to highlight the behavior of the signal in the region out of the COI, which is represented as lighter blue shadow bars at the edges. For the selected period, the developed routine first estimates the associated scale  $a$ , and then, calculates the CWT signal,  $W_{\psi}(a, b)$ , corresponding to this scale.

### 3.2. Discrete wavelet transform

The DWT analysis follows a sub-band coding scheme [17], two stages of which are shown in Fig. 3a. In this approach,  $H$  and  $G$  are two quadrature filters known as wavelet filter (derived from the respective mother wavelet) and scaling filter, respectively. These filters work as low-pass and high-pass filters, respectively, plus downsampling by a factor of 2.

Given a discrete time series  $s(n) = \lambda_{0,0}(n)$ , the DWT provides as result for each scale,  $j$ , the wavelet (or detail) and scaled (or





**Fig. 4.** Discrete wavelet filtering applied to the time series of Fig. 1. The wavelet Daubechies 10, the scale 4 and the wavelet coefficient  $\lambda_{4,1}(n)$  (index 1) have been selected. The period band associated with these coefficients is also shown.

approximation) coefficients,  $\lambda_{j,1}(n)$  and  $\lambda_{j,0}(n)$ , respectively, in the following way [14]:

$$\lambda_{j+1,0}(n) = \sum_{p \in Z} h(p) \cdot \lambda_{j,0}(2n - p) = H\lambda_{j,0}(n)$$

$$\lambda_{j+1,1}(n) = \sum_{p \in Z} g(p) \cdot \lambda_{j,0}(2n - p) = G\lambda_{j,0}(n) \quad (5)$$

$j = 0, \dots, L - 1$

where  $n$  is the sample index,  $j$  is the scale parameter and  $L$  is the maximum decomposition level or maximum scale. Subscripts 0 and 1 indicate coefficients from low-pass and high-pass filters, respectively. The wavelet coefficients  $\lambda_{j,1}(n)$  characterize the details of the signal at different scales or resolutions, while the coefficients  $\lambda_{j,0}(n)$  represent the approximation of the signal at different scales.

For a wavelet decomposition of  $L$  scales, the original signal,  $\lambda_{0,0}(n)$ , can be depicted as a set of  $L + 1$  coefficients or signals  $\{\lambda_{L,0}(n), \lambda_{L,1}(n), \lambda_{L-1,1}(n), \dots, \lambda_{1,1}(n)\}$  from which the original signal can be perfectly reconstructed [11,14]. Each one of these coefficients can be associated with a theoretical period range, as it is shown in Fig. 3a. The maximum period range associated with the original signal,  $\lambda_{0,0}(n)$ , is compressed between  $2 \cdot T_S$  (by the Nyquist theorem) and infinite. For scale 1, the original signal is decomposed into two new signals: the detail and approximation coefficients with theoretical period ranges equal to  $[2 \cdot T_S - 4 \cdot T_S]$  and  $[4 \cdot T_S - \infty]$ , respectively. In this way, the approximation coefficients of the scale  $j$ , with a period range equal to  $[2^{j+1} \cdot T_S - \infty]$ , will be successively divided into two new signals at scale  $j + 1$ , that is the detail and approximation coefficients, with the following theoretical period ranges:  $[2^{j+1} \cdot T_S - 2^{j+2} \cdot T_S]$  and  $[2^{j+2} \cdot T_S - \infty]$ , respectively.

Fig. 4 shows an example of the discrete wavelet analysis. In this case, the wavelet Daubechies 10, the scale 4 and the wavelet coefficient  $\lambda_{4,1}(n)$  (index 1) have been selected. The scale value,  $L$ , can be configured from 1 to  $\log_2(N)$ , with  $N$  equal to the length of the analyzed signal. Concerning the approximation/detail coefficients, the index 0 represents the approximation coefficient,  $\lambda_{L,0}(n)$ , while the indexes 1 to  $L$  represent the detail coefficients from  $\lambda_{L,1}(n)$  to  $\lambda_{1,1}(n)$ , respectively. Besides the resulting signals, the user can consult in any moment the period associated with the shown signals. In this case, this information has been consulted and added in the inset plot of Fig. 4, providing a real period range between 0.111 and 0.222 days. It means that in this case we are examining peri-

odicities compressed between 0.111 days ( $\approx 2.7$  h) and 0.222 days ( $\approx 5.3$  h).

### 3.3. Discrete wavelet packet transform

The DWPT analysis follows a sub-band coding scheme similar to the DWT, based on low-pass,  $H$ , and high-pass,  $G$ , quadrature filters (Fig. 3b).

Given a discrete signal  $s(n) = \lambda_{0,0}(n)$ , the DWPT provides as result for each scale,  $j$ ,  $2^j$  independent signals (nodes or wavelet packet coefficients) and every one of them provides two outputs [14]:

$$\lambda_{j+1,2r}(n) = \sum_{p \in Z} h(p) \cdot \lambda_{j,r}(2n - p) = H\lambda_{j,r}(n)$$

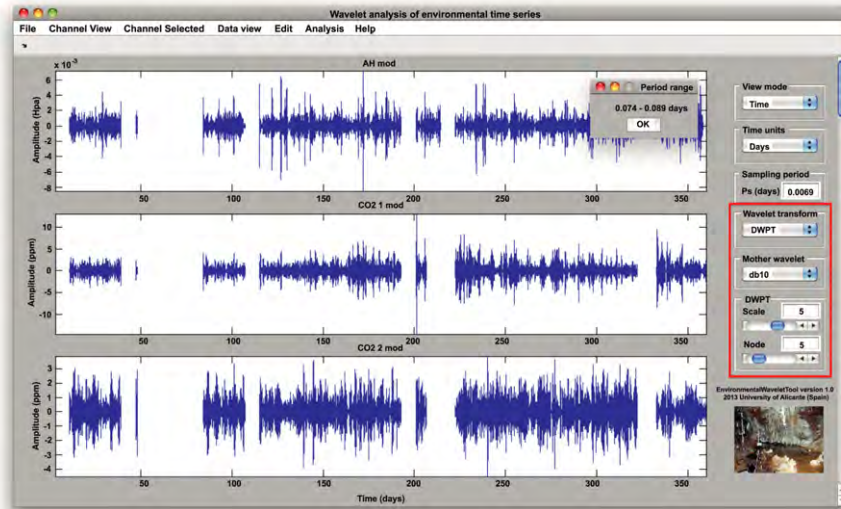
$$\lambda_{j+1,2r+1}(n) = \sum_{p \in Z} g(p) \cdot \lambda_{j,r}(2n - p) = G\lambda_{j,r}(n) \quad (6)$$

$j = 0, \dots, L - 1$

where  $n$  is the sample index,  $j$  is the scale parameter,  $L$  is the maximum decomposition level and  $r$  represents the period index for a given scale and varies from 0 to  $2^j - 1$ .

In this way, given an initial signal,  $\lambda_{0,0}(n)$ , with a period range comprised between  $2 \cdot T_S$  (by the Nyquist theorem) and infinite, it can be decomposed at a given scale  $L$  into a set of signals  $\{\lambda_{L,0}(n), \lambda_{L,1}(n), \dots, \lambda_{L,2^L-1}(n)\}$  with the following period ranges  $2^{L+1} \cdot \left\{ \left[ \frac{1}{1}, \frac{1}{0} \right], \left[ \frac{1}{2}, \frac{1}{1} \right], \dots, \left[ \frac{1}{2^L}, \frac{1}{2^L-1} \right] \right\}$ , respectively, covering the bandwidth of the original signal without overlapping, and from which the original signal can be perfectly reconstructed [14]. In Fig. 3b, we show the theoretical period ranges associated with the wavelet packet coefficients obtained for 2 levels of decomposition (scale 2). More details about the DWPT can also be found in Galiana-Merino et al. [26].

In Fig. 5, we show an example of the discrete wavelet packet analysis. In this case, the wavelet Daubechies 10, the scale 5 and the reconstructed node  $\lambda_{5,5}(n)$  (index 5) have been selected. The scale value might range from 1 to  $\log_2(N)$ , with  $N$  equal to the length of the analyzed signal. However, it has been limited to a maximum value of 7 because the number of nodes grows exponentially with the scale, which could make the process extremely slow without providing great improvements in the analysis of most of the common processed time series. Concerning the wavelet packet coefficients or nodes, they range from 0 to  $2^j - 1$ , with  $j$  equal to the selected scale. The real period range associated with the new



**Fig. 5.** Discrete wavelet packet filtering applied to the time series of Fig. 1. The wavelet Daubechies 10, the scale 5 and the reconstructed node  $\lambda_{5,5}(n)$  (index 5) have been selected. The period band associated with this node is also shown.

obtained signal has also been estimated and shown in the inset plot of Fig. 5. In this case, the period range is comprised between 0.074 and 0.094 days, which means an examination of periodicities around  $\approx(1.8\text{--}2.1)$  h.

### 3.4. Mother wavelet

The selection of the mother wavelet depends on the data to be analyzed and the characteristics that we want to highlight. There are different kinds of wavelet families whose properties vary according to several aspects, including the time and frequency wavelet support, which quantifies both time and frequency localizations; the symmetry, important in avoiding dephasing; the number of vanishing moments, which ensures the suppression of polynomial signals of a degree lower or equal to this number; the regularity, which is useful in the estimations of the local properties of signals; and the orthogonality or the biorthogonality of the resulting analysis, leading to non-redundancy between the wavelet coefficients. More details about the different wavelet families implemented by Matlab and their corresponding properties can be found in [11,27].

Among all the wavelet families provided by Matlab, we have selected some of the ones that can be used as much for the CWT as for the DWT/DWPT. Specifically, the proposed program includes orthogonal and compactly supported wavelets (Haar, Daubechies, Symlets and Coiflets); biorthogonal and compactly supported wavelet pairs (Biorthogonal and reverse biorthogonal wavelet pairs) and infinitely regular wavelets (Meyer). In any case, more wavelet families might be added by the user since EnvironmentalWaveletTool is an open source code.

The Daubechies (db) wavelets are commonly used mother wavelets for the DWT in several environmental studies, e.g. [7,8]. Because the trends are supposed to be gradual and represent slowly changing processes, smoother Daubechies wavelets (e.g. db5–db10) are preferred to detect these time-varying behaviors.

## 4. Filtering methods

### 4.1. Group or remove wavelet and wavelet packet coefficients

As it has been shown in Sections 3.2 and 3.3, the DWT and the DWPT can be basically interpreted as filter banks, in such a way that each signal,  $\lambda_{j,r}(n)$ , will be associated with a frequency (or period) band. In some situations, the selection of only one of these

coefficients,  $\lambda_{j,r}(n)$ , may not be enough to analyze the desired period range. For instance, in the example illustrated previously in Section 3.3 (Fig. 5), the obtained signal for  $\lambda_{5,5}(n)$  presents a period range around  $\approx(1.8\text{--}2.1)$  h. Thus, if we want to highlight periodicities in a wider period range, we could choose a lower scale, with the corresponding loss of frequency resolution, or we could group several wavelet packet coefficients, attending to the desired period (e.g.  $[\lambda_{5,5}(n), \lambda_{5,6}(n)$  and  $\lambda_{5,7}(n)]$ ).

Because of that we have included in the proposed program a function that allows users to join different wavelet or wavelet packet coefficients in order to cover a wider period range.

In other cases, the objective could be just the contrary. That is we want to obtain the original signal free of some non-desired periodicities. In this situation, the procedure will be similar to the previous one: we first select the group of coefficients that covers the desired period range and then, the developed function will remove these coefficients from the whole set that forms the original signal.

Therefore, a desired period range can be highlighted or rejected like a band-pass or band-stop filter, selecting respectively only a group of coefficients or removing them from the original signal.

### 4.2. Removal or selection of the baseline and trend based on the wavelet transform

As it was commented previously in Section 3.2, the DWT coefficients,  $\lambda_{j,0}(n)$ , represent the approximation of the signal at different scales and they are the result of successive low-pass stages. Thus, the approximation coefficients cover the higher periods (lower frequencies) of the signal and their period range is narrower as the scale is higher, that is from  $2^{j+1} \cdot T_S$  to infinite, with  $j$  representing the scale.

Therefore, for a given wavelet decomposition of  $L$  scales, the reconstruction of the signal from only the wavelet coefficients, excluding the approximation coefficient, will remove the higher periods and the continuous trend or baseline of the signal. On the contrary, excluding the wavelet or detailed coefficients, the continuous trend of the time series will be highlighted.

## 5. Resemblance analysis

### 5.1. Cross-correlation analysis

The cross-correlation function gives a measure of the similarity of variations over time between two time series. Given two casual

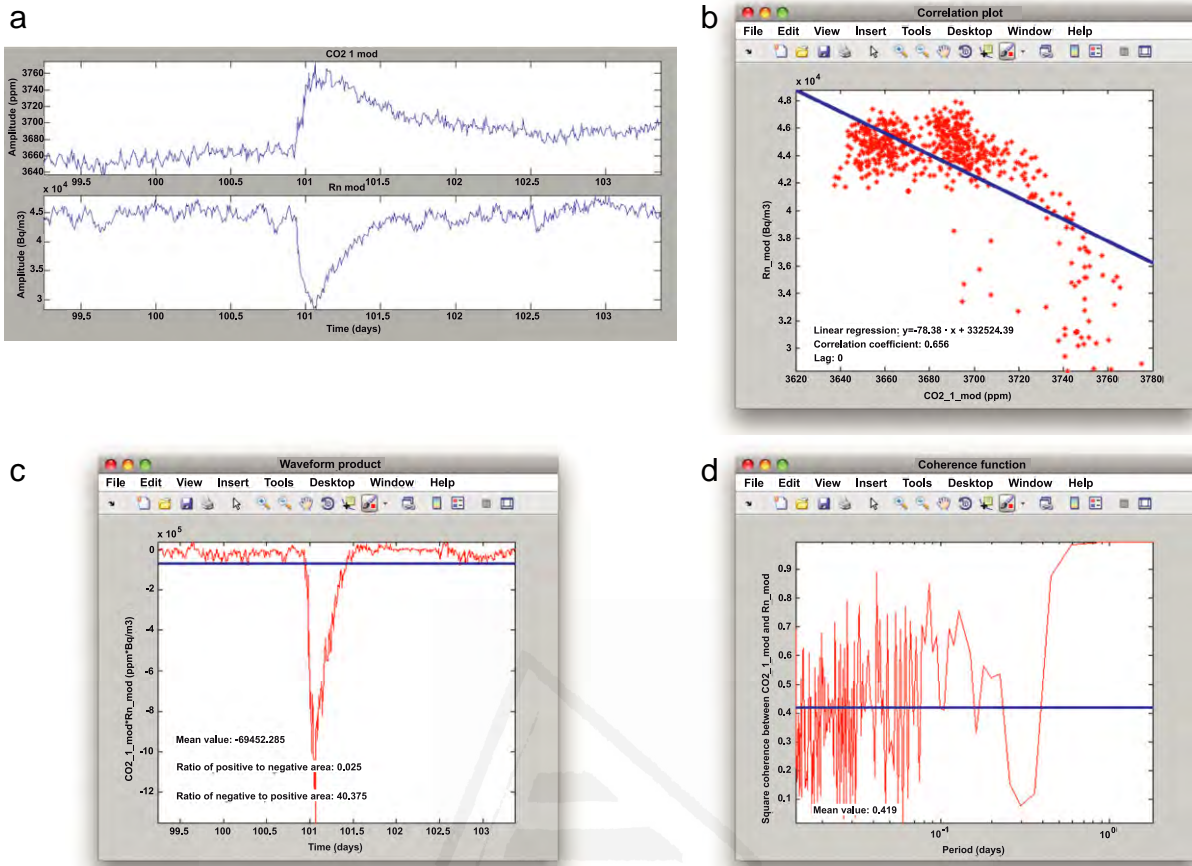


Fig. 6. Example of two data sequences (a), and their corresponding cross-correlation (b), waveform product (c) and coherence (d) analyses.

data sequences,  $s_1(n)$  and  $s_2(n)$ , of length  $N$ , the cross-correlation can be expressed as [28]

$$r_{s_1, s_2}(m) = \sum_{n=-N}^N s_1(n) \cdot s_2(n+m) \quad (7)$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N - 1$

where the index  $m$  is defined as the time shift or lag parameter. The maximum (or minimum if the signals are negatively correlated) of the cross-correlation function indicates the sample where the signals are best matched, providing information of the delay (or time lag) between the two data sequences. In practice, the normalized cross-correlation function is used in order to provide a value between  $-1$  and  $1$ , from which the correlation coefficient is also deduced:

$$\rho_{s_1, s_2}(m) = \frac{r_{s_1, s_2}(m)}{\sqrt{r_{s_1, s_1}(0) \cdot r_{s_2, s_2}(0)}} \quad (8)$$

As higher is the correlation coefficient ( $0 \leq |\rho_{s_1, s_2}| \leq 1$ ), higher is the similarity of variations over time between the selected data, considering both direct and inverse relationships.

In Fig. 6a, we show two data sequences, corresponding to the interval comprised between 99.25 and 103.37 days of two trace gases of a cave atmosphere (carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, and radon, <sup>222</sup>Rn) [20]. In Fig. 6b, the corresponding cross-correlation analysis is presented. This analysis shows graphically the point-to-point correspondence between both variables (correlation plot) and provides the best linear regression adjustment, the correlation coefficient and the corresponding time lag.

### 5.2. Waveform product

The average value of the product of two waveforms,  $s_1(n)$  and  $s_2(n)$ , is directly proportional to the value of the cross-correlation function for time lag equal to zero,  $r_{s_1, s_2}(0)$ . If we multiply the waveform  $s_1(n)$  by itself, with zero time shift, then the positive and negative peaks will be aligned respectively, providing a large and positive waveform product with null negative area. From the cross-correlation equation given in (7), we can deduce easily that the average value of this waveform product will also provide a high cross-correlation value for  $m = 0$ . As we introduce a time shift in one of the versions of  $s_1(n)$ , the positive and negative peaks will begin to lose their alignment providing a resulting waveform with positive and negative areas, and therefore a lower average value. If the time shift is in such a way that the positive peaks are aligned with the negative ones, then the waveform product will return a large and negative function with null positive area. Therefore, we can deduce that the relation between the positive and negative areas of the waveform product may also be indicative of the correlation and alignment between two different time series [29]. Thus, for signals with the same polarity, the ratio between the positive and negative areas will be high when the waveforms show a good correlation and alignment. In case that the waveforms present inverse polarity, then the ratio between the positive and negative areas will be very low.

In order to consider both situations, the ratios of positive to negative areas and negative to positive areas are calculated. A high value in some of these relations and a low value in the other one indicate a good correlation and alignment between both waveforms, independently of the polarity of the curves. In contrast, when both



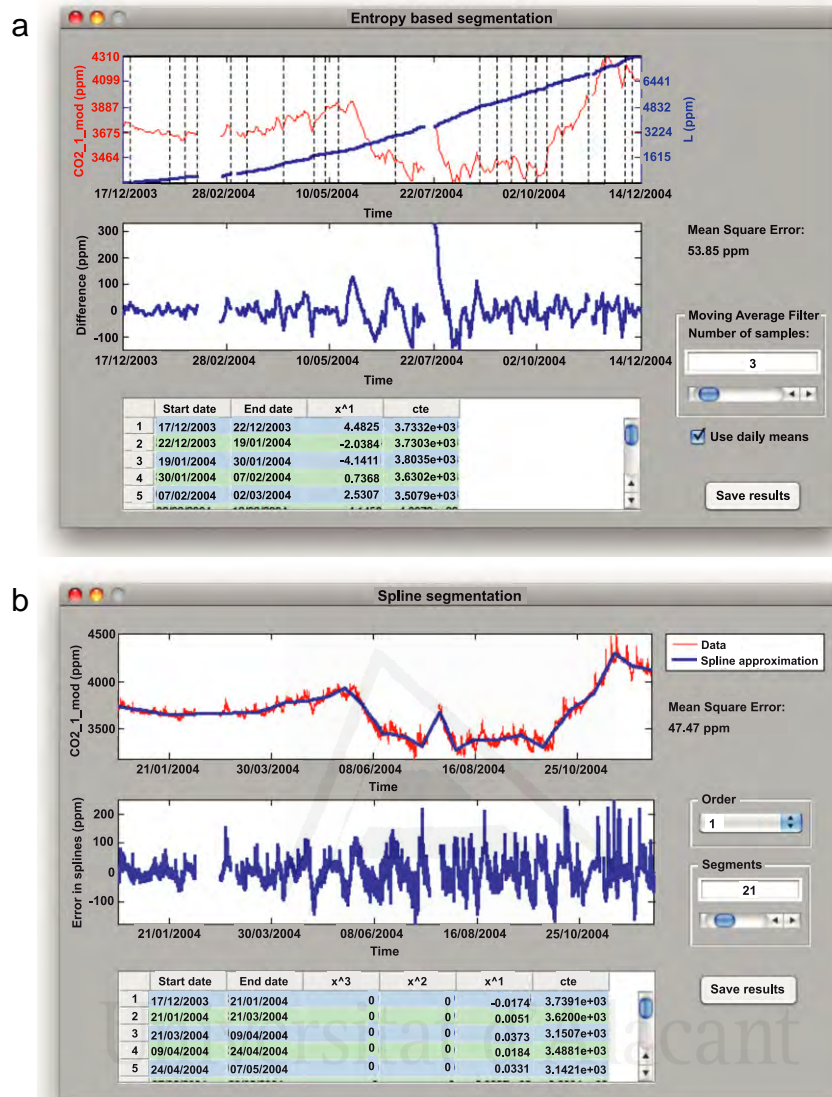


Fig. 7. Example of segmentation based on the entropy of curves (a), and based on splines (b).

relations present values with differences lower than one order of magnitude, the waveforms could be considered as not well correlated or aligned.

In Fig. 6c, we show the waveform product of the two data sequences mentioned above (Fig. 6a). This analysis shows the average value of the product, the ratio of positive to negative areas, and the ratio of negative to positive areas. We can see that both ratios present values with differences higher than one order of magnitude, i.e. 40.375 and 0.025, which is indicative of a high correlation and alignment between both time series.

### 5.3. Coherence analysis

The coherence function is analogous to the normalized cross-correlation function, but in the frequency domain. In this case, given two data sequences,  $s_1(n)$  and  $s_2(n)$ , the coherence function can be expressed as [29]

$$\gamma_{s_1, s_2}^2(f) = \frac{|G_{s_1, s_2}(f)|^2}{G_{s_1, s_1}(f) \cdot G_{s_2, s_2}(f)} \quad 0 \leq \gamma_{s_1, s_2}^2(f) \leq 1 \quad (9)$$

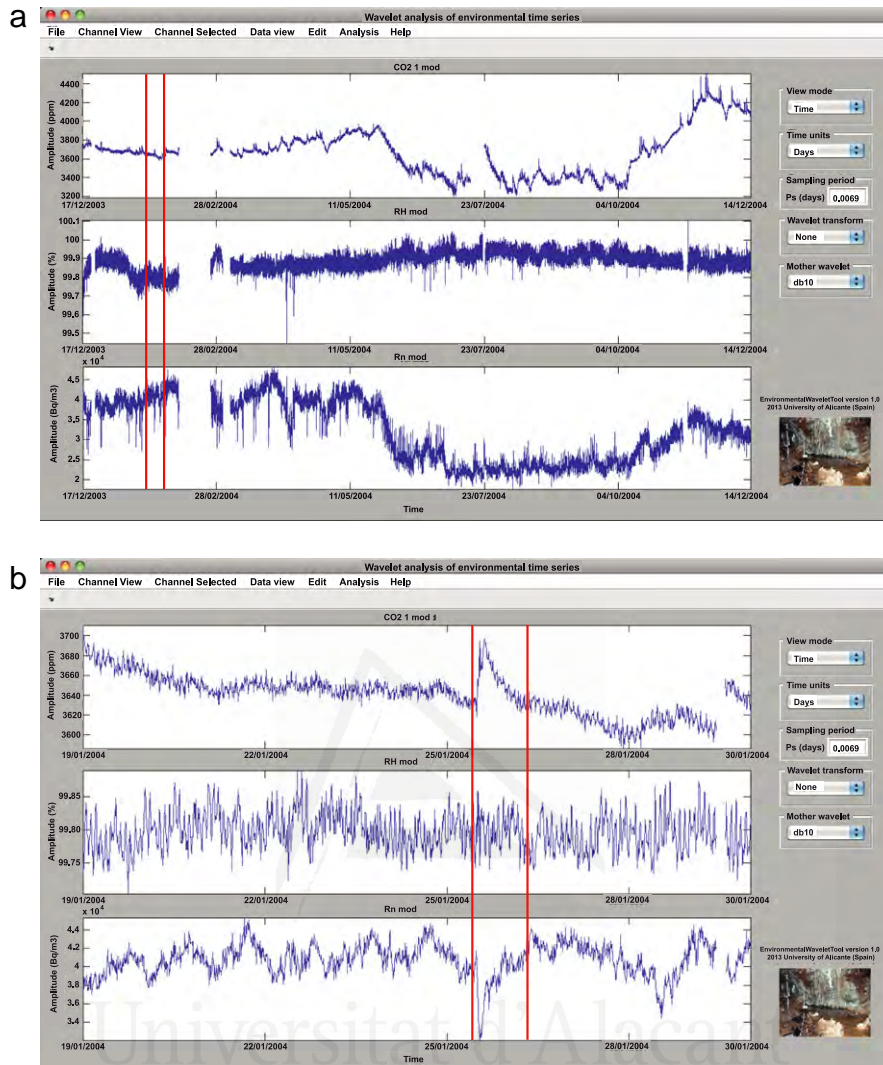
where  $G_{s_1, s_2}(f)$  is the cross-spectral density function between  $s_1(n)$  and  $s_2(n)$ , and  $G_{s_1, s_1}(f)$  and  $G_{s_2, s_2}(f)$  are the auto-spectral density functions of  $s_1(n)$  and  $s_2(n)$ , respectively.

The mean value of the coherence function can be used as an indicator of the similarity between both time series. It has been observed that a high mean value of coherence is obtained when both analyzed sequences present a similar frequency composition [29].

In Fig. 6d, we show the coherence analysis of the two data sequences mentioned above (Fig. 6a). For our purposes, the coherence plot has been expressed as a function of the period, highlighting the periods in which the correlation between both signals is higher. Obviously, for most of the analyzed time series, the coherence is close to 1 as the period increases towards the continuous tendency. This analysis also shows the mean value of the coherence function.

## 6. Segmentation methods

In general, the application of the previous resemblance analysis tools to the complete long time multivariate series will not provide appropriate results because of the different characteristics or



**Fig. 8.** Example of time series of three microclimatic parameters of cave air: carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), relative humidity (RH) and radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) recorded from 17/12/2003 to 14/12/2004 (a) and one stationary data interval (from 19/01/2004 to 30/01/2004) identified by the entropy criterion based segmentation (b). The vertical red lines mark out the stationary data interval (a) and the entrance of visitors into the cave (b).

inconsistencies that might arise in an environmental data series along the time. For instance, the seasonal trends on weather can disguise other short time oscillations and correlations between meteorological variables. Thus, a traditional regression analysis of a complete time series could result in unsatisfactory correlation coefficients due to a non-stationary behavior, even when the cause–effect relationship is previously known.

For this reason, it becomes very important to identify previously the main different characteristics included in the whole time series, which are usually associated with different trends or sudden changes, and select the different intervals or segments associated with these characteristics. Trends in a time series can result from gradual natural and human induced disruptive and evolutionary changes in the environment whereas a jump may result, for instance, from sudden catastrophic natural events.

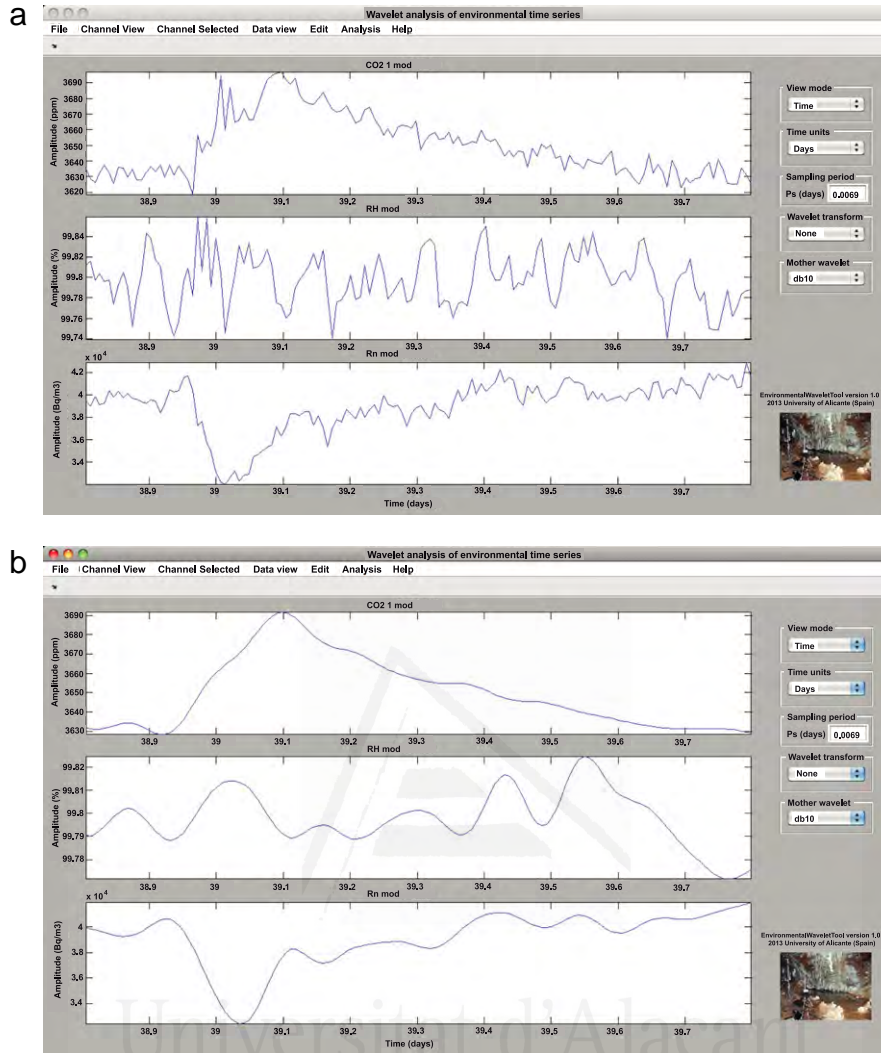
Therefore, segmentation techniques enable us to identify and divide a long time series into short time intervals or segments where some characteristics remain constant. Here we proposed two different methods. Segmentation by the entropy of curves techniques (Section 6.1) is based on changes in the slope of the cumulative sum of absolute differences [22] and therefore, a further criterion must be implemented to distinguish the statistically significant slope-breaks between linear segments. On the contrary, in

the other implemented method, once the number of segments and the polynomial degree have been selected by the user, the segmentation based on splines (Section 6.2) enables to find directly the sequence of polynomial functions (splines) that best fit the original signal.

### 6.1. Segmentation based on the entropy criterion

An environmental time series can be seen as a non-stationary signal because of the inherent variability of the observations along the time. Stationarity is a fundamental requirement for statistical and geo-statistical analysis of environmental data [30]; a stationary time series has a constant mean and a constant variance, and shows no seasonal variations or irregular fluctuations. A traditional regression analysis of the complete time series could result in unsatisfactory correlation coefficients due to a non-stationary behavior. The technique of entropy of curves makes it possible to divide a non-stationary random field, differentiated from others by a change in variance, into subdomains where data are stationary or can be rendered so after trend elimination.

Given a signal,  $s(n)$ , of length  $N$ , and following the scheme proposed by Denis and Crémoux [22], we first calculate the length of the signal,  $L(n)$ , as the cumulative sum of the absolute vertical



**Fig. 9.** Data interval corresponding to the entrance of visitors into the cave marked up in Fig. 8b (a), and the same data interval after applying the wavelet filtering to remove the low-period oscillations (b).

amplitude differences, i.e.,

$$L(n) = \sum_{m=0}^n |s(m + \Delta m) - s(m)| \quad n \in [0, N] \quad (10)$$

where  $\Delta m$  is the sampling period expressed in samples. After that, the entropy can be immediately obtained as

$$H(n) = \log_{10} \left( \frac{L(n)}{n} \right). \quad (11)$$

Changes in the entropy values correspond to changes in the statistical properties of the signal. Thus, the identification of these changes can be used to divide the complete time series into local stationary signals. In practice, when the sampling period is too short compared with the duration of the signal (e.g. sampling period of 5 min and duration of years), the length of the signal can present small spurious fluctuations along the time and produce a lot of changes in the entropy behavior. In order to reduce these fluctuations, a moving median average filter can be applied to smooth the  $L(n)$  function. Moreover, it is also possible to work with the daily mean values instead of the raw ones.

In Fig. 7a, we show an example of segmentation based on the entropy of curves. In the upper plot, the original time series and the length of the curve are represented together with the estimated segments (vertical lines). Once the different intervals have been

identified, a piecewise linear function is obtained through the linear regression analysis of the different data segments and the results are displayed in the table below. The difference between the estimated piecewise linear signal and the original time series is represented in the middle plot, together with the mean square error (MSE) value.

## 6.2. Segmentation based on splines

A spline is a piecewise polynomial function that can be used to model any arbitrary signal [23,24]. In our case, after selecting the number of segments and the polynomial degree (set up from 1 to 3), the splines that provide the best adjustment are obtained.

In Fig. 7b, we show an example of segmentation based on splines. In this case, the number of segments and the polynomial degree have been set up to 21 and 1, respectively. In the upper plot, the original time series and the piecewise polynomial approximation are shown. The difference between the estimated splines and the original time series is represented in the middle plot, together with the mean square error (MSE) value. Finally, the different estimated intervals and their corresponding polynomial functions are displayed in the table below.

More details about the basic concepts and their practical application in MATLAB can be found in de Boor [24].



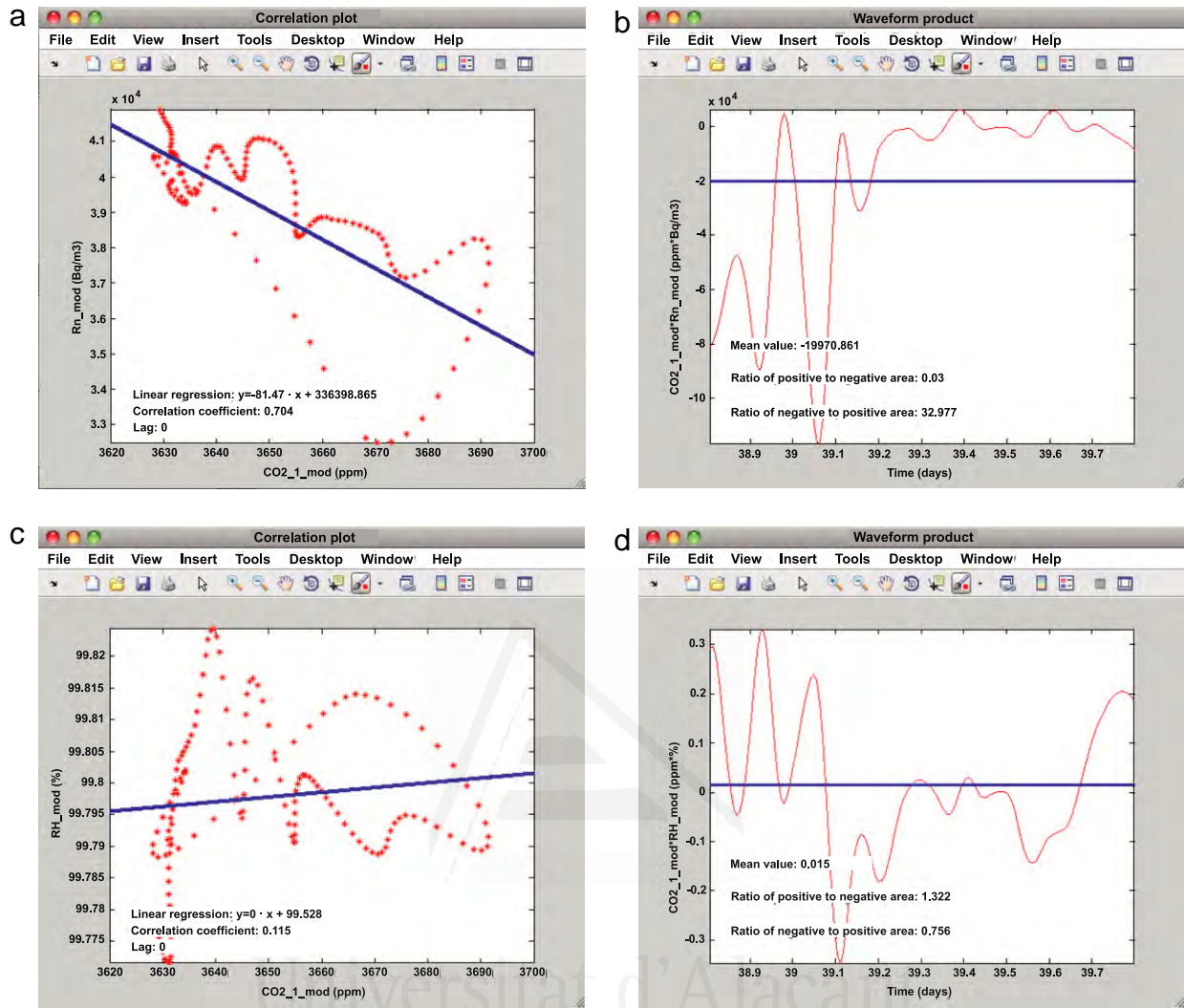


Fig. 10. Correlation and waveform product analyses of the  $CO_2$ – $^{222}Rn$  (a, b) and  $CO_2$ –RH (c, d) series shown in Fig. 9b.

## 7. Example of application

In this section we show a real user application where the segmentation methods, the wavelet filtering and the resemblance analysis are combined in order to study the relation between some microclimatic parameters of cave air in the presence of visitors. In Fig. 8a, we show the time series of several microclimatic parameters of cave air: carbon dioxide content ( $CO_2$ , expressed as ppm), relative humidity (RH, expressed as percentage) and radon concentration ( $^{222}Rn$ , expressed as Bq/m<sup>3</sup>) recorded in the Castañar cave [20] from 17/12/2003 to 14/12/2004.

In the first step, we have segmented the  $CO_2$  series using the entropy criterion based method (Section 6.1), which allows identifying the stationary data intervals. In this case, the obtained results correspond to the ones shown in Fig. 7a. Among these intervals, we have selected the one corresponding to the period between 19/01/2004 and 30/01/2004, as an example of analysis. This period is marked out in Fig. 8a between two vertical red lines and zoomed in Fig. 8b. After that, we have focused the attention on the entrance of visitors into the cave happened the 25/01/2004 from 12:00 to 13:50 and we have selected the interval from 25/01/2004 at 10:00 to 26/01/2004 at 7:00 to carry out the subsequent analysis. This interval is identified in Fig. 8b between two vertical red lines and zoomed in Fig. 9a.

In the second step, we have used the wavelet filtering to reduce the low-period (high-frequency) oscillations. Concretely, we have applied the wavelet-based trend selection (see Section 4.2) to smooth the selected data series. We show the obtained results in Fig. 9b.

Finally, we have used the correlation and the waveform product analyses (Sections 5.1 and 5.2, respectively) to study the  $CO_2$ – $^{222}Rn$  (Fig. 10a and b) and  $CO_2$ –RH (Fig. 10c and d) relationships. We can observe that the entrance of visitors into the cave affects the  $CO_2$  and the  $^{222}Rn$  concentrations, showing good values in the resemblance analysis carried out. Conversely, the effect on the RH parameter is not noticeable and thus both the correlation and the waveform product analyses with the  $CO_2$  show very poor results.

## 8. Conclusions

In this work, a MATLAB-based computer code has been developed for the simultaneous wavelet analysis and filtering of environmental time series. The program includes the CWT, the DWT and the DWPT, providing a fast and precise time-period inspection of the time series at different period bands. Additionally, several wavelet-based methods for band-pass filtering and baseline and trend removal (or selection) have also been implemented.



The developed program makes possible the comparison of two selected signals in terms of their cross-correlation, the waveform product and the coherence analyses. Moreover, it also includes two different methods (based on the entropy of curves and on splines) for segmenting an environmental time series into a sequence of linear or polynomial functions.

Thus, the presented approach constitutes a user-friendly, functional and comprehensible program to give support to researchers in the simultaneous wavelet analysis and filtering of environmental time series.

### Acknowledgments

This research was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation, projects CGL2011-25162 and CGL2010-17108. A pre-doctoral research fellowship was awarded to C. Pla for the CGL2011-25162 research project. S. Cuezva was funded by a postdoctoral fellowship from the Spanish Ministry of Science and Innovation, research program Juan de la Cierva. Finally, we thank the Principal Editor, Dr. David W. Walker, the Program Librarian, Dr. Carol Phillips and the anonymous reviewers for their comments and suggestions, which helped us to clarify and improve the paper and the program.

### References

- [1] A. Munoz, A.K. Sen, C. Sancho, D. Genty, Wavelet analysis of late holocene stalagmite records from ortigosa caves in Northern Spain, *J. Cave Karst Stud.* 71 (1) (2009) 63–72.
- [2] C.J. Proctor, A. Baker, W.L. Barnes, A three thousand year record of North Atlantic climate, *Clim. Dyn.* 19 (2002) 449–454.
- [3] K. Holmgren, J.A. Lee-Thorp, G.R.J. Cooper, K. Lundblad, T.C. Partridge, L. Scott, R. Sithaldeen, A.S. Talma, P.D. Tyson, Persistent millennial-scale climatic variability over the past 25,000 years in Southern Africa, *Quat. Sci. Rev.* 22 (2003) 2311–2326.
- [4] M.S. Lachniet, S.J. Burns, D.R. Piperno, Y. Asmerom, V.J. Polyak, C.M. Moy, K. Christenson, A 1500-year El Niño/Southern Oscillation and rainfall history for the Isthmus of Panama from speleothem calcite, *J. Geophys. Res.* 109 (2004) D20117. <http://dx.doi.org/10.1029/2004JD004694>.
- [5] K.P. Vadrevu, Y. Choi, Wavelet analysis of airborne CO<sub>2</sub> measurements and related meteorological parameters over heterogeneous landscapes, *Atmos. Res.* 102 (2011) 77–90.
- [6] R. Quiroz, C. Yarlequé, A. Posadas, V. Mares, W. Immerzeel, Improving daily rainfall estimation from NDVI using a wavelet transform, *Environ. Model. Softw.* 26 (2011) 201–209.
- [7] D. Nalley, J. Adamowski, B. Khalil, Using discrete wavelet transforms to analyze trends in streamflow and precipitation in Quebec and Ontario (1954–2008), *J. Hydrol.* 475 (2012) 204–228.
- [8] B. Krishna, Y.R. Satyaji Rao, P.C. Nayak, Time series modeling of river flow using wavelet neural networks, *J. Water Resour. Prot.* 3 (2011) 50–59.
- [9] S. Nicolay, G. Mabilie, X. Fettweis, M. Erpicum, A statistical validation for the cycles found in air temperature data using a Morlet wavelet-based method, *Nonlin. Process. Geophys.* 17 (2010) 269–272.
- [10] I. Daubechies, The wavelet transform, time-frequency localization and signal analysis, *IEEE Trans. Inform. Theory* 36 (5) (1990) 961–1005.
- [11] I. Daubechies, Ten Lectures on Wavelets, in: CBMS-NSF Reg. Conf. Series Appl. Math, vol. 61, SIAM, Philadelphia, PA, 1992.
- [12] G. Kaiser, A Friendly Guide to Wavelets, Birkhäuser, 1994.
- [13] R.M. Rao, A.S. Boparddikar, Wavelet Transforms. Introduction to Theory and Applications, Addison Wesley Longman Inc., 1998.
- [14] M.V. Wickerhauser, Adapted Wavelet Analysis from Theory to Software, A.K. Peters, Ltd., Wellesley, 1994.
- [15] G. Strang, T. Nguyen, Wavelets and Filter Banks, Wellesley-Cambridge Press, 1996.
- [16] A. Jensen, A. la Cour-Harbo, Ripples in Mathematics. The Discrete Wavelet Transform, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [17] S. Mallat, A theory for multiresolution signal decomposition: the wavelet representation, *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 11 (1989) 674–693.
- [18] A. Denis, R. Lastennet, F. Huneau, P. Malaurent, Identification of functional relationships between atmospheric pressure and CO<sub>2</sub> in the cave of Lascaux using the concept of entropy of curves, *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005) L05810. <http://dx.doi.org/10.1029/2004GL022226>.
- [19] S. Cuezva, A. Fernandez-Cortes, D. Benavente, P. Serrano-Ortiz, A.S. Kowalski, S. Sanchez-Moral, 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, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 1418–1427.
- [20] A. Fernandez-Cortes, S. Sanchez-Moral, S. Cuezva, D. Benavente, R. Abella, Characterization of trace gases' fluctuations on a 'low energy' cave (Castañar de Ibor, Spain) using techniques of entropy of curves, *Int. J. Clim.* 31 (2011) 127–143.
- [21] A. Fernandez-Cortes, D. Benavente, S. Cuezva, J.C. Cañaveras, M. Alvarez-Gallego, E. Garcia-Anton, V. Soler, S. Sanchez-Moral, Effect of water vapour condensation on the radon content in subsurface air in a hypogean inactive-volcanic environment in Galdar cave Spain, *Atmos. Environ.* 75 (2013) 15–23.
- [22] A. Denis, F. Crémoux, Using the entropy of curves to segment a time or spatial series, *Math. Geol.* 34 (8) (2002) 899–914.
- [23] G. Micula, S. Micula, Handbook of Splines, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1999.
- [24] C. de Boor, Spline Toolbox User's Guide, Ed. MathWorks, 2002.
- [25] C. Torrence, G.P. Compo, A practical guide to wavelet analysis, *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 79 (1998) 61–78.
- [26] J.J. Galiana-Merino, J. Rosa-Herranz, J. Giner, S. Molina, F. Botella, De-noising of short period seismograms by wavelet packet transform, *Bull. Seismol. Soc. Am.* 93–6 (2003) 2554–2562.
- [27] M. Misiti, Y. Misiti, G. Oppenheim, J.M. Poggi, Wavelet Toolbox for use with Matlab. User's Guide, The Mathworks, 2002.
- [28] J.G. Proakis, D.G. Manolakis, Introduction to Digital Signal Processing, Macmillan Publishing Company, New York, 1989.
- [29] T.P. Philippidis, D.G. Aggelis, An acousto-ultrasonic approach for the determination of water-to-cement ratio in concrete, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 525–538.
- [30] J. Mateu, F. Montes, M. Fuentes, Recent advances in space-time statistics with applications to environmental data: an overview, *J. Geophys. Res. Atmos.* 108 (2003) <http://dx.doi.org/10.1029/2003JD003819>.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## Artículo 2:

C. Pla, J.J. Galiana-Merino, S. Cuezva, A. Fernandez-Cortes, J.C. Cañaveras, D. Benavente, 2016. Assessment of CO<sub>2</sub> dynamics in subsurface atmospheres using the wavelet approach: from cavity-atmosphere exchange to anthropogenic impacts in Rull cave (Vall d'Ebo, Spain). *Environmental Earth Sciences*, 75(5): 446. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-016-5325-y>.

Universidad de Alicante



# Assessment of CO<sub>2</sub> dynamics in subsurface atmospheres using the wavelet approach: from cavity–atmosphere exchange to anthropogenic impacts in Rull cave (Vall d'Ebo, Spain)

Concepcion Pla<sup>1,2</sup> · Juan Jose Galiana-Merino<sup>3</sup> · Soledad Cuezva<sup>4</sup> · Angel Fernandez-Cortes<sup>4,5</sup> · Juan Carlos Cañaveras<sup>1,2</sup> · David Benavente<sup>1,2</sup>

Received: 30 March 2015 / Accepted: 28 November 2015  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

**Abstract** Subsurface environments are non-negligible contributors to the net carbon balance because they act as natural sinks of CO<sub>2</sub> and are responsible for the efflux to the Earth's atmosphere during their ventilation states. In this way, the characterization of the CO<sub>2</sub> dynamics in these underground environments is essential to determine the gas exchange between both atmospheres. A complete microclimatic analysis and trace gas (CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn) monitoring of Rull cave (southeast Spain) were conducted to characterize the natural dynamics and anthropogenic influence on the cavity. The analysis was accomplished by implementing wavelet analysis and resemblance techniques. This study enhances wavelet analysis as an efficient tool to analyse microclimatic time series, as it allows for the detection of the main periodicities of signals located in the time domain and the prevailing relationships between them. The analysis indicates that the low-frequency components of the signals were close to the identified annual natural cycles. For a 1-year cycle, the ventilation of the

cavity causes the CO<sub>2</sub> concentration to decrease from 3569 to 932 ppm in nearly 1 month, highlighting the existence of an output efflux from the cavity. On the contrary, the high-frequency components are linked to human perturbations caused by visitors in the cavity.

**Keywords** Wavelet analysis · Seasonal and transient patterns · Microclimatic monitoring · Underground atmosphere · Cave management

## Introduction

CO<sub>2</sub> exchange between terrestrial ecosystems and the atmosphere becomes crucial to understanding the feedbacks between climate change, net carbon balance and the land surface (Frisia et al. 2011). Plenty of CO<sub>2</sub> is contained in the soil surface and subterranean environments, turning these environments into non-negligible contributors in the global CO<sub>2</sub> balance, which should not be underestimated (Bourges et al. 2014; Cuezva et al. 2011; Kell 2012; Serrano-Ortiz et al. 2010; Pu et al. 2014).

The migration of CO<sub>2</sub> contained in the enriched vadose zone, primarily of an edaphic origin, is responsible for the accumulation of this gas in the underground cavities. In this regard, underground environments from the vadose zone can, in some cases, exceed the volumetric CO<sub>2</sub> fraction of 5 % (Benavente et al. 2010; Sanchez-Cañete et al. 2013; Peyraube et al. 2013) that represents a CO<sub>2</sub> concentration more than 100 times larger than the one registered in the external atmosphere.

Subsurface environments are subjected to different mechanisms that derive from recharge, isolation and storage processes, characterized by significant seasonal, and even daily, variations (Fernandez-Cortes et al. 2011a;

✉ Concepcion Pla  
c.pla@ua.es

<sup>1</sup> Departamento Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, Campus San Vicente del Raspeig s/n, 03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, Spain  
<sup>2</sup> Laboratorio de Petrología Aplicada, Unidad Asociada CSIC-Universidad de Alicante, Campus San Vicente del Raspeig s/n, 03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, Spain  
<sup>3</sup> Departamento Física, Ingeniería de Sistemas y Teoría de la Señal, Universidad de Alicante, Campus San Vicente del Raspeig s/n, 03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, Spain  
<sup>4</sup> Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), José Gutiérrez Abascal, 2, 28006 Madrid, Spain  
<sup>5</sup> Department of Earth Sciences, Royal Holloway, University of London, Egham TW20 0EX, Surrey, UK

Garcia-Anton et al. 2014). According to previous studies, caves experience ventilation states responsible for the release of stored CO<sub>2</sub> to the Earth's atmosphere. The average net CO<sub>2</sub> outgassing from underground cavities varies depending on the study site. For instance, some estimations of outgassing CO<sub>2</sub> fluxes established values of 120 mol day<sup>-1</sup> on average for the Hollow Ride cave (Kowalczyk and Froelich 2010), 2.34–11.71 kg day<sup>-1</sup> for Grotta di Ernesto (Frisia et al. 2011) and up to 7600 mol day<sup>-1</sup> (approximately 335 kg day<sup>-1</sup>) for the Ojo Guareña karst system (Fernandez-Cortes et al. 2015).

Underground cavities are defined by the stability of their indoor climatic conditions. Occasionally, these environments have become tourist attractions where large numbers of people can be counted every year (Docampo et al. 2011). As a result, visitors generate an additional anthropogenic input of CO<sub>2</sub> (Faimon et al. 2006) or airborne microorganisms (Docampo et al. 2011; Fernandez-Cortes et al. 2011b).

To characterize and understand the dynamics of these natural systems, it is essential to study their microclimatic data series (Bourges et al. 2014; Frisia et al. 2011; Matthey et al. 2010). For instance, studying the variations in the <sup>222</sup>Rn concentrations is of great interest in subterranean environments (Valladares et al. 2014), as they are good indicators of the connection with the atmosphere not influenced by anthropogenic impacts. Because <sup>222</sup>Rn is chemically inactive, the balance of its sources and sinks is much simpler than those of other trace gases (Pitari et al. 2014). In cave climate studies, <sup>222</sup>Rn (abundant in caves) has often been used as an excellent tracer for air circulation (Gregorič et al. 2014).

To obtain helpful conclusions from the recorded data, a full analysis is required that allows for identifying the interaction between several factors and for detecting long trend behaviours affecting the data. The parameters monitored inside the caves allow for assessing the impact of visitors to the underground atmosphere. For cave managers, who oversee serious efforts to accomplish the protection and conservation of these environments, the study of cave dynamics has been a useful tool.

Currently, analyses of the non-stationary signals are accomplished by signal processing techniques, which have not usually been applied to cave microclimate data due to the absence of a specific methodology. The study and comparison of microclimatic signals should be focused on detecting the relationships between them. Therefore, the analysis would allow for establishing new conclusions about the microclimatic dynamics and trace gases in cavities and other underground environments.

The identification of the prevailing relationships between CO<sub>2</sub> concentration and microclimates in the underground atmosphere, which entirely contribute to the

gas exchange with the outdoor atmosphere, can be improved when a proper analysis is applied. To develop an effective data analysis, some tools, which have been applied to other research fields, can also be applied to microclimatic data series as a novel application. For instance, segmentation methods have been successfully applied to tunnel boring (Denis and Cremoux 2002) and in detecting the mechanical behaviour of different geological formations (Frantziskonis and Denis 2003); spectral techniques have been used in analyses of precipitation (Li et al. 2014); wavelet analysis has been employed, for instance, for studies of environmental variables such as soil variations (Milne and Lark 2009), seismic wave characterization (Galiana-Merino et al. 2011), the identification of karst spring systems (Chinarro et al. 2012), long-term aerosol concentration changes (Pal and Devara 2012) and atmospheric boundary layer dynamics and the impact on trace gas variability (Pal et al. 2014, 2015). Wavelet analysis is applied to reveal information on the periodicities present in data series. It enables filtering of raw signals of monitored factors by removing the non-useful parts of the recorded measures. In contrast to Fourier analysis, which only probes frequency characteristics of the signal, wavelets are localized in both time and frequency domains simultaneously.

The aim of this paper is to characterize the behaviour of CO<sub>2</sub> in the cavity to better understand the seasonal and transient behaviour of gas exchange between outdoor and indoor atmospheres. For this purpose, wavelet and resemblance techniques are performed and applied to the recorded signals in Rull cave, which represents a complete example of a touristic cavity in a typical Mediterranean climate. The analysis will allow differentiating between the stable natural trends in microclimatic signals and the human induced perturbations caused by visitors in the cavity.

## Materials and methods

### Study site

Rull cave (38°48'40"N; 0°10'38"W) is located in the north-eastern area of Alicante province, on the Spanish Mediterranean coast (30 km far from the coast line). The cave is located in massive Miocene conglomerates, which present textural and petrophysical complexity (De Carvalho et al. 2013) and were deposited on Cretaceous limestones. The overlying soil has a thickness of about 1 m with predominant silty texture and no differentiated horizons. The cavity mainly consists of an almost rounded shape, which comprises a total area of 1535 m<sup>2</sup>. Cave ceiling reaches a maximum height of 20 m in the central

chamber, and the relative thickness of the overlying host rock varies from 9.3 to 22.3 m. The study area is characterised by a thermo-Mediterranean sub-humid climate (Rivas-Martinez 1984). Inside the cave, calcite speleothems such as stalactites, columns, curtains or crusts are common, and fallen blocks of different sizes are present due to old ceiling collapses (Pla et al. 2015). Currently, the cavity has a single entrance shut by a door (approximately 3 m<sup>2</sup>) located at the top part of the cave, at the highest level. Rull cave is a tourist cavity, which has been equipped to attract visitors and spotlights and concrete corridors have been installed to allow people moving around easily when visiting the cave. Visitors annual average value is 13265 (20129 people in the studied period). Maximum number of visits occurred in summer and Easter Holidays. For the whole studied period, average value of visitors was 41 people per day. The cave remains annually closed for a 30 days period between January and February. Visits are organised in groups formed by an average value of 6 people but depending on the characteristics of the visit (scholars, groups of people, individual families, etc.) more than 100 people can enter into the cave simultaneously. The visits get into the cave every 20 min and the guides perform visits twice an hour approximately.

### Monitoring system

A microenvironmental monitoring system was installed to record microclimatic data on cave air from May 2013 to September 2014. The principal monitoring system consisted of one complete station with an 8-channel, 16-bit datalogger (COMBILOG TF 1020, Theodor Fiedrich & Co., Germany), RAM memory (512 Mb) and RS232 communication system. Although it is connected to the electrical power supply, the system is also provided with two security batteries that assure 14 h of autonomy. The station scanned the connected probes every 10 s and recorded 15 min averages. Air temperature and relative humidity were measured by a HygroClip S3 sensor (Pt100 1/10 DIN temperature sensor and a Rotronic humidity sensor). Measurement ranges were from -40 to 100 °C and 0–100 % with accuracies of ±0.1 °C and ±0.8 %, respectively. Atmospheric pressure was measured with a silicon capacitive sensor Vaisala BAROCAP-PTB 100 (Finland) with a measure range and accuracy of 800–1100 ± 0.3 hPa. A non-dispersive infrared analyser ITR 498, ADOS (Germany), 0–10000 ppm measurement range and 0.3 % accuracy with a suction pump was used to measure CO<sub>2</sub> concentrations.

Radon concentrations were determined with a Radim 5WP Radon monitor (SSM&SISIE-Prague). The device was designed to support high humidity conditions. The measurement range is 80–50000 Bq m<sup>-3</sup> with a

measurement interval of 30 min. In addition three extra control points were located inside the cave and were equipped with an autonomous datalogger, which stored 15-min average values of the air temperature and relative humidity (HOBO U23 Pro v2, Onset, Bourne, MA, USA).

Outside the cave, a weather station with an independent data logger (HOBO U12, Onset, Bourne, MA, USA) recorded air temperature, relative humidity, barometric air pressure, rainfall and wind (speed and direction) values every 15 min.

### Time–frequency analysis

The different components of the microclimatic signals are obtained and evaluated. At first, data series are studied separately. Afterwards, wavelet analysis is performed for each data series, and relationships between pairs of time series are highlighted by cross analysis.

Wavelet transform is a successful technique to capture the characteristics and to detect localized phenomena in non-stationary time series (Rajae 2011; Pal et al. 2012). By implementing wavelet analysis, a signal can be analysed at different time–frequency resolutions through scaled and translated versions (wavelets) of a basis function called a mother wavelet. In this work, continuous wavelet transform (CWT) and discrete wavelet transform (DWT), which are briefly described in the following paragraphs, are implemented. For a deeper theoretical knowledge of the subject, some interesting references can be consulted (e.g., Daubechies 1992; Kaiser 1994; Strang and Nguyen 1996; Wickerhauser 1994).

Relative to the studied signals, i.e., microclimatic data series, the term period (inverse of frequency) is more suitable to be used. Thus, in the subsequent explanations and analyses, the frequency and time–frequency domains are converted to period and time-period domains, respectively. Therefore, the periodicities of the prevailing factors can be highlighted in a more intuitive way.

The principal variables in the microclimatic analysis are considered relative humidity (RH), interior temperature ( $T_{in}$ ), outdoor temperature ( $T_{out}$ ) and variation in the CO<sub>2</sub> concentration. The temperature of the cave interior is mainly affected by the presence of visitors, which may be considered one main cause of thermal disturbance compared to natural variations (Calaforra et al. 2003). Additionally, CO<sub>2</sub> concentration and RH are also affected by human presence.

### Discrete wavelet transform

By filtering the signals recorded in Rull cave, high-frequency events can be distinguished from low-frequency events and high and low components of the signal can be



studied separately. The DWT is implemented as the selected filtering method for the first part of the analysis, as it allows a compact representation of the data with a useful reduction in signal noise. The mother wavelet filter used in DWT analysis is Daubechies 10, which experimentally has been considered appropriate for the study of the analysed microclimatic signals.

Previous works employed discrete wavelet transform (DWT) to filter data series. DWT follows a sub-band coding scheme (Mallat 1989) based on two quadrature filters that work as high-pass (wavelet filter, derived from the respective mother wavelet) and low-pass filters (scaling filter) plus downsampling by a factor of 2. The application of these filters provides two new signals, i.e., the wavelet (or detail) and scaled (or approximation) coefficients. These filters are successively applied on the scaled coefficients for each scale or level of the wavelet decomposition. Thus, for a wavelet decomposition of  $L$  scales, the approximation signal at scale  $L$  and the detail signals at scales from  $L$  to 1, e.g.,  $L + 1$  coefficients, are obtained, each one associated with a theoretical period band. The selected scale to perform the analysis is scale 8. Attending to the sampling frequency, raw signals contain theoretical periodicities ranging from 1.33 to infinite days. Following the decomposition pattern for the DWT, periodicities from 170 to infinite days (which contain 1-year periodicity) are highlighted when selecting scale 8. DWT is performed with the Environmental Wavelet Tool (EWT) (Galiana-Merino et al. 2014). EWT is a MATLAB-based computer code developed for the simultaneous wavelet analysis and filtering of several environmental time series, particularly focused on the analyses of cave monitoring data. The application of the wavelet and scaling filters on finite-length signals suffers from edge effects that appear in the borders and the gaps of the data series and limit the maximum scale of analysis.

In the literature, numerous approaches and applications of DWT can be found: the analysis of trends in streamflow and precipitation (Nalley et al. 2012; Partal and Kucuk 2006), the assessment of long-term trends in geomagnetic activity (De Artigas et al. 2006), the detection and location of seismic events (Botella et al. 2003; d'Auria et al. 2010; Galiana-Merino et al. 2007, 2008; Hafez et al. 2010), and the analysis of geophysical data series (Percival 2008).

#### *Continuous wavelet transform*

In this study, CWT is applied on the separated components of the signals (low and high frequency) using the Morlet wavelet. The results obtained when performed CWT analysis will be used afterwards to perform XWT and WTC. In the continuous wavelet transform (CWT), the wavelet function works (although not strictly necessary) as

a band-pass filter well located in frequency through a scale parameter and well located in time through a translation parameter and the effective time support of the wavelet used. For the most commonly used wavelet families, the scale is directly proportional to the central period of the wavelet and can be set up to a real number. Thus, the CWT results correspond to the analysis (or filtering) of the signal at some specific period or set of periods (scales). The filtering of any finite-length signal through the wavelet functions produces some edge effects, which reduce the reliability region of the wavelet results.

CWT has been applied in multiple research applications, such as the analysis of soil spatial variations (Biswas and Si 2011) and soil hydraulic properties (Si 2003), filtering of multichannel seismic data (Galiana-Merino et al. 2013), characterization of surface waves (Holschneider et al. 2005; Kulesh et al. 2005, 2008), the study of wave polarization properties (Diallo et al. 2006; Kulesh et al. 2008) and airborne CO<sub>2</sub> measurements over heterogeneous landscapes (Vadrevu and Choi 2011), the evaluation of meteorological data characteristics (Wang and Lu 2010), and studies focusing on the impact of boundary layer dynamics of atmospheric CO<sub>2</sub> concentration variability (Lac et al. 2013; Pal 2014).

#### *Mother wavelets*

Both the choice of an appropriate mother wavelet filter and the wavelet transform depend on the specific application, although the selection is not unique and several choices can provide similar results. With respect to the mother wavelet, they are grouped into different types of wavelet families with different properties. In this work, both Daubechies and Morlet wavelets are used. The Daubechies family offers a compromise between smoothness and compactness (Dohan and Whitfield 1997). Its soft signal variations and shape allow for an easy fit to our type of data. Daubechies wavelets have been employed to analyse seismic signals (e.g., Galiana-Merino et al. 2003, 2004), drilling-ability data (Frantziskonis and Denis 2003) and precipitation series (Luan et al. 2011). Morlet wavelets are used to find temporal periodicities. Morlet mother wavelets provide a good balance between time and frequency space (Grinsted et al. 2004).

#### *Cross wavelet transform and wavelet coherence*

After the identification and extraction of some interesting parts or components of the registered signal through wavelet analysis, the next step is to identify relationships between the obtained new signals along time or frequency to determine common behaviours between them. To achieve this aim, cross wavelet transform (XWT) and

wavelet transform coherence (WTC) are calculated between two CWTs.

The study of interrelations between pairs of time-domain signals can be performed by the application of the XWT. A significance test is conducted at every point in the time/scale plane to check the wavelet power. WTC analyses the coherence and phase lag between two time series as a function of both time and frequency. Areas with high common power between signals are identified in XWT and WTC between pairs of signals. In our study, XWT and WTC are implemented with the software provided by Grinsted et al. (2004), which is available as a MATLAB software package.

### Resemblance analysis

In this study, resemblance analysis in DWT is performed to identify common behaviours in time series. Coherence function characterises the degree of similarity between signals in the frequency domain. The mean value of the coherence function can be used as an indicator of the similarity between two time series. A high mean value of coherence is obtained when both analysed sequences present a similar frequency composition (Philippidis and Aggelis 2003).

## Results and discussion

### Rull cave microclimate conditions

The microclimate of Rull cave was continuously controlled for the period comprised between May 2013 and September 2014. Inside the cave a stable microclimate governs (Fig. 1a). The average annual indoor temperature is 15.9 °C. The temperature follows an annual cycle, with the highest temperature (16.3 °C) occurring during winter and the lowest temperature (15.6 °C) occurring in summer. The cavity is well characterised by a high thermal stability, but remarkable ( $\pm 0.1$  °C) daily temperature fluctuations inside the cave are detected from March to August, which might be directly related to the highest presence of visitors in this period. These daily fluctuations tend to disappear from September to February. Temperature differences between indoor and outdoor atmospheres vary in describing the same annual pattern of CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn concentrations (Fig. 1b). Relative humidity (Fig. 1c) always remains near saturation (>97 %), but an annual pattern is identified for the whole year. Maximum values of relative humidity (98.9 %) occur from September to February, in accordance with temperature. From March to August, the RH values decrease and daily fluctuations ( $\pm 1$  %) are noticeable, similar to those that occurred with  $T_{in}$ .

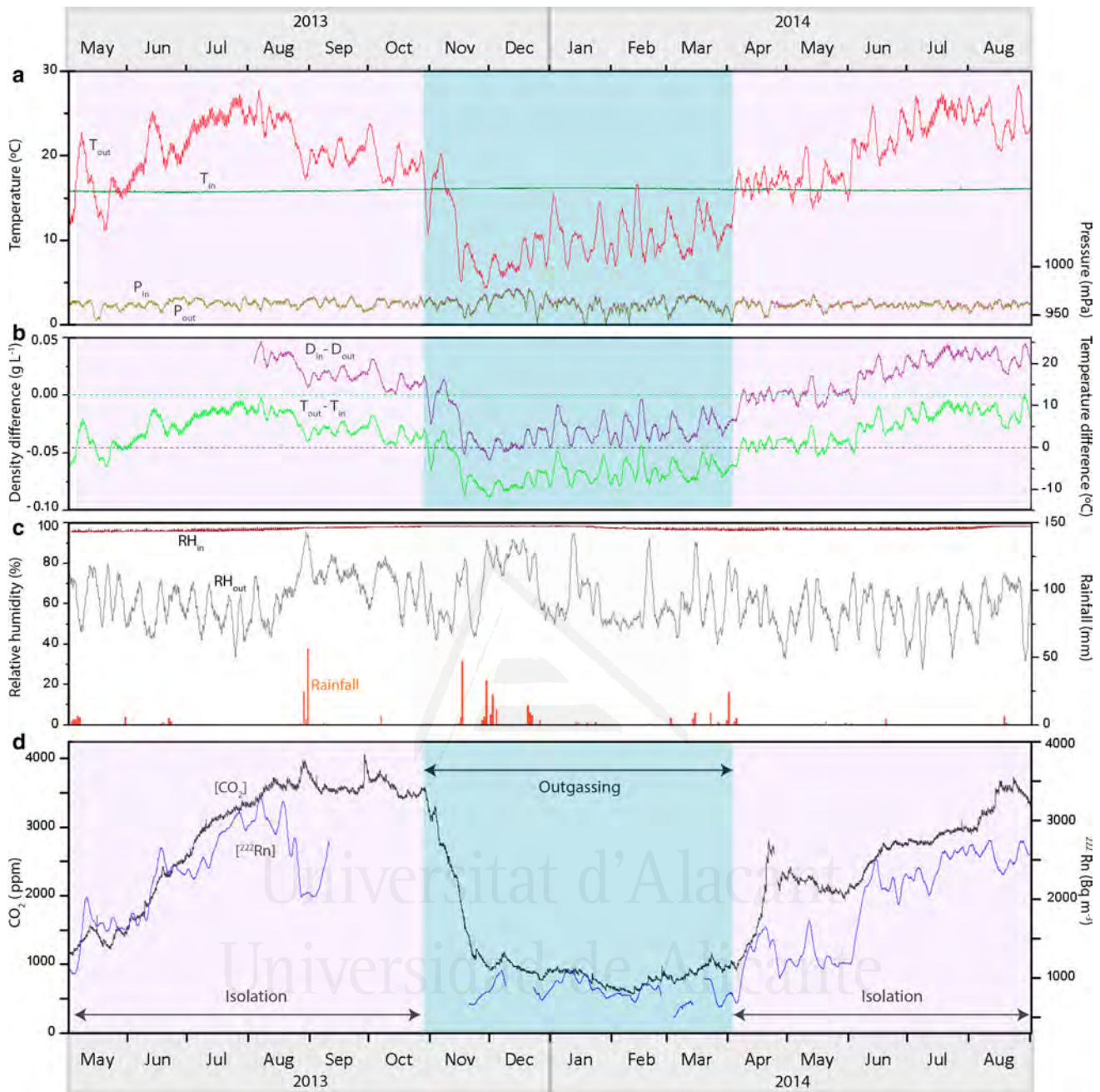
Density differences between the cave and the outside air are primarily responsible for the gaseous recharge (April–October) or outgassing state of the cavity (November–March). The gaseous recharge of the cavity occurs when the outdoor temperature is higher than the cave air temperature as a consequence of the air density differences. During this period the cave experiences an isolation state: the gaseous interchange between the underground and exterior atmosphere is limited. On the contrary, the outgassing state of the cavity occurs when the outdoor temperature is lower than the temperature inside the cavity.

In Rull cave, the CO<sub>2</sub> concentration also reveals an annual periodicity (Fig. 1d). The amplitude of the CO<sub>2</sub> measurements varies from 565 ppm (February) to 4065 ppm (September) with an average annual value of 2216 ppm. The minimum CO<sub>2</sub> concentration of cave air is achieved during the coldest months, whereas in the warmest months, a considerable increase in CO<sub>2</sub> content is registered inside the cavity. <sup>222</sup>Rn shows a similar pattern, revealing a strong relationship between both gases. In Rull cave, the <sup>222</sup>Rn annual pattern reveals maximum values during summer (nearly 3500 Bq m<sup>-3</sup>) and minimum values (513 Bq m<sup>-3</sup>) in winter, with an annual average concentration of 1762 Bq m<sup>-3</sup>. Figure 1d shows some problems with <sup>222</sup>Rn measurements deduced by the important amount of gaps in the register. The lack of continuity in the <sup>222</sup>Rn register is responsible for not performing wavelet analysis with this signal.

Within the cave, the barometric pressure has an average value of 961 mbar, with an oscillation range no greater than 32 mbar (Fig. 1a). The barometric pressure inside the cave is completely closed to the environmental barometric pressure at the exterior (average value of 962 mbar), indicating a connection between the external and cave atmospheres.

The mean outside temperature is 17.4 °C with notable oscillations throughout the year. In the coldest months, temperatures may reach nearly 0 °C, and in the warmest periods, they can exceed 30 °C. The relative humidity in the exterior varies from 10 to 70 % with an average of 62 %. Precipitation is limited in the area. The annual rainfall (September 2013–August 2014) was 276 mm, principally distributed in small events in the fall and spring seasons. Density differences (Fig. 1b) were calculated using the ideal gas equation and assuming that the air is a mixture of water vapour and dry-air (Cuezva 2008). For cave air, the CO<sub>2</sub> concentration was taken into account due to the high concentrations of gas, which could affect the absolute value of the air density.

As a consequence of the presence of visitors in Rull cave, the raw recorded signals are composed of low (related to the natural trends of the signal) and high frequencies (influenced by daily cycles, presence of visitors



**Fig. 1** Time series of the main environmental parameters in Rull cave (May 2013–September 2014). **a** Indoor and outdoor air temperature and pressure. **b** Air temperature and air density differences. **c** Rainfall, indoor and outdoor relative humidity. **d**  $[\text{CO}_2]$  and  $[\text{}^{222}\text{Rn}]$

and even by some sporadic meteorological events, such as rainfall). In the following sections, this time–frequency behaviour of  $\text{CO}_2$  and the internal and external climatic parameters are described in detail.

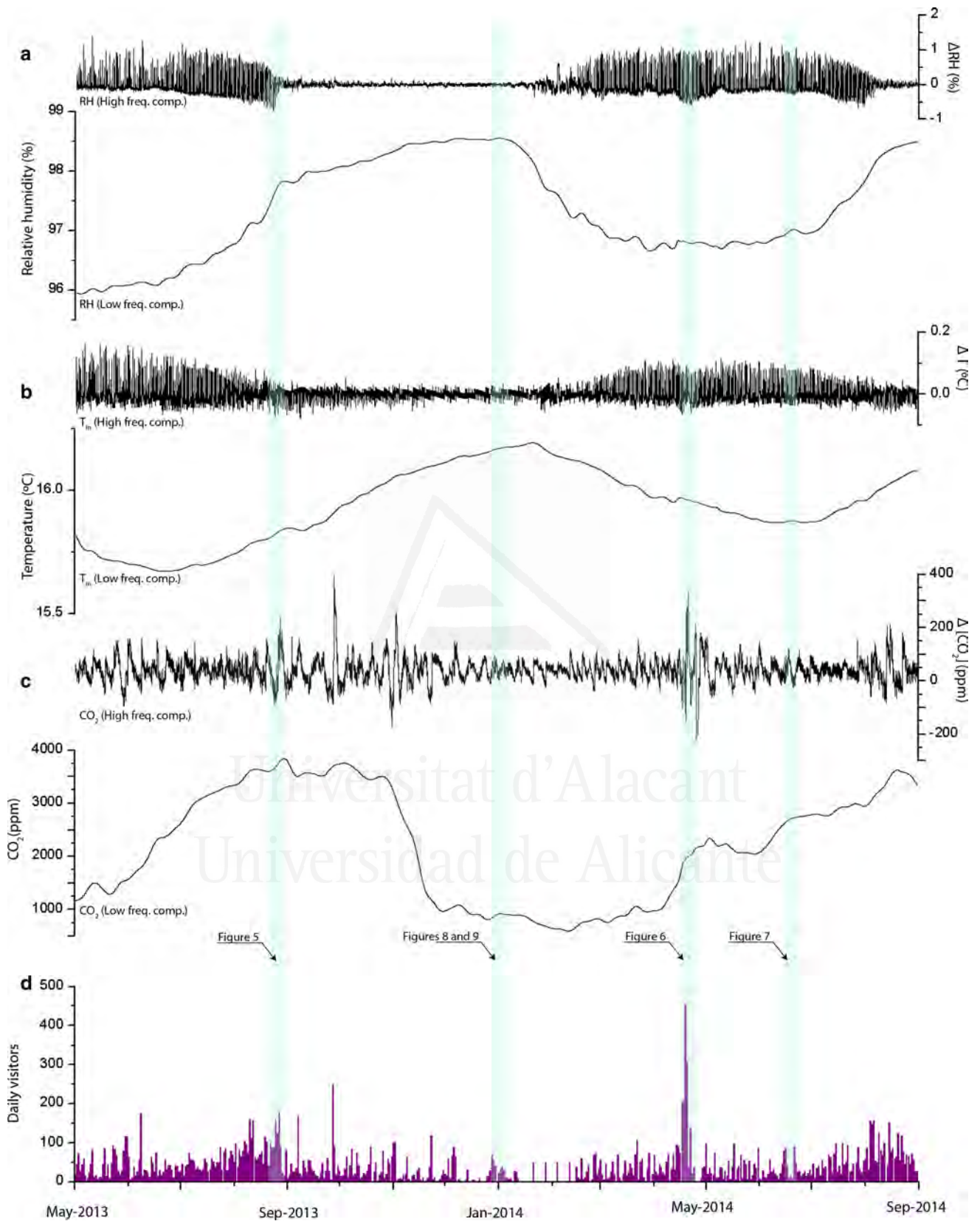
#### Low-frequency component: seasonal characteristics

The low-frequency component of  $\text{CO}_2$ , RH and  $T_{\text{in}}$  describe a cyclic behaviour (Fig. 2a–c). Both components

(low and high frequency) are differentiated from the original recorded signals. Thus, the low-frequency components are released of high-frequency events, which is almost equivalent to affirming that the human impact has been removed from the signals. In Fig. 2, the original signals were filtered using DWT (mother wavelet filter Daubechies 10, scale 8), and their components were differentiated.

The value of coherence between RH and  $T_{\text{in}}$  is 0.996, which confirms the existing interrelation between them.  $T_{\text{in}}$





**Fig. 2** High and low-frequency components of indoor RH (a),  $T_{in}$  (b) and  $[CO_2]$  (c). Signals are obtained by applying DWT using 8 and Daubechies 10 as scale and mother wavelet filter, respectively. **d** Daily visitors inside the cavity

directly depends on the external temperature ( $T_{out}$ ), although the response of  $T_{in}$  is delayed in relation to  $T_{out}$ . The maximum  $T_{in}$  occurs in January, whereas the maximum  $T_{out}$  occurs in August, which indicates a 6-month lag. The main factor responsible for this delay is the low thermal conductivity of the host rock. The rock requires long periods of exposure to outdoor conditions to transmit changes in the indoor conditions (Hoyos et al. 1998). In addition, the ventilation stage, which occurs from November to March, might also contribute to this delay. The highest RH occurs from September to February due to the decrease in  $T_{in}$ .

The low-frequency component of the  $CO_2$  signal reveals the two distinguishable states of the cavity in the annual cycle. The  $CO_2$  concentration displays 1-year cycles as a result of the isolation or outgassing state of the cavity. The seasonality of the outside–inside temperatures directly exerts an effect on  $CO_2$  behaviour (Fig. 1). Seasonal temperature variability implies air density differences between the cave and outside air, which control the seasonal ventilation of Rull cave. Throughout the entire cycle, the  $CO_2$  concentration was dependent on the temperature ratio. In the winter, from November to March, ventilation was predominantly driven by air density differences between the cave and the external atmosphere, and air renewal processes maintained  $CO_2$  levels below the average annual concentration. In contrast, from April to October, temperatures inside the cave remained below the external temperature; the cave functioned as a trap for cold and  $CO_2$ -enriched air. In 2013, from October 28 to December 1, the  $CO_2$  concentration decreased from 3569 to 932 ppm, suggesting that a renewal process of the cave air occurred continuously for the entire month.

### High-frequency component

In Fig. 2, the high-frequency components of the signal confirmed the influence of visitors in the cavity microclimate. Signal disturbance is directly related to human presence: major oscillations in the high-frequency components of  $T_{in}$  and RH occurred when the number of visitors was higher (April–September–October) and when the cave remained isolated. In addition,  $CO_2$  oscillations detected in the high-frequency component of the signal allowed for detection of major events of visitors.

In Fig. 3, the signals are analysed in pairs:  $T_{out}$  and  $T_{in}$ ,  $CO_2$  and  $T_{out} - T_{in}$  differences and  $CO_2$  and rainfall. Relationships between  $CO_2$  and  $T_{out} - T_{in}$  differences are evaluated because air density differences (as a consequence of temperature differences) are essential in cave ventilation. To perform the analysis for the whole studied period (May 2013–August 2014),  $T_{out} - T_{in}$  differences are used instead of  $D_{in} - D_{out}$  differences due to the lack of data of  $D_{in} - D_{out}$  differences for the first few months of the studied period.

### Temperature differences ( $T_{out} - T_{in}$ )

In Fig. 3a, b, the periodicity at the 1-day band is identifiable when performing XWT and WTC of the high-frequency components. The XWT of  $T_{out}$  and  $T_{in}$  signals shows regions with large common spectral power in the time–frequency domain. In the 1-day band, signals are phase related. The WTC graph shows areas of strong correlation between both signals with values close to 1. For all of the scalograms in Fig. 3, the cone of influence (curved lines) determines an area where the edge effects cannot be ignored. The border distortion is usually caused by insufficient data points both at the beginning and at the end of finite-duration signals. The edge effect increases with scale and reduces the effective length of the analysed data series.

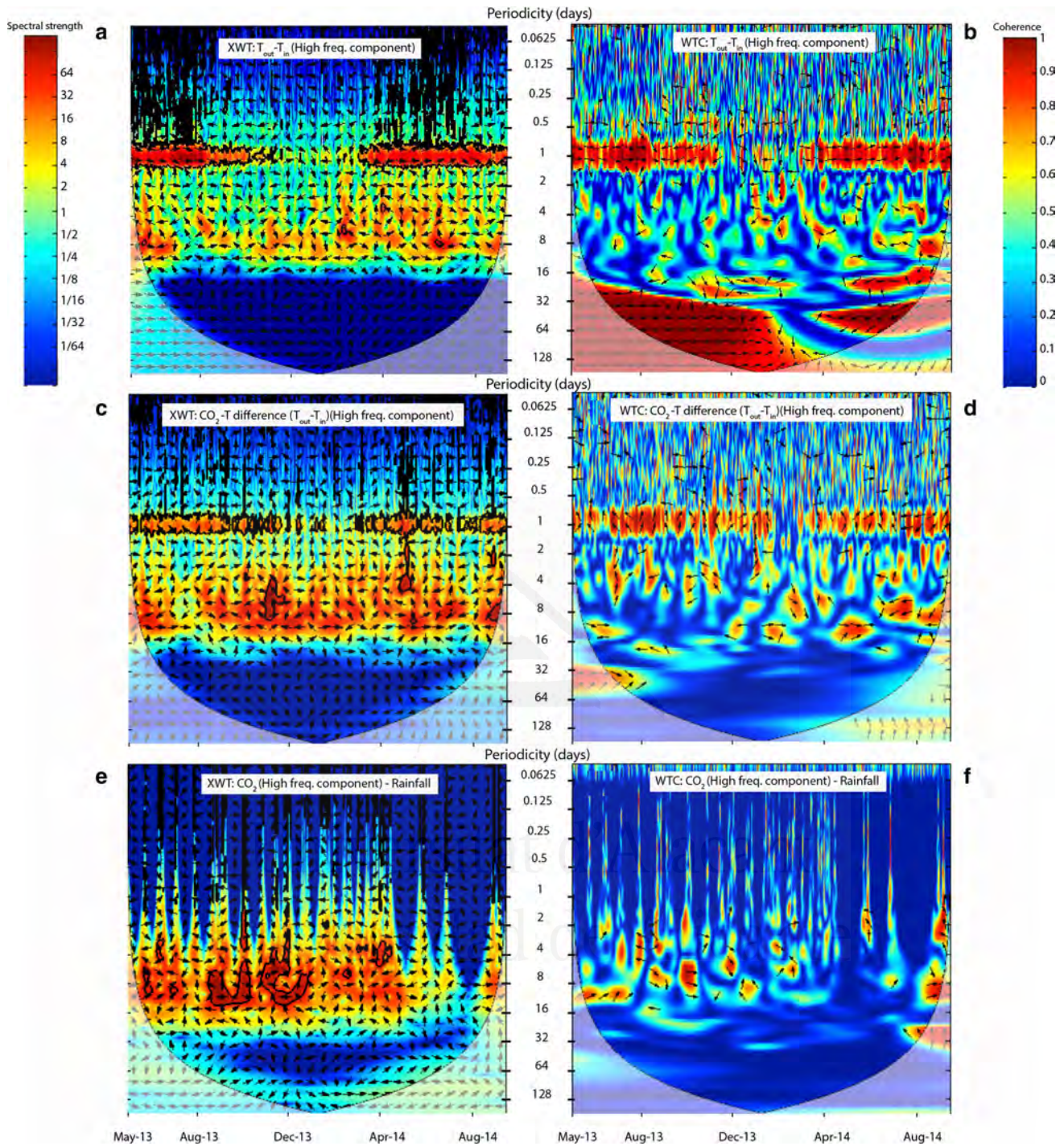
A total of 20129 people visited the cavity in the studied period, but in the warmer months (from April to October), the number of visits was 16860. Thus, nearly 84 % of visits occurred in these months. The average weekly value of visitors from April to October is 355, whereas it is 166 from November to March.

The 1-day periodicities are identifiable in months when the cave remains in an isolation state (April–October), coincident with the existing oscillations in RH and  $T_{in}$  signals (Fig. 2a, b). On the contrary, when the cave is in an outgassing state, the 1-day periodicities in the  $T_{out} - T_{in}$  relationships disappear. Two main causes might be responsible for this. (1) A major  $T_{out}$  influence inside the cavity during the isolation state, which is characterized by the daily permanent cycles (day–night). When the cavity is isolated, it is governed by an indoor calm state where the influence of  $T_{out}$ , the presence of visitors and any type of disturbance is much more noticeable. In contrast, during the outgassing state, ventilation and air renewal processes buffer the effects of the possible disturbances. (2) The presence of visitors inside the cavity is accentuated in this period (Fig. 2d). A higher visitor regimen provokes an increase in the opening-closing mechanism of the door. This is directly related to the indoor microclimate disturbance and accentuates the 1-day periodicities in RH and  $T_{in}$ . In addition, the phase arrows ( $T_{out} - T_{in}$ ) indicate a change in the behaviour of the signals. They are in phase (pointing right) (Fig. 3a, b) for the whole 1 day-band periodicity (isolation state of the cavity), but there is a short period (November 2013) when the arrows display different characteristics, which might be related to the rapid gaseous discharge of the cavity.

### Influence of high-frequency events on the $CO_2$ signal

From April to October, the low-frequency component of  $CO_2$  reflects the recharge state of the cavity (input efflux of soil produced  $CO_2$  in the cavity), whereas during the winter, an opposite pattern ( $CO_2$ -outgassing state) is





**Fig. 3** XWT and WTC between signals: **a, b**  $T_{out} - T_{in}$ , **c, d**  $CO_2 - T$  difference ( $T_{out} - T_{in}$ )(High freq. component), **e, f**  $CO_2$ -rainfall. Spectral strength and coherence range from dark (weak) to light (strong) colors. Arrows indicate the relative phase relationship (in-phase pointing right, anti-phase pointing left,

one signal leading the other by  $90^\circ$  pointing up/down). Curved lines on scalograms indicate the cone of influence where edge effects become important

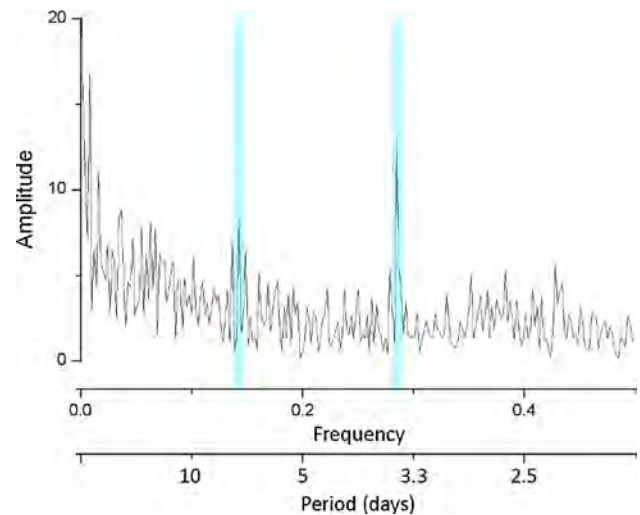
described by this low-frequency component (Fig. 2c). The high-frequency component of  $CO_2$  is evaluated in both states because some differences are noted in the recorded signal. In Fig. 3c, d, the 1-day periodicity band is also

existent when the  $CO_2$  signal is compared with the  $T_{out} - T_{in}$  difference, although the  $CO_2$  signal does not show evident daily cycles by itself compared to those in the  $T_{in}$  and RH signals. As cited previously, it seems that the

air renewal process when the cave is in a ventilation state buffers the 1-day periodicities.

The high-frequency  $\text{CO}_2$  component disturbance in the cavity is caused by different factors: (1) In some cases, rainfall acts as a high-frequency event, causing some disturbance in the  $\text{CO}_2$  concentration. The WTC graph between the high-frequency component of  $\text{CO}_2$  and rainfall (Fig. 3e, f) shows areas of strong correlation between both signals coincident with precipitation events in August–September 2013, November–December 2013 and March–April 2014. Each rainfall episode produces a quasi-simultaneous increase in the  $\text{CO}_2$  concentration inside the cavity (Fig. 1). In particular, the rainfall episode in December 2013 caused a simultaneous increase in  $\text{CO}_2$  and  $^{222}\text{Rn}$  concentrations. After the rainfall event, dripping points become activated and  $\text{CO}_2$ -degassing from drip-water increased. However,  $\text{CO}_2$  is mostly transported in the gaseous phase involved in downward dysphasic flow rather than as a dissolved species degassing from supersaturated cave waters (Bourges et al. 2014). The seepage moves through the connected porous system of rock fractures and fissures, and the air trapped in the porous system ( $\text{CO}_2$  and  $^{222}\text{Rn}$  enriched) is pushed into the cavity. (2) The most important disturbance in the  $\text{CO}_2$  high-frequency component is the result of human impact after a massive visit (i.e., more than 50 people, large groups of scholars or retirees) in the cavity, when the  $\text{CO}_2$  concentration increases temporally due to the anthropogenic input of  $\text{CO}_2$ . For instance, the peak in  $\text{CO}_2$  concentration found at the end of September 2013 was caused by a 250-person visit (Figs. 1, 2). The baseline concentration is recovered after the visit events over a period of time that might depend on the cavity state.

In addition to periodicity at the 1-day band, Fig. 3c shows areas of strong correlation between both signals in the 4- to 16-day band during most of the evaluated period. Nevertheless, this is not confirmed with WTC for the same signals. This fact should be carefully interpreted because resonance effects may exist, falsely indicating an important contribution of the two signals at the same frequency band (Veleda et al. 2012). Figure 4 plots the spectral density graph of the visitor regimen for the whole period to evaluate the possible reasons of the 4–16 day band in Fig. 3c. It is highlighted that predominant frequencies are 0.13 and 0.28 (equivalent to periodicities of 7.7 and 3.6 days), which would be placed in the 4- to 16-day band. These periodicities (7.7 and 3.6 days) are responsible (among other unknown causes) for the 4- to 16-day band. The number of people who visit the cave rises normally at the weekend, but frequently, at midweek, a massive visit (50 people approximately) occurs. This frequency in the weekly visits results in the 4-day periodicity. The influence of visitors on the  $\text{CO}_2$  concentration and  $T_{\text{in}}$  is therefore confirmed. However, to demonstrate the 4- to 16-day scale



**Fig. 4** Spectral density diagram of visitors regimen for the whole studied period

in a robust manner, a longer time series (i.e., more than 2 years) will be necessary in the future, when there are enough recorded data.

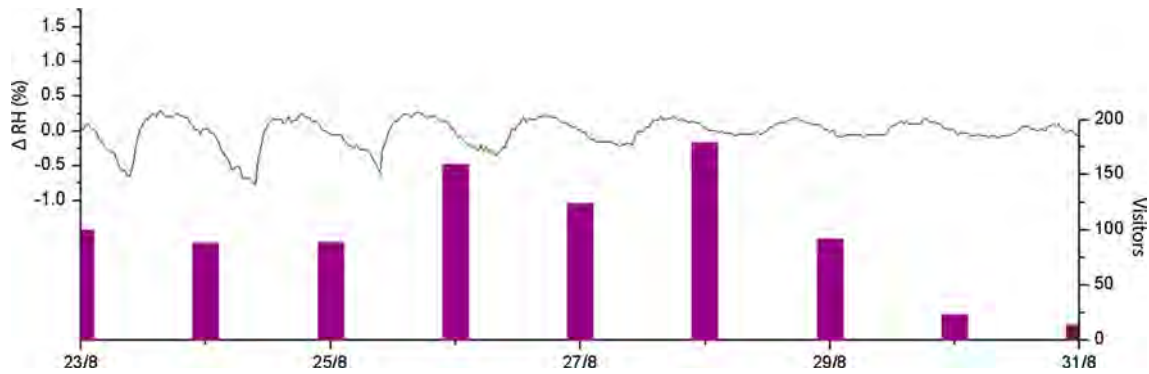
The remarkable relationships between both signals of  $\text{CO}_2$  and  $T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$  differences were reinforced in November 2013 and April 2014, with periodicities of 4–8 days strongly marked in Fig. 3c. These two marked areas are coincident with the change of tendency in cave ventilation (Garcia-Anton et al. 2014). In November 2013, the Rull cave changed from an isolation to degasification state, whereas in April 2014, the opposite occurred (Fig. 1d). Signal periodicities ( $\text{CO}_2$  and  $T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$  differences) vary during these events due to the variation of the cavity state.

#### Time evolution of the human-induced changes of the cave environmental conditions

Different events have been analysed in detail. They occur both during the isolation and outgassing states of the cavity.

Within the isolation state of the cavity, RH and  $T_{\text{in}}$  oscillations finished on August 28, 2013 (Fig. 5). Temperature oscillations occurred mainly from May to the middle of August when the low-frequency component of  $T_{\text{in}}$  remained at the lowest annual values (Fig. 2b). Once the low-frequency component of  $T_{\text{in}}$  showed higher values inside the cavity (middle August), visitors do not have a pronounced impact. This temperature recovery directly affects RH, causing the daily oscillations to be less drastic during the last 2 weeks of August, and later becoming nearly unidentifiable the first week of September, when the number of visitors accessing the cavity begins to decrease. The 1-day periodicities in the high-frequency component of  $T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$  become significant again at the beginning of





**Fig. 5** Detail of RH signal (high-frequency component, August 2013)

March 2014, when the low-frequency  $T_{in}$  component decreases, and the number of visitors rises simultaneously. This highlights the direct relationship found between the presence of visitors in the cavity and the daily variations in  $T_{in}$  and RH influenced as well by the state (isolation or outgassing) of the cavity.

In addition, several days, from April 17 to April 21 (coincident with the Easter Holidays), were analysed. In this period, 1247 people visited the cave. The high-frequency component of the  $CO_2$  signal (Fig. 6) revealed that 5 days of continuous massive visits (on April 20, 453 visitors entered the cave) resulted in a net increase in the  $CO_2$  concentration of 275 ppm (April 17, 5:30 p.m. to April 21, 5:30 p.m.), whereas the low-frequency component established a natural recharge of 670 ppm for the same period (Fig. 2c). As a consequence, due to the huge amount of consecutive visitors in the cave, the  $CO_2$  concentration previous to the massive event was not recovered, and the increase in the  $CO_2$  concentration suffered a cumulative effect. From April 22, the number of visitors gradually decreased, supported by a substantial decrease in the  $CO_2$  concentration. Each day from April 22 to April 25, the number of visitors was 30, 139, 22 and 38, producing increases of 20, 140, 100 and 140 ppm, respectively. Although 24 h after the visit the concentration values were reduced, the daily increases were not completely recovered from the previous day. A visit of 139 people on April 23 produced a  $CO_2$  increase of 140 ppm that could not be recovered. Two days after consecutive groups of people (22 and 38 visitors), a cumulative effect was responsible for an increase of 140 ppm (April 25). The reduction in the visitor regimen from April 24–26 caused the high-frequency component of the signal to suffer a sharp decrease of nearly 500 ppm in less than 24 h. The high-frequency concentration steeply fell, reaching low-frequency levels. In addition, the absence of visitors from April 26 to 28 (by coincidence, no visitors entered the cave during this period) caused the high-frequency concentration to reach low-

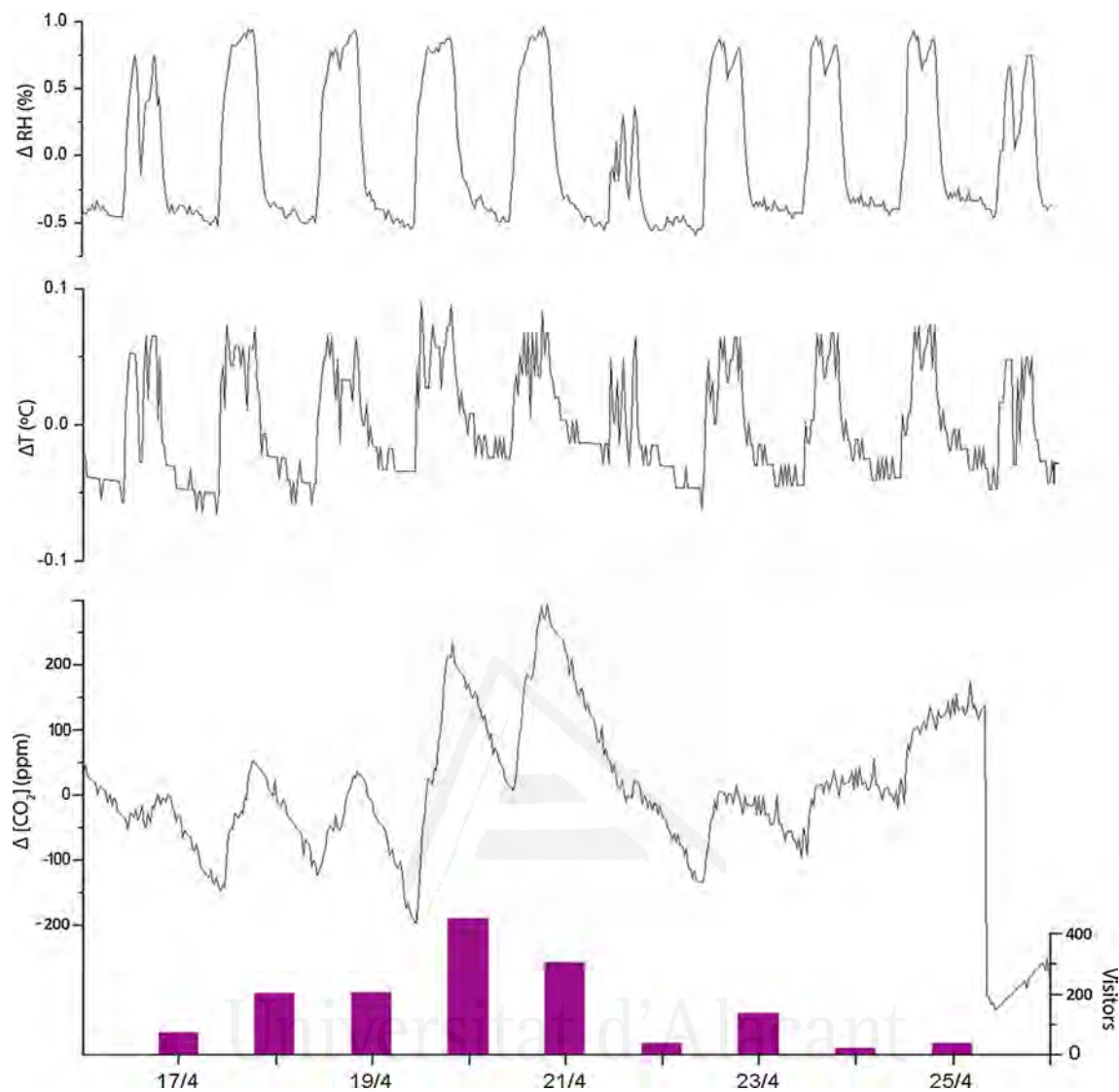
frequency levels, which are described in this period as an upward tendency.

From April 17 to April 21,  $T_{in}$  and RH again displayed daily oscillations (Fig. 6). The presence of daily visitors affected both parameters. For  $T_{in}$ , a daily average increase of nearly 0.12 °C was coincident with massive visits. A daily cycle is noted in the temperature data, increasing with the first group of visitors around 10:00 a.m., reaching a maximum temperature at 15:00 p.m., and a minimum temperature after midnight. During this period,  $T_{in}$  does not recover to the previous values before the visits, showing a cumulative increase of 0.047 °C. From April 22, the reduction of visitors allowed for a complete recovery to daily values in  $T_{in}$ .

Relative humidity describes a similar behaviour in this event. Daily cycles are correlated to those described by  $T_{in}$ . RH increases to a maximum value of 1.5 % per day, but the high-frequency component recovers to the previous baseline after the visits events that supposes a no cumulative effect in RH.

In June 2014, when the cavity was still in the same isolation state, a less dense distribution of visitors occurred. From June 23 to 30, an average of 25 people visited the cave daily. Figure 7 reveals that the  $CO_2$  concentration decreased approximately 100 ppm in 4 days, but no daily variations are detected. The low-frequency component of the signal (Fig. 2c) follows an upward trend, whereas the high-frequency component shows an opposite slope. This confirms that natural dynamics are predominant, even with the presence of visitors. Oscillations in  $T_{in}$  and RH are noticeable with maximum increases of 0.1 °C and 1.05 %, respectively. The recovering time of these factors is no longer than 12 h after the first visit. No cumulative effect is detected.

Within the outgassing state of the cavity, several days in December 2013 were analysed. In the last week of December 2013 (Fig. 8), two consecutive days with more than 50 people produced an increase of nearly 100 ppm in



**Fig. 6** Detail of RH,  $T_{in}$  and  $CO_2$  signals (high-frequency component, April 2014)

the  $CO_2$  concentration, whereas the low-frequency component decreased (Fig. 2c). However, the RH and  $T_{in}$  signals were not substantially affected.

From January 17 to January 28, the cave remained completely closed to visitors, although there was an exceptional visit of 55 people on January 22 (Fig. 9). The high- and low-frequency components of the  $CO_2$ ,  $T_{in}$  and RH signals seem to be parallel in a downward trend (Fig. 2). The high-frequency components remain stable because there is no disturbance inside the cavity. However, this visit of 55 people caused an increase of  $0.14\text{ }^\circ\text{C}$  in temperature, which lasted 1 h 30 min. After this time frame, the temperature became identical to the existing value before the event. RH was not affected, remaining constant. The  $CO_2$  increased by 250 ppm, and began to recover 1 h after the visit. In contrast to

temperature, the  $CO_2$  concentration reached its previous value on January 25, 72 h following the event.

Future work will require avoiding the existence of gaps in the data series. To obtain a full understanding of this analysis, it is necessary to use a longer data series of a longer time period. These factors will be taken into account and the proposed methodology and conclusions derived from the impact of visitors to microclimatic conditions will be extended to different cavities, which are presently under study. Therefore, the results presented here can be compared to these additional cavities. An intense insight of the soil-rock system above the cave, matched together with the conclusions obtained in this study, could lead to a deep understanding of the role of underground cavities as contributors in the global  $CO_2$  cycle.

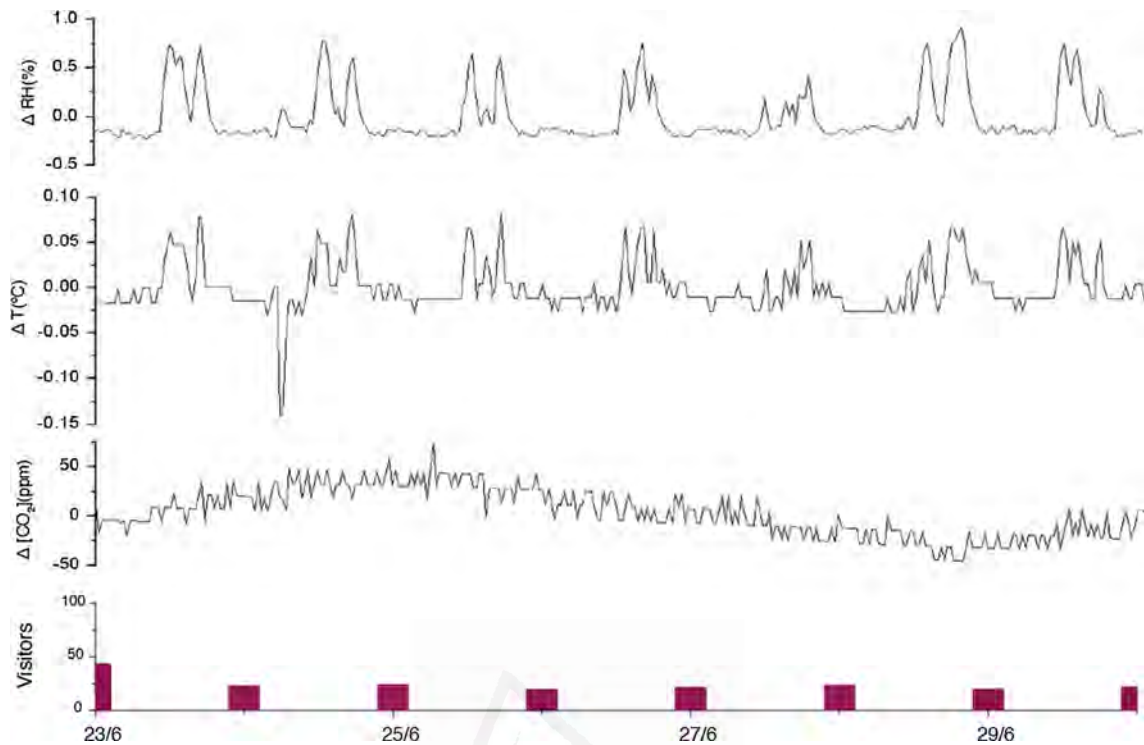


Fig. 7 Detail of RH,  $T_{in}$  and  $CO_2$  signals (high-frequency component, June 2014)

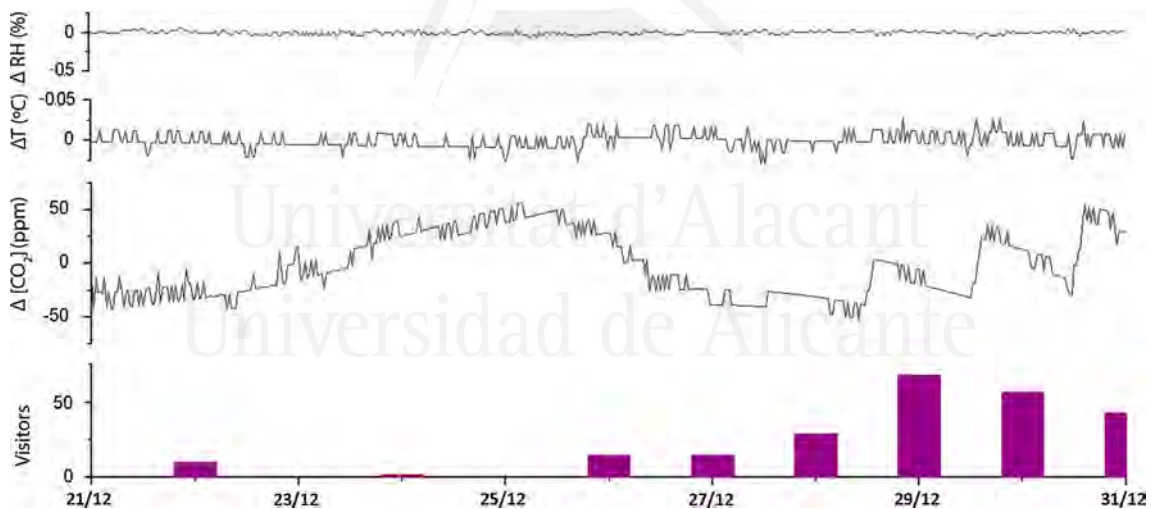


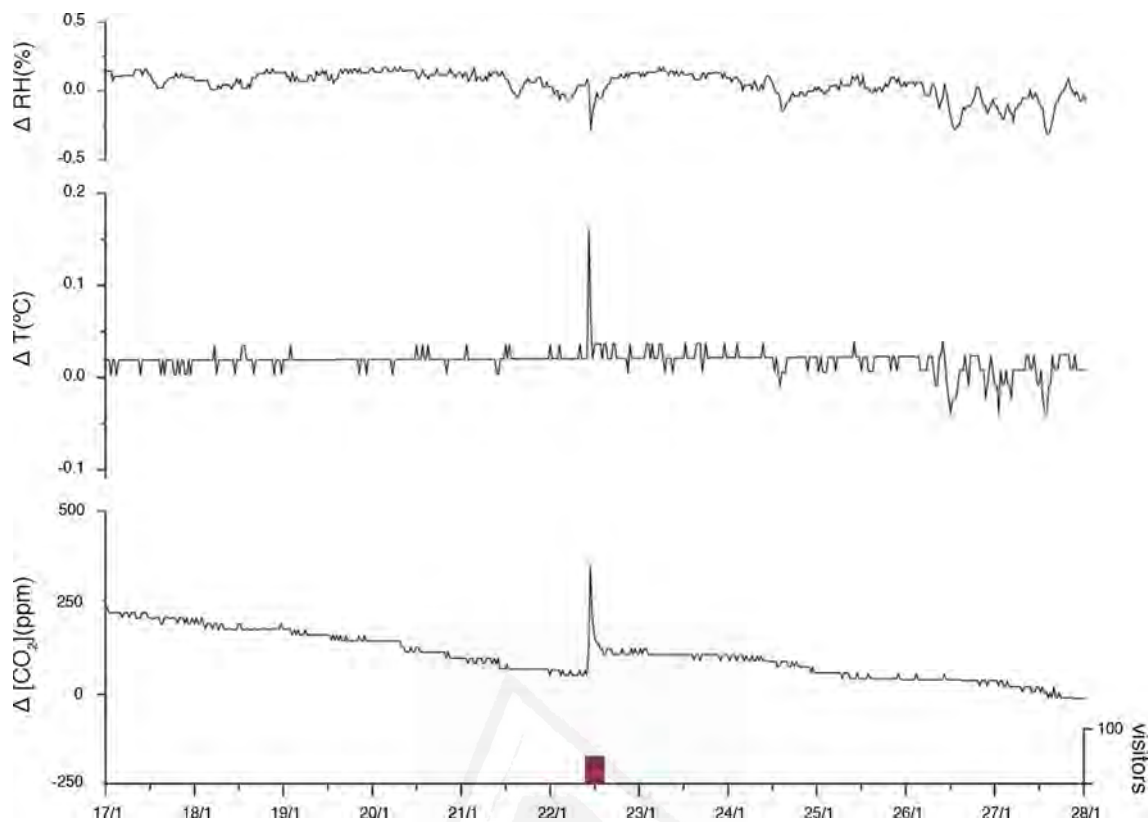
Fig. 8 Detail of RH,  $T_{in}$  and  $CO_2$  signals (high-frequency component, December 2013)

**Conclusions**

The results obtained in this paper of the dynamics of an underground cavity confirm the existence of a seasonal contribution to open atmosphere  $CO_2$ -enriched air from these underground environments. The study of  $CO_2$  dynamics and the microclimatic signals of Rull cave was conducted using wavelet analysis. This tool has been demonstrated to efficiently detect signals

variations, which can remain hidden in noise in a simple spectrum.

The proposed methodology for analysing environmental data easily detects the disturbance caused in underground cavities by anthropogenic phenomena. Wavelet analysis enables researchers to filter raw signals of monitored parameters. This filtering method allows for dividing a raw signal into two components; the first component indicates the low-frequency events or natural trends of the signal, and



**Fig. 9** Detail of RH,  $T_{in}$  and  $CO_2$  signals (high-frequency component, January 2014)

the second component indicates the high-frequency events. In touristic caves, such as Rull cave, high-frequency events are mainly related to visitors, particularly when there are no other substantial natural events. In this way, the anthropogenic input of  $CO_2$  in the cavity is perfectly differentiated from the natural input. Moreover, the effect of visitors in the underground microclimate can be characterized. In Rull cave, variations in the microclimate measures due to human presence in the cavity do not exceed natural variations in most of the evaluated months. However, there are some episodes with massive visits, which cause exceptional variations in the studied parameters that last for long periods before recovered to pre-visit values.

The seasonal pattern (low-frequency component) of trace gases in Rull cave is related to cave ventilation and gas exchange with outside air, mainly controlled by meteorological factors. The main parameters governing the cave's microclimate are differences between outdoor and indoor air temperatures and densities. This seasonal pattern always governs the cave microclimate, which is sometimes affected by visitor disturbances.

**Acknowledgments** This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness Projects CGL2011-25162 and CGL2013-43324-R, and its programme Torres Quevedo (PTQ 13-06296 and PTQ 12-05601). A pre-doctoral research fellowship

(BES-2012-053468) was awarded to C. Pla for the Project CGL2011-25162. Funding was also provided by the People Programme (Marie Curie Actions—Intra-European Fellowships, call 2013) of the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under REA Grant Agreement No. 624204. The authors thank cave managers for their collaboration throughout the entire investigation. The authors are also extremely grateful to Dr. Sergio Sanchez-Moral for his helpful comments and suggestions.

## References

- 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 J* 9(1):126–136. doi:[10.2136/vzj2009.0027](https://doi.org/10.2136/vzj2009.0027)
- Biswas A, Si BC (2011) Application of continuous wavelet transform in examining soil spatial variation: a review. *Math Geosci* 43:379–396. doi:[10.1007/s11004-011-9318-9](https://doi.org/10.1007/s11004-011-9318-9)
- Botella F, Rosa-Herranz J, Giner JJ, Molina S, Galiana Merino JJ (2003) A real-time earthquake detector with prefiltering by wavelets. *Comput Geosci* 29:911–919. doi:[10.1016/S0098-3004\(03\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(03)00099-2)
- Bourges F, Genthon P, Genty D, Lorblanchet M, Mauduit E, D'Hulst D (2014) Conservation of prehistoric caves and stability of their inner climate: lessons from Chauvet and other French caves. *Sci Total Environ* 493:79–91. doi:[10.1016/j.scitotenv.2014.05.137](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.137)
- Calaforra JM, Fernandez-Cortes A, Sanchez-Martos F, Gisbert J, Pulido-Bosch A (2003) Environmental control for determining human impact and permanent visitor capacity in a potential show



- cave before tourist use. *Environ Conserv* 30(2):160–167. doi:[10.1017/s0376892903000146](https://doi.org/10.1017/s0376892903000146)
- Chinarro D, Villarreal JL, Cuchi JA (2012) Wavelet analysis of Fuenmayor karst spring, San Julian de Banzo, Huesca, Spain. *Environ Earth Sci*. doi:[10.1007/s12665-011-1351-y](https://doi.org/10.1007/s12665-011-1351-y)
- Cuezva S (2008) Dinámica microambiental de un medio kárstico somero (cueva de Altamira, Cantabria): microclima, geomicrobiología y mecanismos de interacción cavidad/exterior. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España
- Cuezva S, Fernandez-Cortes A, Benavente D, Serrano-Ortiz P, Kowalski AS, 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. *Atmos Environ* 45(7):1418–1427. doi:[10.1016/j.atmosenv.2010.12.023](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.023)
- d’Auria L, Giudicepietro F, Martini M, Orazi M, Peluso R, Scarpato G (2010) Polarization analysis in the discrete wavelet domain: an application to volcano. *B Seismol Soc Am* 100(2):670–683. doi:[10.1785/0120090166](https://doi.org/10.1785/0120090166)
- Daubechies I (1992) Ten lectures on wavelets. CBMS-NSF regional conference series in Applied Mathematics. SIAM 61:198–202. doi:[10.1137/1.9781611970104](https://doi.org/10.1137/1.9781611970104)
- de Artigas M, Elias A, Fernandez-de-Campra P (2006) Discrete wavelet analysis to assess long-term trends in geomagnetic activity. *Phys Chem Earth Parts A/B/C* 31(1–3):77–80. doi:[10.1016/j.pce.2005.03.009](https://doi.org/10.1016/j.pce.2005.03.009)
- de Carvalho L, Pla C, Galvañ S, Cuevas-Gonzalez J, Andreu JM, Cañaveras JC, Benavente D (2013) Caracterización Petrográfica y Petrofísica de la Roca Encajante de la Cueva del Rull (Vall d’Ebo, Alicante). *Macla* 17:39–40
- Denis A, Cremoux F (2002) Using the entropy of curves to segment a time or spatial series. *Math Geol* 34(8):899–914. doi:[10.1023/A:1021302922108](https://doi.org/10.1023/A:1021302922108)
- Diallo MS, Kulesh M, Holschneider M, Scherbaum F, Adler F (2006) Characterization of polarization attributes of seismic waves using continuous wavelet transforms. *Geophy* 71:67–77. doi:[10.1190/1.2194511](https://doi.org/10.1190/1.2194511)
- Docampo S, Trigo M, Recio M, Melgar M, Garcia-Sanchez J, Cabezudo B (2011) Fungal spore content of the atmosphere of the Cave of Nerja (southern Spain): diversity and origin. *Sci Total Environ* 409(4):835–843. doi:[10.1016/j.scitotenv.2010.10.048](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.048)
- Dohan K, Whitfield PH (1997) Identification and characterization of water quality transients using wavelet analysis. I. Wavelet analysis methodology. *Water Sci Technol* 36(5):325–335. doi:[10.1016/s0273-1223\(97\)00490-3](https://doi.org/10.1016/s0273-1223(97)00490-3)
- Faimon J, Štelcl J, Sas D (2006) Anthropogenic CO<sub>2</sub>-flux into cave atmosphere and its environmental impact: a case study in the Císařská Cave (Moravian Karst, Czech Republic). *Sci Total Environ* 369(1–3):231–245. doi:[10.1016/j.scitotenv.2006.04.006](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.006)
- Fernandez-Cortes A, Sanchez-Moral S, Cuezva S, Benavente D, Abella R (2011a) Characterization of trace gases’ fluctuations on a ‘low energy’ cave (Castañar de Ibor, Spain) using techniques of entropy of curves. *Int J Climatol* 31(1):127–143. doi:[10.1002/joc.2057](https://doi.org/10.1002/joc.2057)
- Fernandez-Cortes A, Cuezva S, Sanchez-Moral S, Porca E, Jurado V, Martín-Sanchez PM, Saiz-Jimenez C (2011b) Detection of human-induced environmental disturbances in a show cave. *Environ Sci Pollut R* 18(6):1037–1045. doi:[10.1007/s11356-011-0513-5](https://doi.org/10.1007/s11356-011-0513-5)
- Fernandez-Cortes A, Cuezva S, Garcia-Anton E, Alvarez-Gallego M, Pla C, Benavente D, Cañaveras JC, Calaforra JM, Matthey DP, Sanchez-Moral S (2015) 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. *Environ Earth Sci*. doi:[10.1007/s12665-015-4710-2](https://doi.org/10.1007/s12665-015-4710-2)
- Frantziskonis G, Denis A (2003) Complementary entropy and wavelet analysis of drilling-ability data. *Math Geol* 35(1):89–103. doi:[10.1023/A:1022369213276](https://doi.org/10.1023/A:1022369213276)
- Frisia S, Fairchild I, Fohlmeister J, Miorandi R, Spoetl C, Borsato A (2011) Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves. *Geochim Cosmochim Acta* 75(2):380–400. doi:[10.1016/j.gca.2010.10.021](https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.021)
- Galiana-Merino JJ, Rosa-Herranz J, Giner J, Molina S, Botella F (2003) De-noising of short-period seismograms by wavelet packet transform. *B Seismol Soc Am* 93(6):2554–2562. doi:[10.1785/0120010133](https://doi.org/10.1785/0120010133)
- Galiana-Merino JJ, Rosa-Herranz J, Giner JJ, Molina S, Botella F (2004) Regularized deconvolution of local short-period seismograms in the wavelet packet domain. *B Seismol Soc Am* 94(4):1467–1475
- Galiana-Merino JJ, Rosa-Herranz J, Jauregui P, Molina S, Giner JJ (2007) Wavelet transform methods for azimuth estimation in local three-component seismograms. *B Seismol Soc Am* 97(3):793–803. doi:[10.1785/0120050225](https://doi.org/10.1785/0120050225)
- Galiana-Merino JJ, Rosa-Herranz J, Parolai S (2008) Seismic P phase picking using a kurtosis-based criterion in the stationary wavelet domain. *IEEE Trans Geosci Remote* 46(11):3815–3826. doi:[10.1109/TGRS.2008.2002647](https://doi.org/10.1109/TGRS.2008.2002647)
- Galiana-Merino JJ, Parolai S, Rosa-Herranz J (2011) Seismic wave characterization using complex trace analysis in the stationary wavelet packet domain. *Soil Dyn Earthq Eng* 31(11):1565–1578. doi:[10.1016/j.soildyn.2011.06.009](https://doi.org/10.1016/j.soildyn.2011.06.009)
- Galiana-Merino JJ, Rosa-Herranz JL, Rosa-Cintas S, Martínez-Espla JJ (2013) SeismicWaveTool: continuous and discrete wavelet analysis and filtering for multichannel seismic data. *Comput Phys Commun* 184(1):162–171. doi:[10.1016/j.cpc.2012.08.008](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.08.008)
- Galiana-Merino JJ, Pla C, Fernandez-Cortes A, Cuezva S, Ortiz J, Benavente D (2014) EnvironmentalWaveletTool: continuous and discrete wavelet analysis and filtering for environmental time series. *Comput Phys Commun* 185(10):2758–2770. doi:[10.1016/j.cpc.2014.06.011](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.06.011)
- García-Anton E, Cuezva S, Fernandez-Cortes A, Benavente D, Sanchez-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. *Int J Greenh Gas Con* 21:113–129. doi:[10.1016/j.ijggc.2013.12.006](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.12.006)
- Gregorič A, Vaupotič J, Šebela S (2014) The role of cave ventilation in governing cave air temperature and radon levels (Postojna Cave, Slovenia). *Int J Climatol* 34(5):1488–1500. doi:[10.1002/joc.3778](https://doi.org/10.1002/joc.3778)
- Grinsted A, Moore J, Jevrejeva S (2004) Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series. *Nonlinear Proc Geoph* 11:561–566. doi:[10.1007/s00477-013-0745-7](https://doi.org/10.1007/s00477-013-0745-7)
- Hafez AH, Khan M, Kohda T (2010) Clear P-wave arrival of weak events and automatic onset determination using wavelet filter banks. *Digit Signal Process* 20(3):715–723. doi:[10.1016/j.dsp.2009.10.002](https://doi.org/10.1016/j.dsp.2009.10.002)
- Holschneider M, Diallo MS, Kulesh M, Ohrnberger M, Lück E, Scherbaum F (2005) Characterization of dispersive surface waves using continuous wavelet transforms. *Geophys J Int* 163:463–478. doi:[10.1111/j.1365-246X.2005.02787.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2005.02787.x)
- Hoyos M, Cañaveras JC, Sanchez-Moral S, Sanz-Rubio E, Soler V (1998) Microclimatic characterization of a karstic cave: human impact on microenvironmental parameters of a prehistoric rock art cave (Candamo Cave, northern Spain). *Environ Geol* 33(4):231–242. doi:[10.1007/s002540050242](https://doi.org/10.1007/s002540050242)
- Kaiser G (1994) A friendly guide to wavelets. Birkhauser, Boston. doi:[10.1007/978-0-8176-8111-1](https://doi.org/10.1007/978-0-8176-8111-1)
- Kell DB (2012) Large-scale sequestration of atmospheric carbon via plant roots in natural and agricultural ecosystems: why and how. *Philos Trans R Soc B* 367(1595):1589–1597. doi:[10.1098/rstb.2011.0244](https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0244)
- Kowalczk AJ, Froelich PN (2010) Cave air ventilation and CO<sub>2</sub> outgassing by radon-222 modeling: how fast do caves breathe?

- Earth Planet Sci Lett 289:209–219. doi:[10.1016/j.epsl.2009.11.010](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.010)
- Kulesh M, Holschneider M, Diallo MS, Xie Q, Scherbaum F (2005) Modeling of wave dispersion using continuous wavelet transforms. *Pure appl Geophys* 162:843–855. doi:[10.1007/s00024-004-2644-9](https://doi.org/10.1007/s00024-004-2644-9)
- Kulesh M, Holschneider M, Diallo MS (2008) Geophysical wavelet library: applications of the continuous wavelet transform to the polarization and dispersion analysis of signals. *Comput Geosci* 34(12):1732–1752. doi:[10.1016/j.cageo.2008.03.004](https://doi.org/10.1016/j.cageo.2008.03.004)
- Lac C, Donnelly RP, Masson V, Pal S, Riette S, Donier S, Queguiner S, Tanguy G, Ammoura L, Xueref-Remy I (2013) CO<sub>2</sub> dispersion modelling over Paris region within the CO<sub>2</sub>-MEGA-PARIS project. *Atmos Chem Phys* 13:4941–4961. doi:[10.5194/acp-13-4941-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-4941-2013)
- Li L, Xu CY, Zhang ZX, Jain SK (2014) Validation of a new meteorological forcing data in analysis of spatial and temporal variability of precipitation in India. *Stoch Environ Res Risk A* 28(2):239–252. doi:[10.1007/s00477-013-0745-7](https://doi.org/10.1007/s00477-013-0745-7)
- Luan OH, Wang H, Xia DZ (2011) Complexity analysis of precipitation in changing environment in Chien River Basin, China. *Water Sci Eng* 4(2):133–142. doi:[10.3882/j.issn.1674-2370.2011.02.002](https://doi.org/10.3882/j.issn.1674-2370.2011.02.002)
- Mallat S (1989) A theory for multiresolution signal decomposition: the wavelet representation. *IEEE Trans Pattern Anal* 11:674–693. doi:[10.1109/34.192463](https://doi.org/10.1109/34.192463)
- Mattey D, Fairchild I, Atkinson T, Jean-Paul L, Ainsworth M, Durell R (2010) Seasonal microclimate control of calcite fabrics, stable isotopes and trace elements in modern speleothem from St Michaels Cave, Gibraltar. *Geol Soc Lond Spec Publ* 336:323–344. doi:[10.1144/SP336.17](https://doi.org/10.1144/SP336.17)
- Milne AE, Lark RM (2009) Wavelet transforms applied to irregularly sampled soil data. *Math Geosci* 41:661–678. doi:[10.1007/s11004-009-9234-4](https://doi.org/10.1007/s11004-009-9234-4)
- Nalley D, Adamowski J, Khalil B (2012) Using discrete wavelet transforms to analyze trends in streamflow and precipitation in Quebec and Ontario (1954–2008). *J Hydrol* 475:204–228. doi:[10.1016/j.jhydrol.2012.09.049](https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.049)
- Pal S (2014) Monitoring depth of shallow atmospheric boundary layer to complement LiDAR measurements affected by partial overlap. *Remote Sens* 6(9):8468–8493. doi:[10.3390/rs6098468](https://doi.org/10.3390/rs6098468)
- Pal S, Devara PCS (2012) A wavelet-based spectral analysis of long-term time series of optical properties of aerosols obtained by lidar and radiometer measurements over an urban station in Western India. *J Atmos Sol Terr Phys* 84–85:75–87. doi:[10.1016/j.jastp.2012.05.014](https://doi.org/10.1016/j.jastp.2012.05.014)
- Pal S, Xueref-Remy I, Ammoura L, Chazette P, Gibert F, Royer P, Dieudonné C, Dupont J-C, Haeffelin M, Lac C, Lopez M, Morille Y, Ravetta F (2012) Spatio-temporal variability of the atmospheric boundary layer depth over the Paris agglomeration: an assessment of the impact of the urban heat island intensity. *Atmos Environ* 63:261–275. doi:[10.1016/j.atmosenv.2012.09.046](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.046)
- Pal S, Lee TR, Phelps S, De Wekker SF (2014) Impact of atmospheric boundary layer depth variability and wind reversal on the diurnal variability of aerosol concentration at a valley site. *Sci Total Environ* 496:424–434. doi:[10.1016/j.scitotenv.2014.07.067](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.067)
- Pal S, Lopez M, Schmidt M, Ramonet M, Gibert F, Xueref-Remy I, Ciais P (2015) Investigation of the atmospheric boundary layer depth variability and its impact on the <sup>222</sup>Rn concentration at a rural site in France: evaluation of a year-long measurement. *J Geophys Res Atmos*. doi:[10.1002/2014JD022322](https://doi.org/10.1002/2014JD022322)
- Partal T, Kucuk M (2006) Long-term trend analysis using discrete wavelet components of annual precipitations measurements in Marmara region (Turkey). *Phys Chem Earth* 31(18):1189–1200. doi:[10.1016/j.pce.2006.04.043](https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.043)
- Percival D (2008) Analysis of geophysical time series using discrete wavelet transforms: an overview. In: Donner RV, Barbosa SM (eds) *Nonlinear time series analysis in the geosciences*. Springer, Berlin, pp 61–79. doi:[10.1007/978-3-540-78938-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-78938-3_4)
- Peyraube N, Lastennet R, Denis A, Malaurent P (2013) Estimation of epikarst air PCO<sub>2</sub> using measurements of water δ<sup>13</sup>C<sub>TDIC</sub>, cave air PCO<sub>2</sub> and δ<sup>13</sup>C<sub>CO2</sub>. *Geochim Cosmochim Acta* 118:1–17. doi:[10.1016/j.gca.2013.03.046](https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.046)
- Philippidis TP, Aggelis DG (2003) An acousto-ultrasonic approach for the determination of water-to-cement ratio in concrete. *Cement Concrete Res* 33(4):525–538. doi:[10.1016/S0008-8846\(02\)00999-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00999-7)
- Pitari G, Coppari E, De Luca N, Di Carlo P (2014) Observations and box model analysis of radon-222 in the atmospheric surface layer at L'Aquila, Italy: March 2009 case study. *Environ Earth Sci* 71(5):2353–2359. doi:[10.1007/s12665-013-2635-1](https://doi.org/10.1007/s12665-013-2635-1)
- Pla C, Galiana-Merino JJ, Cuevas-Gonzalez J, Andreu JM, Cañaveras JC, Cuezva S, Fernandez-Cortes A, Garcia-Anton E, Sanchez-Moral S, Benavente D (2015) Definition of microclimatic conditions in a karst cavity: Rull cave (Alicante, Spain). In: Andreo B, Carrasco F, Duran JJ, Jimenez P, LaMoreaux J (eds) *Hydrogeological and environmental investigations in karst systems*. Springer, Berlin, pp 497–503. doi:[10.1007/978-3-642-17435-3\\_56](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17435-3_56)
- Pu J, Yuan D, Zhao H, Shen L (2014) Hydrochemical and PCO<sub>2</sub> variations of a cave stream in a subtropical karst area, Chongqing, SW China: piston effects, dilution effects, soil CO<sub>2</sub> and buffer effects. *Environ Earth Sci* 71(9):4039–4049. doi:[10.1007/s12665-013-2787-z](https://doi.org/10.1007/s12665-013-2787-z)
- Rajae T (2011) Wavelet and ANN combination model for prediction of daily suspended sediment load in rivers. *Sci Total Environ* 409(15):2917–2928. doi:[10.1016/j.scitotenv.2010.11.028](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.028)
- Rivas-Martinez S (1984) Pisos bioclimáticos de España. *Lazaroa* 5:33–43
- Sanchez-Cañete EP, Serrano-Ortiz P, Domingo F, Kowalski AS (2013) Cave ventilation is influenced by variations in the CO<sub>2</sub>-dependent virtual temperature. *Int J Speleol* 42(1):1–8. doi:[10.5038/1827-806X.42.1.1](https://doi.org/10.5038/1827-806X.42.1.1)
- Serrano-Ortiz P, Roland M, Sanchez-Moral S, Janssens IA, Domingo F, Godderis Y, Kowalski AS (2010) Hidden, abiotic CO<sub>2</sub> flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: review and perspectives. *Agric For Meteorol* 150:321–329. doi:[10.1016/j.agrformet.2010.01.002](https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2010.01.002)
- Si BC (2003) Scale and location-dependent soil hydraulic properties in a hummocky landscape: a wavelet approach. In: Selim Selim HM, Pachepsky Y, Radcliffe DE (eds) *Scaling methods in soil physics*. CRC Press, Boca Raton, pp 163–177. doi:[10.1201/9780203011065.ch10](https://doi.org/10.1201/9780203011065.ch10)
- Strang G, Nguyen T (1996) *Wavelets and filter banks*. Cambridge Press, Wellesley
- Vadrevu KP, Choi Y (2011) Wavelet analysis of airborne CO<sub>2</sub> measurements and related meteorological parameters over heterogeneous landscapes. *Atmos Res* 102(1–2):77–90. doi:[10.1016/j.atmosres.2011.06.008](https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.06.008)
- Valladares DL, da Silva AAR, Lacerda T, Anjos RM, Rizzotto M, Velasco H, de Rosas JP, Tognelli G, Yoshimura EM, Juri Ayub J (2014) Using <sup>222</sup>Rn as a tracer of geodynamical processes in underground environments. *Sci Total Environ* 468–469:12–18. doi:[10.1016/j.scitotenv.2013.08.003](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.003)
- Veleda D, Montagne R, Araujo M (2012) Cross-wavelet bias corrected by normalizing scales. *J Atmos Ocean Technol* 29(9):1401–1408. doi:[10.1175/JTECH-D-11-00140.1](https://doi.org/10.1175/JTECH-D-11-00140.1)
- Wang N, Lu C (2010) Two-dimensional continuous wavelet analysis and its application to meteorological data. *J Atmos Ocean Technol* 27(4):652–666. doi:[10.1175/2009JTECHA1338.1](https://doi.org/10.1175/2009JTECHA1338.1)
- Wickerhauser MV (1994) *Adapted wavelet analysis from theory to software*. CRC Press, Boca Raton. doi:[10.1137/1038018](https://doi.org/10.1137/1038018)



## Artículo 3:

C. Pla, S. Cuezva, J. Martinez-Martinez, A. Fernandez-Cortes, E. Garcia-Anton, N. Fusi, G.B. Crosta, J. Cuevas-Gonzalez, J.C. Cañaveras, S. Sanchez-Moral, D. Benavente, 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2016.10.018>.





# 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



C. Pla<sup>a,\*</sup>, S. Cuezva<sup>b,c</sup>, J. Martínez-Martínez<sup>a</sup>, A. Fernández-Cortés<sup>d,e</sup>, E. García-Anton<sup>c</sup>, N. Fusi<sup>f</sup>, G.B. Crosta<sup>f</sup>, J. Cuevas-González<sup>a</sup>, J.C. Cañaveras<sup>a</sup>, S. Sánchez-Moral<sup>c</sup>, D. Benavente<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig, 03690, Alicante, Spain

<sup>b</sup> Geominia Natural Resources SLNE, 28006, Madrid, Spain

<sup>c</sup> Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), José Gutiérrez Abascal 2, 28006, Madrid, Spain

<sup>d</sup> Department of Earth Sciences, Royal Holloway, University of London, Egham, Surrey TW20 0EX, UK

<sup>e</sup> Departamento de Biología y Geología, Universidad de Almería, La Cañada de San Urbano, 04120, Almería, Spain

<sup>f</sup> Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra, Università degli Studi Milano-Bicocca, 20126, Milano, Italy

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 November 2015

Received in revised form 6 October 2016

Accepted 24 October 2016

Available online xxxx

### Keywords:

CO<sub>2</sub>

Soil gas diffusion

Water content

Underground cave

Vadose zone

## ABSTRACT

The soils above caves represent a membrane that regulates the connection between the underground environment and the outside atmosphere. In this study, soils from two different field sites (Cueva de Altamira and Cueva del Rull in Spain) are investigated. Field results are analysed and linked to laboratory tests. Several laboratory experiments are performed to quantify CO<sub>2</sub> diffusion coefficients and water infiltration rates in these soils under different degrees of soil water saturation and compaction.

Tests confirm that the grain size distribution, organic matter content, mineral composition and water content of soils affect gas transport through the soil pore network. Both field and lab results reveal that Altamira soil has a coarser texture and therefore has higher CO<sub>2</sub> diffusion coefficients, infiltration rates and hydraulic conductivity values than Rull soil. Rull soil contains a higher proportion of fine particles and organic matter, which explains the lower fluid transport coefficients.

When soils are near saturation, fluid transport does not depend on the physical properties of soil but depends on the soil water content. In this state, liquid transport regulates the available space within the soil pores, which leads to a reduction in the gaseous diffusion coefficient of the soil. After rainfall episodes, the connection between the exterior atmosphere and underground cavities is hindered due to a rise in the soil water content, which is responsible for the closure of the overlying membrane. This study demonstrates that soil-produced CO<sub>2</sub> reaches the underground atmosphere through diffusion processes that are controlled by the intrinsic properties of soil (porosity, grain size distribution, texture, mineralogy and organic matter content) and soil water content.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In recent years, worldwide concern with global climate change has caused more attention to be paid to the vadose zone atmosphere since it has been established as an important reservoir of CO<sub>2</sub> (Bourges et al., 2012; Fernández-Cortés et al., 2015a; Serrano-Ortiz et al., 2010). Soil-derived CO<sub>2</sub>, including that derived from roots and soil organic matter, rhizosphere respiration, heterotrophic microbial respiration and respiration by autotrophs (Kuz'yakov, 2006), fills the porous systems of soils and bedrock. This CO<sub>2</sub> is partially emitted, and represents a major flux of C to the atmosphere (Jassal et al., 2005; Schlesinger

and Andrews, 2000). Simultaneously, significant amounts of CO<sub>2</sub> migrate by diffusion into voids in the underlying rocks (Faimon et al., 2012), such as natural cavities. There, the gas is temporarily stored. Large amounts of CO<sub>2</sub> are exchanged between shallow vadose systems and the atmosphere. As a result, the subterranean atmospheres of karstic terrains can act either as sinks or sources of CO<sub>2</sub> at different times, due to degasification – ventilation processes (Bourges et al., 2001, 2006; Cuezva et al., 2011; Fernández-Cortés et al., 2015b; García-Anton et al., 2014a; Kowalczyk and Froelich, 2010).

The surface soil layer plays a key role in all these processes (Cuezva et al., 2011). On the one hand, it is the responsible for the CO<sub>2</sub> production, which depends on weather conditions and soil physical, chemical and biological properties (Moitinho et al., 2015), such as organic matter content, abundance of microorganisms, type and density of vegetation, etc. On the other, soil constitutes the primary interface through which

\* Corresponding author.

E-mail address: [c.pla@ua.es](mailto:c.pla@ua.es) (C. Pla).

liquid and gas passes between the outside atmosphere and the underground environment. This fluid transfer (i.e., gas and liquid movement) occurs through the soil pore network and is affected by the physical properties of soil, such as density, texture, pore network, mineral composition and organic matter content, among others. In addition, fluid transfer is also regulated by the degree of moisture in soil, which in turn depends on the infiltration processes whereby water enters the soil and adds to the total soil moisture (Huang et al., 2013).

Diffusion is mainly responsible, combined with advection, for CO<sub>2</sub> transport from the soil (where it is produced) to these underground cavities, where it can be naturally stored (García-Anton et al., 2014a). When CO<sub>2</sub> is transported through the soil pores, the presence of other fluids affects gas movement. CO<sub>2</sub> movement is strongly affected by soil water content, since liquid water reduces the air filled porosity and the connection between pores. The degree of saturation of the soil and, consequently, the gaseous transport of CO<sub>2</sub>, varies in response to environmental conditions such as the amount and intensity of rainfall, wetting–drying cycles (Alletto et al., 2015) and the degree of soil compaction (Kuncoro et al., 2014).

Characterization of the combined transport of CO<sub>2</sub> and water through the soil pore network is a challenging task. The presence of water is widely considered when estimating the rate of soil CO<sub>2</sub> production (Hashimoto and Komatsu, 2006; Phillips et al., 2011; Xu et al., 2004) as it is an essential factor. However, with regard to the diffusive gas transport through soils, available studies which combine both fluids (CO<sub>2</sub> and water) are scarce. Soil gas diffusion is frequently estimated using mathematical models derived from soil physical properties (Currie, 1960; Millington and Quirk, 1960; Moldrup et al., 1996; Penman, 1940; Troeh et al., 1982). Most of these models consider the water content of soil when calculating the diffusion coefficient, but unfortunately some of these models can only be used to estimate diffusion coefficients for a limited range of air-filled porosity values (Jabro et al., 2012).

Previous studies (Jabro et al., 2012; Turcu et al., 2005) have estimated the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient in soils using laboratory and field tests. They obtained relevant information about CO<sub>2</sub> fluxes through natural soils. In addition, some of these studies confirmed that the variation of water content in soil influences soil CO<sub>2</sub> diffusion coefficients (Pingingtha et al., 2010) and highlighted the importance of developing a deep understanding of the subject.

The main objective of this study is to assess the combined water and CO<sub>2</sub> transport among different reservoirs in the atmosphere–soil–cave system in two different natural scenarios. Special attention is given to the mineralogical, textural and physical properties of soils in order to demonstrate their role as a membrane that controls fluid exchange. To achieve this goal, new methodological procedures are implemented, including a specially designed system for measuring CO<sub>2</sub> diffusion and the use of X-ray Computed Radiography (X-ray CR) to observe the real behaviour of water movement through soils. CO<sub>2</sub> diffusion and water infiltration experiments are performed in soil samples with different water contents. The laboratory results are linked to field studies of the Altamira and Rull caves, including measurements of CO<sub>2</sub> fluxes, and isotopic analysis, as well as an examination of microclimatic and external weather conditions in different periods.

## 2. Site and methodology

### 2.1. Study sites

Soils located above Altamira and Rull caves are studied. Both underground caves have important differences in geomorphology, microclimate, external weather conditions, soil and rock compositions, etc.

Altamira cave (43° 22' 40" N; 4° 7' 6" W) is located in northern Spain (Cantabria province). It is a shallow vadose cavity characterized by remarkable stable environmental conditions (Cuezva et al., 2009; Saiz-Jimenez et al., 2011; Sanchez-Moral et al., 1999). The main

entrance to the Altamira cave is secured by an insulated metal gate (slotted surface <4%), which acts as a barrier to stop the exchange of energy and matter with the outside. The cave is in the upper vadose zone of the karstic system. The cave lies at a depth of 3–22 m (8 m on average) below the surface, under a hill with an elevation of 161 m.a.s.l. The cave has a single entrance in a topographically elevated position (152 m.a.s.l.) and includes several main rooms that slope downward from the entrance to the deepest part of the cave. The rock layer over the chamber averages 7.5–8 m in thickness. The host rock of the Altamira cave is a thin to medium, parallel-bedded, Cenomanian (Upper Cretaceous) limestone succession that ranges in thickness from 13.5 to 15 m. The soil above the cave is heterogeneous and includes artificial backfill, poorly differentiated. Originally, there was a thin, patchy soil profile partly covering the karstified bedrock. Extensive agricultural activity, mainly conditioning pastures for livestock, resulted in the current anthropogenic soil. This soil has little profile development (30–70 cm) and only a surface horizon A. It is a silty loam soil with a mineral composition dominated by quartz (Cuezva et al., 2011). A developed plant cover (meadow vegetation, C3 plants) and high organic carbon were derived from this soil. In this geographical area, the climate is moderately oceanic and humid, with an annual precipitation of approximately 1400 mm and a mean annual temperature and relative humidity of 14 °C and 85%, respectively. Rain continuously influences the overlying soil. Cave air is characterized by a highly stable temperature and humidity throughout the year, with an indoor relative humidity permanently near saturation and mean annual temperature near 14 °C, with 1.5 °C annual thermal amplitude (Cuezva et al., 2009). Relatively high CO<sub>2</sub> levels of cave air are registered during winter, which sometimes exceed 5000 ppm. The lowest values (near 500 ppm) occur during summer (from June to October), due to the most effective cave ventilation in this warmer and drier period (Kowalski et al., 2008; Sanchez-Moral et al., 1999). The spatial distribution of pCO<sub>2</sub>–air along the cave is nearly homogeneous (García-Anton et al., 2014b).

Rull cave (38° 48' 40" N; 0° 10' 38" W) is located in the south-eastern area of Spain (Alicante province). The cave is located in massive Miocene conglomerates characterized by considerable textural and petrophysical complexity (de Carvalho et al., 2013), which were deposited on Cretaceous limestones. The host rock is composed of oligomictic calcareous orthoconglomerates. Framework clasts mainly consist of limestones. The matrix between the pebble-size clasts shows variable texture and composition, ranging from micritic (with different grades of recrystallization) to sand matrix, with limestone and terrigenous (mainly quartz) grains. Mosaic calcite cement predominates. Other types such as ferruginous or bioinduced micritic cements are also recognized. Primary porosity is mainly intergranular. Conduits and fissures are related to calcite dissolution.

The relative thickness of the overlying host rock varies from 9 to 23 m. The soil above the cave has a thickness of about 1 m with coarse to fine texture and it is discontinuous along the cave surface. The soil is mainly composed of quartz, related to the presence of the conglomerates. The soil is classified as a silty–silty loam soil (Pla et al., 2016a). The only differentiated horizons are the O horizon (a thin soil layer dominated by organic matter) and the A horizon (a mineral horizon near surface with accumulation of humified organic matter mixed with the mineral fraction). The vegetation consists of C3 plants, which are distributed in the form of Mediterranean shrubs. Rull cave area is defined by a Mediterranean sub-humid climate (Rivas-Martinez, 1983). Opposite to Altamira area, mean value of annual precipitation in Rull cave (October 2012–November 2014) is 377 mm. The scarce precipitations and the high temperatures during summer (exceeding in some cases 38 °C) are responsible for the lack of moisture in the soil above the cavity. Rull cave is characterized by a thermo-hygrometric stability even with the presence of visitors (an average annual value of 13,270 people visit the cavity). The soil–cave system response to the external weather conditions is slower than in Altamira. The gas natural dynamics in the cavity is responsible for the CO<sub>2</sub> variations (Pla et al., 2016b).

Concentration varies from 463 ppm in the coldest months to 4065 ppm in summer.

In each cavity the gas dynamics is different but both of them (Altamira and Rull caves) suffer an annual cycle characterized by two main stages. Throughout the outgassing stage the connexion between the underground and the outdoor atmosphere is active and the gas interchange is allowed. This means that a ventilation process (temperature-driven air flow) is responsible for the CO<sub>2</sub> removal from the cavity (Breecker et al., 2012). On the contrary, in the isolation stage the gas interchange is limited. The soil-produced CO<sub>2</sub>, which moves through it primarily by diffusion and finally reaches the cavity, originates an important increase in the CO<sub>2</sub> content of cave air. While Altamira cave remains ventilated during the summer season, Rull cave follows an opposite pattern, remaining ventilated in the winter season. In Altamira and Rull caves, relationships between cave and exterior temperatures and the density gradient between the air masses control the air exchange, temporally determined by their differences in the geomorphologic features.

In both caves, host rocks are low porous limestones and present interparticle and touching vuggy pores. Interparticle pore size is lower than 0.1 μm, while vuggy porosity (constituted by fractures, fissures and solution channels) has a fissure width larger than 500 μm (Cuezva et al., 2011; Pla et al., 2015).

## 2.2. Monitoring field procedures

Microclimatic conditions in both caves were monitored by means of the same commercial type of climatic recorders. Further information of the monitoring systems can be found in Cuezva et al. (2011), Garcia-Anton et al. (2014a) and Pla et al. (2015). The monitoring station was composed of an 8-channel, 16-bit datalogger (COMBILOG TF 1020, Theodor Friedrich & Co., Germany) with a suite of probes. Particularly, a non-dispersive infrared analyser (ITR 498, ADOS, Germany), 0–10,000 ppm measurement range and 0.3% accuracy with a suction pump was used to measure CO<sub>2</sub> concentrations. The station scanned each sensor every 10 s and recorded the 15 min averages. Rainfall amount was registered in the exterior of Altamira and Rull caves by a 147 RG2-M rain gauge (Onset Computer Corporation, Bourne, MA, USA, resolution 0.2 mm). In both locations soil temperature was controlled by a HOBO U12 logger (Onset, Bourne, MA, USA, accuracy ± 0.5 °C) whereas volumetric water content was measured with an ECHO EC-5 probe (Decagon Devices, USA, accuracy 1–2%).

Spot air sampling was also performed in both caves in order to characterize the spatial distributions and temporal variations of CO<sub>2</sub> concentration and its δ<sup>13</sup>C signal. The sampling was conducted inside the caves, in the soil above them and in the exterior atmosphere. Soil air was pumped using an iron tube nailed to the ground by means of a micro-diaphragm gas pump (KNF Neuberger, Freiburg, Germany) at 3.1 l min<sup>-1</sup> at atmospheric pressure. Exterior air and air from the caves was sampled with an air pump. Air was saved in 1 l Tedlar bags with lock valves and then analysed in a period no longer than 48 h after sampling, using a Picarro G2101-i analyser (California, USA, accuracy of 0.3‰ for δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> after 5 min of analysis) that employs cavity ring-down spectroscopy (CRDS-WS) (Crosson, 2008). The analyser measures the isotopologues of the carbon dioxide (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) and automatically calculates the isotopic value, δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. The field campaigns were carried out monthly or bimonthly. In Altamira, they were performed from September 2011 to September 2012. A total amount of 230 bags were analysed from the cavity (117), soil air (58) and exterior atmosphere (55). At Rull cave, field campaigns were monthly–bimonthly performed from January 2014 to May 2015. The number of analysed samples was 200 (96 from the cavity, 58 from soil air and 46 from exterior atmosphere).

In addition, an automated soil CO<sub>2</sub> flux system (Li-8100, Li-Cor, accuracy of 1.5% of CO<sub>2</sub> concentration reading) with Long-Term Chamber 8100–104 was employed to make continuous measurements of CO<sub>2</sub> flux in Rull field site. The field campaign was performed for a 2 h period

in January 13, 2014. The chamber was installed in the soil above the cave over a single PVC collar (20 cm inner diameter). The Long-Term Chamber was programmed to make measurements every 5 min for a period of 2 h, allowing aeration between measurements. Soil CO<sub>2</sub> fluxes were estimated using the initial slope of a fitted exponential curve adjusted for the total (chamber and collar) volume.

## 2.3. Laboratory characterization

### 2.3.1. Physical properties of the soil

Soil samples were collected from both study sites (Altamira and Rull caves) from a deep of 5 to 10 cm (below the main rooting zone) with steel rings (sampling volume of 21 cm<sup>3</sup>). Some tests required undisturbed soil samples while others required treated samples. In these cases, the collected samples were lightly sieved and gravel and root debris were carefully removed in order to prepare them.

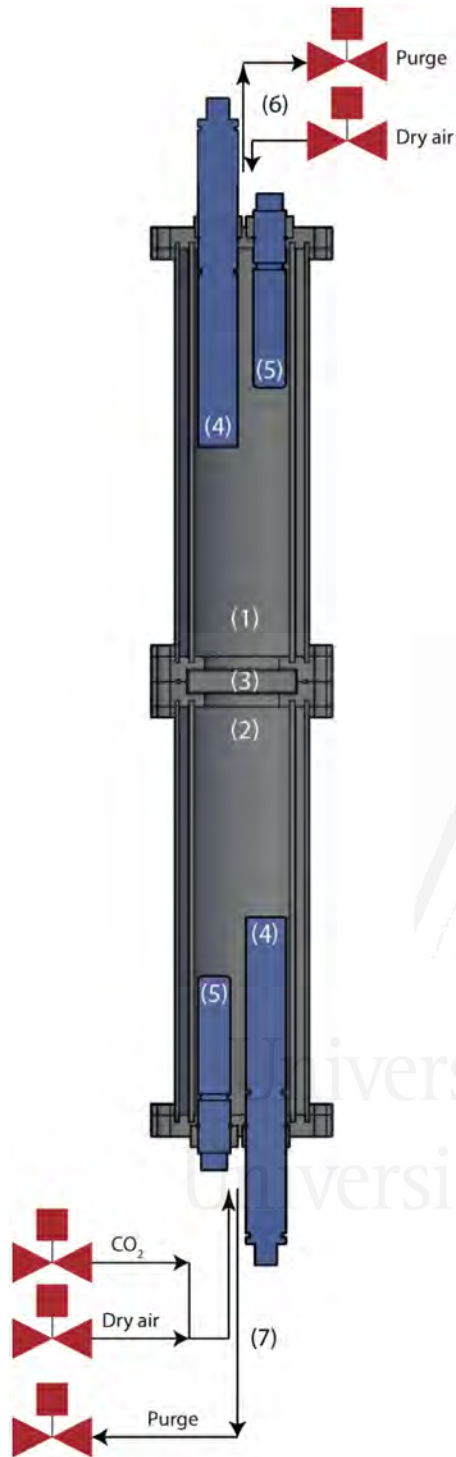
Grain size distribution for Altamira and Rull soil was obtained by sieving and laser granulometry (Malvern Mastersizer 2000). Two repetitions of the analysis were performed for each soil. Soils were oven dried at 40 °C for 24 h to determine the dry bulk density. Mineral phase identification was determined by powder X-ray diffraction (XRD) using a Philips PW diffractometer using Cu Kα radiation. Mineral characterization was performed to both randomly oriented powder samples. Soils were milled in an agate mortar to <40 μm particle size, and then analysed. XRD patterns of the randomly oriented powder were collected and interpreted using the X Powder software package. The qualitative search-matching procedure was based on the ICDD-PDF2 database.

The grain density (particle or real density) was obtained using an AccuPyc 1330 Helium pycnometer. The total porosity was derived from grain and bulk densities (Tiab and Donaldson, 1996). The air-filled porosity was calculated as the difference between the total porosity and the soil water content. The determination of the specific surface area of the soil samples was accomplished by using the nitrogen absorption technique through the BET method (Rouquerol et al., 1994). Hydraulic tests were carried out in a triaxial device (Controls Triax 100) with an automatic pressure system using the steady-state method (Benavente et al., 2007; Galvan et al., 2014). Organic matter content was determined by the Walkley-Black method.

### 2.3.2. Soil CO<sub>2</sub> gaseous diffusion coefficient

The CO<sub>2</sub> gaseous diffusion coefficient for soils was measured in a specially designed laboratory system following the gradient method, very similar to those previously used in other studies (Albanito et al., 2009; Rolston and Moldrup, 2002; Turcu et al., 2005). The soil was placed in a sealed cell between two vertical differentiated chambers with identical volume (Fig. 1). A constant injection of CO<sub>2</sub> gas (2000 ppm) was performed in the bottom cell, so that the measured CO<sub>2</sub> in this chamber remained always constant for the whole procedure. A CO<sub>2</sub> probe (GMP222 Vaisala Carbocap) with a measurement range of 0–10,000 ppm was installed in each chamber connected to a datalogger (CR-1000 Campbell Scientific). Temperature inside the chambers remains constant (20 °C) as well as the working pressure (atmospheric pressure). In the top chamber, the CO<sub>2</sub> concentration was maintained at 0 ppm at the beginning of the experiment. The diffusion process is well guaranteed due to the concentration gradient between the two chambers. The CO<sub>2</sub> diffusion coefficient was calculated recording the time taken for the top chamber to reach the equilibrium with the bottom chamber and using the model of Zhang et al. (2005), which assumes that gaseous flux across the soil achieves a steady-state flux even though the CO<sub>2</sub> concentrations in the chambers change with time. Two repetitions of the experiment in each sample were performed. When the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient was obtained an average CO<sub>2</sub> flux was calculated for each experiment by applying the Fick's law of diffusion.





**Fig. 1.** Laboratory device designed to measure gas diffusion. (1) Top chamber. (2) Bottom chamber. (3) Sample. (4) CO<sub>2</sub> concentration probe and (5) temperature and relative humidity probes in the top and bottom chamber. (6, 7) Set of valves in the top and bottom chamber.

To observe the changes in the diffusion coefficient and related to density and water content variations in soil, both soils were tested under different conditions. Soil samples from Rull and Altamira were tested completely dry after oven dried (Rull 0% and Alt 0%), and with water contents of 30% (Rull 30% and Alt 30%) and 62% (Rull 62% and Alt 62%). In addition, a duplicate test was carried out with compacted samples for the dry soil (Rull 0% compacted and Alt 0% compacted). To prepare soil samples they were homogeneously mixed by adding

different water amounts. Percentages were calculated as the ratio of total water mass / total soil mass. Samples were compacted by pushing the soil by hand with the help of a custom made piston. The compaction method tried to reproduce nearly the same porosity that the original soil. The compaction was identically performed in all the samples using the same pressure piston and recipients. In the wet samples, water was added to reach the same bulk density. Previous studies used similar procedures to prepare soil samples (Huang et al., 2013; Kuncoro et al., 2014; Menon et al., 2015, among others). Bulk densities after water addition were around 1.3–1.4 g cm<sup>-3</sup> in all the samples from Rull and Altamira, being hardly less dense the drier samples. The compacted samples from Rull and Altamira had bulk densities up to 1.13 times bigger than the non-compacted samples.

### 2.3.3. Water flux characterization

A high resolution X-ray Computed Radiography (BIR Actis 130/150) was used to characterize the liquid movement of water through the studied samples. X-ray CR scanners have been proved an effective tool to investigate the internal structure of materials and different processes without disturbance (Ketcham and Carlson, 2001). Samples for this study were prepared in a soil core sampler (9.5 cm<sup>3</sup> in volume) and placed in the scanner between the X-ray generator and detector. An initial radiography was obtained by means of a 12-bit digital camera which collects light radiations in raw data and sends them to the computer, where they are processed as black – white images (radiographies, DR) (Fusi and Martínez-Martínez, 2013). After that, a 4 ml drop of KI tracer (15% dissolution) was carefully deposited in the soil surface with a syringe. In order to achieve sufficient density contrast between fluid and matrix, the concentration of KI in the injected solution was carefully defined. A new DR was captured every 2 min (minimum time gap forced by the apparatus design) during the first 20 min. After that, the capturing interval became higher. The experiment comprised a total period of 1.5 h and a sequence composed by 20 pictures. The consecutive radiographies show the progression of the infiltration front through the soil profile.

A vertical grey level profile was obtained from each DR by means of digital image analysis (Fig. 2(a)). The profile was drawn in the centre of the sample using the open source software Jmicrovision v.1.2.7. (Roduit, 2015). Grey level scale ranged from 0 (black tones, tracer) to 250 (white tones, pure air). Vertical axis of these profiles corresponds to distance (pixels, then converted to meters). A characteristic step in this kind of profile is observed corresponding to the change from the wet (dark) to the dry (light) part of the soil. The different position of this step between two consecutive DR is consequence of the water progress through the soil. The infiltration rate (m s<sup>-1</sup>) was calculated measuring this distance divided by the time lapse.

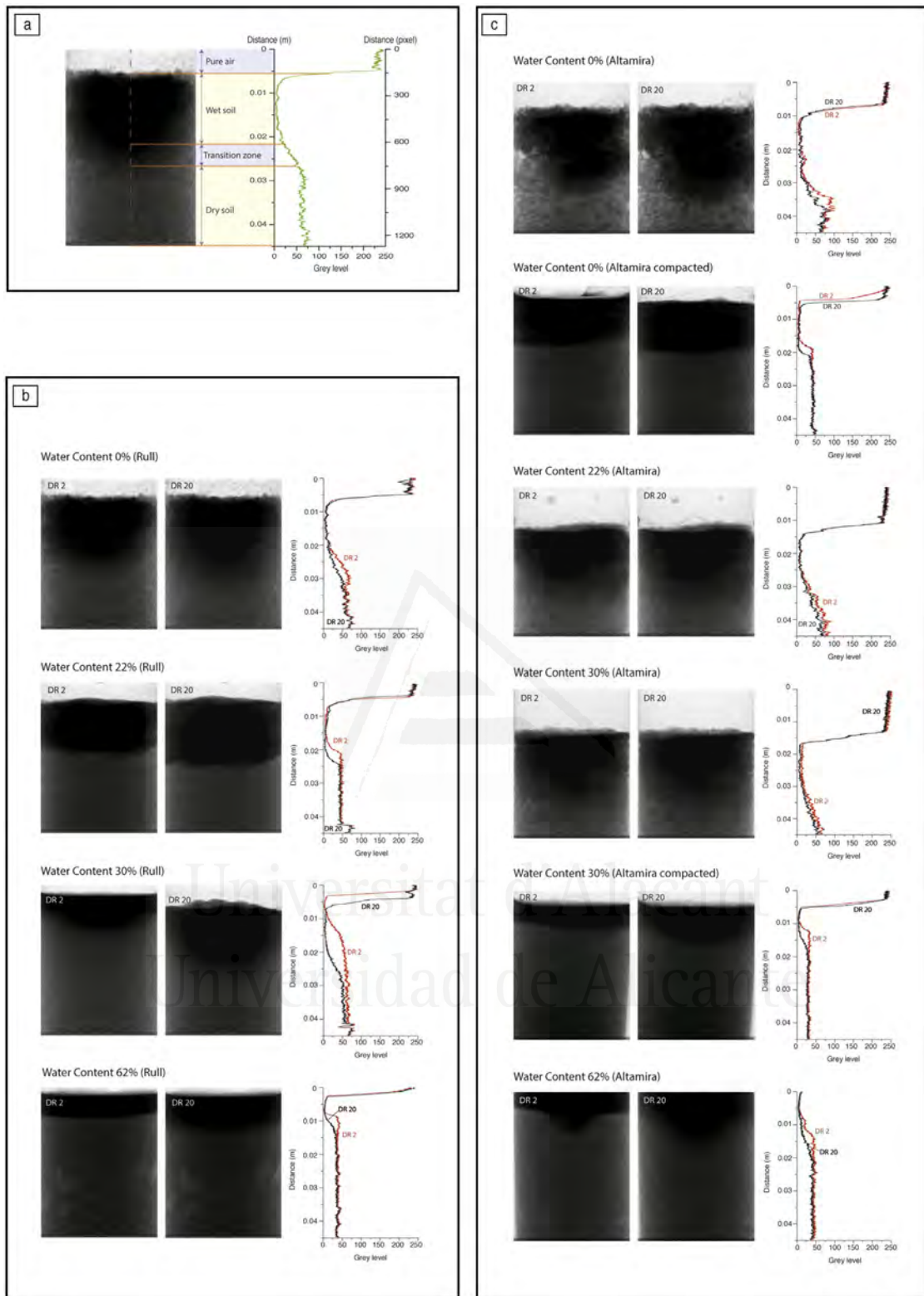
Two different infiltration rates were obtained: the initial and the total rate ( $R_i$  and  $R_t$ , respectively). Initial rate quantifies the fast water percolation carried out during the first 2 min of the test. It is calculated by comparing the grey level differences between the images 1 and 2 of the sequence. The total rate shows the maximum depth reached by the drop during the test and it is calculated with the profiles of the images 2 and 20.

This methodology was applied to 10 different soils: 6 of them from Altamira and 4 from Rull. Each soil sample was prepared in order to obtain different water contents. The procedure was exactly the same than the procedure followed in the diffusion experiment. In this test both soils (Rull and Altamira) were tested completely dry, after oven dried, and with water contents of 22, 30, and 62%. Two samples from Altamira (Alt 0% and Alt 30%) were also tested after compaction (Alt 0% compacted and Alt 30% compacted).

### 2.3.4. Relative hydraulic conductivity as a function of water volume content in the soil ( $ku$ -pF apparatus)

Hydraulic conductivity as a function of water volume content was obtained for Altamira and Rull soil samples. The test was carried out in





**Fig. 2.** (a) Example of a vertical grey level profile obtained from a radiography after performing digital image analysis. (b) Water front advance for radiographies 2 and 20 for Rull samples and (c) Altamira samples.

ku-pF Apparatus DT 04-01 (UGT, Germany). Soil samples (fully saturated) were introduced in a sample ring, sealed at the base. During the test, the free surface of the ring was exposed to evaporation. The gradient of the water movement (amount of water that passes through the sample surface) was measured by weighting. The gradient of water tension was

measured with two tensiometers spaced at a distance of 3 cm into the sample ring. The hydraulic conductivity of the soil samples was calculated according to Darcy's equation, assuming quasi-stationary flow. The hydraulic gradient in the sample ring was always constant throughout the sample height. The gradient was calculated from the matric

potential (tensiometer measurement) and the gravitational potential. Due to evaporation, a flow rate occurred at the free sample surface. Basal sealing established a flow rate = 0 at the bottom of the sample.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Field results

##### 3.1.1. CO<sub>2</sub> and δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in air samples

Spot air sampling in both caves was essential to identify the CO<sub>2</sub> source. Stable isotopes are a powerful tool for identifying autotrophic and heterotrophic respiration in soils (δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) (Bahn et al., 2012). When drawing a “Keeling plot” for the analysis of δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> isotopic signals (Keeling, 1958), the model determines, by a linear regression approach, the carbon isotopic signal of the CO<sub>2</sub> sources of a specific ecosystem that contributed to increases in atmospheric CO<sub>2</sub>. According to this method, the CO<sub>2</sub> concentration in the cave air is the result of mixing of background atmospheric CO<sub>2</sub> with soil-produced CO<sub>2</sub>. The different

components in the both caves show a high degree of correlation ( $R^2 = 0.98$  for Altamira and  $0.95$  for Rull) when fitting the annual data to the Keeling model (Fig. 3(a, b)). Samples of cave air are close to soil air values but less similar to exterior air. In addition, the y-intercept values for Altamira ( $-27.74\%$ ) and Rull ( $-27.58\%$ ) indicate that a dominant component of soil organic CO<sub>2</sub> originated from soil organic respiration in both cases (Garcia-Anton et al., 2014a). The δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> of approximately  $-27\%$  is the result of the combination of equilibrium and kinetic fractionations that occur during the photosynthesis of C3 plants and the decomposition of C3 biomass (Amundson et al., 1998; Cerling et al., 1991). In both caves, the δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> isotopic signal fluctuates cyclically, and this behaviour is linked to gas dynamics (Garcia-Anton et al., 2014a; Pla et al., 2016a; Sanchez-Moral et al., 2010). Particularly for Rull cave, the heavier δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> values are caused by the strong influence of the external atmosphere, which is most pronounced during the degassing stage (i.e., during the coldest months). Lighter values of δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in the cave indicate that soil-produced CO<sub>2</sub> dominates, as occurs in the recharge stage during the warmest months (Pla et al., 2016a).

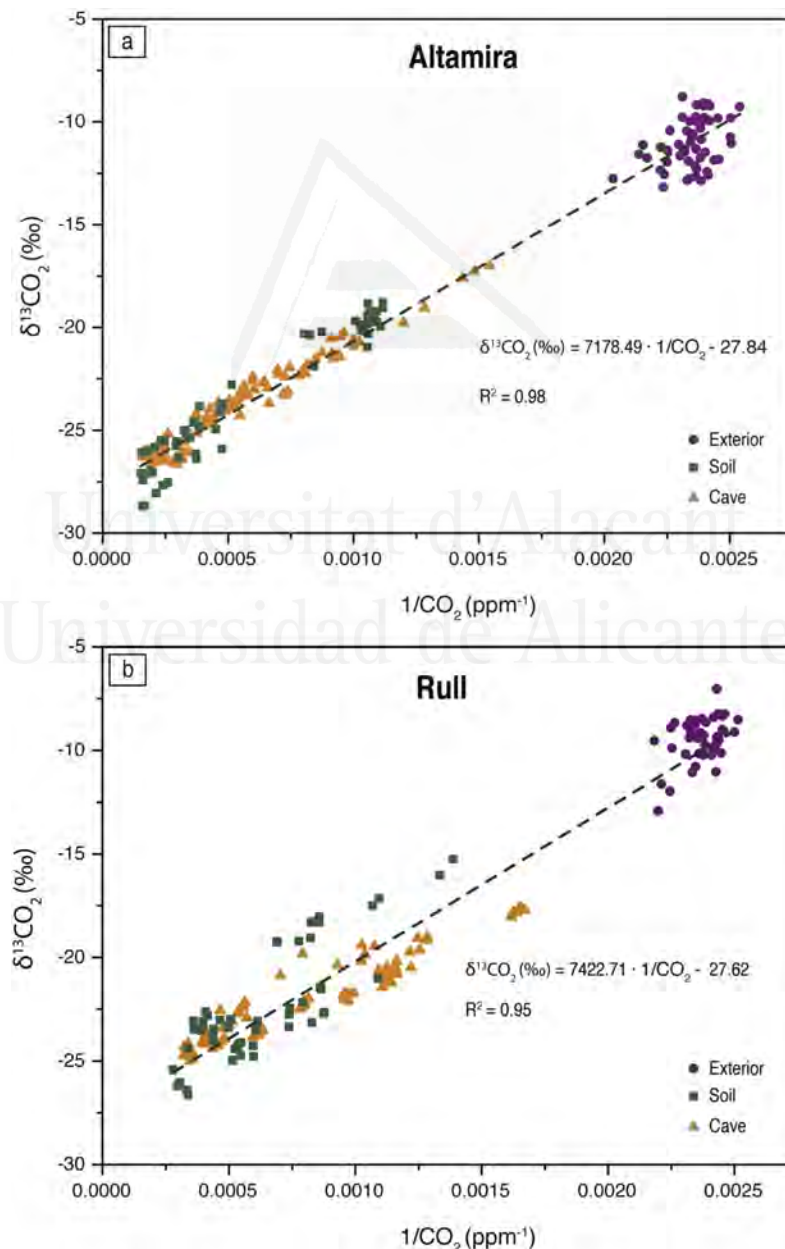


Fig. 3. (a) Keeling plot for the discrete sampling in Altamira soil, exterior and cave air. (b) Keeling plot for the discrete sampling in Rull soil, exterior and cave air.

Abiotic reactions can also control the CO<sub>2</sub> exchange between air, water, soil and host rock. The CO<sub>2</sub> generated by carbonate dissolution and subsequent degassing associated with calcite precipitation might flow from the soil and epikarst to the cave. Breecker et al. (2012) concluded that soil-derived (biotic) CO<sub>2</sub> constitutes the main CO<sub>2</sub> source in cave atmospheres. Thus, especially for Rull cave, the contribution of abiotic CO<sub>2</sub> is negligible compared to the organic CO<sub>2</sub>, which agrees with the low rates of dripping water observed in the cave during the study.

### 3.1.2. CO<sub>2</sub> flux campaign

CO<sub>2</sub> fluxes were measured directly in the soil above Rull cave. While performing the field flux campaign it started raining. Before the rain, large positive fluxes were measured when the volumetric water content in soil (VWC) reached the lowest observed values (Fig. 4(a)). CO<sub>2</sub> fluxes varied from 1.8 to 2.3 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, while VWC values ranged from 0.063 to 0.071 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>. When the water content in soil decreases, CO<sub>2</sub> flux through soil is enhanced. Average soil temperature for this period

was 9.55 °C with variations less than ± 1 °C. These relatively constant temperatures resulted in similarly constant CO<sub>2</sub> production rates and diffusivities during the studied event. CO<sub>2</sub> flux in soil is driven primarily by the CO<sub>2</sub> diffusion gradient. Consequently, soil CO<sub>2</sub> flux is described by the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient. Although the CO<sub>2</sub> production rate and diffusivity in soil are controlled by several variables, the results show a clear relationship between the measured CO<sub>2</sub> flux and the soil water content. A negative correlation ( $R^2 = 0.90$ ) was found when performing a linear regression analysis between the CO<sub>2</sub> flux and the soil VWC, which illustrates the influence of soil water content on CO<sub>2</sub> diffusivity (Fig. 4(b)).

### 3.1.3. Relationships between soil water content and the CO<sub>2</sub> content of cave air

The relationship between the gaseous concentration inside both caves and soil water content was analysed during brief periods after rainfall episodes. These periods occurred during the outgassing stage of each cave, when air renewal due to cave ventilation is more active

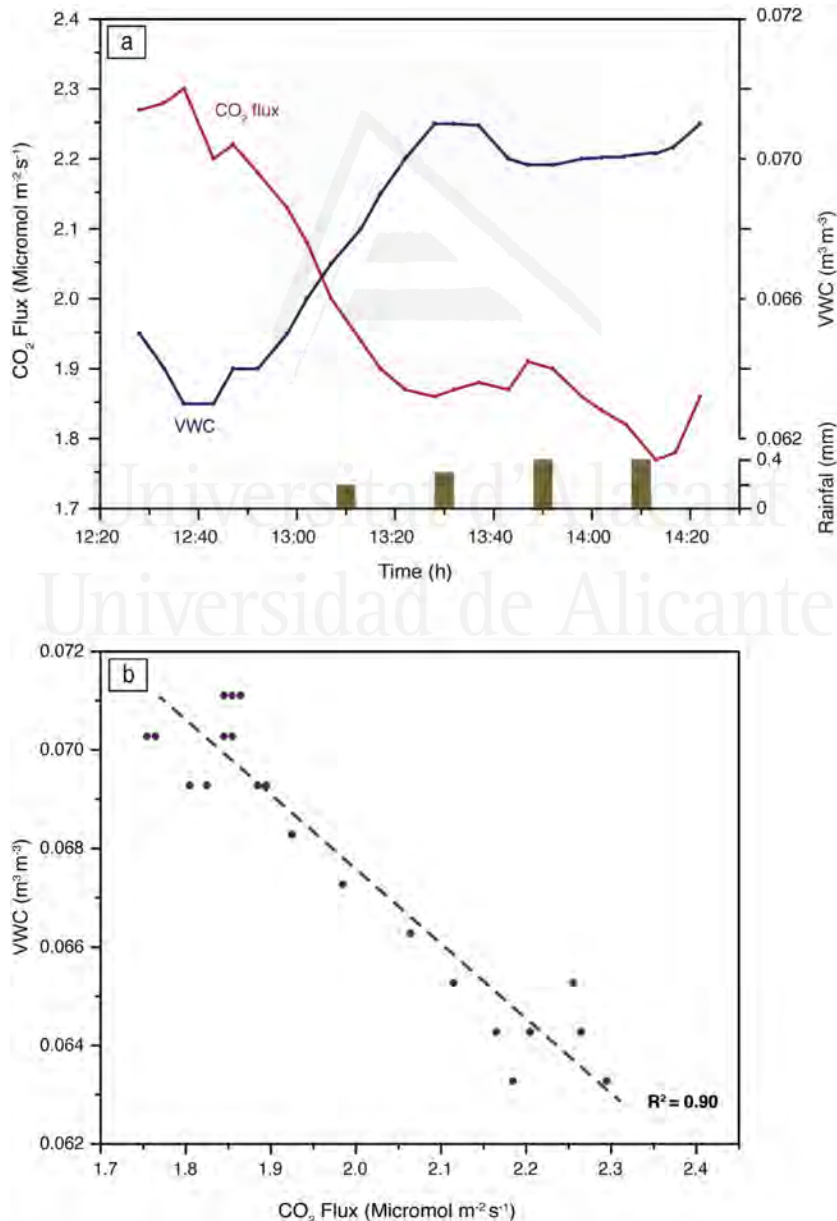


Fig. 4. (a) Rainfall and CO<sub>2</sub> fluxes and VWC in soil above Rull cave (January 13, 2014). (b) Linear regression analysis between CO<sub>2</sub> flux and VWC.

and lower CO<sub>2</sub> concentrations are registered inside the caves. The effects of the VWC increase in soils are highlighted when studying changes in the CO<sub>2</sub> content of cave air.

Data from the Altamira cave were collected during September 13 to 26, 2009 (Fig. 5(a)). During this period, the total amount of rainfall was 114.2 mm. Volumetric water content (VWC) in the soil increased from 0.4 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> (before the rainfall) to nearly 0.9 after the first water contribution to soil, and remained at very high levels during days when rain fell constantly. No visitors could access to the cave during this episode. Thus, the cave was under totally natural conditions. Immediately after the first rainfall episode, a CO<sub>2</sub> concentration increase (from 1065 to 2008 ppm in 48 h) was observed inside the cave. When the rainfall episode started, the soil needed very little time to become saturated since it already contained a considerable amount of water. Therefore, water transport began quickly (Fig. 5(a)).

Precipitation is scarce near the Rull cave, but from March 18 to 24, 2015, rain fell continuously, totalling 180.4 mm (Fig. 5(b)). Before the rainfall event, the soil was almost completely dry (0.14 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> VWC), a common situation in this study area. CO<sub>2</sub> concentrations inside the cave (950 ppm) were decreasing due to the ongoing outgassing stage, which is associated with the open connexion between the subterranean and outside atmospheres. Although Rull cave is open to the public, the effects of even a large number of visitors when they occur for several continuous days only persist for a few days during the

outgassing stage (Pla et al., 2016b). Thus, the presence of visitors during the study period may not have affected microclimatic conditions within the cave.

On March 18, in response to the rainfall episode, soil VWC changed (from 0.14 to 0.20 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>) (Fig. 5(b)). In the following days, the amount of water in soil was substantially higher than the mean annual value due to the continuous influx of water, which also affected the soil temperature. The last and most significant rainfall (51.8 mm) occurred on March 24. This was the main rainfall event responsible for the large observed increase in soil VWC (0.25 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>). After this event, CO<sub>2</sub> concentration inside the cave increased from March 24 to March 29. Under other circumstances, i.e., without rain, the natural CO<sub>2</sub> trend inside the cave would have decreased during this period (Pla et al., 2016a, 2016b). During the studied event, the role of carbonate host rock dissolution as a contributing source of CO<sub>2</sub> to the cave air (Serrano-Ortiz et al., 2010) is considered to be negligible because little water was observed dripping into the cave after the rainfall event.

Isotopic sampling was not performed after the rainfall episode. However, previous studies that examined the annual isotopic cycle (Pla et al., 2016a) have shown that δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> values in Rull cave become lighter after the rainfall event. Cave δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> measured values were -17.80‰ (16/02/2015) and -23.57‰ (15/04/2015). Large numbers of visitors entered the cave on March 28 and 29, which might also have contributed to the registered CO<sub>2</sub> concentration increment.

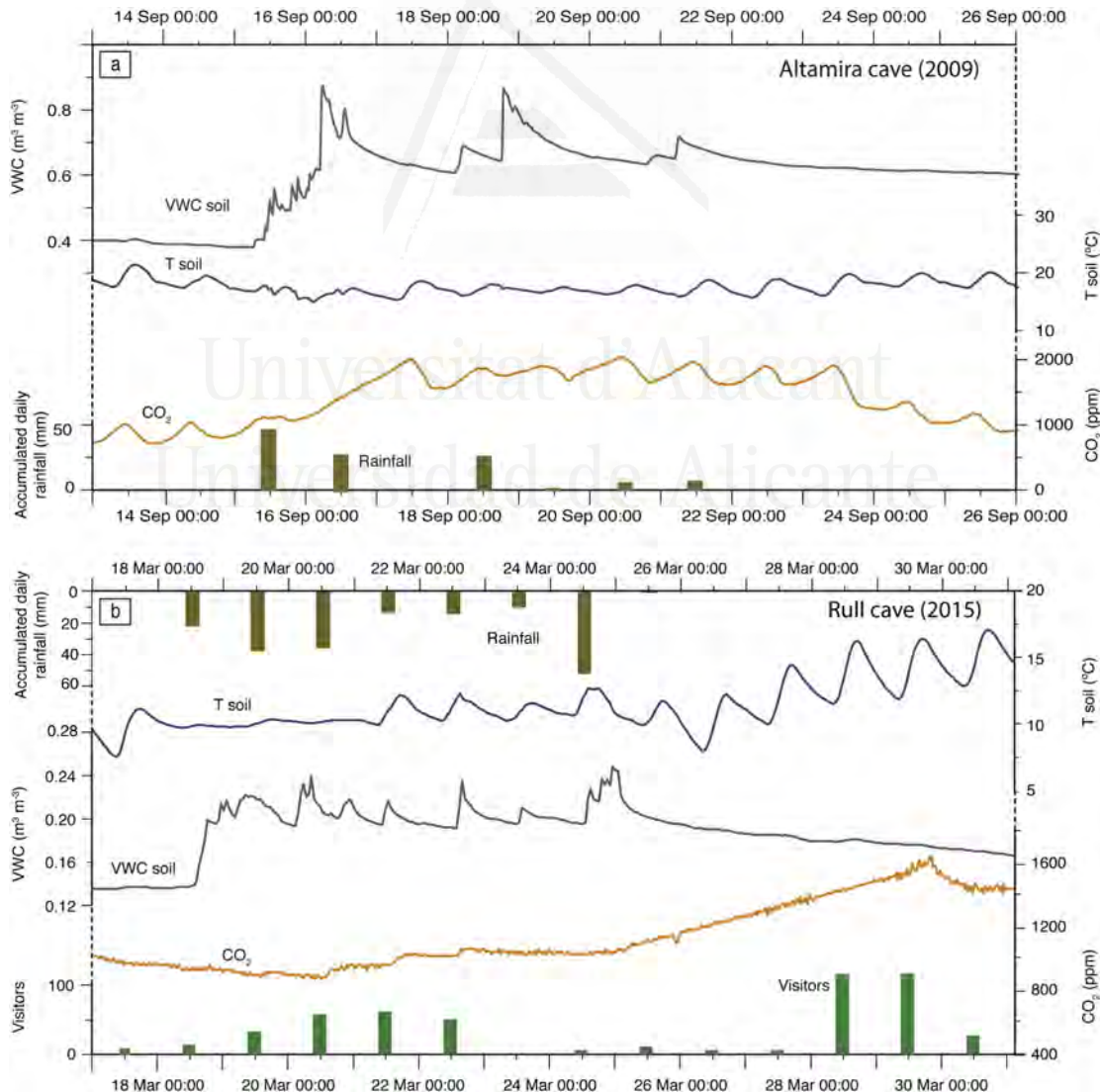


Fig. 5. Soil and cave conditions registered during the studied events in Altamira (a) and Rull (b) caves.



The highest CO<sub>2</sub> concentration observed as a direct consequence of the rainfall was achieved between March 28 and 29, some days after the last rainfall on March 24. After this last episode, soil VWC started decreasing but always remained higher than the value observed before the first rainfall episode (March 18).

Soil production of CO<sub>2</sub> is strongly influenced by soil temperature (Darenova et al., 2014; Li et al., 2015). However, CO<sub>2</sub> fluxes increase after rainfall events. This effect is more pronounced after dry periods without precipitation (Xu and Luo, 2012), which produce a large CO<sub>2</sub> concentration gradient between soil and cave, accentuating the CO<sub>2</sub> diffusion process. The average soil CO<sub>2</sub> content is higher at Altamira (2773 ppm, September 2011–September 2012) than at Rull (1828 ppm, January 2014–May 2015). The differences between the evolution in gas dynamics in both caves are shown in Fig. 5(a, b). The observed CO<sub>2</sub> increase (1000 ppm) in Altamira cave occurred abruptly in the hours following the rainfall event. At Rull cave, a small increase in CO<sub>2</sub> concentrations (200 ppm) was registered >48 h after than the first rainfall (March 18), when the saturation in soil was noticeable. The largest increase (600 ppm) did not appear until 48 h after the last rainfall event (March 24), and this rise was superimposed on a gradual increase.

Cueva et al. (2011) confirmed that, at Altamira cave, the soil acts as a barrier or membrane which controls gas exchange between cave and atmosphere. This barrier becomes more or less effective as the amount of water in the soil pore system changes. At Rull cave, soil saturation is not accomplished immediately after rainfall events. This delay prevents total closure of the soil membrane above the cave, allowing gas transport to continue for several days after the beginning of the rainfall event. After the rainfall episode, the soil returns to lower water content levels and the connection between exterior atmosphere and soil is restored.

The rock properties of both caves also control the cave–atmosphere connection. Fluid transport is accomplished through the secondary porosity, including fractures, fissures and solution channels. Water flow is easily accomplished from the soil to the cave. However, gas transport depends on the degree of saturation of secondary porosity-related openings. Several factors, such as the thickness of the overlying membrane, as well as the characteristics of the karst geomorphology and the host rock, also influence the water and gas dynamics.

### 3.2. Physical properties of the soil

The grain size distributions for both soils are: <0.002 mm (1.1%), 0.063–0.002 mm (62.5%), 2–0.063 mm (36.4%) for Altamira soil and <0.002 mm (2.2%), 0.063–0.002 mm (80.1%), 2–0.063 mm (17.7%) for Rull soil. In other words, Rull soil has more fine particles than Altamira soil. XRD analysis of randomly-oriented powder samples shows predominantly quartz in both soils, although Rull soil contains a greater proportion of phyllosilicates, as well as some calcite. Rull soil is composed of quartz (70%), phyllosilicates (20%), calcite (5%) and feldspars (5%). Altamira soil is composed of quartz (85%), phyllosilicates (12%) and feldspars (3%). Rull soil displays lower grain density values, due mainly to the presence of phyllosilicates, which have low specific gravities.

Porosity values for the two soils are similar but the higher water content in Altamira soil when the samples were taken leads to higher values of air-filled porosity for Rull samples (Table 1). For the

experiments, sample preparation was designed to preserve the undisturbed soil texture. Thus, even considering possible variations between the original soil and the prepared samples, the lab experiments should be representative of processes that operate at the field sites.

Values of specific surface area (SSA) and organic matter content are higher in Rull soil than in Altamira soil, as consequence of the presence of fine particles in Rull soil. The amount and type of organic material are directly related to soil water repellency (hydrophobicity) (Neris et al., 2013), a phenomenon that prohibits water from wetting or infiltrating into dry soil. A hydrophobic soil can resist wetting for periods ranging from a few seconds to days or even months. Hydrophobicity also affects water affinity and, consequently, the soil's resistance to microbial degradation, the rate of wetting and absorption processes (Leelamanie, 2014). Nevertheless, some soils become hydrophilic with widely varying granulometric compositions and organic matter types (Vogelmann et al., 2013). When the organic matter is hydrophilic, the soil is able to hold large amounts of water. Under this situation, water absorption rates increase, resulting in more water being immobilized by the soil structure.

The SSA of polymodal porous materials is directly related to porosity and inversely related to pore size (Benavente et al., 2008). Thus, a sandy soil presents large pores, whereas clay soil contains narrow pores. In addition, the presence of clay minerals strongly increases SSA values since these minerals may have internal surfaces in their interlayer space. The higher specific surface area for Rull soil is consistent with its higher organic matter content (Table 1). The sample preparation prior to SSA measurement causes the removal of part of the organic matter. After this removal, SSA becomes higher. Initially, the narrowest pores are partially filled with organic matter, but after removal of the organic matter, this pore fraction becomes empty and, the SSA value increases (Ding et al., 2013; Kaiser and Guggenberger, 2003; Zhang et al., 2013).

### 3.3. CO<sub>2</sub> gaseous diffusion coefficient

CO<sub>2</sub> diffusion coefficients (Table 2) were determined for the samples at different degrees of compaction (Rull 0%, Rull 0% compacted, Rull 30%, Rull 62%, Alt 0%, Alt 0% compacted, Alt 30% and Alt 62%). Average values of CO<sub>2</sub> flux for the different experiments ranged from 0.71 to 8.96 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> in Altamira soils and from 0.71 to 3.32 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> in Rull soils, in relation to the CO<sub>2</sub> gaseous diffusion coefficients.

Fig. 6 shows the CO<sub>2</sub> concentration as a function of time inside the top chamber for every sample. The CO<sub>2</sub> diffusion coefficients were obtained from these curves. These coefficients are in agreement with those obtained by previous studies (Jabro et al., 2012; Tang et al., 2003; Turcu et al., 2005).

Both samples (Altamira and Rull soils) were tested when partially and nearly totally saturated. Diffusion coefficients for Altamira soils are twice as large as for Rull soils, even when compacted. When the amount of water in soil increases, liquid transport regulates the available space within the soil pores. Significant reductions in the diffusion coefficient were found in comparison with the dry soil, which confirmed the influence of water content on gas diffusion. The final values of the diffusion coefficients for the partially and totally saturated samples are similar. Consequently, water content may be more important than pore structure. Both soils, Altamira and Rull, tend to homogenize their behaviour in the presence of water although they have different characteristics.

**Table 1**  
Physical properties of the studied soils (Altamira and Rull).

Soil sample	Grain density (g cm <sup>-3</sup> )	Bulk density (g cm <sup>-3</sup> )	Total porosity (–)	Air filled porosity (–)	Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Hydraulic conductivity (m s <sup>-1</sup> )	Organic matter (%)
Altamira	2.50	1.30	0.48	0.23	7.42	4.84 · 10 <sup>-7</sup>	9.4
Rull	2.36	1.13	0.52	0.34	11.36	3.49 · 10 <sup>-7</sup>	14.7

**Table 2**  
CO<sub>2</sub> diffusion coefficients determined for the different soil samples.

Sample	Calculated CO <sub>2</sub> diffusion coefficient (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) · 10 <sup>-6</sup>	
	Altamira	Rull
Dry soil (0%)	4.02	1.49
Compacted dry soil (0%)	3.50	1.00
Wet soil (30%)	0.54	0.61
Wet soil (62%)	0.32	0.32

For both soils (Altamira and Rull), the differences between diffusion coefficients of dry and saturated samples are much higher than differences obtained between samples with different degrees of saturation (30 and 62% of water content). The CO<sub>2</sub> diffusion coefficients obtained for the totally dry samples (0%) were 5 times (for Rull soils) and nearly 13 times (for Altamira soils) higher than those obtained from the saturated samples (62% water content). Fig. 6 confirms that a decrease in soil water content enhances gas diffusion through the empty pores. As demonstrated previously by other authors (e.g., Fang and Moncrieff, 1998; Loisy et al., 2013; Sanci et al., 2009), increasing water content in soils produces a decrease in air-filled porosity, causing a reduction in CO<sub>2</sub> flux through the soil.

Classical diffusion models use equations in which soil porosity and water content are essential for determining the gaseous diffusion coefficient (Millington and Quirk, 1961; Penman, 1940). Nevertheless, the performed tests revealed that CO<sub>2</sub> diffusion coefficients for Altamira soils are larger than for Rull soils (Table 2), even though the porosity for Altamira soil is lower than that of Rull soil. This result confirms that soil granulometry (which is coarser in Altamira soil than in Rull soil) may be decisive in determining gas fluxes through soil. Thus, sandy soils have higher gas diffusion coefficients than clay-rich soils, since the former have larger pores. For example, the clay fraction is included in the relative gas diffusivity,  $D/D_0$ , through empirical-determined coefficients (Ridgwell et al., 1999). The generally coarser particles in Altamira soil enhance gas diffusion through its pores. In contrast, the higher porosity values in Rull soil seem to be less decisive in the diffusion process than particle size distribution. Ridgwell et al. (1999) and Troeh et al. (1982), among other workers, developed diffusion models that specifically consider not only porosity and water content but also other soil physical properties. These models of gas diffusion indirectly consider total porosity and its reduction by increases in water content, and in the last instance, soil texture and organic matter content. In particular, the presence of organic matter affects gas diffusion through soil because it is a colloid that can modify soil texture and structure.

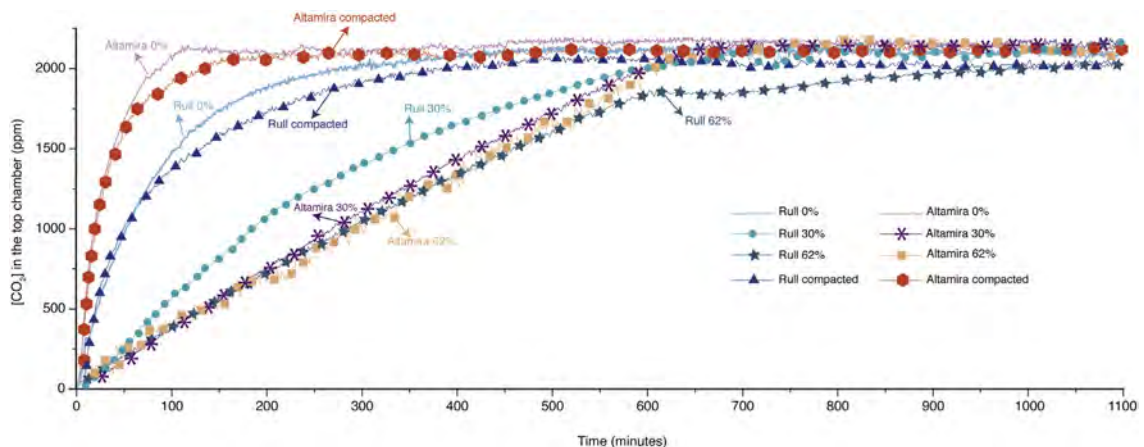
### 3.4. Infiltration rates determined by X-ray computed radiography

Results from X-ray CR reveal that, for all studied cases, the initial infiltration rates ( $R_i$ ) (m s<sup>-1</sup>) (Fig. 7(a)) are higher than the total rates ( $R_T$ ) (Fig. 7(b)). This decrease in the water infiltration velocity might be related to one of two possible causes. (1) The tracer liquid was taken up in the superficial soil volume, occupying its voids. Consequently, no fluid remained to wet the remainder of the soil volume. In that case, the soil would have been partially saturated, with some pores completely filled with all the available water, and the moisture front would have stopped advancing through the soil. This hypothesis may explain the observed drastic reduction in the rate of moisture front advance during the last time intervals of the test, which was seen in results from practically all the samples. Moreover, liquid condensation–evaporation in the water islands formed between the pores, where the soil is wet, would encourage the transport of condensable vapour (Shahraeni and Or, 2012). Alternatively, the decrease in the infiltration rate might be related to (2) the trapping of air during the initial saturation of the soil, as described by Faybishenko (1995). Initially, air accumulates in the smaller pores. When the infiltration process begins, water is absorbed into the smaller pores, displacing the entrapped air into the larger ones. Consequently, the largest pores are blocked, and the rate of liquid movement decreases. Unfortunately, the resolution of the experiment did not allow detection of changes in the soil porosity during testing, as these changes were not identified in the black-white radiographies (DR). Although not observed in our experiments, if the flux of water entering into the soil had been constant, the entrapped air would have eventually been expelled in pulses.

For both soils tested, the infiltration front moves faster when the soil is completely dry. For the samples with 22, 30 and 62% water content, the infiltration front has lower rates of movement compared to the dry soil (Fig. 2(b, c)). In these samples, once the water content increased, the reduction in pores that were available to contribute to water movement caused lower infiltration rates. In Fig. 2(b, c), drier soils show lighter tones and lower densities.

Regarding the study areas, some differences are found between the soils from Rull and Altamira caves. Fig. 7(a, b) shows the infiltration calculated rates, which are higher in Altamira soils for most of the tested water contents (0, 22, 30 and 62%). Initial infiltration rates ( $R_i$ ) range from  $2.06 \cdot 10^{-6}$  m s<sup>-1</sup> to  $1.42 \cdot 10^{-5}$  m s<sup>-1</sup>. The decrease in the infiltration rate follows a constant slope for soils with 0–30% water content. Between 30 and 62% water content, the curve shows a significant change in slope. In Rull soils, infiltration rates are lower, ranging from  $1.28 \cdot 10^{-6}$  m s<sup>-1</sup> to  $6.35 \cdot 10^{-6}$  m s<sup>-1</sup>.

Regarding total infiltration rates ( $R_T$ ), the infiltration front describes a similar pattern for both soils but net velocities are much lower, as described above. Observed differences between soils are consequences of



**Fig. 6.** Variations in CO<sub>2</sub> diffusion coefficients for the different compaction degrees and water contents in soils.



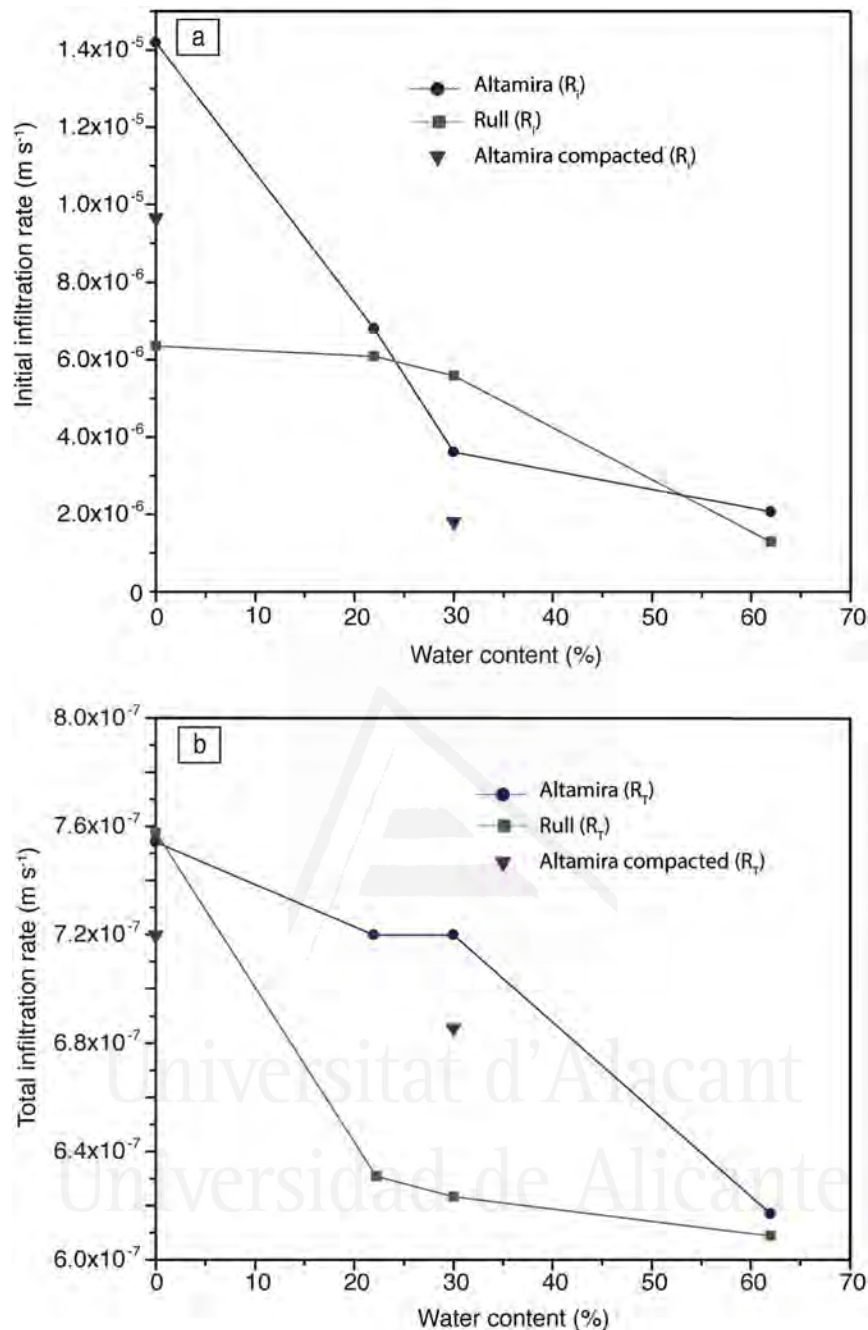


Fig. 7. (a) Initial infiltration rates ( $R_i$ ) for the different samples. (b) Total infiltration rates ( $R_T$ ) for the different samples.

their differing physical properties (Table 1), which was demonstrated by the different tests that were performed.

Two compacted samples from Altamira (Alt 0% compacted and Alt 30% compacted) were also tested. Coherent results were obtained (Figs. 2(b, c) and 7(a, b)) since infiltration rates were always smaller than those obtained from the non-compacted samples. In the non-compacted samples, velocity channels are available and the water flows easily. When soil compaction increases, pores decrease in size and become disconnected from each other (Menon et al., 2015), resulting in reduced water transport.

The infiltration front in Fig. 2(b, c) describes a curved shape in the less dense samples (Alt 0%, Alt 22%, Rull 0%). Infiltration took place primarily in the core of the soil sample. In these samples, no increase in the width of the soil border was detected in the top surface of the soil, as confirmed by the constant white band (air) that remained in the DR

for the whole procedure. In contrast, compacted samples and samples with higher water contents were characterized by a planar and nearly immobile infiltration front that remained constant throughout the experiment. This planar infiltration front results in an increase in the width of the soil border in some samples (Alt 30% compacted, Alt 62%, Rull 30% and Rull 62%) because the tracer was less able to percolate into the soil. As the liquid was not able to migrate downward, the water remained accumulated in the soil surface.

### 3.5. Relative hydraulic conductivity as a function of soil water content

The relative hydraulic conductivity function was experimentally obtained for both soils (Fig. 8). The curves show that hydraulic conductivity of the unsaturated soils is not constant. It is predominantly a function of the water content or the matric suction of the unsaturated soils.

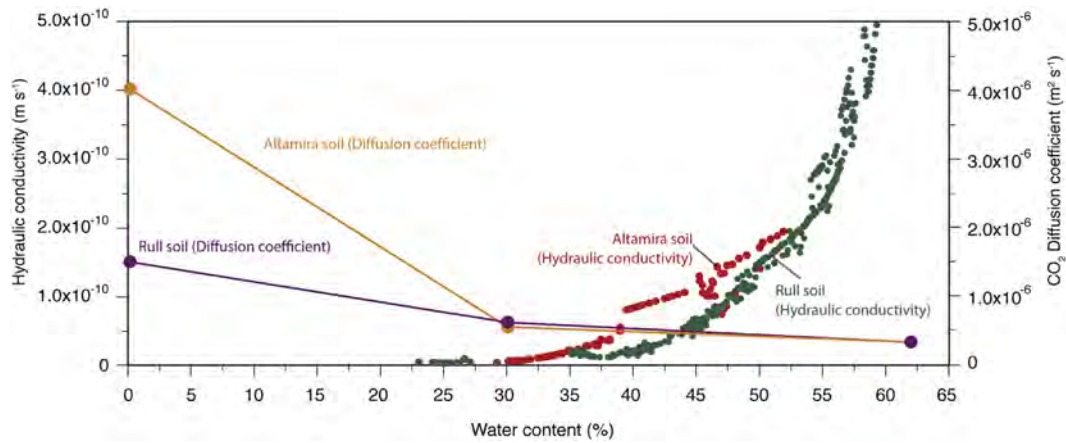


Fig. 8. Data of relative hydraulic conductivity functions for the both soils, obtained from ku-pF experiment and CO<sub>2</sub> diffusion coefficients for different soil water contents.

Fig. 8 shows that the relative hydraulic conductivity of the soils decreases with decreasing soil water content. When the soil becomes unsaturated, air replaces some of the water in the larger pores. This replacement causes the water to flow through the smaller pores, leading to increased tortuosity of flow paths (Gallage et al., 2013). Water flux in soil is negligible at the lowest water contents, causing lower relative hydraulic conductivity values and higher water suction. In contrast, gas movement follows the opposite trend; when the water content in soil decreases, the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient increases, as demonstrated by Fig. 8.

For any volumetric water content, the curve for Altamira soil shows larger values of relative hydraulic conductivity than the curve for Rull soil. This situation occurs because Altamira soil has a coarser grain size distribution, larger pores and a lower organic matter content. Higher organic matter contents for Rull soil may be responsible for the observed water immobilization, which leads to lower values of the hydraulic conductivity. This effect was previously confirmed by Zongping et al. (2016) and Neris et al. (2012), who reported that soil infiltration and soil hydraulic conductivity were significantly affected by soil aggregation, structural stability, organic matter and bulk density. Hydraulic conductivity is a pore-space property and therefore depends on the connected porosity and pore size but also on textural properties such as grain shape, sorting and the internal grain arrangement of the material. Hydraulic conductivity is proportional pore size raised to some power ( $\approx 2$ ), according to the Carman-Kozeny equation (Schön, 2011).

Hydraulic conductivity values measured under saturated conditions (Table 1) follow the same pattern as those measured under unsaturated conditions. Higher values of relative hydraulic conductivity encourage the downward flow of water into the soil subsurface during rainfall periods after the water content of the soil increases. Relative hydraulic conductivity increases abruptly once the pore space is completely filled with water. Meanwhile, the soil becomes impermeable to gas transport.

### 3.6. Comparison of results: differences between Altamira and Rull caves

This study aims to establish the essential role of soil as one of the main controls on the gas exchange between underground environments and the outside atmosphere. Soil-produced CO<sub>2</sub> is transported mainly by diffusion through the soil-rock interface to the cavities (Garcia-Anton et al., 2014a; Pla et al., 2014). This soil-rock membrane regulates the gas exchange between the cave and the exterior, controlled by the soil's texture and water content (Fig. 9). The results obtained from the laboratory tests of Altamira and Rull soils show that they behave differently when fluids move through them. Altamira soil responds faster to fluid transport, and has higher infiltration rates, hydraulic conductivity values and gaseous diffusion coefficients than Rull soil. Altamira soil has higher bulk and grain densities, lower porosity, a

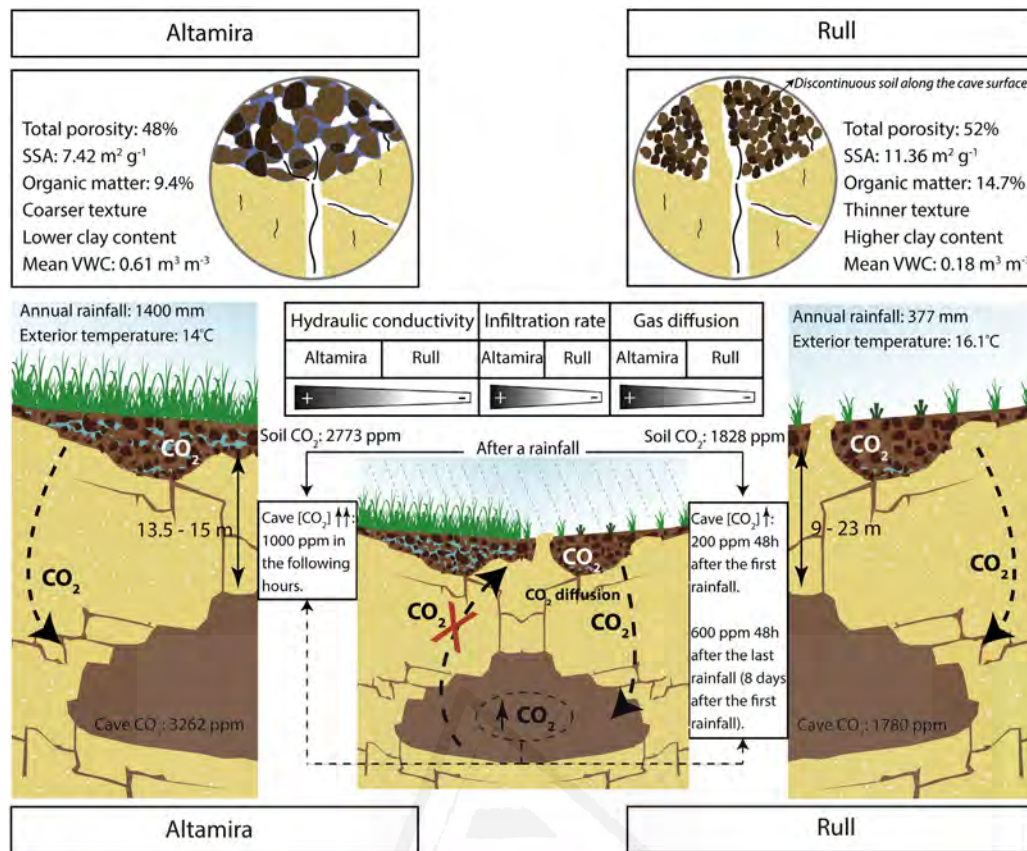
coarser grain size distribution and lower organic matter content than Rull soil (Fig. 9). The soil mineral composition and organic matter content were found to be the essential factors that determine the ease of fluid transport. In Rull soil the attractive forces between the particles (which are generally finer than in Altamira soil) are responsible for the interaction between organic matter and clay minerals (Dikinya et al., 2008), reducing the filtration and diffusion paths in soil. Rull soil has higher SSA value, which is a consequence of its texture, mineral composition and organic content. However, it presents lower infiltration rates, hydraulic conductivity and gaseous diffusion coefficient.

At Rull cave, rainfall is scarce throughout the year, and the soil remains dry for long periods. After the observed rainfall episode in Rull cave (Fig. 5(b)), the CO<sub>2</sub> concentration increase did not occur simultaneously with the increase in soil moisture content (Fig. 9). The delay between these processes is a consequence of the low water infiltration rates and hydraulic conductivity values of Rull soil. In contrast, Altamira soil usually contains significant amounts of water, due to the abundant rainfall in the area (Fig. 9). At the beginning of the rainfall episode in Altamira cave (Fig. 5(a)), the effective rainfall (i.e., excess water left over after evapotranspiration) starts to percolate into the soil profile. The soil achieves higher water content values quickly, due to its high infiltration rates and hydraulic conductivity values. Once the soil membrane becomes fully saturated with water, a reduction in the gas diffusion from soil to cave air is evidenced in both caves by an increase in CO<sub>2</sub> concentrations. Altamira and Rull caves have a particular pattern of gas exchange, controlled by the permeable-impermeable membrane formed by the host rock and soil.

## 4. Conclusions

The soils above Altamira and Rull caves have been demonstrated to be one of the main controls on the caves' gas dynamics. Although the two caves have different characteristics, similar processes having to do with the properties of the overlying soil control the migration of soil-produced CO<sub>2</sub> into the caves' underground atmospheres. This overlying soil, conforms, with host rock a permeable-impermeable barrier or membrane.

Experimental lab tests demonstrated that Altamira soil responds more quickly to fluid transport. Altamira soil, which has generally coarser particles than Rull soil, also has higher CO<sub>2</sub> diffusion coefficients, infiltration rates and hydraulic conductivity values. Rull soil is distinguished by finer particles, a mineral composition that includes larger amounts of clay and organic matter, which results in reduced rates of water filtration and gas diffusion. This fact explains the lower water transport coefficient and highlights the role of the soil mineral composition and organic matter content in fluid transport.



**Fig. 9.** Synthesis of both field sites (Rull and Altamira). The figure highlights the differences between the both scenarios and the different evolution after a rainfall event. Soil properties are also remarked. Values of volumetric water content in soil (VWC), exterior temperature and CO<sub>2</sub> concentration in soil and caves are annual averaged values.

When both soils are dry, gas transport mainly depends on soil physical properties. Altamira soil, which has a higher gaseous diffusion coefficient, permits faster transfer of gases from the subterranean environment to the surface. When the water content in soil increases, the increased amount of available liquid regulates the available space within the soil pores, which leads to a reduction in the gaseous diffusion coefficient. For that reason, when both soils (Altamira and Rull) are near saturation, gas transport does not depend on the physical properties of the soil but on the water content.

After a rainfall episode, a rise in the soil water content closes off the soil-rock membrane above the cave, which hinders the connection between the exterior atmosphere and the cave. This consequence favours the diffusion of soil-produced CO<sub>2</sub> to the cave, which occurs when the soil-cave concentration gradient is large enough to drive diffusion. This process is controlled by soil properties, including porosity, granulometry, texture, mineralogy and organic matter content and soil water content.

#### Acknowledgements

This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness projects CGL2011-25162 and CGL2013-43324-R and its programme Torres Quevedo (PTQ 13-06296). A pre-doctoral research fellowship (BES-2012-053468) was awarded to C. Pla for the project CGL2011-25162. Funding was also provided by the People Programme (Marie Curie Actions–Intra-European Fellowships, call 2013) of the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013) under the REA grant agreement n° 624204. The authors thank cave managers for their collaboration throughout the entire investigation. We also thank to Dr. M. Cerdán for her inestimable help in the determination of the soil organic matter content and F. Tàrraga and all the

members of the UA electronic lab and J.M. Martínez for their valuable technical support.

#### References

- Albanito, F., Saunders, M., Jones, M.B., 2009. Automated diffusion chambers to monitor diurnal and seasonal dynamics of the soil CO<sub>2</sub> concentration profile. *Eur. J. Soil Sci.* 60 (4):507–514. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01154.x>.
- Alletto, L., Pot, V., Giuliano, S., Costes, M., Perdrioux, F., Justes, E., 2015. Temporal variation in soil physical properties improves the water dynamics modeling in a conventionally-tilled soil. *Geoderma* 243–244:18–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.006>.
- Amundson, R., Stern, L., Baisden, T., Wang, Y., 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO<sub>2</sub>. *Geoderma* 82 (1–3):83–114. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00098-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00098-0).
- Bahn, M., Buchmann, N., Knohl, A., 2012. Stable isotopes and biogeochemical cycles in terrestrial ecosystems. Preface. *Biogeosciences* 9 (10):3979–3981. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-9-3979-2012>.
- Benavente, D., Cueto, N., Martínez-Martínez, J., García-del-Cura, M.A., Cañaveras, J.C., 2007. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ. Geol.* 52:197–206. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-006-0475-y>.
- Benavente, D., Cultrone, G., Gomez-Heras, M., 2008. The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *Eur. J. Mineral.* 20 (4):673–685. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1850>.
- Bourges, F., Genthon, P., Genty, D., Mangin, A., D'Hulst, D., 2012. Comment on Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwest China by Junhua Yan et al. *J. Geophys.* 117, G03006. <http://dx.doi.org/10.1029/2012JG001937>.
- Bourges, F., Genthon, P., Mangin, A., D'Hulst, D., 2006. Microclimates of l'Aven d'Orgnac and other French limestone caves (Chauvet, Esparros, Marsoulas). *Int. J. Climatol.* 26 (12):1651–1670. <http://dx.doi.org/10.1002/joc.1327>.
- Bourges, F., Mangin, A., d'Hulst, D., 2001. Carbon dioxide in karst cavity atmosphere dynamics: the example of the Aven d'Orgnac (Ardeche). *C.R. Acad. Sci., Ser. IIa: Sci. Terre Planets* 333 (11):685–692. [http://dx.doi.org/10.1016/s1251-8050\(01\)01682-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1251-8050(01)01682-2).
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 96:230–246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.023>.



- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J., Bowman, J.R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon-dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (11):3403–3405. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90498-t](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(91)90498-t).
- Crosson, E.R., 2008. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 92:403–408. <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-008-3135-y>.
- Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., Serrano-Ortiz, R., 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. *Atmos. Environ.* 45 (7):1418–1427. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.023>.
- Cuezva, S., Sanchez-Moral, S., Saiz-Jimenez, C., Cañaveras, J.C., 2009. Microbial communities and associated mineral fabrics in Altamira cave, Spain. *Int. J. Speleol.* 38 (1), 83–92.
- Currie, J.A., 1960. Gaseous diffusion in porous media part 1. A non-steady state method. *Br. J. Appl. Phys.* 11 (8), 314–317.
- Darenova, E., Pavelka, M., Acosta, M., 2014. Diurnal deviations in the relationship between CO<sub>2</sub> efflux and temperature: a case study. *Catena* 123:263–269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2014.08.008>.
- de Carvalho, L., Pla, C., Galvan, S., Cuevas-Gonzalez, J., Andreu, J.M., Cañaveras, J.C., Benavente, D., 2013. Caracterización petrográfica y petrofísica de la roca encajante de la Cueva del Rull (Vall d'Ebo, Alicante). *Macla* 17, 39–40.
- Dikinya, O., Hinz, C., Aylmore, G., 2008. Decrease in hydraulic conductivity and particle release associated with self-filtration in saturated soil columns. *Geoderma* 146 (1–2): 192–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.05.014>.
- Ding, F., Cai, J., Song, M., Yuan, P., 2013. The relationship between organic matter and specific surface area in <2 μm clay size fraction of muddy source rock. *Sci. China Earth Sci.* 56 (8):1343–1349. <http://dx.doi.org/10.1007/s11430-013-4606-5>.
- Faimon, J., Licbinska, M., Zajicek, P., 2012. Relationship between carbon dioxide in Balcarca Cave and adjacent soils in the Moravian Karst region of the Czech Republic. *Int. J. Speleol.* 41 (1):17–28. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.41.1.3>.
- Fang, C., Moncrieff, J.B., 1998. Simple and fast technique to measure CO<sub>2</sub> profiles in soil. *Soil Biol. Biochem.* 30 (14):2107–2112. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-0717\(98\)00088-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-0717(98)00088-1).
- Faybishenko, B.A., 1995. Hydraulic behavior of quasi-saturated soils in the presence of entrapped air: laboratory experiments. *Water Resour. Res.* 31 (10):2421–2435. <http://dx.doi.org/10.1029/95WR01654>.
- 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. *Nat. Commun.* 6. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8003> (Article n° 7003).
- Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Garcia-Anton, E., Alvarez-Gallego, M., Pla, C., Benavente, D., Cañaveras, J.C., Calaforra, J.M., Matthey, D.P., Sanchez-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. *Environ. Earth Sci.* 74:7715–7730. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-015-4710-2>.
- Fusi, N., Martinez-Martinez, J., 2013. Mercury porosimetry as a tool for improving quality of micro-CT images in low porosity carbonate rocks. *Eng. Geol.* 166:272–282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.10.002>.
- Gallage, C., Kodikara, J., Uchimura, T., 2013. Laboratory measurement of hydraulic conductivity functions of two unsaturated sandy soils during drying and wetting processes. *Soils Found.* 53 (3):417–430. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sandf.2013.04.004>.
- Galvan, S., Pla, C., Cueto, N., Martinez-Martinez, J., Garcia-del-Cura, M.A., Benavente, D., 2014. A comparison of experimental methods for measuring water permeability of porous building rocks. *Mater. Constr.* 64:315, e028. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.06213>.
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., Sanchez-Moral, S., 2014a. Main drivers of diffusive and advective processes of CO<sub>2</sub>-gas exchange between a shallow vadose zone and the atmosphere. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 21:113–129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.12.006>.
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Jurado, V., Porca, E., Miller, A.Z., Fernandez-Cortes, A., Saiz-Jimenez, C., Sanchez-Moral, S., 2014b. Combining stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of trace gases and aerobiological data to monitor the entry and dispersion of microorganisms in caves. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (1):473–484. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1915-3>.
- Hashimoto, S., Komatsu, H., 2006. Relationships between soil CO<sub>2</sub> concentration and CO<sub>2</sub> production, temperature, water content, and gas diffusivity: implications for field studies through sensitivity analyses. *J. For. Res.* 11 (1):41–50. <http://dx.doi.org/10.1007/s10310-005-0185-4>.
- Huang, H., Wu, P., Zhao, X., 2013. Effects of rainfall intensity, underlying surface and slope gradient on soil infiltration under simulated rainfall experiments. *Catena* 104: 93–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2012.10.013>.
- Jabro, J.D., Sainju, U.M., Stevens, W.B., Evans, R.G., 2012. Estimation of CO<sub>2</sub> diffusion coefficient at 0–10 cm depth in undisturbed and tilled soils. *Arch. Agron. Soil Sci.* 58 (1): 1–9. <http://dx.doi.org/10.1080/03650340.2010.506482>.
- Jassal, R., Black, A., Novak, M., Morgenstern, K., Nestic, Z., Gaumont-Guay, D., 2005. Relationship between soil CO<sub>2</sub> concentrations and forest-floor CO<sub>2</sub> effluxes. *Agric. For. Meteorol.* 130 (3–4):176–192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2005.03.005>.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 54 (2):219–236. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00544.x>.
- Keeling, C.D., 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 13 (4):322–334. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90033-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(58)90033-4).
- Ketcham, R.A., Carlson, W.D., 2001. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences. *Comput. Geosci.* 27:381–400. [http://dx.doi.org/10.1016/S0098-3004\(00\)00116-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0098-3004(00)00116-3).
- Kowalczyk, A.J., Froelich, P.N., 2010. Cave air ventilation and CO<sub>2</sub> outgassing by radon-222 monitoring: how fast do caves breathe? *Earth Planet. Sci. Lett.* 289:209–219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.010>.
- Kowalski, A.S., Serrano-Ortiz, P., Janssens, I.A., Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., Domingo, F., Were, A., Alados-Arboledas, L., 2008. Can flux tower research neglect geochemical CO<sub>2</sub> exchange? *Agric. For. Meteorol.* 148:1045–1054. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2008.02.004>.
- Kuncoro, P.H., Koga, K., Satta, N., Muto, Y., 2014. A study on the effect of compaction on transport properties of soil gas and water I: relative gas diffusivity, air permeability, and saturated hydraulic conductivity. *Soil Tillage Res.* 143:172–179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2014.02.006>.
- Kuzyakov, Y., 2006. Sources of CO<sub>2</sub> efflux from soil and review of partitioning methods. *Soil Biol. Biochem.* 38 (3):425–448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.08.020>.
- Leelamanie, D.A.L., 2014. Initial water repellency affected organic matter depletion rates of manure amended soils in Sri Lanka. *J. Hydrol. Hydromechanics* 62 (4):309–315. <http://dx.doi.org/10.2478/johh-2014-0040>.
- Li, M., Shimizu, M., Hatano, R., 2015. Evaluation of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> hot moments in managed grassland and cornfield, southern Hokkaido, Japan. *Catena* 133:1–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2015.04.014>.
- Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, V., Garcia, B., 2013. The CO<sub>2</sub>-vadose project: dynamics of the natural CO<sub>2</sub> in a carbonate vadose zone. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 14:97–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.017>.
- Menon, M., Jia, X., Lair, G.J., Faraj, P.H., Blaud, A., 2015. Analysing the impact of compaction of soil aggregates using X-ray microtomography and water flow simulations. *Soil Tillage Res.* 150:147–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2015.02.004>.
- Millington, R.J., Quirk, J.P., 1960. Transport in porous media. In: Van Baren, F.A. (Ed.), *Transactions of the 7th International Congress of Soil Science* Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 97–106.
- Millington, R.J., Quirk, J.P., 1961. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57 (8): 1200–1207. <http://dx.doi.org/10.1039/tf9615701200>.
- Moitinho, M.R., Padovan, M.P., Panosso, A.R., Teixeira, D.D.B., Ferraudo, A.S., Scala, L., Jr, N., 2015. On the spatial and temporal dependence of CO<sub>2</sub> emission on soil properties in sugarcane (*Saccharum spp.*) production. *Soil Tillage Res.* 148:127–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2014.12.012>.
- Moldrup, P., Kruse, C.W., Yamaguchi, T., Rolston, D.E., 1996. Modeling diffusion and reaction in soils. 1. A diffusion and reaction corrected finite difference calculation scheme. *Soil Sci.* 161 (6):347–354. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-199606000-00001>.
- Neris, J., Jimenez, C., Fuentes, J., Morillas, G., Tejedor, M., 2012. Vegetation and land-use effects on soil properties and water infiltration of Andisols in Tenerife (Canary Islands, Spain). *Catena* 98:55–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2012.06.006>.
- Neris, J., Tejedor, M., Rodríguez, M., Fuentes, J., Jimenez, C., 2013. Effect of forest floor characteristics on water repellency, infiltration, runoff and soil loss in Andisols of Tenerife (Canary Islands, Spain). *Catena* 108:50–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2012.04.011>.
- Penman, H.L., 1940. Gas and vapour movements in the soil II. The diffusion of carbon dioxide through porous solids. *J. Agric. Sci.* 30, 570–581.
- Phillips, C.L., Nickerson, N., Risk, D., Bond, B.J., 2011. Interpreting diel hysteresis between soil respiration and temperature. *Glob. Chang. Biol.* 17 (1):515–527. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2486.2010.02250.x>.
- Pinginth, N., Leclerc, M.Y., Beasley Jr., J.P., Zhang, G., Senthong, C., 2010. Assessment of the soil CO<sub>2</sub> gradient method for soil CO<sub>2</sub> efflux measurements: comparison of six models in the calculation of the relative gas diffusion coefficient. *Tellus B* 62 (1): 47–58. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0889.2009.00445.x>.
- Pla, C., Cuezva, S., Garcia-Anton, E., Fernandez-Cortes, A., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2016a. Changes in the CO<sub>2</sub> dynamics in near-surface cavities under a future warming scenario: factors and evidence from the field and experimental findings. *Sci. Total Environ.* 565:1151–1164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.160>.
- Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuevas-Gonzalez, J., Andreu, J.M., Cañaveras, J.C., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2015. Definition of microclimatic conditions in a karst cavity: Rull Cave (Alicante, Spain). In: Andreu, B., Carrasco, F., Duran, J.J., Jimenez, P., La Moreaux, J.W. (Eds.), *Hydrogeological and Environmental Investigations in Karst Systems* vol. 1. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 497–503. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17435-3\\_56](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17435-3_56).
- Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Cañaveras, J.C., Benavente, D., 2016b. Assessment of CO<sub>2</sub> dynamics in subsurface atmospheres using the wavelet approach: from cavity atmosphere exchange to anthropogenic impacts in Rull cave (Vall d'Ebo, Spain). *Environ. Earth Sci.* 75 (5):446. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-016-5325-y>.
- Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Cuevas-Gonzalez, J., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2014. Environmental Factors Controlling Transient and Seasonal Changes of Trace Gases within Shallow Vadose Zone. *EGU General Assembly Conference Abstracts* 16, p. 8410.
- Ridgwell, A.J., Marshall, S.J., Gregson, K., 1999. Consumption of atmospheric methane by soils: a process-based model. *Glob. Biogeochem. Cycles* 13:59–70. <http://dx.doi.org/10.1029/1998GB900004>.
- Rivas-Martinez, S., 1983. *Pisos bioclimáticos de España*. Lazaroa 5, 33–44.
- Roduit, N., 2015. JMicroVision: Image Analysis Toolbox for Measuring and Quantifying Components of High-Definition Images. Version 1.2.7. <http://www.jmicrovision.com>, (accessed 15 September 2015).
- Rolston, D.E., Moldrup, P., 2002. Gas diffusivity. In: Dane, J.H., Topp, G.C. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 4: Physical Methods*. SSSA Book Series 5.4, Madison, <http://dx.doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c45>.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* 66, 1739–1758.
- Saiz-Jimenez, C., Cuezva, S., Jurado, V., Fernandez-Cortes, A., Porca, E., Benavente, D., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., 2011. Paleolithic air in perit: policy and science collide at Altamira cave. *Science* 334 (6052):42–43. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1206788>.

- Sanchez-Moral, S., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., Cañaveras, J.C., 2010. Effect of ventilation on karst system equilibrium (Altamira Cave, N Spain): an appraisal of karst contribution to the global carbon cycle balance. In: Andreo, B., Carrasco, F., Duran, J.J., La Moreaux, J.W. (Eds.), *Advances in Research in Karst Media*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 469–474 [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-12486-0\\_72](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-12486-0_72).
- 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. *Sci. Total Environ.* 243–244:67–84. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00348-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00348-4).
- Sanci, R., Panarello, H.O., Osters, H.A., 2009. Assessment of soil moisture influence on CO<sub>2</sub> flux: a laboratory experiment. *Environ. Geol.* 58 (3):491–497. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-008-1522-7>.
- Schlesinger, W.H., Andrews, J.A., 2000. Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry* 48:7–20. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006247623877>.
- Schön, J., 2011. *Physical Properties of Rocks: A Workbook*. Vol. 8. Elsevier.
- Serrano-Ortiz, P., Roland, M., Sanchez-Moral, S., Janssens, I.A., Domingo, F., Godderis, Y., Kowalski, A.S., 2010. Hidden, abiotic CO<sub>2</sub> flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: review and perspectives. *Agric. For. Meteorol.* 150:321–329. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2010.01.002>.
- Shahraeeni, E., Or, D., 2012. Pore scale mechanisms for enhanced vapor transport through partially saturated porous media. *Water Resour. Res.* 48 (5). <http://dx.doi.org/10.1029/2011WR011036>.
- Tang, J.W., Baldocchi, D.D., Qi, Y., Xu, L.K., 2003. Assessing soil CO<sub>2</sub> efflux using continuous measurements of CO<sub>2</sub> profiles in soils with small solid-state sensors. *Agric. For. Meteorol.* 118 (3–4):207–220. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1923\(03\)00112-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1923(03)00112-6).
- Tiab, D., Donaldson, E.C., 1996. *Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- Troeh, F.R., Jabro, J.D., Kirkham, D., 1982. Gaseous-diffusion equations for porous materials. *Geoderma* 27 (3):239–253. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061\(82\)90033-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061(82)90033-7).
- Turcu, V.E., Jones, S.B., Or, D., 2005. Continuous soil carbon dioxide and oxygen measurements and estimation of gradient-based gaseous flux. *Vadose Zone J.* 4 (4): 1161–1169. <http://dx.doi.org/10.2136/vzj2004.0164>.
- Vogelmann, E.S., Reichert, J.M., Prevedello, J., Consensa, C.O.B., Oliveira, A.E., Awe, G.O., Mataix-Solera, J., 2013. Threshold water content beyond which hydrophobic soils become hydrophilic: the role of soil texture and organic matter content. *Geoderma* 209–210:177–187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.06.019>.
- Xu, X., Luo, X., 2012. Effect of wetting intensity on soil GHG fluxes and microbial biomass under a temperate forest floor during dry season. *Geoderma* 170:118–126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.11.016>.
- Xu, L., Baldocchi, D.D., Tang, J., 2004. How soil moisture, rain pulses, and growth alter the response of ecosystem respiration to temperature. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18 (4). <http://dx.doi.org/10.1029/2004GB002281>.
- Zhang, Z.H., Ouriadov, A.V., Willson, C., Balcom, B.J., 2005. Membrane gas diffusion measurements with MRI. *J. Magn. Reson.* 176 (2):215–222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2005.06.009>.
- Zhang, J., Sequaris, J.M., Klumpp, E., 2013. Effects of natural organic matter on the microporous sorption sites of black carbon in a Yangtze River sediment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (10):6992–6998. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1712-z>.
- Zongping, R., Liangjun, Z., Bing, W., Shengdong, C., 2016. Soil hydraulic conductivity as affected by vegetation restoration age on the Loess Plateau, China. *J. Arid Land* 8 (4): 546–555. <http://dx.doi.org/10.1007/s40333-016-0010-2>.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## Artículo 4:

C. Pla, S. Cuezva, E. Garcia-Anton, A. Fernandez-Cortes, J.C. Cañaveras, S. Sanchez-Moral, D. Benavente, 2016. Changes in the CO<sub>2</sub> dynamics in near-surface cavities under a future warming scenario: Factors and evidence from the field and experimental findings. *Science of the Total Environment*, 565: 1151-1164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.160>.

Universidad de Alicante





## Changes in the CO<sub>2</sub> dynamics in near-surface cavities under a future warming scenario: Factors and evidence from the field and experimental findings



C. Pla <sup>a,\*</sup>, S. Cuezva <sup>b,c</sup>, E. Garcia-Anton <sup>b</sup>, A. Fernandez-Cortes <sup>b,d</sup>, J.C. Cañaveras <sup>a</sup>, S. Sanchez-Moral <sup>b</sup>, D. Benavente <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig, 03690 Alicante, Spain

<sup>b</sup> Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain

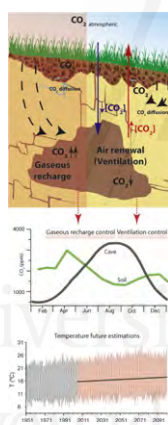
<sup>c</sup> Geomnía Natural Resources SLNE, 28006 Madrid, Spain

<sup>d</sup> Department of Earth Sciences, Royal Holloway, University of London, Egham, Surrey TW20 0EX, UK

### HIGHLIGHTS

- The outdoor atmosphere, the soil/rock membrane and the underground atmosphere are closely related
- Climatic parameters regulate whether the subterranean environment acts as a CO<sub>2</sub> sink or source
- CO<sub>2</sub> diffusion recharges the cave and decreases as the soil water content increases
- The soil CO<sub>2</sub> concentration is parameterized as function of the soil moisture and temperature
- Future predictions about climate change may consider caves as natural CO<sub>2</sub> sources

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 23 February 2016

Received in revised form 16 May 2016

Accepted 22 May 2016

Available online 31 May 2016

Editor: Dr. Simon Pollard

#### Keywords:

CO<sub>2</sub> source

CO<sub>2</sub> sink

CO<sub>2</sub> redistribution

Soil

### ABSTRACT

This study is based on field monitoring of a cave-soil-atmosphere system validated with laboratory experiments. CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn dynamics in the cavity are dependent on climatic parameters, mainly on the differences between the outdoor and indoor temperature. The annual cycles in the cave are characterized by two outstanding phenomena: cave gas recharge and ventilation when the cave acts as a gas sink or source. A permanent relationship with soil above the cave exists. The soil temperature and moisture are responsible for CO<sub>2</sub> production on various time scales. Soil CO<sub>2</sub> at the Rull site reaches values higher than 3000 ppm in April–May, but falls to nearly 1000 ppm during the summer. Maximum CO<sub>2</sub> values in the cave are reached in the warmest months and are in accordance with soil CO<sub>2</sub> values. The maximum CO<sub>2</sub> concentration in the cave is 3470 ppm on average, while the minimum is 623 ppm. To describe the field findings, CO<sub>2</sub> production and diffusion experiments related to the soil behaviour were developed. The results show that the soil CO<sub>2</sub> production increases as the soil temperature and moisture increase according to a calculated logarithmic equation until the soil water content exceeds the saturation value. The soil-produced CO<sub>2</sub> reaches the Rull cave by diffusion, which in Rull soil is reduced to

\* Corresponding author at: Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig, 03690 Alicante, Spain.  
E-mail address: [c.pla@ua.es](mailto:c.pla@ua.es) (C. Pla).

Underground cave  
CO<sub>2</sub> future estimations

approximately 60% when the soil water content increased from 0 to 30%. We estimated that 57 kg of CO<sub>2</sub> was emitted from the cave to the atmosphere in an annual cycle, considering a cave volume of 9915 m<sup>3</sup>. Finally, projections of the future climate at the study site confirm a general tendency for annual-mean conditions to be warmer and drier, which will directly affect the soil CO<sub>2</sub> production. In this situation, the Rull cave will experience changes in the stored and subsequently exchanged annual amount of CO<sub>2</sub>.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Shallow caves are widely distributed across continental ecosystems and contain a significant volume of underground air with high concentrations of soil-derived CO<sub>2</sub> (Wood, 1985; Bourges et al., 2001, 2014; Faimon et al., 2006; Cuezva et al., 2011; Fernandez-Cortes et al., 2011, 2015a; Garcia-Anton et al., 2014). Specifically, karst ecosystems are characterized by an inherently high capacity for gas exchange with the atmosphere. The continuous balance calculated for CO<sub>2</sub> increases due to anthropogenic emissions do not coincide with those observed in the atmosphere, demonstrating the existence of a significant missing terrestrial sink (Tans et al., 1990; Houghton et al., 1998). Some initial studies highlighted the potential contribution of carbonate dissolution processes to this “unknown” sink (Liu and Zhao, 2000; Gombert, 2002), however, it has been traditionally neglected or underestimated in studies about net carbon balance in terrestrial ecosystems (Serrano-Ortiz et al., 2010). The ongoing interest in below-ground CO<sub>2</sub> capture and storage as a potential mitigation strategy to reduce human CO<sub>2</sub> atmospheric emissions has emphasized the need for more knowledge regarding geological storage capacity (Post et al., 2012; Nickerson and Risk, 2013). Although estimations of the net contribution of karst areas to the global carbon cycle is still under debate (Liu and Zhao, 2000; Liu et al., 2010; Serrano-Ortiz et al., 2010; Martin et al., 2013; White, 2013; Fernandez-Cortes et al., 2015b; Milanolo and Gabrovšek, 2015) there is evidence of their role as a CO<sub>2</sub> source and sink.

In underground karstic caves, the stored air is enriched with CO<sub>2</sub> due to, among other principal contributors, natural fluxes associated with direct diffusion and/or convection from the soil and CO<sub>2</sub> related to the ground air zone formed by the decay of organic matter washed down into the unsaturated zone (Mattey et al., 2016). CO<sub>2</sub> dissolution in water filling the soil-epikarst pore space results in CO<sub>2</sub> degassing from the drip water that also contributes to increases in the cave air CO<sub>2</sub> content.

Soil is the component of the terrestrial ecosystem that emits the largest amount of CO<sub>2</sub> (Ryan and Law, 2005; Goffin et al., 2014). Caves participate in the redistribution of this soil CO<sub>2</sub> by acting as temporary CO<sub>2</sub> reservoirs during certain periods. CO<sub>2</sub> fluxes are the result of soil-produced CO<sub>2</sub> which is subsequently transported from its place of production. Both processes comprise soil respiration, which closely depends on the atmospheric conditions. Furthermore, soil and chemical properties, and microbial and root activities and the activities of macro- and microfauna are essential regulators, as well (Zanchi et al., 2014).

Many studies have found that soil respiration is closely related to soil temperature and moisture because biological activities in the soil are strongly affected by environmental factors (Fang et al., 1998; Gullledge and Schimel, 2000; Lavigne et al., 2004; Badia et al., 2013; Sun et al., 2013; Chang et al., 2014). Small changes in ecosystem respiration due to climate change may alter the amount of CO<sub>2</sub> emitted. Atmospheric and underground CO<sub>2</sub> concentrations will also vary directly with the CO<sub>2</sub> emitted. Unless there is a discovery in the future, there is no clear response to predictions about variations in CO<sub>2</sub>, but it is currently becoming a crucial step in quantifying how ecosystem respiration will respond to environmental perturbations (Xu et al., 2004).

The existing close relationships between the outdoor atmosphere, the soil/rock membrane and the underground atmosphere constitute a multicomponent system that works in concert. Variations in one

component affect the others. As consequence, targeted research of the relationships among the components and their response to various regulators will allow for the estimation of more precise variations of future climate change.

Monitoring underground environments is a key factor in understanding these processes. Cave climate and particularly, cave temperature is usually considered to be relatively stable (Bourges et al., 2006; Ravbar and Kosutnik, 2013). If the soil temperature is a principal controller of soil respiration, the difference between the outdoor and cave temperature are essential in whether the cave acts as a CO<sub>2</sub> source or sink (Faimon et al., 2006; Benavente et al., 2011; Sanchez-Cañete et al., 2013; Mattey et al., 2016). An understanding of all of these interactions will result in more accurate determinations of the CO<sub>2</sub> contents that are interchanged annually, especially for detecting changes in the CO<sub>2</sub> contribution to the global carbon cycle.

The purpose of this study was to elucidate the mechanisms and identify the environmental factors that control gas transport through the soil and rock and their implication in the balance of atmospheric CO<sub>2</sub>. The results of the study emphasize the main drivers in this multi-component system. To achieve the goal of comprehensive climate monitoring, cave air and soil parameters were used to capture the response of the pCO<sub>2</sub> in the underground air to changes in the outdoor and soil conditions. Both, the cave and soil exhibit cyclic and repetitive seasonal behaviour, which allows an understanding of the principles of their interactions and their possible responses versus future climate change. The field results were treated and filtered by discrete wavelet transformation and then related to the laboratory results. The laboratory experiments were specially designed to understand the soil response to changes in temperature and soil moisture, representing field conditions. Finally, we evaluated the estimated changes in the CO<sub>2</sub> concentration according to predictions of future climate change. The CO<sub>2</sub> concentration was parameterized via the logarithmic expression of moisture and soil temperature obtained via laboratory experiments and validated with field data.

## 2. Methodology

### 2.1. Site information

The field data sets analysed in this study were produced from the continuous measurements performed in Rull cave (38° 48' 40"N; 0° 10' 38"W), in the south-eastern area of Spain (Alicante province) (Pla et al., 2015). The cave is located in massive Miocene conglomerates, with considerable textural and petrophysical complexity, which were deposited on Cretaceous limestones. The relative thickness of the overlying host rock varies from 9 to 23 m. The soil profile above the cave has a thickness of about 1 m with fine to coarse texture and no differentiated horizons. The vegetation consists of C3 plants, which are distributed in the form of Mediterranean shrubs (*Chamaerops humilis*, *Osyris quadripartite*, *Rosmarinus officinalis*, *Erica multiflora*, *Cistus albidus*, *Ulex parviflorus*). Rull cave area is defined by a Mediterranean sub-humid climate (Rivas-Martinez, 1983). A nearly 3-year record (December 2012–January 2016) reveals that mean value of annual precipitation in Rull cave was 457 mm. Averaged temperatures varied from 10.4 °C in the coldest months to 30.1 °C in summer. Inside the cave there is predominance of thermo-hygrometric stability, even with the presence of visitors (average annual value of 13,074 people in the period 2013–2015).

Mean temperature inside the cavity was 16.4 °C with thermal amplitude lower than 0.5 °C. The gaseous regimen in the indoor atmosphere is characterized by annual cycles with two main stages (Pla et al., 2016a). Throughout the outgassing stage the connexion between the underground and the outdoor atmosphere predominates and the gaseous interchange is allowed. Thus a ventilation process (temperature-driven air flow) is responsible for the gaseous removal from the cavity when the cave temperature is higher than the outdoor temperature. CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn concentration in this stage had an average value of 623 ppm and 712 Bq m<sup>-3</sup> respectively. During the warmest season, when outdoor temperature is higher than the cave temperature, the cavity suffers an isolation stage; the gaseous interchange is limited and, as consequence, the gaseous concentration increases sharply. Mean CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn concentrations were 3544 ppm and 3195 Bq m<sup>-3</sup> respectively.

## 2.2. Field sampling

### 2.2.1. Environmental measurements

Standard microclimatic and meteorological parameters were measured continuously from December 2012 to January 2016. Inside the cavity, the monitoring station was composed by an 8-channel, 16-bit datalogger (COMBILOG TF 1020, Theodor Fiedrich & Co., Germany) with a suite of probes. Particularly, a non-dispersive infrared analyser, (ITR 498, ADOS (Germany)) 0–10,000 ppm measurement range and 0.3% accuracy with a suction pump, was used to measure CO<sub>2</sub> concentrations. Air temperature and relative humidity were measured by an HygroClip S3 sensor (Pt100 1/10 DIN temperature sensor and Rotronic humidity sensor). Measurement ranges were from –40 to 100 °C and 0–100% with accuracies of ±0.10 °C and ±0.8% respectively. Atmospheric pressure was measured with a silicon capacitive sensor Vaisala BAROCAP-PTB 100 (Finland) with a measure range and accuracy of 800–1100 ± 0.3 hPa. The station scanned each sensor every 10 s and recorded the 15-min averages. Radon concentrations were determined with a Radim 5WP Radon monitor (SMM Company, Prague, Czech Republic). The device was designed to support high humidity conditions. This monitor determines radon concentration by measuring gross α-activity of the radon decay products <sup>218</sup>Po and <sup>214</sup>Po, collected electrostatically on the surface of a Si-semiconductor. The lowest detectable activity is 80 Bq m<sup>-3</sup>, for 1-h measurements with a statistical error equal to ±20%, and the maximum is 150 kBq m<sup>-3</sup>. Outside the cave, a weather station (HOBO U30, Onset, Bourne, MA, USA) with an array of sensors was employed to record atmospheric conditions (air temperature, relative humidity and barometric air pressure with measuring ranges and accuracies of 0–50 ± 0.03 °C, 0–100% ± 0.6% and 800 to 1100 ± 0.1 mbar respectively). Rainfall amount was registered by a 147 RG2-M rain gauge (Onset Computer Corporation, Bourne, MA, USA, resolution 0.2 mm). In addition, from February 2015 to January 2016, soil temperature and volumetric content (VWC) were controlled by a HOBO U12 (Onset, Bourne, MA, USA, accuracy ± 0.5 °C) and by an ECHO EC-5 (Decagon Devices, USA, accuracy 1–2%) respectively, buried in soil at 20 cm depth.

### 2.2.2. Gas sampling and analysis

Discrete air samples were monthly-bimonthly collected from January 2014 to May 2015 in order to characterize the spatial distribution and temporal variations of CO<sub>2</sub> concentration in background atmosphere, cave and soil air and its isotopic value, δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Soil air was pumped using a micro-diaphragm gas pump (KNF Neuberger, Freiburg, Germany) at 3.1 l min<sup>-1</sup> at atmospheric pressure and a steel tube with grooved sides at its ends (0.35 m depth). Exterior air and air from the cave was sampled with an air pump. Air was stored in 1 l Tedlar bags with lock valves and then analysed in a period no longer than 48 h after sampling using a Picarro G2101-i analyser (California, USA, accuracy of 0.3‰ for δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> after 5 min of analysis) that employs cavity ring-down spectroscopy (CRDS-WS) (Crosson, 2008). The analyser measures

the isotopologues of the carbon dioxide (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) and automatically calculates the isotopic value, δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Further technical specifications and details about the quality control of measurements are described by Garcia-Anton et al. (2014) and Fernandez-Cortes et al. (2015a). The number of analysed samples was 200 (96 from the cavity, 58 from soil air and 46 from exterior atmosphere). The isotopic analyses of δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> finished after May 2015. Afterwards, discrete measures of CO<sub>2</sub> in the atmosphere and soil were carried out with a Senseair portable CO<sub>2</sub> concentration sensor (SenseAir, Sweden, measuring range 0–10,000 ppm, accuracy ± 20 ppm). To measure CO<sub>2</sub> in soil, the soil air was extracted using a microdiaphragm gas pump (KNF Neuberger, Freiburg, Germany) at 3.1 l min<sup>-1</sup> at atmospheric pressure and a steel tube with grooved sides at its ends. The steel tube was directly connected by using a polyurethane tube, to the gas inlet of the portable probe. In the cave, continuous measurements of CO<sub>2</sub> concentration were performed with the microclimatic station and verified with the measurements obtained with the portable probe.

### 2.2.3. 24 h flux campaign

With the aim to analyse the soil behaviour and its evolution in a 24 h cycle, a flux campaign was performed in Rull site. In addition, these measurements were accompanied by isotopic measurements to evaluate the relative contributions of diffusion and advection to temporal variations of soil CO<sub>2</sub> concentration. The equipment consisted of an automated soil CO<sub>2</sub> flux system (Li-8100, Li-Cor, 1.5% accuracy of CO<sub>2</sub> concentration reading) with Long-Term Chamber 8100-104 to make continuous measurements. The chamber was installed over a single PVC collar (20 cm inner diameter), which was permanently installed in the soil. The flux sampling, 24 h length, was developed on July 17, 2015. The Long-Term Chamber was programmed to make 3 consecutive measurements (allowing aeration between them) every hour. Soil CO<sub>2</sub> fluxes were estimated using the initial slope of a fitted exponential curve adjusted for the total (chamber and collar) volume. To ensure the validity of the measurements, 3 repetitions of the flux measure were performed every hour and then an average flux value was obtained. This 24 h campaign was completed with soil CO<sub>2</sub> concentration and δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> sampling every 2 h by collecting 1 l Tedlar bag from soil. Inside the cave, continuous measurements of microclimatic parameters were registered while 3 discrete air samples were performed to analyse the δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in cave air.

## 2.3. Laboratory experiments

### 2.3.1. Soil properties

Soil samples were collected from the upper 30-cm layer of Rull cave field site. The soil was prepared following the same procedures in all the experiments. The organic layer and roots were removed and then the soil was dried at 40 °C during 48 h. Once removed the H horizon, the experimentation was performed with the unique existing soil horizon with uniform physical properties.

Physical properties of the soil above Rull cave were determined in order to characterize the soil employed in the laboratory experimentation. Bulk and grain density of soil are respectively 1.3 and 2.36 g cm<sup>-3</sup>, with total porosity of 52%. The grain size distribution is: 0.002 mm (2.2%), 0.063–0.002 mm (80.1%) and 2–0.063 mm (17.7%), i.e., Rull soil is classified as silty/silty-loam soil. Soil is mainly composed by quartz (70%), phyllosilicates (20%), calcite (5%) and feldspars (5%). Organic matter content, determined by the Walkley-Black method, is 14.7%.

### 2.3.2. Soil column experiments

To measure CO<sub>2</sub> diffusion through soil, a particular laboratory experiment was specially designed for this study (Fig. 1). The experiment consisted in a soil column design to perform a gaseous CO<sub>2</sub> injection. From a PVC (polyvinyl chloride) pipe a cylinder of 60 cm long and 22 cm diameter was obtained. A pair of 3 cm diameter holes was drilled



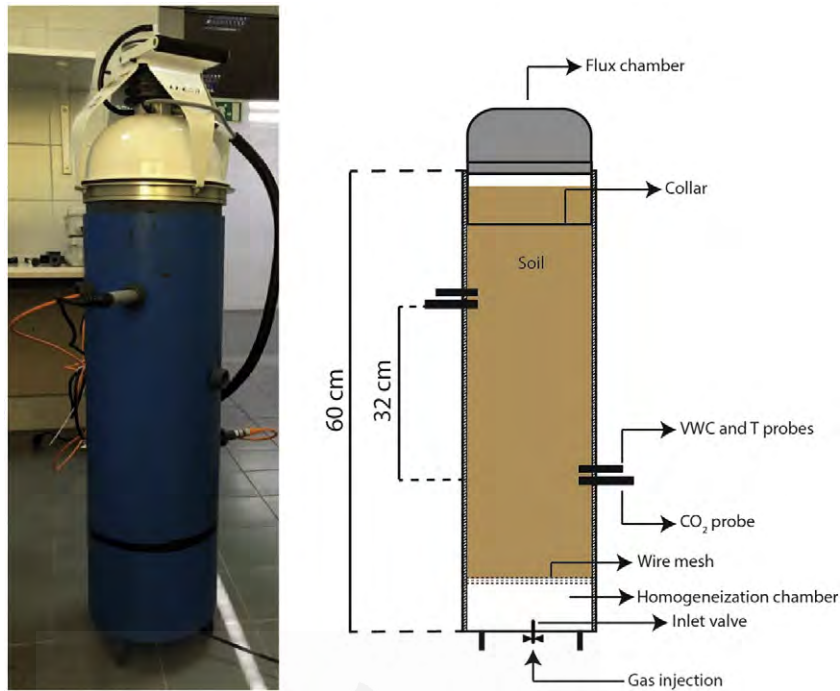


Fig. 1. Soil column experimental setup.

up along the column with a vertical separation of 32 cm in order to allocate the sensors. The holes were diametrically distributed avoiding vertical allocation. They were designed to hermetically and horizontally positioned one CO<sub>2</sub> (GMP222 Vaisala Carbocap, 0–8000 ppm measurement range, accuracy  $\pm 1.5\%$ ), one temperature (PT-100, accuracy  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and one volumetric water content probe (ECHO EC-5, Decagon Devices, accuracy 1–2%) at every height poked into the soil and connected to a datalogger (CR-1000 Campbell Scientific). A homogeneous representative field dried sample was packed manually into the PVC piece to accomplish a uniform compaction and create a field analogue sample, trying to match the most similar field conditions. Particular care was considered when compacting the soil to avoid preferential fluxes between the pipe walls and soil. The column was then left to equilibrate for two weeks before the gas experiment started. Similar experiment was successfully developed by O'Brien et al. (2014). The entire soil column was supported by a wire mesh placed in the bottom of the column and, beneath this wire mesh, a homogenization chamber 18 cm height and the same diameter of the PVC column, was set up. The bottom of the chamber was supplied with an inlet valve in order to allow the CO<sub>2</sub> injection. In every experiment 1 l of CO<sub>2</sub> (g) was injected. Gas diffused through the soil column, entering by the wire mesh. The changes with time in CO<sub>2</sub> concentrations, temperature and volumetric water content (VWC) were measured with the two different set of probes located at the different heights. In addition, independent measurements of CO<sub>2</sub> fluxes ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) from soil surface to open atmosphere were obtained continuously using an automated soil CO<sub>2</sub> flux system (Li-8100, Li-Cor, 1.5% accuracy of CO<sub>2</sub> concentration reading) with Long-Term Chamber 8100-104, allowing aeration between measurements. The soil column experiments were run twice: with completely dry soil (VWC =  $0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ ), and with partially wet soil (VWC =  $0.16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ ). To accomplish the partial wetting, 3.8 l of water were added to soil and homogeneously mixed before filling the pipe. As consequence, water content was uniform in the whole soil column.

### 2.3.3. Soil incubation experiments

In order to understand the effect of soil moisture and temperature variations in the production of soil CO<sub>2</sub>, 12 soil samples (150 g soil placed in bottles) were added different water amounts and were tested

under different temperature cycles in an incubation experiment. To prepare soil samples they were carefully homogenized. Water was added to the mixture, which was weakly stirred in order to accomplish a homogeneous moisture, and then samples were left to equilibrate for 24 h. The different moisture treatments consisted in the addition of 0, 10, 17, 25, 32, 36, 40, 45, 50, 75, 95 and 109 g of water to the different soil bottles (150 g). Temperature conditions were accomplished by plunging the soil samples in a refrigerated bath circulator (WiseCircu WCR). The 12 samples were tested under two different consecutive cycles (24 h long approximately in total) of temperature variation. At first, temperature increased from 5 to 30  $^{\circ}\text{C}$  and following this, temperature decreased from 30 to 5  $^{\circ}\text{C}$ .

Volumetric water content (VWC) and temperature were measured with an ECHO EC-5 (Decagon Devices, accuracy 1–2%) and a PT-100 (accuracy  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) respectively. CO<sub>2</sub> soil concentration from each sample was measured by using a GMP222 (Vaisala Carbocap, 0–8000 ppm, accuracy  $\pm 1.5\%$ ) buried in vertical position mounted in an open-end adapter.

### 2.4. Signal analysis

Microclimatic signals from Rull cave were filtered by performing wavelet analysis (in particular the discrete wavelet transform (DWT)). The purpose of the filtering was focused on the CO<sub>2</sub> signal, and had the objective of removing the effect of the high-frequency events in the signal (essentially the effect of the visitors, as other high frequency events, i.e. precipitation, were scarce in the study area during the recorded period). This allows highlighting the low-frequency events (natural trends) from the signal and thereby extracting more concise conclusions when dealing with the natural processes that occur in the cavity. When subtracting the high-frequency component, some medium-term component may remain in the total CO<sub>2</sub> signal due to the effect of visitors. Pla et al. (2016a) demonstrated the natural signal trend predominance in the annual record at the Rull site. Therefore, the effect of the medium-term component could be considered as negligible in this study. In addition, the obtained conclusions in the cave, were useful to determine the employed mother wavelet filter and the scale used in DWT analysis (Daubechies 5, which experimentally has



been considered appropriate for the study of microclimatic signals and scale 8, which contain 1-year periodicity).

In this study the wavelet analysis was carried out by the MATLAB-based computer code Environmental Wavelet Tool (EWT) (Galiana-Merino et al., 2014).

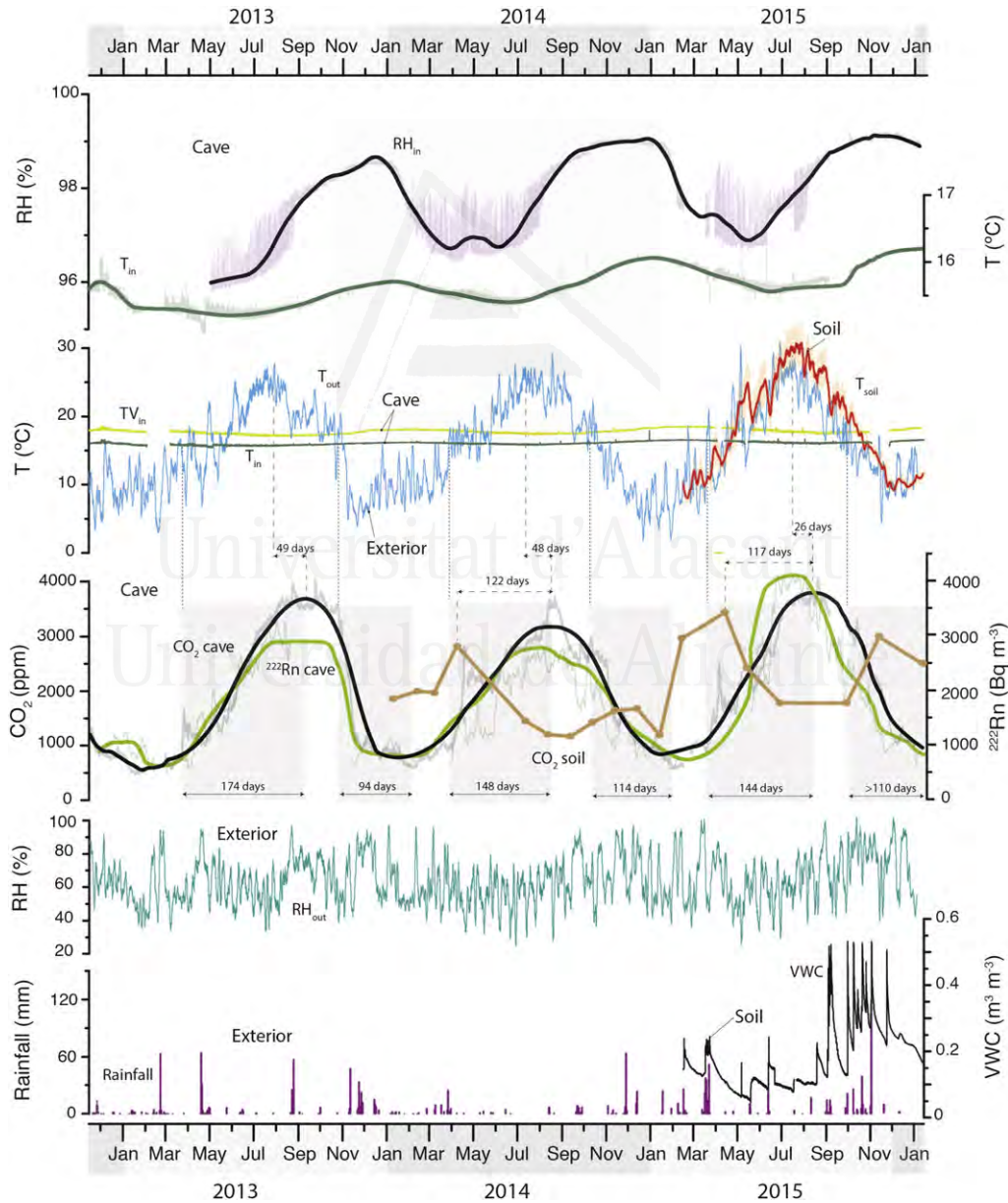
### 3. Results

#### 3.1. Annual variability of gases at the Rull site

The annual cycles of the gases CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn in the cave air are parallel, hardly without a lag between the seasonal maximum and minimum. These cycles define the maximum and minimum concentration of gas in the cave, and related to this, they allow the establishment of the recharge-discharge (degassing) stages of the cavity. Fig. 2 and Table 1 summarize the microclimatic conditions of the cave and rainfall for the whole period.

The filtered signals (December 2012–January 2016) are assumed to represent the natural processes that occur within the cavity once the high-frequency disturbance has been removed. Over a 3-year period, an upward interannual trend was detected in the outdoor and indoor temperatures (T<sub>out</sub>, T<sub>in</sub>) and most of the parameters, with the exception of CO<sub>2</sub> concentration inside the cavity, outdoor relative humidity (RH<sub>out</sub>) and accumulated rainfall, which differed from the tendency in 2014. The upward trend (Table 1) was confirmed by the permanent probes installed in the cavity and also by the portable probes used in the field studies. Inside the cavity, average value of the T<sub>in</sub> and RH<sub>in</sub> increase was 0.2 °C year<sup>-1</sup> and 0.3% year<sup>-1</sup>, respectively, over the entire period. The average increase in T<sub>out</sub> was 0.4 °C year<sup>-1</sup>.

A key factor in the degassing (ventilation) stage is that the beginning and the end of this stage is clearly established by the relationship between T<sub>out</sub> and T<sub>in</sub>. Fig. 2 shows the results of the temporal variation in the soil CO<sub>2</sub> and the simultaneous CO<sub>2</sub> concentration in the cave air. In a cave, the partial pressure of CO<sub>2</sub> might be large enough to affect



**Fig. 2.** Microclimatic conditions of the cave and the outdoor and soil meteorological parameters for the studied period. Shaded areas in the graph indicate the length of the gaseous recharge and ventilation of the cavity. Dashed lines indicate when the cave changes from recharge state (isolation) to outgassing (ventilation). Period of time between maximum value of T<sub>out</sub>–T<sub>in</sub> difference and maximum value of cave air CO<sub>2</sub> and between maximum soil CO<sub>2</sub> and cave air CO<sub>2</sub> are also indicated (see text and Table 2). Virtual T<sub>in</sub> is calculated in order to detect the effect of the partial CO<sub>2</sub> pressures (see text). Thick lines in the signals are the result of DWT filtering.

**Table 1**  
Microclimatic conditions of the cave and rainfall for the whole period.

		CO <sub>2</sub> (ppm)	<sup>222</sup> Rn (Bq m <sup>-3</sup> )	T indoor (°C)	RH indoor (%)	Annual rainfall (mm)
2013	Average	1943	1394	15.9	97.6	501
	Maximum	3581	2884	16.1	98.5	
	Minimum	526	679	15.7	96.4	
2014	Average	1935	1648	16.1	98.0	248
	Maximum	3169	2759	16.5	99.0	
	Minimum	695	816	15.9	97.2	
2015	Average	2273	2299	16.3	98.2	623
	Maximum	3659	4041	16.6	99.1	
	Minimum	647	641	16.1	97.1	

the air density. Therefore, Kowalski and Sanchez-Cañete (2010) proposed a definition for the virtual temperature, which takes into account the heaviness of CO<sub>2</sub>. As a consequence, the difference between outside and virtual indoor temperature,  $TV_{in}$ , is used to describe the degassing stage rather than the  $T_{in}$ - $T_{out}$  relationship. Fig. 2 shows a slight delay in the degassing stage considering both  $T_{in}$  and  $TV_{in}$ . Thus, effect of the partial CO<sub>2</sub> pressure on the degassing stage is not the determinant in this cave, so therefore we consider  $T_{out}$  and  $T_{in}$  in the calculations.

The maximum values of the CO<sub>2</sub> concentration in soil during the annual cycle occurred in the spring and were 2769 and 3431 ppm in April 2014 and April 2015, respectively. Different factors affected the maximum value of the soil CO<sub>2</sub>, such as the vegetation growth, which significantly increases the soil respiration rate (Liu et al., 2016). On the contrary, the lowest CO<sub>2</sub> soil concentrations were detected between August and September for both cycles (1167 and 1778 ppm in 2014 and 2015, respectively). The soil CO<sub>2</sub> maximums and minimums preceded the maximums and minimums of the cave CO<sub>2</sub> concentration. The maximum values of soil CO<sub>2</sub> occurred in 2014 and 2015, 122 and 117 days in advance of the maximum CO<sub>2</sub> concentration in the cave air. In addition, in 2013, 2014 and 2015, the maximum CO<sub>2</sub> concentration in the cave air occurred 49, 48 and 26 days, respectively, after the occurrence of the maximum difference between  $T_{out}$  and  $T_{in}$  (Table 2). Fig. 2 also shows the diary rainfall for the entire period and the soil temperature ( $T_{soil}$ ) and the VWC for the last ten months of the study. Some differences were found in the rainfall amount during these 3 years. In the first year, the total rainfall amount was 501 mm, but 2014 had the least rainfall (248 mm), which is more than a 50% reduction when considering both 2013 and 2015 (2015 was the wettest year with 623 mm). The higher soil CO<sub>2</sub> concentrations in 2015 seem to be related to this. Even considering the short register of  $T_{soil}$  and VWC, the increase in soil CO<sub>2</sub> concentration in 2015 was affected by the rainfall episodes (May and October–November 2015), which directly increased the soil VWC. Soil temperature follows the same pattern as the atmospheric air temperature ( $T_{out}$ ) and this is the principal influential factor. The lowest daily average value of  $T_{soil}$  (6.8 °C) was registered in February while maximum was registered at the end of July (28.9 °C). The  $T_{soil}$  directly depends on the  $T_{out}$  with a time mismatch relative to the soil thermal conductivity.

### 3.2. The $\delta^{13}CO_2$ isotopic signal and CO<sub>2</sub> sources

The soil-cave-atmosphere relationships were established from the results of the air sampling and analyses of the CO<sub>2</sub> abundance and its carbon isotopic signature in the Rull cave. Carbon dioxide in the soil is mainly derived from two sources: the respiration of living plants and

the decomposition of organic matter by soil microorganisms (Amundson et al., 1998). The plant contribution to soil respiration might be substantial in the spring (the vegetation growing season might be related to an increase in soil-produced CO<sub>2</sub>), but in the Rull area, plants are scarce and basically composed of Mediterranean shrubs, which suffer from prolonged dry periods. Matteucci et al. (2015) recently demonstrated that the soil respiration estimate for a Mediterranean forest during a dry period was driven mostly by microbial respiration.

Fig. 3(a) shows the Keeling plot for the Rull samples. The Keeling plot for the analysis of the  $\delta^{13}CO_2$  isotopic signal (Keeling, 1958) demonstrates that the CO<sub>2</sub> concentration in Rull cave air is the result of mixing the background atmospheric CO<sub>2</sub> with the soil-produced carbon dioxide. When performing the linear fitting with the annual data, the y-intercept value (−27.00‰) of the Keeling model for Rull samples indicates a dominant component of the soil organic CO<sub>2</sub> originated from soil organic respiration (Garcia-Anton et al., 2014). The carbon isotope chemistry of a soil will be therefore the result of the respiration of plant roots and the microbial decomposition of soil organic matter. For C3 plants, the average  $\delta^{13}CO_2$  value is −27‰ (Deines, 1980; Amundson et al., 1998).

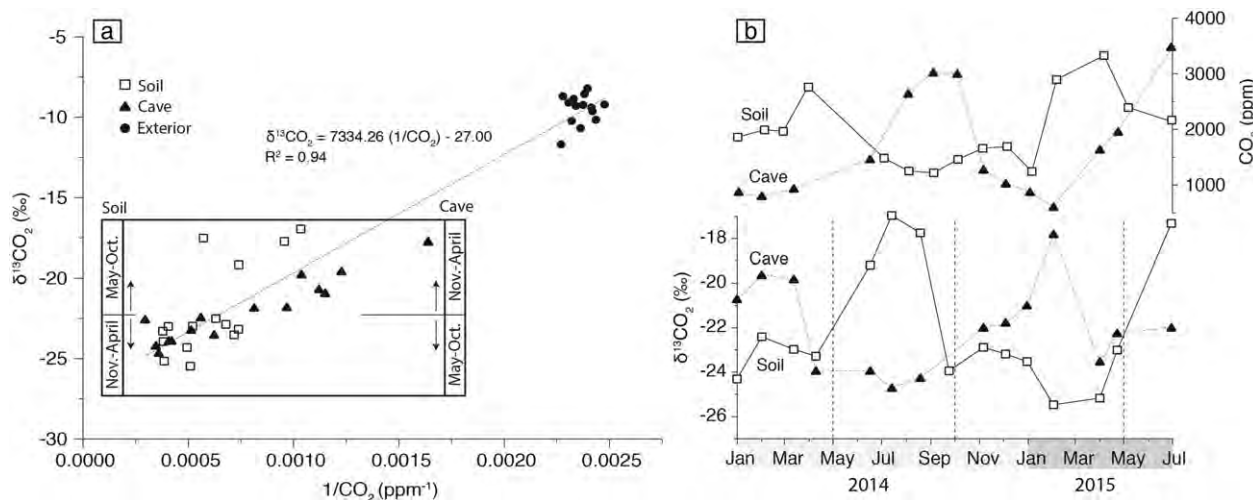
The  $\delta^{13}CO_2$  measurements performed in the Rull cave during 2014–2015 allowed the identification of the recharge-discharge (degassing) stages of the cavity. Fig. 3(b) describes the annual changes in the soil and cave  $\delta^{13}CO_2$  and CO<sub>2</sub> concentration. The soil  $\delta^{13}CO_2$  showed a negative relationship with the soil CO<sub>2</sub> concentration. A decrease in the soil  $\delta^{13}CO_2$  value (lighter values) indicates a period dominated by soil CO<sub>2</sub> production. In the cave, the heavier  $\delta^{13}CO_2$  values are related to the major influence of the external atmosphere, which occurs during the degassing stage (i.e., during the coldest months). Lighter values of  $\delta^{13}CO_2$  in the cavity indicate a major effect of the soil-produced CO<sub>2</sub>, which predominates in the recharge stage during the warmest months.

### 3.3. Daily variations in the soil-produced CO<sub>2</sub>

The parameters we monitored and the analysis we performed in July 2015 in Rull soil over a 24 h period provided a daily cycle of the soil atmosphere behaviour. Fig. 4 shows the daily variations of the soil CO<sub>2</sub> concentration and fluxes with respect to the  $T_{soil}$  and the VWC. At night, when the soil CO<sub>2</sub> concentration and flux are lower, peaks in the  $\delta^{13}CO_2$  indicate a likely lower activity of soil microorganisms as a consequence of the decrease in  $T_{soil}$ . At midday, the occurrence of major fluxes and soil CO<sub>2</sub> concentrations are related and depend on the  $T_{out}$  and the  $T_{soil}$ . Lighter values of  $\delta^{13}CO_2$  imply major soil microorganism activity and thus a higher CO<sub>2</sub> content in the soil. In addition,

**Table 2**  
Length (days) of the different significant periods in the cavity (see text and Fig. 2).

Year	Gaseous recharge (diffusion)	Gaseous discharge (ventilation)	Maximum soil CO <sub>2</sub> – maximum cave air CO <sub>2</sub>	Maximum ( $T_{out}$ - $T_{in}$ ) difference – maximum cave air CO <sub>2</sub>
2013	174	94	–	49
2014	148	114	122	48
2015	144	>110	117	26



**Fig. 3.** (a) Keeling plot for the discrete sampling (average value from each performed campaign) for Rull soil, exterior air and cave air. Changes in  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) in soil and cave air due to annual cycles are indicated in the frame. (b) Soil and cave  $\text{CO}_2$  concentration (ppm) and  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰). Values obtained from the discrete samples from January 2014 to July 2015. Dashed vertical lines indicate changes in  $\delta^{13}\text{CO}_2$  (‰) due to annual cycles.

when soil flux shows the maximum value (nearly  $5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) from 13:30 to 16:00, the atmospheric air  $\delta^{13}\text{CO}_2$  reaches more negative values that could be consequence of the soil flux.

In the 24 h study, the major soil microorganism activity was found at midday, but on an annual time scale and at the Rull site, it generally occurs during April–May (Fig. 3(b)). If the average value of  $\delta^{13}\text{CO}_2$  within the 24 h time period is compared to the annual value, it indicates low soil activity and a ventilated soil air, which is in line with the dry state of the soil during the day (high temperatures are responsible for a low soil water content that allows gaseous circulation through the soil pore system). During night, an increase in the soil VWC is likely due to dew condensation and the higher  $\text{RH}_{\text{out}}$  (up to 90%). Fernandez-Cortes et al. (2013) demonstrated that water condensation in the pore system is triggered when the partial pressure of the vapour in the air exceeds the vapour pressure at the temperature of the soil surface, or at the temperature of the water film previously condensed on the soil surface. Water condensation is greater due to the presence of the pore structure and dissolved salts. In porous materials such as the overlying soil, water condenses at a relative humidity (RH) below saturation (100% relative to the planar water surface). For RH values between 75 and 85% at a constant temperature, the water layers merge into the small pores due to capillary condensation, which is effective for pore radii close to  $0.1 \mu\text{m}$ . When the RH exceeds 85%, capillary condensation becomes important and produces a significant increase in soil water content. The grain size distribution and the presence of phyllosilicates in the Rull soil indicate the presence of a pore size lower than  $0.1 \mu\text{m}$ , so it is feasible that during the night, an effective condensation in the soil pore system occurs. The same process has been previously identified in other soils above caves (Cuezva et al., 2011).

During a 24 h period, the temperature decrease at night is responsible for the decrease in the soil  $\text{CO}_2$  production. The  $\text{CO}_2$  concentration in atmospheric air remained almost constant for the entire study (the average value was  $431 \pm 20$  ppm). The  $\delta^{13}\text{CO}_2$  in the atmospheric air showed variations ranging from  $-4.35$  to  $-8.82$ ‰ with an average value of  $-6.71$ ‰. Although the annual cycle in the Rull cave exhibited significant variations in cave  $\text{CO}_2$  concentration, no significant differences were detected in the daily cycle because  $T_{\text{out}} > T_{\text{in}}$ , which led to a reduction in the connexion between cave-soil-atmosphere. The discrete values of the cave air  $\delta^{13}\text{CO}_2$  seemed to vary over a short range, remaining almost constant. The range varied from  $-22.16$  to  $-22.23$ ‰ so no substantial variations of this parameter were identified. The cave air  $\text{CO}_2$  was  $3483 \pm 91$  ppm. The narrow variations in the cave

air  $\delta^{13}\text{CO}_2$  and concentration indicated a lack of connexion in the gaseous exchange between soil and cave.

### 3.4. $\text{CO}_2$ diffusion in soil experiments

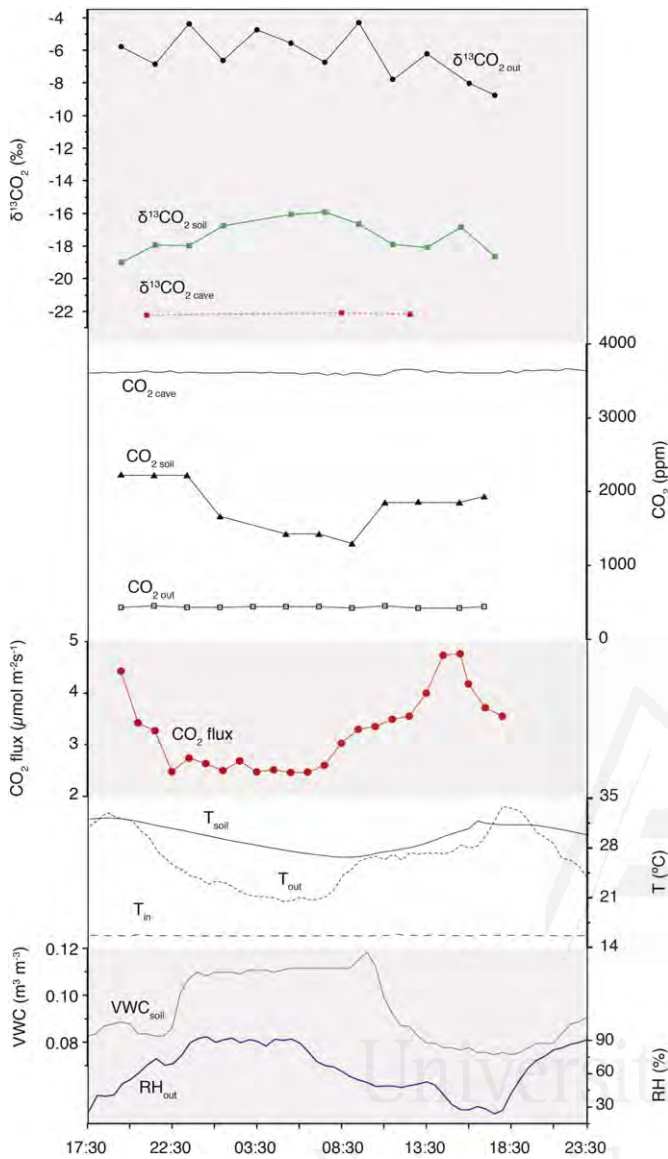
In the soil column experiment,  $\text{CO}_2$  moved through soil pore system by diffusion because of a concentration gradient (Crank, 1956; Rolston and Møldrup, 2002; Risk and Kellman, 2008; Jabro et al., 2012; among others). The soil column experiment revealed the differences between dry (Fig. 5(a)) and wet soil (Fig. 5(b)). The average  $\text{CO}_2$  concentration prior to  $\text{CO}_2$  injection in dry and wet soil was 450 and 3070 ppm, respectively, due to heterotrophic respiration by microorganisms (Kuzaykov, 2006). In both soils, the measured fluxes varied according to temperature fluctuations. In the dry soil column, the maximum surface flux was  $5.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  and was registered 21 h after injection. In the wet soil column, a constant VWC ( $0.16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ ) was maintained in the soil for the entire experiment because it was a representative value of the mean VWC in the Rull soil. The peak value of the  $\text{CO}_2$  flux was  $43.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , and occurred 27 h 30 min after injection. Fluxes were much more notable in the wet soil because of the soil activity, which constantly increased the  $\text{CO}_2$  concentration in the soil. The diffusion coefficient in the wet column was demonstrated to be lower because the soil water content reduced the space available for gas movement within the soil pore system, which was confirmed by the larger amount of time required by the injected gas to reach the soil surface.

### 3.5. Influence of soil temperature and moisture on soil $\text{CO}_2$ concentration

A positive correlation of soil  $\text{CO}_2$  production with the increase of soil temperature was found in the incubation experiment. Fig. 6 shows that moisture treatment (i.e., adding from 0 to  $>50$  g water to 150 g soil) generally described a direct relationship between the amount of water and temperature. However, between 25 and 50 g of water and a temperature lower than  $15^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  production seemed to be constant, pointing to the possible dissolution of  $\text{CO}_2$  in the soil water, which is enhanced at a lower temperature.

High  $\text{CO}_2$  concentrations are related to high temperatures and high soil water contents. In contrast, the opposite pattern is present in the soil samples with a permanently high water content in the experiment (i.e., a VWC larger than  $0.5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ ). These soil samples exhibit lower





**Fig. 4.** Daily variations of CO<sub>2</sub> and δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (outdoor, soil and cave air). Soil CO<sub>2</sub> fluxes, outdoor and soil temperatures, soil VWC and outdoor relative humidity and cave temperature in the 24 h field campaign (17–18 July 2015).

and almost constant soil CO<sub>2</sub> production, which has a negative linear relationship between VWC and the CO<sub>2</sub> concentration.

From this experiment, the CO<sub>2</sub> concentration was described by a logarithmic expression containing the soil temperature and the volumetric water content for samples containing <50 g of water (i.e., a VWC < 0.5 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>).

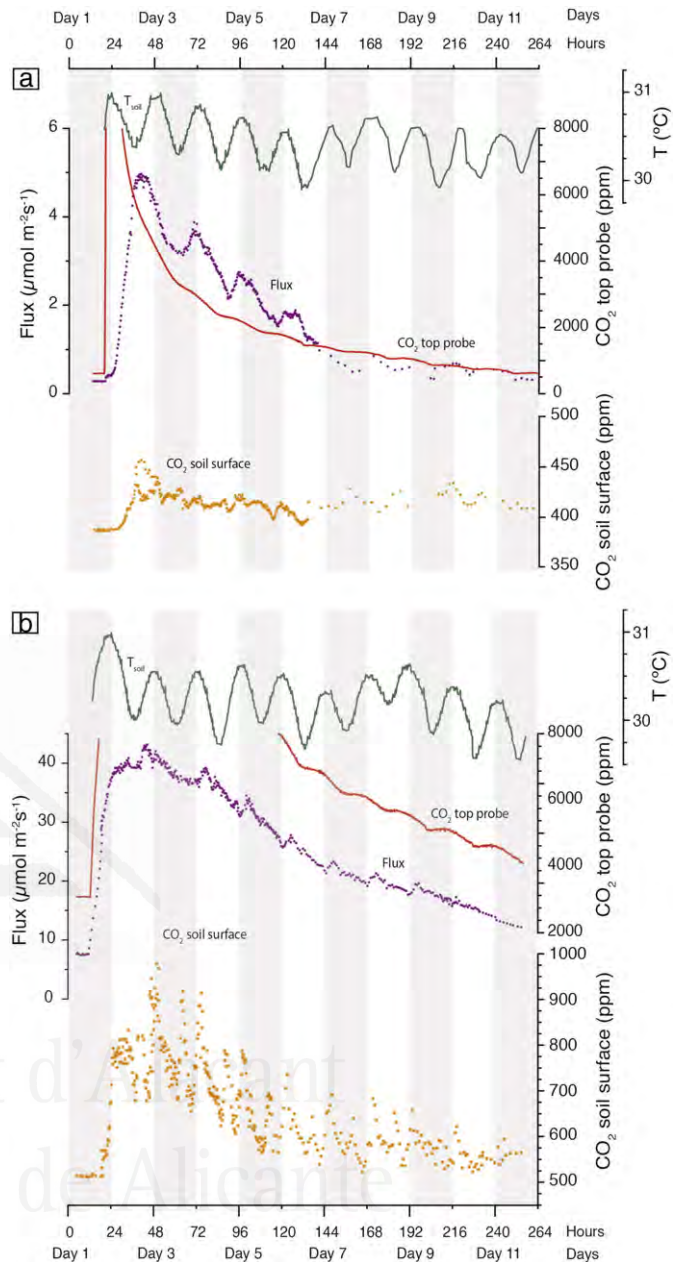
$$\log\text{CO}_2 = (1.78 \cdot \text{VWC} + 2.52) + (0.05 \cdot \text{VWC} + 0.02) \cdot T_{\text{soil}} \quad (1)$$

The goodness of fit was  $R^2 = 0.9366$ . The reliability was lower when the model was applied to the monthly field data (with the Rull soil temperature and the VWC as inputs) to compare the measured and estimated soil concentrations because it underestimated the soil CO<sub>2</sub> by an average of 27%.

## 4. Discussion

### 4.1. Gaseous recharge of the Rull cave

The Rull cave is a karstic cavity, which could be representative of a wide range of natural shallow vadose environments. The analysis of



**Fig. 5.** CO<sub>2</sub> concentration measured in the flux chamber and with the top sensor. Flux and temperature values measured in the soil column experiments. (a) Dry soil (VWC = 0 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>). (b) Wet soil (VWC = 0.16 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>). The measures performed in the bottom of the column were higher than 8000 ppm and were out of the probe measurement range for the most of the experiment, thus the data is not showed.

this particular cave summarized the complex relationships between the outdoor atmosphere, the soil/rock membrane and the underground atmosphere, which comprise a multicomponent system (Fig. 7).

Fig. 2 shows that the Rull cave experiences annual periodic cycles. The gases <sup>222</sup>Rn and CO<sub>2</sub> follow the same pattern even when the source is different. These annual cycles are characterized by two outstanding phenomena related to the thermal relationship between the outdoor and indoor air temperature and responsible for the intensity of the cave ventilation (Bourges et al., 2006; Frisia et al., 2011; Breecker et al., 2012). The cave is governed by a dynamic model, which combines diffusive and advective fluxes. Although both exist simultaneously, the prevalence of one process over the other during a certain period is responsible for the concentrations of gases in the cavity. Every year, between March and May, T<sub>out</sub> exceeds T<sub>in</sub> and the density difference between the air masses derives in a pause on the ventilation prevalence.

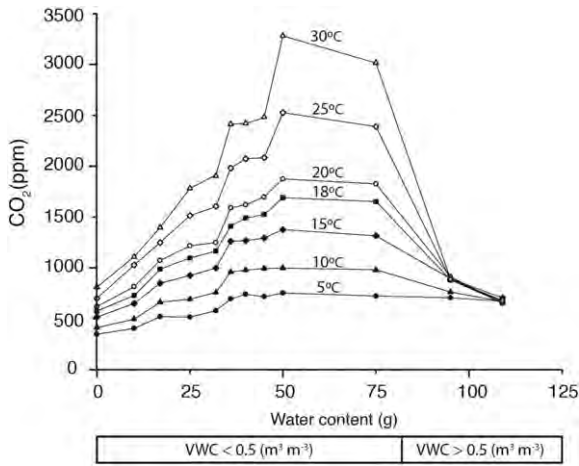


Fig. 6. CO<sub>2</sub> concentration in soil for the different moisture contents and temperatures.

As consequence, the colder and denser air in the cavity remains nearly stagnant and the advective gaseous movement between the exterior and interior air masses decreases. The connexion between the cave and the atmosphere becomes restricted, allowing a constant increase in <sup>222</sup>Rn concentration emitted by the soil and the rock in the cavity.

This state also allows a greatly significant direct diffusion of the soil CO<sub>2</sub> into the cavity (Faimon et al., 2012) that lasts for a certain period. Lighter δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> values indicate periods dominated by soil CO<sub>2</sub> production. Thus, the lighter values of δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> within the cave from the beginning of the isolation stage (Fig. 3(b)) might confirm a direct contribution from soil CO<sub>2</sub>. Moreover, the existence of a CO<sub>2</sub> concentration gradient between the soil and the cave confirms the possibility of CO<sub>2</sub> diffusion from soil (Fig. 2). High concentrations of soil CO<sub>2</sub> are found during the two cycles between March and May, which would stimulate the beginning of the diffusion, considering the cave CO<sub>2</sub> concentration. The soil CO<sub>2</sub> reaches the cavity via diffusion and causes gas recharge. During this stage, the cavity acts as a CO<sub>2</sub> sink. In July and August, when the cave CO<sub>2</sub> levels exceed the soil CO<sub>2</sub> concentration, the CO<sub>2</sub> concentration climbs to a maximum. The soil, the epikarst and the cave continuously communicate. Soil-produced CO<sub>2</sub> drifts slowly downwards into the cave, filling the pore space in the rock. Therefore, the epikarst also has a high CO<sub>2</sub> concentration. During the dry and warm season, the soil-contained CO<sub>2</sub> decreases because of lower production and greater communication with the exterior atmosphere. This slowly affects the epikarst and at last, the cave. However, the decrease of CO<sub>2</sub> in the cave is subsequent to the decrease of CO<sub>2</sub> in the soil because the epikarst (which has a high concentration of CO<sub>2</sub> at this time) inhibits the soil-cave relationship (in the Rull cave, the relative thickness of the host rock varies from 9 to 23 m). The epikarst acts as the source, while its CO<sub>2</sub> level remains higher than in the cave.

4.2. The diffusive transport of soil-produced CO<sub>2</sub> to the underground

The average length of the recharge for the 3 years was 155 days. The CO<sub>2</sub> concentration in soil increases with depth (Amundson et al., 1998; Amundson, 2001; Fierer et al., 2005) and thus the measured soil CO<sub>2</sub> values (Fig. 2) will likely be higher at the bottom of the soil profile (i.e., the existing soil-cave concentration gradient will be higher). The CO<sub>2</sub> concentration gradient, the diffusion coefficient and the depth at which the gas moves determine the existence of a diffusive flux as described by Fick's Law. For the Rull soil, the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient obtained from lab measurements of dry soil was 1.49 · 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> and this value was reduced to 0.61 · 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> when the soil was saturated with 0.30 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> (Pla et al., 2016b). Soil column tests demonstrated the tight relationship between CO<sub>2</sub> diffusion and the soil water content, which also depends on temperature variations. A rise in the soil water content causes the closure of the soil pore system, which hinders gas circulation and consequently, diffusive transport is slower.

On the one hand, the predominance of diffusion in the cave is triggered when the temperature gradient (T<sub>out</sub>-T<sub>in</sub>) is inverted. On the other hand, the maximum volume of CO<sub>2</sub> stored within the cavity is a consequence of the soil CO<sub>2</sub> concentration that in turn depends on soil temperature and moisture as demonstrated by the incubation experiment.

Soil-produced CO<sub>2</sub> diffuses towards the underground environment in which the concentration is lower, filling the cracks, voids and pore system, reaches the cave and increases the CO<sub>2</sub> concentration of the inner environment. The diffusion mechanism will be regulated equally by the available air-filled pore space in the host rock (primary and secondary porosity), which will allow gas diffusive transport from the soil to the cave.

4.3. Temporally pattern of CO<sub>2</sub> concentration in soil

The 24 h sampling revealed significant relationships between the soil temperature and the CO<sub>2</sub> flux from the soil to the atmosphere and the concentration in the soil air (Fig. 4). The 24 h field study was performed in summer when the senescent nature of the vegetation during this period reduces the autotrophic component of soil respiration. The results from the 24 h monitoring showed that soil temperature was the parameter that mainly controlled the evolution of soil CO<sub>2</sub>, which

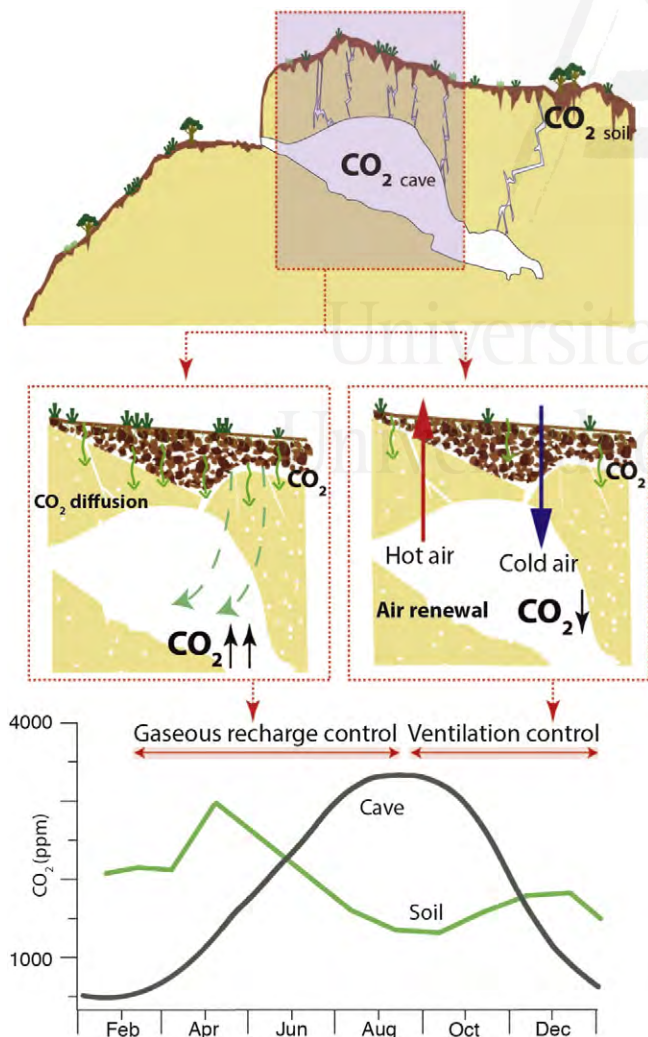


Fig. 7. Seasonal dependence between the outdoor atmosphere, the soil/rock membrane and the underground atmosphere.



supported the existing relationship between the temperature and the CO<sub>2</sub> concentration in the laboratory experiment, even considering the very low water content of the soil. The water content did not seem to play a definitive role in the daily cycle. Among other factors, the fall in soil temperature at night is enough to decrease the soil CO<sub>2</sub>, as demonstrated by the laboratory experiments. However, in addition, night-time rises in the relative humidity might cause water to condense in the soil pore space, and once it is saturated with water, it can be virtually impermeable to gas movement. Furthermore, in the 24 h field study, the atmospheric relative humidity increases at night, the temperature decreases and the soil water content increases. In Fig. 4, the increase in the δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> at night (from −19‰ to −16‰) is caused by the colder and denser external air which enters the soil via an advective mechanism. In this situation, the external air causes the δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> to become heavier and reduces the CO<sub>2</sub> flux and the soil CO<sub>2</sub> concentration. Although not quantified in this study, the occurrence of abiotic processes might contribute to variations in soil CO<sub>2</sub> (Emmerich, 2003), particularly those associated with geochemical reactions occurring due to the CO<sub>2</sub> interchange between air, water and the host rock. Soil CO<sub>2</sub> would react with the carbonate host rock in the cavity. High temperatures and a dry summer (during the 24 h field study) would reinforce the precipitation of carbonate, contributing to changes in the δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>.

Soil temperature is a decisive factor and many researchers use it as the primary environmental driver of soil respiration (Raich and Schlesinger, 1992; Kätterer et al., 1998; Mukhortova et al., 2015). However, in semiarid regions, moisture has also been demonstrated as a major factor that drives soil respiration (Lavigne et al., 2004; Badia et al., 2013; Chang et al., 2014). Annual sampling revealed that higher temperatures correspond to the lowest soil CO<sub>2</sub> concentrations, and therefore the direct relationship between soil temperature and soil CO<sub>2</sub> becomes weaker at longer time scales. Nevertheless, the soil water content seems to be substantial during the annual period. The lack of water in soil is decisive when the soil CO<sub>2</sub> drops to a minimum every year in summer. In addition, a low VWC favours a soil pore system that contains no water, which is responsible for major soil ventilation (i.e., the atmospheric air easily mixes with the soil air). Both the very low VWC and the soil ventilation are responsible for the decrease in the soil CO<sub>2</sub> concentration and for the heavier δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> values in the warmer months. The soil VWC is responsible for the differences in the soil CO<sub>2</sub> concentration in 2014 and 2015. In 2014, the rainfall prior to the beginning of the diffusion recharge (January–May) was 81 mm and in 2015 it was 284 mm for the same period. The high rainfall resulted in a high soil CO<sub>2</sub> concentration. This very high CO<sub>2</sub> soil production resulted in a higher cave CO<sub>2</sub> concentration, which diffused from the soil. While the maximum value of cave CO<sub>2</sub> was 3169 ppm in 2014 it increased to 3659 ppm in 2015 (Fig. 2). The slope of the recharge period varies in each cycle depending on the existing relationships between the soil and the cave (Table 2 and Fig. 2). Although the evidence indicates a constant slope for the whole recharge, the curve tends to have a faster rate at the beginning of the process. The largest measured concentration gradient between soil and cave occurred in 2015, coincident with the shortest recharge.

Vargas et al. (2010) demonstrated that the relationships between soil moisture and soil CO<sub>2</sub> production were significant during intermediate periods while strong significant correlations were observed between soil production and soil temperature during a 1-day period. The soil VWC seems to be critical for increasing the soil CO<sub>2</sub> concentration. In the Rull soil, as in many semiarid locations, soil moisture strongly affects the physiological activity of the vegetation and the soil microbes (Qi and Xu, 2001) and thus the driest periods show the lowest soil CO<sub>2</sub> concentrations. Especially during the dry season in a semiarid environment, rain events cause a notable increase in the soil respiration (Xu et al., 2004; Chen et al., 2014). Xu et al. (2004) confirmed that during the dry season, soil microbes respond quickly to a sudden increase in soil moisture from occasional rain events, and this is the cause of the great and anomalous increase in soil CO<sub>2</sub> that occurred in November 2015. In a similar vein, Zornoza et al. (2016) affirmed that intense

precipitation events cause soil saturation with water, which leads to a decrease in the soil respiration rate, possibly because of a decrease in the soil CO<sub>2</sub> diffusivity or the soil CO<sub>2</sub> production. In our laboratory experiment, the dependence of soil-produced CO<sub>2</sub> on the soil water content and the soil temperature was demonstrated. In addition, the CO<sub>2</sub> decrease detected in samples with the highest VWC might be related to a decrease in soil CO<sub>2</sub> production due to the complete saturation of the soil with water (Fig. 6). At the Rull site, the effect of the rainfall on the soil water content was punctual due to its scarce occurrence and due to rapid infiltration when it did occur. As opposed to what occurred in the incubation experiments, rainfall did not saturate the soil with water, which would have been related to a decrease in the soil CO<sub>2</sub>. The maximum value of field VWC (an unusual occurrence) was 0.53 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> and thus such a high water content (>0.5 m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>) was not frequently and permanently observed in the field study.

#### 4.4. Gaseous discharge in the Rull cave

When the CO<sub>2</sub> from the soil and the cave air is in equilibrium, the concentration gradient is non-existent and the diffusion process finalizes (July–August). As previously mentioned, the soil CO<sub>2</sub> value (Fig. 2), should be larger if the measurement was taken at a higher depth and thus the gradient between soil and cave would become balanced later. Most of the CO<sub>2</sub> interchange occurs between the deepest part of soil-epikarst and the cave. After reaching a maximum, the cave air CO<sub>2</sub> concentration begins to decrease even when T<sub>out</sub> is still higher than T<sub>in</sub>. This weak decrease in cave air CO<sub>2</sub> could be related to the air movement to the deepest parts of the cave due to either a concentration gradient or the thermal stratification of the air mass inside the cave.

A sharp decrease in the cave air CO<sub>2</sub> occurs when the ventilation starts. The thermal inversion between the outdoor and inside temperatures changes the gaseous dynamics in the cavity. The Rull cave volume is at a lower elevation than the entrance, and this factor is critical for the ventilation of the cavity. Every year between October and November, the cave air temperature is higher than the outdoor temperature, and ventilation through host rock fractures becomes efficient in this situation because the denser outside air flows into the cave, mixing with and displacing the CO<sub>2</sub>-rich cave air, and causing the CO<sub>2</sub> level in the cave to decrease.

A similar seasonal pattern in the composition of cave atmosphere and its gas exchange with exterior has been previously studied by James et al. (2015). The process has also been confirmed by the <sup>222</sup>Rn concentration, a good indicator of the connexion between the subterranean environment and the atmosphere (Valladares et al., 2014), which, simultaneously with the CO<sub>2</sub>, suffers a sharp decrease as consequence of the ventilation.

Atmospheric air input into the cavity produces a heavier δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> within the cave, as shown in Fig. 3. The replacement period for the cave air (CO<sub>2</sub> enriched) by ventilation (advection process) is shorter in comparison with the diffusive recharge (Table 2). Although the lowest cave CO<sub>2</sub> concentration is achieved between February and March, the most pronounced decrease in the cave occurs during a short period ending between November and December.

#### 4.5. The role of the Rull cave in the redistribution of the soil-produced CO<sub>2</sub>. Consideration of climate change

While the Rull cave is ventilated, a continuous air exchange dominates the underground atmosphere and although CO<sub>2</sub> diffusion from the soil to the cave exists for most of the ventilation period (as demonstrated by the variation of the δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> cave measurements) it is hindered by a strong external and continuous air supply. The ventilation stage implies that the cavity acts as a CO<sub>2</sub> source. Plenty of CO<sub>2</sub> is contained in the subterranean environment, so these environments are non-negligible contributors to the global CO<sub>2</sub> balance, which must not be underestimated (Serrano-Ortiz et al., 2010; Cuezva et al., 2011;



Bourges et al., 2014). Caves redistribute soil-produced CO<sub>2</sub>. Their CO<sub>2</sub> storage capacity and potential contribution to the annual global CO<sub>2</sub> cycle will be different depending on the climatic relationships and soil properties at each site. A mass balance of air advection (ventilation) between the Rull cave and the outside atmosphere can be used to estimate the total CO<sub>2</sub> flux from the cave to the external atmosphere for all of the studied cycles. The model was previously established in Garcia-Anton et al. (2014) and Fernandez-Cortes et al. (2015b), who developed a method for calculating the mass balance of CO<sub>2</sub> in a dynamically ventilated cave.

Air movement that produces an inflow of exterior air primarily controls the CO<sub>2</sub> outgassing of the cave air. Therefore, in the ventilation stage, the cave air is the resulting air mixture of the initial subterranean atmosphere (CO<sub>2</sub>-background before the process) and a certain quantity of the exterior air input that enters the cavity due to a volumetric air exchange.

Consider a volumetric unit (i.e., the relative volume). The total cave air volume ( $V_c$ ), the total volume of the background component ( $V_b$ ) and the total volume of exterior air input into the cave ( $V_e$ ) are related as follows:

$$V_c = V_b + V_e = 1 \quad (2)$$

Using mass balance, the concentration of the cave air can be written as a relationship between the background component ( $V_b$ ) and the exterior component ( $V_e$ ):

$$[CO_2]_c \cdot V_c = [CO_2]_b \cdot V_b + [CO_2]_e \cdot V_e \quad (3)$$

Or in a time-dependent relationship:

$$[CO_2]_c(t) = [CO_2]_b + V_e(t) \times ([CO_2]_e - [CO_2]_b) \quad (4)$$

Where  $[CO_2]_c(t)$  is the CO<sub>2</sub> cave concentration (ppm) at the end of the ventilation slope (i.e., November–December), considering the time necessary for emptying the cavity, which varies from cycle to cycle.  $[CO_2]_b$  is the background concentration of CO<sub>2</sub> (ppm) inside the cave at the beginning of the ventilation period,  $[CO_2]_e$  is the average CO<sub>2</sub> concentration in the exterior atmosphere (the average value for the studied period is 423 ppm) and  $V_e(t)$  is the total volume of the exterior air input into the cave, which depends on time, or in other words, the ventilation rate between the exterior and the cave.

The length of the gaseous ventilation for each annual cycle was 94 and 114 days for 2013 and 2014, respectively (Table 2 and Fig. 2). For the last cycle (2015–2016), the last data were acquired on January 12, 2016, when the minimum had not yet been reached. Thus, the time would be longer than 110 days. The volume calculated for the Rull cave was 9915 m<sup>3</sup> and thus, the net amount of CO<sub>2</sub> (considering the total discharge period) emitted to the atmosphere was 62 kg and 55 kg for 2013 and 2014, respectively. A total amount of 55 kg was also calculated for the final cycle, but the amount of CO<sub>2</sub> would be larger because the lowest CO<sub>2</sub> cave concentration was not reached by January 12, 2016. The estimates for other subterranean galleries revealed significant estimated outgassing daily fluxes of CO<sub>2</sub> with different orders of magnitude (e.g., 120 mol day<sup>-1</sup> on average for the Hollow Ride cave (Kowalczyk and Froelich, 2010), 2.34 to 11.71 kg day<sup>-1</sup> for Grotta di Ernesto (Frisia et al., 2011) or 335 kg day<sup>-1</sup> for the Ojo Guareña karst system (Fernandez-Cortes et al., 2015b)).

The distribution of continental outcrops of karst rocks, mainly carbonates and evaporites, ranges from 13.8–16.7 · 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup> and 0.16 · 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup>, respectively, according to some surficial Earth system analyses (Suchet et al., 2003; Durr et al., 2005; Ford and Williams, 2007). Previous studies have estimated that karst landforms cover 10–20% of the continental surface (Palmer, 1991). Most karst landscapes exhibit solution-enlarged fractures, caves, and internal drainage networks that provide conduits for the advective flow of air through porous rock

units, which consequently allows large volumes of the atmosphere to interact with the subterranean surface area.

The worldwide surface area of the conduits capable of interacting with the atmosphere is unknown but, as a first estimate, we have extrapolated the locus pattern of the CO<sub>2</sub> sink/source of the Rull cave to a global scale, according to the upscaling steps provided by Fernandez-Cortes et al. (2015b). The monitoring study at the Rull cave has provided the following key parameters necessary for this upscaling procedure, including: i) number of days per year with high ventilation (106 days), ii) the average mass of CO<sub>2</sub> evacuated during the annual cave air ventilation from 2013 to 2015 (57 kg) and iii) the depth of karstified vadose zone where air exchange with the exterior by advective process is noticeable in accordance with our cave monitoring results (23 m). From this parameterization, we also estimated that the amount of subsurface-related CO<sub>2</sub> evacuated by advective forces likely ranges 33.7–44.0 Tg year<sup>-1</sup> on a global scale. This result for the evacuated CO<sub>2</sub> mass seems to be an underestimate in comparison with other studies (Serrano-Ortiz et al., 2010; Fernandez-Cortes et al., 2015b), as a consequence of the small dimensions of the Rull cave compared to other, longer subterranean systems.

It has been previously demonstrated that, among other factors, the main drivers in establishing whether a subterranean environment acts as a CO<sub>2</sub> sink or source are the existing climatic parameters. In the Rull cave, the results confirm the tight existing dependence between the climate conditions and the CO<sub>2</sub> dynamics in the cave-soil-atmosphere system. On the one hand, variations in the outdoor temperature directly affect the beginning/ending of the diffusion recharge and the ventilation (discharge) of the cavity. Additionally, an increase in the outdoor temperature causes an increase in the cave temperature, which has become higher every year. On the other hand, variations in the outdoor temperature directly affect the soil. The soil parameters are essential to soil production and thus, to the amount of soil-derived CO<sub>2</sub>. In addition, rainfall influences all of these processes on an annual scale. As discussed above for this semiarid region, high rainfall will be responsible for high soil production. Moreover, as previously established by other authors (Tang et al., 2003; Turcu et al., 2005; Jabro et al., 2012), gaseous diffusion through the soil varies in accordance with the soil water content.

Climatic variations regulate the gaseous cycles of the cavity and shape them. Future predictions about climatic change over a long time scale may consider all of these changes to better estimate future scenarios of these natural CO<sub>2</sub> temporary reservoirs that suppose that large amounts of this greenhouse gas will be released to the lower troposphere (Benavente et al., 2015), according to the annual CO<sub>2</sub> redistribution produced by the soil. For future occurrences, the Coupled Model Intercomparison Project Phase 5 (CMIP5) indicates a general tendency for annual-mean conditions to be warmer and drier, which has been confirmed at the geographical coordinates of the cave surface. For instance, the model predicts that extreme precipitation generally increases faster than total wet-day precipitation. In regions such as the Mediterranean, increases in consecutive dry days coincide with decreases in heavy precipitation days and the maximum consecutive 5-day precipitation, which indicates future intensification of dry conditions (Sillmann et al., 2013). This is in accord with the Mediterranean climate expectation of a reduction in the intensity and distribution of rainfall (IPCC, 2013; Matteucci et al., 2015; among others). Furthermore, other climate change scenarios predict a global trend towards increasing extreme precipitation without changes in the total precipitation (Xu et al., 2004), which will contribute to the erratic seasonal and inter-annual distribution of precipitation events. The ALADIN climate model simulations, which are focused on the Mediterranean area and provided by the MED-CORDEX initiative (Herrmann et al., 2011; Trambly et al., 2013; www.medcordex.eu, Ruti et al., 2015), confirm the warmer and drier trends in the Rull area. Taking into consideration the estimated values arrived at by applying the ALADIN simulations to the Rull site and considering Eq. (1), reductions in soil VWC will be

responsible for decreases in the soil CO<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> storage capacity of the cavity will change in the future because of these factors.

Changes in the concentration of stored CO<sub>2</sub> in an annual cycle in the Rull cave might not indicate a significant change in the contribution of CO<sub>2</sub> to the global carbon cycle but, considering that multiple potential hotspots exist in regions with a subterranean atmosphere, it is timely to consider these terrestrial ecosystems in future estimates for carbon balance and, in particular, their key role as CO<sub>2</sub> regulators under upcoming climatic scenarios.

## 5. Conclusions

This study relies on the existing relationships in a multicomponent system comprised of the outdoor atmosphere, the soil/rock membrane and the underground atmosphere. Within a cave, gaseous recharge primarily occurs when CO<sub>2</sub> diffusion from soil prevails to the advective movement of gases. This state favours the effect of soil CO<sub>2</sub> diffusion that is responsible for substantial increases in the cave CO<sub>2</sub> concentration. Maximum values of the soil CO<sub>2</sub> are coincident with the beginning of the cave gaseous recharge, and as a consequence, the diffusion process is enhanced due to a significant gradient of CO<sub>2</sub> concentration between the soil and the cave air. Although diffusion is responsible for the gaseous recharge of the cavity, in some cases additional direct advective fluxes from the soil containing CO<sub>2</sub> enriched air could occur simultaneously during the diffusion recharge. Soil CO<sub>2</sub> diffusion is also strongly linked to the soil pore space, which is responsible for gas movement that depends on the water saturation. Soil temperature and moisture directly affect soil CO<sub>2</sub> production although different patterns have been found for different time scales. While daily CO<sub>2</sub> soil cycles are mainly controlled by the soil temperature, for the longer CO<sub>2</sub> time scales, the direct relationship between the soil temperature and the soil CO<sub>2</sub> disappears. Moisture content is substantial during the annual periods because the lack of water in soil is critical when the soil CO<sub>2</sub> drops to a minimum. Depending on the soil and the cave, the length and the slope of the recharge period vary in each annual cycle, and so does the amount of stored CO<sub>2</sub> in the cave. The final of the diffusion recharge is conditioned for the balance in soil-cave concentrations and the vanishing of the concentration gradient.

The ventilation state, characterized by a continuous interchange of air between the underground and the outdoor atmosphere, is a consequence of the thermal inversion. During this period, the effect of soil CO<sub>2</sub> diffusion on the underground air is restricted by a strong external and continuous air supply, which implies that the cavity acts as a CO<sub>2</sub> source. Caves participate in the soil-produced CO<sub>2</sub> redistribution in an annual cycle. Depending on climatic relationships and the soil properties for each cycle, the CO<sub>2</sub> contribution to the atmosphere by ventilation is different. Among other factors, the main drivers that establish whether a subterranean environment acts as a CO<sub>2</sub> sink or source are the existing climatic parameters. As has been demonstrated, climatic variations regulate the gaseous cycles of the cavity and shape them. Future climate predictions emphasize a general tendency for annual-mean conditions to become warmer and drier, which has also been confirmed for the Rull site. In this scenario, soil CO<sub>2</sub> production will be driven by higher temperatures and a low water content. At a global level, climatic change forecasting over a long time scale may consider all of these changes to better estimate upcoming scenarios for natural CO<sub>2</sub> sources that assume the emission of large amounts of this greenhouse gas to the lower troposphere.

## Acknowledgments

This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness projects CGL2011-25162 and CGL2013-43324-R and its programme Torres Quevedo (PTQ 13-06296 and PTQ 12-05601). A pre-doctoral research fellowship (BES-2012-053468) was awarded to C. Pla for the project CGL2011-25162. Funding was also provided by

the People Programme (Marie Curie Actions—Intra-European Fellowships, call 2013) of the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013) under the REA grant agreement n624204. The authors thank cave managers for their collaboration throughout the entire investigation. We thank the authors of the ALADIN simulations used in the current work and downloaded from the Med-CORDEX database ([www.medcordex.eu](http://www.medcordex.eu)). We also thank to F. Tàrraga and all the members of the UA electronic lab and J.M. Martínez for their valuable technical support.

## References

- Amundson, R., 2001. The carbon budget in soils. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 29, 535–562. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.earth.29.1.535>.
- Amundson, R., Stern, L., Baisden, T., Wang, Y., 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO<sub>2</sub>. *Geoderma* 82 (1–3), 83–114. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00098-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00098-0).
- Badia, D., Martí, C., Aguirre, A.J., 2013. Straw management effects on CO<sub>2</sub> efflux and C storage in different Mediterranean agricultural soils. *Sci. Total Environ.* 465, 233–239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.006>.
- Benavente, J., Vadillo, I., Liñan, C., Carrasco, F., Soler, A., 2011. Ventilation effects in a karstic show cave and in its vadose environment, Nerja, Southern Spain. *Carbonates Evaporites* 26 (1), 11–17. <http://dx.doi.org/10.1007/s13146-011-0050-9>.
- Benavente, D., Pla, C., Grossi, C., García-Anton, E., Cuezva, S., Fernández-Cortes, A., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., 2015. Evolution of CO<sub>2</sub> storage in karstic cavities by changes in climate in semiarid regions: Rull cave (Alicante, Spain). *International Scientific Conference: Our Common Future Under Climate Change, 7–10 July 2015, Paris*.
- Bourges, F., Mangin, A., d'Hulst, D., 2001. Carbon dioxide in karst cavity atmosphere dynamics: the example of the Aven d'Orgnac (Ardeche). *Comptes Rendus De l'Academie des Sciences Serie IIA Earth and Planetary Science* 333 (11), 685–692. [http://dx.doi.org/10.1016/s1251-8050\(01\)01682-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1251-8050(01)01682-2).
- Bourges, F., Genthon, P., Mangin, A., D'Hulst, D., 2006. Microclimates of l'Aven d'Orgnac and other French limestone caves (Chauvet, Esparros, Marsoulas). *Int. J. Climatol.* 26 (12), 1651–1670. <http://dx.doi.org/10.1002/joc.1327>.
- Bourges, F., Genthon, P., Genty, D., Lorblanchet, M., Mauduit, E., D'Hulst, D., 2014. Conservation of prehistoric caves and stability of their inner climate: lessons from Chauvet and other French caves. *Sci. Total Environ.* 493 (0), 79–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.137>.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 96, 230–246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.023>.
- Chang, C.T., Sabate, S., Sperlich, D., Poblador, S., Sabater, F., Gracia, C., 2014. Does soil moisture overrule temperature dependence of soil respiration in Mediterranean riparian forests? *Biogeosciences* 11, 6173–6185. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-11-6173-2014>.
- Chen, S., Zou, J., Hu, Z., Chen, H., Lu, Y., 2014. Global annual soil respiration in relation to climate, soil properties and vegetation characteristics: summary of available data. *Agric. For. Meteorol.* 198, 335–346. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.08.020>.
- Crank, J., 1956. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London.
- Crosson, E.R., 2008. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 92, 403–408. <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-008-3135-y>.
- Cuezva, S., Fernández-Cortes, A., Benavente, D., Serrano-Ortiz, R., Kowalski, A.S., Sánchez-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. *Atmos. Environ.* 45 (7), 1418–1427. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.023>.
- Deines, P., 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: The Terrestrial Environment 1*. Elsevier, Amsterdam, pp. 329–406.
- Durr, H.H., Meybeck, M., Durr, S.H., 2005. Lithologic composition of the Earth's continental surfaces derived from a new digital map emphasizing riverine material transfer. *Glob. Biogeochem. Cycles* 19, 4. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GB002515>.
- Emmerich, W.E., 2003. Carbon dioxide fluxes in a semiarid environment with high carbonate soils. *Agric. For. Meteorol.* 116 (1–2), 91–102. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1923\(02\)00231-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1923(02)00231-9).
- Faimon, J., Štelcl, J., Sas, D., 2006. Anthropogenic CO<sub>2</sub>-flux into cave atmosphere and its environmental impact: a case study in the Císařská cave (Moravian karst, Czech Republic). *Sci. Total Environ.* 369 (1–3), 231–245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.006>.
- Faimon, J., Ličbinská, M., Zajíček, P., 2012. Relationship between carbon dioxide in Balcarka cave and adjacent soils in the Moravian karst region of the Czech Republic. *Int. J. Speleol.* 41 (1), 17–28. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.41.1.3>.
- Fang, J., Zhao, K., Liu, S., 1998. Factors affecting soil respiration in reference with temperature's role in the global scale. *Chin. Geogr. Sci.* 8 (3), 246–255. <http://dx.doi.org/10.1007/s11769-997-0018-9>.
- Fernández-Cortes, A., Sánchez-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. *Int. J. Climatol.* 31 (1), 127–143. <http://dx.doi.org/10.1002/joc.2057>.
- Fernández-Cortes, A., Benavente, D., Cuezva, S., Cañaveras, J.C., Alvarez-Gallego, M., García-Anton, E., Soler, V., Sánchez-Moral, S., 2013. Effect of water vapour



- condensation on the radon content in subsurface air in a hypogean inactive-volcanic environment in Galdar cave, Spain. *Atmos. Environ.* 75 (0), 15–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.030>.
- Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Alvarez-Gallego, M., Garcia-Anton, E., Pla, C., Benavente, D., Jurado, V., Saiz-Jimenez, C., Sanchez-Moral, S., 2015a. Subterranean atmospheres may act as daily methane sinks. *Nat. Commun.* 6 (Article no. 7003).
- Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Garcia-Anton, E., Alvarez-Gallego, M., Pla, C., Benavente, D., Cañaveras, J.C., Calaforra, J.M., Matthey, D.P., Sanchez-Moral, S., 2015b. 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. *Environ. Earth Sci.* 74, 7715–7730. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-015-4710-2>.
- Fierer, N., Chadwick, O.A., Trumbore, S.E., 2005. Production of CO<sub>2</sub> in soil profiles of a California annual grassland. *Ecosystems* 8, 412–429. <http://dx.doi.org/10.1007/s10021-003-0151-y>.
- Ford, D.C., Williams, P.W., 2007. *Karst Hydrology and Geomorphology*. Wiley, Chichester.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (2), 380–400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.021>.
- Galiana-Merino, J.J., Pla, C., Fernandez-Cortes, A., Cuezva, S., Ortiz, J., Benavente, B., 2014. EnvironmentalWaveletTool: continuous and discrete wavelet analysis and filtering for environmental time series. *Comput. Phys. Commun.* 185 (10), 2758–2770. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2014.06.011>.
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, B., Sanchez-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. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 21, 113–129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.12.006>.
- Goffin, S., Aubinet, M., Maier, M., Plain, C., Schack-Kirchner, H., Longdoz, B., 2014. Characterization of the soil CO<sub>2</sub> production and its carbon isotope composition in forest soil layers using the flux-gradient approach. *Agric. For. Meteorol.* 188, 45–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2013.11.005>.
- Gombert, P., 2002. Role of karstic dissolution in global carbon cycle. *Glob. Planet. Chang.* 33 (1–2), 177–184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-8181\(02\)00069-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-8181(02)00069-3).
- Gulledge, J., Schimel, J.P., 2000. Controls on soil carbon dioxide and methane fluxes in a variety of taiga forest stands in interior Alaska. *Ecosystems* 3, 269–282. <http://dx.doi.org/10.1007/s100210000025>.
- Herrmann, M., Somot, S., Calmanti, S., Dubois, C., Sevault, F., 2011. Representation of spatial and temporal variability of daily wind speed and of intense wind events over the Mediterranean Sea using dynamical downscaling: impact of the regional climate model configuration. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.* 11, 1983–2001. <http://dx.doi.org/10.5194/nhess-11-1983-2011>.
- Houghton, R.A., Davidson, E.A., Woodwell, G.M., 1998. Missing sinks, feedbacks, and understanding the role of terrestrial ecosystems in the global carbon balance. *Glob. Biogeochem. Cycles* 12, 25–34. <http://dx.doi.org/10.1029/97GB02729>.
- IPCC, 2013. *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 1535.
- Jabro, J.D., Sainju, U.M., Stevens, W.B., Evans, R.G., 2012. Estimation of CO<sub>2</sub> diffusion coefficient at 0–10 cm depth in undisturbed and tilled soils. *Arch. Agron. Soil Sci.* 58 (1), 1–9. <http://dx.doi.org/10.1080/03650340.2010.506482>.
- James, E.W., Banner, J.L., Hardt, B., 2015. A global model for cave ventilation and seasonal bias in speleothem paleoclimate records. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 16, 1044–1051. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GC005658>.
- Kätterer, T., Reichstein, M., Andren, O., Lomander, A., 1998. Temperature dependence of organic matter decomposition: a critical review using literature data analyzed with different models. *Biol. Fertil. Soils* 27 (3), 258–262. <http://dx.doi.org/10.1007/s003740050430>.
- Keeling, C.D., 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 13 (4), 322–334. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90033-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(58)90033-4).
- Kowalczyk, A.J., Froelich, P.N., 2010. Cave air ventilation and CO<sub>2</sub> outgassing by radon-222 modeling: how fast do caves breathe? *Earth Planet. Sci. Lett.* 289 (1), 209–219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.010>.
- Kowalski, A.S., Sanchez-Cañete, E.P., 2010. A new definition of the virtual temperature, valid for the atmosphere and the CO<sub>2</sub>-rich air of the vadose zone. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 49 (8), 1692–1695. <http://dx.doi.org/10.1175/2010JAMC2534.1>.
- Kuzyakov, Y., 2006. Sources of CO<sub>2</sub> efflux from soil and review of partitioning methods. *Soil Biol. Biochem.* 38 (3), 425–448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.08.020>.
- Lavigne, M.B., Foster, R.J., Goodine, G., 2004. Seasonal and annual changes in soil respiration in relation to soil temperature, water potential and trenching. *Tree Physiol.* 24, 415–424.
- Liu, Z., Zhao, J., 2000. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO<sub>2</sub> sink. *Environ. Geol.* 39 (9), 1053–1058. <http://dx.doi.org/10.1007/s002549900072>.
- Liu, Z., Dreybrodt, W., Wang, H., 2010. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth-Sci. Res.* 99, 162–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.03.001>.
- Liu, T., Xu, Z., Hou, Y., Zhou, G., 2016. Effects of warming and changing precipitation rates on soil respiration over two years in a desert steppe of northern China. *Plant Soil* 400 (1), 15–27. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-015-2705-0>.
- Martin, J.B., Brown, A., Ezell, J., 2013. Do carbonate karst terrains affect the global carbon cycle? *Acta Carsologica* 42 (2–3), 187–196. <http://dx.doi.org/10.3986/acv42i2-3.660>.
- Matteucci, M., Gruening, C., Godeed-Ballarín, I., Seufert, G., Cescatti, A., 2015. Components, drivers and temporal dynamics of ecosystem respiration in a Mediterranean pine forest. *Soil Biol. Biochem.* 88, 224–235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.05.017>.
- Matthey, D.P., Atkinson, T.C., Barker, J.A., Fisher, R., Latin, J.P., Durell, R., Ainsworth, M., 2016. Carbon dioxide, ground air and carbon cycling in Gibraltar karst. *Geochim. Cosmochim. Acta* 184, 88–113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.041>.
- Milano, S., Gabrovšek, F., 2015. Estimation of carbon dioxide flux degassing from percolating waters in a karst cave: case study from Bijambare cave, Bosnia and Herzegovina. *Chem. Erde-Geochem.* 75 (4), 465–474. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2015.10.004>.
- Mukhortova, L., Schepaschenko, D., Shvidenko, A., McCallum, I., Kraxner, F., 2015. Soil contribution to carbon budget of Russian forests. *Agric. For. Meteorol.* 200, 97–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.09.017>.
- Nickerson, N., Risk, D., 2013. Using subsurface CO<sub>2</sub> concentrations and isotopologues to identify CO<sub>2</sub> seepage from CCS/CO<sub>2</sub>-EOR sites: a signal-to-noise based analysis. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 14, 239–246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.018>.
- O'Brien, K.E., Risk, D., Rainham, D., O'Beirne-Ryan, A.M., 2014. Using field analogue soil column experiments to quantify radon-222 gas migration and transport through soils and bedrock of Halifax, Nova Scotia, Canada. *Environ. Earth Sci.* 72 (7), 2607–2620. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3168-y>.
- Palmer, A.N., 1991. Origin and morphology of limestone caves. *Geol. Soc. Am. Bull.* 103, 1–21.
- Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuevas-Gonzalez, J., Andreu, J.M., Cañaveras, J.C., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2015. Definition of microclimatic conditions in a karst cavity: Rull cave (Alicante, Spain). In: Andreo, B., Carrasco, F., Duran, J.J., Jimenez, P., LaMoreaux, J.W. (Eds.), *Hydrogeological and Environmental Investigations in Karst Systems 1*. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 497–503. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17435-3\\_56](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17435-3_56).
- Pla, C., Galiana-Merino, J.J., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Cañaveras, J.C., Benavente, D., 2016a. Assessment of CO<sub>2</sub> dynamics in subsurface atmospheres using the wavelet approach: from cavity-atmosphere exchange to anthropogenic impacts in Rull cave (Vall d'Ebo, Spain). *Environ. Earth Sci.* 75 (5), 446. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-016-5325-y>.
- Pla, C., Cuezva, S., Martinez-Martinez, J., Fernandez-Cortes, A., Garcia-Anton, E., Fusi, N., Crosta, G.B., Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., Benavente, D., 2016b. Role of soil pore structure on water infiltration and CO<sub>2</sub> exchange between atmosphere and underground air in vadose zone: a combined laboratory and field approach (Submitted to *Catena*).
- Post, E.S., Grambsch, A., Weaver, C., Morefield, P., Huang, J., Leung, L.Y., Nolte, C.G., Adams, P., Liang, X.Z., Zhu, J.H., Mahoney, H., 2012. Variation in estimated ozone-related health impacts of climate change due to modeling choices and assumptions. *Environ. Health Perspect.* 120 (11), 1559–1564. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1104271>.
- Qi, Y., Xu, M., 2001. Separating the effects of moisture and temperature on soil CO<sub>2</sub> efflux in a coniferous forest in the Sierra Nevada Mountains. *Plant Soil* 237 (1), 15–23. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1013368800287>.
- Raich, J.W., Schlesinger, W.H., 1992. The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. *Tellus B* 44 (2), 81–99. <http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0889.1992.t01-1-00001.x>.
- Ravbar, N., Kosutnik, J., 2013. Variations of karst underground air temperature induced by various factors (cave of Zupanova jama, Central Slovenia). *Theor. Appl. Climatol.* 116 (1–2), 327–341. <http://dx.doi.org/10.1007/s00704-013-0955-4>.
- Risk, D., Kellman, L., 2008. Isotopic fractionation in non-equilibrium diffusive environments. *Geophys. Res. Lett.* 35 (2). <http://dx.doi.org/10.1029/2007GL032374>.
- Rivas-Martinez, S., 1983. *Pisos bioclimáticos de España*. Lazaroa 5, 33–44.
- Rolston, D.E., Moldrup, P., 2002. Gas diffusivity. In: Dane, J.H., Topp, G.C. (Eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 4SSSA Book Ser. 5. ASA and SSSA*, Madison, WI, pp. 1113–1139.
- Ruti, P.M., Somot, S., Giorgi, F., Dubois, C., Flaounas, E., Obermann, A., Dell'acqua, A., Pisacane, G., Harzallah, A., Lombardi, E., Ahrens, B., Akhtar, N., Alias, A., Arsouze, T., Aznar, R., Bastin, S., Bartholy, J., Béranger, K., Beuquier, J., Bouffies-Cloché, S., Brauch, J., Cabos, W., Calmanti, S., Calvet, J.C., Carrillo, A., Conte, D., Coppola, E., Djurdjevic, V., Drobinski, P., Elizalde-Arellano, A., Gaertner, M., Galán, P., Gallardo, C., Gualdi, S., Goncalves, M., Jorba, O., Jordà, G., L'heveder, B., Lebeaupin-Brossier, C., Li, L., Liguori, G., Lionello, P., Maciàs, D., Nabat, P., Onol, B., Raikovic, B., Ramage, K., Sevault, F., Sannino, G., Struglia, M.V., Sanna, A., Torma, C., Vervatis, V., 2015. MED-CORDEX initiative for Mediterranean climate studies. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00176.1>.
- Ryan, M.G., Law, B.E., 2005. Interpreting, measuring, and modeling soil respiration. *Biogeochemistry* 73 (1), 3–27. <http://dx.doi.org/10.1007/s10533-004-5167-7>.
- Sanchez-Cañete, E.P., Serrano-Ortiz, P., Domingo-Poveda, F., Kowalski, A.S., 2013. Cave ventilation is influenced by variations in the CO<sub>2</sub>-dependent virtual temperature. *Int. J. Speleol.* 42 (1), 1–8. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.42.1.1>.
- Serrano-Ortiz, P., Roland, M., Sanchez-Moral, S., Janssens, I.A., Domingo, F., Godderis, Y., Kowalski, A.S., 2010. Hidden, abiotic CO<sub>2</sub> flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle: review and perspectives. *Agric. For. Meteorol.* 151 (4), 529. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2010.12.005>.
- Sillmann, J., Kharin, V.V., Zwiers, F.W., Zhang, X., Bronaugh, D., 2013. Climate extremes indices in the CMIP5 multimodel ensemble: part 2. Future climate projections. *J. Geophys. Res.: Atmos.* 118, 2473–2493. <http://dx.doi.org/10.1002/jgrd.50188>.
- 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. *Glob. Biogeochem. Cycles* 17 (2), 1038. <http://dx.doi.org/10.1029/2002GB001891>.
- Sun, Q.Q., Shi, K., Damerell, P., Whitham, C., Yu, G.H., Zou, C.L., 2013. Carbon dioxide and methane fluxes: seasonal dynamics from inland riparian ecosystems, northeast China. *Sci. Total Environ.* 465, 48–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.036>.
- Tang, J.W., Baldocchi, D.D., Qi, Y., Xu, L.K., 2003. Assessing soil CO<sub>2</sub> efflux using continuous measurements of CO<sub>2</sub> profiles in soils with small solid-state sensors. *Agric. For. Meteorol.* 118 (3–4), 207–220. [http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1923\(03\)00112-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1923(03)00112-6).

- Tans, P.P., Fung, I.Y., Takahashi, T., 1990. Observational constraints on the global atmospheric CO<sub>2</sub> budget. *Science* 247, 1431–1438. <http://dx.doi.org/10.1126/science.247.4949.1431>.
- Tramblay, Y., Ruelland, D., Somot, S., Bouaicha, R., Servat, E., 2013. High-resolution Med-CORDEX regional climate model simulations for hydrological impact studies: a first evaluation of the ALADIN-climate model in Morocco. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 17, 3721–3739. <http://dx.doi.org/10.5194/hess-17-3721-2013>.
- Turcu, V.E., Jones, S.B., Or, D., 2005. Continuous soil carbon dioxide and oxygen measurements and estimation of gradient-based gaseous flux. *Vadose Zone J.* 4 (4), 1161–1169. <http://dx.doi.org/10.2136/vzj2004.0164>.
- Valladares, D.L., da Silva, A.A.R., Lacerda, T., Anjos, R.M., Rizzotto, M., Velasco, H., de Rosas, J.P., Tognelli, G., Yoshimura, E.M., Juri Ayub, J., 2014. Using <sup>222</sup>Rn as a tracer of geodynamical processes in underground environments. *Sci. Total Environ.* 468–469, 12–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.003>.
- Vargas, R., Detto, M., Baldocchi, D.D., Allen, M.F., 2010. Multiscale analysis of temporal variability of soil CO<sub>2</sub> production as influenced by weather and vegetation. *Glob. Chang. Biol.* 16 (5), 1589–1605. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2486.2009.02111.x>.
- White, W.B., 2013. Carbon fluxes in karst aquifers: sources, sinks, and the effect of storm flow. *Acta Carsologica* 42 (2–3), 177–186.
- Wood, W.W., 1985. Origin of caves and other solution openings in the unsaturated (vadose) zone of carbonate rocks: A model for CO<sub>2</sub> generation. *Geology* 13, 822–824.
- Xu, L., Baldocchi, D.D., Tang, J., 2004. How soil moisture, rain pulses, and growth alter the response of ecosystem respiration to temperature. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18 (4). <http://dx.doi.org/10.1029/2004GB002281>.
- Zanchi, F.B., Meesters, A.G.C.A., Waterloo, M.J., Kruijt, B., Kesselmeier, J., Luizão, F.J., Dolman, A.J., 2014. Soil CO<sub>2</sub> exchange in seven pristine Amazonian rain forest sites in relation to soil temperature. *Agric. For. Meteorol.* 192–193, 96–107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.03.009>.
- Zornoza, R., Rosales, R.M., Acosta, J.A., de la Rosa, J.M., Arcenegui, V., Faz, A., Perez-Pastor, A., 2016. Efficient irrigation management can contribute to reduce soil CO<sub>2</sub> emissions in agriculture. *Geoderma* 263, 70–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.003>.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

# PARTE TERCERA

## Conclusiones

---



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## Conclusiones

En este trabajo se ha caracterizado el comportamiento del CO<sub>2</sub> en la Cueva del Rull para poder modelizar, a lo largo de un ciclo anual, el patrón estacional y transitorio del intercambio que se produce entre las atmósferas exterior e interior. Para lograr este objetivo, se han monitorizado, específicamente en la Cueva del Rull, distintos parámetros microclimáticos. De manera complementaria, también se han evaluado algunos aspectos y datos registrados en la Cueva de Altamira con el fin de establecer un marco comparativo entre ambos escenarios, relacionando los distintos resultados obtenidos con las diferencias existentes en las características de ambas cuevas. Los resultados obtenidos sobre la dinámica gaseosa de la Cueva del Rull confirman la existencia de un patrón gaseoso estacional, en el que se produce el intercambio de aire enriquecido en CO<sub>2</sub> (con origen orgánico) entre la cueva y la atmósfera exterior. Los parámetros microclimáticos registrados se evaluaron mediante análisis de wavelets. Esta herramienta detecta eficientemente las variaciones en las señales de los distintos parámetros y en las relaciones entre ellos que, muchas veces, quedan ocultas en las distintas frecuencias de las que se componen las señales y que, por tanto, no podrían ser detectadas con análisis más convencionales.

La metodología que se propone para el análisis ambiental detecta las perturbaciones provocadas sobre las señales originales por la presencia de visitas en el interior de la cavidad. El análisis wavelet permite el filtrado de las señales y su división en dos componentes. Uno de baja frecuencia, asociado a la tendencia natural de las señales, y otro de alta frecuencia. El componente de alta frecuencia de las señales, particularmente en la Cueva del Rull, está asociado a las perturbaciones originadas por la presencia humana, lo que hace que ambos componentes puedan ser fácilmente diferenciados. Esto facilita la detección del origen del CO<sub>2</sub> existente en la cavidad (origen antrópico y biótico o producido por el suelo).

El efecto de los visitantes en la cueva se ha caracterizado y se ha concluido que, en la Cueva del Rull, las variaciones microclimáticas producidas en las señales registradas a consecuencia de las visitas, no exceden a las variaciones naturales de la propia dinámica gaseosa de la cueva. Aunque hay algunos eventos de visitas masivas en el interior de la cueva, que excepcionalmente alteran el régimen microclimático existente, en la mayoría de ocasiones prevalece la dinámica natural sobre estas perturbaciones inducidas. Y en el caso de que ocurran las perturbaciones, estas se recuperan después un período de tiempo, que es variable en función de las características del momento.

El patrón temporal que sigue la dinámica gaseosa de la Cueva del Rull (asociada al componente de baja frecuencia) está relacionado con los procesos de ventilación e intercambio gaseoso con el exterior, a su vez, controlados por las relaciones entre los factores meteorológicos. Los principales factores que intervienen son las diferencias entre la temperatura interior y exterior y, por tanto, la diferencia entre densidades de las masas de aire.

El suelo ubicado sobre la cueva tiene un papel determinante en el proceso de intercambio de fluidos entre la atmósfera subterránea y la exterior. Por ese motivo, se estudiaron dos suelos distintos: uno ubicado sobre la Cueva del Rull y otro ubicado sobre la Cueva de Altamira. Así se

## Conclusiones

demuestra que las diferencias existentes en ambas cavidades, relativas a la dinámica gaseosa y al transporte de fluidos, son consecuencia, en parte, de las distintas propiedades del suelo ubicado sobre ellas. A pesar de que ambas cuevas presentan características diferentes (en relación a su tamaño, geomorfología, etc.), el  $\text{CO}_2$  producido en el suelo alcanza la atmósfera de las cuevas, superando la membrana formada por la roca encajante - suelo por procesos similares.

Los resultados de los ensayos experimentales, realizados en laboratorio, han demostrado que Altamira presenta una respuesta más rápida ante el transporte de fluidos. Es decir, el suelo de Altamira, con partículas de mayor tamaño, presenta un coeficiente de difusión de  $\text{CO}_2$ , tasas de infiltración y valores de conductividad hidráulica mayores que los que se determinaron para el suelo del Rull. El suelo del Rull está definido por partículas de menor tamaño, por una composición mineral con un mayor contenido en arcilla y por un mayor contenido de materia orgánica, lo que es responsable de que las tasas de infiltración de agua y la difusión gaseosa se vean limitadas. Este hecho explica, por tanto, los bajos coeficientes de transporte de fluidos determinados para este suelo y destaca, además, el papel de la composición mineral del suelo y del contenido de materia orgánica en el transporte de fluidos.

Cuando ambos suelos están secos, el transporte de gas depende, fundamentalmente, del sistema poroso del suelo. El suelo de Altamira, con un mayor coeficiente de difusión gaseosa, permite una transferencia de gas más rápida. Sin embargo, cuando el contenido de agua aumenta en el suelo, el transporte líquido es el que regula el espacio disponible que queda en el sistema poroso y que provoca una disminución en el coeficiente de difusión gaseoso. El transporte de fluidos cuando ambos suelos están próximos a la saturación depende, por tanto, del contenido en agua del suelo y no tanto de sus propiedades físicas.

Después de un episodio de lluvia evaluado, el aumento en el contenido de agua del suelo produce el cierre de la membrana suelo - roca existente sobre la cueva y limita la conexión entre la atmósfera exterior y la cueva. Esto favorece la difusión del  $\text{CO}_2$  producido en el suelo hacia la cueva, que ocurre cuando el gradiente de concentración entre ambos es suficiente. El proceso está controlado por las propiedades del suelo (porosidad, granulometría, textura, mineralogía, contenido de materia orgánica) y su contenido de agua.

La atmósfera exterior, la membrana suelo - roca y la atmósfera subterránea conforman un sistema multicomponente. En la Cueva del Rull la recarga gaseosa ocurre, principalmente, cuando la difusión de  $\text{CO}_2$  desde el suelo es superior a la advección gaseosa. El efecto de la difusión gaseosa causa importantes incrementos de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la cueva, siendo responsable de su recarga. Los valores máximos de concentración de  $\text{CO}_2$  en el suelo coinciden con el inicio de la recarga gaseosa. Esta situación causa un importante gradiente de concentración de  $\text{CO}_2$  entre suelo y cueva, que acentúa la difusión. Aunque la difusión es responsable de la recarga gaseosa de la cueva, en algún caso, también pueden contribuir simultáneamente a esta recarga flujos advectivos de aire (enriquecido en  $\text{CO}_2$ ) que provienen directamente desde el suelo.

La difusión gaseosa de  $\text{CO}_2$  está directamente ligada al espacio disponible en el sistema poroso, que es responsable de que se pueda producir movimiento gaseoso, dependiendo del contenido de agua. La temperatura del suelo y su humedad controlan la producción de  $\text{CO}_2$  del suelo, aunque

según distintos patrones en función de la escala temporal. En la Cueva del Rull, mientras que los ciclos diarios están controlados, principalmente, por la temperatura del suelo, en escalas temporales mayores, la relación directa entre la temperatura del suelo y su producción desaparece. El contenido de humedad es substancial, sin embargo, en estos ciclos anuales. Dada la falta de agua en el suelo, el grado de humedad es decisivo cuando los valores de concentración de  $\text{CO}_2$  son mínimos. Tanto la duración, como la pendiente de la curva de recarga que muestran los ciclos anuales, varían dependiendo de las condiciones de suelo y cueva, y también lo hace la cantidad de  $\text{CO}_2$  almacenada temporalmente en la cueva. El final de la recarga difusiva del  $\text{CO}_2$  queda condicionada por el balance en el gradiente de concentración suelo - cueva, cuando éste alcanza el equilibrio.

La ventilación (desgasificación de la cueva) está caracterizada por el intercambio continuo de aire entre la atmósfera exterior y la subterránea cuando cambia la relación entre temperaturas. Durante este estado, el efecto de la difusión de  $\text{CO}_2$  en la cueva queda amortiguado por el aporte continuo de aire externo y la desgasificación de la cueva, que en este momento actúa como emisora de  $\text{CO}_2$ . Las cuevas participan en la redistribución del  $\text{CO}_2$  producido por el suelo. Dependiendo de las relaciones climáticas y las propiedades del suelo que predominan para cada ciclo anual, la contribución de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera será diferente. Entre otros factores, los principales impulsores a la hora de establecer cuando un ambiente subterráneo actúa como fuente o almacén temporal de  $\text{CO}_2$  son las relaciones existentes entre los parámetros climáticos. Como ha sido demostrado, las variaciones climáticas regulan los ciclos gaseosos de la cueva y les dan forma. Las predicciones de clima futuras destacan una tendencia general hacia climas más calurosos y secos. Bajo estas circunstancias, la producción de  $\text{CO}_2$  por parte del suelo estará condicionada, por tanto, por unas temperaturas más altas y un menor contenido de agua. A nivel global, estas predicciones de cambio climático deberán considerar todos estos cambios en la producción de  $\text{CO}_2$  para poder estimar, de manera más concisa, las variaciones que sufrirán en un futuro estos escenarios naturales emisores de  $\text{CO}_2$ , ya que, considerando los posibles puntos potenciales de emisión existentes a nivel mundial (cuevas subterráneas distribuidas en los afloramientos de rocas kársticas), el  $\text{CO}_2$  emitido puede suponer importantes cantidades que serán liberadas a la troposfera.

En este trabajo se han cumplido los objetivos principales propuestos y, por ello, se han transformado en las principales aportaciones de esta tesis, que son:

1. Desarrollo de una metodología específica para el tratamiento y análisis de las señales microclimáticas registradas en ambientes subterráneos.
2. Estudio y estimación de los procesos de intercambio de  $\text{CO}_2$  entre atmósfera subterránea - atmósfera exterior.
3. Discriminación del efecto antrópico causado por las visitas.
4. Determinación del papel que juegan la estructura del suelo y sus propiedades en los procesos de intercambio de  $\text{CO}_2$  y en el transporte de fluidos en la zona vadosa.
5. Modelización conceptual de la dinámica gaseosa natural de la Cueva del Rull.
6. Evaluación del funcionamiento de la Cueva del Rull como almacén temporal de  $\text{CO}_2$  y sus implicaciones en el balance global del carbono.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## Conclusions

The characterization of the CO<sub>2</sub> dynamics in these underground environments was mainly carried out on Rull Cave and complemented with data from Altamira Cave. In Rull Cave, the results confirm the existence of a seasonal contribution to the open atmosphere of CO<sub>2</sub>-enriched air from the underground environments. Time series analysis of microclimatic signals and the CO<sub>2</sub> dynamics was conducted using wavelet analysis, a statistical tool that has been demonstrated to efficiently detect signals variations even when they are hidden in noise in a simple spectrum.

The proposed methodology for analysing environmental data by applying the wavelet tool, easily detects the disturbance caused in underground cavities by anthropogenic phenomena. Wavelet analysis enables researchers to filter raw signals of monitored parameters. This filtering method allows to divide a raw signal into two components: the first component indicates the low-frequency events or natural trends of the signal, and the second component points out the high-frequency events. In touristic caves, such as Rull Cave, high-frequency events are mainly related to visitors, particularly when there are no other substantial natural events. Therefore, the anthropogenic input of CO<sub>2</sub> in the cavity is perfectly differentiated from the natural input.

Moreover, the effect of visitors in the underground microclimate can be characterized. In Rull Cave, variations in the microclimate measures due to human presence in the cavity do not exceed natural variations in most of the evaluated months. However, there are some episodes with massive visits, which cause exceptional variations in the studied parameters that last for long periods before recovering pre-visit values.

The seasonal pattern (low-frequency component) of trace gases in Rull Cave relates cave ventilation and gas exchange to outside air, mainly controlled by meteorological factors. The main parameters governing the cave's microclimate are the differences between outdoor and indoor air temperatures and densities. This seasonal pattern always governs the cave microclimate, which is sometimes affected by visitor disturbances.

In addition, the soils above Altamira and Rull caves were studied in order to demonstrate the role of soil pore structure on water infiltration and CO<sub>2</sub> exchange between atmosphere and underground air in the vadose zone. Results reveal that soils above caves are one of the main controllers of the cavities gas dynamics. Despite the fact that both caves present different characteristics, the soil-produced CO<sub>2</sub> reaches the underground atmospheres through similar mechanisms where host rock and soil act as a permeable - impermeable barrier or membrane.

Experimental lab tests demonstrated that Altamira presents a faster response to the fluid transport. Altamira soil, with coarser particles, has higher CO<sub>2</sub> diffusion coefficients, infiltration rates and hydraulic conductivity values than Rull soil. Rull soil is defined by finer particles, a mineral composition with higher clay content and a larger organic matter content, which derives in a limited water filtration and gas diffusion paths. This fact explains the lower water transport

## Conclusions

coefficient and highlights the role of the soil mineral composition and organic matter content in the fluid transport.

When both soils are dry, the gas transport mainly depends on the soil porous system. Altamira soil, with higher gaseous diffusion coefficient, develops a faster gas transfer. When the water content in soil increases, the liquid transport regulates the available space within the soil porous system and reduces the gaseous diffusion coefficient. Therefore, the fluid transport when both soils (Altamira and Rull) are near water saturation does not only depend on the physical properties of soil but also on the water content.

After a rainfall episode, a rise in the soil water content produces the closure of the soil - rock membrane above the cavity, which hinders the connection between the exterior atmosphere and the cavity. This process favors the diffusion of soil-produced CO<sub>2</sub> to the cavity, which occurs when the concentration gradient (soil - cave) is enough to guarantee the diffusion process. Consequently, gas transport is controlled by soil properties, including porosity, granulometry, texture, mineralogy and organic matter content, and by soil water content.

The outdoor atmosphere, the soil - rock membrane and the underground atmosphere conform a multicomponent system. Within Rull Cave, the gaseous recharge primarily occurs when CO<sub>2</sub> diffusion from soil prevails to advective gaseous movement. This state favors the effect of soil CO<sub>2</sub> diffusion, responsible for substantial increases in cave CO<sub>2</sub> concentration. Maximum values of soil CO<sub>2</sub> coincide with the beginning of the cave gaseous recharge and, as consequence, the diffusion process is enhanced due to the significant gradient of CO<sub>2</sub> concentration between soil and cave air. Although diffusion is responsible for the gaseous recharge of the cavity, in some cases, additional direct advective fluxes from soil (containing CO<sub>2</sub>-enriched air) could occur simultaneously to the diffusion recharge.

Soil pore space is responsible for the CO<sub>2</sub> diffusion, depending on the water saturation. Soil temperature and moisture directly influence soil CO<sub>2</sub> production although different patterns have been found related to the time scale. While daily CO<sub>2</sub> soil cycles are mainly controlled by soil temperature, in the larger CO<sub>2</sub> time scales, the direct relationship between soil temperature and soil CO<sub>2</sub> disappears. Moisture content is substantial in the annual periods as the lack of water in soil is decisive when soil CO<sub>2</sub> drops to minimums. Not only the length but also the slope of the recharge period in each annual cycle vary depending on soil and cave, and so does the amount of stored CO<sub>2</sub> in the cave. The final of the diffusion recharge is conditioned for the balance in soil - cave concentrations and the vanishing of the concentration gradient.

The ventilation stage, characterized by continuous air interchange between the underground and the outdoor atmosphere, is a consequence of the thermal inversion between temperatures. During this stage, the effect of soil CO<sub>2</sub> diffusion on the CO<sub>2</sub> in underground air is hindered by a strong external and continuous air supply, which implies that the cavity acts as a CO<sub>2</sub> source. Caves participate in the soil-produced CO<sub>2</sub> redistribution throughout an annual cycle. Depending on the climatic relationships and soil properties for each cycle, the CO<sub>2</sub> contribution to the atmosphere by ventilation is different. Among other factors, the main drivers in establishing when a subterranean environment acts as a CO<sub>2</sub> sink or source are the existing climatic parameters.



Climatic variations regulate the gaseous cycles of the cavity and shape them. Future climate predictions highlight a general tendency for annual - mean conditions to be warmer and drier, also confirmed for Rull site. Under this situation, soil CO<sub>2</sub> production will be driven by increased temperatures and scarce water content. At global level, forecasting about climatic change in long time scales may consider all these changes in order to better estimate upcoming scenarios of natural CO<sub>2</sub> source that suppose large amounts of this greenhouse gas to the lower troposphere.

To conclude, the proposed aims have been successfully achieved and have become the principal contributions of this study:

1. Development of a particular methodology for the treatment of the microclimatic signals from underground environments.
2. Estimation of the CO<sub>2</sub> exchange processes between the underground and the exterior atmospheres.
3. Differentiation of the anthropic effect caused by visitors in the cave environment.
4. Quantifying the role of the soil pore structure and properties in the CO<sub>2</sub> exchange and the fluid transport in the vadose zone.
5. Establishing a conceptual model of the gaseous dynamics in Rull Cave.
6. Determination of its role as CO<sub>2</sub> sink or source and its implication in the global carbon cycle.







Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

ED|UA Escola de Doctorat  
Escuela de Doctorado

[edua.ua.es](http://edua.ua.es)