



FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN CIENCIAS DEL MAR

**TRANSPORTE Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE GASES CON EFECTO INVERNADERO
EN EL ESTUARIO DEL GUALDAQUIVIR EN UNA SITUACIÓN DE PRIMAVERA**

Trabajo presentado por

Jairo Sánchez Rodríguez

Tutorizado por

Abelardo Gómez Parra

Ana Sierra Padilla

Puerto Real, septiembre 2018

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. Gases con efecto invernadero en el océano	2
1.2. Importancia de gases invernadero en estuarios.....	5
1.3. Estuario del Guadalquivir	6
2. OBJETIVOS	8
3. MATERIAL Y MÉTODOS	9
3.1. Estrategia de muestreo	9
3.2. Métodos analíticos	10
3.3. Cálculos de flujos con la atmósfera	12
3.4. Análisis estadístico	13
4. RESULTADOS	14
4.1. Variables experimentales	14
4.2. Gases	17
5. DISCUSIÓN.....	20
5.1. Variabilidad espacial.....	20
5.2. Variabilidad temporal	23
5.3. Flujos	24
6. CONCLUSIONES.....	27
7. BIBLIOGRAFÍA	28

RESUMEN

Se han determinado las concentraciones de CO₂, CH₄ y N₂O, así como su distribución espacio-temporal en el estuario del Guadalquivir en primavera. A partir de los valores de pH y alcalinidad total determinada por valoración potenciométrica, se ha calculado la presión parcial de CO₂. Las concentraciones de CH₄ y N₂O se han cuantificado mediante un cromatógrafo de gases.

La concentración de los gases aumenta hacia el interior del estuario debido a las descargas que aportan materia orgánica. Las concentraciones medias son de 16,66 nM y 24,58 nM para el CH₄ y N₂O respectivamente, y el valor medio de pCO₂ es de 953,21 µatm. Toda la zona estudiada presenta flujos positivos, por lo que el estuario del Guadalquivir actúa como una fuente de CO₂, CH₄ y N₂O a la atmósfera, con flujos medios de 45,34 mmol/m²d, 22,46 µmol/m²d y 18,75 µmol/m²d respectivamente. Se observa que los flujos son más intensos en el interior del estuario, lo que indica el predominio de los procesos de degradación de materia orgánica, metanogénesis y nitrificación/desnitrificación en el interior del sistema.

ABSTRACT

The concentrations and the spatial-temporal variability of CO₂, CH₄ and N₂O has been estimated in the Guadalquivir estuary on spring. The partial pressure of CO₂ (pCO₂) were obtained through measurements of alkalinity and pH, which were determined by potentiometric titration. The concentrations of CH₄ and N₂O were obtained by using a gas chromatograph.

The gas concentrations observed into the estuary increase due to the organic matter loads from freshwater discharges. The means values are 16,66 nM and 24,58 nM for CH₄ and N₂O respectively, and 953,21 µatm for pCO₂. Positive fluxes were obtained in the study zone, so the Guadalquivir estuary acts as a source of CO₂, CH₄ and N₂O to the atmosphere with average fluxes of 45,34 mmol/m²d, 22,46 µmol/m²d and 18,75 µmol/m²d respectively. The highest fluxes in the inner estuary indicated that the main processes are organic matter degradation, methanogenesis and nitrification/denitrification in the inner system.

1. INTRODUCCIÓN

La atmósfera terrestre se compone de una mezcla de gases y desde un punto de vista medioambiental, destacan aquellos que tienen la capacidad de retener la radiación infrarroja procedente de la corteza terrestre. Estos gases se denominan “gases invernadero” y a pesar de sus bajas concentraciones en la atmósfera juegan un papel fundamental regulando el clima del planeta. El efecto invernadero es un proceso natural que se ha dado durante millones de años, haciendo que la Tierra sea un lugar habitable. Sin ese efecto, la temperatura sería, aproximadamente, 33 °C más fría que la actual (Sulzman, 2000; Houghton 2005).

Los gases con efecto invernadero más importantes son el vapor de agua (H₂O), el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O). Obviando el vapor de agua debido a su origen natural, el CO₂ es el que presenta mayor interés debido a que tiene una mayor concentración en la atmósfera. Sin embargo, CH₄ y N₂O contribuyen al efecto invernadero, 25 y 298 veces más que el CO₂, respectivamente (IPCC, 2013). Las concentraciones en el año 2011 de estos gases en la atmósfera fueron de 390,5 ppm para el CO₂, de 3242 ppb para el N₂O y 1803,2 ppb para el CH₄, excediendo estos valores a los que existían en la época preindustrial en un 40%, 20% y 150% respectivamente (IPCC, 2013). El aumento de la temperatura superficial está muy ligado a la acción antrópica que genera estos gases, acentuándose bruscamente desde la revolución industrial.

El efecto del calentamiento global queda registrado en la tendencia al calentamiento de la superficie terrestre de 0,85 °C entre 1880 y 2012. En el caso del calentamiento oceánico, domina el aumento de energía almacenada, lo que se traduce en un calentamiento en 0,11 °C en los primeros 75 metros de la columna de agua a escala global desde 1971 hasta el 2010 (IPCC, 2013; 2014).

1.1. Gases con efecto invernadero en el océano

Debido al intercambio continuo de calor y gases invernadero con la atmósfera, los océanos regulan el clima del planeta (Sarmiento y Gruber, 2002). Los océanos son el principal reservorio de carbono inorgánico, siendo su concentración unas 50 veces mayor que en la atmósfera. Del mismo modo, en la superficie terrestre este valor supera en 3 veces al atmosférico.

Es este el motivo por el que la concentración de CO₂ está controlada por el intercambio con estos depósitos activos (Houghton, 2003). Desde la época preindustrial, los océanos han capturado aproximadamente la mitad de las emisiones de CO₂ producidas por la

quemado de combustibles, lo que demuestra la importancia de estos actuando como sumideros (Raven et al., 2005). La “bomba biológica” y la “bomba física” son los principales mecanismos que regulan el intercambio neto de CO₂ entre la atmósfera y el océano.

Por un lado, la “bomba biológica” consiste en el secuestro de CO₂ en la superficie oceánica por la actividad fotosintética del fitoplancton, pasando de carbono inorgánico disuelto (CID) a carbono orgánico particulado (COP). El COP sedimenta, alcanzando aguas intermedias y profundas, donde se libera nuevamente CID por la actuación de la oxidación microbiana sobre los tejidos orgánicos. Dentro de este mecanismo se ha de tener en cuenta la precipitación del carbonato cálcico biogénico: parte se disuelve al alcanzar aguas más profundas y la parte que no se llega a disolver, sedimenta y queda preservada en el sedimento marino (Sulzman, 2000). La acción conjunta de la “bomba biológica”, el *bloom* fitoplanctónico y exportación de carbono hacia aguas profundas, produce una tendencia ascendente en la acidificación de los océanos.

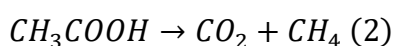
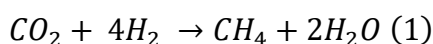
Por otro lado, la “bomba física” se debe a la acción conjunta de la circulación termohalina y la solubilidad del CO₂ en el agua de mar (Sarmiento & Gruber, 2002). La solubilidad es controlada por la temperatura y salinidad, mostrando mayor eficiencia en la captación de CO₂ atmosférico en latitudes altas y, por tanto, es mayor la concentración de CO₂ superficial en dichas latitudes. En estas zonas se dan los procesos de formación de masas de agua profunda, lo que supone un transporte de CO₂, de masas de aguas superficiales con altas concentraciones en CID, hacia zonas profundas (Gatusso & Hanson, 2011). Al alcanzar latitudes ecuatoriales, donde la solubilidad disminuye debido al aumento de la temperatura, el afloramiento de las masas de agua enriquecidas en CO₂ hacen que estas zonas actúen como fuentes de CO₂ hacia la atmósfera.

El metano (CH₄) es el segundo gas con efecto invernadero más importante tras el CO₂, además es el gas orgánico más abundante de la atmósfera, siendo responsable de un 15% del efecto invernadero antropogénico (Forster et al., 2007; Borges et al., 2016).

El océano actúa como fuente para este gas, pero supone un pequeño porcentaje de las emisiones globales de CH₄, alrededor de un 2% (Reeburgh, 2007). Sin embargo, las zonas costeras son una fuente muy importante, existiendo una entrada directa desde los estuarios y sedimentos, dando lugar a altas concentraciones de CH₄ en las aguas superficiales continentales. Este gas tiene tanto un origen natural (ej. los humedales) como un origen

antropogénico (ej. agricultura). Las fuentes antropogénicas suponen, aproximadamente, el 60% de las emisiones de CH₄ (Bange, 2006; Denman et al., 2007).

Inicialmente, la descomposición de materia orgánica en el sedimento consume todo el oxígeno, lo que genera un cambio del sistema de aeróbico a anaeróbico. Es entonces cuando tiene lugar el proceso de formación de CH₄ denominado metanogénesis, que se da en las fases finales de la descomposición de la materia orgánica. El CH₄ biogénico se produce exclusivamente por bacterias metanogénicas en el agua intersticial a medida que aumenta la profundidad por debajo del fondo marino (Reeburgh, 2007). Tras la pérdida de O₂, las reacciones que siguen son la reducción del manganeso, hierro y sulfato, seguido por la metanogénesis, siendo esta la última debido a la competencia entre las bacterias reductoras del sulfato y las metanogénicas por un mismo sustrato orgánico (Jørgensen y Kaster, 2006). Parte de este metano biogénico puede ser transferido a la atmósfera (Ivanov et al., 2002). Las principales reacciones de metanogénesis son la reducción del CO₂ (1) y la fermentación materia orgánica (2) (Reedburgh, 2007):

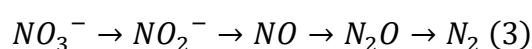


Cabe destacar que, en el medio marino, existen otras fuentes de CH₄ que no tienen un origen biogénico, como son los volcanes de fango o las macrofiltraciones de CH₄ termogénico (Kvenvolden y Rogers, 2005). Los volcanes de fango son estructuras eficientes en el transporte del CH₄ contenido en los sedimentos a la columna de agua, y potencialmente, a la atmósfera (Dimitrov, 2003).

El óxido nitroso (N₂O) es un potente gas con efecto invernadero, siendo unas 298 veces más efectivo que en el CO₂ en el calentamiento global, permaneciendo, aproximadamente, unos 114 años en la atmósfera tras su emisión (IPCC, 2013). Por otro lado, el N₂O presente en la estratosfera es la principal fuente de radicales de óxido nítrico (NO) que contribuyen a la destrucción de la capa de ozono (O₃) (Stenke y Grewe, 2005; Portman et al., 2012). La concentración de N₂O aumenta en la atmósfera debido a la intensificación de la agricultura para cubrir la demanda alimenticia, esto fomenta el uso de fertilizantes que benefician la producción de N₂O en los sedimentos. Este gas, producido en los campos de cultivos, llega al océano tras la lixiviación mediante el input fluvial. Otras fuentes antropogénicas importantes son la quema de combustibles fósiles y las actividades industriales (IPCC, 2013). Por otro lado, los océanos y las zonas costeras

actúan como fuentes de N₂O a la atmósfera, contribuyendo, respectivamente, al 20% y al 10% de las emisiones globales de N₂O (Bakker et al., 2014). En los ambientes acuáticos el N₂O se produce como un producto intermediario durante la desnitrificación y como un subproducto durante la nitrificación. Estos procesos pueden darse en la columna de agua, en los sedimentos y en el interior de partículas en suspensión (Bange, 2008).

La desnitrificación consiste en la reducción anaerobia de nitrato (NO₃⁻) a nitrógeno gaseoso (N₂). En dicha reducción (3), el N₂O es un intermedio obligatorio con unas condiciones óptimas para su formación como la abundancia de materia orgánica, altas concentraciones de NO₃⁻ y ausencia de oxígeno disuelto.



La otra reacción, la nitrificación (4), consiste en la oxidación aerobia de amonio (NH₄⁺) a nitrato (NO₃⁻). El N₂O puede formarse, en determinadas condiciones, a partir de la hidroxilamina (NH₂OH) o del óxido de nitrógeno (NO) (Arp y Stein, 2003; Stein y Yung, 2003).



La nitrificación es la principal fuente de N₂O en ambientes oceánicos, ya que la desnitrificación solo aporta un 7 % en la producción de N₂O (Freing et al., 2012).

1.2. Importancia de gases invernadero en estuarios

Las zonas costeras suponen la conexión entre los continentes, el océano y la atmósfera, cubriendo solo el 7% de la superficie oceánica (Gattuso et al., 1998; Wollast, 1998). Sin embargo, juegan un papel importante en los ciclos biogeoquímicos debido a los aportes de materia orgánica y nutrientes desde los ríos y a los intercambios de energía y materia con el océano abierto, lo que se traduce en una alta productividad de dichas zonas (Gattuso et al., 1998; Borges, 2005). Las zonas costeras contribuyen al 20% de la productividad primaria oceánica (Wollast, 1998).

Los estuarios son sistemas muy dinámicos caracterizados por fuertes gradientes fisicoquímicos debido a la actividad biológica y a la resuspensión de sedimentos (Gattuso et al., 1998). Existe una importante controversia sobre el comportamiento de las zonas costeras como sumidero o fuente de CO₂. Aunque los océanos actúan como sumideros de CO₂, los estuarios, junto con las marismas, actúan como fuentes de CO₂ a la atmósfera (Abril et al., 2000; Abril y Borges, 2011), con altos niveles de CO₂ debido a la

degradación del carbono orgánico disuelto y particulado además de otros procesos anaeróbicos. Si se exceptúan los estuarios y marismas, las zonas costeras funcionan como sumideros de CO₂, haciendo que el CO₂ capturado por los océanos aumente un 24 % (Borges, 2005). Los aportes continentales a través de los ríos son una de las mayores fuentes de alcalinidad al mar y uno de los mecanismos fundamentales que controlan el estado de saturación del CaCO₃ en el océano (Sundquist, 1993). Una de las principales fuentes de alcalinidad y carbono inorgánico al agua de río es la erosión química del suelo, reacción que a nivel global supone una importante captación de CO₂ desde la atmósfera. La mayoría de las emisiones de CO₂ globales a la atmósfera se dan las latitudes tropicales y subtropicales, ya que sus aguas están sobresaturadas de carbono (Borges et al., 2005; Raymond et al., 2013). Respecto a las emisiones oceánicas para el N₂O, las zonas costeras suponen entre el 35% y 60% de las emisiones oceánicas totales (Bange et al., 1996a; Seitzinger et al., 2000). Referido al CH₄, las zonas costeras contribuyen al 75% de las emisiones oceánicas de dicho gas (Bange et al., 1994). Las emisiones de los estuarios europeos oscilan entre 0,027 Tg CH₄ año⁻¹ (Upstill-Goddard y Barnes, 2016) y 0,73 Tg CH₄ año⁻¹ (Bange, 2006).

En ríos no alterados por la acción humana, las emisiones de CO₂ y CH₄ están reguladas por la degradación de la materia orgánica y por los aportes laterales (Abril et al., 2014; Borges et al., 2018). En el caso de ríos influenciados por la acción antrópica, la dinámica de estos tres gases se encuentra muy modificada. La presencia de aguas residuales favorece la degradación de materia orgánica y la producción de CO₂ y CH₄ (Abril et al., 2000). La influencia humana está favoreciendo las emisiones de N₂O a la atmósfera, donde se estima que el 91% de las emisiones de este gas desde ríos, estuarios y márgenes continentales se deben a causas antropogénicas (Seitzinger et al., 2000). Esto se traduce en la sobresaturación de N₂O en la columna de agua respecto a la atmósfera, haciendo que las zonas costeras con fuerte presencia antrópica, en general, actúen como fuente para estos gases (Bange et al., 1994; Abril y Borges, 2011; Borges et al., 2018).

1.3. Estuario del Guadalquivir

El estuario del Guadalquivir se sitúa en el suroeste de la Península Ibérica, con una extensión de 110 km desde la desembocadura en Sanlúcar de Barrameda hasta su límite fluvial en la presa de Alcalá del Río (Díez-Minguito et al., 2012). Los afluentes que recibe en el tramo final del cauce hacen que este sea el sistema estuárico más importante del sur de la Península. El Río nace a unos 1400 metros sobre el nivel del mar en la sierra de

Cazorla, con 680 km de longitud y con una cuenca de drenaje de 63822 km². Dicha cuenca se encuentra dividida en dos: una de origen silíceo al norte y al sur una de origen carbonatado, contribuyendo a la alta concentración de sólidos en suspensión y carbonatos disueltos en el estuario. La anchura del estuario varía de 800 metros en la desembocadura a 150 metros en la cabecera (Díez-Minguito et al., 2012). La influencia de marea llega hasta la presa de Alcalá del Río, es decir, hasta donde la acción del hombre ha limitado la influencia, siendo el máximo rango de 3.5 metros en la desembocadura durante las mareas de primavera (Álvarez et al., 2001; Navarro et al., 2012). El canal navegable presenta una profundidad media de 7.1 metros (Díez-Minguito et al., 2012). Esta profundidad permite la navegación desde Sanlúcar al puerto de Sevilla, siendo el único río navegable en España. Sin embargo, se precisan dragados anuales para mantener una profundidad mínima de 6.5 metros, lo que produce episodios de elevada turbidez en el canal (Navarro et al., 2011).

A lo largo del estuario se encuentra una amplia zona de marismas protegidas que forman parte del Parque Natural de Doñana y del Parque Nacional (Ruiz et al., 2015). Sin embargo, el estuario y las zonas adyacentes se han visto muy alterados en los últimos 50 años por la acción humana, haciendo que desaparezca una gran parte de los humedales (más de un 80% del área), marismas y bosques para dar lugar a tierras de cultivo, invernaderos y asentamientos urbanos (Contreras y Polo, 2010; Díez-Minguito et al., 2012; Ruiz et al., 2015). La construcción de embalses para satisfacer la demanda agrícola ha disminuido la entrada de aguas al estuario en un 60% de 1931 a 2000, siendo menor en los años de sequía (Ruiz et al., 2015). Las zonas adyacentes al estuario se han visto muy modificadas desde los años 50. De entre todos los cambios destaca la intensa urbanización en toda la cuenca, aumentando al mismo tiempo la superficie dedicada a usos antrópicos (Navarro et al., 2011; Contreras, 2013). Todos estos factores, más la construcción de presas, suponen variaciones en el régimen de descargas en la presa de Alcalá del Río, lo que favorece la paulatina salinización del río, así como periodos de turbidez por la renovación de aguas, y el aumento de nutrientes y metales pesados en el cauce.

En abril de 1998 tuvo lugar uno de los mayores desastres medioambientales registrados en la historia de España. Se abre una brecha de unos 50 metros en la presa de la mina a cielo abierto de Aznalcollar, que produce un vertido de aguas con alto contenido de metales pesados y lodos contaminados (Grimalt et al., 1999). Cinco millones de metros

cúbicos de lodo llega a las cercanías del río Guadiamar que es un afluente del río Guadalquivir. Durante las primeras horas tras el vertido, 2.5 millones de metros cúbicos del vertido son descargados en la parte final del Guadalquivir, ya que el río Guadiamar se canalizó en la década de los 70 descargando la mayor parte cerca de la boca del Guadalquivir (Blasco et al., 1999; Grimalt et al., 1999).

En el interior del estuario las mareas son de tipo semidiurno y de rango mesomareal, estando muy condicionadas por la dinámica del Océano Atlántico (Álvarez et al., 2001). Las máximas mareas se dan durante las crecidas en periodos muy concretos alcanzando los 3.5 metros de altura pudiendo tener caudales mayores a 400 m³/s, aunque en la mayor parte del año oscila entre 40 m³/s y 400 m³/s (Ruiz et al., 2015). Las actuaciones antrópicas a lo largo del curso del río han modificado las características naturales de este, por un lado, la construcción de la esclusa de Sevilla que elimina el efecto de marea en el puerto de la misma ciudad. Por otro lado, las constantes operaciones de dragado que permiten el acceso a grandes barcos (Álvarez et al., 2001; Ruiz et al., 2015). Todos estos factores hacen que la amplitud de onda en la cabeza del estuario no sufra amortiguamiento, siendo el resultado del efecto combinado de la fricción y la resonancia en el canal (Álvarez et al., 2001).

El estuario presenta un carácter estacional, con breves periodos de intensas lluvias en los meses de febrero y marzo, sequías muy marcadas y temperaturas cálidas en prácticamente la totalidad del tiempo, típico del clima Mediterráneo (Costa et al., 2009). El régimen de tormentas depende, en gran medida, de los vientos que influyan en la zona, estando favorecidas en situaciones de vientos del sur y suroeste. Durante los periodos de intensas lluvias aumentan las descargas desde la presa de Alcalá del Río, lo que provoca que el estuario deje de estar dominado por las mareas y pase a un régimen fluvial (Díez-Minguito et al., 2013). Este fenómeno hace que el nivel del agua aumente y se produzcan las denominadas crecidas (Costa et al., 2009; Díez-Minguito et al., 2013). Como consecuencia, las altas descargas debido a los aportes de agua dulce provocan una mayor concentración de sólidos en suspensión (Losada et al, 2017).

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo consiste en la caracterización de la dinámica del dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O) y metano (CH₄) en el estuario del

Guadalquivir en una situación de primavera. Para su realización se formularon los siguientes objetivos específicos:

- Cuantificar la concentración de CO₂, N₂O y CH₄ en muestras superficiales a lo largo del estuario del Guadalquivir durante la realización de la campaña MIOUCA-2018-TFM.
- Interpretar las distribuciones de los tres gases, así como su variabilidad espacial y temporal.
- Establecer los flujos agua-atmósfera de CO₂, N₂O y CH₄ en el sistema estuárico y estimar si la zona se comporta como fuente o sumidero de dichos gases a la atmósfera.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Estrategia de muestreo

La toma de muestras se realizó durante la campaña MIOUCA-2018-TFM, en dos fases diferentes, la primera del 20 al 23 de marzo y la segunda del 3 al 6 de abril, a bordo del Buque Oceanográfico UCádiz.

Para ambas fases se llevó a cabo un transecto desde Coria del Río hasta la desembocadura del Guadalquivir (20 estaciones), con la finalidad de estudiar la variabilidad espacial. Por otro lado, atendiendo a la variabilidad debida a la dinámica mareal, dos muestreos continuos fueron realizados a distintas alturas del estuario, uno con una duración de 25 horas en la estación VR6 y de 13 horas en la estación VR15. Todas las muestras tomadas corresponden a la parte superficial de la columna de agua. Finalmente, durante el muestreo de abril, en la zona exterior de la desembocadura se estableció una malla de muestreo de 5 estaciones para observar la evolución del aporte fluvial al área costera adyacente.

En cada estación se tomaron muestras con botellas Niskin de 10 litros para las diferentes variables estudiadas, siguiendo un orden y un procedimiento para cada una de ellas.

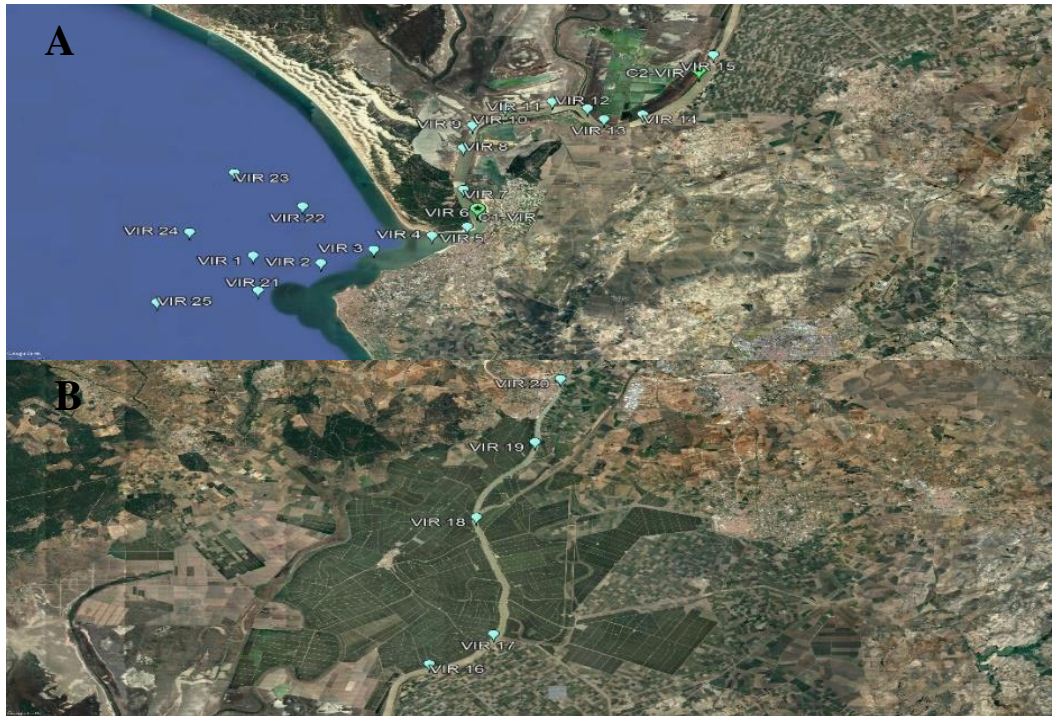


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo en el estuario (A) y en el río (B) Guadalquivir.

Para la cuantificación de CH_4 y N_2O , las muestras fueron tomadas por duplicado en frascos Winklers de 250 mL procurando que no quedaran burbujas de aire en su interior. A cada frasco se le añade 250 μL de cloruro de mercurio para inhibir procesos microbiológicos, y se sellan con grasa Apiezon® para prevenir el intercambio gaseoso con la atmósfera. Estas muestras se almacenan en oscuridad evitando procesos fotosintéticos y a temperatura estable hasta el momento de su análisis. Las muestras para oxígeno disuelto (O.D.) son tomadas con Winklers oceanográficos, fijándolas tras la toma, para evitar alteraciones en los resultados por difusión de gases, y almacenándolas en oscuridad hasta su medición. Finalmente, las muestras de alcalinidad (AT) y pH, tomadas en frascos de 500 mL y de Carbono Orgánico Disuelto (COD) se dejaron en decantación debido a la gran cantidad de sedimento. Posteriormente, estas muestras fueron filtradas con una bomba de succión y filtros de 0,7 μm previamente calcinados (Whatman GF-F).

3.2. Métodos analíticos

Para la cuantificación de la concentración de CO_2 se usaron las medidas de pH y AT, obtenidas con el uso de un valorador automático (Methrom 905) provisto de un electrodo combinado de vidrio (Metrohm, ref. 6.028.300) utilizando HCl 0.01 N como solución valorante. Las muestras se hicieron por duplicado, analizando un volumen de $99,73 \pm$

0,05 mL tomados con una pipeta Knudsen conectada a una bomba. El cálculo de $p\text{CO}_2$ y de carbono inorgánico disuelto (CID) se realiza mediante el uso del programa CO2SYS (Pierrot et al., 2006). Las constantes de disociación del carbónico son las propuestas por Lueker et al. (2000) para la escala total de pH, la propuesta por Dickson (1990) para el HSO_4^- y para el borato la propuesta por Lee et al. (2010).

La AT se determina a partir del segundo punto de equivalencia mediante la aplicación de una función de Gran a la parte ácida de la curva de valoración. El algoritmo matemático de cálculo contempla la influencia de los principales equilibrios ácido-base sobre el valor de la concentración de carbono inorgánico. De este modo, partiendo de ese punto de equivalencia (V_{e2}) y conociendo la concentración del ácido (C_A) y del volumen de muestra usado (V_0), se calcula la AT según la siguiente ecuación:

$$AT = \frac{V_{e2} \cdot C_A}{V_0}$$

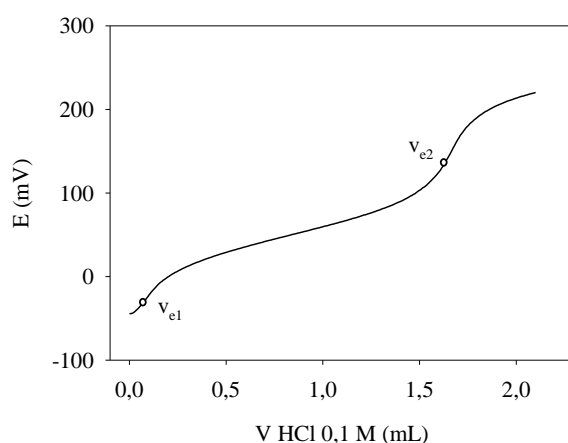


Figura 2. Curva de valoración de una muestra de agua de mar con HCl 0,1 M. Se han marcado la posición de los 2 puntos de equivalencia del sistema del carbono inorgánico.

La determinación del OD se realizó mediante una adaptación del método iodométrico tradicional de Winkler (Grasshoff y Ehrhardt, 1983). El método se basa en la oxidación cuantitativa del hidróxido de manganeso formado con el ion yoduro y la valoración del yodo liberado. Esta concentración se cuantifica mediante un valorador potenciométrico (Methrom 905). Para ello, se utiliza un electrodo combinado de potencial REDOX (Metrohm, ref. 0431.100) y tiosulfato sódico (0.01 M) como solución valorante. La Utilización Aparente de Oxígeno (AOU) se calculó usando la expresión de solubilidad propuesta por Weiss (1974).

Las concentraciones de CH₄ y N₂O disueltos se determinaron utilizando un cromatógrafo de gases Bruker®GC-450. El equipo se calibró diariamente con cuatro patrones estándar. Las concentraciones de CH₄ y N₂O fueron, respectivamente, 1,95 ppm y 0,30 ppm en el primer patrón, 3,00 ppm y 0,40 ppm en el segundo, 10,06 ppm y 0,47 ppm en el tercero y 100,00 ppm y 2,00 ppm en el último.

Para el análisis de los gases se toman 25 g (±0,01 g) de la muestra mediante el uso de una jeringa de cristal (Agilent P/N 5190-1547) de 50 ml. El procedimiento se realiza por duplicado para cada Winkler. La jeringa es pesada para conocer el volumen exacto de la muestra y posterior a la pesada, se le inyectan 25 ml del primer patrón para realizar la equilibración. La jeringa se agita durante 5 minutos, dejando 5 minutos de reposo antes de inyectarla en el cromatógrafo de gases.

Las medidas se producen simultáneamente y por duplicado. Este análisis simultáneo de CH₄ y N₂O se debe a la configuración del instrumento. Una válvula eléctrica permite la inyección, con el mismo flujo de la muestra, en dos bucles conectados a diferentes columnas cromatográficas y detectores (Burgos et al., 2015).

La concentración de CH₄ y N₂O se calcula a partir de las medidas realizadas sobre el espacio de cabeza de las muestras, usando las solubilidades propuestas por Wiesenburg y Guinasso (1979) para el CH₄, y por Weiss y Price (1980) para el N₂O. Los valores de saturación de CH₄ y N₂O, expresadas en porcentaje, se calculan como el cociente de la concentración del gas disuelto y la solubilidad en el agua.

Las muestras de COD se cuantificaron con un analizador TOC (Analytik-Jena, multi N/C-3100).

3.3. Cálculos de flujos con la atmósfera

El cálculo de los flujos de gases en la interfase océano-atmósfera se realiza a partir de la siguiente expresión:

$$F = k(C_W - C^*)$$

Donde k (cm/h) es la velocidad de transferencia del gas, C_w (μM) es la concentración del gas en el agua, y C* (μM) es el coeficiente de solubilidad propuesto por Weiss y Price (1980) para el N₂O y Wiesenburg y Guinasso (1979) para el CH₄, que dependen de la temperatura y salinidad de la muestra. Para el CO₂ el coeficiente de solubilidad es el

propuesto por Weiss (1974). Un flujo positivo indica transferencia del gas del agua a la atmósfera.

Las concentraciones de CO₂ (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html>), N₂O (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/insitu/cats/conc.php?site=mlo&gas=n2o>) y CH₄ (https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends_ch4/) fueron obtenidas a partir de la página web oficial de la NOAA. Para los tres gases se toman los valores medios mundiales para los dos meses en los que se realizó la campaña, llevando a cabo un promedio de los dos valores. Los valores obtenidos son 330,85 ppb, 1856,50 ppb y 408,78 ppm respectivamente para N₂O, CH₄ y CO₂.

La velocidad de transferencia (k) se calcula usando la parametrización propuesta para sistemas costeros por Jiang et al. (2008):

$$K = 0,314 u^2 - 0,436 u + 3,990 (Sc/600)^{-0.5}$$

Donde u es la velocidad del viento a 10 m de altura (m/s) y Sc es el número de Schmidt para cada gas, calculado a partir de las formulaciones propuestas por Wanninkhof (2014) para salinidades 0 y 35, suponiendo que el número de Schmidt varía linealmente con la salinidad. 660 es el valor Sc en agua de mar a 20 °C. Los datos de velocidad de viento se obtienen de una estación meteorológica del Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera (IFAPA, Junta de Andalucía). Los datos están disponibles online en https://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/ifapa/ria/servlet/FrontController?action=Static&url=coordenadas.jsp&c_provincia=41&c_estacion=3 . Para el mes de marzo la velocidad del viento fue de 2,53 m/s y en abril de 2,63 m/s. Los datos corresponden al promedio de los 3 días de duración de la campaña para ambos meses.

3.4. Análisis estadístico

Se realizan las pruebas de aleatoriedad (test de rachas), de normalidad (test Shapiro-Wilks) y homocedasticidad (test de Bartlett) para elegir el procedimiento adecuado a la hora de comprobar la existencia de diferencias significativas. Si no se cumple aleatoriedad, normalidad y homocedasticidad, se sigue la alternativa no paramétrica mediante el test de Krustal-Wallis donde se comparan las medianas. Si se cumplen todos los requisitos, se realiza el análisis de la varianza (ANOVA) donde se comparan las medias. Por otro lado, para estudiar las relaciones entre variables, se realizan matrices de correlación de Pearson.

4. RESULTADOS

4.1. Variables experimentales

En la figura 3 se muestra la variación con la distancia a la desembocadura de la temperatura, salinidad, pH, alcalinidad total (AT), carbono inorgánico disuelto (CID) y Carbono orgánico disuelto (COD). Dichas gráficas corresponden a los transectos longitudinales para ambas fases de la campaña.

Las temperaturas son más altas en el mes de abril siendo más o menos constantes a medida que se avanza hacia el interior del estuario, donde se encuentra un mínimo en la estación 18 de 15,2 °C y un máximo de 16,7 °C en la estación 20. Por el contrario, durante el mes de marzo se aprecia una tendencia ascendente desde la desembocadura hacia la cabeza del estuario, con un aumento de 2,6 °C desde la primera estación hasta Coria del Río (estación 20).

Para ambas fases, la salinidad tiende a disminuir hacia el interior. Se obtienen variaciones de valores en torno a 35 en la desembocadura a valores cercanos a 0,5 en el interior. La salinidad pasa a ser inferior a 25 a partir de la estación 8 en marzo mientras que en abril dicho valor se alcanza más cerca de costa (en la estación 4). Los valores de AT, CID y COD aumentan cuando la salinidad disminuye, encontrando los valores más altos de estas variables en la zona menos influenciada por el mar. La tendencia de AT y CID es similar, los valores más elevados se localizan en la parte más interna de la zona de estudio, siendo más acusada en el mes de abril y menos marcada durante el mes de marzo. Los máximos de AT y CID (3849,5 μM 3419,0 μM , respectivamente) se dan en las estaciones más internas en el mes de abril, mientras que el mínimo de AT se registra en marzo (2328,9 μM) y el de CID en abril (2107,8 μM) cerca de la boca del estuario.

En el caso del COD, las diferencias entre las dos fases de la campaña no son tan acusadas. Esta variable oscila entre 1,6 mg/l y 4,7 mg/l en marzo y entre 1,2 mg/l y 4,8 mg/l en abril. A partir de la séptima estación, los valores de marzos son mayores que los de abril superando los 4,1 mg/l en todo momento, a excepción de la estación 8 en abril, donde se alcanza el dato más elevado, superando el valor para esa misma estación en marzo.

Los valores de pH oscilan de manera análoga en ambas fases, con un intervalo de 7,69 a 7,98 para ambos meses. Sin embargo, los valores en el mes de marzo son mayores que los de abril excepto en las estaciones más cercanas a Coria del Río. En ambos casos, se

aprecia una tendencia descendente desde la costa hasta la estación 8, a partir de la cual, los valores aumentan hacia el interior.

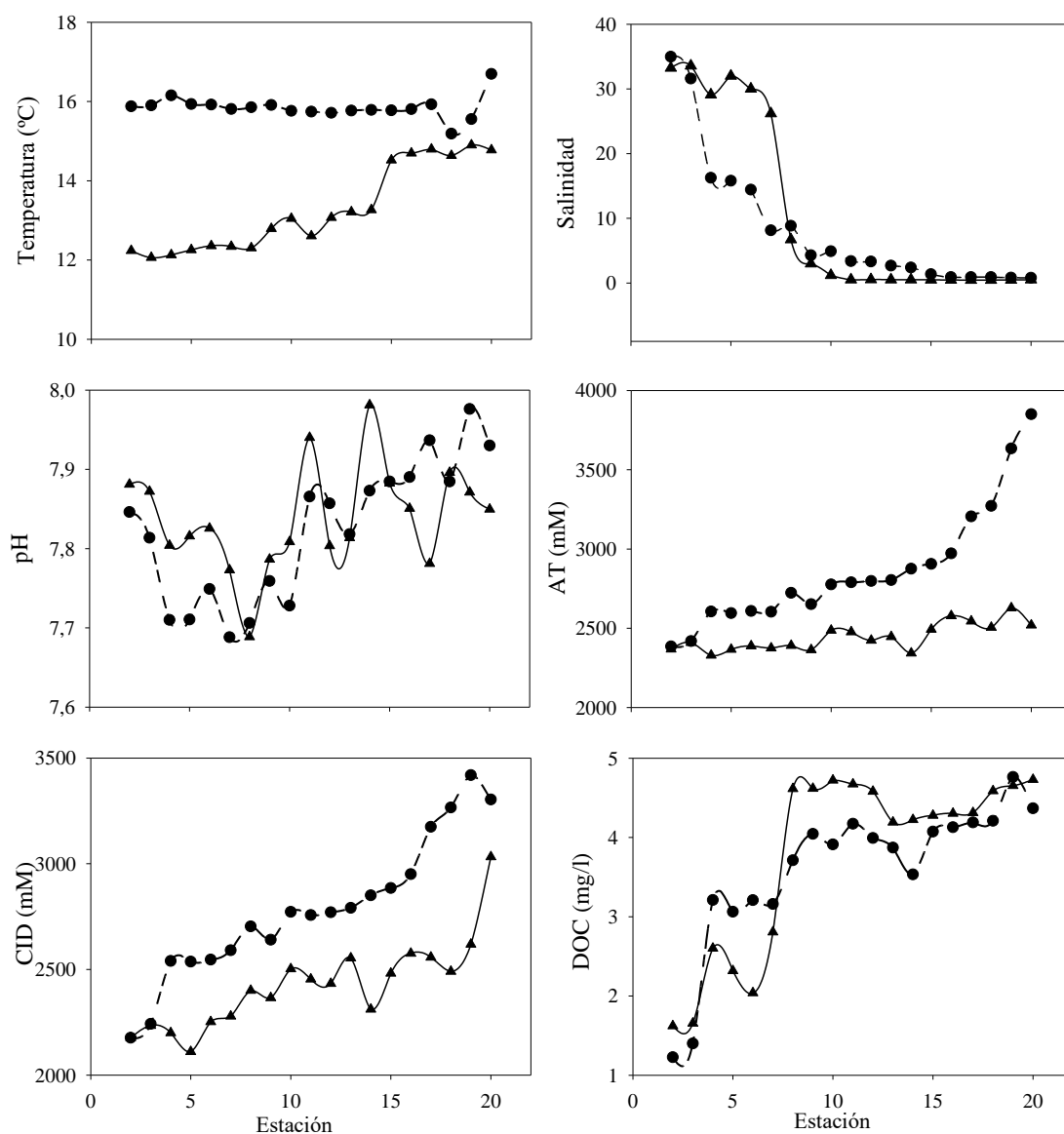


Figura 3. Variación de la temperatura (°C), salinidad, pH, alcalinidad total (AT), carbono inorgánico disuelto (CID) y carbono orgánico disuelto (COD) respecto a la distancia a costa en el estuario del Guadalquivir durante la primera (▲ marzo) y segunda (● abril) fase de la campaña.

En la Tabla 1 se presentan los valores medios y la desviación estándar de las variables fisicoquímicas medidas en los distintos muestreos durante las dos fases de la campaña. El valor medio de la temperatura es menor en la campaña realizada en marzo en los tres tipos de muestreos, registrándose el mínimo en el circadiano 2 (M-C2-VIR) con un valor de 12,3 °C. El máximo valor pertenece al mismo circadiano, pero en el mes de abril (A-C2-VIR) con 15,9 °C. Las menores desviaciones son para estos dos muestreos ($\pm 0,1$) y la

máxima desviación se obtiene en el circadiano 1 del mes de marzo (M-C1-VIR) para la temperatura media de 13,4 °C ($\pm 0,8$). Existen diferencias significativas para la temperatura para todos los tipos de muestreos en ambas fases de la campaña (p-valor $<0,05$). Los valores medios de salinidad son menores en el C2 para ambos meses (0,5 y 1,2, respectivamente) y el mayor valor se ha medido en el C1 de abril (21,4). Del mismo modo, la menor desviación se da en el M-C2-VIR ($\pm 0,0$) mientras que la máxima desviación corresponde al longitudinal de marzo (M-VIR) ($\pm 14,22$). Existen diferencias significativas para los valores medios de salinidad entre los dos circadianos de marzo y abril (p-valor $<0,05$), sin embargo, no se dan en el caso del transecto longitudinal (p-valor = 0,14). En ningún caso el pH ha superado el valor de 8, siendo el máximo valor medido el de 7,91 en M-C1-VIR y el mínimo 7,79 en A-C1-VIR. Las desviaciones son similares ($\pm 0,07$ y $\pm 0,08$) excepto para el longitudinal de abril (A-VIR) ($\pm 0,13$). Al igual que la salinidad, para los valores medios de pH existen diferencias significativas para los circadianos (p-valor $< 0,05$). Los valores medios de AT son mayores durante el mes de abril, obteniendo el máximo valor y la mínima desviación en el A-C2-VIR ($2947,6 \pm 64,3$ μM) y la máxima desviación en el A-C2-VIR ($\pm 127,1$). El valor mínimo es de 2317,4 μM en M-C1-VIR. Para los datos de AT hay diferencias significativas para todos los muestreos (p-valor $< 0,05$). Al igual que para AT, el mínimo valor medio de CID se registra en M-C1-VIR (2267,1 μM) y el máximo valor y mínima desviación se obtiene en el A-C2-VIR ($2927,1 \pm 56,4$ μM). Existen diferencias significativas para CID en todos los tipos de muestreo (p-valor $< 0,05$). Finalmente, el valor medio más alto para COD se obtiene en M-C1-VIR (4,4 mg/l) y el mínimo en A-C1-VIR (2,8 mg/l). La máxima desviación y la mínima ($\pm 1,2$ y $\pm 0,1$) se dan en M-VIR y A-C2-VIR respectivamente.

Tabla 1. Valores medios y desviación estándar de temperatura (t), salinidad, pH, alcalinidad total (AT), carbono inorgánico disuelto (CID) y carbono orgánico disuelto (COD) en el estuario del Guadalquivir durante los meses de marzo (M) y abril (A) diferenciados por el tipo de muestreo (circadiano 1 (C1-VIR), circadiano 2 (C2-VIR) y longitudinal (VIR)).

Campana	t (°C)	Salinidad	pH	AT (μM)	CID (μM)	COD (mg/l)
M-C1-VIR	13,4 \pm 0,8	9,2 \pm 10,6	7,91 \pm 0,08	2317,4 \pm 83,7	2267,1 \pm 83,9	4,4 \pm 0,8
M-C2-VIR	12,3 \pm 0,1	0,5 \pm 0,0	7,80 \pm 0,08	2566,1 \pm 65,3	2561,0 \pm 87,2	4,1 \pm 0,2
M-VIR	13,3 \pm 1,1	10,5 \pm 14,2	7,84 \pm 0,07	2443,7 \pm 85,1	2422,4 \pm 210,0	3,8 \pm 1,2
A-C1-VIR	15,8 \pm 0,3	21,4 \pm 9,6	7,79 \pm 0,07	2539,9 \pm 127,1	2449,7 \pm 191,0	2,8 \pm 0,9
A-C2-VIR	15,9 \pm 0,1	1,2 \pm 0,4	7,87 \pm 0,07	2947,6 \pm 64,3	2927,1 \pm 56,4	4,0 \pm 0,1
A-VIR	15,9 \pm 0,3	13,9 \pm 14,4	7,83 \pm 0,12	2764,8 \pm 395,3	2653,2 \pm 394,9	3,1 \pm 1,2

4.2. Gases

En la figura 4 se muestran las variaciones respecto a la distancia a la desembocadura del oxígeno disuelto (OD), la presión parcial de CO₂ (pCO₂), CH₄ y N₂O. Esta figura muestra la variabilidad espacial obtenida mediante la realización del transecto desde Coria del Río a la desembocadura.

El OD no sigue una tendencia clara, observando un comportamiento inverso en la parte final del río, donde se produce un aumento desde la estación 17 a la 19 en el mes de marzo y una disminución para las mismas estaciones en el mes de abril. El máximo en el mes de marzo se alcanza en la estación 19 (242,6 µM), sin embargo, en abril se obtiene el mínimo (126,6 µM).

Tanto CH₄ como N₂O aumentan sus concentraciones hacia la zona menos salina del estuario, alcanzando las máximas concentraciones en la estación 20 para el mes de abril (158,0 nM y 67,3 nM respectivamente). Para el CH₄ el aumento es prácticamente progresivo hasta la estación 17, a partir de ahí, su valor aumenta considerablemente en los dos meses de campaña. Los intervalos son de 5,1 a 111,9 nM en marzo y de 9,3 a 158,0 nM en abril. El N₂O presenta concentraciones que oscilan entre los 8 nM y los 30 nM hasta la estación 15 en marzo y abril, a partir de dicha estación se observa un aumento pronunciado donde se alcanzan concentraciones superiores a los 65 nM.

Los valores de pCO₂ presentan similitudes en los dos meses de campaña. En la fase realizada en marzo el mínimo es de 513,0 µatm y el máximo de 1176,7 µatm, el cual se alcanza en la estación 10. Por otro lado, los valores en el mes de abril oscilan entre 376,3µatm y 1357,5µatm. Durante el mes de marzo no existe una tendencia clara, existen aumentos y descensos de valores en torno a 700 µatm a valores que exceden 1000 µatm.

En la Tabla 2 se muestran los valores medios y la desviación estándar del OD, utilización aparente de oxígeno (AOU), la concentración de CH₄, N₂O y pCO₂, así como los porcentajes de saturación del CH₄ y N₂O. Para el mes de abril, además de las estaciones a lo largo del estuario, también fueron tomadas muestras pertenecientes a la parte externa de la desembocadura.

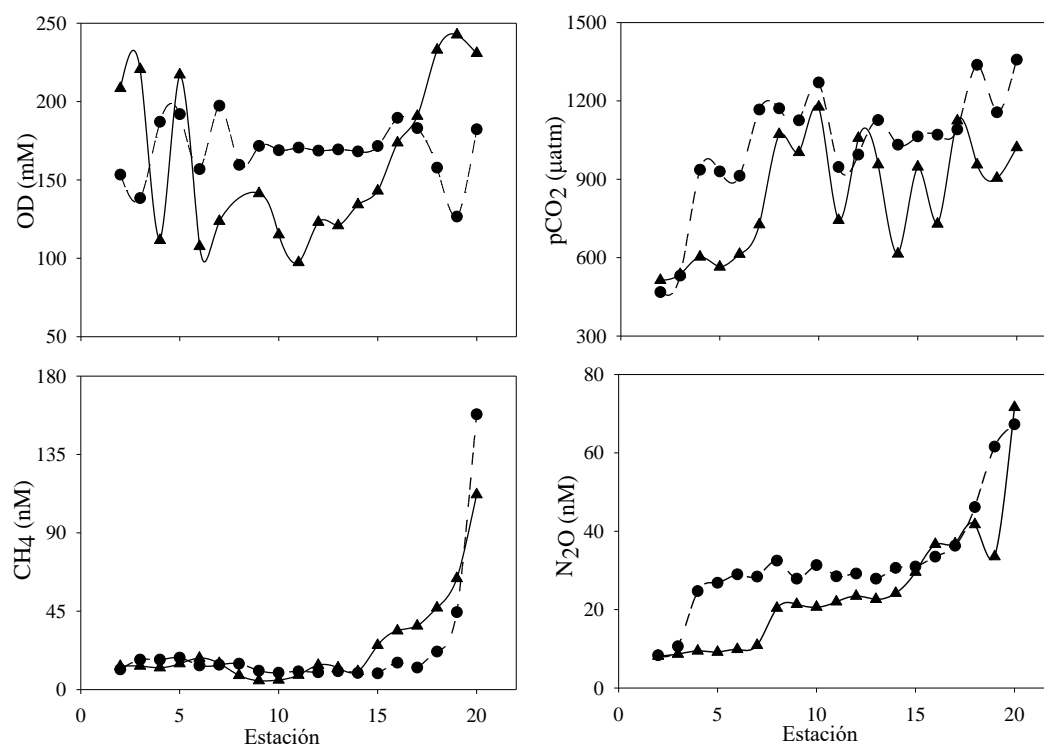


Figura 4. Variación del oxígeno disuelto (OD), presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2), concentración de metano (CH_4) y concentración de nitroso (N_2O) respecto a la distancia a costa en el estuario del Guadalquivir durante la primera (\blacktriangle marzo) y segunda (\bullet abril) fase de la campaña.

Atendiendo a los valores medios de OD, en el mes de abril se registran los más altos, existiendo un valor medio máximo en A-C1-VIR ($188,7 \mu M$) y el mínimo en M-C2-VIR ($134,0 \mu M$). La menor desviación se obtiene en A-C2-VIR ($\pm 14,0$) y la mayor en M-VIR ($\pm 62,0$). En el caso de la utilización aparente de oxígeno (AOU) los valores de marzo son más altos con intervalos que van desde $71,3 \mu M$ a $242,6 \mu M$, mientras que en abril el valor más alto en el estuario es de $183,1 \mu M$ existiendo un valor de $183,1 \mu M$, pero en la malla de estaciones en la parte externa de la desembocadura. Existen diferencias significativas entre los dos meses para el AOU (p -valor $< 0,05$), sin embargo, no se dan en el caso del OD (p -valor = $0,3$). Con los valores medios de AOU ocurre justo lo contrario, siendo estos mayores durante el mes de marzo. Se registra el máximo donde el mínimo valor de OD ($223,8 \mu M$) y el mínimo en A-C1-VIR ($79,5 \mu M$). Sin embargo, las desviaciones máximas y mínimas se dan en los mismos muestreos que para el OD ($\pm 14,4$ y $\pm 86,4$ respectivamente). El pCO_2 presenta valores medios similares para los circadianos en los dos meses de campaña, obteniendo el máximo valor medio A-C2-VIR ($1149,5 \pm 216,9 \mu atm$) y la mayor desviación en M-C2-VIR ($1139,6 \pm 326,6 \mu atm$). Para los muestreos circadianos no existen diferencias significativas (p -valor $> 0,05$), por el contrario, si se

dan en los transectos longitudinales (p-valor = 0,01) donde la media pasa de 834,6 μatm en el mes de marzo a 911,7 μatm en el mes de abril.

Atendiendo a las concentraciones de CH_4 , las medias más altas se obtienen en los transectos longitudinales, con 24,7 nM en M-VIR y 20,0 nM en A-VIR. Del mismo modo, los porcentajes de saturación en dichos transectos exceden el valor de 700 (792,8% y 705,6%). Los datos obtenidos durante la realización del primer circadiano presentan la diferencia más alta de todos los muestreos. Se obtiene un valor medio de 10,5 nM en M-C1-VIR y de 17,3 nM en A-C1-VIR, además, la diferencia del porcentaje de saturación, para dicho circadiano, excede las 300 unidades. De este modo, se aprecian diferencias significativas en el caso del circadiano 1, obteniendo un p-valor próximo a 0, mientras que no se dan estas diferencias en los otros tipos de muestreos según el mes de campaña. En el caso del N_2O , los valores medios de concentración siguen un patrón similar en ambos meses. Para marzo y abril, el mínimo se alcanza en el circadiano 1 (16,9 nM y 20,5 nM), el máximo durante la realización del segundo circadiano (25,1 nM y 29,9 nM) y el valor intermedio en el transecto longitudinal (24,2 nM y 27,1 nM). La mayor desviación se da en ambos transectos longitudinales donde exceden el valor de ± 15 en ambos casos y la menor desviación se consigue en A-C2-VIR ($\pm 2,6$). Los porcentajes de saturación para este gas superan el 200 % en todos los muestreos excepto en el primer circadiano del mes de marzo, donde el valor es de 154,5 %. De esta forma, los porcentajes de saturación son mayores durante el mes de abril con un máximo de 288,8 % en A-C2-VIR. De cualquier forma, los datos obtenidos durante el circadiano 1 y el transecto longitudinal no difieren significativamente según el mes de campaña (p-valor > 0,05), sin embargo, si se dan diferencias significativas en el segundo circadiano según el mes de campaña (p-valor < 0,05).

Tabla 2. Valores medios y desviación estándar de oxígeno disuelto (OD), utilización aparente de oxígeno (AOU), presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$), concentración de CH_4 , porcentaje de saturación de CH_4 , concentración de N_2O y porcentaje de saturación de N_2O en el estuario del Guadalquivir durante los meses de marzo (M) y abril (A) diferenciados por el tipo de muestreo (circadiano 1 (C1-VIR), circadiano 2 (C2-VIR) y longitudinal (VIR)).

Campaña	OD (μM)	AOU (μM)	$p\text{CO}_2$ (μatm)	[CH_4] (nM)	%Sat CH_4	[N_2O] (nM)	%Sat N_2O
M-C1-VIR	153,8 \pm 39,9	153,6 \pm 52,4	721,4 \pm 82,8	10,5 \pm 2,6	351,9 \pm 101,5	16,9 \pm 3,3	154,5 \pm 20,6
M-C2-VIR	134,0 \pm 14,3	223,8 \pm 19,6	1139,6 \pm 326,6	12,4 \pm 5,9	377,7 \pm 180,0	25,1 \pm 5,2	212,5 \pm 43,6
M-VIR	154,4 \pm 62,0	195,0 \pm 86,4	834,6 \pm 219,2	24,7 \pm 26,1	792,8 \pm 776,1	24,2 \pm 15,6	214,4 \pm 124,4
A-C1-VIR	188,7 \pm 25,9	79,5 \pm 35,6	867,1 \pm 282,4	17,3 \pm 3,6	663,8 \pm 170,1	20,5 \pm 8,7	219,4 \pm 81,4
A-C2-VIR	181,4 \pm 14,0	125,2 \pm 14,4	1149,5 \pm 216,9	13,0 \pm 2,8	433,9 \pm 91,4	29,9 \pm 2,6	288,8 \pm 24,8
A-VIR	166,1 \pm 43,6	123,2 \pm 71,9	911,7 \pm 320,4	20,0 \pm 30,3	705,6 \pm 1018,8	27,1 \pm 15,9	272,2 \pm 151,6

5. DISCUSIÓN

5.1. Variabilidad espacial

Las concentraciones de CO_2 medidas en este estudio (Tabla 2) están por encima de la concentración media mundial en la atmósfera (408,78 ppm). Se han encontrado relaciones lineales del pCO_2 con la salinidad, CID y COD, siendo más acentuadas durante el mes de abril. Los valores más altos de CO_2 (1357,5 μatm) coinciden con los más elevados de CID y COD (3419,0 nM y 4,9 mg/l) y con los mínimos de salinidad (0,8) (Figura 3). Por otro lado, tanto AT como CID presentan valores más altos en las zonas menos salinas, obteniendo pendientes negativas en las regresiones lineales con la salinidad (Figura 5). Esta pendiente negativa, suponiendo que la salinidad es un indicador de mezcla satisfactorio, indica que las variables están más concentradas en agua dulce que en agua de mar (Liss, 1976). Los valores a bajas salinidades (entre 0 y 16,2) varían entre 2342,8 y 3849,5 μM para AT y entre 2311,1 y 3419,0 μM para CID. Mientras que para salinidades típicas de agua de mar no se superan los valores de 2418,4 μM para AT y 2278,2 μM para CID. Esto sugiere que la fuente principal de AT y CID en el estuario son las descargas de agua dulce. Así mismo, la alta concentración de la AT en el río Guadalquivir se debe a la composición carbonatada de la cuenca de drenaje, siendo este una importante fuente de AT al Océano Atlántico. Las tendencias e intervalos del CO_2 son similares a los obtenidos por De la Paz et al. (2007) en el Guadalquivir en una situación de verano. Además, los valores de pCO_2 son similares a los de otros estuarios europeos, como el Elba (Brasse et al., 2002), Rin y Gironde (Frankignoulle et al., 1998) y Loira (Abril et al., 2003). Sin embargo, los datos obtenidos por Borges et al. (2018) en el río Meuse son superiores a los nuestros.

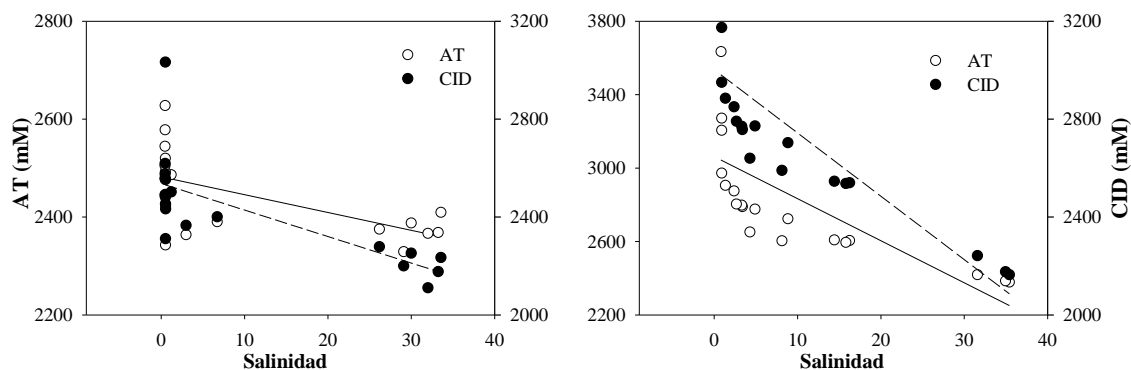


Figura 5. Alcalinidad total (AT) y carbono inorgánico disuelto (CID) frente a salinidad en el transecto longitudinal en marzo (izquierda) y abril (derecha).

Las concentraciones de CH₄ y N₂O son más altas en la zona menos salina (158,0 nM y 67,3 nM) (Figura 4), disminuyendo hacia la boca del estuario (5,1 nM y 7,7 nM). Las altas concentraciones de sulfato en el agua de mar permiten a las bacterias reductoras de sulfato competir con las metanogénicas, inhibiendo la producción de metano (Abril y Borges, 2011). La correlación lineal entre CH₄ y OD no es significativa, lo que indica que los procesos de degradación de materia orgánica en la columna de agua son despreciables. Sin embargo, las aguas superficiales están sobresaturadas de CH₄ bajo condiciones aerobias, con porcentajes de saturación que varían entre 160,6% y 5342,6%. La principal fuente de CH₄ es la metanogénesis que tiene lugar en el sedimento (Reeburgh, 2007), lo que sugiere que la mayor fuente de CH₄ es la difusión desde el sedimento. La remineralización bentónica de la materia orgánica constituye una de las principales fuentes de gases a los sistemas costeros, mostrando una elevada dependencia con la temperatura (Aller, 1980; Aller y Benninger, 1981). Como se observa en la Figura 6, existen relaciones directas entre la concentración de metano y la temperatura, demostrando que la metanogénesis en el sedimento se ve favorecida con el aumento de la temperatura (Borges et al., 2016). Varios autores han señalado la importancia de los procesos de remineralización bentónica como principal fuente de CH₄ en los sistemas costeros (Abril e Iversen, 2002; Bange et al., 1996b; Ferrón et al., 2009a; Reindl y Bolałek, 2014). Burgos et al (2018) calcularon los flujos bentónicos de CH₄ en tres sistemas costeros de la bahía de Cádiz (Río Guadalete, Caño de Sancti Petri y Río San Pedro). Estos variaban entre 0,1 y 4012,0 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, indicando que los sedimentos estudiados se comportaban como fuente de CH₄ a la columna de agua. Así mismo, en el estudio de Ferrón et al. (2009a), en la Bahía de Cádiz y en el estuario del Guadalquivir, encontraron oscilaciones de los flujos bentónicos de metano entre 0.9 y 24 $\mu\text{mol de CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, los cuales representaban entre el 36% y 60% de las emisiones de CH₄.

El N₂O muestra un comportamiento no conservativo, con máximos cuando la salinidad es baja. Al igual que ocurre con el CH₄, las aguas del río Guadalquivir se encuentran sobresaturadas de N₂O, con porcentajes de saturación que alcanzan valores de 665,8%. En el mes de abril se obtiene una relación directa entre N₂O y AOU e inversa con OD, cuando se obtiene el valor mínimo de OD (126,6 μM) se da el máximo de AOU (183,1 μM) y un pico de N₂O (61,6 nM), lo que indica que durante esta campaña una de las fuentes de N₂O es la nitrificación (Yoshida et al., 1989). Por el contrario, en el mes de marzo, las relaciones son opuestas, por lo que se asume que la desnitrificación bajo condiciones anóxicas en el sedimento es la fuente de dicho gas. La nitrificación, ocurre

en presencia de O_2 , mientras que en entornos con poco oxígeno o anóxicos, actúan las bacterias desnitrificantes (Capone et al., 2008). Nuestra columna de agua siempre se encuentra oxigenada, lo que indica que la desnitrificación no puede ocurrir en la columna de agua. Sin embargo, la desnitrificación se ha identificado como el principal proceso responsable de la producción de N_2O en los sedimentos (Meyer et al., 2008), que a su vez puede ser una fuente de N_2O a la columna de agua. Varios autores han encontrado que los estuarios son zonas de intensa formación de N_2O (Bange et al., 1996a, 1996b; Barnes y Owens, 1998; Barnes y Upstill-Goddard, 2011; de Wilde y de Bie, 2000), siendo las principales fuentes de N_2O la desnitrificación (Seitzinger, 1988; Bange, 2006) o la nitrificación (Ma et al, 2016).

Las tendencias e intervalos para CH_4 y N_2O obtenidos son similares a los de Huertas et al. (2018) para el río Guadalquivir (14 - 750 nM para el CH_4 y 3 - 34 nM para el N_2O), donde los procesos de formación de CH_4 son los comentados en este estudio, sin embargo, se muestran relaciones lineales inversas entre los porcentajes de saturación de N_2O y O_2 , asumiendo que la nitrificación domina en el estuario. Ferrón et al. (2009b) en su estudio en las aguas costeras del Golfo de Cádiz, asocia las altas concentraciones de N_2O (de 15,2 nM a 23,2 nM) al aporte fluvial y a las descargas de agua dulce. Los intervalos obtenidos en este estudio se asemejan a los encontrados en otros estuarios internacionales. Bussmann (2013) encuentra las concentraciones más elevadas de CH_4 en la zona más interna del Delta Lena y de la Bahía Buor-Khaya (30 – 85 nmol/kg), valores similares a los obtenidos en otros estudios (ej. Abril y Borges, 2011; Shakova et al., 2010). Por otro lado, y Sturn et al. (2016) establece que el estuario del río Brisbane actúa como fuente de N_2O con saturaciones máximas de 230%.

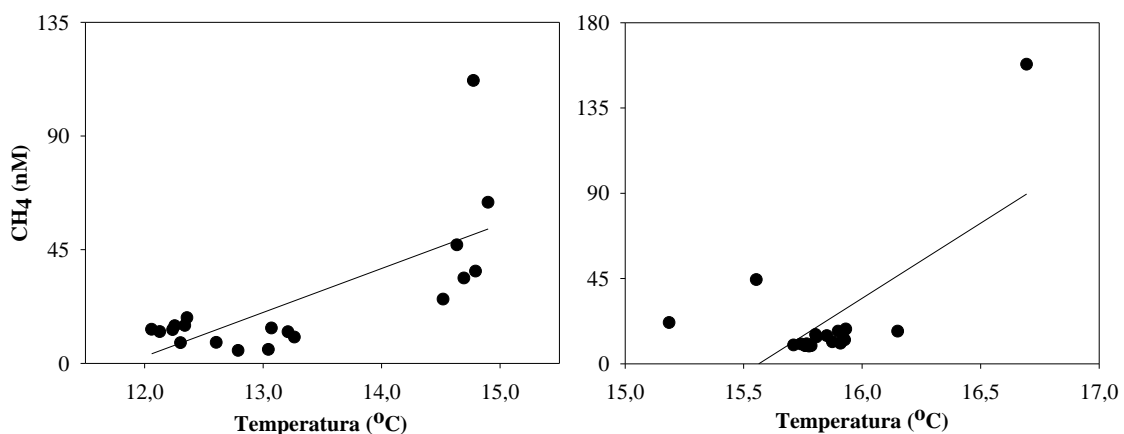


Figura 6. Concentración de metano (CH_4) frente a temperatura en el transecto longitudinal en marzo (izquierda) y en abril (derecha).

5.2. Variabilidad temporal

Se realizaron dos circadianos por campañas en dos lugares diferentes para estudiar la influencia de la marea en la dinámica de los tres gases estudiados. Las estaciones están ubicadas para cubrir el máximo intervalo de salinidad asociado con la variación de marea (Figura 1).

En la Figura 7 se muestran las variaciones de los gases en los circadianos realizados. Las concentraciones medias de CO₂, CH₄ y N₂O son mayores durante el mes de abril con respecto al mes de marzo. Los intervalos de oscilación en el circadiano 1 para ambos meses son de 506,6 µatm a 1250,0 µatm para el CO₂, de 5,21 nM a 23,2 nM para el CH₄ y de 9,99 nM a 33,1 nM para el N₂O. Por otro lado, las concentraciones en el circadiano 2 también para ambos meses, zona menos influenciada por la marea, son mayores, con máximos de 1537,6 µatm, 23,6 nM y 35,5 para CO₂, CH₄ y N₂O respectivamente.

La concentración de CO₂ está ligada a la cantidad de CID en el agua. Se obtiene una relación inversa entre el CID y la salinidad en ambos meses ($r^2=0,54$ en marzo, $r^2=0,73$ en abril), lo que sugiere que la principal fuente para el CID son las descargas de agua dulce hacia el estuario. De este modo, la relación directa entre el CO₂ y el COD ($r^2=0,66$ en marzo y $r^2=0,80$ en abril), sugiere que la degradación de materia orgánica es la principal fuente de CO₂ en el estuario.

Los valores más altos de COD se dan en las situaciones donde la salinidad es baja, obteniendo relaciones inversas más fuertes en los circadianos 1 ($r^2=0,80$ en marzo, $r^2=0,88$ en abril) y menores o despreciables en los circadianos 2.

Como se ha mencionado anteriormente, la intrusión salina (figura 2) es mayor durante el mes de marzo, lo que provoca que la relación entre COD y salinidad sea menor que en abril, ya que el coeficiente de marea es mayor para el primer mes de campaña (0,81 en marzo y 0,71 en abril). Por el contrario, dichas relaciones son menores en el circadiano 2 debido a la mayor influencia por descargas (40514,62 m³/s en marzo y 4283,59 m³/s en abril. <http://www.chguadalquivir.es/saih/>) y a la casi inexistente influencia mareal. De este modo, las máximas concentraciones de CH₄ y N₂O (23,6 nM y 35,5 nM) se dan en los intervalos de tiempo donde el contenido en COD es elevado (4,0 mg/l). Esto sugiere que, en condiciones aeróbicas, una de las fuentes de CH₄ son los aportes laterales de las marismas de Doñana (Huertas et al., 2018) así como las descargas de agua dulce.

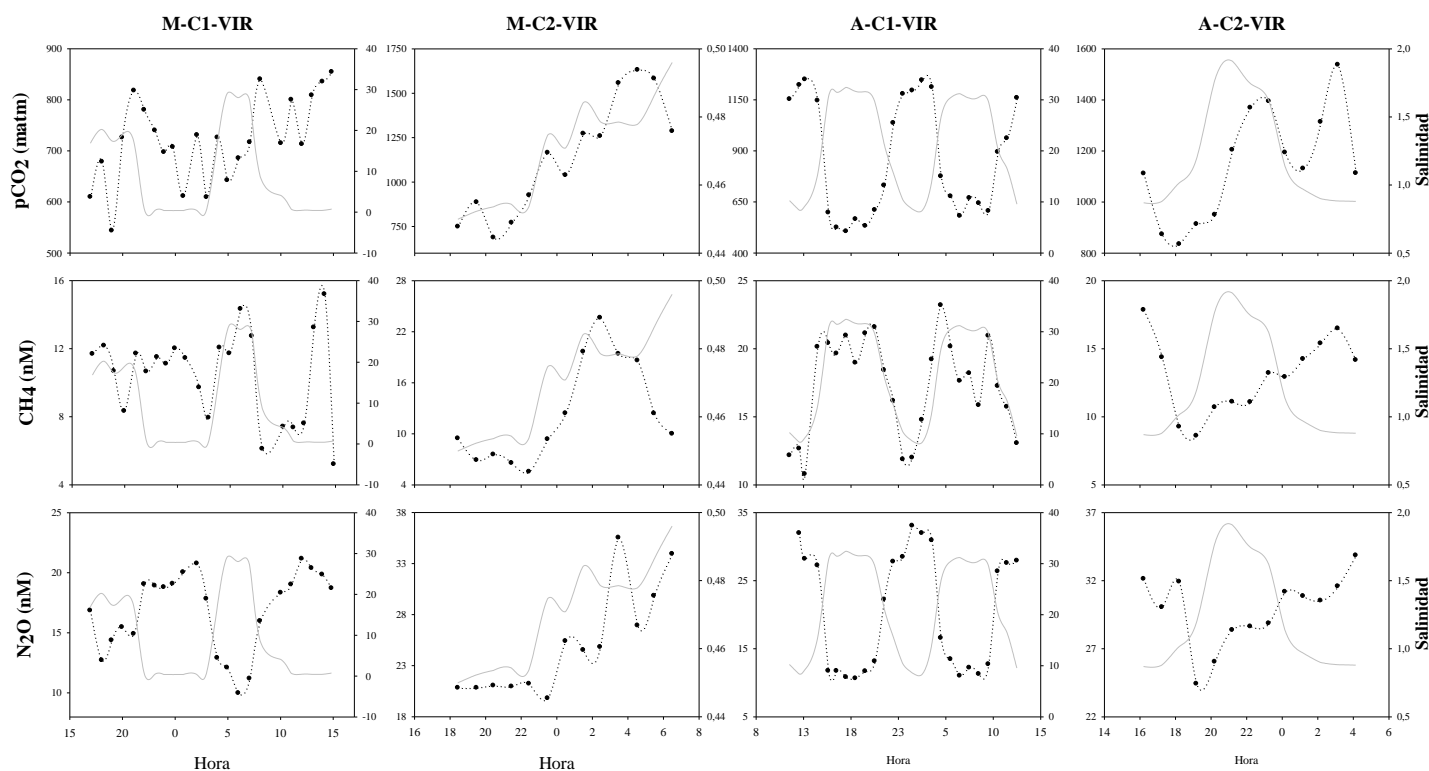


Figura 7. Variación mareal de $p\text{CO}_2$, CH_4 y N_2O por meses y tipo de muestreo.

5.3. Flujos

En la Tabla 3 se muestran los valores medios e intervalos de variación de los flujos de CO_2 , CH_4 y N_2O según el tipo de muestreo en el estuario del Guadalquivir. Los valores medios de los flujos son mayores en la zona interna del río y menores en la parte baja del estuario. Para todos los gases se obtienen flujos positivos, es decir, el estuario se comporta como fuentes de dichos gases a la atmósfera.

Tabla 3. Intervalos de variación y valores medios de los flujos de CO_2 , CH_4 y N_2O en el estuario del Guadalquivir según el tipo de muestreo (circadiano 1 (C1-VIR), circadiano 2 (C2-VIR) y transecto longitudinal (VIR)).

Muestreo	FCO_2 (mmol/m ² d)	Intervalo	FCH_4 (μmol/m ² d)	Intervalo	FN_2O (μmol/m ² d)	Intervalo
C1-VIR	$33,26 \pm 18,73$	7,34-69,38	$12,33 \pm 5,47$	2,09-22,81	$9,25 \pm 7,11$	0,59-24,91
C2-VIR	$68,06 \pm 25,96$	27,10-119,51	$10,55 \pm 4,94$	2,40-21,48	$17,66 \pm 5,76$	8,32-25,92
VIR	$45,34 \pm 22,06$	3,60-83,03	$22,46 \pm 33,18$	2,01-179,58	$18,75 \pm 16,44$	-1,86-64,57

Los flujos de CO_2 oscilan entre 3,60 mmol/m²d y 119,51 mmol/m²d a lo largo de la zona de estudio con medias de $33,26 \pm 18,73$ mmol/m²d en C1-VIR, $68,06 \pm 25,96$ mmol/m²d en C2-VIR y $45,34 \pm 45,34$ mmol/m²d en VIR. De la Paz et al. (2007) estima los flujos de CO_2 durante los meses de verano de 2000 a 2003, obteniendo valores medios más altos

que los de este estudio, con 68,9 mmol/m²d en la desembocadura, 128 mmol/m²d en el interior y un flujo medio total de 85,2 mmol/m²d. Esto se asocia a los altos valores de CID encontrados en el río durante su estudio que aumenta la fugacidad del CO₂, además, la velocidad del viento es mayor (7,35 m/s) que en este estudio (2,58 m/s), teniendo un efecto aditivo en la velocidad de transferencia del gas. Por otro lado, los resultados obtenidos por Flecha et al (2014) en primavera (de 2007 a 2009) son menores que los de este estudio, -0,7 mmol/m²d en la parte baja del estuario, 60,2 mmol/m²d en la zona interna y un flujo medio total de 29,2 mmol/m²d, estando dicha diferencia atribuida a la menor velocidad del viento en su estudio (1,96 m/s) que en el nuestro.

Los flujos de CH₄ aumentan hacia el interior del estuario con mínimos en la desembocadura del río (2,01 μmol/m²d) y máximos en Coria del Río (179,58 μmol/m²d). El intervalo de oscilación es similar al obtenido por Huertas et al. (2018) en la parte baja del estuario del Guadalquivir que varía entre 13,00 μmol/m²d y 180,00 μmol/m²d en los meses de marzo y abril, con un flujo medio de 66,20 ± 171 μmol/m²d. Ferrón et al. (2007) presenta intervalos similares en el caño marea del río San Pedro. En otros estudios realizados en el río Guadalete (Burgos et al., 2015; Tey, 2017) los flujos de CH₄ son mayores (Tabla 4), ya que en el Guadalquivir el material particulado es de naturaleza inorgánica, además, los valores de oxígeno favorecen la degradación de materia orgánica y la pérdida de CH₄ por oxidación.

Los flujos de N₂O oscilan entre -1,86 μmol/m²d y 64,57 μmol/m²d, con medias de 9,25 ± 7,11 μmol/m²d en C1-VIR, 17,66 ± 5,75 μmol/m²d en C2-VIR y 18,75 ± 16,44 en VIR. Los valores negativos se encuentran en las primeras estaciones del transecto longitudinal para ambos meses, a pesar de esto, el valor es ínfimo comparado con los flujos obtenidos en la parte interna, por lo que el flujo medio queda positivo. Los intervalos de variación son de la misma magnitud que los obtenidos en el estudio de Huertas et al. (2018) para este mismo sistema (entre -7,00 μmol/m²d y 35,00 μmol/m²d) y en el estudio en el río San Pedro por Ferrón et al. (2007). Sin embargo, los flujos estimados por Burgos et al. (2015) y Tey (2017) en el estuario del Guadalete son mayores (Tabla 4). Esta diferencia se atribuye a la presencia de mayores descargas de agua dulce y lluvias en el Guadalete.

Tabla 4. Intervalos de flujos de CO₂, CH₄ y N₂O en diferentes sistemas costeros

Sistema	Fecha	FCO ₂ (mmol/m ² d)	FCH ₄ (μmol/m ² d)	FN ₂ O (μmol/m ² d)	Referencia
Río San Pedro	Feb.-Oct., 2004 Feb., May., Jul.,	73 - 177	34 - 155	24 - 62	Ferrón et al. (2007)
Río Guadalete	Nov., 2014 May., 2017 May., 2016 –	- 3 - 149	20,3 - 3645,7 27 - 4946	65,0 - 204,2 35 - 313	Burgos et al. (2015) Tey (2017)
Guadalquivir	May., 2017 Marz., Abr., May., 2007-2009 Veranos 2000-2001 Marz., Abr., 2018	- 0,7 - 60,2 68,9 - 60,2 3,60 – 119,51	13 - 1100 - - 2,01 – 179,58	-7 - 35 - - -1,86 – 64,57	Huertas et al. (2018) Flecha et al. (2014) De la Paz (2007) Este estudio

En la figura 8 se muestran los flujos medios por campaña y tipo de muestreo. El flujo medio más elevado de CO₂ se obtiene en M-C2-VIR (71,31 mmol/m²d), mientras que el mayor valor medio para los flujos de CH₄ y N₂O se dan en los transectos longitudinales (23,22 μmol/m²d y 23,03 μmol/m²d) en marzo y abril respectivamente. En marzo las descargas eran mayores y, por tanto, la influencia salina era menor. Este hecho favorece la concentración de gases en el río, sin embargo, los mayores flujos se dan en el mes de abril debido a las elevadas temperaturas medidas durante este mes (13,0 en marzo y 15,9 en abril), lo que afecta a la transferencia de gas a la atmósfera al disminuir su solubilidad (Upstill-Goddard, 2006).

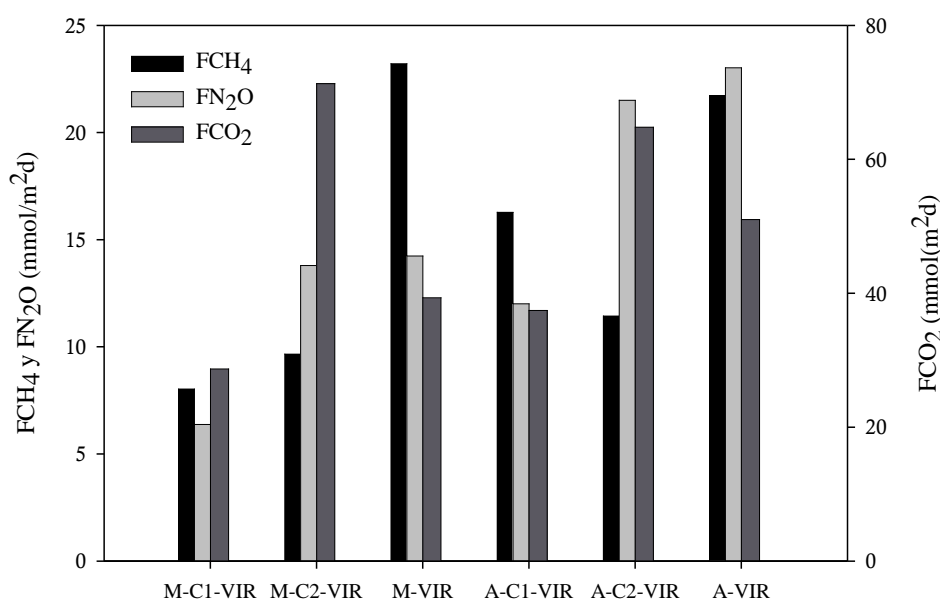


Figura 8. Flujos medios de CO₂, CH₄ y N₂O por tipo de muestreo y campaña

6. CONCLUSIONES

1. Los valores de alcalinidad total y las concentraciones de carbono inorgánico disuelto aumentan desde las zonas más salinas hacia la parte menos influenciada por el mar. Dichas variaciones sugieren que el estuario del Guadalquivir en una situación de primavera está controlado por las descargas de agua dulce, fomentando la degradación de materia orgánica en la columna de agua y sedimentos superficiales.
2. En general, los valores de la presión parcial de dióxido de carbono y las concentraciones de metano y óxido nitroso aumentan hacia el interior del estuario. En Coria del Río, la estación más interna, se obtienen unas concentraciones máximas de 158,0 nM y 67,3 nM para el CH₄ y N₂O respectivamente, y un valor máximo de pCO₂ de 1357,5 μatm. El aumento en la concentración de CID y COD hacia el interior del estuario explica dichas tendencias, favoreciendo la degradación de materia orgánica y la metanogénesis en el sedimento y en el caso del N₂O, los procesos de nitrificación en el mes de abril y los de desnitrificación en el mes de marzo.
3. Las diferencias entre los dos meses de campaña están asociadas a las descargas y a la influencia salina en el estuario. A pesar de que las descargas eran mayores en marzo, las concentraciones de los gases son menores debido a que la influencia marina era mayor, con un coeficiente de marea más alto que en abril (0,81 en marzo y 0,71 en abril). Las concentraciones medias de CO₂, CH₄ y N₂O fueron de 721,4 μatm, 10,5 nM y 16,4 nM en marzo, y 867,1 μatm, 17,3 nM y 20,5 nM en abril respectivamente.
4. El sistema estuárico del río Guadalquivir actúa como fuente de gases de efecto invernadero hacia la atmósfera durante primavera, con flujos medios de 45,34 mmol/m²d, 22,46 μmol/m²d y 18,75 μmol/m²d para el CO₂, CH₄ y N₂O respectivamente.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abril, G., Etcheber, H., Borges, A. V., Frankignoulle, M. (2000). Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science* 330, 761-768.
- Abril, G., Etcheber, H., Delille, B., Frankignoulle, M., Borges, A.V. (2003). Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. *Mar. Ecol., Prog. Ser.* 259, 129–138.
- Abril, G., Martinez, J.-M., Artigas, L.F., Moreira-Turcq, P., Benedetti, M.F., Vidal, L., Meziane, T., Kim, J.-H., Bernardes, M.C., Savoye, N., Deborde, J., Albéric, P., Souza, M.F.L., Souza, E.L., Roland, F. (2014). Amazon River carbon dioxide outgassing fueled by wetlands. *Nature* 505, 395-398.
- Abril, G. y Borges, A.V. (2011). Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. *Treatise on Estuarine and Coastal Science, Volume 5: Biogeochemistry*, 119-161.
- Abril, G. y Iversen, N. (2002). Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 230, 171–181.
- Aller, R.C. (1980). Diagenetic processes near the sediment–water interface of Long Island Sound: I. Decomposition and nutrient element geochemistry (S, N, P). *Adv. Geophys.* 22, 237–350.
- Aller, R.C. y Benninger, L.K. (1981). Spatial and temporal patterns of dissolved ammonium, manganese, and silica fluxes from bottom sediments of Long Island Sound, USA. *J. Mar. Res.* 39, 295–314.
- Álvarez, O., Tejedor, B., Vidal, J. (2001). La dinámica de marea en el estuario del Guadalquivir: un caso peculiar de ‘resonancia antrópica’. *Física de la Tierra*, 13, 11 24.
- Arp, D. J. y Stein, L. Y. (2003). Metabolism of inorganic N compounds by ammonia oxidizing bacteria. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 38(6), 471-495.
- Bange, H. W. (2006). Nitrous oxide and methane in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3), 361-374.
- Bange, H. W. (2008). Chapter 2 - Gaseous Nitrogen Compounds (NO, N₂O, N₂, NH₃) in the Ocean. *Nitrogen in the Marine Environment (Second Edition)*, (pp. 51-94). San Diego: Academic Press.
- Bange, H. W., Bartell, U. H., Rapsomanikis, S., Andreae, M. O. (1994). Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 8(4), 465- 480.
- Bange, H.W., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O. (1996a). Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochemical Cycles* 10, 197–207.
- Bange, H.W., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O. (1996b). The Aegean Sea as a source of atmospheric nitrous oxide and methane. *Mar. Chem.* 53, 41–49.
- Barnes, J. y Owens, N.J.P. (1998). Denitrification and nitrous oxide concentrations in the Humber estuary, UK, and adjacent coastal zones. *Mar. Pollut. Bull.* 37 (3), 247–260.
- Barnes, J. y Upstill-Goddard, R.C. (2011). N₂O seasonal distributions and air-sea exchange in UK estuaries: implications for the tropospheric N₂O source from European coastal waters. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 116 (G1).
- Blasco, J., Arias, A. M., Saenz, V. (1999). Heavy metals in organisms of the River Guadalquivir estuary: possible incidence of the Aznalcollar disaster. *Science of the Total Environment*, 242(1-3), 249-259.
- Borges, A. V., Delille, B., Frankignoulle, M. (2005). Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. *Geophysical research letters*, 32(14).
- Borges, A.V. (2005). Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean. *Estuaries* 28, 3-27.
- Borges, A.V., Champenois, W., Gypens, N., Delille, B., y Harlay, J. (2016). Massive marine methane emissions from near-shore shallow coastal areas. *Scientific Reports* 6: 27908.
- Borges, A.V., Darchambeau, F., Lambert, T., Bouillon, S., Morana, C., Brouyère, S., Hakoun, V., Jurado, A., Tseng, H.-C., Descy, J.-P., Roland, F.A.E. (2018). Effects of agricultural land use on fluvial carbon dioxide, methane and nitrous oxide concentrations in a large European river, the Meuse (Belgium). *Science of the Total Environment* 610-611, 342-355.
- Brasse, S., Nellen, M., Seifert, M., Michaelis, W. (2002). The carbon dioxide system in the Elbe estuary. *Biogeochemistry* 59 (1), 25–40.
- Burgos, M., Ortega, T., Bohórquez, J., Corzo, A., Rabouille, C., Forja, J. M. (2018). Seasonal variation of early diagenesis and greenhouse gas production in coastal sediments of Cadiz Bay: Influence of anthropogenic activities. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 200, 99-115.
- Burgos, M., Sierra, A., Ortega, T., Forja, J. M. (2015). Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 503, 179-189.
- Burgos, M., Sierra, A., Ortega, T., Forja, J. M. (2015). Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 503, 179-189.
- Bussmann, I. (2013). Distribution of methane in the Lena Delta and Buor-Khaya Bay, Russia. *Biogeosciences* 10 (7), 4641–4652.
- Capone, D. G., Bronk, D. A., Mulholland, M. R., Carpenter, E. J. (Eds.). (2008). *Nitrogen in the marine environment*. Elsevier.
- Contreras Arribas, E. (2013). Influencia de los aportes fluviales en la calidad del agua del estuario del Guadalquivir. Universidad de Córdoba.

- Contreras, E. P. y Polo, M. J. (2010). Capítulo 2: Aportes desde las cuencas vertientes. *Propuesta metodológica para diagnosticar y pronosticar las consecuencias de las actuaciones humanas en el estuario del Guadalquivir*. Grupo de Dinámica Fluvial e Hidrología, Universidad de Córdoba.
- Costa, S., Gutiérrez Mas, J. M., Morales, J. A. (2009). Establecimiento del régimen de flujo en el estuario del Guadalquivir, mediante el análisis de formas de fondo con sonda multihaz. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 22(1-2), 23-42.
- De la paz, M. (2007). Variabilidad Espacio-Temporal del Carbono Inorgánico en Zonas Costeras. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz. 204pp.
- De Wilde, H.P. y de Bie, M.J. (2000). Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere. *Mar. Chem.* 69 (3), 203–216.
- Denman, K. L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P. M., Dickinson, R. E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D. (2007). Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. *Climate change 2007*, 541-584.
- Dickson, A. G. (1990). Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 37(5), 755-766.
- Díez-Minguito M., Contreras E., Polo M.J., Losada M.A. (2013). Spatio-temporal distribution, along-channel transport, and post-river ood recovery of salinity in the Guadalquivir estuary (SW Spain). *J Geophys Res Oceans* 118(5), 2267–2278.
- Díez-Minguito, M., Baquerizo, A., Ortega-Sánchez, M., Navarro, G., Losada, M. A. (2012). Tide transformation in the Guadalquivir estuary (SW Spain) and processbased zonation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C3).
- Dimitrov, L. I. (2003). Mud volcanoes—a significant source of atmospheric methane. *Geo-Marine Letters*, 23(3-4), 155-161.
- Ferrón, S., Alonso Pérez, F., Ortega, T., Forja, J.M. (2009). Benthic respiration on the northeastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 392, 69–80.
- Ferrón, S., Ortega, T., Gómez-Parra, A., Forja, J.M. (2007). Seasonal study of dissolved CH₄, CO₂ and N₂O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). *J. Mar. Syst.* 66 (1), 244–257.
- Ferrón, S., Ortega, T., Forja, J. M. (2009b). Nitrous oxide distribution in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, 119(1), 22-32.
- Flecha, S., Huertas, I. E., Navarro, G., Morris, E. P., Ruiz, J. (2014). Air–water CO₂ fluxes in a highly heterotrophic estuary. *Estuaries and coasts*, 38(6), 2295-2309.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G. (2007). Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. *Climate change 20*.
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Liebert, E., Theate, J.-M. (1998). Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science* 282, 434–436.
- Freing, A., Wallace, D. W., Bange, H. W. (2012). Global oceanic production of nitrous oxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 367(1593), 1245-1255.
- Gattuso, J. P., Frankignoulle, M., Wollast, R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 405-434.
- Gattuso, J. P. y Hansson, L. (2011). Ocean acidification: background and history. *Ocean acidification*. Oxford University Press, New York, 1-20.
- Grasshoff, K. y Ehrhardt, M. (1983). Automated chemical analysis. *Methods of Seawater Analysis*. Verlag, 263–289.
- Grimalt, J. O., Ferrer, M., Macpherson, E. (1999). The mine tailing accident in Aznalcollar. *Science of the Total Environment*, 242(1-3), 3-11.
- Houghton RA (2005) The contemporary carbon cycle. In: Schlesinger WH (ed) Biogeochemistry. Elsevier Pergamon, Oxford, 473-513.
- Houghton, R. A. (2003). The contemporary carbon cycle. *Treatise on geochemistry*, 8,473-513.
- Huertas, I. E., Flecha, S., Navarro, G., Perez, F. F., de la Paz, M. (2018). Spatio-temporal variability and controls on methane and nitrous oxide in the Guadalquivir Estuary, Southwestern Europe. *Aquatic Sciences*, 80, 1-16.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the IPCC*. [Stocker, T.F., D. Qin, G.- K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC). (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report*.
- Ivanov, M. V., Pimenov, N. V., Rusanov, I. I., Lein, A. Y. (2002). Microbial Processes of the Methane Cycle at the North-western Shelf of the Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 589-599.
- Jiang, L.Q., Cai, W.J., Wang, Y., (2008). A comparative study of carbon dioxide degassing in river- and marine-dominated estuaries. *Limnology and Oceanography*, 53(6), 2603–2615. Jørgensen, B. B., y Kasten, S. (2006). Sulfur cycling and methane oxidation. In *Marine Geochemistry* (pp. 271-309). Springer Berlin Heidelberg.
- Jørgensen, B. B. y Kasten, S. (2006). Sulfur cycling and methane oxidation. In *Marine Geochemistry* (pp. 271-309). Springer Berlin Heidelberg.
- Kvenvolden, K. A. y Rogers, B. W. (2005). Gaia's breath—global methane exhalations. *Marine and Petroleum Geology*, 22(4), 579-590.

- Lee, K., Kim, T. W., Byrne, R. H., Millero, J. F., Feely, R. A., Liu, Y. M. (2010). The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 1801-1811.
- Liss, P.S. (1976). Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In: Burton, J.D., Liss, P.S. (Eds.), *Estuarine Chemistry*. Academic Press, New York, 93–130.
- Losada, M.A., Díez-Minguito, M., Reyes-Merlo, M. (2017) Tidal- u- vial interaction in the Guadalquivir River Estuary: spatial and frequency-dependent response of currents and water levels. *J Geophys Res Oceans* 122(2), 847–865.
- Lueker, T.J., A.G. y Keeling, C.D. (2000). Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for k₁ and k₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, 70, 105-119.
- Ma, X., Zhang, G. L., Liu, S. M., Wang, L., Li, P. P., Gu, P. P., Sun, M. S. (2016). Distributions and fluxes of nitrous oxide in lower reaches of Yellow River and its estuary: impact of water-sediment regulation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 168, 22-28.
- Navarro, G., Gutiérrez, F. J., Díez-Minguito, M., Losada, M. A., Ruiz, J. (2011). Temporal and spatial variability in the Guadalquivir estuary: a challenge for real time telemetry. *Ocean Dynamics*, 61(6), 753-765.
- Navarro, G., Huertas, I. E., Costas, E., Flecha, S., Díez-Minguito, M., Caballero, I., López-Rodas, V., Prieto, L., Ruiz, J. (2012). Use of a real-time remote monitoring network (RTRM) to characterize the Guadalquivir estuary (Spain). *Sensors*, 12(2), 1398-1421.
- Pierrot, D., Lewis, E., Wallace, D. W. R. (2006). MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. *Carbon Dioxide Information Analysis Center, managed by Lockheed Martin Energy Research Corporation for the US Department of Energy*, 38.
- Portmann, R.W., Daniel, J.S., Ravishankara, A.R. (2012). Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* (2012) 367, 1256-1264.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., Shepherd, J., Turley, C., Watson, A. (2005). *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*. The Royal Society.
- Raymond, P.A., Hartmann, J., Lauerwald, R., Sobek, S., McDonald, C., Hoover, M., Butman, D., Striegl, R., Mayorga, E., Humborg, C., Kortelainen, P., Dürr, H., Meybeck, M., Ciais, P., Guth, P. (2013). Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature* 503, 355-359.
- Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107(2), 486-513.
- Reindl, A.R. y Bolalek, J. (2014). Methane flux from sediment into near-bottom water and its variability along the Hel Peninsula-Southern Baltic Sea. *Cont. Shelf Res.* 74, 88–93.
- Ruiz, J., Polo, M. J., Díez-Minguito, M., Navarro, G., Morris, E. P., Huertas, E., Caballero, I., Contreras, E., Losada, M. A. (2015). The Guadalquivir estuary: a hot spot for environmental and human conflicts. In *Environmental Management and Governance*, p. 199-232, Springer, Cham.
- Sarmiento, J. L. y Gruber, N. (2002). Sinks for Anthropogenic Carbon. *Physics Today*, 55(8), p 30-36.
- Seitzinger, S. P. (1988). Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography*, 33 (4part2), 702-724.
- Seitzinger, S. P., Kroeze, C., Styles, R. V. (2000). Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere Global Change Science*, 2(3), 267- 279.
- Stein, L. Y. y Yung, Y. L. (2003). Production, isotopic composition, and atmospheric fate of biologically produced nitrous oxide. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 31(1), 329-356.
- Stenke, A. y Grewe, V. (2005). Simulation of stratospheric water vapor trends: Impact on stratospheric ozone chemistry. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1257–1272.
- Sulzman, E.W. (2000). The Carbon Cycle. *Global Change Instruction Program, University Corporation for Atmospheric Research, Boulder, Colorado*.
- Sundquist, E. T. (1993). The global carbon dioxide budget. *Science*, 934-941.
- Tey, M. (2017). Flujos de gases de efecto invernadero a través de la interfase agua-atmósfera (CO₂, CH₄ y N₂O) en el estuario del río Guadalete. Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Cádiz.
- Upstill-Goddard, R. C. (2006). Air–sea gas exchange in the coastal zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3), 388-404.
- Upstill-Goddard, R.C. y Barnes, J. (2016). Methane emissions from UK estuaries: re evaluating the estuarine source of tropospheric methane from Europe. *Mar. Chem.* 180, 14–23.
- Wanninkhof, R. (2014). Relationship between wind speed and gas Exchange over the ocean revisited. *Limnology and oceanography: Methods* 12, 2014, 351-362.
- Weiss, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2 (3), 203–215.
- Weiss, R. F. y Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8(4), 347-359.
- Wiesenburg, D. A. y Guinasso Jr, N. L. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(4), 356-360.
- Wollast, R. (1998). Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. *The sea*, 10, 213-252.
- Yoshida, N., Morimoto, H., Hirano, M., Koike, I., Matsuo, S., Wada, E., Saino, T., Hattori, A. (1989). Nitrification rates and ¹⁵N abundances of N₂O and NO₃⁻ in the western North Pacific. *Nature*, 342(6252), 895.