

# CONTRIBUCIÓN DEL COMPARTIMENTO ACUÁTICO DEL PARQUE NACIONAL DE DOÑANA AL INTERCAMBIO DE CO<sub>2</sub> ATMOSFÉRICO

I. EMMA HUERTAS<sup>1\*</sup>, EDWARD P. MORRIS<sup>1</sup>, SUSANA FLECHA<sup>1</sup>,  
JORDI FIGUEROLA<sup>2</sup>, GABRIEL NAVARRO<sup>1</sup>, SUSANA RODRÍGUEZ-GÁLVEZ<sup>1</sup>,  
EDUARDO COSTAS<sup>3</sup> Y JAVIER RUIZ<sup>1</sup>

## RESUMEN

A través de esta investigación se ha cuantificado el intercambio de CO<sub>2</sub> que se produce entre la atmósfera y la Marisma y el sistema lagunar del Área Natural de Doñana y se ha aportado por primera vez la contribución cuantitativa de este entorno a la captura regional de carbono. El cómputo ha implicado un exhaustivo análisis de los elementos que gobiernan la transferencia gaseosa, y para ello, se ha analizado la información recopilada en 11 ecosistemas acuáticos de la región durante muestreos mensuales realizados en dos ciclos anuales comprendidos entre Marzo de 2010 y Mayo de 2013 y se han utilizado datos meteorológicos e información remota obtenida mediante teledetección. A partir de imágenes del satélite DEIMOS-1 se ha desarrollado un algoritmo que permite determinar los niveles de inundación de los sistemas acuáticos de Doñana y limítrofes como las marismas del Guadalquivir con una resolución espacial de 22 metros. Los resultados demuestran que las lagunas semipermanentes adyacentes al estuario del Guadalquivir actúan como sumideros discretos de CO<sub>2</sub> mientras que los humedales temporales y el propio estuario del río constituyen potentes emisores de CO<sub>2</sub>. Los flujos en los sistemas acuáticos semipermanentes y lagunas cambian estacionalmente, constituyendo fuentes de carbono en primavera e invierno y sumideros en otoño. El inventario anual integrado indica que el compartimento acuático del Área Natural de Doñana supone una fuente neta de CO<sub>2</sub> a la atmósfera equivalente a 5,2 molC m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>, con un valor del transporte anual de 13,12 GgC. No obstante, esta estimación es aproximadamente 6 veces menor que la producción primaria neta, lo cual demuestra que el sistema actúa como un sumidero para el CO<sub>2</sub> atmosférico. Ciclos anuales caracterizados por hidroperiodos más largos favorecen la captura de carbono por el fitoplancton. Por ello, cualquier impacto sobre los recursos hídricos del Parque tiene la potencialidad de exacerbar los efectos esperables del cambio climático (reducción en las precipitaciones y mayor evaporación), modificando su capacidad para secuestrar carbono. Por último, se ha generado un modelo acoplado físico- biogeoquímico que reproduce la variabilidad temporal del sistema del carbono inorgánico en las lagunas permanentes peridunares de Santa Olalla, que constituye una herramienta predictiva para explorar el comportamiento del ecosistema ante diversos escenarios.

**Palabras clave:** intercambio de CO<sub>2</sub> aire-agua, Doñana, estado trófico, humedales.

<sup>1</sup> Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMAN-CSIC), Polígono Río San Pedro, Puerto Real, 11519, Cádiz, España.

<sup>2</sup> Estación Biológica de Doñana, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (EBD-CSIC), Americo Vespucio, s/n, 41092, Isla de la Cartuja, Sevilla, España.

<sup>3</sup> Facultad de Veterinaria, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Puerta de Hierro, s/n, 28040, Madrid, España

\*Autor para correspondencia: emma.huertas@icman.csic.es

## SUMMARY

This study provides the first estimation of the CO<sub>2</sub> exchange between the atmosphere and the salt marshes and lagoon system of the Doñana Natural Area. Moreover, the contribution of this environment to the regional capture of carbon has been quantified. In order to perform this computation, a comprehensive analysis of the elements governing gas transfer was carried out by using previous information and in situ data gathered in 11 aquatic ecosystems of the area during monthly field samplings conducted between March 2010 and May 2013. Likewise, meteorological records and remote sensing data were analyzed and considered for the study. A high spatial resolution (22 meters) algorithm to determine flood levels in the aquatic systems of Doñana and in the adjacent Guadalquivir river estuary was developed through DEIMOS -1 satellite images. Results show that semi-permanent ponds next to the river behave as discrete CO<sub>2</sub> sinks whereas temporary wetlands and the estuary itself act as powerful CO<sub>2</sub> emitters. Air-water CO<sub>2</sub> fluxes in semi-permanent aquatic systems and lagoons change seasonally, from being carbon sources in spring and winter to become sinks in autumn. The integrated annual inventory indicates that the aquatic compartment of Doñana N.A. constitutes a net CO<sub>2</sub> source to the atmosphere equivalent to 5.2 mol C m<sup>-2</sup> year<sup>-1</sup>, with the annual transport being 13.12 GgC. Nevertheless, this estimate is about 6 times smaller than the net primary production that can be supported by the terrestrial component of the salt marshes, which demonstrates that the system as a whole takes up atmospheric CO<sub>2</sub>. Annual cycles characterized by longer hydroperiods favor fixation (and capture) of carbon by phytoplankton. Therefore, any direct anthropogenic impact on the water resources of the region has the potential to exacerbate the expected effects of climate change (reduced rainfall and increased evaporation), thereby modifying the capacity of this natural habitat to sequester carbon. A coupled physical-biogeochemical model that reproduces the temporal variability of the inorganic carbon system in Santa Olalla permanent lagoons has been also generated, which constitutes a predictive tool to assess the ecosystem response under different scenarios.

**Key words:** air-water CO<sub>2</sub> exchange, Doñana, trophic status, wetlands.

## INTRODUCCIÓN

### Los humedales y el cambio climático

Los humedales costeros se encuentran entre los ecosistemas más vulnerables ante el cambio climático (IPCC2007). Particularmente, en el sur de Europa, su dinámica y productividad se hallan sujetos al cambiante patrón anual de precipitaciones, a oscilaciones en el régimen hídrico de las cuencas fluviales y acuíferos que los alimentan y a modificaciones en la línea de costa, procesos claramente afectados por el calentamiento global. Por ello, las investigaciones destinadas a examinar el posible impacto del cambio climático sobre el funcionamiento ecosistémico de estos ambientes de transición son prioritarias en el marco de programas nacionales e internacionales. A pesar de que todavía no se cuenta con un escenario de evolución concreto sino con proyecciones futu-

ras elaboradas en función de diferentes modelos socio-económicos –circunstancia que obliga a hablar necesariamente en términos probabilísticos y no determinísticos– sí se ha establecido con seguridad que las condiciones climáticas previstas para finales del siglo XXI (en cualquiera de los escenarios considerados) alterarán drásticamente los ciclos biogeoquímicos que se desarrollan en los humedales, así como las transferencias tróficas entre los componentes bióticos que albergan (IPCC2007, MITSCH *et al.* 2009). Estas alteraciones conducirán, en última instancia, a la pérdida del hábitat, y con ella, a la desaparición de su biodiversidad. Paradójicamente, los humedales desempeñan un destacado papel en la regulación del cambio climático. Así, están reconocidos como zonas caracterizadas por una elevada capacidad para secuestrar y capturar carbono de manera permanente (MITSCH y GOSSELINK, 2007) contribuyendo, con ello, a la retirada de CO<sub>2</sub> desde la

*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2010-2013*

atmósfera. El almacenamiento de carbono en los humedales posee además, una implicación adicional. Se estima que entre un 20 y 30% del total de carbono orgánico contenido en los suelos a escala mundial, puede encontrarse retenido en los humedales (LAL, 2008), por tanto, condiciones de calentamiento global y sequía presentan la potencialidad de liberar grandes cantidades de dióxido de carbono a la atmósfera, retroalimentando así, el efecto invernadero (MITSCH *et al.*, 2009). Esta emisión se produce igualmente cuando los acuíferos que los mantienen son sometidos a drenaje o extracción con diversos fines (agrícolas, industriales, abastecimiento, etc...) (LAL, 2008). Consecuentemente la caracterización del ciclo del carbono en los humedales presenta un extraordinario interés desde una doble vertiente. Por un lado, desde el punto de vista de investigación básica, permite cuantificar la contribución actual de estos ecosistemas a los inventarios de CO<sub>2</sub>. Por otro, desde una perspectiva aplicada, supone el establecimiento de herramientas de prognosis sobre las que apoyar la toma de decisiones durante la gestión de sus recursos hídricos. En este marco conceptual y operacional se basaba la finalidad última del proyecto que se desarrolló entre los años 2011 y 2013 en el marco de la convocatoria de 2010 de Proyectos de Investigación en la red de Parques Nacionales del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medioambiente, y que consistía en elaborar un primer «retrato» del papel que juega el compartimento acuático del Parque Nacional de Doñana en los intercambios de CO<sub>2</sub> con la atmósfera.

#### **La relevancia de los inventarios regionales de carbono en los humedales a una escala de dimensión global.**

De manera global, las aguas continentales emiten 1,4 PgC año<sup>-1</sup> (1 Petagramo=10<sup>15</sup> g) a la atmósfera, siendo responsables de la captura de 0,6 PgC año<sup>-1</sup> en los sedimentos y del transporte de 0,9 PgC año<sup>-1</sup> hasta el mar (COLE *et al.*, 2007, TRANVIK *et al.*, 2009). Por tanto, el carbono orgánico terrestre (CO) importado por aguas continentales es del orden de 2,9 Pg año<sup>-1</sup>, cantidad que es comparable en magnitud al sumidero terrestre de carbono para las emisiones antropogénicas (BATTIN,

2009) y a la producción neta de los ecosistemas terrestres (COLE *et al.*, 2007). Estas estimaciones se han llevado a cabo teniendo en cuenta medidas realizadas en lagos (DEAN y GORHAM, 1998, DUARTE *et al.*, 2008), embalses (ST LOUIS *et al.*, 2000), ríos (COLE y CARACO, 2001), estuarios (FRANKIGNOULLE *et al.*, 1998; BORGES *et al.*, 2005) y arroyos (BATTIN *et al.*, 2008), habiéndose calculado que cada sistema acuático contribuye entre un 10 y un 30% al flujo actual de CO<sub>2</sub> aire-agua (COLE *et al.*, 2007, TRANVIK *et al.*, 2009). No obstante, aunque las aguas continentales representan un componente esencial en el ciclo del carbono, la magnitud de los flujos de este elemento en estos ambientes está todavía subestimada. Por otra parte, a pesar de la gran diversidad de ecosistemas acuáticos que existen, únicamente se cuenta con una buena cobertura de datos en un número muy reducido de ellos (DOWNING, 2009; DOWNING *et al.*, 2006; SEEKEL y PACE, 2011). Así, aunque el papel de arroyos, lagos y lagunas, humedales y cuerpos de agua de origen antropogénico (como arrozales, estanques, depósitos y redes de drenaje en zonas de riego, etc.) en los intercambios de CO<sub>2</sub> con la atmósfera está aún lejos de entenderse adecuadamente (BATTIN *et al.*, 2009; DOWNING 2009; TRANVIK *et al.*, 2009), estudios recientes sugieren una fuerte dependencia a escala espacial (BORGES y ABRIL, 2011; BORGES *et al.*, 2011). Esto refuerza la necesidad de generar datos precisos de una alta resolución espacio-temporal. A pesar de que la mayoría de las aguas continentales son sistemas acuáticos de dimensiones reducidas (por ejemplo, los lagos de superficie menor de 1 km<sup>2</sup> representan el 50% del área total de los sistemas lacustres, DOWNING *et al.*, 2006), tienden a poseer tasas muy elevadas de intercambio de CO<sub>2</sub> y captura de CO. Un caso particular es el de pequeños embalses agrícolas de naturaleza eutrófica que pueden llegar a secuestrar de manera conjunta más CO cada año que el total de los océanos (DOWNING, 2009; DOWNING *et al.*, 2008). La superficie mundial de los humedales (es decir, la superficie de la tierra que regularmente se inunda o presenta condiciones de saturación, MELTON *et al.*, 2013) es aproximadamente 3 veces mayor que la de los lagos, ríos y arroyos (DOWNING, 2009; SAHAGIAN y MELACK, 1998; MITRA *et al.*, 2005), y estos sistemas poseen igualmente grandes tasas de captura

de CO y flujos de gases de efecto invernadero (GEIs) de magnitud considerable (CAO *et al.*, 1996, KAYRANLI *et al.*, 2010, RICHEY *et al.*, 2002). La mayoría de los humedales se inundan de manera temporal y contienen una gran (y variable) abundancia de biomasa vegetal en contacto con la atmósfera, lo que dificulta la distinción del origen de las entradas de CO<sub>2</sub> (terrestres o acuáticas), y añade incertidumbre a la estimación mundial de los inventarios de carbono entre los distintos compartimentos: agua, suelo y atmósfera (COLE *et al.*, 2007).

Teniendo en cuenta además que este tipo de hábitats está experimentando una pérdida global de manera generalizada y sufriendo en mayor o menor medida los efectos del cambio climático (SAHAGIAN y MELACK 1998, HOOIJER *et al.*, 2010), el estudio del funcionamiento de los sistemas acuáticos y su posible papel en el ciclo del carbono cobra especial relevancia. Establecer predicciones sobre el modo en que los humedales responderán a escenarios futuros es extraordinariamente complejo debido a las diferencias climatológicas regionales, y a los efectos puramente específicos a nivel local de procesos como la eutrofización o cambios en el paisaje (TRANVIK *et al.*, 2009). En concreto, para la región climática del Mediterráneo, se anticipa un aumento tanto de las temperaturas mínimas anuales como de los eventos de temperaturas extremas en verano, junto a una disminución en las precipitaciones (GIORGI y LIONELLO, 2008). Esto sugiere que la competencia por el agua entre los humedales naturales y las actividades antropogénicas (como la agricultura y el turismo) se agravará. Por otro lado, hay que tener en cuenta que particularmente en España, la situación puede complicarse debido a que casi todos los grandes ríos se encuentran represados y sometidos a una fuerte presión de numerosos colectivos, lo cual dificultaría el poder destinar caudales de agua para el mantenimiento de los humedales (ALDAYA *et al.*, 2010). Puesto que los humedales mediterráneos experimentan una fase seca entre verano y otoño, la reducción en el aporte de agua probablemente resultaría en una disminución del hidropériodo, así como en una reducción en los niveles de agua y en un mayor tiempo de retención de ésta en los sistemas acuá-

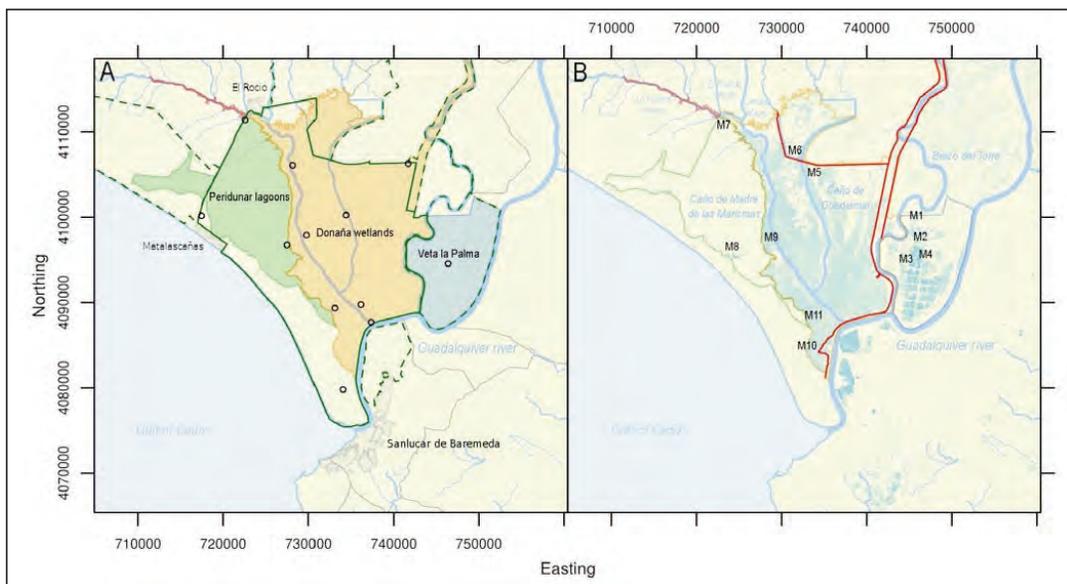
tics permanentes. En consecuencia, es esperable que se incremente el número de cuerpos de agua de dimensiones reducidas que se mantienen a través del aportes subterráneos caracterizados por una mayor conductividad y concentración de CO recalcitrante (TRANVIK *et al.*, 2009). Además, es igualmente plausible el incremento en las cargas de materia orgánica terrestre (MO) y nutrientes procedentes de las actividades antropogénicas, generándose así condiciones de eutrofización. Las temperaturas más altas también tienden a intensificar los efectos de la eutrofización, lo que podría aumentar la producción primaria autóctona, los inlfujos de CO<sub>2</sub> (BALMER y DOWNING 2011) y el secuestro de CO (TRANVIK *et al.*, 2009). En contraposición, tasas más altas de respiración ecosistémica (YVON-DUROCHER *et al.*, 2010) combinadas con alteraciones en la estructura de la comunidad y con el aumento de la anoxia, favorecerían la liberación de GEIs a la atmósfera (TRANVIK *et al.*, 2009, MOSS *et al.*, 2011).

Las predicciones de cambio climático para la región mediterránea contemplan esencialmente la intensificación de las tendencias estacionales actuales, por lo tanto, la caracterización de la estacionalidad del ciclo del C en los humedales permite inferir potenciales respuestas derivadas de los efectos del clima futuro. Así mismo, examinar el estado ecosistémico de cuerpos de agua sometidos a diferentes grados de influencia antropogénica puede ayudar a comprender las posibles interacciones entre el cambio climático y la eutrofización. Por ello, a lo largo del desarrollo del proyecto, se ha monitorizado y computado la variación espacio-temporal de los flujos aire-agua de CO<sub>2</sub> (FCO<sub>2</sub>) en los hábitats acuáticos del Área Natural (A.N.) de Doñana en relación a todo un conjunto de parámetros bióticos y abióticos que proporcionan una visión conjunta sobre los mecanismos que afectan al intercambio de este gas. Así mismo, se ha desarrollado un modelo de funcionamiento de las lagunas peridunares permanentes de Doñana que reproduce la dinámica del carbono inorgánico disuelto, permitiendo con ello predecir la evolución futura de la transferencia aire-agua de CO<sub>2</sub> bajo escenarios diferentes. Como resultado de investigaciones previas llevadas a cabo en sistemas

acuáticos adyacentes a Doñana y que comprenden el estuario del Guadalquivir, las marismas del Río San Pedro (Cádiz), la plataforma continental del golfo de Cádiz y el Estrecho de Gibraltar, se tiene constancia del papel que desempeñan dichos sistemas en los intercambios de carbono a nivel regional (HUERTAS *et al.*, 2006, HUERTAS *et al.*, 2009, DE LA PAZ *et al.*, 2011, FERRÓN *et al.*, 2007, FLECHA *et al.*, 2012, RIBAS-RIBAS *et al.*, 2013, RUIZ *et al.*, 2014). Por tanto, la cuantificación precisa de la transferencia de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera en Doñana permite completar el mapa de flujos de este GEI en la región sur-Atlántica española.

### Breve descripción del Área Natural de Doñana.

Doñana se halla situada en la costa atlántica del suroeste de España (Fig. 1, Longitud: 26.373, Latitud: 36.932, Datum: WSG84) donde ocupa un área de 3.560 km<sup>2</sup> que incluye una gran variedad de formas de relieve y tipos de vegetación representativos de las tierras bajas mediterráneas (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010). El clima es mediterráneo sub-húmedo con una estacionalidad muy bien definida; inviernos suaves y húmedos (temperatura media diaria de 9,3 °C) y veranos secos y calurosos (25,8 °C). La media anual de precipi-



**Figura 1.** Mapa del A. N. de Doñana. (A) Los límites de los parques nacional y natural se indican en líneas verdes mientras que las áreas urbanas aparecen en gris, las posiciones de las estaciones meteorológicas en círculos negros y las regiones acuáticas en polígonos coloreados (verde: lagunas peridunares; naranja: marismas; azul: Veta la Palma). (B) Posición de los sistemas acuáticos para los que se ha recopilado información y generado nueva en el contexto de este proyecto (M1-M4: Veta La Palma; M5: Lucio de la F.A.O.; M6: Marisma Gallega; M7: Arrollo de La Rocina; M8: Laguna Dulce; M9: Lucio del Bolín; M10: Lucio del Membrillo; M11: Veta Lengua). La línea roja indica las estructuras artificiales de restricción de intercambio de agua y el sombreado azul marca la cobertura acuática derivada mediante teledetección durante la época de inundación 2010-2011 (la línea oscura representa cuerpos de agua de carácter más permanente). Datum: WSG84, Proyección: UTM29N.

**Figure 1.** Map of the Doñana Natural Area. (A) National and natural park limits (dark green lines), urban areas (grey polygon), positions of ICTS meteorological stations (black circles) and wetland regions (colored polygons). (B) Position of the aquatic ecosystems that have analyzed according to the previous information available and newly sampled during the project (M1-M4: Veta La Palma; M5: Lucio de la F.A.O.; M6: MarismaGallega; M7: Arrollo de La Rocina; M8: Laguna Dulce; M9: Lucio del Bolín; M10: Lucio del Membrillo; M11: VetaLengua). Artificial structures restricting water exchange are marked by a red line and remote sensing derived water coverage during the flood season 2010-2011 is indicated by blue shading whereas darker blue represents more permanent water bodies. Datum: WSG84, Projection: UTM29N.

taciones en la región durante los últimos 50 años ha sido de 550 mm, con lluvias que ocurren en su mayoría entre octubre y marzo (80%) y son casi ausentes entre junio y agosto.

Los humedales de Doñana cuentan con el grado más alto de protección medioambiental en España (categoría de Parque Nacional) y suponen una de las zonas protegidas de Europa más emblemáticas por su rica biodiversidad y por su importancia singular para las aves silvestres. El Parque Nacional de Doñana (54.000 ha aproximadamente) fue designado Reserva de la Biosfera por la UNESCO en 1980, nombrado Sitio de Humedal de Importancia Internacional por la Convención Ramsar en 1982 (entrada en el Registro de Montreux de sitios Ramsar amenazados en 1990), y finalmente declarado Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO en 1994 (ESPINAR y SERRANO, 2009). Gran parte de la región circundante posee la categoría de Parque Natural, con objeto de minimizar el impacto humano sobre el Parque Nacional propiamente dicho, constituyendo ambos entornos el Área Natural de Doñana. El estatus de parque natural permite, no obstante, el desarrollo de una mayor variedad de actividades tradicionales como la silvicultura, la ganadería, la caza, la acuicultura y la agricultura (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

En la región pueden encontrarse una gran diversidad de sistemas acuáticos, incluido el gran estuario del Guadalquivir, pequeños ríos / arroyos, como el Guadiamar, La Rocina y El Partido, y estanques y lagunas semipermanentes o temporales (Fig. 1). Las intervenciones humanas a lo largo del siglo XX modificaron drásticamente el funcionamiento hidrológico de la región, y en particular, ocasionaron la reducción de la entrada y distribución de agua a los grandes humedales temporales del parque (ALDAYA *et al.*, 2010). En la actualidad y a pesar de los programas de restauración que se han implementado, los aportes de los ríos Guadalquivir y Guadiamar son muy escasos, y se puede concluir que las entradas principales de agua se producen a través de las lluvias, de ríos más pequeños situados en el oeste y de las aguas subterráneas. Fuera ya de los límites del Parque Nacional y adyacente al estua-

rio del Guadalquivir existe un sistema de humedales de propiedad privada con categoría de Parque Natural denominado Veta la Palma que ocupa una extensión de 11.300 ha. El área tiene una larga historia de actividades humanas tradicionales y se divide a grandes rasgos en 3.200 hectáreas de estanques permanentes utilizados para la acuicultura extensiva y semi-extensiva, 3.500 hectáreas dedicadas a la agricultura (de las cuales 400 se inundan estacionalmente para el cultivo de arroz) y 4.600 hectáreas de marisma natural preservada (RENDÓN *et al.*, 2008).

## METODOLOGÍA

### Recolección, sistematización y análisis de registros de naturaleza y origen diverso del compartimento acuático del Área Natural de Doñana.

Se recopilaron datos hidrológicos y ecológicos disponibles de los humedales de Doñana originados en el marco de distintas iniciativas llevadas a cabo por instituciones diversas.

En particular, se aglutinaron registros recabados por la Agencia Estatal de Meteorología, la Infraestructura Científica Tecnológica Singular de Doñana (ICTS), y centros del CSIC como la Estación Biológica de Doñana y el Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía. Como resultado de esta labor de recopilación y de los muestreos propios realizados en el contexto del proyecto (desde octubre de 2011 a mayo de 2013), se ha generado una base de datos de 20 variables ecosistémicas que se analizaron mediante el paquete matemático AquaEnv (HOFMANN *et al.*, 2010) que permite el cálculo de la especiación del carbono inorgánico disuelto a partir de parámetros determinados empíricamente y que se encuentran así mismo en la base de datos. Dado que la naturaleza de los sistemas acuáticos estudiados en Doñana es extremadamente variable, AquaEnv aporta la parametrización más adecuada en función de las propiedades termohalinas de la columna de agua en cada caso. La base de datos completa se extiende desde diciembre de 2009 hasta mayo de 2013 y parte de la misma se ha hecho pública y se encuentra dis-

*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2010-2013*

ponible en el repositorio digital del CSIC (<http://digital.csic.es/handle/10261/77418>).

### **Muestreos y fondeos en el área de estudio: instrumentación y técnicas analíticas.**

Se realizaron muestreos mensuales en 11 estaciones representativas de los diversos sistemas acuáticos de Doñana (Fig. 1) con el fin de determinar las siguientes variables ecosistémicas implicadas en el ciclo del carbono:

- A) Temperatura, Conductividad y pH (en escala NBS) que se midieron mediante una sonda multiparamétrica portátil Yellow Spring YS6820v2.
- B) Biomasa fitoplanctónica (Cla) que se obtuvo a partir de la concentración de clorofila *a* medida fluorométricamente sobre extractos de acetona de filtros Whatman GF/F de acuerdo con el método propuesto en JGOFS 1994 y con un fluorímetro Turner-Designs-10.
- C) Nutrientes inorgánicos (nitrato, nitrito, fosfato y silicato disueltos) que se analizaron mediante autoanalizadores de flujo segmentado Traacs 800 y Skalar siguiendo las técnicas modificadas de GRASSHOFF *et al.*, 1983 en muestras de agua filtrada (Whatman GF/F) y congeladas a  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- D) Alcalinidad total ( $A_T$ ) que se determinó a través de valoración potenciométrica con un titrador Methrom 794 de acuerdo a MINTROP *et al.* 2000 y empleando Fixanal (0,5 mol /l de HCl) como valorante. Las muestras se recogieron en botellas de borosilicato de 500 ml, y se preservaron con 100  $\mu\text{l}$  de una solución acuosa saturada de  $\text{HgCl}_2$  hasta su análisis. La precisión de las determinaciones fue de 2  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , calculado a partir de mediciones regulares de 2 lotes (*batches* 85 y 89) de material de referencia certificado (CRM, suministrado por el profesor Andrew Dickson, del Instituto Scripps de Oceanografía, La Jolla, CA, EE.UU.).
- E) Materia orgánica disuelta (Carbono y Nitrógeno Orgánico Disuelto, COD y NOD) que se

cuantificó mediante filtración de muestras de agua a través de filtros Whatman GF/F pre-combustionados, que se acidificaron (50  $\mu\text{L}$  25%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y se conservaron en frío ( $4^{\circ}\text{C}$ ) y oscuridad en viales de vidrio sellados hasta su posterior análisis en el laboratorio dentro de las 48 horas posteriores a su recolección. El análisis de carbono orgánico y nitrógeno total en las muestras se llevó a cabo en un analizador Shimadzu TOC-VCPH mediante oxidación catalítica a alta temperatura ( $720^{\circ}\text{C}$ ) y quimioluminiscencia, respectivamente, siguiendo el protocolo de ÁLVAREZ- SALGADO y MILLER, 1998. El NOD se obtuvo sustrayendo al valor del contenido en nitrógeno inorgánico total (NIT) el de la concentración de nutrientes nitrogenados inorgánicos.

- F) Sólidos en suspensión (SS) orgánicos e inorgánicos. Para determinar la concentración de sólidos en suspensión totales, así como los porcentajes de materia orgánica e inorgánica particulada se filtraron volúmenes conocidos de agua a través de filtros Whatman GF/F de 47 mm de diámetro, previamente tarados y combustionados a  $450^{\circ}\text{C}$ . La cuantificación final se realizó por gravimetría, pesando previamente filtros mantenidos durante un tiempo no inferior a 48 horas en una estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  y posteriormente repitiendo la pesada tras su introducción en un horno de combustión a  $450^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas.
- G) Oxígeno Disuelto ( $\text{O}_2$ ) que se midió en muestras de agua recogidas en frascos Winkler previamente tarados a las que se añadieron 0,6 ml de una solución de Mn (II) 3M y 0,6 ml de una disolución alcalina de Ioduro, cerrando después los frascos herméticamente. Las muestras se conservaron en oscuridad durante un periodo superior a 24 h hasta su análisis en el laboratorio. Para realizar el método Winkler se llevó a cabo la valoración potenciométrica mediante un valorador Metrohm 794 Titoprocessor y empleando tiosulfato sódico como valorante, añadiendo previamente a las muestras 0,6 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Paralelamente, desde Noviembre de 2011 a Noviembre de 2013 se fondeó en la Laguna de Santa

Olalla un sensor autónomo sumergible (SAMI) Sunburst para la medida en continuo de la presión parcial de CO<sub>2</sub>. El sensor posee una precisión menor de 1 ppm y una exactitud de  $\pm 3$  ppm y se le acopló un CTD Seabird 16 plus para registrar también de manera permanente temperatura, conductividad y clorofila. Los datos se recogieron con una periodicidad horaria y mensualmente se procedió al mantenimiento de los equipos y descarga de datos.

### **Integración de procesos: cálculo del intercambio de CO<sub>2</sub> entre los compartimentos acuático y atmosférico e inventario regional.**

El cálculo de la especiación del carbono en los sistemas acuáticos examinados se llevó a cabo mediante el programa co2sys.xls con las constantes de disociación para el carbono y el sulfato de CAI y WANG 1998 y DICKSON 1990 respectivamente. Ello permitió computar los flujos de CO<sub>2</sub> aire-agua, empleándose el algoritmo desarrollado por WANNINKHOF *et al.*, 2009. La velocidad de transferencia del gas entre la atmósfera y la columna de agua se obtuvo a través de la parametrización de JOHNSON, 2010, que incluye el cálculo del número de Schmidt a la temperatura y salinidad *in situ* a partir de la difusividad del CO<sub>2</sub>, de la viscosidad dinámica y de la densidad del agua, así como una constante normalizada a un valor de 600 (típico de agua dulce a 20 °C) que se predijo usando la velocidad media horizontal diaria del viento medida a 10 metros sobre la superficie terrestre con la relación empírica de COLE y CARACO, 1998 desarrollada para lagos. La velocidad del viento se tomó de las estaciones meteorológicas cercanas de la ICTS y se estimó su media espacial con el fin de obtener un sólo valor para la región. Los valores diarios de temperatura, salinidad y pCO<sub>2</sub> en agua y aire se obtuvieron por interpolación lineal de los valores mensuales. El flujo de CO<sub>2</sub> anual por área se halló sumando los valores diarios mientras que el transporte de CO<sub>2</sub> aire-agua para todo el Parque y Veta la Palma se obtuvo mediante el promedio de los flujos regionales observados en todas las estaciones de muestreo que se multiplicaron por la superficie acuática específica de cada sistema acuático. El transporte anual aire-agua de CO<sub>2</sub> se

determinó sumando los parciales mensuales. La cobertura acuática se obtuvo por teledetección, usando imágenes de Landsat TM (30 m<sup>2</sup> tamaño de pixel) y DEIMOS1 (22 m<sup>2</sup>). Las imágenes fueron ortorectificadas con fotos aéreas de gran precisión disponibles en la infraestructura geoespacial de la Junta de Andalucía REDIAM (<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/rediam>, Ortofoto Digital Color de Andalucía 2008-2009). Las imágenes se calibraron radiométricamente, se corrigieron atmosféricamente y finalmente la serie multi-temporal se normalizó usando un eje mayor de regresión sobre un número de estructuras pseudo invariantes (dunas de arena, estructuras artificiales construidas y orilla) seleccionadas dada su escasa variación morfológica temporal. Los píxeles se clasificaron como agua si su reflectancia en la banda del infrarrojo cercano era menor de 2. La superficie de agua dentro de cada región se calculó contando el número de píxeles en cada región poligonada (REDIAM, Humedales IHA) y multiplicando éstos por la respectiva resolución espacial. Las estimaciones diarias se derivaron por interpolación lineal. Cabe destacar que el cómputo de los flujos de CO<sub>2</sub> se ha calculado para dos periodos diferentes: desde marzo de 2010 hasta marzo de 2011 y desde noviembre de 2011 a mayo de 2013 pero el transporte anual aire-agua se ha realizado únicamente para el primero de los periodos ya que la sequía imperante durante el segundo impidieron estimar la cobertura acuática por teledetección.

Con el fin de evaluar la respuesta del compartimento acuático a los forzamientos físicos y su efecto sobre el ciclo del carbono, se procedió a realizar un análisis estadístico que determinara la correlación entre las variables medidas en la totalidad del conjunto de sistemas considerados. Dicho análisis se realizó con el lenguaje de programación R 2.15. La probabilidad de distribución de las variables se examinó de manera visual y en la mayor parte de los casos fue log-normal y con un elevado grado de asimetría. Los tests no paramétricos de Kruskal-Wallis (KWRS) y el de procedimientos múltiples (KWMC) se aplicaron para establecer las diferencias entre las distintas estaciones de muestreo. El nivel de significación se fijó a  $p < 0,05$ . Con el

fin de explorar las correlaciones entre las variables, se llevó a cabo un análisis de componentes principales de las variables transformadas ( $\log(x+1)$ ) con la media mensual de la velocidad del viento, precipitación total e inundación como variables suplementarias cuantitativas. Finalmente el grado de correlación entre las variables se evaluó mediante el test de Pearson (PPMC).

### Modelado

Con el fin de elucidar los procesos que controlan la dinámica de los niveles de  $pCO_2$  disueltos en las lagunas peridunares de Doñana (sistema lagunar de Santa Olalla), se utilizaron datos procedentes de muestreos de una alta resolución temporal (1 h) de las variables conductividad (salinidad), temperatura, oxígeno disuelto y  $pCO_2$  para el desarrollo de un modelo acoplado físico - biogeoquímico utilizando el lenguaje informático R 3.1.0 (RCORE TEAM, 2014). Situado en suelos arenosos y porosos en la base de un sistema de dunas activas, el complejo lagunar está muy conectado con un acuífero de agua subterránea que lo alimenta mediante infiltración a través de las dunas (SACKS *et al.*, 1992). La evaporación constituye el proceso de pérdida neta de agua más relevante, y por ello, los niveles de ésta varían estacionalmente e inter anualmente, aunque sólo en los años extraordinariamente secos las lagunas llegan a secarse completamente. Cuando el nivel del agua es más elevado que el acuífero, no se registran salidas netas de agua hacia las marismas inferiores. Para el balance hídrico, este aporte de agua subterránea es importante ya que mantiene al sistema durante el periodo verano-otoño, constituyendo además, una importante fuente o sumidero de material disuelto. Por tanto, se ha desarrollado un modelo simple de balance hídrico, capaz de estimar las tasas de flujo de agua y cambios en el volumen y área superficial de las lagunas. La morfología del sistema lagunar (área superficial, volumen, profundidad máxima) se derivó de la topografía circundante (HOLLISTER *et al.*, 2011) utilizando un modelo digital de elevación de 5 m (MDT05, <http://www.ign.es>) y el límite de las lagunas (Cartografía lagunas temporales.shp, GÓMEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2011). El nivel máximo de

agua ( $z$ , m) se modeló como la suma de las tasas de flujo volumétrico de agua ( $m^3 h^{-1}$ ), de la precipitación, de la evaporación, de los aportes subterráneos y de las salidas de agua, dividida por el área superficial del estanque. La precipitación y evaporación se estimaron a partir de datos meteorológicos ([www.wunderground.com](http://www.wunderground.com)) mientras que la tendencia estacional general del flujo de agua subterránea se derivó de acuerdo a SACKS *et al.*, 1992, ajustando las magnitudes para que los valores medidos de salinidad y los predichos por el modelo fueran similares. La escorrentía superficial se consideró despreciable debido a la naturaleza arenosa de los suelos que rodean al sistema. Las tasas de flujo volumétrico y la superficie se emplearon para modelar el transporte de masa de los constituyentes disueltos, que son esenciales en la determinación del sistema del carbono inorgánico, con las concentraciones en lluvia y en las aguas subterráneas tomadas de MANZANO *et al.*, 2009, SACKS *et al.*, 1992 y OLÍAS *et al.*, 2008. Los cálculos para obtener los componentes del sistema de carbono en etapas instantáneas se realizaron utilizando el paquete R AquaEnv (HOFMANN *et al.*, 2010). Los parámetros de alimentación del programa fueron la temperatura del agua medida *in situ*, la presión del aire, la salinidad modelada, la alcalinidad total y el carbono inorgánico disuelto total. La transferencia de  $CO_2$  aire-agua se calculó de acuerdo a MORRIS *et al.*, 2013, utilizando la velocidad del viento registrada en la estación meteorológica más cercana. El modelo permite no solamente reproducir la variabilidad espacio-temporal del  $CO_2$  disuelto en el sistema lagunar, sino también explorar cómo el proceso de transferencia gaseosa pudiera verse afectado por condiciones futuras de cambio global o modificaciones en el aporte hídrico desde el acuífero.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 y 2 se ha recogido la media de los valores de las diferentes variables analizadas en las 11 estaciones durante los periodos comprendido entre marzo de 2010 y marzo de 2011 y noviembre de 2011 y noviembre de 2013, respectivamente. Durante ambos ciclos la temperatura del agua osciló entre 9 y 32 °C aproximadamente

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
<b>Salinidad</b>	3,1 <sup>ab</sup>	2 <sup>abc</sup>	18,4 <sup>a</sup>	5,5 <sup>a</sup>	0,8 <sup>abc</sup>	1 <sup>abc</sup>	0,2 <sup>c</sup>	0,5 <sup>bc</sup>	0,5 <sup>bc</sup>	1 <sup>abc</sup>	1,2 <sup>abc</sup>
<b>O<sub>2</sub> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	308,8 <sup>ab</sup>	331,6 <sup>ab</sup>	270,7 <sup>ab</sup>	342,4 <sup>ab</sup>	450,7 <sup>ab</sup>	337,3 <sup>a</sup>	208,3 <sup>ab</sup>	211,7 <sup>ab</sup>	129,4 <sup>b</sup>	226,5 <sup>ab</sup>	208,2 <sup>ab</sup>
<b>pH(NBS)</b>	8,2 <sup>ab</sup>	9,1 <sup>a</sup>	8,8 <sup>ab</sup>	8,6 <sup>ab</sup>	8,5 <sup>ab</sup>	9,2 <sup>a</sup>	8 <sup>ab</sup>	7,7 <sup>ab</sup>	7,6 <sup>b</sup>	8,2 <sup>ab</sup>	8,4 <sup>ab</sup>
<b>A<sub>T</sub> (µmolL<sup>-1</sup>)</b>	3004,2 <sup>abc</sup>	3760,9 <sup>ab</sup>	3427,8 <sup>abc</sup>	3215,5 <sup>abc</sup>	4426,5 <sup>a</sup>	4776,3 <sup>a</sup>	1794,9 <sup>c</sup>	2635,8 <sup>bc</sup>	3143,2 <sup>abc</sup>	4648,1 <sup>a</sup>	5957,7 <sup>a</sup>
<b>CID (mmolL<sup>-1</sup>)</b>	2,8 <sup>ab</sup>	3,4 <sup>abc</sup>	2,5 <sup>ab</sup>	3,1 <sup>abc</sup>	4,6 <sup>ac</sup>	4,2 <sup>c</sup>	1,8 <sup>b</sup>	2,2 <sup>b</sup>	3,2 <sup>abc</sup>	4,5 <sup>c</sup>	6 <sup>c</sup>
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (µmolL<sup>-1</sup>)</b>	0,4 <sup>a</sup>	0,6 <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>	0,5 <sup>a</sup>	6 <sup>b</sup>	1,4 <sup>ab</sup>	2 <sup>ab</sup>	1,2 <sup>ab</sup>	12,8 <sup>b</sup>	1,6 <sup>ab</sup>	1,4 <sup>ab</sup>
<b>Si(OH)<sub>4</sub> (µmolL<sup>-1</sup>)</b>	45,7 <sup>ab</sup>	23,3 <sup>a</sup>	32,7 <sup>a</sup>	80,6 <sup>abc</sup>	148,4 <sup>abc</sup>	80,5 <sup>abc</sup>	370,2 <sup>c</sup>	241,5 <sup>bc</sup>	217,9 <sup>abc</sup>	160,5 <sup>abc</sup>	168,3 <sup>bc</sup>
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (µmolL<sup>-1</sup>)</b>	1	0	0,2	0,4	0,1	0,1	6,4	0	1,3	0,2	0
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (µmolL<sup>-1</sup>)</b>	1,4	0,5	0,3	1,5	0,4	0,6	0,9	0,4	0,5	0,5	0,3
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	2,5	2,3	2,2	2,1	1,1	1,7	4,5	2,8	3,6	1,5	1,9
<b>NOD (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	104,6 <sup>ab</sup>	139,1 <sup>ab</sup>	142,3 <sup>ab</sup>	84,5 <sup>a</sup>	69,4 <sup>a</sup>	168,6 <sup>ab</sup>	98,4 <sup>ab</sup>	308,1 <sup>b</sup>	189 <sup>ab</sup>	101,2 <sup>ab</sup>	108,7 <sup>ab</sup>
<b>COD (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	0,9 <sup>ab</sup>	1,3 <sup>abc</sup>	1,8 <sup>abc</sup>	0,9 <sup>a</sup>	0,9 <sup>a</sup>	2,6 <sup>abc</sup>	2,4 <sup>abc</sup>	7,4 <sup>c</sup>	4,6 <sup>bc</sup>	1,8 <sup>abc</sup>	2,4 <sup>abc</sup>
<b>Cl<sub>a</sub> (µg L<sup>-1</sup>)</b>	6,5	25,1	26,6	77,4	6	18,5	39,9	12,8	2,9	25,8	11,5
<b>SS (mg L<sup>-1</sup>)</b>	122,5 <sup>ab</sup>	9,3 <sup>ab</sup>	329 <sup>a</sup>	143 <sup>ab</sup>	25 <sup>b</sup>	128 <sup>ab</sup>	75 <sup>b</sup>	57 <sup>b</sup>	24,5 <sup>b</sup>	160 <sup>ab</sup>	81 <sup>ab</sup>
<b>MOP (mgL<sup>-1</sup>)</b>	21,5	1,6	64	36,5	13	46	27	34	15	26,5	18,5

Tabla 1. Valores medios de las variables químicas medidas en los diferentes cuerpos de agua entre marzo de 2010 y marzo de 2011. Los superíndices indican grupos significativamente diferentes (KWMC, p<0.05).

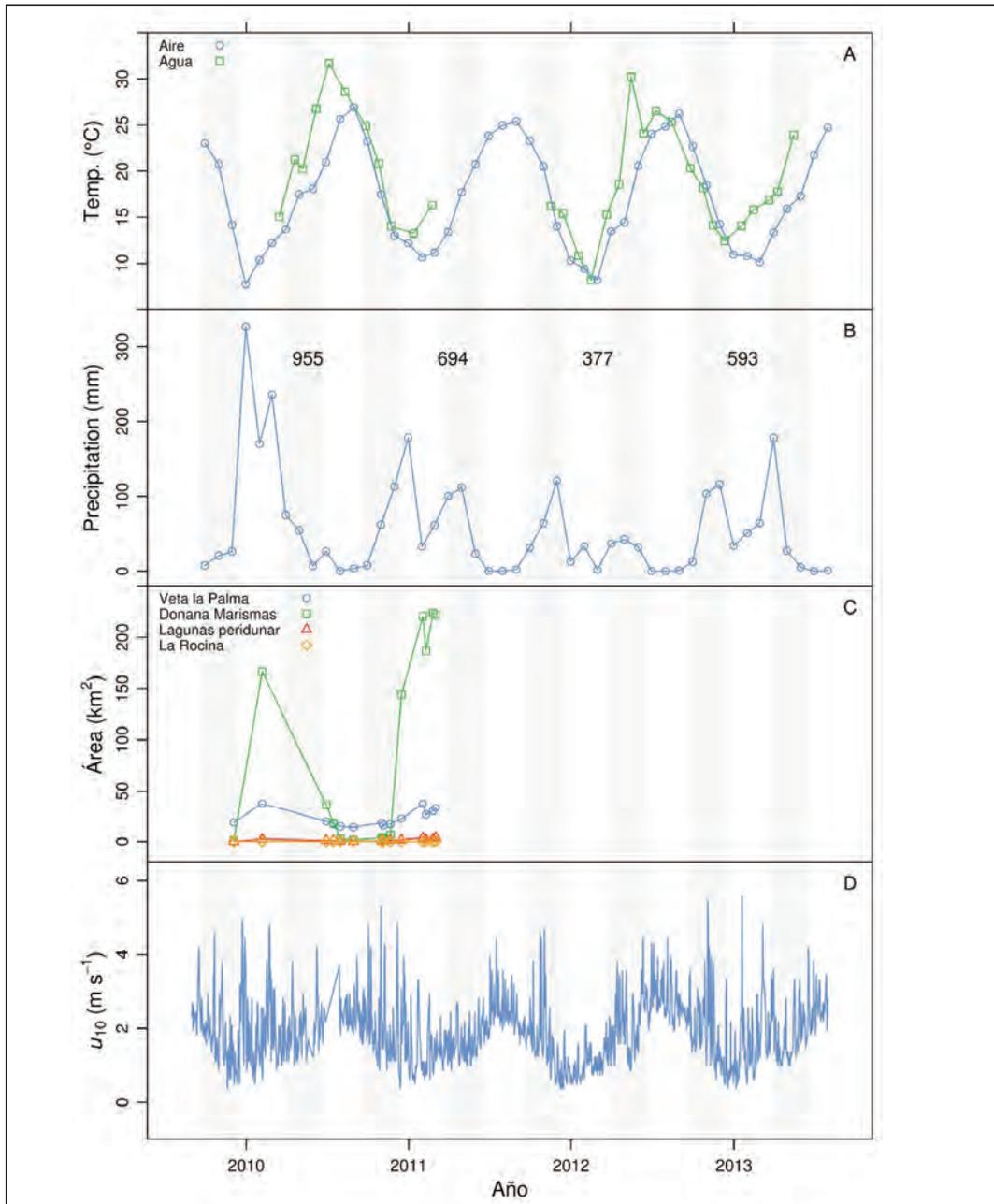
Table 1. Median chemical characteristics of the water bodies between March 2010 and March 2011. Letters indicate significantly different groups (KWMC, p<0.05).

## Proyectos de investigación en parques nacionales: 2010-2013

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M11
<b>Salinidad</b>	2,4 <sup>abcd</sup>	3,3 <sup>abc</sup>	28,8 <sup>e</sup>	29,3 <sup>ab</sup>	0,6 <sup>cd</sup>	5,2 <sup>abc</sup>	0,2 <sup>d</sup>	2,3 <sup>bc</sup>	1 <sup>cd</sup>	2,9 <sup>abcd</sup>
<b>O<sub>2</sub> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	276,9 <sup>ab</sup>	365,2 <sup>ab</sup>	264,1 <sup>e</sup>	326,1 <sup>ab</sup>	409,9 <sup>b</sup>	374 <sup>ab</sup>	327 <sup>ab</sup>	366,7 <sup>ab</sup>	356,2 <sup>ab</sup>	286,6 <sup>ab</sup>
<b>pH(NBS)</b>	8,5 <sup>ab</sup>	9,2 <sup>a</sup>	8,7 <sup>ab</sup>	8,8 <sup>ab</sup>	8,9 <sup>ab</sup>	9,2 <sup>ab</sup>	8,3 <sup>b</sup>	9,3 <sup>a</sup>	8,8 <sup>ab</sup>	9 <sup>ab</sup>
<b>A<sub>1</sub> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	1596,6 <sup>ab</sup>	2978 <sup>ab</sup>	3557,3 <sup>e</sup>	3254 <sup>ab</sup>	4573,3 <sup>e</sup>	5094,8 <sup>o</sup>	1354,5 <sup>b</sup>	4448,2 <sup>e</sup>	3574,5 <sup>o</sup>	4447,8 <sup>ab</sup>
<b>CID (mmol L<sup>-1</sup>)</b>	1,5 <sup>abc</sup>	2,3 <sup>abc</sup>	2,9 <sup>ab</sup>	2,7 <sup>abc</sup>	4,2 <sup>c</sup>	3,9 <sup>ac</sup>	1,3 <sup>b</sup>	3,6 <sup>ac</sup>	3,3 <sup>ac</sup>	4 <sup>abc</sup>
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	0,2 <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	0,5 <sup>e</sup>	0,4 <sup>o</sup>	7,7 <sup>b</sup>	1,9 <sup>ab</sup>	1,2 <sup>ab</sup>	0,5 <sup>e</sup>	1,9 <sup>ab</sup>	0,5 <sup>ab</sup>
<b>Si(OH)<sub>4</sub> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	9,5 <sup>abc</sup>	9,7 <sup>a</sup>	32,3 <sup>o</sup>	43 <sup>ab</sup>	157 <sup>c</sup>	11,7 <sup>ab</sup>	128,5 <sup>bc</sup>	283,9 <sup>c</sup>	339,8 <sup>c</sup>	57,3 <sup>abc</sup>
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	0 <sup>abc</sup>	0,1 <sup>abc</sup>	0 <sup>ab</sup>	0 <sup>a</sup>	0 <sup>abc</sup>	0 <sup>abc</sup>	61,9 <sup>c</sup>	0,1 <sup>abc</sup>	1,5 <sup>bc</sup>	0 <sup>abc</sup>
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	0,2 <sup>ab</sup>	0,3 <sup>ab</sup>	0,2 <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	0,9 <sup>b</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	0,3 <sup>ab</sup>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	1,8 <sup>abc</sup>	2 <sup>abc</sup>	0,4 <sup>o</sup>	0,3 <sup>o</sup>	1,3 <sup>ab</sup>	4,4 <sup>bc</sup>	3,5 <sup>bc</sup>	3,1 <sup>c</sup>	3,1 <sup>bc</sup>	1,5 <sup>abc</sup>
<b>NOD (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	64,5 <sup>abc</sup>	123,7 <sup>ab</sup>	137,2 <sup>o</sup>	160,4 <sup>ac</sup>	59,9 <sup>b</sup>	292,5 <sup>ac</sup>	56,4 <sup>b</sup>	528,6 <sup>c</sup>	137,8 <sup>ab</sup>	93,4 <sup>abc</sup>
<b>COD (µmol L<sup>-1</sup>)</b>	0,7 <sup>ab</sup>	1,3 <sup>ab</sup>	1,7 <sup>a</sup>	1,8 <sup>o</sup>	0,7 <sup>b</sup>	6,4 <sup>ac</sup>	1,3 <sup>ab</sup>	6,6 <sup>c</sup>	3,2 <sup>ac</sup>	1,5 <sup>abc</sup>
<b>Cl<sub>a</sub> (µg L<sup>-1</sup>)</b>	8,8 <sup>ab</sup>	11,4 <sup>ab</sup>	55,9 <sup>ab</sup>	39,3 <sup>ab</sup>	5 <sup>e</sup>	353,7 <sup>b</sup>	47,3 <sup>b</sup>	61,6 <sup>b</sup>	8,1 <sup>ab</sup>	6,2 <sup>ab</sup>
<b>SS (mg L<sup>-1</sup>)</b>	25 <sup>abc</sup>	78 <sup>abc</sup>	295 <sup>e</sup>	263,5 <sup>o</sup>	22 <sup>b</sup>	272 <sup>ac</sup>	60 <sup>bc</sup>	110 <sup>ac</sup>	36,5 <sup>bc</sup>	51 <sup>abc</sup>
<b>MOP (mg L<sup>-1</sup>)</b>	9,5 <sup>abc</sup>	21 <sup>abc</sup>	59 <sup>ab</sup>	53 <sup>ab</sup>	11 <sup>c</sup>	204 <sup>ab</sup>	16 <sup>ac</sup>	88 <sup>b</sup>	17 <sup>oc</sup>	14 <sup>abc</sup>

Tabla 2. Valores medios de las variables químicas medidas en los diferentes cuerpos de agua entre noviembre de 2011 y noviembre de 2013. Los superíndices indican grupos significativamente diferentes (KWMc, p<0.05).

Tabla 2. Median chemical characteristics of the water bodies between November 2011 and November 2013. Letters indicate significantly different groups (KWMc, p<0.05).



**Figura 2.** Variabilidad temporal de la temperatura del agua y del aire (A), precipitación mensual (B), cobertura acuática obtenida mediante teledetección (C) y velocidad media del viento a una altura de 10 metros sobre la superficie terrestre (D). Los periodos sombreados separan las estaciones de año. Los números en el panel B indican las precipitaciones medias anuales (2010-2013).

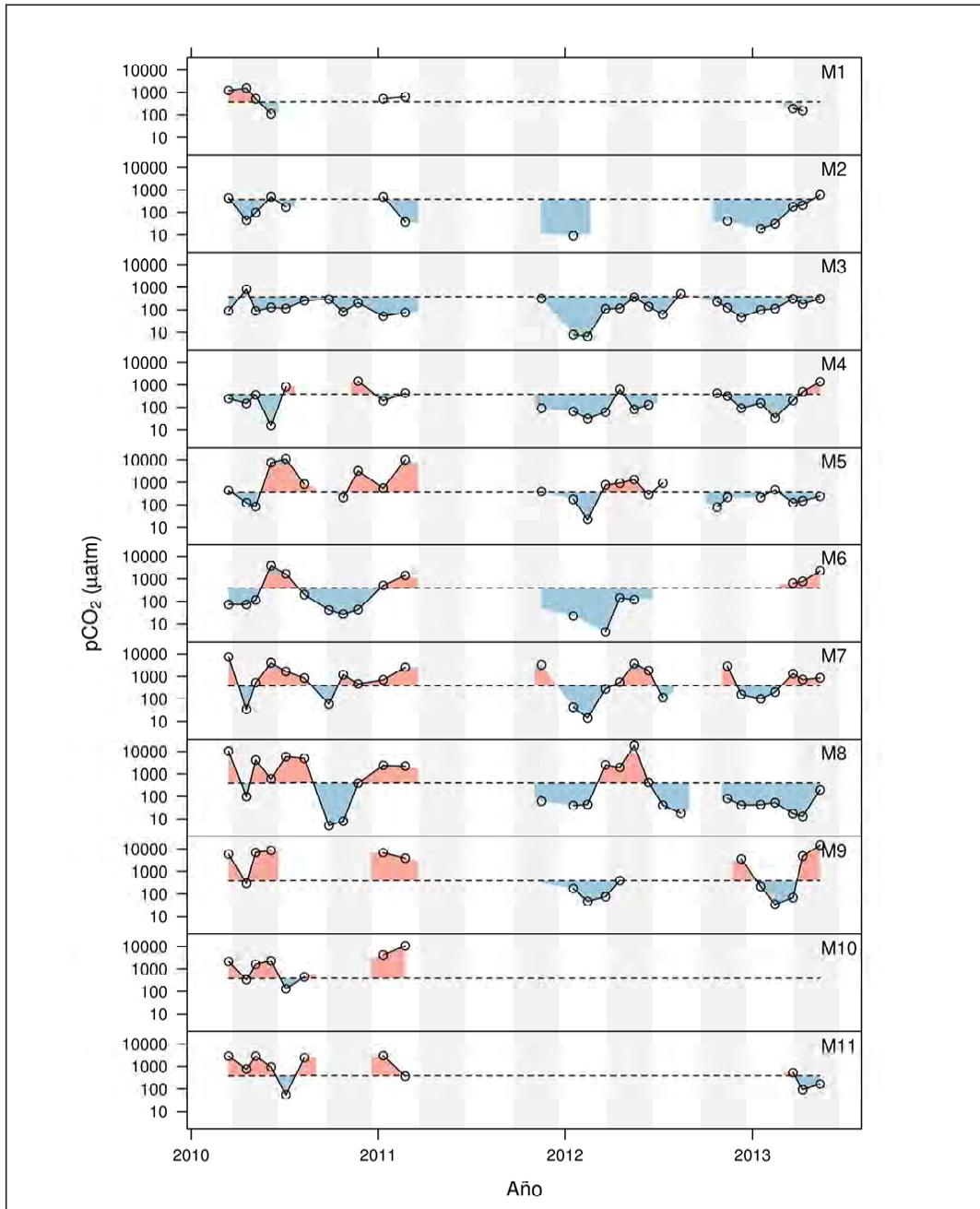
**Figure 2.** Time-series plots of air and water temperature (A), monthly rainfall (B), water coverage derived by remote sensing (C) and daily mean wind velocity at a height of 10 m (D). Light and dark shading represents seasons. Numbers in panel B indicate mean annual rainfall (2010-2013).

con un claro patrón estacional que fue similar en todas los puntos de muestreo (Fig. 2A). La precipitación mensual osciló entre un mínimo de 0 mm en verano de 2010 y un máximo de alrededor de 250 mm en el invierno 2009 y finales de otoño de 2010 (Fig. 2B), pero en general el invierno-primavera de 2010 la media de precipitaciones fue superior a la media anual mientras que el mismo periodo de 2012 fue netamente inferior a ésta. Los humedales de Doñana presentaron la mayor extensión de cobertura acuática, alcanzando un máximo de 224 km<sup>2</sup> en febrero 2011 (Fig. 2C) mientras que los valores mínimos de ésta (1 a 3 km<sup>2</sup>) se observaron a finales de verano-otoño del mismo (Fig. 2C). Las balsas de Veta la Palma tuvieron la segunda mayor cobertura acuática con relativos pocos cambios en la misma a lo largo del período de estudio, oscilando entre 14 y 37 km<sup>2</sup> (Fig. 2C). En las lagunas peridunares la cobertura acuática varió estacionalmente (0,1 a 4 km<sup>2</sup>) mientras que en La Rocina se obtuvieron valores < 0,1 km<sup>2</sup> (Fig. 2C). También se observaron diferencias significativas entre las estaciones para la mayoría de los parámetros químicos (Tablas 1 y 2). De acuerdo a las concentraciones de Cl<sup>-</sup> que se registraron, la mayoría de los cuerpos de agua pueden ser clasificados entre meso y eutróficos (CARLSON, 1977). Durante el periodo de sequía se registraron importantes acumulaciones de biomasa fitoplanctónica que dio lugar a niveles de clorofila muy elevados (Tabla 2). Las balsas de Veta la Palma (M1: M4) mostraron en general, mayores salinidades en comparación con el Arroyo de La Rocina (M7) y las lagunas dunares (M8). No obstante, debido a las variaciones estacionales, la mayoría de los sistemas acuáticos pueden ser catalogados entre oligo y mesohalinos (KWMC,  $p < 0,05$ ). El análisis de componentes principales de las variables físico-químicas reveló que los datos podían agruparse en 4 componentes que explicaban una varianza acumulada del 70% (MORRIS *et al.*, 2013). Los componentes 1 (26,4% de la varianza) y 2 (18,7%) suponían casi el 50% de la varianza y se hallan relacionados con la estacionalidad y la naturaleza de los cuerpos de agua respectivamente. Valores positivos del componente 1 se asociaron con elevadas concentraciones de las variables relacionadas con la biomasa fitoplanctónica (MOP, SS, Cla y MOD) y tempe-

raturas altas mientras que los valores negativos se asociaron a altas concentraciones de nitrato, velocidad del viento, presencia de lluvias y extensión de la inundación, variables atribuibles a fenómenos primaverales. Por su parte, los valores positivos del componente 2 se relacionaban con altas pCO<sub>2</sub> y elevadas concentraciones de fosfatos y silicatos en los humedales M5, M9, M10 y M11, mientras que los negativos agrupaban altas salinidades, oxígeno disuelto considerable y elevado pH en los estanques de Veta La Palma. El resto de ecosistemas se incluían entre estos dos extremos.

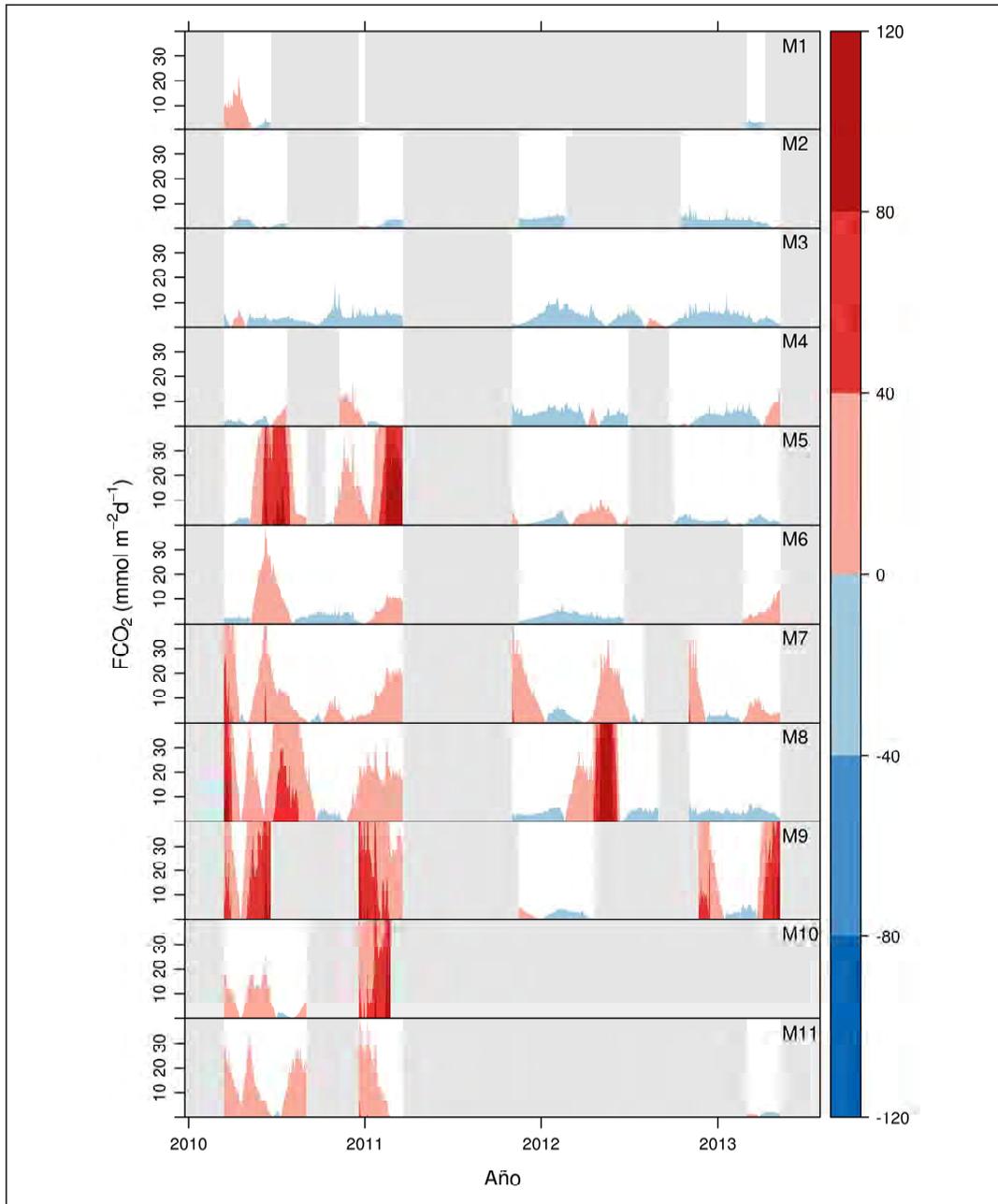
Los valores de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en los diferentes sistemas acuáticos de Doñana examinados desde Marzo de 2009 a Noviembre de 2013 se ha representado en la Figura 3. En las estaciones mesohalinas de Veta La Palma los valores de pCO<sub>2</sub> fueron en la mayor parte de los meses, inferiores a la concentración atmosférica de este gas y exhibieron una variabilidad estacional reducida. Por el contrario, los humedales temporales (M9, M10 y M11) contenían niveles de pCO<sub>2</sub> relativamente constantes y elevados (>2000  $\mu\text{atm}$ ), particularmente durante la época de inundación. Por su parte, los sistemas oligohalinos semi-permanentes (M5, M6, M7 y M8) exhibieron una gran variabilidad temporal y rangos de pCO<sub>2</sub> extremos, muy bajos en primavera y otoño (<100  $\mu\text{atm}$ ) y muy elevados en (>3000  $\mu\text{atm}$ ) en verano e invierno. Fruto de estas variaciones en la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto, se observaron en todos los sistemas acuáticos durante la primavera e inicio de verano, importantes flujos de este gas entre la columna de agua y la atmósfera y dirigidos hacia esta última (de 10 a 200 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) con excepción de las balsas de Veta La Palma. Durante ciertos periodos cortos se detectaron flujos negativos de menor magnitud (-5 a -10 mmol CO<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) en todos los hábitats acuáticos del parque, que indican una captación de CO<sub>2</sub> por la columna de agua (Fig. 4).

Por otro lado, el análisis de la información disponible para las aguas del estuario del río Guadalquivir adyacente al P.N de Doñana indicó que la profunda heterotrofia permanente que experimenta el sistema (RUIZ *et al.*, 2014), redundaba en una considerable emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera,



**Figura 3.** Variación estacional de la pCO<sub>2</sub> en la columna de agua en los sistemas acuáticos considerados (leyenda en la Fig. 1). La línea discontinua corresponde a la pCO<sub>2</sub> atmosférica. La ausencia de datos se debe a períodos en los que el nivel de agua era demasiado reducido para un muestreo significativo. El sombreado claro y oscuro representa las estaciones del año.

**Figure 3.** Seasonal variation in pCO<sub>2</sub> at the water column in each of the sites. Dash line is the measured atmospheric pCO<sub>2</sub>. Gaps in the data represent periods when water levels were too low for sampling. Light and dark shading represents seasons.



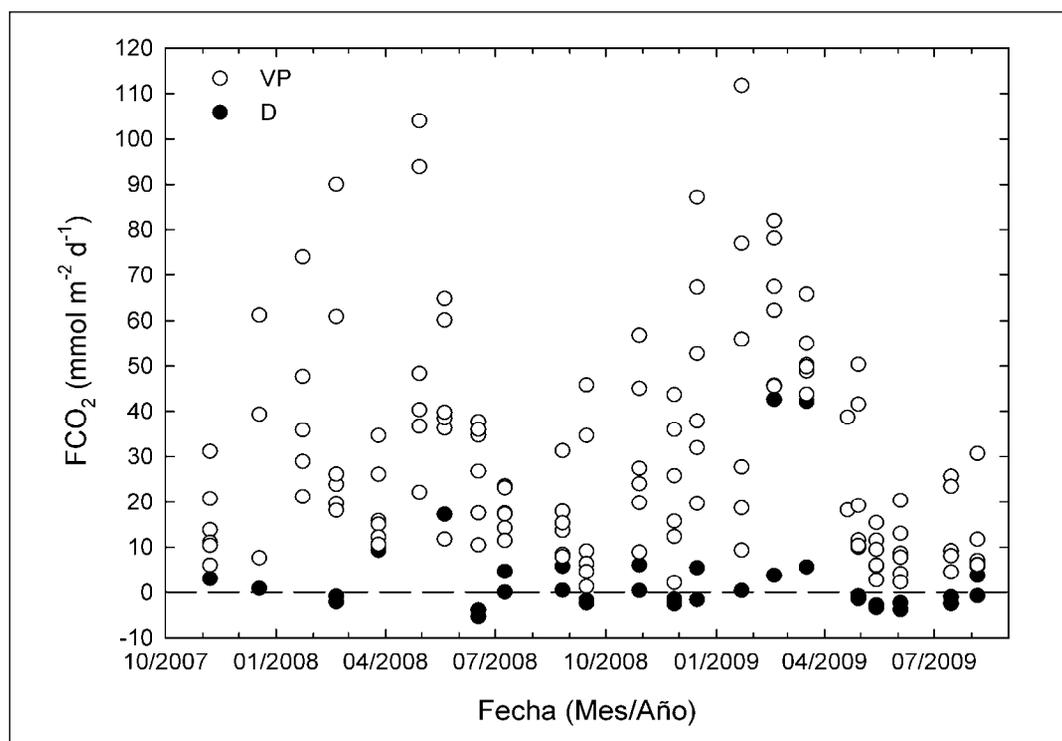
**Figura 4.** Intercambio de CO<sub>2</sub> entre la atmósfera y la columna de agua de los diferentes sistemas acuáticos analizados en el A.N. de Doñana (leyenda en la Fig. 1) desde marzo de 2010 a mayo de 2013. Los colores representan la magnitud y dirección de dicho intercambio. El eje y muestra la magnitud del segmento (polígonos grises: no datos debido a la escaso espesor de la lámina de agua que impedía un muestreo representativo).

**Figure 4.** Air-water CO<sub>2</sub> exchange in the aquatic systems of Doñana N.A. Colours represent the magnitude and direction of fluxes. The y axis represents one magnitude segment (grey polygons=no data due to the reduced water level).

particularmente la zona de margen del río que bordea Veta La Palma con un flujo promedio de 29,91 mmol C m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Fig. 5). Por el contrario, la zona de estuario próxima a la desembocadura actuó durante ciertos periodos del ciclo anual como sumidero de carbono con un flujo promedio de 3,18 mmol C m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Fig. 5).

El cálculo del inventario anual integrado durante el periodo 2010-2011 para el compartimento acuático del Área Natural de Doñana (excluyendo el estuario del Guadalquivir) indica que funcionó como una fuente neta de CO<sub>2</sub> a la atmósfera equivalente a 5,2 mol C m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>. Considerando la superficie relativa de agua de cada sistema, se comprobó que la inundación estacional ejerce una influencia fundamental sobre la magnitud de los flujos de carbono en los humedales temporales. Debido a la mayor área de

estas zonas (de 4 a 7 veces la superficie de Veta la Palma durante la época lluviosa), la contribución de los sistemas acuáticos temporales a las tasas de transporte de CO<sub>2</sub> aire-agua diarias durante este periodo fue de 5 a 20 Mmol CO<sub>2</sub> año<sup>-1</sup>, un orden de magnitud superior que en el resto de sistemas. El transporte de carbono regional anual computado fue de 12,95, 0,21, 0,004 y -0,05 GgC año<sup>-1</sup> en las lagunas temporales del Parque («Marismas de Doñana»), las lagunas peridunares, La Rocina y los estanques de Veta La Palma respectivamente (MORRIS *et al.*, 2013). Combinando estas estimas, el transporte anual resultó en un valor de 13,12 GgC año<sup>-1</sup> (MORRIS *et al.*, 2013). La media anual del intercambio de CO<sub>2</sub> en todos los sistemas (5,2 molC m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>) es similar a la media global mundial correspondiente a los grandes lagos (6,0 molC m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>, ALIN y JOHNSON, 2007). El flujo más elevado obser-



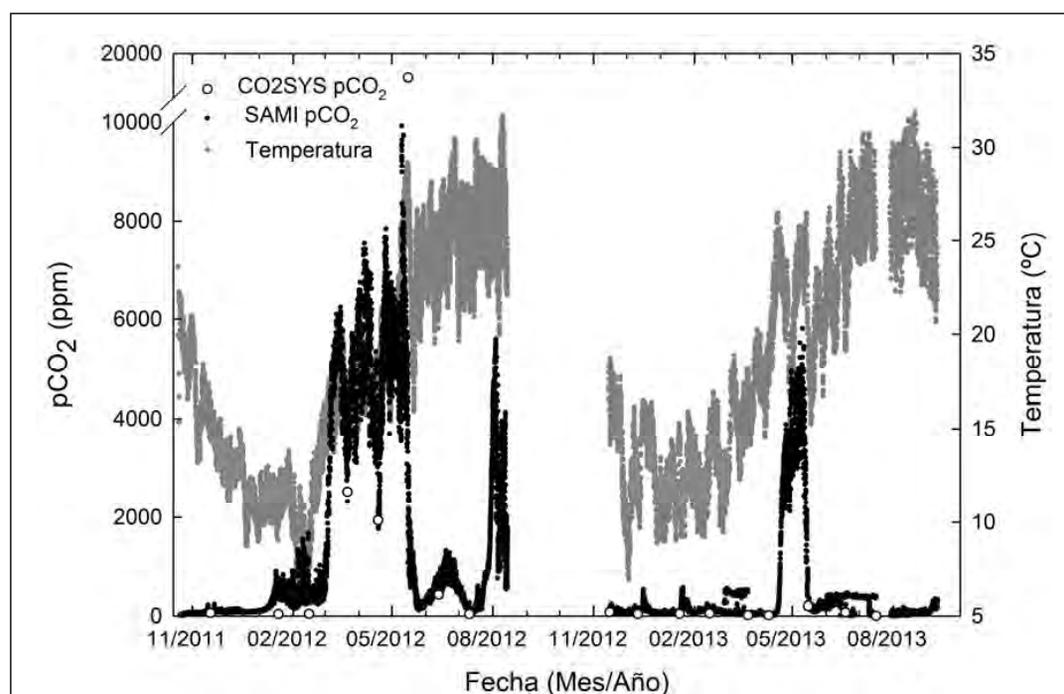
**Figura 5.** Intercambio de CO<sub>2</sub> entre la atmósfera y la columna de agua en el estuario del río Guadalquivir desde octubre de 2007 hasta septiembre de 2009 (VP: adyacente a las balsas de Veta La Palma; D: desembocadura del río).

**Figure 5.** Air-water CO<sub>2</sub> exchange in the Guadalquivir River estuary from October 2007 to September 2009 (VP: adjacent region to Veta La Palma ponds; D: river mouth).

vado en la marisma ( $13,4 \text{ molC m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ) es equivalente a la media del conjunto de los estuarios europeos ( $15,8 \text{ molC m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , FRANKIGNOUILLE y BORGES, 2001) aunque un orden de magnitud inferior al registrado en ecosistemas con aportes de carbono tan masivos como el delta del Amazonas (RUDORFF *et al.*, 2011). Valores negativos de los flujos (correspondientes a incorporación de  $\text{CO}_2$  atmosférico) son relativamente inusuales en ecosistemas acuáticos de transición aunque el menor valor medido en Veta La Palma ( $-1,6 \text{ molC m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ) es similar al reportado en ambientes tropicales como el lago Aby de Costa de Marfil ( $-3,9 \text{ molC m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , KONÉ *et al.*, 2009) y en aguas de la plataforma continental del Golfo de Cádiz y ( $-0,4 \text{ molC m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , HUERTAS *et al.*, 2006) y del Estrecho de Gibraltar ( $-0,6 \text{ molC m}^{-2} \text{ año}^{-1}$  DE LA PAZ, 2011). No obstante, el intercambio de  $\text{CO}_2$  aire-agua constituye sólo uno de

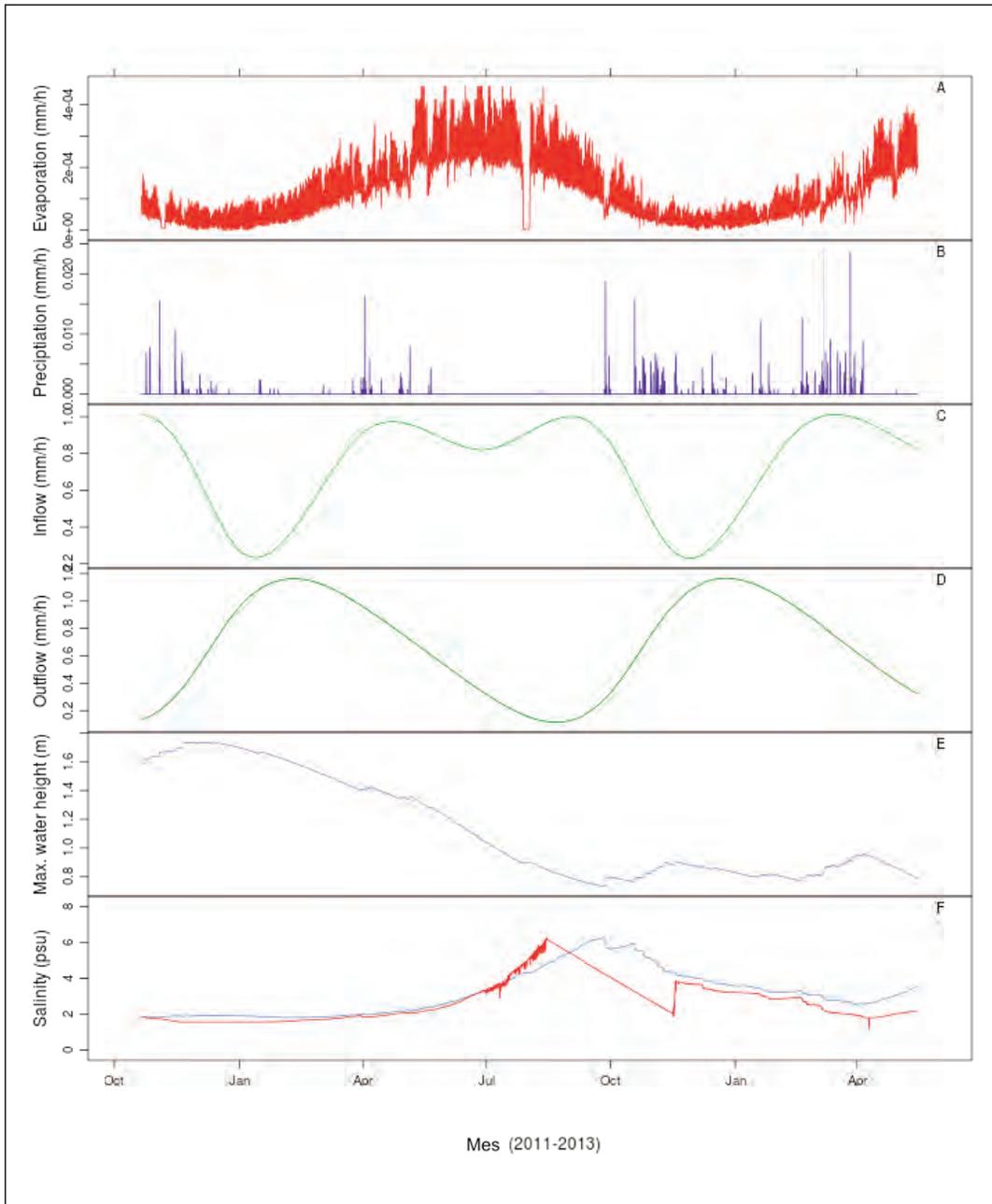
los componentes del intercambio neto ecosistémico de  $\text{CO}_2$  (NEE) en la marisma. La contribución de otros procesos como la incorporación por parte de las plantas vasculares y la absorción del suelo durante períodos de sequía, debe ser incluida y computada en el análisis. Una primera estimación de la producción primaria neta de los ecosistemas terrestres en la región de Doñana arrojó un valor de  $75 \pm 50 \text{ GgC año}^{-1}$ , es decir 6 veces superior a la emisión acuática y, por tanto, la región en su conjunto actuó como un importante sumidero de carbono (MORRIS *et al.*, 2013).

El análisis de los datos recopilados durante ciclos hidrológicos diferentes indicó que el intercambio de  $\text{CO}_2$  entre la atmósfera y el compartimento acuático del P.N. de Doñana está controlado por la inundación estacional. Es decir, durante la época de inundación de las marismas, la materia



**Figura 6.** Variabilidad temporal (periodicidad diaria) de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y de la temperatura medidas in situ en aguas de la laguna de Santa Olalla desde noviembre de 2011 a noviembre de 2013. Los símbolos corresponden a los valores de  $\text{pCO}_2$  calculados a partir de los datos discretos de pH y alcalinidad registrados en los muestreos mensuales.

**Figure 6.** Temporal variability (per daily basis) of the in situ partial pressure of  $\text{CO}_2$  and water temperature in Santa Olalla lagoon system from November 2011 to November 2013. Symbols represent  $\text{pCO}_2$  values calculated from discrete data of pH and alkalinity recorded during the monthly samples.

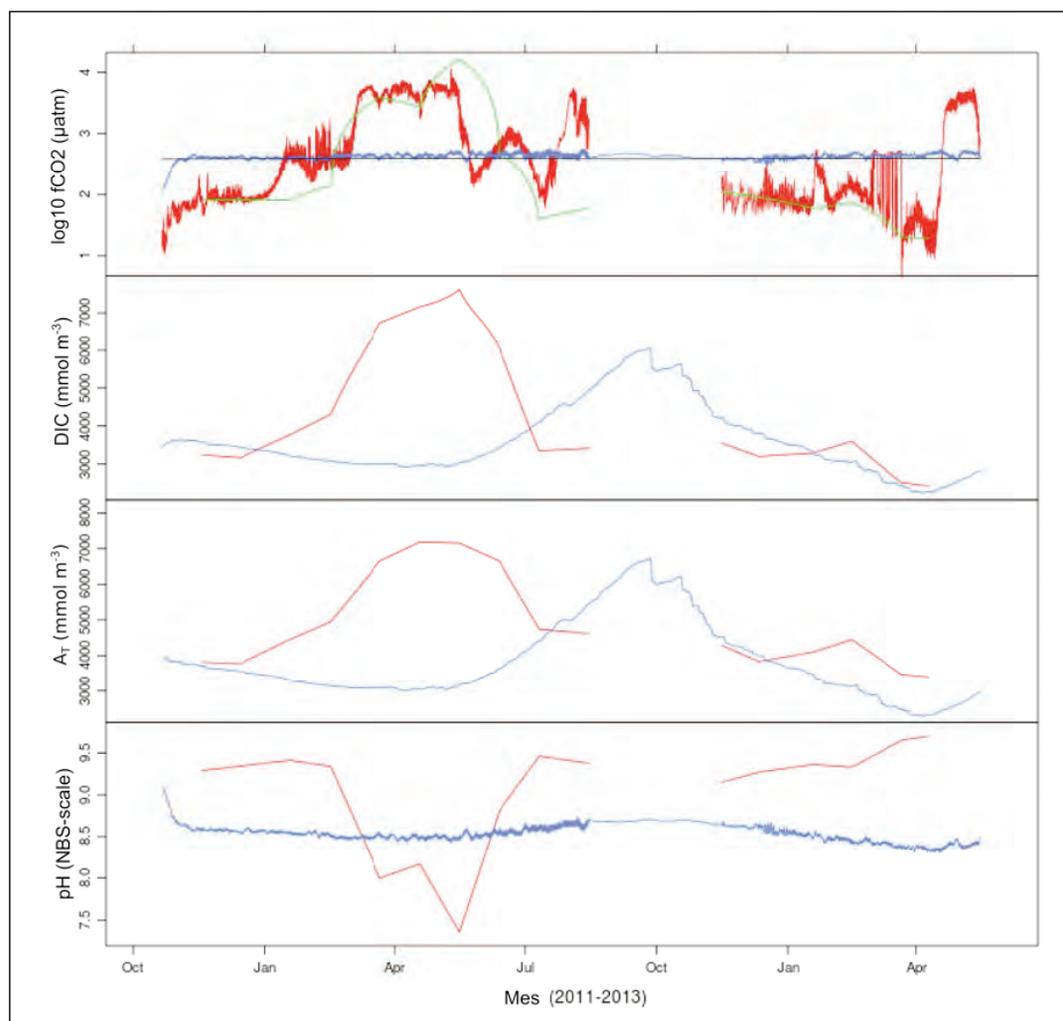


**Figura 7.** Componentes del balance hídrico en el sistema lagunar permanente de Santa Olalla. A) evaporación, B) precipitación, C) aportes de agua desde el acuífero subterráneo, D) pérdidas de agua, E) nivel máximo de agua y F) balance salino con valores medidos in situ (línea roja) y esperados de acuerdo al modelo (línea azul).

**Figure 7.** Water balance components in the permanent Santa Olalla lagoon system. A) evaporation B) precipitation C) water inputs from the underground aquifer D) water losses, E) maximum water level and F) salt balance with values measured in situ (red line) and predicted according to the model (blue line).

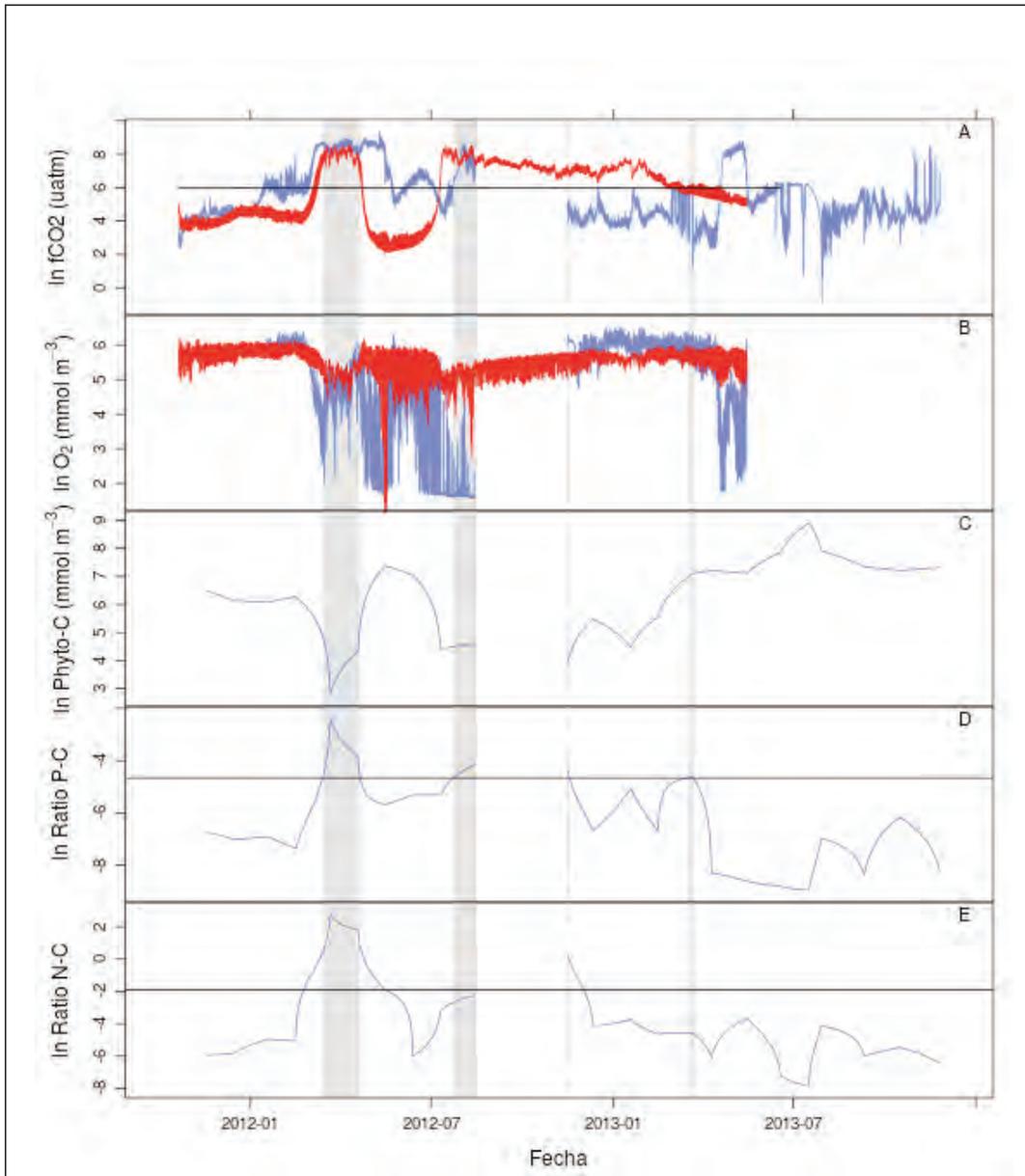
orgánica de los campos circundantes se acumula en ellas, se degrada y provoca la formación de  $\text{CO}_2$  en la columna de agua, parte del cual se libera a la atmósfera (la correlación observada entre la  $\text{pCO}_2$  y la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$ , PPMC,  $r=0,5$ ,  $p<0,001$ , sugiere que el exceso de  $\text{CO}_2$  disuelto se debió a la remineralización de la MO). Tras este periodo inicial, el fitoplancton va incor-

porando gradualmente dicho  $\text{CO}_2$  a través de la fotosíntesis, ya que la inundación también favorece el aumento de nutrientes esenciales para que estos organismos puedan fijar el carbono. Los humedales con periodos de inundación más prolongados capturan más  $\text{CO}_2$ , y parte del carbono fijado se almacena en los sedimentos de manera permanente.



**Figura 8.** Variabilidad temporal observada (línea roja) y esperada debida exclusivamente a los procesos físicos implicados en el balance hídrico (línea azul) de las variables del sistema del carbono inorgánico disuelto en aguas de la laguna de Santa Olalla. De arriba a abajo: presión parcial de  $\text{CO}_2$ , carbono inorgánico total, alcalinidad total y pH.

**Figure 8.** Temporal variability observed (red line) and expected due exclusively to the physical processes involved in the water balance (blue line) of the inorganic carbon system variables in waters of the Santa Olalla lagoon system. From top to the bottom:  $\text{pCO}_2$ , total dissolved inorganic carbon, total alkalinity and pH.



**Figura 9.** Variabilidad temporal de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (A), de oxígeno disuelto (B) del carbono debido a la concentración de clorofila como proxy de la comunidad fitoplanctónica (C), del ratio P:C y del ratio N:C (E) en aguas del sistema lagunar de Santa Olalla. La línea roja en los paneles A y B representa los valores observados mientras que la azul corresponde a la tendencia predicha por el modelo. La línea horizontal negra (paneles D y E) corresponde a los ratios de Redfield, de tal manera que valores por encima del mismo indican limitación por nutrientes en el medio.

**Figure 9.** Temporal variability of the partial pressure of CO<sub>2</sub> (A), dissolved oxygen (B) chlorophyll carbon derived (C) P:C ratio and N:C ratio (E) in waters of Santa Olalla lagoon system. Red line in panels A and B represents the observed values whereas blue line indicates the trend predicted by the model. Black horizontal line (panels D and E) marks the Redfield ratio, with higher values indicating nutrient limitation for phytoplankton growth.

Con el fin de examinar las diferentes escalas de variabilidad temporal de la concentración de  $\text{CO}_2$ , se procedió al análisis de la información recopilada por los sensores autónomos instalados en la Laguna de Santa Olalla. Este sistema lagunar fue prácticamente el único que permitió el fondeo en continuo de equipos, e incluso durante un cierto periodo tuvieron que ser retirados debido al reducido espesor de la lámina de agua (agosto-septiembre de 2012, Fig. 6). La serie de datos mostró que en determinadas épocas del año, particularmente en los meses primaverales, se producía un incremento considerable de la concentración de  $\text{CO}_2$  disuelto que se mantenía en el tiempo y que no se correlacionaba con cambios en el patrón térmico (Fig. 6). Aplicando el modelo de balance hídrico (Figs. 7 y 8), se comprobó además que los procesos físicos que gobiernan las variaciones en los niveles de agua del sistema lagunar y el transporte de masas de los constituyentes disueltos no explicaban las fluctuaciones observadas en el sistema del carbono. Por ello, se requiere un modelo biogeoquímico para reproducir la variabilidad temporal de la concentración de  $\text{CO}_2$  en el ecosistema (Fig. 9). Así, el modelo relaciona estequiométricamente los cambios en la concentración de carbono y oxígeno en el medio (Figs. 9 A y B) con la abundancia de la comunidad fitoplanctónica (Fig. 9 C), de tal modo que los periodos de flujo masivo de  $\text{CO}_2$  coinciden cuantitativamente con un colapso en la población, que conlleva la consecuente respiración de material particulado y la generación de  $\text{CO}_2$ . El decaimiento de la población algal más acusado registrado en primavera de 2012 se relaciona con la disminución en los aportes de agua y una mayor evaporación, junto al agotamiento de nutrientes (Figs. 9 D y E) y de cualquier entrada potencial de los mismos. Este patrón se repite en otros periodos del año (finales de primavera 2013), lo cual permite concluir que es la comunidad de fitoplancton el factor forzante de la variación en los niveles de carbono de las lagunas semi-permanentes y, en última instancia, de su comportamiento como fuente o sumidero de  $\text{CO}_2$  atmosférico.

## CONCLUSIONES Y APLICACIONES A LA GESTIÓN

1. El intercambio de  $\text{CO}_2$  entre la atmósfera y el compartimento acuático del P.N. de Doñana está controlado por la inundación estacional.
2. La supersaturación de  $\text{CO}_2$  en las marismas proviene principalmente de la remineralización de la materia orgánica de naturaleza alóctona que es introducida por las aguas de inundación. En los sistemas lagunares peridunares, la comunidad fitoplanctónica es el principal factor forzante y controlador de las variaciones en la concentración de  $\text{CO}_2$  disuelto.
3. La elevada productividad de los organismos fotoautótrofos de las marismas da lugar a que anualmente Doñana se convierta en un sumidero para el  $\text{CO}_2$  atmosférico.
4. Humedales con períodos de inundaciones más prolongados capturan más  $\text{CO}_2$ , por tanto, cualquier práctica o fenómeno que contribuya a reducir la cantidad de agua en los ecosistemas estudiados, modifica de manera notable el papel de Doñana como secuestrador de carbono.
5. La teledetección para evaluar los niveles de inundación de los sistemas acuáticos del Parque constituye una herramienta de gran interés para la gestión del espacio natural, ya que facilita la estimación de la cobertura acuática de manera remota, precisa y a reducido coste.
6. La captura de  $\text{CO}_2$  es un servicio ecosistémico que prestan los humedales del P.N. de Doñana que podría verse reducido en el futuro a causa de la actividad humana y el cambio climático, ya que ambos factores reducen el aporte hídrico a este entorno natural.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Maria Ferrer Marco, Antonio Moreno y Manuel Arjonilla su participación en la recolección y análisis de muestras. Así mismo, agradecemos al personal del Área Natural de Doñana su asistencia logística. Particular mención mere-

cen Miguel Medialdea, y el personal y propietarios de Veta la Palma por proporcionar información y acceso a sus estanques acuícolas. La interacción con el proyecto P09-RNM-4744 financiado por la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa fue particularmente útil para obtener datos previos. SF y EPM disfrutaron de una Beca JAE PREDOCTORAL y un contrato JAE DOCTORES 2010 del CSIC, respectivamente, financiados parcialmente por la Unión Europea (ESF2007-2013)

y el Ministerio de Economía y Competitividad. El paquete R proviene de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. y está disponible en <https://github.com/USEPA/lakemorpho>. Los datos de elevación digitales se obtuvieron del Instituto Geográfico Nacional ([www.ign.es](http://www.ign.es)) y los meteorológicos de la ICTS. Las instituciones financiadoras no jugaron ningún papel en el diseño del estudio, la recolección de datos y su análisis, publicación o preparación del manuscrito.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDAYA, M.M., GARCÍA-NOVO, F. & LLAMAS, M.R. 2010. Incorporating the water footprint and environmental water requirements into policy: Reflections from the Doñana Region (Spain). In: Paquetes de Agua Virtual, Santander: Fundación Marcelino Botín, number 5 in Observatorio del Agua. p. 193. Available: <http://www.fundacionbotin.org/>.
- ALÍN, S.R. & JOHNSON, T.C. 2007. Carbon cycling in large lakes of the world: A synthesis of production, burial, and lake-atmosphere exchange estimates. *Global Biogeochem Cycles* 21: 12 P.
- ALVAREZ-SALGADO, X.A. & MILLER, A.E.J. 1998. Simultaneous determination of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen in seawater by high temperature catalytic oxidation: conditions for precise shipboard measurements. *Mar Chem* 62: 3325-3333.
- BALMER, M.B. & DOWNING, J.A. 2011. Carbon dioxide concentrations in eutrophic lakes: Undersaturation implies atmospheric uptake. *Inland Wat* 1: 125-132.
- BATTIN, T.J., KAPLAN, L.A., FINDLAY, S., HOPKINSON, C.S., MARTI, E. *et al.* 2008. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geosci* 1: 95-100.
- BATTIN, T.J., LUYSSAERT, S., KAPLAN, L.A., AUFDENKAMPE, A.K., RICHTER, A. *et al.* 2009. The boundless carbon cycle. *Nature Geosci* 2: 598-600.
- BORGES, A. & ABRIL, G. 2011. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. In: Editors-in-Chief: Eric Wolanski, Donald McLusky, editors, *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, Waltham: Academic Press. 119-161.
- BORGES, A., DELILLE, B. & FRANKIGNOUILLE, M. 2005. Budgeting sinks and sources of CO<sub>2</sub> in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. *Geophys Res Lett* 32: 4 P.
- BORGES, A.V., ABRIL, G., DELILLE, B., DESCY, J.P. & DARCHAMBEAU, F. 2011. Diffusive methane emissions to the atmosphere from Lake Kivu (Eastern Africa). *J Geophys Res* G 116: 03032.
- CAI, W.J. & WANG, Y. 1998. The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. *Limnol Oceanogr* 43(4): 657-668.
- CAO, M., MARSHALL, S. & GREGSON, K. 1996. Global carbon exchange and methane emissions from natural wetlands: Application of a process-based model. *J Geophys Res* 101: 14399-14414.
- CARLSON, R.E. 1977. A trophic state index for lakes. *Limnol Oceanogr* 22: 361-369.
- COLE, J.J. & CARACO, N.F. 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a lowwind oligotrophic lake measured by the addition of SF<sub>6</sub>. *Limnol Oceanogr* : 647-656.
- COLE, J.J. & CARACO, N.F. 2001. Carbon in catchments: Connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Mar Fresh Res* 52: 101-110.
- COLE, J.J., PRAIRIE, Y.T., CARACO, N.F., MCDOWELL, W.H. & TRANVIK, L.J. *et al.* 2007. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10: 172-185.
- DE LA PAZ, M., GÓMEZ-PARRA, A. & FORJA, J. 2007. Inorganic carbon dynamic and airwater CO<sub>2</sub> exchange in the Guadalquivir Estuary (SW Iberian Peninsula). *J Mar Sys* 68: 265-277.

*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2010-2013*

- DE LA PAZ, M., HUERTAS, I.E., PADÍN, X.A., GÓNZALEZ-DÁVILA, M., SANTANA-CASIANO, M., FORJA, J.M., ORBI, A., PÉREZ, F.F. & RÍOS, A.F. 2011. Reconstruction of the seasonal cycle of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the Strait of Gibraltar. *Marine Chemistry* In Press, Corrected Proof.
- DEAN, W.E. & GORHAM, E. 1998. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands. *Geology* 26: 535-538.
- DICKSON, A.G. 1990. Standard potential of the reaction:  $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$ , and the standard acidity constant of the ion  $\text{HSO}_4^-$  in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *J ChemThermodyn* 22: 113-127.
- DOWNING, J.A. 2009. Plenary lecture global limnology: Up-scaling aquatic services and processes to planet Earth. *VerhInternat Verein Limnol* 30: 1149-1166.
- DOWNING, J.A., COLE, J.J., MIDDELBURG, J.J., STRIEGL, R.G., DUARTE, C.M. *et al.* 2008. Sediment organic carbon burial in agriculturally eutrophic impoundments over the last century. *Global Biogeochem Cycles* 22: 10 P.
- DOWNING, J.A., PRAIRIE, Y.T., COLE, J.J., DUARTE, C.M., TRANVIK, L.J. *et al.* 2006. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnol Oceanogr*:2388-2397.
- DUARTE, C.M., PRAIRIE Y.T., MONTES, C., COLE, J.J., STRIEGL, R. *et al.* 2008. CO<sub>2</sub> emissions from saline lakes: A global estimate of a surprisingly large flux. *J Geophys Res* 113: 7 P.
- ESPINAR, J.L. & SERRANO, L. 2009. A quantitative hydrogeomorphic approach to the classification of temporary wetlands in the Doñana National Park (SW Spain). *Aquat Ecol* 43: 323-334.
- FERNÁNDEZ, N., PARUELO, J.M. & DELIBES, M. 2010. Ecosystem functioning of protected and altered Mediterranean environments: A remote sensing classification in Doñana, Spain. *Remote Sens Environ* 114: 211-220.
- FERRON, S., ORTEGA, T., GOMEZ-PARRA, A. & FORJA, J.M. 2007. Seasonal study of dissolved CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in a shallow tidal system of the bay of Cadiz (SW Spain). *J Mar Sys* 66 (1e4), 244e257.
- FLECHA, S., PÉREZ, F.F., NAVARRO, G., RUIZ, J., OLIVÉ, I., RODRÍGUEZ-GÁLVEZ, S., COSTAS, E. & HUERTAS, I.E. 2012. Anthropogenic carbon inventory in the Gulf of Cádiz. *Journal of Marine Systems* 92, 67-75.
- FRANKIGNOULLE, M., ABRIL, G., BORGES, A., BOURGE, I., CANON, C. *et al.* 1998. Carbon dioxide emission from european estuaries. *Science* 282: 434-436.
- FRANKIGNOULLE, M. & BORGES, A.V. 2001. Direct and indirect pCO<sub>2</sub> measurements in a wide range of pCO<sub>2</sub> and salinity values (the Scheldt estuary). *AquatGeochem* 7: 267-273.
- GIORGI, F. & LIONELLO, P. 2008. Climate change projections for the Mediterranean region. *Global Planet Change* 63: 90-104.
- GÓMEZ-RODRÍGUEZ, C., DÍAZ-PANIAGUA, C. & BUSTAMANTE, J. 2011. Cartografía de lagunas-temporales del parquenacional de Doñana, AgenciaAndaluza del Agua, Junta de Andalucía.
- GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M. & KREMLING, K. 1983. *Methods of Seawater Analysis*, 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim, Germany.
- HOFMANN, A.F., SOETAERT, K., MIDDELBURG, J.J. & MEYSMAN, F.J.R. 2010. AquaEnv – an aquatic acid-base modelling environment in R. *Aqua Geochem DOI* 10.1007/s10498-466 009-9084-1.
- HOLLISTER, J.W., MILSTEAD, W.B. & URRUTIA, M.A. 2011. Predicting maximum lake depth from surrounding topography. *PLoS ONE* 6(9): e25764.
- HOOIJER, A., PAGE, S., CANADELL, J.G., SILVIUS, M., KWADIJK, J. *et al.* 2010. Current and future CO<sub>2</sub> emissions from drained peatlands in Southeast Asia. *Biogeosciences* 7: 1505-1514.
- HUERTAS, I.E., NAVARRO, G., RODRÍGUEZ-GÁLVEZ, S. & LUBIÁN, L.M. 2006. Temporal patterns of carbon dioxide in relation to hydrological conditions and primary production in the northeastern shelf of the Gulf of Cadiz (SW Spain). *Deep Sea Res* 53: 1344-1362.
- HUERTAS, I.E., RÍOS, A.F., GARCÍA-LAFUENTE, J., MAKAOUI, A., RODRÍGUEZ-GÁLVEZ, S., SÁNCHEZ, A., ORBI, O., RUIZ, J. & PEREZ, F.F. 2009. Anthropogenic and natural CO<sub>2</sub> exchange through the Strait of Gibraltar, *Biogeosciences*, 6, 647-662, doi: 10.5194/bg-6-647-2009.

- IPCC. 2007. Climate Change 2007. The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom. New York, NY, USA.
- JGOFS. 1994. Protocols for the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) Core Measurements. IOC Manual and Guide, 29.
- JOHNSON, M.T. 2010. A numerical scheme to calculate temperature and salinity dependent air-water transfer velocities for any gas. *Ocean Sci* 7: 251-290.
- KAYRANLI, B., SCHOLZ, M., MUSTAFA, A. & HEDMARK, A.A. 2010. Carbon storage and fluxes within freshwater wetlands: A critical review. *Wetlands* 30: 111-124.
- KONÉ, Y.J.M., ABRIL, G., KOUADIO, K.N., DELILLE, B. & BORGES, A.V. 2009. Seasonal variability of carbon dioxide in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Estuar Coast* 32: 246-260.
- LAL, R. 2008. Carbon sequestration. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 363:815-830. doi:10.1098/rstb.2007.2185.
- MANZANO, M., BORJA, F. & MONTES, C. 2002. Metodología de tipificación hidrológica de los humedales españoles con vistas a su valoración funcional y a su gestión. Aplicación a los humedales de Doñana. *Bol Geol Min* 113 (3): 313-330.
- MELTON, J.R., WANIA, R., HODSON, E.L., POULTER, B., RINGEVAL, B. *et al.* 2013. Present state of global wetland extent and wetland methane modelling: Conclusions from a model inter comparison project (WETCHIMP). *Biogeosciences* 10: 753-788.
- MINTROP, L., PEREZ, F.F., GONZALEZ-DAVILA, M., SANTANA-CASIANO, J.M. & KORTZINGER, A. 2000. Alkalinity determination by potentiometry: Intercalibration using three different methods. *Cienc Mar* 26:23-27.
- MITRA, S., WASSMANN, R., VLEK, P.L.G. 2005. An appraisal of global wetland area and its organic carbon stock. *Curr Sci* 88(1): 25-35.
- MITSCH, W.J. & GOSSELINK, J.G. 2007. *Wetlands*, 4th edn. Wiley, New York, pp. 582.
- MITSCH, W.J., NAHLIK, A., WOLSKI, P., BERNAL, B., ZHANG, L. & RAMBERG, L. 2009. Tropical wetlands: seasonal hydrologic pulsing, carbon sequestration, and methane emissions. *Wetlands Ecology Management*. doi:10.1007/s11273-009-9164-4.
- MORRIS, E.P., FLECHA, S., FIGUEROLA, J., COSTAS, E., NAVARRO, G. *et al.* 2013. Contribution of Doñana Wetlands to Carbon Sequestration. *PLoS ONE* 8(8): e71456. doi: 10.1371/journal.pone.0071456.
- MOSS, B., KOSTEN, S., MEERHOF, M., BATTARBEE, R., JEPPESEN, E. *et al.* 2011. Allied attack: Climate change and eutrophication. *Inland Wat* 1: 101-105.
- OLIAS, M., GONZALEZ, F., CERON, J.C., BOLIVAR, J.P., GONZALEZ-LABAJO, J., GARCIA-LOPEZ, S. 2008. Water quality and distribution of trace elements in the Doñana aquifer (SW Spain). *Environ Geol* 55: 1555-1568.
- RENDÓN, M.A., GREEN, A.J., AGUILERA, E. & ALMARAZ, P. 2008. Status, distribution and long-term changes in the waterbird community wintering in Doñana, south-west Spain. *Biol Conserv* 141: 1371-1388.
- RIBAS-RIBAS, M., ANFUSO, E., GOMEZ-PARRA, A. & FORJA, J. 2013. Tidal and seasonal carbon and nutrient dynamics of the Guadalquivir estuary and the Bay of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *Biogeosciences* 10: 4481-4491.
- RICHEY, J.E., MELACK, J.M., AUFDENKAMPE, A.K., BALLESTER, V.M., HESS, L.L. *et al.* 2002. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature* 416: 617-620.
- RUDORFF, C.M., MELACK, J.M., MACINTYRE, S., BARBOSA, C.C.F. & NOVO, E.M.L.M. 2011. Seasonal and spatial variability of CO<sub>2</sub> emission from a large floodplain lake in the lower Amazon. *J Geophys Res* 116: 12 P.
- RUIZ, J., POLO, M.J., DIEZ-MINGUITO, M., NAVARRO, G., MORRIS, E.P., HUERTAS, I.E., CABALLERO, I., CONTRERAS, E. & LOSADA, M.A. 2014. The Guadalquivir estuary: A hot spot for environmental and human conflict. *En: Environmental Management and Governance: Advances in*

*Proyectos de investigación en parques nacionales: 2010-2013*

- Coastal and Marine Resources, Coastal Research Library 8, C.W. Finkl & C. Makowski (eds.), Springer International Publishing Switzerland.
- SACKS, L.A., HERMAN, J.S. & KONIKOW, L.F. 1992. Seasonal dynamics of groundwater lake interactions at Doñana National Park, Spain. *J Hydrol* 136: 123-154.
- SAHAGIAN, D. & MELACK, J. 1998. Global wetland distribution and functional characterization: Trace gases and the hydrologic cycle. UNT Digital Library.
- SEEKELL, D.A. & PACE, M.L. 2011. Does the pareto distribution adequately describe the size distribution of lakes? *Limnol Oceanogr* 56: 350-356.
- ST LOUIS, V.L., KELLY, C.A., DUCHEMIN, E., RUDD, J.W.M. & ROSENBERG, D.M. 2000. Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: A global estimate. *BioScience* 50: 766-775.
- TRANVIK, L.J., DOWNING, J.A., COTNER, J.B., LOISELLE, S.A., STRIEGL, R.G. *et al.* 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol Oceanogr* 54: 2298-2314.
- WANNINKHOF, R., ASHER, W.E., HO, D.T., SWEENEY, C. & MCGILLIS, W.R. 2009. Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing. *Annu Rev Mar Sci* 1: 213-44.
- YVON-DUROCHER, G., JONES, J.I., TRIMMER, M., WOODWARD, G. & MONTOYA, J.M. 2010. Warming alters the metabolic balance of ecosystems. *Phil Trans R Soc B* 365: 2117-2126.

