

# USO DE ISÓTOPOS ESTABLES Y RADIACTIVOS EN SEGUIMIENTO E INVESTIGACIONES A LARGO PLAZO (LTER) DE LOS ECOSISTEMAS ACUÁTICOS DE LOS PARQUES NACIONALES: RESULTADOS DEL PROYECTO ISÓTOPOS

LLUÍS CAMARERO<sup>1</sup>, JORDI CATALAN<sup>2</sup>, MARISOL FELIP<sup>3</sup>, JORDI GARCIA-ORELLANA<sup>4</sup>, PERE MASQUÉ<sup>5</sup>, CARLOS PALACÍN<sup>6</sup>, MONTSERRAT ROCA-MARTÍ<sup>7</sup>, MARC SALA<sup>8</sup>

## RESUMEN

El proyecto ISÓTOPOS tenía como objetivo central llevar a cabo un muestreo piloto para utilizar diversos isótopos estables y radiactivos en un programa de seguimiento rutinario de las aguas superficiales en el P. N. de Aiguestortes i Estany de Sant Maurici. Este muestreo piloto se ha llevado a cabo durante un año, y se han podido establecer los rangos y modo de variación de los isótopos estables <sup>2</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N y <sup>18</sup>O en diversos solutos y la materia orgánica particulada en ríos, lagos y la precipitación atmosférica. También se ha determinado la actividad de los radioisótopos <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Po y <sup>210</sup>Pb en la precipitación, manto nival, suelos y agua de los lagos para modelar la transferencia de partículas en la ruta atmósfera-cuenca-lago. Las mediciones isotópicas han desvelado aspectos que no eran abordables con los procedimientos utilizados anteriormente en el seguimiento. Por ejemplo, los isótopos del agua indican que el funcionamiento hidrológico de las cuencas es diferente al que habíamos asumido hasta ahora. La fotosíntesis en el lecho de los ríos y la meteorización de la roca expuesta al aire parecen tener más peso en el balance de DIC en los ríos del que generalmente se les atribuye,

<sup>1</sup> Centre d'Estudis Avançats de Blanes, CEAB-CSIC. C/ Accés Cala Sant Francesc 14, 17300 Blanes, Girona. Teléfono: 972 336 101. Email: Camarero@ceab.csic.es.

<sup>2</sup> Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals, CREA. Edifici C, Campus de Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona. Teléfono: 935 811 312. Email: J.catalan@creaf.uab.cat.

<sup>3</sup> Departament BEECA, Secció Ecologia, Universitat de Barcelona. Avda. Diagonal 643, 08028 Barcelona. Teléfono: 934 031 374. Email: Mfelip@ub.edu.

<sup>4</sup> Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, ICTA-UAB. Edifici ICTA-ICP, Campus de Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona. Teléfono: 935 868 626. Email: Jordi.garcia@uab.cat.

<sup>5</sup> Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, ICTA-UAB. Edifici ICTA-ICP, Campus de Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona. Teléfono: 935 868 626. School of Natural Sciences, Edith Cowan University. Building 19, 270 Joondalup Drive, Joondalup WA 6027, Australia. Email: Pere.masque@uab.cat.

<sup>6</sup> Centre d'Estudis Avançats de Blanes, CEAB-CSIC. C/ Accés Cala Sant Francesc 14, 17300 Blanes, Girona. Tel. 972 336 101. Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals, CREA. Edifici C, Campus de Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona. Teléfono: 935 811 312. Email: Carlos.palacin@ceab.csic.es.

<sup>7</sup> Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, ICTA-UAB. Edifici ICTA-ICP, Campus de Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona. Teléfono: 935 868 626. Email: Montserrat.Roca.Marti@uab.cat.

<sup>8</sup> Centre d'Estudis Avançats de Blanes, CEAB-CSIC. C/ Accés Cala Sant Francesc 14, 17300 Blanes, Girona. Teléfono: 972 336 101. Email: Msala@ceab.csic.es

en detrimento de la meteorización en las capas minerales del suelo y la desgasificación. El nitrógeno reactivo atmosférico, aunque depositado en grandes cantidades, no circula por la cuenca. En su lugar parece que hay una mezcla de nitrato de dos fuentes terrestres diferentes, una de ellas sin identificar.

**Palabras clave:** Biogeoquímica, funcionalidad ecosistemas, seguimiento ecológico, isótopos, cambio ambiental global.

## USE OF STABLE AND RADIOACTIVE ISOTOPES FOR MONITORING AND LONG-TERM RESEARCH (LTER) IN AQUATIC ECOSYSTEMS FROM NATIONAL PARKS: RESULTS FROM THE ISOTOPOS PROJECT

### ABSTRACT

The main aim of the project ISÓTOPOS was to conduct a pilot sampling to use several stable and radioactive isotopes routinely in a program to monitor the surface waters in the Aiguestortes i Estany de Sant Maurici N.P. This pilot sampling has been carried out during one year, and we have established the range and mode of variation of the stable isotopes  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in several solutes and the particulate organic matter in streams, lakes and atmospheric precipitation. We have also determined the activities of the radionuclides  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  in precipitation, soil, snow cover and lake water in order to model the transfer of particles along the pathway atmosphere-catchment-lake. The isotopic measurements have unveiled aspects that couldn't be approached with the procedures used so far in the monitoring. For instance, the water isotopes indicate that the hydrological functioning of the catchments is different than what we assumed until now. Photosynthesis in the stream bed and weathering of exposed rocks seem to play a role more important than usually thought in the balance of DIC in stream water, at the expense of weathering in the mineral layers of soil and degassing. Despite it is deposited in large amounts, atmospheric reactive nitrogen does not circulate through the catchment. Instead, it seems that there is a mixture of nitrate from two different terrestrial sources, one of them unknown.

**Keywords:** Biogeochemistry, ecosystem functioning, ecological monitoring, isotopes, global environmental change.

### INTRODUCCIÓN

En un contexto de cambio ambiental global, una misión de la ciencia es generar el conocimiento necesario para detectar y entender los efectos de este cambio sobre los ecosistemas. Muchos de los procesos que conforman el cambio global tienen lugar en el presente, pero con efectos

sutiles, lentos o retardados que tan sólo se manifiestan de manera evidente en una escala temporal larga, típicamente de decenas de años, y que acaban por afectar a una o dos generaciones (MAGNUSON, 1990). Algunos ejemplos de estos procesos son la acumulación de  $\text{CO}_2$  atmosférico (y otros gases de efecto invernadero) y sus efectos sobre el clima, el aumento del

nitrógeno reactivo en circulación, o la toxicación de la naturaleza por contaminantes como moléculas sintéticas o metales traza, que, entre otros efectos, propician la aparición de especies invasoras, cambios fenológicos y en la composición de especies en los ecosistemas y pueden conducir en definitiva a la pérdida de biodiversidad (ROCKSTROM *et al.*, 2009). Una aproximación de estudio a estos procesos es el concepto de investigación ecológica a largo plazo, conocida internacionalmente como LTER en sus siglas inglesas. Una herramienta indispensable de LTER es el seguimiento, la observación continuada de los ecosistemas objeto de estudio. Pero es importante darse cuenta de que este seguimiento no es un fin en sí mismo. LTER no trata (sólo) de hacer un inventario de efectos e impactos, sino de extraer conocimiento científico de estas observaciones. El seguimiento permite detectar de manera precoz cambios relevantes en los procesos ecológicos, situarlos en su magnitud justa y proponer las posibles relaciones causales que los gobiernan. A partir de aquí, LTER cuenta con otras herramientas científicas para profundizar en los principios básicos (experimentación), poner en contexto temporal las dinámicas actuales (estudio de registros del pasado) y desarrollar una capacidad predictiva (modelado integrado). El escenario ideal para este tipo de investigación son ecosistemas en que los impactos locales sean mínimos o nulos, y estén por tanto sometidos únicamente a las presiones del cambio global. En el contexto europeo, los Parques Nacionales son probablemente los únicos lugares que albergan este tipo de ecosistemas. Y su entidad jurídica garantiza que seguirá siendo así por largo tiempo, un factor muy importante en el planteamiento de LTER. Hay que resaltar que el desarrollo de LTER y de seguimientos ecológicos en los Parques Nacionales tiene una doble vertiente: por un lado redundante en un mayor conocimiento de los ecosistemas y de sus problemáticas, dando soporte a la gestión de los Parques; y por otro lado, ofrece la oportunidad de estudiar los efectos del cambio global y de las

implicaciones que tiene, mucho más allá de los límites del propio Parque. Este segundo aspecto de los Parques como observatorios del cambio ambiental global es una función importante que merece mayor reconocimiento.

Siguiendo la filosofía LTER y como resultado del proyecto HidroBGQ financiado por el OAPN, en el año 2004 se estableció un programa de seguimiento de la biogeoquímica de las aguas en el Parque Nacional de Aiguestortes i Estany de Sant Maurici (CAMARERO Y ANIZ, 2010). El objetivo general de este programa es seguir los procesos de relevancia ecológica que tienen lugar en la cuenca hidrológica del valle de Sant Nicolau (sector oeste del Parque), tal y como quedan reflejados en la evolución biogeoquímica de las aguas, desde la precipitación atmosférica y durante su escorrentía a través de los ríos y lagos que conforman la red hidrológica de la cuenca. Este seguimiento se ha venido manteniendo hasta la actualidad, y ha servido para establecer el marco biogeoquímico general en el que se han apoyado diversos estudios sobre aspectos más concretos, entre ellos los proyectos del Programa de Investigación en la Red de Parques Nacionales ACOPLA (CAMARERO *et al.*, 2012) y EGALA (FELIP *et al.*, 2017). La herramienta utilizada principalmente son los balances de masa de ciertos solutos que son substratos o productos de los procesos de interés. La tasa neta de exportación (consumo o producción) de estos solutos en la cuenca (o en determinadas porciones de ella) obtenida de los balances de masa permite estimar las tasas a las que ocurren los procesos en los que dichos solutos intervienen, o al menos inferir su importancia relativa. Así, la exportación de cationes básicos es una medida de la meteorización de la roca, el rápido consumo de amonio atmosférico en la cabecera de las cuencas es una estima de la nitrificación en los suelos, y la desaparición de nitrato en los lagos es un indicador de la desnitrificación que ocurre en su seno, por poner tres ejemplos. Los balances de masa se basan

por tanto en la cuantificación de los flujos de los solutos.

Pero hay otro tipo de mediciones posibles, de tipo cualitativo, que añaden más información sobre los procesos a los que se han visto sometidos los solutos, como es su composición isotópica. Muchos elementos químicos están presentes en la naturaleza como una mezcla de diferentes isótopos estables, siendo habitualmente uno de ellos mucho más abundante. Al hablar de la composición isotópica de un elemento que forma parte de un compuesto se hace referencia a la proporción en que se encuentran los isótopos más raros en relación al más abundante. La composición isotópica de un compuesto puede variar en función de las condiciones en las que se ha formado o de las reacciones físico-químicas en las que participa. Ello es debido a que los isótopos con un peso atómico más alto experimentan una discriminación en las reacciones en las que intervienen, y se produce por tanto un fraccionamiento de isótopos entre los productos resultantes de la reacción y el substrato remanente. La diferencia relativa de masas es más importante entre los isótopos de elementos ligeros que entre los de los pesados, y por ello experimentan un fraccionamiento más acusado. Algunos de estos elementos ligeros (H, C, N, O) son los elementos de los que se nutre y compone mayoritariamente la materia viva, y de ahí que el análisis isotópico de estos elementos haya encontrado aplicación en estudios ecológicos y biogeoquímicos (MICHENER Y LAJTHA, 2007). La composición isotópica de estos elementos en el agua, los nutrientes y metabolitos (sólidos, líquidos o gaseosos) y la materia orgánica (viva o muerta) aporta valiosa información sobre su origen y los procesos a los que se han visto sometidos.

Por otro lado, los isótopos radiactivos, tanto de origen natural como artificial, debido a la constancia de sus semiperíodos de desintegración y al conocimiento de sus términos fuente, son

de gran utilidad como trazadores de procesos ambientales a escalas de tiempo variables, y en particular para el estudio de ciclos biogeoquímicos. En trabajos recientes (MASQUÉ *et al.*, 2007, CÁMARA-MOR *et al.*, 2011) se ha demostrado el potencial de algunos de estos isótopos ( $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$ ) para estudiar el papel que juega la cubierta de hielo en medios acuáticos en la regulación de los aportes atmosféricos a la columna de agua. Así, se ha constatado que se puede evaluar la eficiencia de intercepción de estos flujos y establecer la dinámica de transferencia durante el deshielo. Esta cuantificación puede, directamente, trasladarse a otros parámetros de interés en el sistema, tales como nutrientes, metales o, el objeto principal de este proyecto, isótopos estables.

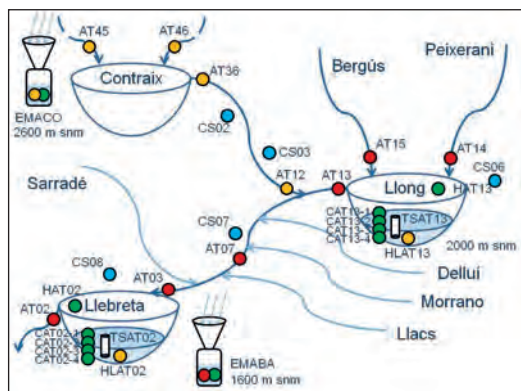
La finalidad principal de este proyecto ha sido integrar las mediciones isotópicas en el programa de seguimiento en curso, complementando las mediciones que ya se llevaban a cabo. Para ello se ha puesto en práctica un muestreo piloto durante un ciclo estacional completo, con tres objetivos: 1) poner a prueba y modificar, si es el caso, el diseño del seguimiento para solventar los posibles problemas prácticos no previstos; 2) obtener la composición isotópica y establecer el rango y modo de la variación de esta composición para determinados compuestos que son los substratos de partida de diversos procesos de interés, y condicionan por tanto la interpretación de la composición isotópica de los productos resultantes de dichos procesos; y 3) identificar cuáles son los procesos que tienen mayor incidencia en el funcionamiento ecológico y biogeoquímico de la cuenca, y que por tanto merecen mayor atención en un seguimiento a largo plazo.

En este artículo se describen algunos de los resultados más destacados del proyecto a modo de ejemplo del tipo de información que el uso de isótopos puede aportar. Pero la información presentada aquí es solo una parte de la que ha

pasado a engrosar la base de datos de nuestro programa de seguimiento.

## MATERIAL Y MÉTODOS

La metodología general ha sido la de un seguimiento en el tiempo de diversos puntos organizados en una red de muestreo (Fig. 1).



**Fig. 1.** Esquema con la disposición de los puntos de muestreo. En rojo, los puntos del muestreo rutinario ya establecido; en amarillo, los puntos complementarios añadidos para este proyecto; en verde, los puntos específicos para análisis de isótopos radiactivos.

El seguimiento que ya llevamos a cabo en el valle de Sant Nicolau cubre tres aspectos: los aportes atmosféricos (muestreo de agua de precipitación en la estación meteorológica de la Borda de l'Andorrà - EMABA, a 1600 m de altitud), la exportación de solutos de tres cuencas con diferente composición litológica (desembocaduras de las cuencas de Bergús - AT15, Peixerani - AT14 y Llacs - AT06), y el balance de masas en dos lagos (entradas y salidas de los lagos Llebreta -AT03 y AT02 y Llong - AT15, AT14 y AT13). Sobre este esquema básico, se añadieron una serie de puntos, con la intención de:

1. Comparar la precipitación en las zonas altas del valle (estación de Contraix - EMACO, a 2600 m) con la de las zonas más bajas.

2. Hacer una aproximación al balance de masa de un tercer lago a mayor altitud (Contraix - AT46, AT45 y AT36). Complementariamente, se muestreó la desembocadura de la cuenca donde se halla el lago (AT12).
3. Examinar los flujos de elementos hacia y desde los sedimentos de los lagos Llong y Llebreta. Para ello se instalaron trampas de sedimentación en ambos lagos (TSAT02 y TSAT13) y se tomaron muestras del agua hipolimnética (HLAT02 y HLAT13). Se instalaron cadenas de termistores en los lagos para seguir los períodos de estratificación y mezcla de la columna de agua que determinan los momentos de sedimentación y resuspensión.
4. Examinar los flujos de entrada y salida de materia orgánica particulada (POM) en Llong y Llebreta. Para ello, además de las muestras de agua comunes para los otros puntos de muestreo, se tomaron muestras específicas para recoger la fracción fina del POM en filtros y se instalaron trampas de deriva para recoger muestras de la fracción gruesa en las entradas de ambos lagos (AT03, AT15, AT14).
5. Modelar la transferencia de isótopos radiactivos en la secuencia atmósfera-manto nival-lagos. Para ello además de medir los isótopos radiactivos en la precipitación, se hizo un muestreo específico de suelos y el manto nival (CS02-3-6-7-8), de la cubierta de hielo de los lagos (HAT02 y HAT13), y de la columna de agua (en cuatro profundidades, CAT02-1/4 y CAT13-1/4).

En la práctica todo esto supuso:

1. Muestrear con frecuencia mensual y durante un año la precipitación en las dos estaciones meteorológicas.
2. Muestrear con frecuencia mensual las entradas y salidas de los tres lagos, durante

12 meses en Llong y Llebreta, y durante 6 meses en Contraix (se excluyó el período invernal).

3. Muestrear con frecuencia mensual el hipolimnion, las trampas de sedimento y el POM en la entrada y salida de Llong y Llebreta durante 12 meses.
4. Muestrear la columna de agua de Llong y Llebreta en cuatro profundidades, y en tres ocasiones: inmediatamente después del deshielo, durante la estratificación estival de la columna de agua, y durante la mezcla de otoño.
5. Muestrear suelos en cinco puntos representativos antes y después de la innivación.
6. Muestrear el manto nival en los mismos puntos que el suelo, así como la cubierta de hielo y nieve de Llong y Llebreta al final del invierno y en primavera.

Además de analizar todos los parámetros físicos y químicos que se miden rutinariamente en el seguimiento en curso, se midieron los siguientes isótopos:  $^2\text{H}$  y  $^{18}\text{O}$  del agua;  $^{13}\text{C}$  en el carbono inorgánico (DIC) y orgánico (DOC) disueltos;  $^{15}\text{N}$  y  $^{18}\text{O}$  en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y nitrógeno orgánico disuelto (DON);  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  en material particulado en suspensión y sedimentado en las trampas; y  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  total en el agua. Los isótopos estables se midieron por espectrometría de masas, el  $^7\text{Be}$  por espectrometría gamma,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  por espectrometría alfa de alta resolución. Los resultados de isótopos estables se expresan como  $\delta$ , que es la desviación relativa de la proporción del isótopo más raro con respecto al más abundante referida a la de un patrón que es tomado por convención como referencia. Sus unidades son tanto por mil (‰). Los resultados de isótopos radiactivos se expresan como actividad (desintegraciones por unidad de tiempo), en becquerels (Bq = una desintegración por segundo).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Composición isotópica del agua ( $^2\text{H}$ y $^{18}\text{O}$ ): la hidrología del Parque a revisión

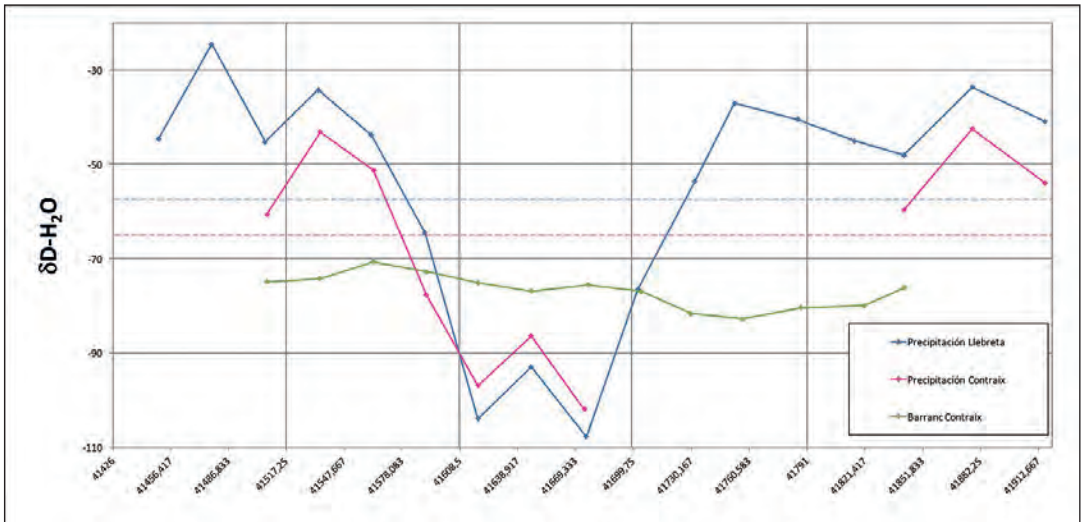
La abundancia relativa del deuterio (D) y el  $^{18}\text{O}$  del agua viene determinada fundamentalmente por los cambios de estado que experimenta el agua a lo largo de su ciclo y por procesos de difusión cuando el agua se halla en el estado de vapor, durante los cuales ocurre el fraccionamiento isotópico. Ambos isótopos se pueden utilizar como trazadores de las masas de agua que circulan en una cuenca. En las cuencas de montaña, el origen de la mayor parte o la totalidad del agua que circula es la precipitación atmosférica, y su composición isotópica es por tanto el punto de partida al que referir los cambios posteriores que puedan tener lugar en la cuenca.

En realidad, lo que caracteriza al agua de precipitación no es una composición isotópica concreta sino la llamada 'línea de agua meteórica' (MWL en sus siglas en inglés), la línea que describe la relación lineal entre las abundancias relativas de  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ : cuando se representan en un gráfico cartesiano los valores de ambos en las aguas de precipitación, estos se disponen en una línea recta con una pendiente y un término aditivo, conocido como exceso de deuterio (*d-excess*). Si se representa la precipitación mundial se obtiene una recta llamada línea de agua meteórica global (GMWL) que tiene una pendiente  $\approx 8$  y un *d-excess*  $\approx 10$  (CRAIG, 1961, GAT, 2005). La pendiente se corresponde con el cociente de los factores de fraccionamiento cinético de ambos isótopos durante la condensación del agua que produce la precipitación. El *d-excess* se produce durante la evaporación del agua de mar, que ocurre en condiciones de equilibrio, y refleja las condiciones de humedad promedio sobre los océanos. Cada lugar determinado presenta una

línea local (LMWL) que puede ser diferente de la GMWL. La LMWL informa sobre los procesos particulares que afectan a la precipitación en una localidad determinada, y sirve para definir el rango de valores de entrada para los sistemas hidrológicos alimentados por esta precipitación.

En este proyecto hemos tomado muestras de precipitación mensuales en dos estaciones con una diferencia de altitud de 1.000 m.

Se observa una marcada variación estacional (Fig. 2), con los valores más bajos para los dos isótopos durante los meses de invierno y los más altos durante el verano. Esta variación es consistente con el patrón de variación global para las zonas de latitudes medias (FENG *et al.*, 2009). Se observa también que la precipitación recogida a mayor altitud muestra valores menos enriquecidos en verano y menos empobrecidos en invierno que la de menor altitud.

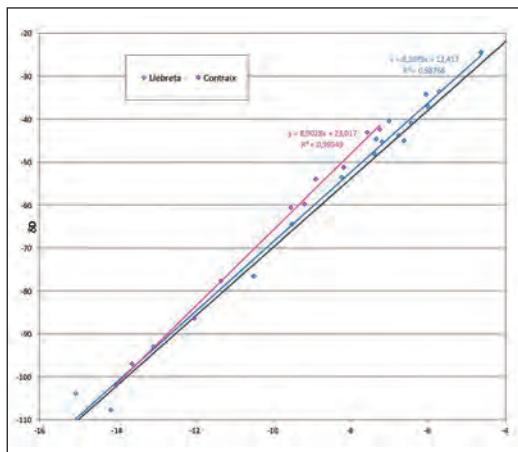


**Fig. 2.** Variación estacional de  $\delta D$  de la precipitación en las estaciones de los lagos de Llebrete (EMABA, 1.600 m; línea azul) y Contraix (EMACO, 2.600 m; línea rosa) y en el desagüe de la cuenca de Contraix (punto AT12; línea verde). El patrón de variación de  $\delta^{18}O$  (no mostrado) es casi idéntico al de  $\delta D$ . El punto AT12 se muestra como ejemplo de los ríos. La fluctuación en el resto de ríos muestreados es muy parecida.

Las LMWL de las dos estaciones son diferentes, tanto de la GMWL como entre sí (Fig. 3). Ambas presentan una pendiente y un  $d$ -excess más altos que los de la GMWL. La pendiente que corresponde a menor altitud (Llebrete) presenta una ligera desviación respecto a la GMWL, mientras que la de Contraix presenta una desviación mayor. En realidad, los valores de la precipitación durante los meses más fríos ( $\delta^{18}O < -10$  y  $\delta D < -75$ ) se alinean de manera muy parecida en los tres casos. Los valores en

los meses más cálidos son los que presentan mayores diferencias. Los valores isotópicos de la precipitación reflejan la composición del agua en la base de las nubes, y se modifican durante la caída de las gotas de agua debido a la evaporación y equilibrado con el vapor circundante que éstas experimentan (STEWART, 1975). La composición isotópica de la precipitación recogida a una mayor altitud (es decir, más cerca de la base de las nubes) se asemeja por tanto más a la del agua transportada

por la masa de aire que la de la precipitación a cota más baja debido a que la distancia de caída es menor (FROEHLICH *et al.*, 2008). Por este motivo, se puede considerar que la LMWL correspondiente a Contraix es más representativa del agua transportada por las masas de aire que generan la precipitación en la zona. La pendiente más acusada en la LMWL de Contraix puede ser explicada por las distintas trayectorias de las masas de aire en los meses cálidos y fríos. De noviembre a marzo, las trayectorias predominantes tuvieron un origen lejano, en el norte de América y atravesando el Atlántico norte, y las precipitaciones fueron fundamentalmente de tipo frontal. En esta situación es de esperar que la LMWL sea cercana a la GMWL. En cambio de abril a octubre dominaron claramente las trayectorias con un origen cercano y una gran parte de su recorrido sobre la península Ibérica, con precipitaciones mayoritariamente de tipo convectivo. Esta circunstancia favorece la mezcla del vapor marino con el vapor producido sobre tierra, enriquecido en D. Por ello la precipitación así formada tiene un *d*-excess mayor que la GMWL, haciendo que en conjunto la LMWL de Contraix presente una pendiente más acusada que la GMWL.



**Fig. 3.** LMWL para las estaciones de los lagos Llebreta y Contraix. La GMWL está representada en negro.

Una posible explicación de que la pendiente de la LMWL de Llebreta se aproxima a la GMWL es el efecto de la caída de las gotas, que disminuye el *d*-excess de éstas. Este cambio tiene lugar cuando la precipitación es líquida (tramo superior de la recta), pero no cuando es en forma de nieve. Esto ocurre en mayor grado en Llebreta, ya que es la estación a menor altitud, y donde la caída es por tanto más larga. Así el *d*-excess (calculado como  $\delta D - 8 \times \delta^{18}O$ ) promedio durante los meses fríos es 11.2‰ en Contraix y 10.5‰ en Llebreta, mientras que en verano los valores respectivos son 15.6‰ y 11.9‰, una diferencia mayor en este segundo caso. El resultado es que la pendiente en Llebreta disminuye con respecto a la de la LMWL de Contraix, acercándose a la de la GMWL. Además, los valores de  $\delta^{18}O$  y  $\delta D$  aumentan por efecto de la evaporación durante la caída de las gotas también en mayor medida en Llebreta en los meses cálidos. En cambio, no hay una explicación clara de por qué en los meses fríos los valores isotópicos son más bajos en Llebreta.

La amplitud de las fluctuaciones de  $\delta^{18}O$  y  $\delta D$  en las aguas superficiales es menor que en el agua de precipitación (Fig. 2). Esto indica un tiempo de retención del agua en la cuenca dilatado, que apunta de nuevo a la importancia del flujo subterráneo en la generación de los caudales circulantes. El tiempo de residencia medio del agua (MRT, en meses) puede estimarse utilizando los isótopos estables como trazadores con la fórmula (REDDY *et al.*, 2006, MALOSZEWSKI *et al.*, 1983):

$$MRT = 12/2\pi [(A_p/A)^2 - 1]^{0.5}$$

donde  $A_p$  es la amplitud anual (en ‰) de la fluctuación del isótopo trazador en la precipitación y  $A$  la amplitud en el río. Así, el MRT en las estaciones en las entradas de los lagos Llong y Llebreta es de 8.2 y 15 meses, respectivamente. Estos tiempos de residencia parecen a priori muy largos para este tipo de cuencas, que tienen una respuesta hidrológica muy rápida. Para profundizar en esto, se ha aplicado un modelo de mezcla



en el que se combinan los resultados del modelo hidrológico Tetis para la cuenca de Contraix (obtenidos en el proyecto anterior ACOPLA) con las presentes mediciones de isótopos.

El modelo simula el caudal de los ríos a partir de la precipitación y la fusión de la nieve y asigna una fracción del caudal a tres orígenes diferentes: la escorrentía superficial directa, el interflujo subsuperficial y la surgencia del acuífero. Según los resultados de Tetis el componente dominante en el caudal de salida es el interflujo, con excepción de los meses más fríos (enero y febrero) en que los caudales son mínimos y están dominados por el agua del acuífero. En base a estas proporciones de

mezcla la  $\delta D$  esperada (Fig. 4) en el río muestra un descenso marcado durante el otoño, una fase más o menos estable durante el invierno y un aumento a partir de la primavera. Exceptuando los meses de invierno, sigue muy de cerca las variaciones de la  $\delta D$  del flujo subsuperficial, y presenta numerosos picos asociados a los episodios de lluvia. El flujo subsuperficial sigue las fluctuaciones de la precipitación con un cierto desfase. El acuífero es el compartimento hidrológico que presenta la fluctuación más suavizada. Cuando comparamos estos resultados con las mediciones (Fig. 2) observamos que el patrón de variación real en el río se parece más a las predicciones del modelo para el acuífero que a las del río.

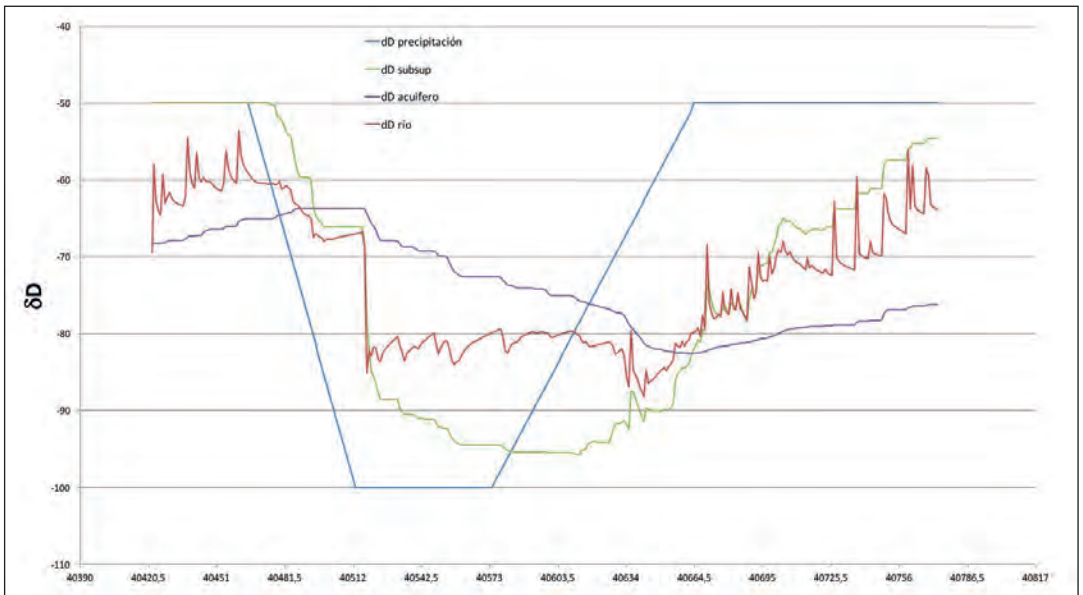


Fig. 4. Valores de  $\delta D$  modelados a partir de los flujos simulados por el modelo hidrológico Tetis y los valores isotópicos de la precipitación.

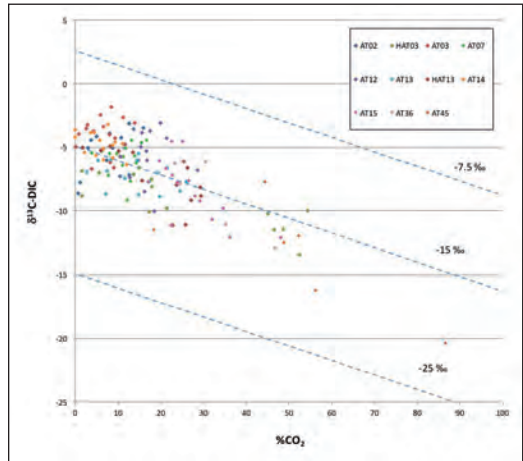
Los resultados isotópicos sugieren por tanto que se está subestimando la contribución del agua del acuífero en la formación del flujo. Esto está en consonancia con lo que se ha dado en llamar la «old water paradox» (KIRCHNER, 2003): en las cuencas de cabecera los caudales responden en cuestión de minutos u horas

a las tormentas, pero el agua que circula tiene meses o años de antigüedad. Este fenómeno es más general de lo que a primera vista se puede pensar. No parece estar todavía bien explicado ni modelado, y está en debate cómo tratarlo (MCDONNELLY Y BEVEN, 2014, MCDONNELL, 2003).

**El  $^{13}\text{C}$  del carbono inorgánico disuelto (DIC): integrador de la meteorización de la roca, la respiración en los suelos, la fotosíntesis en el agua y la desgasificación del  $\text{CO}_2$**

La variación de la  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC de ríos y lagos se puede atribuir en primer término a las diferentes contribuciones relativas de carbono proveniente de dos fuentes distintas: el  $\text{CO}_2$  producido por la respiración y los carbonatos y bicarbonatos producidos por meteorización de la roca. En segundo término la composición inicial es modificada por la fotosíntesis en el agua y la desgasificación. Ambos procesos causan una retirada del C del agua con discriminación del isótopo más pesado. El análisis de la  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC nos permite explorar el peso relativo de cada uno de los procesos mencionados.

En el rango de pH de las aguas analizadas las dos formas de DIC que hay son  $\text{CO}_2$  y bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). La  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC está determinada por las proporciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{HCO}_3^-$  disueltos, ya que ambas formas están en disolución en equilibrio isotópico (AMIOTTE-SUCHET et al., 1999), con un factor de fraccionamiento  $\epsilon_{\text{CO}_2-\text{HCO}_3^-} \approx -11.4\text{‰}$  en el rango de temperaturas que encontramos en los ríos. En función de este equilibrio isotópico se pueden trazar las líneas teóricas que indican los valores que tomaría la  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC en aguas con diferentes proporciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{HCO}_3^-$  disueltos y en equilibrio con una fase gaseosa que contiene  $\text{CO}_2$  con una determinada  $\delta^{13}\text{C}$ . En la Fig.5 se muestran las líneas para el  $\text{CO}_2$  atmosférico (que tiene una  $\delta^{13}\text{C} = -7.5\text{‰}$ ) y el  $\text{CO}_2$  derivado de la respiración que ocupa los poros del suelo ( $\delta^{13}\text{C} \approx -25\text{‰}$ ) como fases gaseosas. Las aguas analizadas están en un equilibrio aparente con una fase gaseosa con  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  (gas) alrededor de  $-15\text{‰}$ . Esto se puede interpretar como que el  $\text{CO}_2$  disuelto en los ríos proviene de la respiración en los suelos, y que se ha desgasificado pero sin alcanzar todavía el equilibrio con el  $\text{CO}_2$  atmosférico.



**Fig. 5.** Relación entre el porcentaje de  $\text{CO}_2$  disuelto con respecto al DIC total y la  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC en las aguas del valle de Sant Nicolau. Cada color representa uno de los puntos de muestreo. Las líneas discontinuas muestran la relación teórica en aguas con el  $\text{CO}_2$  disuelto en equilibrio con una fase gaseosa circundante con  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ (gas) igual a  $-7.5\text{‰}$ ,  $-15\text{‰}$  y  $-25\text{‰}$ , respectivamente.

Generalmente, y en especial en cuencas de cabecera como las que nos ocupan, se asume que la mayor parte del  $\text{HCO}_3^-$  disuelto que transporta el agua de los ríos proviene de la meteorización de minerales en el suelo (AMIOTTE-SUCHET et al., 1999, BERNER et al., 1983). Esta meteorización está promovida por la gran acidez que genera la alta  $p\text{CO}_2$  que existe en los poros del suelo como resultado de la respiración. En cuencas silíceas el  $\text{HCO}_3^-$  producido proviene exclusivamente del  $\text{CO}_2$  que ha intervenido en la reacción, y por tanto su composición isotópica en  $^{13}\text{C}$  ha de reflejar la del  $\text{CO}_2$  respirado en el suelo. Una vez formado el  $\text{HCO}_3^-$  se equilibra isotópicamente con el  $\text{CO}_2$  disuelto. Posteriormente, al circular el agua y salir del suelo, el  $\text{CO}_2$  que se halla en alta sobresaturación se desgasifica y tiende a equilibrarse isotópicamente con el atmosférico, reajustándose a su vez de nuevo la composición isotópica del  $\text{HCO}_3^-$  para dar la  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC que se encuentra en los ríos. La respiración y fotosíntesis en el

cauce de los ríos también pueden afectar la concentración de  $\text{CO}_2$  en el agua pero, dado la elevada sobresaturación de  $\text{CO}_2$  que hay en el agua que proviene de los suelos y la baja productividad de los ríos de cabecera de cuenca silícica, se considera que el efecto de los procesos biológicos es negligible en comparación con la desgasificación y suele ignorarse en los modelos que tratan la evolución del DIC en este tipo de cuencas (POLSENAEREY ABRIL, 2012, VENKITESWARAN *et al.*, 2014). Sin embargo, en áreas de alta montaña con grandes extensiones de roca y derrubios expuestos cabe preguntarse también sobre el efecto directo del  $\text{CO}_2$  atmosférico sobre las tasas de meteorización. La temperatura tiene un efecto sobre la meteorización y la retirada de  $\text{CO}_2$  por esta vía en nuestras cuencas (CATALAN *et al.*, 2014), y las implicaciones pueden ser diferentes si el  $\text{CO}_2$  consumido es directamente el atmosférico o ha sido previamente fijado por fotosíntesis.

El  $\text{CO}_2$  respirado en los suelos mantiene prácticamente la misma  $\delta^{13}\text{C}$  que la materia orgánica de la que procede, pero debido a la difusión molecular selectiva del gas en los poros del suelo suele enriquecerse aproximadamente en un 4‰. En los ríos muestreados hemos obtenido un valor de -27‰ para el C particulado valor, que es una buena estima también para la materia orgánica del suelo. Por tanto, una estima inicial de la  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  (gas) del suelo sería -23‰. Durante la disolución del  $\text{CO}_2$  gaseoso se produce un fraccionamiento de -1.2‰, y por tanto la  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  (dis) = -24.2‰. Como hipótesis inicial podemos suponer que toda la producción de  $\text{HCO}_3^-$  tiene lugar en el suelo por meteorización de la roca silícica por acción del  $\text{CO}_2$  disuelto, proceso en el que no se produce fraccionamiento, y por tanto la  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{HCO}_3^-$  = -24.2‰. Una vez en disolución se produce el fraccionamiento por equilibrio isotópico entre ambas especies de C, con  $\epsilon_{\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-} \approx -11.4$ ‰. A partir de

aquí el agua sale del suelo y se produce la desgasificación progresiva. Aplicando los modelos mencionados se puede calcular la  $p\text{CO}_2$  en el suelo a partir de la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_2$  disueltos y la  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC medidos en el agua del río. Los modelos simulan la desgasificación progresiva y el correspondiente cambio en la  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC, y ajustan el valor inicial de  $p\text{CO}_2$  en el suelo para obtener sendas curvas de  $\text{CO}_2$  disuelto y  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC a lo largo del tiempo de manera que en algún momento se obtengan simultáneamente los valores respectivos medidos en el río (el ejemplo que se presenta en la Fig. 6 ilustra este procedimiento).

Los modelos citados son modelos basados en procesos. Una aproximación más simple es simular la evolución siguiendo una dinámica de Rayleigh. La evolución de la composición isotópica en el residuo (en nuestro caso el  $\text{CO}_2$  que resta en el agua) se describe como:

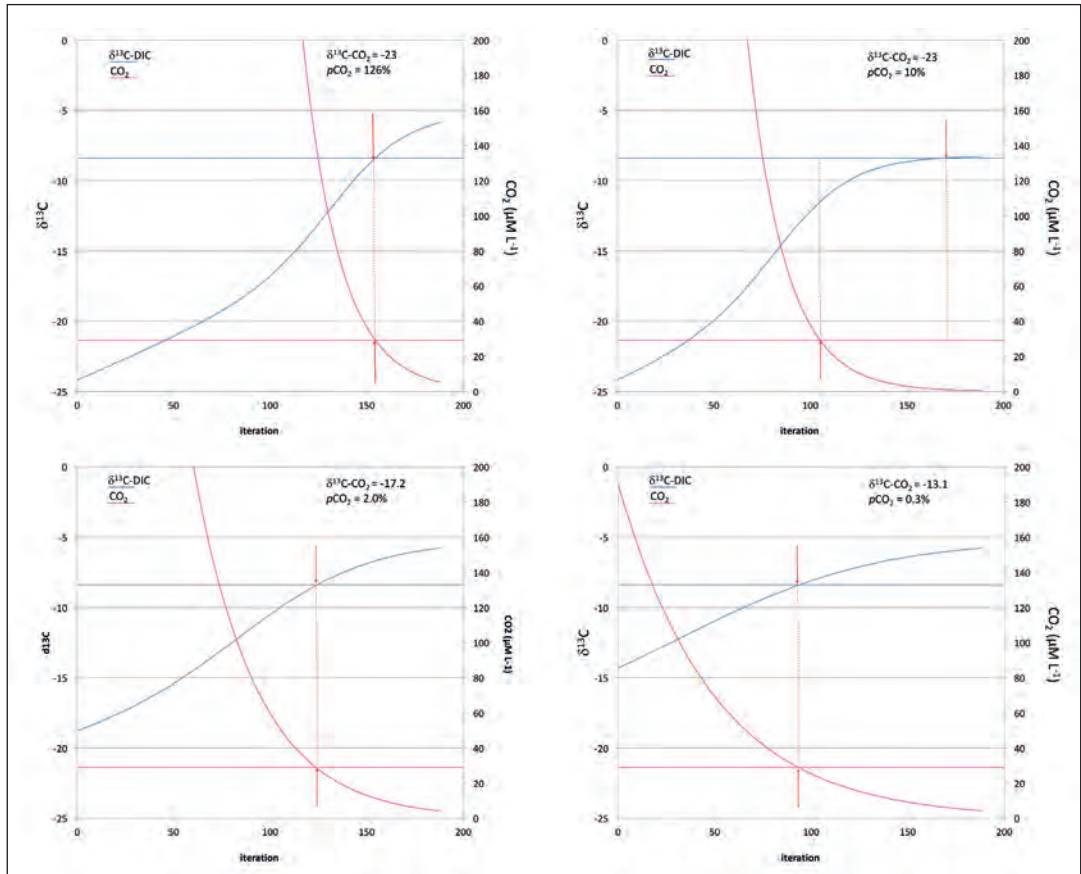
$$(R_0 / R_t) = (X_0 / X_t)^{\alpha-1}$$

dónde R es el cociente  $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$  y X la concentración del  $\text{CO}_2$  disuelto, los subíndices 0 y t se refieren al momento inicial = 0 y a un tiempo arbitrario = t, y  $\alpha$  es el coeficiente de fraccionamiento entre las dos fases (agua y aire), que para el  $\text{CO}_2$  es 0.9988. Despejando  $X_0$  de la ecuación y asignando el resto de parámetros se puede calcular la concentración inicial de  $\text{CO}_2$ .

Si aplicamos este método para valores promedio en el punto AT15 ( $\text{HCO}_3^-$  = 89  $\mu\text{M L}^{-1}$ ;  $\text{CO}_2$  = 29  $\mu\text{M L}^{-1}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ -DIC = -8.4; T = 6 oC), que drena una cuenca puramente silícica, y suponiendo que  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  (gas) = -23‰, obtenemos que la  $p\text{CO}_2$  en el suelo debería ser del 126%, un valor no realista (Fig. 6 a). Incluso para un valor extremadamente alto de  $p\text{CO}_2$  = 10% no se puede obtener convergencia en las curvas con una  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  (gas) = -23‰ (Fig. 6 b). Va-

lores más realistas de  $p\text{CO}_2$  son 2% (20.000 ppmv), en el extremo más alto del rango de valores en la literatura, y los valores más comunes alrededor del 0.3% (3000 ppmv). Para estos dos

últimos porcentajes, la  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  (gas) inicial en el suelo tendría que ser -17.2‰ y -13.1‰ (Fig. 6 c y d), respectivamente, muy alejados del -23‰ esperado.



**Fig. 6.** Gráficas que muestran la evolución de la  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  y el  $\text{CO}_2$  restante en el agua conforme éste se va desgasificando, para la estación AT15. Las líneas horizontales indican el valor diana medido en el río para la  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  (azul) y el  $\text{CO}_2$  (rosa). En la esquina superior derecha están los valores de  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  y  $p\text{CO}_2$  iniciales en el suelo que corresponden a cada gráfica. El objetivo es que las dos curvas corten sus respectivos valores diana simultáneamente. Si no lo hacen significa que los valores iniciales asignados de  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  y  $p\text{CO}_2$  no son realistas, como ocurre en la gráfica b. Ver el texto para la interpretación de estos resultados.

Una posible explicación es que una parte del  $\text{HCO}_3^-$  provenga de la meteorización de minerales expuestos al aire. En este caso la  $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$  (gas) correspondiente, y por tanto también del  $\text{HCO}_3^-$  producido, sería del -7.5‰. Sin embargo

esto por sí solo seguiría sin explicar los valores observados. Para valores de  $p\text{CO}_2$  en el suelo iniciales del 2% y el 0.3% la  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  esperada sería de -13.3‰ y -13.4‰ respectivamente, lejos del -8.4‰ observado.

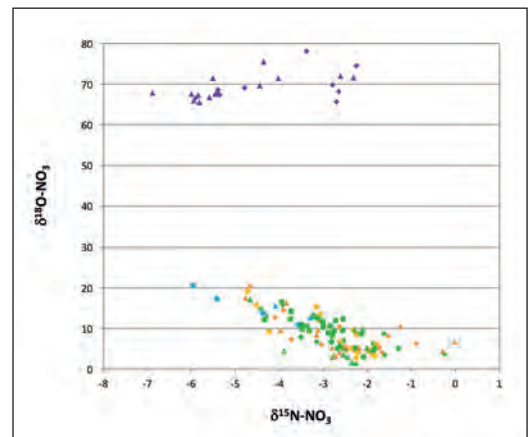
La segunda posibilidad es que la importancia de la retirada de  $\text{CO}_2$  por fotosíntesis en el cauce del río sea mayor que la asumida. La fotosíntesis tiene un factor de fraccionamiento de  $-24\text{‰}$ , que es considerablemente mayor que el de la desgasificación. Considerando los dos fraccionamientos (desgasificación y fotosíntesis) en el modelo se obtiene una horquilla de valores teóricamente posibles para la retirada de  $\text{CO}_2$  por la fotosíntesis necesaria para explicar la  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  observada. Así, suponiendo que la  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$  (gas) inicial =  $-23.2\text{‰}$  y que la  $\delta^{13}\text{C-HCO}_3^-$  =  $-7.5\text{‰}$  (meteorización al aire), para una  $p\text{CO}_2$  inicial del 2% haría falta una retirada de  $\text{CO}_2$  por fotosíntesis de entre 44 y 170  $\mu\text{M L}^{-1}$  para explicar la  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC, mientras que para  $p\text{CO}_2 = 0.3\%$  la fotosíntesis debería retirar 39-59  $\mu\text{M L}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ . Considerando un valor razonable de fotosíntesis para el biofilm de los ríos de alrededor de 10  $\mu\text{g C cm}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , una profundidad media del cauce de los ríos de 15 cm, una velocidad media del agua de 0.3  $\text{m s}^{-1}$ , una longitud de los cauces de agua en la cuenca de 2 km, y 12 h de luz al día para la fotosíntesis, se obtiene una estima para la retirada de  $\text{CO}_2$  por fotosíntesis de 51  $\mu\text{M L}^{-1}$ , que concuerda con los valores requeridos y hace plausible esta explicación.

### Isótopos del nitrato $^{15}\text{N}$ y $^{18}\text{O}$ : ¿Indicación de dos vías alternativas en el ciclo del N reactivo en la cuenca?

Se denominan N reactivo ( $\text{N}_r$ ) las formas de N asimilables por los productores primarios, fundamentalmente el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y el nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). En condiciones prístinas, la mayor parte del  $\text{N}_r$  que circulaba en las cuencas de alta montaña provenía de la fijación de  $\text{N}_2$  del aire por organismos fijadores (bacterias simbiotas y cianobacterias). En la actualidad los aportes atmosféricos se han incrementado sustancialmente debido a las emisiones humanas, convirtiéndose en la principal fuente externa de nitrógeno en

los ecosistemas de montaña de nuestras latitudes (WOOKEY *et al.*, 2009). El  $\text{NH}_4^+$  depositado con la precipitación desaparece rápidamente. Es incorporado por los productores primarios o convertido a  $\text{NO}_3^-$  por el proceso de nitrificación mediado por bacterias. Esto implica que, en la práctica, la casi totalidad del  $\text{N}_r$  que circula por la cuenca lo hace en forma de  $\text{NO}_3^-$ . Por ello el  $\text{NO}_3^-$  ocupa un puesto central en la descripción del ciclo del  $\text{N}_r$  en las cuencas, y sus isótopos ( $^{15}\text{N}$  y  $^{18}\text{O}$ ) son una fuente de información insustituible.

La precipitación presenta valores de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  entre  $-2\text{‰}$  y  $-5\text{‰}$ , y de  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  alrededor de  $+70\text{‰}$ . Hay una variabilidad estacional que depende del origen geográfico de la precipitación: en invierno predomina la precipitación de origen norte y el  $\text{NO}_3^-$  está más enriquecido en ambos isótopos, y en verano pasa lo opuesto. En el caso de las aguas superficiales, la  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  varía entre  $-2\text{‰}$  en otoño e invierno y  $-5\text{‰}$  hacia el final del deshielo. La  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  presenta un patrón inverso, con valores que se acercan al 0‰ en otoño e invierno y suben hasta  $+20\text{‰}$  al final del deshielo (Fig. 7).



**Fig. 7.**  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  y  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  values in precipitation (purple) and the streams sampled during the seasonal cycle (remaining symbols). The dashed line is the regression line for the stream data.

La gran diferencia entre la  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  de la precipitación y de los ríos indica claramente que el  $\text{NO}_3^-$  que circula no es de origen atmosférico. Aparentemente, éste desaparece rápidamente y es substituido por un nuevo  $\text{NO}_3^-$  producido en la cuenca. La signatura del  $^{18}\text{O}$  de este nuevo  $\text{NO}_3^-$  concuerda con un  $\text{NO}_3^-$  producido por nitrificación, alrededor del 0‰. El  $\text{NO}_3^-$  que circula no es pues el exceso no utilizado proveniente de la precipitación, sino que proviene de N que se ha procesado previamente en la cuenca (CURTIS *et al.*, 2011). En las cuencas de montaña el recubrimiento de suelo bien desarrollado es poco, y a priori esto llevaría a pensar que debería ser más abundante la contribución atmosférica de  $\text{NO}_3^-$ . Sin embargo esto no parece ser así. Existen estudios previos que muestran resultados similares al nuestro (CAMPBELL *et al.*, 2002, LIU *et al.*, 2004). Estos resultados concuerdan con lo mencionado antes sobre la «old water paradox»: el agua que circula es en muy baja proporción agua suministrada directamente por la precipitación, y su composición isotópica y la de los solutos que lleva ha experimentado cambios importantes.

La Figura 7 ilustra otro resultado de interés. Los valores isotópicos de los ríos se alinean en torno a una recta con pendiente negativa. Esto indica que la variación isotópica del  $\text{NO}_3^-$  está controlada por un proceso de mezcla de dos fuentes diferentes. Esta correlación negativa ha sido mencionada en estudios anteriores (CAMPBELL *et al.*, 2002, CURTIS *et al.*, 2012, HAFICH, 2014), y atribuida a la mezcla del  $\text{NO}_3^-$  atmosférico con el de origen terrestre atendiendo sobre todo a la diferencia en  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ . Sin embargo, en los gráficos con los dos isótopos se puede comprobar que la precipitación no se alinea con las mediciones en los ríos, lo que indica que no se trata de un simple proceso de mezcla entre  $\text{NO}_3^-$  atmosférico y terrestre. Esto implicaría que hay dos vías principales distintas en el ciclo del nitrógeno. Por su  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  cercana al 0‰ una puede asociarse a la nitrificación. La segunda tendría una  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- \approx 20\text{-}25\text{‰}$ , y no está claro cuál puede ser

su origen. Hay estudios que indican que en realidad la signatura correspondiente a la nitrificación es variable y más positiva de lo que la simple proporción 2:1 de átomos de oxígeno provenientes del agua y el aire podría hacer suponer (SNIDER *et al.*, 2010). Alternativamente, este  $\text{NO}_3^-$  podría estar más influenciado por la precipitación. De hecho las muestras con una composición isotópica más parecida son las del deshielo, momento en el que es razonable pensar que la influencia del  $\text{NO}_3^-$  atmosférico puede tener más peso.

### Radionúclidos, trazadores de los flujos atmosféricos

En este proyecto hemos determinado los flujos atmosféricos de  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Po}$  y  $^{210}\text{Pb}$  y los inventarios acumulados en el suelo, el manto nival, y la columna de agua y la cubierta de hielo de los lagos Llong y Llebreta. Estos datos son la base para modelar los flujos de estos radioisótopos a través de la cuenca.

El flujo atmosférico de  $^7\text{Be}$  (Fig. 8) presenta cierta variabilidad a lo largo del año y, aunque no se observa una muy buena correlación con la precipitación integrada por períodos mensuales, la tendencia es de mayor flujo de  $^7\text{Be}$  a mayor precipitación por debajo de 100-110 mm. Por encima de 100-110 mm el flujo de  $^7\text{Be}$  tiende a disminuir, lo cual podría indicar dilución de la señal de  $^7\text{Be}$  debido al previo lavado de la atmósfera. Se puede estimar un flujo atmosférico anual de  $^7\text{Be}$  de  $2600 \pm 40 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  (o  $7.1 \pm 0.1 \text{ Bq m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) en el Llebreta y de  $2370 \pm 40 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  (o  $6.5 \pm 0.1 \text{ Bq m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) en el Contraix. El inventario anual de  $^7\text{Be}$  aportado atmosféricamente asumiendo condiciones estacionarias es de  $530 \text{ Bq m}^{-2}$  ( $120\text{-}1020 \text{ Bq m}^{-2}$ ), comparable a los inventarios obtenidos del suelo ( $750 \text{ Bq m}^{-2}$ ) y de la cubierta de nieve ( $670 \text{ Bq m}^{-2}$ ). En el suelo, sólo se detectó  $^7\text{Be}$  en la capa superficial (0-5 cm) de los suelos, indicando que no se produce infiltración de este isótopo en profundidad. No se identifican diferencias claras en los inventarios (y por lo tanto

en los flujos) de  $^7\text{Be}$  determinados antes y después de la innivación, y tampoco se observa una relación con la altitud de la zona muestreada. En cuanto a la nieve, se tomaron testigos en febrero y en abril de 2014. Las concentraciones de  $^7\text{Be}$  en febrero fueron del orden de  $400\text{-}500\text{ Bq m}^{-3}$ , sin

evidenciar una relación con la altitud. Las concentraciones en abril en la zona del lago Contraix eran similares a las de febrero, mientras que en la zona entre los lagos Contraix y Llong y en los alrededores del lago Llong las concentraciones eran prácticamente el doble que en febrero.

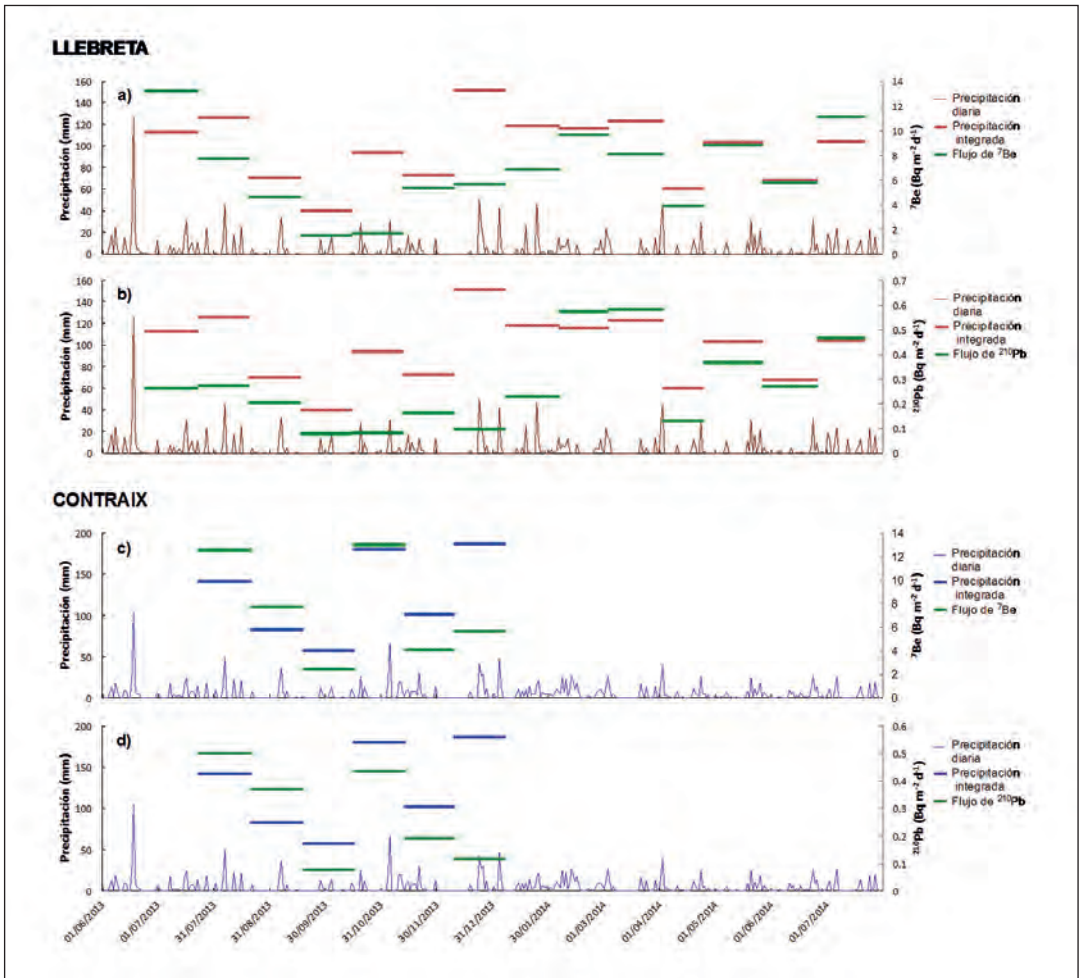


Fig. 8. Flujo atmosférico de  $^7\text{Be}$  (a y c) y  $^{210}\text{Pb}$  (b y d) en función de la precipitación en los lagos Llebreta (paneles superiores) y Contraix (paneles inferiores).

Las concentraciones de  $^7\text{Be}$  en la nieve sobre la cubierta de hielo de los lagos fueron más altas que en el manto sobre el suelo, y claramente distintas de las de la base de hielo. En febrero

fueron del orden de  $900\text{ Bq m}^{-3}$  en la nieve y de  $30\text{ Bq m}^{-3}$  para el hielo en ambos lagos. En abril las concentraciones en el Llong (el Llebreta ya se había deshelado) fueron mayores: de  $2300$

Bq m<sup>-3</sup> en nieve y 150-200 Bq m<sup>-3</sup> en hielo. La gran diferencia entre nieve y hielo evidencia el origen atmosférico de este radionúclido. Por otro lado, las concentraciones más altas en la nieve sobre los lagos son probablemente debidas a que la nieve sobre el suelo está integrando un periodo más largo de acumulación, y por tanto está empobrecida en <sup>7</sup>Be debido a su desintegración. Un mayor grado de metamorfismo de la nieve sobre el lago con respecto al resto del manto nival también podría contribuir a aumentar la concentración. El inventario de <sup>7</sup>Be en nieve del Llebrete fue de 190 Bq m<sup>-2</sup> en febrero, resultado similar al inventario de <sup>7</sup>Be derivado de la precipitación en el mismo lago desde enero hasta febrero (200 Bq m<sup>-2</sup>). Por lo que respecta al agua de los lagos, los inventarios promedio de <sup>7</sup>Be en la columna a 10 m fueron de 80 Bq m<sup>-2</sup> en el lago Llebrete y 210 Bq m<sup>-2</sup> en el lago Llong. Estos valores son menores a los inventarios estimados a partir de los datos de la precipitación asumiendo condiciones estacionarias en los lagos Llebrete y Contraix, y los inventarios determinados en los suelos cerca de los lagos Llebrete (850 Bq m<sup>-2</sup>) y Llong (920 Bq m<sup>-2</sup>). Estas diferencias probablemente están relacionadas con procesos de sedimentación de partículas en ambos lagos que arrastran el <sup>7</sup>Be al fondo de los mismos. Este proceso sería más importante que la entrada de <sup>7</sup>Be en la columna de agua a través de escorrentía por las vertientes circundantes de los lagos.

Los flujos atmosféricos de <sup>210</sup>Pb (Fig 8 b y d) presentan variabilidad a lo largo del año y una relación con el volumen de precipitación muy similares a las de los flujos de <sup>7</sup>Be. Se puede estimar un flujo atmosférico anual de <sup>210</sup>Pb de  $104.7 \pm 1.5$  Bq m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> (o  $0.29 \pm 0.01$  Bq m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) en el Llebrete y de  $92 \pm 3$  Bq m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> (o  $0.25 \pm 0.01$  Bq m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) en el Contraix. Los flujos de <sup>210</sup>Po corresponden a un 14% de los de <sup>210</sup>Pb. En la cubierta de nieve, las concentraciones de <sup>210</sup>Pb en febrero fueron del orden de 25-30 Bq m<sup>-3</sup> excepto en la zona entre el Llong y Llebrete, en

la que la concentración fue de 45 Bq m<sup>-3</sup>. Las concentraciones en abril fueron más altas que en febrero en todas las zonas en un factor de 3 a 6. Las concentraciones de <sup>210</sup>Po fueron siempre menores a las de <sup>210</sup>Pb, de 8 Bq m<sup>-3</sup> en febrero con una ratio <sup>210</sup>Po/<sup>210</sup>Pb de 0.24, y de 48 Bq m<sup>-3</sup> en abril con una ratio <sup>210</sup>Po/<sup>210</sup>Pb de 0.42. Una mayor proporción de <sup>210</sup>Po respecto al <sup>210</sup>Pb en las muestras de abril evidencia que la nieve se depositó antes que en las muestras de febrero, permitiendo un mayor crecimiento de <sup>210</sup>Po a través de la desintegración del <sup>210</sup>Pb. Se estima que el tiempo transcurrido desde la deposición de la nieve hasta su colección fue, en promedio, de 24 días para la muestra del Llebrete en febrero, de 0 días para la muestra del Contraix en febrero (i. e. nieve fresca) y de 65 días para la muestra del Contraix en abril. Estas estimaciones se han obtenido utilizando las actividades de <sup>210</sup>Pb y <sup>210</sup>Po en muestras de precipitación colectadas en el Llebrete y el Contraix. El inventario de <sup>210</sup>Pb en la cubierta de nieve fue, en promedio, de 40 Bq m<sup>-2</sup> en febrero, en muy buen acuerdo con los inventarios acumulados desde noviembre a febrero derivados de la precipitación en el lago Llebrete (40 Bq m<sup>-2</sup>), y de 110 Bq m<sup>-2</sup> en abril, menor en un factor 3 al derivado de la precipitación en el Llebrete desde noviembre hasta abril (290 Bq m<sup>-2</sup>). Esta última observación podría indicar movilización del <sup>210</sup>Pb en el manto nival durante los meses de marzo y abril.

Los inventarios de <sup>210</sup>Po y <sup>210</sup>Pb en la columna de agua a 10 m fueron, en promedio, de 16 Bq m<sup>-2</sup> en el lago Llebrete para ambos radionúclidos, y de 25 (<sup>210</sup>Po) y 36 (<sup>210</sup>Pb) Bq m<sup>-2</sup> en el lago Llong. El inventario de <sup>210</sup>Pb en la columna de agua fue dos órdenes de magnitud menor que el derivado de la precipitación (3200 Bq m<sup>-2</sup>) en los lagos Llebrete y Contraix asumiendo condiciones estacionarias. Este hecho se debe a que el <sup>210</sup>Pb tiene una alta afinidad por las partículas, por lo que se adhiere y sedimenta con ellas al fondo del lago. En cambio, el inventario de <sup>210</sup>Po derivado de la precipitación (8 Bq m<sup>-2</sup>) fue más



pequeño que el derivado de la columna de agua, ya que su entrada atmosférica es relativamente baja en comparación a su producción in-situ a través de la desintegración del  $^{210}\text{Pb}$ .

Se estima que el tiempo de residencia de los radionúclidos en la columna de agua de los lagos es de 10 meses para el  $^{210}\text{Po}$ , 3 meses para el  $^{210}\text{Pb}$  y 16 días para el  $^7\text{Be}$ , teniendo en cuenta su entrada atmosférica, su producción in-situ en caso del  $^{210}\text{Po}$  y el  $^{210}\text{Pb}$  (a partir de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{226}\text{Ra}$ , respectivamente), su inventario en la columna de agua y su constante de desintegración (MASQUÉ *et al.*, 2002).

## CONCLUSIONES

Durante la ejecución del proyecto ISOTOPOS se han determinado los rangos y modo de variación de la composición isotópica estable de varios compuestos de relevancia ecológica. Asimismo se han determinado las actividades de varios isótopos radiactivos que permiten modelar la transferencia de partículas depositadas por vía atmosférica.

La conclusión principal de este proyecto piloto es que es factible utilizar de manera rutinaria análisis isotópicos en un programa de seguimiento, y que la información que aportan los isótopos abre perspectivas de estudio y seguimiento de los procesos ecológicos que no son abordables utilizando solamente los parámetros tradicionales de cuantificación de concentraciones de solutos. Los ejemplos más destacables de ello son:

Los isótopos del agua desvelan que el funcionamiento hidrológico de las cuencas es diferente del que habíamos contemplado hasta ahora y que es necesario revisar este tema.

El  $^{13}\text{C}$  del DIC sugiere que el  $\text{CO}_2$  que transportan los ríos y es susceptible de desgasificación no proviene tan sólo del suelo, sino que posiblemente hay una parte importante que viene de la atmósfera por vía de la meteorización de la roca expuesta. Además, la desgasificación del  $\text{CO}_2$  no explica por sí sola los valores de  $^{13}\text{C}$  del DIC. Es necesario que haya otro sumidero de  $\text{CO}_2$ , el más verosímil es la fotosíntesis en el agua.

Los resultados de los isótopos del nitrato sugieren que la dinámica del nitrógeno inorgánico disuelto (en su mayor parte nitrato) está gobernada por un proceso de mezcla de dos fuentes (*end-members*) diferentes del nitrógeno atmosférico. Una puede asignarse al nitrato producido por nitrificación, pero la segunda fuente es una incógnita.

## AGRADECIMIENTOS

El proyecto ISÓTOPOS ha sido financiado por el Organismo Autónomo de Parques Nacionales. Agradecemos el apoyo y colaboración de la dirección y el personal del Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici en la ejecución de este proyecto. También agradecemos la ayuda de Joan Manel Bruach en el muestreo y el análisis de los isótopos radiactivos, de Rober Sánchez en los trabajos de campo y de Berta Fueyo en los análisis químicos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMIOTTE-SUCHET, P.; AUBERT, D.; PROBST, J. L.; GAUTHIER-LAFAYE, F.; PROBST, A.; ANDREUX, F. y VIVILLE, D. (1999):  $d^{13}\text{C}$  pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France). *Chemical Geology*, 159, 129-145.
- BERNER, R. A.; LASAGA, A. C. y GARRELS, R. M. (1983): The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci.*, 283, 641-683.

- CÁMARA-MOR, P.; MASQUÉ, P.; GARCIA-ORELLANA, J.; KERN, S.; COCHRAN, J. K. y HANFLAND, C. C. C. (2011): Interception of atmospheric fluxes by Arctic sea ice: Evidence from cosmogenic  $7\text{Be}$ . *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116.
- CAMARERO, L. y ANIZ, M. (2010): El sistema de seguimiento de las aguas en el nodo LTER-Aigüestortes: tendencias e indicadores de los impactos de la deposición atmosférica de N y S. *Ecosistemas*, 19, 24-42.
- CAMARERO, L.; BUTTURINI, A.; CATALAN, J.; FRANCÉS, F.; BOIX, M.; OROZCO, I. y SALA, M. (2012): Biogeoquímica de las aguas de montaña: control hidrológico y efectos potenciales del cambio climático. IN RAMÍREZ, L. Y ASENSIO, B. (Eds.): *Proyectos de investigación en Parques Nacionales: 2008-2011*. Serie: *Investigación en la red. Colección: Naturaleza y Parques Nacionales*. Madrid, Organismo Autónomo de Parques Nacionales.
- CAMPBELL, D. H.; KENDALL, C.; CHANG, C. C. Y.; SILVA, S. R. y TONNESSEN, K. A. (2002): Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . *Water Resources Research*, 38, 10-1-10-9.
- CATALAN, J.; PLA-RABÉS, S.; GARCÍA, J. y CAMARERO, L. (2014): Air temperature-driven  $\text{CO}_2$  consumption by rock weathering at short timescales: Evidence from a Holocene lake sediment record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 136, 67-79.
- CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- CURTIS, C.; HEATON, T.; SIMPSON, G.; EVANS, C.; SHILLAND, J. y TURNER, S. (2012): Dominance of biologically produced nitrate in upland waters of Great Britain indicated by stable isotopes. *Biogeochemistry*, 111, 535-554.
- CURTIS, C. J.; EVANS, C. D.; GOODALE, C. L. y HEATON, T. H. (2011): What Have Stable Isotope Studies Revealed About the Nature and Mechanisms of N Saturation and Nitrate Leaching from Semi-Natural Catchments? *Ecosystems*, 14, 1021-1037.
- FELIP, M.; RIERA, J.; CAMARERO, L.; DÍAZ DE QUIJANO, D. y GIMÉNEZ, P. (2017): Efectos de la actividad ganadera en los lagos del Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici: aportes de nitrógeno y riesgo de eutrofización. IN AMENGUAL, P. Y ASENSIO, B. (Eds.) *Proyectos de investigación en Parques Nacionales: 2010-2014*. Serie: *Investigación en la red. Colección: Naturaleza y Parques Nacionales*. Madrid, Organismo Autónomo de Parques Nacionales.
- FENG, X.; FAJIA, A. M. y POSMENTIER, E. S. C. D. (2009): Seasonality of isotopes in precipitation: A global perspective. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, D08116.
- FROELICH, K.; KRÁLIK, M.; PAPESCH, W.; RANK, D.; SCHEIFINGER, H. y STICHLER, W. (2008): Deuterium excess in precipitation of Alpine regions - moisture recycling. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 44, 61-70.
- GAT, J. R. (2005): Some classical concepts of isotope hydrology. IN AGGARWAL, P. K.; GAT, J. R. y FROELICH, K. F. (Eds.) *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*. Dordrecht, Springer Netherlands.
- HAFICH, K. (2014): Of microbes and men: Determining sources of nitrate in a high alpine catchment in the Front Range of Colorado, and science outreach on alpine hydrology. *Department of Geography*. Boulder, University of Colorado - Boulder.
- KIRCHNER, J. W. (2003): A double paradox in catchment hydrology and geochemistry. *Hydrological Processes*, 17, 871-874.
- LIU, F.; WILLIAMS, M. W. y CAINE, N. C. W. (2004): Source waters and flow paths in an alpine catchment, Colorado Front Range, United States. *Water Resources Research*, 40, W09401.
- MAGNUSON, J. J. (1990): Long term ecological research and the invisible present. *BioScience*, 40, 495-501.
- MALOSZEWSKI, P.; RAUERT, W.; STICHLER, W. y HERRMANN, A. (1983): Application of flow models in an alpine catchment area using tritium and deuterium data. *Journal of Hydrology*, 66, 319-330.
- MASQUÉ, P.; COCHRAN, J. K.; HIRSCHBERG, D. J.; DETHLEFF, D.; HEBBELN, D.; WINKLER, A. y PFIRMAN, S. (2007): Radionuclides in Arctic sea ice: Tracers of sources, fates and ice transit time scales. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 54, 1289-1310.
- MASQUÉ, P.; SÁNCHEZ-CABEZA, J. A.; BRUACH, J. M.; PALACIOS, E. y CANALS, M. (2002): Balance and residence times of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in surface waters of the northwestern Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research*, 22, 2127-2146.
- MCDONNELL, J. J. (2003): Where does water go when it rains? Moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrological Processes*, 17, 1869-1875.

- MCDONNELL, J. J. y BEVEN, K. (2014): Debates—The future of hydrological sciences: A (common) path forward? A call to action aimed at understanding velocities, celerities and residence time distributions of the headwater hydrograph. *Water Resources Research*, 50, 5342-5350.
- MICHENER, R. y LAJTHA, K. (2007): *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Singapore, Blackwell Publishing Ltd.
- POLSENAERE, P. y ABRIL, G. (2012): Modelling CO<sub>2</sub> degassing from small acidic rivers using water pCO<sub>2</sub>, DIC and d<sup>13</sup>C-DIC data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91, 220-239.
- REDDY, M. M.; SCHUSTER, P.; KENDALL, C. y REDDY, M. B. (2006): Characterization of surface and ground water δ<sup>18</sup>O seasonal variation and its use for estimating groundwater residence times. *Hydrological Processes*, 20, 1753-1772.
- ROCKSTROM, J.; STEFFEN, W.; NOONE, K.; PERSSON, A.; CHAPIN, F. S.; LAMBIN, E. F.; LENTON, T. M.; SCHEFFER, M.; FOLKE, C.; SCHELLNHUBER, H. J.; NYKVIST, B.; DE WIT, C. A.; HUGHES, T.; VAN DER LEEUW, S.; RODHE, H.; SORLIN, S.; SNYDER, P. K.; COSTANZA, R.; SVEDIN, U.; FALKENMARK, M.; KARLBERG, L.; CORELL, R. W.; FABRY, V. J.; HANSEN, J.; WALKER, B.; LIVERMAN, D.; RICHARDSON, K.; CRUTZEN, P. y FOLEY, J. A. (2009): A safe operating space for humanity. *Nature*, 461, 472-475.
- SNIDER, D. M.; SPOELSTRA, J.; SCHIFF, S. L. y VENKITESWARAN, J. J. (2010): Stable Oxygen Isotope Ratios of Nitrate Produced from Nitrification: <sup>18</sup>O-Labeled Water Incubations of Agricultural and Temperate Forest Soils. *Environmental Science y Technology*, 44, 5358-5364.
- STEWART, M. K. (1975): Stable isotope fractionation due to evaporation and isotopic exchange of falling water-drops: Applications to atmospheric processes and evaporation of lakes. *Journal of Geophysical Research*, 80, 1133-1146.
- VENKITESWARAN, J. J.; SCHIFF, S. L. y WALLIN, M. B. (2014): Large Carbon Dioxide Fluxes from Headwater Boreal and Sub-Boreal Streams. *PLoS one*, 9, e101756.
- WOOKEY, P. A.; AERTS, R.; BARDGETT, R. D.; BAPTIST, F.; BRÄTHEN, K. A.; CORNELISSEN, J. H. C.; GOUGH, L.; HARTLEY, I. P.; HOPKINS, D. W.; LAVOREL, S. y SHAVER, G. R. (2009): Ecosystem feedbacks and cascade processes: understanding their role in the responses of Arctic and alpine ecosystems to environmental change. *Global Change Biology*, 15, 1153-1172.