

Algunes dades sobre els gasos de l'atmosfera de la Cova dets Ases (Felanitx, Mallorca). Avaluació de les concentracions de CO₂ i CH₄ i les seves signatures isotòpiques

Joaquín GINÉS ^{1,2}, Ángel FERNÁNDEZ-CORTÉS ³, Francesc GRÀCIA ^{1,2}, Juan J. ENSEÑAT ¹, Joan J. FORNÓS ^{1,2}, José M. CALAFORRA ³ i Àngel GINÉS ^{1,2} (†)

¹ Societat Espeleològica Balear. Palma, Mallorca. Email: jginésgracia@yahoo.es

² Grup de Recerca de Ciències de la Terra. Universitat de les Illes Balears. Palma, Mallorca.

³ Recursos Hídricos y Geología Ambiental. Universidad de Almería. La Cañada, Almería.

Abstract

The terrestrial passages and air chambers that are interspersed in the underwater caves of Mallorca frequently present high concentrations of CO₂, which in many cases exceed 50,000 ppm (5 %). During the years 2019 and 2020, a sampling campaign of gases in the atmosphere of Cova dets Ases (Felanitx, Mallorca) and its underwater sectors was carried out, including also the neighboring Cova de ses Figueres. The CO₂ and CH₄ contents in the atmosphere of the caves have been analyzed, together with the carbon isotopic signature of both gases. The CO₂ concentrations measured in some of the chambers of Cova dets Ases are extraordinarily high, with maximum values greater than 83,000 ppm, and CH₄ concentration almost null (lower than 0.25 ppm). Both gases do not show a seasonal pattern due to the almost fully restricted ventilation of some of the air chambers. The atmospheric dynamics of the investigated caves are outlined, taking the opportunity to carry out a detailed discussion on the origin of the very high levels of CO₂ observed. The results obtained would show the presence of air within the vadose zone (*ground air*), which exhibits specific characteristics linked to very confined environments –high CO₂ content, with a differentiated isotopic signature–, and whose source is relatively disconnected from the epikarst and its edaphic horizon. In addition, there are some evidences on the likely onsite production of CH₄ and its coeval and intense consumption in some air chambers and sectors above the coastal water table.

Resumen

Las galerías terrestres y cámaras de aire que se encuentran intercaladas en las cavidades subacuáticas de Mallorca presentan con frecuencia concentraciones elevadas de CO₂, que en bastantes casos superan los 50.000 ppm (5 %). Durante los años 2019 y 2020 se ha efectuado una campaña de muestreo de los gases de la atmósfera de la Cova dets Ases (Felanitx, Mallorca) y sus sectores subacuáticos, así como de la vecina Cova de ses Figueres. Se han analizado los contenidos de CO₂ y CH₄ de la atmósfera de las cavidades, así como la señal isotópica del carbono de ambos gases. Las concentraciones de CO₂ medidas en algunas de las salas de la Cova dets Ases son extraordinariamente elevadas, con valores máximos superiores a los 83.000 ppm, y concentraciones de CH₄ casi nulas (inferiores a 0,25 ppm). Ambos gases no muestran un comportamiento estacional debido a la casi nula ventilación de algunas de las cámaras de aire. Se esboza la dinámica atmosférica de las cavidades investigadas, aprovechando para efectuar una discusión detallada sobre el origen de las altas concentraciones de CO₂ observadas. Los resultados obtenidos evidenciarían la presencia de un *aire de la zona vadosa (ground air)*, que muestra unas características específicas ligadas a ambientes muy confinados –elevado contenido de CO₂, con una diferenciada señal isotópica–, y cuyo origen se encuentra relativamente desconectado del epikarst y su horizonte edáfico. Asimismo, hay alguna evidencia sobre la posible producción *in situ* de CH₄ y su simultáneo e intenso consumo en algunas cámaras de aire y sectores situados por encima del nivel freático costero.

Ginés, J.; Fernández-Cortés, Á.; Gràcia, F.; Enseñat, J.A.; Fornós, J.J.; Calaforra, J.M. i Ginés, À. (2024): Algunes dades sobre els gasos de l'atmosfera de la Cova dets Ases (Felanitx, Mallorca). Avaluació de les concentracions de CO₂ i CH₄ i les seves signatures isotòpiques. Papers Soc. Espeleo. Balear, 7: 135-150. ISSN-e 2605-3144. © Societat Espeleològica Balear. **Rebut:** 29 agost 2024; **Revisat:** 5 setembre 2024; **Acceptat:** 10 setembre 2024. **Publicat online:** 5 novembre 2024.

Introducció

La presència d'aire enrarit a algunes coves de Mallorca és una circumstància que es dona amb relativa freqüència i que ja fou assenyalada de forma primerenca en algunes publicacions que es remunten al segle XIX, referides a la Cova Nova de Son Lluís, del municipi de Porreres (BOVER, 1839; PUIG y LARRAZ, 1896). Dins d'aquest context, MARTEL (1903) es feu ressò del caràcter

(†) Aquestes investigacions foren promogudes per Àngel Ginés, qui participà en els mostrejos i la posterior interpretació dels resultats. El seu traspàs el gener de 2024 impedí la seva participació activa en la redacció final del present treball.

(†) These investigations were promoted by Àngel Ginés, who was involved in the sampling campaign and the subsequent interpretation of the results. His decease in January 2024 prevented an active participation in writing this paper.

irrespirable de l'aire d'aquesta cova, que atribuï a una concentració elevada de l'*acide carbonique* [sic]; alguns anys després, JOLY (1929) fa una nova exploració de la cavitat i qüestiona la presència de *gaz carbonique*, malgrat que reconeix la manca d'oxigen en alguns indrets de la cova, on no funcionen bé els encenedors de benzina.

Les primeres observacions fiables sobre concentracions elevades de CO₂ en cavitats mallorquines corresponen a l'Avenc de Fangar, que es localitza al municipi de Campanet (ASTIER & VILÀ, 1967; ESCOLÀ, 1970). No obstant això, les mesures i investigacions sistemàtiques sobre la matèria se centraren en la Cova de les Rodes (Pollença), localitat on es mesuraren concentracions de CO₂ superiors a 40.000 ppm (MESTRE, 1980), observant-se un marcat comportament cíclic estacional amb valors molt elevats durant l'estiu i bona part de la tardor, que arribaren fins a 49.000 ppm (GINÉS et al., 1987). Cal recordar que la concentració mitjana de CO₂ a l'atmosfera se situa actualment a l'entorn de 420 ppm.

Amb la gran eclosió de les exploracions espeleològiques a l'illa, al llarg de la segona meitat del segle XX, es constatà que la presència de CO₂ al medi subterrani illenc era un fenomen força habitual, tal i com assenyalaren posteriorment ENCINAS & HELBLING (2011) que remarcaven el caràcter estacional estival de les màximes concentracions mesurades. En aquest sentit, no resulta exagerat afirmar que un percentatge significatiu de les cavitats mallorquines –que podria superar el 5 %, si s'exclouen les balmes i petites cavitats molt superficials– presenten concentracions elevades de CO₂ susceptibles d'afectar negativament les exploracions espeleològiques, arribant a fer-les fins i tot perilloses.

Les investigacions més recents s'han enfocat cap a l'estudi exhaustiu dels cicles anuals observables a la Cova de sa Font (o Cova des Moro) de l'illa de Sa Dragonera, on s'assoleixen concentracions màximes estivals que superen 70.000 ppm de CO₂ (GINÉS et al., 2017, 2022a, 2022b). Aquestes recerques recents s'han basat en l'anàlisi en el laboratori de mostres d'aire d'aquesta cavitat, per tal d'avaluar les concentracions d'alguns gasos de l'atmosfera de la cova (CO₂ i CH₄) i les seves signatures isotòpiques. Cal deixar constància que la major part del que es coneix sobre aquest tema a les nostres illes s'ha treballat en dues cavitats concretes: la Cova de les Rodes (Mallorca) i la Cova de sa Font (Sa Dragonera). Malgrat això, s'han recollit nombroses mesures esporàdiques de CO₂ a moltes altres coves mallorquines (ENCINAS & HELBLING, 2011; ENCINAS, 2014; MULET & RODRÍGUEZ-HOMAR, 2014), com són per exemple la Cova de sa Bassa Blanca, d'Alcúdia, o les nombroses mesures dutes a terme a la Cova Nova de Son Lluís, de Porreres (GINÉS & GINÉS, 2006, 2022), en la qual s'han registrat concentracions de CO₂ superiors a 50.000 ppm amb independència de l'estació de l'any.

El present treball s'ha centrat en la investigació dels gasos de l'atmosfera d'un complex de cavitats subterrànies de la regió càrstica del Migjorn de Mallorca, la qual abasta les zones costaneres del sud i llevant de l'illa (GINÉS & GINÉS, 1989; SERVERA, 1995). El context geològic d'aquesta regió càrstica correspon a una plataforma escullosa litoral del tortonià-messinià, posterior per tant a l'estructuració de l'illa durant el miocè mitjà. Es tracta d'un context prou diferenciat respecte dels ambients on se situen les altres cavitats amb altes concentracions de CO₂ investigades anteriorment com són, per exemple, la Cova de les Rodes o la Cova de sa Font, de l'illa de Sa Dragonera, desenvolupades en dipòsits calcaris estructurats d'edat juràssica. La pretensió d'aquestes pàgines és contribuir a caracteritzar l'atmosfera d'aquests ambients càrstics litorals, valorant el seu enquadrament dins del concepte de *ground air* –aire de la zona vadosa, relativament desvinculat de l'horitzó edàfic– tal i com plantejaren ATKINSON (1977) i MATTEY et al. (2016).

La presència de CO₂ en els sistemes subaquàtics de l'illa

La gran expansió experimentada per les activitats d'espeleobusseig a Mallorca, des dels anys 90 del segle passat, ha convertit les cavitats subaquàtiques del litoral de l'illa en una part substancial del seu patrimoni espeleològic (GRÀCIA et al., 2011). Les exploracions més recents han permès comprovar que l'existència de cambres d'aire –intercalades en les zones submergides de les coves litorals (Figura 1)– suposa sovint problemes respiratoris deguts a concentracions elevades de CO₂ i baixes concentracions d'O₂ (per reemplaçament de gasos).

Algunes publicacions aparegudes els darrers anys, on es descriuen els resultats de les investigacions subaquàtiques en cavitats litorals del municipi de Manacor, han contribuït a documentar els valors de CO₂ de l'atmosfera de les sales i galeries aèries que es localitzen dins d'aquests sistemes subterranis majoritàriament submergits. Per exemple, els mesuraments realitzats als sistemes Gleda-Camp des Pou i Pirata-Pont-Piqueta (GRÀCIA et al., 2019, 2020) permeten situar les concentracions habituals d'aquest gas als passatges terrestres a l'entorn de 2.000 ppm, però amb l'existència d'algunes sales on s'assoleixen valors per sobre de 15.000 ppm



Figura 1: Els sectors subaquàtics de la Cova dets Ases presenten cambres d'aire i galeries terrestres intercalades entre extensos passatges totalment submergits (Foto: M.A. Perelló).
Figure 1: The underwater sectors of Cova dets Ases present air-filled chambers and terrestrial galleries interspersed between completely submerged extensive passages (Photo: M.A. Perelló).

de CO₂ (Taula 1). De fet, al manco a quatre sales aèries del sistema Pirata-Pont-Piqueta s'han mesurat concentracions superiors als 25.000 ppm, amb uns valors màxims estivals de 52.000 ppm a la *sala dels Tres Miracles* (GRÀCIA et al., 2019). Valors fins i tot més elevats han estat documentats a la *sala de la Bella Mort* de les Coves del Drac, en la qual el mes d'abril de 2014 es mesurà una concentració de CO₂ de 58.000 ppm (GRÀCIA et al., 2018). En tots aquests casos sembla observar-se un patró estacional que assoleix uns màxims estivals, encara que no són dramàticament superiors als valors hivernals mesurats (Taula 1).

Cal fer referència ara a les observacions sobre aquesta matèria recopilades als treballs de camp desenvolupats per MULET & RODRÍGUEZ-HOMAR (2014). Entre d'altres dades sobre el CO₂ en cavitats de

l'illa, els autors citats remarquen els valors extremadament elevats que es mesuraren a la *sala de na Malen* de la Cova dets Ases, del municipi de Felanitx. En aquesta cambra d'aire, existent dins dels sectors subaquàtics de la cova, es registrà un contingut de CO₂ molt elevat que arribà fins a 99.500 ppm (MULET & RODRÍGUEZ-HOMAR, 2014); val a dir que aquest valor es podria considerar tal vegada una mica exagerat degut a les limitacions tècniques de l'aparell de mesura emprat (*SenseAir CO₂ Alarm*, amb un rang de mesura que arriba fins a 100.000 ppm, però amb molt baixa precisió per damunt de 50.000 ppm). La represa de les exploracions subaquàtiques a la Cova dets Ases, al llarg de l'any 2019, permeté emprendre algunes investigacions sobre els gasos de la seva atmosfera. Es tractava de quantificar de manera fiable les elevades concentracions de CO₂ existents a alguns sectors de la cavitat, al mateix temps que es complementaven les dades que s'havien començat a reunir sobre l'atmosfera dels sistemes subterranis de la regió càrstica del Migjorn de l'illa de Mallorca.

Les cavitats investigades

La Cova dets Ases és sens dubte la cavitat amb més anomenada del municipi de Felanitx, la qual es localitza cap al nord del paratge conegut com s'Algar (Figura 2), a les rodalies del nucli de població de Portocolom situat a la costa oriental de Mallorca. La cova apareix descrita i topografiada a GRÀCIA et al. (1997),

amb un desenvolupament conegut aleshores de 625 m; el sector clàssic de la cavitat presenta dos accessos terrestres, localitzats a una alçada propera als 20 m, així com una entrada submarina oberta en la mateixa línia de costa (Figura 3). L'any 2014 es descobrí un nou sector terrestre en la part més occidental de la cova, conegut com a *sector d'en Ramon* (MULET &

LOCALITAT	MUNICIPI	SALA O GALERIA	CO ₂ (ppm)		BIBLIOGRAFIA
			hivern	estiu	
Sistema Gleda-Camp des Pou	Manacor	Sala dels Templers	15.000	18.000	Gràcia et al. (2020)
		Sala del Tub	16.000	19.000	
		Sala dels Homes Vells	20.000	25.000	
Sistema Pirata-Pont-Piqueta	Manacor	Sala de la Terra Incògnita	28.000	—	Gràcia et al. (2019)
		Sala de l'Honor	28.000	—	
		Galeria dels Titans	36.000	—	
		Sala dels Tres Miracles	42.000	52.000	
Coves del Drac	Manacor	Sala de la Bella Mort	58.000		Gràcia et al. (2018)
Cova dets Ases	Felanitx	Sala de na Malen	—	99.500	Mulet & Rodríguez (2014)

Taula 1: Concentracions de CO₂ mesurades a cambres d'aire i galeries terrestres intercalades entre les galeries subaquàtiques de coves litorals de Mallorca.
Table 1: CO₂ concentrations measured in air chambers and terrestrial galleries interspersed between the underwater sectors of coastal caves in Mallorca.

RODRÍGUEZ-HOMAR, 2014; BERMEJO, 2020), el qual permet accedir a un extens dèdal de passatges subaquàtics que es troba encara en procés d'exploració; el recorregut actual de la cavitat se situa en torn als 4.000 m, dels quals uns 2.900 m corresponen a galeries submergides. Alguns aspectes rellevants des dels punts de vista morfogenètic i sedimentològic han estat tractats a ENTRENA et al. (2022).

Les investigacions també han involucrat la Cova de ses Figueres (GRÀCIA et al., 1997), petita cavitat que es troba situada per sobre de la trajectòria d'algunes de les galeries subaquàtiques recentment explorades (Figures 3 i 4). Es tracta d'una petita sala d'esfondrament que s'obre ben a prop de les entrades terrestres de la Cova dets Ases, però sense arribar a connectar amb els passatges submergits subjacents.

Ambdues coves es troben excavades en els materials carbonàtics del miocè superior (tortonian-messinian), corresponents a la plataforma litoral postorogènica que voreja les elevacions mesozoiques plegades de les Serres de Llevant. El sistema subterrani de la Cova dets Ases, ben igual que altres sistemes del municipi de Manacor (Coves del Drac, sistema Pirata-Pont-Piqueta, sistema Gleda-Camp des Pou), són exemples representatius de l'endocartificació litoral en la regió del Migjorn de Mallorca (GINÉS & GINÉS, 1989, 2009). En aquest sentit, les informacions procedents d'aquest conjunt de cavitats del llevant de Mallorca podran aportar dades rellevants sobre l'atmosfera de la zona vadosa dins aquesta plataforma càrstica costanera.



Figura 2: Situació de les cavitats estudiades (ortofotografia PNOA 2008).
Figure 2: Location of the investigated caves (orthophoto PNOA 2008).

Metodologia aplicada

L'estratègia plantejada per a la present recerca consistí en el mostreig dels gasos atmosfèrics a diferents punts de la cova mitjançant la recol·lecció de l'aire subterrani en bosses tipus *Ritter* d'1 L (Figura 5), que eren omplertes a pressió atmosfèrica amb una petita bomba-compressor d'aire d'1,8 L/min accionada amb bateries. En total s'escolliren 8 estacions de mostreig a la Cova dets Ases, situades 4 d'elles a les sales i galeries terrestres de la cavitat, mentre que altres 4 corresponien al mostreig efectuat en sales i cambres d'aire intercalades dins de les extensions subaquàtiques: *sala de na Malen*, *sala Joan Montfort*, *sala dels Bogamarins* i *cambra de ses Figueres* (Figures 3 i 4); aquesta darrera cambra d'aire se situa en la vertical de la Cova de ses Figueres –malgrat que no existeix connexió física entre ambdues cavitats–, que també va ser mostrejada. Es recol·lectaren al mateix temps mostres d'aire exterior així com de l'aire contingut a l'horitzó edàfic per sobre de les sales mostrejades. Per al mostreig de l'aire edàfic se seleccionaren diversos indrets amb una potència significativa de sòl, situats en la vertical de les principals cambres d'aire. En aquests punts s'utilitzà una petita bomba de diafragma amb un cabal de 3,1 L/min, alimentada per una bateria i connectada a un tub metàl·lic de petit diàmetre (1 cm) amb orificis en un dels extrems, que es va insertar en el sòl una fondària de 14 cm o 31 cm en funció de la potència de l'horitzó edàfic en cada localització.

Durant les tasques de camp, els espeleobussejadors utilitzaren un dispositiu mesurador de CO₂ de la firma *CO2Meter*, amb un rang de mesura fins a 50.000 ppm, sobretot per motius de seguretat en treballar a les cambres d'aire que es troben intercalades entre les galeries subaquàtiques (Figura 5). Aquestes observacions de caràcter puntual, es complementaren amb algunes mesures de temperatura i humitat relativa de l'aire, així com d'O₂ en alguns casos.

Las tasques de mostreig es realitzaren entre els mesos de desembre de 2019 i febrer de 2020, campanya en la qual es recolliren 13 mostres (bosses *Ritter*) d'aire de la cavitat, a més de 4 mostres d'aire exterior, així com altres 5 mostres procedents de l'horitzó edàfic (Taula 2). Aquesta primera

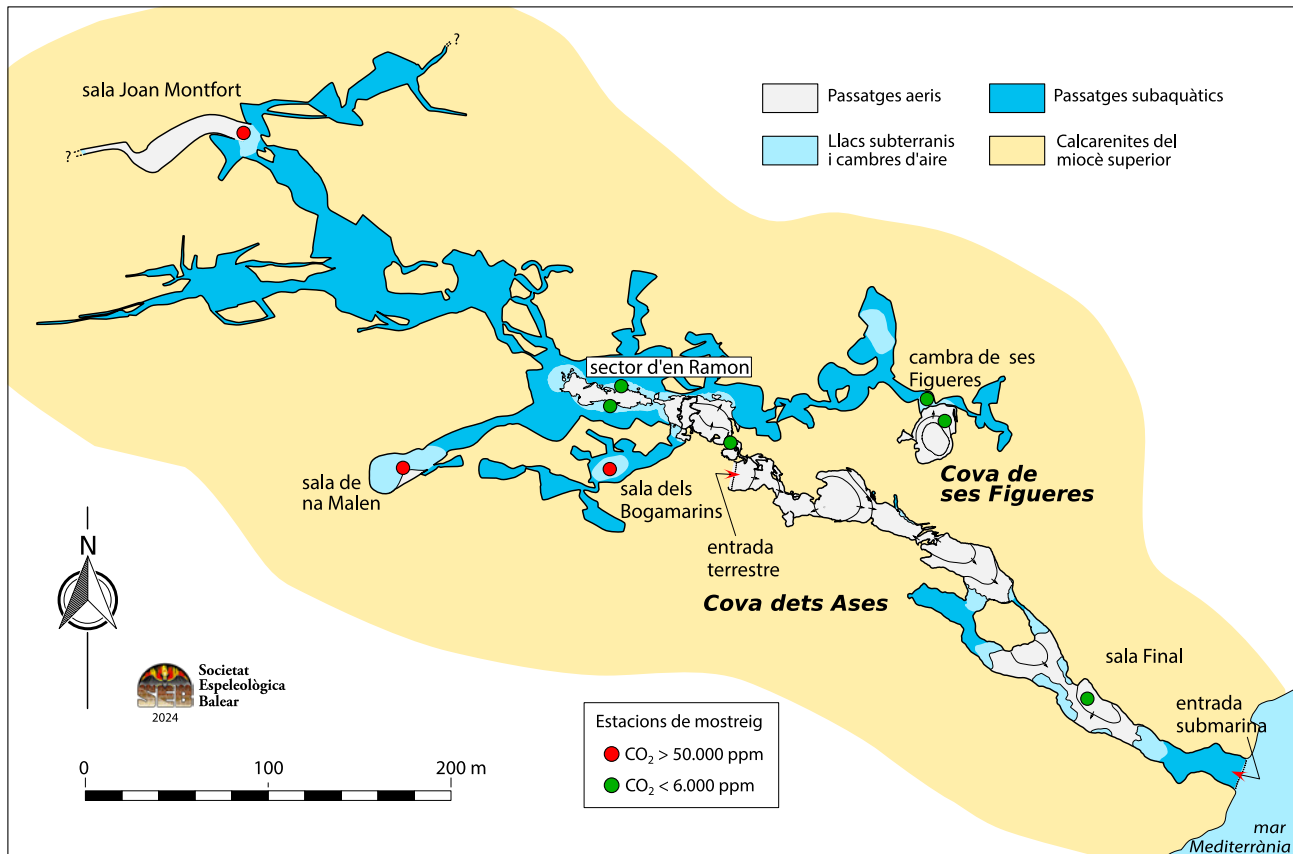


Figura 3: Topografia simplificada de les cavitats estudiades amb indicació de les estacions on s'ha mostrejat l'atmosfera subterrània (Font: Societat Espeleològica Balear).

Figure 3: Simplified planimetry of the studied caves including the location of air sampling stations (Source: Societat Espeleològica Balear).

campanya de presa de mostres es complementà amb un mostreig addicional estival, realitzat en agost de 2020, on es recolliren 4 bosses procedents de la *sala de na Malen* i *sala Joan Montfort* de la Cova dets Ases, que eren dos indrets que presentaven concentracions de CO₂ molt elevades; aquest mostreig estival tenia per objectiu avaluar el possible grau d'estacionalitat dels valors mesurats.

Les bosses d'aire foren analitzades al *Laboratorio de Isótopos Estables* de la *Universidad de Almería*, dins les 48 hores subsegüents a cada mostreig. Es realitzà la medició acurada dels continguts de CO₂ i CH₄ de les

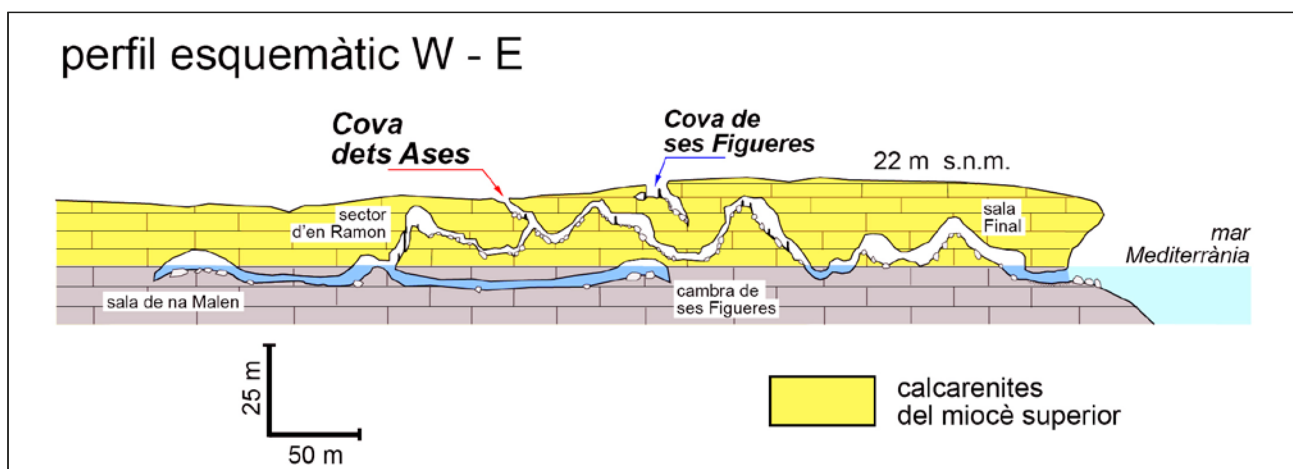


Figura 4: Perfil esquemàtic parcial del sistema subterrani, representat amb la dimensió vertical exagerada (Font: GRÀCIA et al., 1997, modificat).

Figure 4: Partial schematic profile of the underground system, represented with its vertical dimension exaggerated (Source: GRÀCIA et al., 1997, modified).

mostres d'aire recol·lectades, així com la determinació de la composició isotòpica del carboni d'ambdós gasos. Les fraccions molars del CO_2 ($^{12}\text{CO}_2$ i $^{13}\text{CO}_2$) i la seva signatura isotòpica ($\delta^{13}\text{C}$) foren mesurades amb un analitzador *Cavity Ring-Down Spectroscopy Analyser* (CRDS) PICARRO G2201-i (CROSSON, 2008). Les composicions isotòpiques estables d'ambdós gasos (CO_2 i CH_4) s'expressaren com $\delta^{13}\text{C}$ (‰) en relació a l'estàndard *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB). S'utilitzaren tres patrons interns amb mesclures certificades de CO_2 i de CH_4 per al calibratge de les mesures, així com patrons interns de $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 (CO_2 obtingut per combustió en sistema CM-CRDS) i de $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 (cilindres de CH_4 amb $\delta^{13}\text{C}$ analitzat per CF-IRMS a IMAU, Utrecht).



Figura 5: Equipament utilitzat pels mostrejos d'aire i les mesures de camp. a) Bosses tipus Ritter i bomba-compressor per omplir-les. b) Termòmetre digital i mesurador de la firma CO_2 meter, amb un rang de mesura fins a 50.000 ppm. c) Els mostrejos amb concentracions de CO_2 superiors a 50.000 ppm han fet necessari l'ús d'equips autònoms de respiració, fins i tot fora de l'aigua.

Figure 5: Equipment used for air sampling and field measurements. a) Ritter-type bags and pump-compressor to fill them. b) Digital thermometer and CO_2 meter device, which its measurement range reaches 50,000 ppm. c) Sampling with CO_2 concentrations greater than 50,000 ppm have required the use of breathing equipment, even in air-filled passages.

Resultats i discussió

Els resultats obtinguts són força diferents segons es tracti de sectors de la cavitat amb un grau de ventilació relativament important –com són, per exemple, les galeries terrestres de la Cova dets Ases– o cambres d'aire aïllades dins de l'entramat de galeries subaquàtiques de la cova (Figura 3). Aquest fet resulta també evident en els mostrejos portats a terme a la Cova de ses Figueres i a la *cambra de ses Figueres* de la Cova dets Ases, on els resultats analítics són bastant propers als de l'atmosfera exterior en tractar-se d'ambients subterranis força ventilats.

Les concentracions de CO_2

Tal com s'ha esmentat abans, la Cova de ses Figueres és una petita cavitat amb una àmplia comunicació amb la superfície, motiu pel qual les concentracions de CO_2 són molt properes a les de l'atmosfera exterior, amb uns valors màxims registrats de 586 ppm (Taula 2). L'existència d'aquesta cova té una clara repercussió en els baixos valors que es donen a la *cambra de ses Figueres* de la Cova dets Ases (Figures 3, 4 i 6), on s'assoleixen concentracions que no arriben als 900 ppm per mor de l'eficient ventilació que sens dubte existeix en aquest sector del sistema subterrani.

En línies generals les sales i galeries terrestres de la Cova dets Ases presenten una atmosfera amb un caràcter més clarament subterrani i restringit, atès que les concentracions de CO_2 se situen en valors màxims de 1.593 ppm en la *sala Final* del sector antic de la cova, arribant fins a 5.722 ppm en la sala principal del que es coneix com a *sector d'en Ramon* (Figura 3; Taula 2); es tracta, com ja s'ha esmentat, de mesures corresponents a l'hivern de 2019-2020. Dins de les galeries terrestres, els valors més baixos enregistrats (985 ppm) corresponen a la gatera que comunica la zona d'entrada amb les sales del *sector d'en Ramon*; els intercanvis d'aire en aquesta zona de trànsit pròxima a l'entrada de la cova justificarien el baix contingut de CO_2 mesurat en aquest punt.

Per altra banda, les cambres d'aire o sales terrestres que es troben intercalades dins l'extensa xarxa de passatges subaquàtics (Figures 3 i 4) mostren un contingut atmosfèric força diferenciat. En aquest sentit, en les tres cambres d'aire mostrejades (*sala dels Bogamarins*, *sala Joan Montfort* i *sala de na Malen*) les concentracions de CO_2 corresponents a les mostres recol·lectades l'hivern de 2019-2020 assoliren valors molt elevats que se situen entre 51.514 ppm a la *sala Joan Montfort* i el màxim de 83.151 ppm registrat a la *sala de na Malen* (Taula 2). Amb la intenció d'avaluar el possible caràcter estacional del contingut de CO_2 , s'efectuà un mostreig addicional l'agost de 2020 que donà concentracions una

mica més elevades a la sala Joan Montfort (52.742 ppm), però lleugerament més baixes a la sala de na Malen (79.995 ppm). En qualsevol cas, amb les dades disponibles, es pot descartar un patró estacional en la concentració de CO₂ de les cambres d'aire dels sectors submergits de la Cova dets Ases.

A tall de conclusió es pot afirmar que aquestes concentracions es poden qualificar d'extraordinàries, superant, fins i tot, els registres de localitats com la Cova de sa Font, de l'illa de Sa Dragonera (GINÈS et al., 2017, 2022a, 2022b). Els valors tan elevats en aquestes cambres d'aire s'explicarien pel seu aïllament respecte de la influència exterior, el qual dona lloc a un ambient gairebé totalment restringit: hi ha una absència gairebé total de ventilació fins i tot en els mesos d'hivern, quan els intercanvis amb l'exterior són més afavorits en aquest tipus de cavitats per mor de la major temperatura de l'atmosfera subterrània. Aquesta dinàmica atmosfèrica hivernal afectaria tan sols a les sales i galeries terrestres ben connectades amb les entrades de la cavitat o relacionades amb grans sales que tenen connexions eficients amb l'exterior; per altra banda, determinades cambres d'aire dels sectors subaquàtics romandrien com ambients confinats aliens a una possible renovació atmosfèrica durant l'hivern.

Finalment, es mesurà el contingut de CO₂ de l'atmosfera exterior, que donà concentracions entre 429 i 478 ppm, així com els valors corresponents al migra horitzó edàfic existent a la zona (Taula 2).

Localització		Anàlisis bosses						Dades de camp			
		Data mostreig	Nom mostra	CO ₂ (ppm)	δ ¹³ C-CO ₂ (‰)	CH ₄ (ppm)	δ ¹³ C-CH ₄ (‰)	CO ₂ (ppm)	O ₂ (%)	Temp. (°C)	HR (%)
Cova de ses Figueres (fons)		18/01/2020	FG 2/C	586	-13,15	1,45	-57,53	580	-	17,7	74,3
Cova de ses Figueres (fons)		18/01/2020	FG 2/D	567	-13,28	1,47	-54,97				
Cova dets Ases	cambra de ses Figueres	14/12/2019	-	-	-	-	-	890	-	-	-
	cambra de ses Figueres	15/02/2020	AS 4/F	761	-15,94	0,92	-52,08	-	-	-	-
	cambra de ses Figueres	15/02/2020	AS 4/L	785	-16,14	0,92	-57,94				
	gatera porta	01/02/2020	AS 3/A	985	-17,18	1,54	-56,58	960	-	20,4	81,2
	sala Final	18/01/2020	AS 2/A	1.504	-15,67	0,09	-	1.550	-	20,6	77,6
	sala Final	18/01/2020	AS 2/B	1.593	-16,27	0,09	-				
	sector d'en Ramon (N)	01/02/2020	AS 3/D	5.533	-20,47	0,21	-	6.350	-	22,7	91,0
	sector d'en Ramon (S)	01/02/2020	AS 3/E	5.722	-20,53	0,22	-	6.100	-	22,8	96,0
	sala dels Bogamarins	01/02/2020	AS 3/B	57.625	-22,15	0,12	-	> 50.000	-	20,0	90,0
	sala dels Bogamarins	01/02/2020	AS 3/C	57.210	-22,04	0,11	-				
	sala Joan Montfort	14/12/2019	AS 1/1	51.514	-20,20	0,20	-	-	-	-	-
	sala Joan Montfort	22/08/2020	AS 5/1	52.387	-20,61	0,11	-	-	16,2	-	-
	sala Joan Montfort	22/08/2020	AS 5/2	52.742	-20,51	0,10	-				
	sala de na Malen	14/12/2019	AS 1/2	83.151	-21,39	0,12	-	-	-	-	-
	sala de na Malen	22/08/2020	AS 5/3	79.995	-21,84	0,10	-	-	13,2	-	-
	sala de na Malen	22/08/2020	AS 5/4	79.212	-21,88	0,12	-				
Exterior	Exterior	18/01/2020	AS 2/E	429	-9,96	2,00	-55,36	460	-	18,0	60,6
	Exterior (sobre sala dels Bogamarins)	15/02/2020	AS 4/1	449	-10,60	1,95	-49,65	-	-	-	-
	Exterior (sobre sala de na Malen)	15/02/2020	AS 4/2	478	-11,44	1,95	-48,81	-	-	-	-
	Exterior (sobre sala Joan Montfort)	15/02/2020	AS 4/3	469	-10,12	1,94	-48,63	-	-	-	-
Sòl	Sòl - 14 cm (sobre sala dels Bogamarins)	15/02/2020	AS 4/G	1.822	-20,07	1,60	-50,81	-	-	-	-
	Sòl - 14 cm (sobre sala dels Bogamarins)	15/02/2020	AS 4/H	1.763	-19,96	1,61	-51,95				
	Sòl - 14 cm (sobre sala de na Malen)	15/02/2020	AS 4/I	3.579	-21,87	1,13	-53,35	-	-	-	-
	Sòl - 14 cm (sobre sala de na Malen)	15/02/2020	AS 4/J	3.520	-21,73	1,11	-50,44				
	Sòl - 31 cm (sobre sala Joan Montfort)	15/02/2020	AS 4/K	15.998	-23,96	0,49	-51,92	-	-	-	-

Taula 2: Resultats analítics i dades de camp de les mostres d'aire recol·lectades dins la Cova dets Ases (fons blau clar) i el seu entorn exterior, incloent també la veïna Cova de ses Figueres. La majoria de les mostres corresponen a l'hivern 2019-2020, mentre que unes poques –assenyalades amb fons marró clar– foren recollides durant l'estació estival (agost de 2020).

Table 2: Analytical results and field data of the air samples collected inside Cova dets Ases (light blue color) and its external environment, including also the neighboring Cova de ses Figueres. Most of the samples correspond to the winter season of 2019-2020, while a few of them –marked with a light brown background– were collected during the summer season (August 2020).

Així, es prengueren mostres de l'aire del sòl recol·lectades en la vertical de les principals cambres d'aire; els valors obtinguts oscil·laren des de 1.763 ppm per sobre de la *sala dels Bogamarins*, fins a 3.579 ppm en el cas de l'observació sobre la *sala de na Malen*, però amb un màxim (15.998 ppm) registrat per damunt de la *sala Joan Montfort* on l'horitzó edàfic tenia major potència.

La signatura isotòpica del CO₂

Aquest paràmetre presenta valors que difereixen bastant en funció del grau de ventilació que es dona a les distintes estacions de mostreig. A les sales més ventilades de la Cova dets Ases els valors de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ se situen entre -15,67 i -17,18 ‰, com a resultat de la mescla amb l'aire de l'exterior que presenta una signatura isotòpica de -9,96 a -11,44 ‰ (Taula 2); aquest fet és fins i tot més patent en la Cova de ses Figueres, en la qual aquest paràmetre dona valors de -13,15 i -13,28 ‰ encara més propers a la signatura del CO₂ de l'aire exterior.

A les sales terrestres més internes de la Cova dets Ases (*sector d'en Ramon*; Figura 3), on les concentracions de CO₂ són superiors a 5.000 ppm, els valors de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ obtinguts se situen entre -20,47 i -20,53 ‰. Una signatura isotòpica del tot semblant és la que s'ha calculat en el cas de les cambres d'aire del sector subaquàtic (Taula 2); en tots tres casos (*sala dels Bogamarins*, *sala Joan Montfort* i *sala de na Malen*) els valors de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ estan compresos entre -20,20 i -21,88 ‰, el que representaria la signatura isotòpica característica d'aquests ambients subterranis aïllats i intercalats entre els passatges submergits del sistema (Figura 7).

Per altra banda, cal fer referència al $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ de l'aire contingut en l'horitzó edàfic que se situa entre -19,96 i -21,87 ‰ a una profunditat de 14 cm, amb un valor extrem de -23,96 ‰ corresponent a la vertical de la *sala Joan Montfort* indret on el sòl presenta major potència (mostra obtinguda a 31 cm de profunditat) així com una concentració de CO₂ més elevada (Taula 2). Presumiblement aquest darrer valor seria el més representatiu de l'horitzó edàfic en el context climàtic i ecològic de l'àrea estudiada, donat que està més proper als valors de referència per a fonts edàfiques d'aquest gas associades a la degradació de matèria orgànica i la respiració d'arrels en un sòl amb vegetació C3 (aproximadament -27 ‰; AMUNDSON et al., 1998), com la que predomina a l'entorn. Els valors de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ registrats en el sòl són superiors a aquest valor de referència, indicant que el CO₂ present en el sòl és un gas residual, resultat de la difusió gasosa cap a l'atmosfera externa, fet que afavoreix un fraccionament isotòpic degut al major moviment del $^{12}\text{CO}_2$ respecte del $^{13}\text{CO}_2$. Les condicions més seques i càlides afavoreixen aquest intercanvi de CO₂ sòl-exterior per difusió gasosa, reduint la concentració de CO₂ i augmentant el $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ de l'aire del sòl (GARCIA-ANTÓN et al., 2017), particularment en els sols de poc espessor com els que predominen a la zona d'estudi.

Observacions sobre el CH₄

Les concentracions de CH₄ són un bon indicador del grau de confinament i presenten una relació inversa amb aquest factor, de tal manera que els continguts són molt més baixos en els ambients subterranis escassament ventilats, on la renovació amb CH₄ atmosfèric està limitada (FERNÁNDEZ-CORTÉS et al., 2015; GINÉS et al., 2022b) i, en canvi, preval el consum del gas per l'acció oxidativa de microorganismes metanòtrofs (MARTÍN-POZAS et al., 2022). D'aquesta manera, a les sales més ben ventilades de les dues cavitats s'han mesurat



Figura 6: A la *cambra de ses Figueres* de la Cova dets Ases s'accedeix mitjançant galeries subaquàtiques que arriben sota la vertical de la veïna Cova de ses Figueres, situada devers 15 m més a dalt (veure situació en la Figura 2) (Foto: J. Pérez).

Figure 6: The chamber known as *Cambra de ses Figueres*, in Cova dets Ases cave system, is accessed through underwater galleries that reach below the vertical of the neighboring Cova de ses Figueres, located 15 m above (see location in Figure 2) (Photo: J. Pérez).



Figura 7: L'espectacular sala de na Malen de la Cova dets Ases es troba connectada amb el sector d'en Ramon, i les galeries terrestres de la cavitat, per mitjà de passatges totalment submergits. Presenta unes concentracions de CO₂ extraordinàries que poden superar els 83.000 ppm (Foto: M.A. Perelló).

Figure 7: The spectacular chamber named Sala de na Malen, within Cova dets Ases, is connected to the Sector d'en Ramon and the terrestrial galleries of the cave system by means of fully submerged passages. It has extraordinarily high CO₂ concentrations that can exceed 83,000 ppm (Photo: M.A. Perelló).

concentracions de CH₄ que van de 0,92 a 1,54 ppm, influenciades evidentment per les aportacions d'aire exterior amb continguts que oscil·len entre 1,94 i 2,00 ppm (Taula 2); aquestes aportacions tenen lloc a través de la Cova de ses Figueres i de les entrades terrestres de la Cova dets Ases. És convenient destacar la concentració relativament elevada de CH₄ en la cambra de ses Figueres (0,92 ppm), que evidencia l'intercanvi de gasos entre aquesta sala i altres volums d'aire ben ventilats situats a cota més elevada (Cova de ses Figueres), tal i com ja s'ha descrit anteriorment en fer referència al CO₂.

Dins els ambients de caràcter clarament subterrani de la Cova dets Ases el contingut de CH₄ de l'aire disminueix de forma dràstica, situant-se entre 0,09 i 0,22 ppm en la major part de les sales més interiors i en les cambres d'aire del sector subaquàtic (Taula 2). Els valors més baixos (0,09 ppm) es registren a la sala Final del sector antic de la cova (Figura 8), la qual es troba aïllada mitjançant dues galeries subaquàtiques que la connecten amb la resta de la cavitat i amb l'entrada marina que s'obre a la línia de la costa. Aquests valors tan baixos de la sala Final resulten difícils d'explicar des del moment que no ens trobem en un ambient força restringit, amb valors de CO₂ de tan sols 1.500 ppm; caldria valorar la intervenció de microorganismes metanòtrofs lligats a la proximitat de la línia de costa i a la presència de la boca submarina de la cavitat.

També s'han mesurat les concentracions de CH₄ en l'aire de l'horitzó edàfic, obtenint en general valors subatmosfèrics, entre 1,11 i 1,61 ppm, com a conseqüència de l'oxidació del gas relacionada amb l'activitat de la biota metanòtrofa del sòl, però amb un mínim molt evident de 0,49 ppm que correspon a la localització situada per damunt la sala Joan Montfort, on el sòl té més potència.

La signatura isotòpica del CH₄ exterior està entre -48,63 i -55,36 ‰ de tal manera que pràcticament se solapa amb els valors corresponents al sòl (entre -50,44 i -53,35 ‰), fet que és indicatiu d'un alt grau de ventilació de l'horitzó edàfic malgrat el consum actiu de CH₄ en el sòl, descrit anteriorment. Les dades que s'han pogut reunir sobre la signatura isotòpica del CH₄ en les sales i galeries subterrànies són molt escasses, i donen valors de δ¹³C-CH₄ situats entre -52,08 i -57,94 ‰ en el cas de les mostres obtingudes

a zones ben ventilades de les dues cavitats (Taula 2); no es disposa de dades sobre aquest paràmetre en les sales i cambres d'aire més aïllades de l'exterior. Això és degut a que l'analitzador CRDS baixa la seva precisió i exactitud en les mesures de $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ per a concentracions sub-atmosfèriques del CH_4 ($<0,5$ ppm); per aquest motiu, les dades isotòpiques a tan baixes concentracions del gas no s'han tingut en compte a l'hora d'identificar algun patró espacial en els processos de producció i de consum de CH_4 en les cambres d'aire intercalades entre les galeries subaquàtiques. No obstant això, cal destacar les mostres d'aire amb un CH_4 superior a $0,9$ ppm i signatures isotòpiques $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ tan sols lleugerament inferiors a les del CH_4 atmosfèric ($-50,6 \pm 3,2$ ‰), registrades tant a la *cambra de ses Figueres* (de $-58,0$ a $-52,0$ ‰) com als sectors terrestres més externs, amb evidències d'intercanvi de gasos entre aquesta cambra d'aire i la Cova de ses Figueres ($-57,5$ a $-55,0$ ‰). Aquests valors mínims de $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ són indicatius de la presència d'un metà residual empobrit en ^{13}C respecte al CH_4 atmosfèric, el que suggereix la coexistència de comunitats microbianes amb activitat metanogènica i metanotròfica. Els indicis d'aquest tipus de metà residual també han estat registrats, de forma més nítida, en cambres d'aire confinat de la zona epifreàtica en entorns hipogènics (LLAMUSÍ et al., 2022).



Figura 8: El que es coneix com la *sala Final* és una voluminosa sala aèria aïllada per passatges submergits, que se situa entre els sectors terrestres de la Cova dets Ases i l'entrada submarina de la cavitat (veure situació en la Figura 2) (Foto: M.A. Perelló).

Figure 8: The *Sala Final* is a huge air-filled chamber, isolated by submerged passages, which is located between the terrestrial sectors of the Cova dets Ases and the submarine sea-entrance to the cave (see situation in Figure 2) (Photo: M.A. Perelló).

Sobre l'origen del CO_2 de la Cova dets Ases

Pel que fa a la discussió sobre la procedència del CO_2 en les cavitats investigades, tal vegada sigui convenient començar-la comentant algunes possibles fonts que resulten descartables de manera inequívoca. Per una banda, es pot descartar un origen geogènic relacionat amb aportacions endògenes profundes, com succeeix en àrees d'elevada activitat sísmica. En aquest sentit, la signatura isotòpica del CO_2 en casos com la Sima del Vapor (Alhama de Murcia), situada en una regió d'elevada sismicitat, mostra valors de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ situats entre $-4,5$ a $-7,5$ ‰ (FERNÁNDEZ-CORTÉS et al., 2018a, 2018b), ben allunyats dels -20 a -22 ‰ que caracteritza la composició isotòpica de les cambres d'aire de la Cova dets Ases; a més a més, cal recordar que l'activitat sísmica a Mallorca es pot qualificar de molt baixa.

Una altra font que es podria argumentar seria la degasificació del CO_2 des de les aigües freàtiques de l'aquífer litoral. Aquesta possibilitat també cal descartar-la tenint en compte les molt elevades concentracions de CO_2 observades, així com els estudis geoquímics disponibles sobre els llacs freàtics de les coves litorals de l'illa. Per exemple, BOOP et al. (2014) posen en evidència l'existència de febles processos de degasificació, sobretot en cavitats ben ventilades, que poden provocar la sobresaturació de les capes superiors de la columna d'aigua i la consegüent precipitació de carbonats; no obstant això, el contingut de CO_2 dissolt a les aigües freàtiques és baix (entre 1.000 i 4.400 ppm) segons les dades aportades pels citats autors. Aquestes concentracions no podrien ser en cap cas responsables de continguts de CO_2 en l'atmosfera de la cova que superen valors de 50.000 ppm. El que està clar és que en aquestes sales terrestres, amb atmosferes força restringides, no té lloc la precipitació de carbonats a

la superfície de les aigües (calcita flotant, espeleotemes freàtics subactuals) des del moment que no es dona la desgasificació de CO₂ des de la superfície hídrica cap a l'atmosfera de la cavitat.

La font del CO₂ de la Cova dets Ases cal cercar-la en la zona vadosa de la plataforma calcària on s'ubica la cavitat. Per una banda, cal tenir present les elevades concentracions d'aquest gas que es donen a la part més superficial de la zona vadosa, és a dir a l'*epicarst*, on l'horitzó edàfic és normalment invocat com a responsable dels continguts elevats de CO₂ i, per tant, de l'agressivitat de les aigües que s'infiltra cap a l'interior dels massissos calcaris. En el cas específic de les cavitats balears, els valors de CO₂ mesurats a l'aire de l'horitzó edàfic assoleixen en general valors entorn de 10.000 ppm (Cova de sa Font, Sa Dragonera; dades inèdites); més concretament, a les mostres d'aire recol·lectades en els migrats sòls existents per sobre de la Cova dets Ases, les concentracions se situen entre 1.800 i 3.600 ppm amb un valor màxim de 16.000 ppm (Taula 2), aproximadament en la vertical de la *sala Joan Montfort*, on l'horitzó edàfic presenta una major potència. En qualsevol cas, les molt elevades concentracions de CO₂ observades no poden ser atribuïdes de forma exclusiva a un origen edàfic relacionat amb l'activitat biològica que té lloc dins l'*epicarst*.

Les dades que es presenten en aquest treball, ben igual que altres informacions disponibles sobre cavitats de les Balears (ENCINAS & HELBLING, 2011; GINÉS et al., 1987, 2017, 2022b; GRÀCIA et al., 2018, 2019), posen de manifest l'existència de concentracions molt elevades de CO₂ —superiors a 50.000 ppm— amb relativa freqüència. Més concretament, els valors que s'han mesurat a la *sala de na Malen* (Figures 3, 4 i 7), de la Cova dets Ases, són del tot excepcionals superant fins i tot la xifra de 83.000 ppm. Totes aquestes dades donen suport a l'idea de que el contingut de CO₂ a l'atmosfera de la zona vadosa pot ser molt superior al de l'horitzó edàfic (*epicarst*), en línia amb el concepte de *ground air* (ATKINSON, 1977; MATTEY et al., 2016), que traduiríem com *aire de la zona vadosa* per diferenciar-ho de l'aire existent en els intersticis de l'horitzó edàfic. D'aquesta manera, es pot argumentar que la degradació de matèria orgànica, a les esclerxes i buits de la zona vadosa, és responsable d'una molt important producció de CO₂ que es fa patent, sobretot, a les cavitats penetrables que estan desproveïdes de mecanismes eficients de ventilació. En aquest sentit, les molt altes concentracions de CO₂ observades a les cambres d'aire de les cavitats subaquàtiques, podrien ser del tot representatives del *ground air* que caracteritza a la zona vadosa del nostre carst litoral. La signatura isotòpica del CO₂ de les cambres d'aire de la Cova dets Ases també apunta en aquesta direcció, ja que presenta valors de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ de l'ordre de -20,5 ‰, menys negatius que els corresponents al CO₂ de l'horitzó edàfic suprajacent on gairebé s'arriba al -23 ‰. Cal tenir present que els sectors terrestres intercalats dins les xarxes de cavitats subaquàtiques representen un mitjà d'accés molt valuós, encara que força difícil, a l'atmosfera de la zona vadosa dels massissos càrstics.

Un cop analitzades les evidències que determinen quines són les masses d'aire implicades en l'aportació de CO₂ a l'atmosfera de la cova, es pot obtenir mitjançant balanços de masses la signatura isotòpica de la contribució relativa de cada font hipotètica (o fonts) d'aquest gas a la Cova dets Ases, així com la prevalença de l'aportació d'una font de CO₂ o altra en cada compartiment de la cavitat. Per mitjà d'un anàlisi de les dades basat en gràfics *Keeling* (Figura 9), en els que es representen els parells de valors $1/\text{CO}_2$ (ppm⁻¹)— $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (‰) de cada mostra d'aire, s'estableix que el CO₂ present a l'atmosfera subterrània és el resultat de la mescla proporcional d'un CO₂ atmosfèric (fons atmosfèric), que augmenta degut a l'aportació d'una component-font d'aquest gas; tenint en compte la discussió anterior, aquesta font pot estar radicada en l'horitzó edàfic (*epicarst*), o bé estar lligada a l'atmosfera de la zona vadosa (*ground air*). L'ordenada en l'origen de la regressió lineal (funció *Keeling*) dels valors $1/\text{CO}_2$ i $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ corresponents a mostres d'aire resultants d'aqueixes dues mescles, indica el valor $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ de cada font de CO₂ (edàfica o zona vadosa), independentment de les particularitats del procés de mescla gasosa.

La Figura 9 recull el gràfic *Keeling* per a la Cova dets Ases i la Cova de ses Figueres, en el qual es distingeixen mostres d'aire exterior, aire del sòl i aire subterrani, tant de les cambres d'aire aïllades com de les galeries terrestres. En aquesta figura s'inclouen les dues funcions lineals per a la mescla de CO₂ edàfic—CO₂ exterior i per a la mescla CO₂ *ground air*—CO₂ exterior, així com el valor hipotètic $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ de la font edàfica (-23,63 ‰) i del *ground air* de la zona vadosa (-21,16 ‰); aquest darrer valor es troba dins del rang de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ definit per MATTEY et al. (2016) per al CO₂ de la zona vadosa en el carst costaner de Gibraltar (entre -18,3 ‰ a -24,3 ‰).

Una anàlisi detallada dels parells de valors $1/\text{CO}_2$ — $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ per a cada zona de les cavitats (Figura 9) permet identificar les següents particularitats espacials en la dinàmica del gas:

- L'aportació de CO₂ en la *cambra de ses Figueres* de la Cova dets Ases té principalment una component edàfica, i no de CO₂ de la zona vadosa (*ground air*) com en la resta de cambres d'aire

estudiades. A més a més, es constata un intercanvi de CO_2 entre la Cova de ses Figueres i la *cambra de ses Figueres*, des del moment que els parells de valors $1/\text{CO}_2$ — $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ d'ambdós espais subterranis s'alineen perfectament en la funció de mescla definida per les mostres d'aire del sòl i les mostres de l'atmosfera exterior. Aquest procés de mescla gasosa també es constata amb els valors de CH_4 , relativament elevats en la *cambra de ses Figueres* en comparació amb els nivells gairebé nuls d'aquest gas a les altres cambres d'aire aïllades. En definitiva, la dinàmica d'ambdós gasos en la *cambra de ses Figueres* està controlada per la connexió, en forma de col·lapse (esfondrament), entre aquesta sala i la cavitat suprajacent (Cova de ses Figueres), en contacte directe aquesta darrera amb l'atmosfera exterior i el sòl de la superfície.

- Dins d'un context totalment diferenciat, es troben les cambres d'aire intercalades entre les galeries subaquàtiques (*sala dels Bogamarins*, *sala Joan Montfort* i *sala de na Malen*). En aquests casos, els valors $1/\text{CO}_2$ — $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ apunten cap a una component majoritària relacionada amb el *ground air* produït a la zona vadosa (Figura 9).

- A les galeries terrestres del *sector d'en Ramon* s'acumula CO_2 procedent de la zona vadosa (*ground air*), és a dir no generat directament en l'horitzó edàfic i l'epicarst. Aquest fet es constata en els parells de valors $1/\text{CO}_2$ — $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ d'aquestes galeries que queden alineades en la funció de mescla definida pel CO_2 de l'atmosfera exterior i el CO_2 generat a la zona vadosa (*ground air*), essent les característiques d'aquest darrer (en termes de concentració i $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$) molt properes a les del CO_2 analitzat a les cambres d'aire aïllades per les galeries subaquàtiques: *sala de na Malen*, *sala Joan Montfort* i *sala dels Bogamarins*. Aquest CO_2 generat a la zona vadosa, amb un $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ distintiu, es mobilitza per difusió a través de les discontinuïtats de la calcarenita encaixant, acumulant-se en la part occidental del *sector d'en Ramon* en trobar-se aquestes sales bastant aïllades de l'exterior i amb una ventilació molt restringida.

- Els valors de $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ obtinguts a la *sala Final* són distintius i més aviat anòmals respecte de la resta de cambres d'aire i galeries terrestres de la Cova de ses Ases, ja que s'allunyen dels ajustaments *Keeling* que simulen l'aportació de CO_2 , tant de la zona vadosa com del sòl superficial, i la seva mescla amb el CO_2 exterior. Aquesta zona de la cova es localitza molt propera a la línia de costa, el que suposa una sèrie de condicionants específics, com són: una aportació important d'esprai salí que pot influir en la interacció amb l'aigua d'infiltració; una fracturació relativament oberta —per distensió— degut a la proximitat del penya-segat costaner; així com una gairebé absència de cobertura edàfica. Per altra banda, la *sala Final* no es correspon estrictament amb una cambra d'aire intercalada entre sectors subaquàtics, sinó que es tracta d'un conjunt de grans sales aïllades, mitjançant sifons curts, tant de la part ben ventilada de la cova (galeries terrestres cap a l'oest) com de la línia de costa i l'entrada submarina de la cavitat, cap a l'est. Tot això determina que a la *sala Final* es registrin concentracions de CO_2 relativament baixes (1.500–1.600 ppm) en comparació amb les cambres d'aire aïllades i més llunyanes de la línia de costa. Aquest conjunt de factors propicia que els valors de

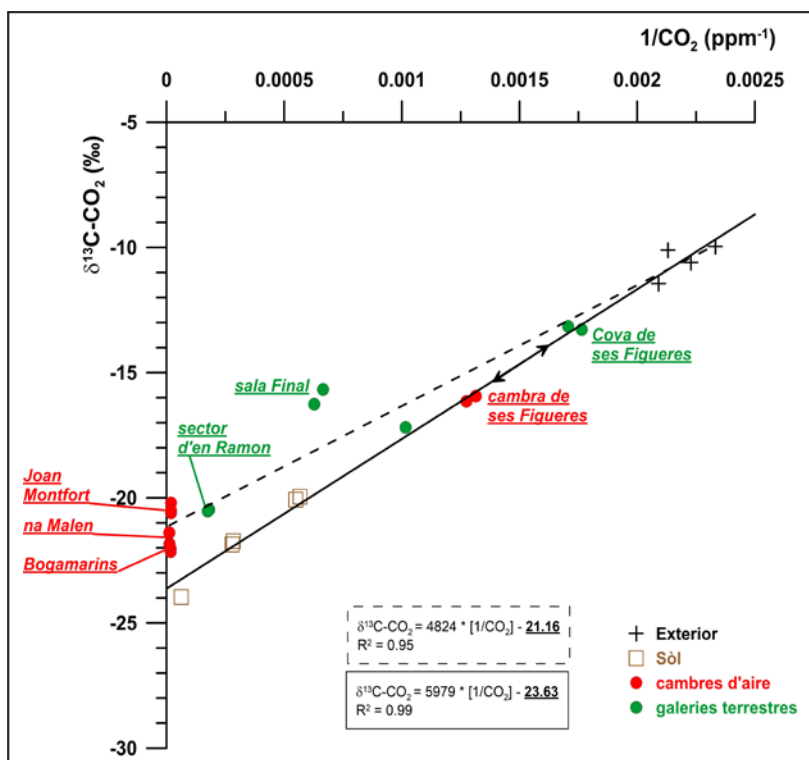


Figura 9: *Keeling-plots* obtinguts per a la Cova de ses Ases i la Cova de ses Figueres a partir dels valors de CO_2 i $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ de les mostres d'aire recollides a l'exterior, al sòl i a l'interior de les cavitats. S'inclouen les dues funcions *Keeling* ajustades que defineixen la mescla de CO_2 edàfic— CO_2 exterior (línia contínua) i la mescla de CO_2 de la zona vadosa— CO_2 exterior (línia discontinua), així com els valors estimats de $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ de les fonts de CO_2 d'origen edàfic (-23,63 ‰) i de CO_2 de la zona vadosa o *ground air* (-21,16 ‰).

Figure 9: *Keeling-plots* for Cova de ses Ases and Cova de ses Figueres obtained from CO_2 and $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ values of the air samples collected outside, in the soil horizon, and inside the caves. The two adjusted *Keeling* functions that define the edaphic CO_2 —exterior CO_2 mixture (solid line) and the vadose zone CO_2 —exterior CO_2 mixture (dashed line) are included, as well as the estimated $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ values from well-differentiated sources: edaphic origin CO_2 (-23,63 ‰) and vadose zone CO_2 or *ground air* (-21,16 ‰).

$\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ anòmalament elevats registrats en aquesta sala, puguin deure's a la desgasificació lenta del CO₂ que està dissolt en l'aigua d'infiltració en contacte amb la calcarenita encaixant. En conseqüència, es pot argumentar que la major interacció aigua-roca en aquesta zona tal vegada tingui un reflex en la signatura isotòpica del CO₂ desgasificat, que s'acumula en aquest compartiment subterrani.

Deixant de banda les disquisicions sobre l'origen del CO₂, i admetent la seva procedència de la zona vadosa del carst, és necessari fer referència a les repercussions geoquímiques de les observacions realitzades. D'una banda, queda ben patent que les molt elevades concentracions de CO₂ actuaran com a inhibidors de la precipitació de CaCO₃ a la superfície de les aigües freàtiques, tal i com assenyalen altres autors (BOOP et al., 2014; ENTRENA et al., 2020). Convé recordar que al sector *d'en Ramon* de la Cova dets Ases, amb continguts més baixos de CO₂ però que superen lleugerament valors de 5.000 ppm, la deposició de calcita flotant és un fenomen cridaner per la seva abundància (ENTRENA, 2023).

En un sentit del tot diferent, les elevades concentracions de CO₂ poden tenir una important repercussió espeleogenètica, contribuint a elevar l'agressivitat de les aigües freàtiques en la línia del que sustenten les investigacions geoquímiques desenvolupades per GULLEY et al. (2014, 2016) a Florida i Yucatán. Aquests autors suggereixen que l'oxidació de carboni orgànic té un paper espeleogenètic rellevant, fins i tot superior a l'agressivitat derivada de la mescla d'aigua dolça i marina que es dona als aquífers litorals.

Conclusions

Els continguts de CO₂ de l'aire de la Cova dets Ases (Felanitx, Mallorca) són molt variables depenent del grau de ventilació o confinament de les seves distintes sales. Aquests valors varien entre concentracions molt properes a les de l'atmosfera exterior, fins a valors extremadament elevats (més de 83.000 ppm) en ambients molt restringits, sense intercanvis de gasos amb la superfície.

Les concentracions de CH₄ també presenten una ampla variabilitat i es mostren, en general, com un bon indicador del confinament de les atmosferes subterrànies, amb un comportament inversament proporcional al del contingut de CO₂: 0,10 a 0,12 ppm de CH₄ en ambients molt restringits, en front de l'aire exterior amb valors de 2,00 ppm.

La signatura isotòpica del CO₂ en les sales més confinades de la cova dona valors de l'ordre de -20,5 ‰ ($\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$), els quals són menys negatius que els corresponents al CO₂ del migrat sòl desenvolupat a l'epicarst de la plataforma calcària, on la signatura isotòpica se situa devers el -23 ‰.

Les sales terrestres i cambres d'aire, que es troben intercalades en els sistemes subaquàtics del Migjorn de Mallorca, suposen un accés molt vàlid –encara que difícil– al que presumiblement deu ser el contingut gasós representatiu de la xarxa de fissures i buits de la zona vadosa del carst. En aquests ambients molt confinats, i amb una ventilació del tot restringida, s'assoleixen concentracions de CO₂ molt més elevades que les mesurades habitualment en els sòls desenvolupats a la superfície de les nostres regions càrstiques costaneres. Ens trobem, doncs, davant un cas clar del que podríem qualificar de *ground air* (aire de la zona vadosa) en el sentit que va plantejar primerencament ATKINSON (1977) o, amb posterioritat, MATTEY et al. (2016); es tractaria d'aire molt enriquit en CO₂ per la degradació de matèria orgànica als buits i escletxes de la zona vadosa i, per tant, amb un origen relativament desvinculat dels processos que es donen a l'horitzó edàfic.

El contingut gasós d'aquestes sales confinades no està exempt de determinades implicacions morfogenètiques. Per una part, la precipitació de carbonats (làmines de carbonats flotants, espeleotemes freàtics...) es veu dificultada pels elevats continguts de CO₂ de l'atmosfera subterrània; per altra banda, aquestes elevades concentracions poden contribuir a l'agressivitat de les aigües freàtiques i al seu paper en els processos espeleogenètics.

Agraïments

Cal expressar la nostra gratitud a tots els companys de la *Societat Espeleològica Balear*, que han col·laborat en els mostres efectuats. Esmentarem, en particular, a Ana Entrena i Gabriel Santandreu, així com als espeleobussejadors Miquel Àngel Perelló, Joan Pérez i Miquel Àngel Vives, que han contribuït a la documentació fotogràfica dels sectors subaquàtics de la cova.

El nostre agraïment al *Laboratorio de Isótopos Estables* de la *Universidad de Almería* pels anàlisis de les mostres d'aire de les diferents cavitats (*Grupo de Investigación Recursos Hídricos y Geología Ambiental i Centro Andaluz del Seguimiento del Cambio Global*).

La present contribució s'emmarca dins dels projectes PID2020-112720GB-I00/AEI/10.13039/501100011033 i PID2023-146299OB-C21 (GASBIOSUB), finançats per l'*Agencia Estatal de Investigación* (AEI).

Bibliografia

- AMUNDSON, R.; STERN, L.; BAISDEN, T. & WANG, Y. (1998): The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂. *Geoderma*, 82: 83-114.
- ASTIER, L. & VILÀ, E. (1967): Serra Nord-5. Campaña espeleológica en Mallorca. *Geo y Bio Karst*, 10: 18-20. Barcelona.
- ATKINSON, T.C. (1977): CO₂ in the atmosphere of the unsaturated zone: an important control of groundwater hardness in limestones. *Journal of Hydrology*, 35: 111-123.
- BERMEJO, J.; PARDO, J.V.; VILLAR, A. & MATEU, T. (2020): Cova dets Ases (Felanitx, Mallorca). Nuevas galerías. *Gota a Gota*, 19: 88-92. Villacarrillo, Jaén.
- BOOP, L.M.; ONAC, B.P.; WYNN, J.G.; FORNÓS, J.J.; RODRÍGUEZ-HOMAR, M. & MERINO, A. (2014): Groundwater geochemistry observations in littoral caves of Mallorca (western Mediterranean): implications for deposition of phreatic overgrowths on speleothems. *International Journal of Speleology*, 43 (2): 193-203. Tampa, USA.
- BOVER, J.M. (1839): Descripción de la milagrosa Gruta de Son Lluís en la isla de Mallorca. *El Museo de Familias*, 2: 484-485. Barcelona.
- CROSSON, E.R. (2008): A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide and water vapour. *Applied Physics B*, 92: 403-408.
- ENCINAS, J.A. (2014): *Corpus Cavernario Mayoricense*. El Gall Editor. 1355 pàgs. Pollença, Mallorca.
- ENCINAS, J.A. & HELBLING, J. (2011): El aumento estival de CO₂ en un centenar de cavidades mallorquines. *Subterránea*, 33: 26-28. Madrid.
- ENTRENA, A. (2023): *Depósitos detríticos y espeleotémicos (POS y rafts) en cuevas costeras de Mallorca: indicadores paleoambientales y relaciones con las variaciones del nivel del mar Mediterráneo*. Tesis doctoral. Universitat de les Illes Balears - Universidad de Zaragoza. 388 pàgs. Palma.
- ENTRENA, A.; FORNÓS, J.J.; GÓMEZ-PUJOL, L. & AUQUÉ, L.F. (2020): Sobrecrecimientos freáticos en espeleotemas (POS): una experimentación con placas de vidrio (datos preliminares). *Papers Soc. Espeleo. Balear*, 3: 65-81. Palma.
- ENTRENA, A.; FORNÓS, J.J.; AUQUÉ, L.F.; GRÀCIA, F. & LAITA, E. (2022): Mineralogical and sedimentological characterization of the clay-rich sediments from Ases Cave (Cova dets Ases, Mallorca, Spain): origin and classification. *Minerals*, 12: article 1473. 22 pàgs. Basilea, Suïssa.
- ESCOLÀ, O. (1970): Resultats de la campanya 1970 a Mallorca. *Espeleòleg*, 13: 624-634. Barcelona.
- FERNÁNDEZ-CORTÉS, A.; CUEZVA, S.; ÁLVAREZ-GALLEGO, M.; GARCIA-ANTÓN, E.; PLA, C.; BENAVENTE, D.; JURADO, V.; SÁIZ-JIMÉNEZ, C.; SÁNCHEZ-MORAL, S. (2015): Subterranean atmospheres may act as daily methane sinks. *Nature Communications*, 6: article 7003.
- FERNÁNDEZ-CORTÉS, A.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; CUEZVA, S.; CALAFORRA, J.M.; CAÑAVERAS, J.C. & SÁNCHEZ-MORAL, S. (2018a): Seguimiento y caracterización físico-química de gases de efecto invernadero en ambientes subterráneos hipogénicos activos: caso de la Sima del Vapor (Alhama de Murcia). *Boletín SEDECK*, 12: 22-30. Madrid.
- FERNÁNDEZ-CORTÉS, A.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; CUEZVA, S.; CALAFORRA, J.M.; CAÑAVERAS, J.C. & SÁNCHEZ-MORAL, S. (2018b): Geochemical fingerprinting of rising deep endogenous gases in an active hypogenic karst system. *Geofluids*, 2018: article 4934520. 19 pàgs.
- GARCIA-ANTÓN, E.; CUEZVA, S.; FERNÁNDEZ-CORTÉS, A.; ÁLVAREZ-GALLEGO, M.; PLA, C.; BENAVENTE, D.; CAÑAVERAS, J.C. & SÁNCHEZ-MORAL, S. (2017): Abiotic and seasonal control of soil-produced CO₂ efflux in karstic ecosystems located in Oceanic and Mediterranean climates. *Atmospheric Environment*, 164: 31-49.
- GINÉS, A.; HERNÁNDEZ, J.; GINÉS, J. & POL, A. (1987): Observaciones sobre la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera de la Cova de les Rodes (Pollença, Mallorca). *Endins*, 13: 27-38. Palma.

- GINÉS, A.; MULET, A.; RODRÍGUEZ-HOMAR, M.; VADELL, M.; SÁNCHEZ-CAÑETE, E.P. & GINÉS, J. (2017): Extreme seasonal fluctuations of carbon dioxide in the cave atmosphere of Cova de sa Font (Sa Dragonera islet, Balearic Islands, Spain). In: MOORE, K. & WHITE, S. (eds.) *Proc. 17th Int. Congress Speleol. (Edition 2)*, 1: 230-233. Sydney, Austràlia.
- GINÉS, A.; SENDRA, A.; FORNÓS, J.J.; CALAFORRA, J.M.; GINÉS, J.; DUMITRU, O.A. & FERNÁNDEZ-CORTÉS, A. (2022a): Terrestrial cave-fauna enduring extreme CO₂ seasonal changes in the vadose environment: lessons from Dragonera Islet, Balearic Islands. *Proc. 18th Int. Congress Speleol. Vol. I - Karstologia Mémoires*, 21: 281-284. Savoie Mont Blanc, França.
- GINÉS, A.; SENDRA, A.; GINÉS, J.; FORNÓS, J.J.; CALAFORRA, J.M.; DUMITRU, O.A. & FERNÁNDEZ-CORTÉS, A. (2022b): Tolerància de la fauna cavernícola terrestre de la Cova de sa Font (Sa Dragonera, Illes Balears) envers altes concentracions de diòxid de carboni. *Papers Soc. Espeleo. Balear*, 5: 87-99. Palma.
- GINÉS, J. & GINÉS, A. (1989): El karst en las islas Baleares. In: DURÁN, J.J. & LÓPEZ-MARTÍNEZ, J. (eds.) *El karst en España*. Sociedad Española de Geomorfología, Monografía n° 4: 163-174. Madrid.
- GINÉS, J. & GINÉS, A. (2006): La Cova Nova de Son Lluís (Porreres, Mallorca). Notes sobre aspectes històrics i geoespeleològics. *Endins*, 29: 5-24. Palma.
- GINÉS, J. & GINÉS, A. (2009): Proposta d'una nova classificació morfogenètica de les cavitats càrstiques de l'illa de Mallorca. *Endins*, 33: 5-18. Palma.
- GINÉS, J. & GINÉS, A. (2022): L'obra espeleològica de Joaquim Maria Bover de Rosselló (1810-1865). *Papers Soc. Espeleo. Balear*, 5: 1-43. Palma.
- GRÀCIA, F.; WATKINSON, P.; MONSERRAT, T.; CLARKE, O. & LANDRETH, R. (1997): Les coves de la zona de ses Partions - Portocolom (Felanitx, Mallorca). *Endins*, 21: 5-36. Palma.
- GRÀCIA, F.; CLAMOR, B.; GAMUNDÍ, P.; FORNÓS, J.J. & WATKINSON, P. (2011): Les cavitats subaquàtiques de la franja litoral de Mallorca. In: GRÀCIA, F.; GINÉS, J.; PONS, G.X.; GINARD, A. & VICENS, D. (eds.) *El carst: patrimoni natural de les Illes Balears*. *Endins*, 35 / Mon. Soc. Hist. Nat. Balears, 17: 103-132. Palma.
- GRÀCIA, F.; MASCARÓ, G.; PÉREZ, J.; FERNÁNDEZ, J.F.; CIRER, A.; LÁZARO, J.C.; ANSALDI, D.; CLAMOR, B.; PERELLÓ, M.À.; VIVES, M.À.; GAMUNDÍ, P.; GRANELL, Á.; BETTON, N.; BORNEMANN, D. & FRANGLEN, N. (2018): El Drac subaquàtic (Coves del Drac, Manacor, Mallorca). *Papers Soc. Espeleo. Balear*, 1: 117-139. Palma.
- GRÀCIA, F.; CIRER, A.; LÁZARO, J.C.; FERNÁNDEZ, J.F.; CLAMOR, B.; MASCARÓ, G.; ENSEÑAT, J.J.; FORNÓS, J.J. & PÉREZ, J. (2019): Sistema Pirata-Pont-Piqueta (Manacor, Mallorca): estat de la qüestió. *Papers Soc. Espeleo. Balear*, 2: 69-101. Palma.
- GRÀCIA, F.; CIRER, A.; LÁZARO, J.C.; FERNÁNDEZ, J.F.; CLAMOR, B.; MASCARÓ, G.; PÉREZ, J.; FORNÓS, J.J.; ANSALDI, D.; BORNEMANN, D.; FRANGLEN, N.; GRANELL, Á.; GAMUNDÍ, P. & ENSEÑAT, J.J. (2020): Sistema Gleda-Camp des Pou (Manacor, Mallorca): estat de la qüestió. *Papers Soc. Espeleo. Balear*, 3: 1-32. Palma.
- GULLEY, J.D.; MARTIN, J.B. & MOORE, P. (2014): Vadose CO₂ gas drives dissolution at water tables in eogenetic karst aquifers more than mixing dissolution. *Earth Surface Processes and Landforms*, 39: 1833-1846.
- GULLEY, J.D.; MARTIN, J.B. & BROWN, A. (2016): Organic carbon inputs, common ions and degassing: rethinking mixing dissolution in coastal eogenetic carbonate aquifers. *Earth Surface Processes and Landforms*, 41: 2098-2110.
- JOLY, R. de (1929): Explorations spéléologiques à Majorque 1929. *Rev. Geog. Phys. et Géol. Dyn.*, 2 (3): 233-245. París.
- LLAMUSÍ, J.L.; ROS, A.; SOTO, J.A.; GÁZQUEZ, F.; CALAFORRA, J.M.; FERNÁNDEZ-CORTÉS, A. (2022): Caracterización ambiental de la zona epifreática en entornos hipogénicos: un ejemplo de Cueva del Agua (Cartagena, SE España). *Proc. 18th Int. Congress Speleol. Vol. III - Karstologia Mémoires*, 23: 223-226. Savoie Mont Blanc, França.
- MARTEL, É.A. (1903): Les cavernes de Majorque (Iles Baléares). *Spelunca, Bull. et Mém. Soc. Spéléol.*, 5 (32): 1-32 + 8 lams. fotos + 1 plànol. París.
- MARTÍN-POZAS, T.; CUEZVA, S.; FERNÁNDEZ-CORTÉS, A.; CAÑEVERAS, J.C.; BENAVENTE, D.; JURADO, V.; SÁIZ-JIMÉNEZ, C.; JANSSENS, I.; SEIJAS, N. & SÁNCHEZ-MORAL, S. (2022): Role of subterranean microbiota in the carbon cycle and greenhouse gas dynamics. *Sci. Total Environ.*, 83: article 154921.
- MATTEY, D.P.; ATKINSON, T.C.; BARKER, J.A.; FISHER, R.; LATIN, J.P.; DURRELL, R. & AINSWORTH, M. (2016): Carbon dioxide, ground air and carbon cycling in Gibraltar karst. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184: 88-113.
- MESTRE, G. (1980): *La incògnita del mundo subterráneo mallorquín*. Antigua Imprenta Soler. 101 pàgs. Palma.
- MULET, G. & RODRÍGUEZ-HOMAR, M. (2014): *Aplicación de la Directiva Hábitats. Actividades en las Cavernas Subterráneas LIC de la Red Natura 2000 de Baleares*. Informe final. Federació Balear d'Espeleologia. 297 pàgs. Inèdit.

- PUIG y LARRAZ, G. (1896): *Cavernas y simas de España*. Est. Tip. de la viuda e hijos de M. Tello. 440 pàgs. Madrid.
- SERVERA, J. (1995): Distribució geogràfica del carst a Mallorca / The geographical distribution of karst in Mallorca. In: GINÉS, A. & GINÉS, J. (eds.) *El carst i les coves de Mallorca / Karst and caves in Mallorca*. Endins, 20 / Mon. Soc. Hist. Nat. Balears, 3: 7-16. Palma.



Aquest article es distribueix sota els termes de la llicència CC-BY-NC-ND 4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>