

Cuantificación de flujos de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera en estuarios mediante simulación en laboratorioQuantification of laboratory-simulated water-atmosphere CO<sub>2</sub> fluxes in estuaries

E. García-Luque\*

J.M. Forja

A. Gómez-Parra

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencias del Mar

Universidad de Cádiz

Apartado 40

11510 Puerto Real, Cádiz, Spain

\* E-mail: enrique.luque@uca.es

*Recibido en junio de 2003; aceptado en mayo de 2004***Resumen**

La simulación en laboratorio de los procesos que afectan a las especies químicas en su tránsito por los estuarios es una herramienta muy útil en el estudio de estos sistemas litorales. En este trabajo, se generaron en laboratorio los gradientes de salinidad propios de varios estuarios, utilizando la aproximación del estado estacionario. Así, se muestra la forma en que puede generarse en laboratorio un gradiente longitudinal de salinidad concreto en régimen estacionario y cómo gracias a ello se puede caracterizar la variación del flujo de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera a lo largo de dicho gradiente. Numerosos estuarios reales, sometidos a actuaciones antropogénicas, presentan una cierta sobresaturación de CO<sub>2</sub> respecto a la atmósfera, con valores de pCO<sub>2</sub> en agua entre 500 y 9500  $\mu$ atm. En todos los experimentos realizados también se han obtenido valores de pCO<sub>2</sub> superiores a la pCO<sub>2</sub> atmosférica mundial media. Por otro lado, todos los flujos de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera cuantificados en laboratorio descienden de forma exponencial con el incremento de salinidad. Este mismo comportamiento ha sido descrito en diferentes estuarios reales europeos por distintos autores.

*Palabras clave:* CO<sub>2</sub>, flujos agua-atmósfera, simulación, estuarios.

**Abstract**

Laboratory simulation of the processes that affect chemical species as they pass through estuaries is a useful tool for the study of these littoral systems. In this work, laboratory generation of the salinity gradients of several estuaries was performed using the steady state approach. We show how longitudinal salinity gradients can be generated in the laboratory, in order to characterize water-atmosphere CO<sub>2</sub> flux variations along different salinity gradients. Many natural estuaries, exposed to anthropogenic influence, show oversaturation of CO<sub>2</sub> relative to the atmosphere, with water pCO<sub>2</sub> values between 500 and 9500  $\mu$ atm. In all the experiments performed, pCO<sub>2</sub> values higher than the mean atmospheric pCO<sub>2</sub> were obtained. On the other hand, all the experimentally quantified water-atmosphere CO<sub>2</sub> fluxes decrease exponentially with the increase in salinity. This same behaviour has been reported for several European estuaries by different authors.

*Key words:* CO<sub>2</sub>, water-atmosphere fluxes, simulation, estuaries.

**Introducción**

Entre las principales ventajas de la simulación de procesos que afectan a las especies químicas en estuarios pueden citarse la posibilidad de sistematizar su estudio limitando el número de variables que influyen en ellas de manera simultánea o reducir notablemente el tiempo necesario para reproducir diferentes condiciones en el estuario.

La simulación requiere la reproducción a escala, en laboratorio, del régimen de mezcla de las masas de agua fluvial y marina. Hasta la fecha, la generación del gradiente longitudinal

**Introduction**

Among the main advantages of simulating processes that affect chemical species in estuaries are the possibility of systematizing the study by limiting the number of variables that have a simultaneous influence or of notably reducing the time necessary to reproduce different conditions in the estuary.

Simulation requires the laboratory-scale reproduction of the mixing regime of river and seawater masses. To date, the longitudinal salinity gradient that characterizes a certain estuary has been generated using the steady state approach, which

de salinidad que caracteriza a un estuario dado se ha realizado utilizando la aproximación conceptual del estado estacionario, que constituye un procedimiento satisfactorio cuando interesa conocer la reactividad química de manera promediada en el tiempo. Este concepto alude a un estuario en un estado ideal tal que, estando afectado por la influencia de la intrusión salina del mar, no está sujeto a la acción cíclica de las mareas. Esto implica que tiene un gradiente longitudinal de salinidad, pero que éste no varía con el tiempo.

En el presente trabajo se muestra la forma en que puede generarse en laboratorio un gradiente longitudinal de salinidad concreto en régimen estacionario y cómo gracias a ello se puede caracterizar la variación del flujo de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera a lo largo de dicho gradiente.

Dentro del ciclo del carbono en las zonas costeras puede apreciarse la importancia de la entrada de carbono inorgánico y carbono orgánico desde los sistemas terrestres. Estos aportes se producen, fundamentalmente, a través de los estuarios y presentan importantes variaciones estacionales (Gatusso *et al.*, 1998). En diferentes estudios se ha comprobado que los ríos y los estuarios presentan una cierta sobresaturación de CO<sub>2</sub> respecto a la atmósfera, con presiones parciales en agua que varían entre 500 y 9500  $\mu\text{atm}$  (Martins y Probst, 1991; Frankignoulle *et al.*, 1996, 1998; Raymond *et al.*, 1997). Actualmente existe una gran controversia sobre si los estuarios actúan como fuentes o como sumideros de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Walsh, 1991; Smith y Hollibaugh, 1993). Esta incertidumbre se debe, además de a la gran heterogeneidad de estas zonas, a que los estudios sobre CO<sub>2</sub> en las zonas estuáricas han estado limitados a transectos aislados o a campañas en barco, que cubren un corto periodo de tiempo.

Dado el elevado número de factores que afectan a los flujos de CO<sub>2</sub> entre el agua de mar y la atmósfera, y la dificultad de modelar la influencia de todos ellos de forma simultánea en sistemas naturales, es frecuente la utilización de dispositivos controlados en laboratorio (como el empleado en este trabajo) donde poder fijar la mayor parte de estas variables con la finalidad de obtener relaciones simples que describan parcialmente el proceso de transferencia de CO<sub>2</sub> entre agua y atmósfera.

## Material y métodos

### *Descripción del simulador*

La reactividad del carbono inorgánico ha sido estudiada usando técnicas de simulación. El simulador empleado está constituido por ocho tanques (de Plexiglás y 12 L de capacidad; forma cilíndrica) interconectados bajo un régimen hidrodinámico. En la figura 1 se presenta un esquema de dicho dispositivo. El tanque superior es alimentado con agua dulce, mientras que el tanque inferior se alimenta con agua de mar. Se genera un flujo en contracorriente de agua salada que asciende a los tanque superiores por medio de bombas peristálticas y de agua dulce que desciende a los tanques inferiores por rebose, manteniéndose un volumen constante de 10 L en cada tanque.

is a satisfactory procedure when knowledge of the time-averaged chemical reactivity is required. This concept refers to an estuary in an ideal state, such that when affected by the influence of saline intrusion from the sea, it is not subject to cyclical tidal action. This implies that the estuary has a longitudinal salinity gradient that does not vary with time.

In the present work we show how a steady-state longitudinal salinity gradient can be generated in the laboratory and how this allows the characterization of water-atmosphere CO<sub>2</sub> flux variations along this gradient.

The carbon cycle in coastal areas reveals the importance of inorganic and organic carbon input from land systems. These inputs are basically produced through estuaries and present important seasonal variations (Gatusso *et al.*, 1998). Different studies have shown that rivers and estuaries present oversaturation of CO<sub>2</sub> relative to the atmosphere, with partial pressures of water between 500 and 9500  $\mu\text{atm}$  (Martins and Probst, 1991; Frankignoulle *et al.*, 1996, 1998; Raymond *et al.*, 1997). Considerable controversy currently exists as to whether estuaries act as a sink or source of CO<sub>2</sub> to the atmosphere (Walsh, 1991; Smith and Hollibaugh, 1993). This uncertainty arises because of the great heterogeneity of these zones and because studies regarding CO<sub>2</sub> in estuarine zones have been limited to isolated transects or to cruise surveys, which cover a short period of time.

As a result of the high number of factors that affect CO<sub>2</sub> fluxes between seawater and atmosphere, and of the difficulty of simultaneously modelling their influence on natural systems, the use of controlled systems (like the one used herein) to establish most of these variables is frequent. The objective is to obtain simple relations that partially describe the process of CO<sub>2</sub> transfer between water and atmosphere.

## Materials and methods

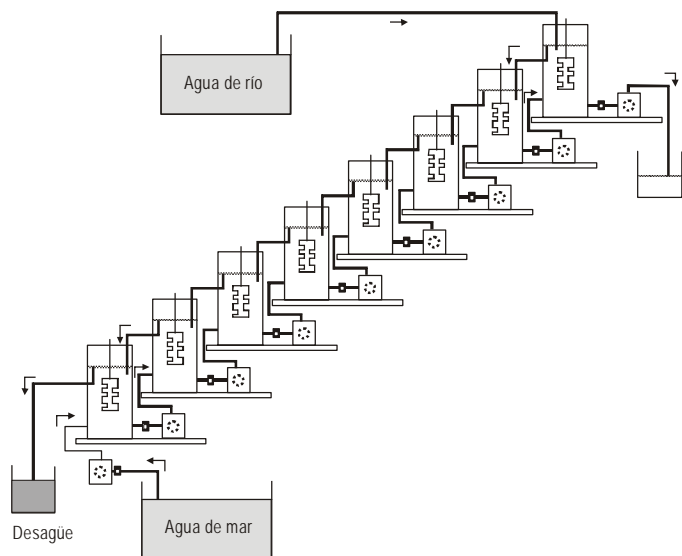
### *Description of the simulator*

The reactivity of inorganic carbon has been studied using simulation techniques. The simulator used consists of eight cylindrical, 12-L tanks (Plexiglass), interconnected under a hydrodynamic regime. Figure 1 shows a diagram of this system. The top tank is fed by fresh water, while the bottom tank is fed by seawater. A countercurrent flow is generated, with seawater ascending to the higher tanks by means of peristaltic pumps and fresh water descending to the lower tanks through overflow. A constant volume of 10 L is maintained in each tank. Water flow (flowmeter) and temperature in each tank is controlled from a personal computer.

The technical specifications and operation of this simulator are described by García-Luque *et al.* (2003).

### *Description of the experiments*

Three steady-state experiments were conducted. Specifically, different salinity gradients were simulated. First, a



**Figura 1.** Representación esquemática del dispositivo empleado en los experimentos de simulación (adaptada de García-Luque *et al.*, 2003).

**Figure 1.** Schematic representation of the simulator used in the laboratory experiments (adapted from García-Luque *et al.*, 2003).

El control de los flujos de agua (por medio de caudalímetros) y de la temperatura en cada tanque se lleva a cabo mediante un sistema de control remoto a partir de un ordenador personal.

Las especificaciones técnicas y modo de funcionamiento de dicho simulador ya han sido descritos en una publicación anterior (García-Luque *et al.*, 2003).

### Descripción de los experimentos realizados

Se han realizado tres experimentos en estado estacionario. Concretamente, se han simulado distintos gradientes de salinidad. Primero, se simuló un gradiente completo, con salinidades comprendidas entre valores propios de agua dulce y valores similares a los de agua de mar (de 0 a 36, aproximadamente). Este experimento es el denominado EXP 1. Posteriormente, se simularon dos ampliaciones de la zona más fluvial del estuario (salinidad entre 0 y 10) por ser la zona donde los compuestos disueltos experimentan una mayor reactividad, experimentos que fueron denominados EXP 2 y 3, respectivamente. En ambos supuestos, también se generó un gradiente de pH, consecuencia del incremento de salinidad simulado en cada ensayo.

En cada uno de los tanques que integran el sistema, pueden distinguirse dos zonas: una inferior llena de agua, con un volumen de 10 L (representando al océano) y otra superior, con un volumen de 2 L, que contiene aire (representando a la atmósfera). Durante las mediciones los tanques fueron sellados, asegurándose su hermeticidad.

### Determinación de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en aire

En la figura 2 se presenta un esquema del dispositivo empleado para la determinación de la presión parcial de CO<sub>2</sub>,

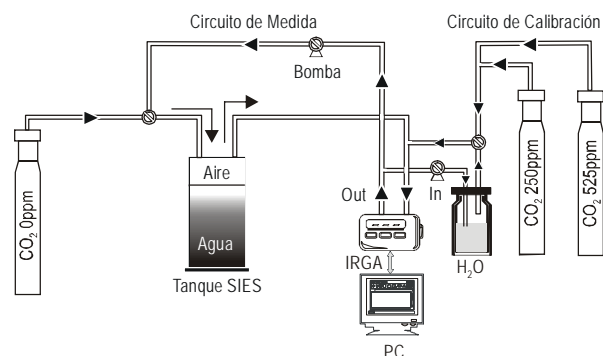
complete gradient was simulated, with salinities ranging from values characteristic of fresh water to values similar to those of seawater (from 0 to 36, approximately); this experiment will be called EXP 1. Subsequently, two other simulations (called EXP 2 and 3) were made of the most fluvial part of the estuary (salinity between 0 and 10), because dissolved compounds are more reactive in this zone. In both cases, a pH gradient was also generated, consequence of the increase in salinity simulated in each experiment.

Each tank has two sections: a lower one full of water, with a volume of 10 L (representing the ocean), and an upper one, with a volume of 2 L, which contains air (representing the atmosphere). During the measurements, the tanks were hermetically sealed.

### Determination of partial pressure of CO<sub>2</sub> in air

Figure 2 shows a diagram of the device used to determine the partial pressure of CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) in the air chamber of each of the tanks. A closed-path infrared gas analyzer (IRGA, Licor-6262) was used. The concentration of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O vapour, total pressure and temperature of the air contained in the tanks was continuously recorded by recirculating the air using a peristaltic pump (Masterflex 7518-62) through IRGA, equipped with H<sub>2</sub>O partial pressure, total pressure and temperature sensors. This information was recorded every minute on a personal computer.

Prior to each quantification, the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere of each tank was reduced to an approximate value of 360 ppm by injecting synthetic CO<sub>2</sub>-free air. As the concentration of the gas in water is higher than in air at the beginning of each measurement, the concentration in air tends to increase exponentially in time, according to:  $C_{\text{air}} = y_0 + a \times e^{-b \times t}$ . In time, equilibrium is reached between partial pressures in water and in air, at the same time as the curve becomes asymptotic. Figure 3 shows a typical curve of pCO<sub>2</sub> variation in atmosphere during the incubation time under the operating conditions described above.



**Figura 2.** Representación esquemática del dispositivo empleado para la caracterización de los flujos de CO<sub>2</sub> en los distintos tanques del simulador.

**Figure 2.** Schematic representation of the device used to characterize CO<sub>2</sub> fluxes in the different tanks of the simulator.

(pCO<sub>2</sub>) en la cámara de aire de cada tanque del simulador. Para ello, se ha utilizado un analizador de gases por infrarrojos no dispersivo IRGA (LICOR-6262). El registro continuo de la concentración de CO<sub>2</sub>, vapor de H<sub>2</sub>O, presión total y temperatura del aire contenido los tanques se realizó recirculando dicho aire por medio de una bomba peristáltica (Masterflex 7518-62) a través del IRGA, equipado con sensores de presión parcial de H<sub>2</sub>O, presión total y temperatura. Esta información se registra cada minuto por medio de un ordenador personal.

Al comienzo de cada cuantificación, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera de cada uno de los tanques se redujo hasta un valor próximo a 360 ppm, por medio de la inyección de aire sintético carente de CO<sub>2</sub>. Como las concentraciones del gas en el agua son mayores que en el aire al comienzo de cada medida, la concentración en el aire tiende a aumentar con el tiempo de forma exponencial describiendo una función del tipo  $C_{aire} = y_0 + a \times e^{-b \times t}$ . Con el tiempo, se tiende a una situación de equilibrio entre las presiones parciales en el agua y en el aire, que coincide con la asintotización de la curva. En la figura 3 se presenta una curva típica de variación de la pCO<sub>2</sub> en la atmósfera a lo largo del tiempo de incubación en las condiciones de operación que se han descrito.

En el caso de estos experimentos desarrollados en estado estacionario, el equilibrio entre presiones parciales en agua y aire se alcanzó en todos los casos entre, aproximadamente, una y dos horas de tiempo tras la reducción del CO<sub>2</sub> en la atmósfera del tanque por inyección de aire sintético.

#### Determinación de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en agua

La pCO<sub>2</sub> en el agua de cada uno de los tanques se ha calculado a partir de las medidas potenciométricas de pH y alcalinidad total, para lo cual se ha utilizado un valorador automático (Metrohm 670 y 716 DMS). La obtención de la alcalinidad total se realizó por medio de funciones de Gran. El pH se cuantificó en la escala NBS y se han empleado las constantes de disociación propuestas por Mehrbach *et al.* (1973). En la tabla 1 se presentan los valores de estas variables para los tres experimentos desarrollados.

### Resultados y discusión

#### Presión parcial de CO<sub>2</sub> y salinidad

Aunque actualmente no existen muchos datos disponibles, se ha comprobado que los estuarios muestran una significativa sobresaturación de CO<sub>2</sub> con respecto a la atmósfera (Raymond *et al.*, 1997; Frankignoulle *et al.*, 1998; Boehme *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000; Raymond *et al.*, 2000). De hecho, se han encontrado valores de pCO<sub>2</sub> en agua en torno a 5000 µatm, siendo éste un valor varias veces superior al pCO<sub>2</sub> atmosférico medio mundial (estimado en 365 µatm por Frankignoulle y Borges, 2001). Estos elevados valores de pCO<sub>2</sub> son el resultado de complejos procesos fisicoquímicos y biológicos que

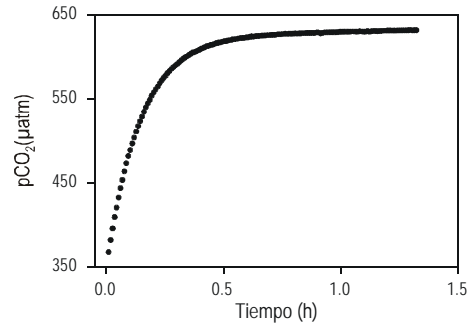


Figura 3. Curva típica de variación de la pCO<sub>2</sub> en la atmósfera (encerrada en un tanque) medida a lo largo del tiempo de incubación mediante el IRGA.

Figure 3. Typical variation curve of pCO<sub>2</sub> in atmosphere (enclosed in a tank) measured during the time of incubation using an infrared gas analyzer (IRGA).

In these steady-state experiments, equilibrium between partial pressures in water and air was reached, in all cases, approximately one to two hours after reducing CO<sub>2</sub> in the tank's atmosphere by injecting synthetic air.

#### Determination of partial pressure of CO<sub>2</sub> in water

The pCO<sub>2</sub> in the water of each tank was calculated by potentiometric measurements of pH and total alkalinity, using an automatic analyzer (Metrohm 670 and 716 DMS). Total alkalinity was obtained by means of Gran functions; pH was determined based on the NBS scale and the dissociation constants proposed by Mehrbach *et al.* (1973) were used. The values obtained for these variables in the three experiments are given in table 1.

### Results and discussion

#### Partial pressure of CO<sub>2</sub> and salinity

Though few data are currently available, estuaries have been found to show significant oversaturation of CO<sub>2</sub> relative to the atmosphere (Raymond *et al.*, 1997; Boehme *et al.*, 1998; Frankignoulle *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000; Raymond *et al.*, 2000). In fact, values of pCO<sub>2</sub> in water of about 5000 µatm have been recorded; this value is several times higher than the global mean atmospheric pCO<sub>2</sub> (estimated at 365 µatm by Frankignoulle and Borges, 2001). These high pCO<sub>2</sub> values are the result of complex physicochemical and biological processes that characterize estuarine dynamics, complicated in turn by anthropogenic action.

In the present study, the values of pCO<sub>2</sub> in water obtained in the experiments also show oversaturation of CO<sub>2</sub> relative to the atmospheric mean (fig. 4).

In all cases, and in agreement with Frankignoulle *et al.* (1998), pCO<sub>2</sub> in water decreases as salinity increases. Nevertheless, as also indicated by these authors, this decrease in pCO<sub>2</sub> with increased salinity may differ considerably from one

**Tabla 1.** Valores de salinidad, alcalinidad total (A<sub>T</sub>), pH, temperatura (T), carbono inorgánico disuelto (CID) y pCO<sub>2</sub> obtenidos en los distintos tanques del simulador correspondientes a los tres experimentos (EXP 1, 2 y 3).**Table 1.** Salinity, total alkalinity (A<sub>T</sub>), pH, temperature (T), dissolved inorganic carbon (CID) and pCO<sub>2</sub> values obtained in the different tanks of the simulator during the three experiments (EXP 1, 2 and 3).

	Salinidad	A <sub>T</sub> (mM)	pH	T (°C)	CID (mM)	pCO <sub>2</sub> (µatm)
<b>EXP 1</b>						
Tanque 1	4.55	0.33	6.59	27.5	0.41	2775.2
Tanque 2	5.64	0.38	6.65	27.4	0.47	2863.7
Tanque 3	5.83	0.44	7.00	27.3	0.48	1456.6
Tanque 4	9.33	0.74	7.13	27.6	0.79	1734.2
Tanque 5	9.52	0.72	7.35	28.0	0.74	992.3
Tanque 6	10.25	0.63	7.53	28.5	0.63	554.8
Tanque 7	17.01	1.27	7.71	29.6	1.23	654.5
Tanque 8	27.69	2.07	8.00	28.4	1.89	447.4
<b>EXP 2</b>						
Tanque 1	0.47	1.35	7.45	24.7	1.33	1398.2
Tanque 2	0.68	1.35	7.49	24.3	1.33	1280.9
Tanque 3	0.98	1.35	7.54	24.2	1.32	1141.7
Tanque 4	1.53	1.38	7.64	24.1	1.35	943.9
Tanque 5	2.28	1.40	7.75	24.1	1.40	765.3
Tanque 6	3.54	1.43	7.85	23.9	1.41	619.4
Tanque 7	4.92	1.44	7.91	24.3	1.41	527.8
Tanque 8	6.41	1.51	7.93	24.2	1.47	517.3
<b>EXP 3</b>						
Tanque 1	0.35	1.18	7.42	23.7	1.21	1317.6
Tanque 2	0.44	1.20	7.58	24.3	1.22	939.4
Tanque 3	0.55	1.21	7.60	24.4	1.22	908.9
Tanque 4	0.93	1.23	7.62	25.8	1.24	905.3
Tanque 5	1.35	1.24	7.60	25.6	1.25	987.3
Tanque 6	1.97	1.26	7.80	25.5	1.25	616.5
Tanque 7	2.85	1.29	7.54	25.2	1.31	1185.9
Tanque 8	3.95	1.33	7.73	25.0	1.33	770.1

caracterizan la dinámica estuárica, complicados a su vez por la acción antropogénica.

Como se presenta en la figura 4, los valores cuantificados de pCO<sub>2</sub> en agua obtenidos en los experimentos también presentaron sobresaturación de CO<sub>2</sub> con respecto al promedio atmosférico.

En todos los casos, al igual que reseñan Frankignoulle *et al.* (1998), el pCO<sub>2</sub> en agua decrece con el incremento de salinidad. No obstante, como señalan estos mismos autores, la disminución de pCO<sub>2</sub> con el aumento de la salinidad puede ser

estuary to another, as shown in figure 4 for the experiments described.

#### *Water-atmosphere CO<sub>2</sub> fluxes*

When the water-atmosphere CO<sub>2</sub> flux is determined in laboratory tests using a simulator such as the one described herein, in which the volumes of the aqueous and gaseous phases in the tanks are reduced, it is the gas flux through the interphase that separates both mediums which modifies

muy diferente de un estuario a otro, al igual que se aprecia en la figura 4 para los experimentos descritos.

### Flujos de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera

Cuando se pretende determinar el flujo de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera en ensayos de laboratorio usando un simulador como el empleado en este trabajo, en el que los volúmenes de la fase acuosa y gaseosa de los tanques son reducidos, el propio flujo de gas a través de la interfase que separa ambos medios hace que se modifique la diferencia de concentración entre ellos a lo largo del tiempo de experimentación. Este dispositivo hace que los flujos medidos en cualquier instante distinto del inicial en el que se pusieron en contacto el agua de mar y el aire, den valores por defecto del flujo real. Luego es fundamental tener esto en cuenta para establecer una relación funcional entre el flujo, la concentración del gas en ambas fases y su evolución temporal, que contemple la alteración de los flujos por el confinamiento del agua y del aire que imponen los tanques integrantes del simulador.

*A priori*, el procedimiento más generalizado para la cuantificación de los flujos de CO<sub>2</sub> consiste en calcularlos a partir de las diferencias de las pCO<sub>2</sub> entre el agua y la atmósfera y de los coeficientes de transferencia en función de la velocidad del viento de la siguiente manera:

$$F = k \times \alpha \times \Delta p\text{CO}_2$$

donde  $F$  es el flujo de CO<sub>2</sub> (mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>),  $k$  es el coeficiente de transferencia de gases (cm h<sup>-1</sup>),  $\alpha$  es la solubilidad del CO<sub>2</sub> (mmol k<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>; Weiss, 1974) y  $\Delta p\text{CO}_2$  (atm) es la diferencia de presiones parciales entre el agua superficial y la atmósfera.

Desafortunadamente, el grado de incertidumbre asociado con estos cálculos es frecuentemente superior al 50% (Goyet y Brewer, 1993), como consecuencia de imprecisiones en los valores de los coeficientes de transferencia (Watson *et al.*, 1991) y en la temperatura real en la lámina de agua más superficial (Robertson y Watson, 1992).

throughout the experiment the difference in concentration between them. With this device, the fluxes measured at any instant other than the initial moment when seawater and air make contact give default values of the actual flux. It is important to bear this in mind to establish a functional relation between the flux, the concentration of the gas in both phases and its temporal evolution, which considers the alteration of the fluxes due to the confinement of the water and air in the tanks.

The most generalized procedure to measure CO<sub>2</sub> fluxes is to calculate them based on the differences of pCO<sub>2</sub> between water and atmosphere and on the transfer coefficients in terms of wind velocity, as follows:

$$F = k \times \alpha \times \Delta p\text{CO}_2$$

where  $F$  is the CO<sub>2</sub> flux (mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>),  $k$  is the gas transfer coefficient (cm h<sup>-1</sup>),  $\alpha$  is the solubility of CO<sub>2</sub> (mmol k<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>; Weiss, 1974) and  $\Delta p\text{CO}_2$  (atm) is the difference of partial pressures between surface water and atmosphere.

Unfortunately, the degree of uncertainty associated with these calculations is often greater than 50% (Goyet and Brewer, 1993), as a result of inaccuracies in the values of the transfer coefficients (Watson *et al.*, 1991) and of the actual temperature in the top-most water layer (Robertson and Watson, 1992).

Nevertheless, based on the definition of material flux, and considering that  $S$  is the surface area that separates water and air, and  $V$  is the volume of air contained in the tank, the flux of gas through the interphase can be related to the concentration of CO<sub>2</sub> in gaseous phase with the following equation:

$$F = \frac{V}{S} \times \frac{dC}{dt} = \frac{1}{R} \times \frac{dC}{dt}$$

where it is implicitly considered that the volume of air remains constant during the experiment and  $R$  is the quotient between the surface separating both phases and the tank's volume of air.

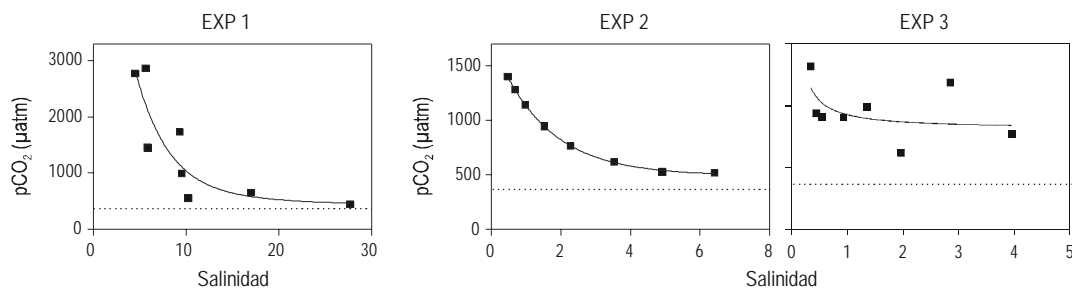


Figura 4. Variación de la pCO<sub>2</sub> en agua con la salinidad en los tres experimentos realizados (EXP 1, 2 y 3). El trazo discontinuo representa el valor de la pCO<sub>2</sub> atmosférica media (365 µatm).

Figure 4. Variation of pCO<sub>2</sub> in water with salinity in the three experiments conducted (EXP 1, 2 and 3). The dotted line represents the mean atmospheric pCO<sub>2</sub> value (365 µatm).

No obstante, de la propia definición de flujo de materia, y considerando que  $S$  es el área de la superficie de separación entre el agua y el aire y  $V$  el volumen de aire contenido en el tanque, puede relacionarse el flujo de gas a través de la interfase con la concentración de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa mediante la siguiente expresión:

$$F = \frac{V}{S} \times \frac{dC}{dt} = \frac{1}{R} \times \frac{dC}{dt}$$

donde se considera implícitamente que el volumen de aire permanece constante durante la experimentación y  $R$  es el cociente entre la superficie de separación entre ambas fases y el volumen de aire del tanque.

De esta forma, los flujos se han calculado de acuerdo con esta última expresión a partir de los ajustes exponenciales de la concentración de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa con respecto al tiempo. Con objeto de que los flujos no estén afectados por el sistema, se han utilizado los valores de  $dC/dt$  a tiempo cero.

En la figura 5 se presentan los flujos de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera frente a distintos gradientes de salinidad. Se observa que, en los tres experimentos realizados, la tendencia es similar: las curvas describen una función exponencial decreciente. Es decir, en todos los casos, el flujo de CO<sub>2</sub> disminuye a medida que la salinidad aumenta. Este comportamiento se ha observado en diferentes estuarios europeos (Elbe, Ems, Rin, Scheldt, Tamar, Támesis, Gironde, Duero, Sado) por distintos autores (Kempe, 1984; Kempe *et al.*, 1991; Frankignoulle *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000). Además, los valores de flujo obtenidos en los experimentos se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los descritos para la mayoría de estuarios europeos caracterizados por Frankignoulle *et al.* (1998). De cualquier forma, la relación entre flujo de CO<sub>2</sub> y salinidad no es inmediata. Lógicamente, un gradiente de salinidad implica a su vez un gradiente de pH. Conforme los tanques poseen mayores valores de salinidad, también crece su pH (tabla 1), y conforme mayor es el pH, menor será el flujo de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera; de ahí la relación inversa entre flujo de CO<sub>2</sub> y salinidad. Por otro lado, EXP 2 y 3 muestran valores de flujo iniciales y finales muy parecidos (100 y

Thus, the fluxes were calculated using this last equation based on exponential fits of the concentration of CO<sub>2</sub> in gaseous phase relative to time. For the fluxes not to be affected by the system,  $dC/dt$  values at time zero were used.

Figure 5 shows the water-atmosphere CO<sub>2</sub> fluxes with different salinity gradients. As can be seen, the tendency is the same in the three experiments conducted: the curves describe a decreasing exponential function. That is, in all cases, the CO<sub>2</sub> flux decreases as salinity increases. This behaviour has been observed in several European estuaries (Elbe, Ems, Rhine, Scheldt, Tamar, Thames, Gironde, Duero, Sado) by different authors (Kempe, 1984; Kempe *et al.*, 1991; Frankignoulle *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000). Moreover, the flux values obtained in the experiments are within the same order of magnitude as those reported for most of the European estuaries characterized by Frankignoulle *et al.* (1998). In any case, the relation between CO<sub>2</sub> flux and salinity is not immediate. Logically, a salinity gradient also implies a pH gradient. As the tank salinity values increase, so does the pH (table 1), and the higher the pH, the lower the water-atmosphere CO<sub>2</sub> flux; hence, the inverse relationship between CO<sub>2</sub> flux and salinity. On the other hand, EXP 2 and 3 have very similar initial and final flux values (100 and 12 mmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>, respectively), which is reasonable since the experimental conditions were similar in both assays, in which the salinity gradient constituted an extension of the most fluvial part of the estuary.

It is clear how, in all cases, the highest fluxes occur in the zone of the estuary with lowest salinity, in agreement with that described in previously cited bibliography.

As an example, figure 6a shows a graph of the values of pCO<sub>2</sub> (in water) and of the corresponding water-atmosphere fluxes *vs* salinity for one of the experiments (EXP 2). As can be seen, the behaviour of both variables relative to salinity is similar. On the other hand, also as an example, figure 6b shows a graph of the values of pCO<sub>2</sub> and dissolved oxygen *vs* salinity for the same experiment. Both show similar tendencies, which is not illogical since two gases affected in their solubility by the same factors are being related to salinity. Some studies indicate that there is a significant correlation between CO<sub>2</sub> fugacity and dissolved oxygen concentration (DeGrandpre *et al.*, 1996; Boehme *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000). The

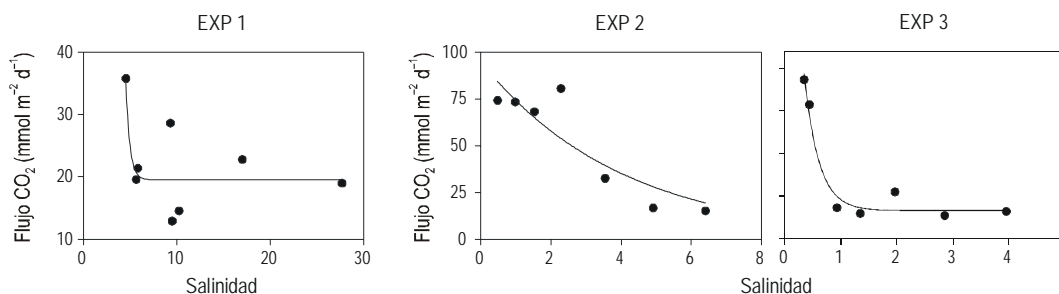


Figura 5. Variación de los flujos de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera con la salinidad en los tres experimentos realizados denominados EXP 1, 2 y 3, respectivamente.  
Figure 5. Variation of the water-atmosphere CO<sub>2</sub> fluxes with salinity in the three experiments conducted (EXP 1, 2 and 3).

12 mmol m<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup>, respectivamente), lo cual es razonable ya que las condiciones de experimentación fueron similares en estos dos ensayos, en los que el gradiente de salinidad constituyó una ampliación de la parte más fluvial del estuario.

De cualquier forma, queda claro cómo, en todos los casos, los flujos más elevados se producen en la zona de menor salinidad del estuario tal y como se describe en la bibliografía anteriormente citada.

A modo de ejemplo, en la figura 6a se presenta una gráfica con los valores de pCO<sub>2</sub> (en agua) y de los flujos agua-atmósfera correspondientes frente a la salinidad en uno de los experimentos (EXP 2). En dicha gráfica se observa cómo el comportamiento de ambas variables frente a la salinidad es similar. Por otro lado, se presenta también como ejemplo en la figura 6b una gráfica con valores de pCO<sub>2</sub> y oxígeno disuelto frente a la salinidad en el mismo experimento. Pueden observarse tendencias similares de ambos, lo que no es ilógico puesto que se están representando dos gases, afectados en su solubilidad por los mismos factores, frente a la salinidad. Algunos estudios señalan que existe una correlación apreciable entre fugacidad de CO<sub>2</sub> y concentración de oxígeno disuelto (DeGrandpre *et al.*, 1996; Boehme *et al.*, 1998; Abril *et al.*, 2000). Los procesos subyacentes que pueden causar una covariación de O<sub>2</sub> y flujo de CO<sub>2</sub> están relacionados con la mayor tasa de intercambio aire-agua del oxígeno comparada con la del CO<sub>2</sub>, y con las dependencias de la solubilidad del oxígeno y del sistema del carbono de la temperatura y procesos biológicos (Boehme *et al.*, 1998).

En conclusión, los resultados obtenidos en régimen estacionario en laboratorio demuestran que la evolución de la pCO<sub>2</sub> (en agua) y la evolución de los flujos de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera con la salinidad presentan un comportamiento similar al descrito por numerosos autores para diferentes estuarios reales. De hecho, los valores de flujo obtenidos en los experimentos se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los descritos para la mayoría de estuarios europeos caracterizados por Frankignoulle *et al.* (1998).

Ambos grupos de datos experimentales (pCO<sub>2</sub> y flujos de CO<sub>2</sub>) se obtienen de distinta manera mostrando, además, una tendencia similar. Así, el simulador empleado para el desarrollo de los ensayos descritos se revela como una herramienta muy útil a la hora de prever el comportamiento del CO<sub>2</sub> en los estuarios que se quieran simular.

## Referencias

- Abril, G., Etcheber, H., Borges, A.V. and Frankignoulle, M. (2000). Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 330: 761–768.
- Boehme, S.E., Sabine, C.L. and Reimers, C.E. (1998). CO<sub>2</sub> fluxes from a coastal transect: A time-series approach. *Mar. Chem.*, 63: 49–67.
- DeGrandpre, M.D., Jenkins, W.J. and Wirrick, C.D. (1996). Air-sea exchange of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and noble gases in coastal waters. *Coast. Ocean Proc. (CoOP) Newslett.*, 3: 7.

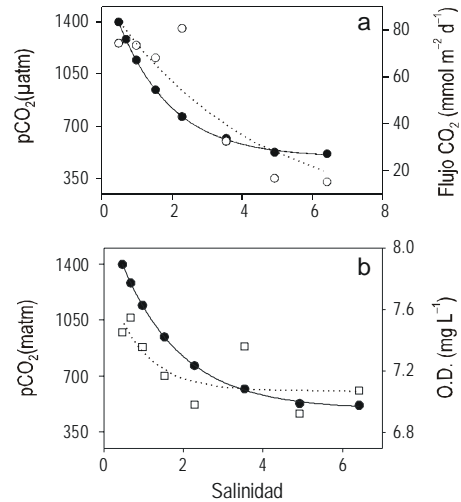


Figura 6. (a) Variación conjunta del flujo de CO<sub>2</sub> y de la pCO<sub>2</sub> con la salinidad en el experimento EXP 2. (en negro, pCO<sub>2</sub>; en blanco, flujo de CO<sub>2</sub>). (b) Variación conjunta de la pCO<sub>2</sub> y de la concentración de oxígeno disuelto con la salinidad en EXP 2. (en negro, pCO<sub>2</sub>; en blanco, concentración de oxígeno disuelto).

Figure 6. (a) Joint variation of the flux of CO<sub>2</sub> and pCO<sub>2</sub> vs salinity in EXP 2 (in black, pCO<sub>2</sub>; in white, CO<sub>2</sub> flux). (b) Joint variation of pCO<sub>2</sub> and dissolved oxygen concentration vs salinity in EXP 2 (in black, pCO<sub>2</sub>; in white, dissolved oxygen concentration).

underlying processes that may cause a covariation of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> flux are related to the highest air-water exchange rate of oxygen compared with that of CO<sub>2</sub>, and to the solubility of oxygen and the carbon system, which depend on temperature and biological processes (Boehme *et al.*, 1998).

In conclusion, the results obtained for the steady-state laboratory experiments show that the evolution of pCO<sub>2</sub> (in water) and of the water-atmosphere CO<sub>2</sub> fluxes relative to salinity show a similar behaviour to that described by different authors for several real estuaries. In fact, the flux values obtained are within the same order of magnitude as those described for most European estuaries characterized by Frankignoulle *et al.* (1998).

Both groups of experimental data (pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes) were obtained in a different manner and show a similar tendency. Thus, the simulator used to develop the experiments has proven to be a useful tool to predict the behaviour of CO<sub>2</sub> in estuaries to be simulated.

English translation by Christine Harris.

- Frankignoulle, M. and Borges, A.V. (2001). European continental shelf as a significant sink for atmospheric carbon dioxide. *Global Biogeochem. Cycles*, 15(3): 569–576.
- Frankignoulle, M., Bourge, I. and Wollast, R. (1996). Atmospheric CO<sub>2</sub> fluxes in a highly polluted estuary (the Scheldt). *Limnol. Oceanogr.*, 41: 365–369.
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Libert and E., Théate, J.M. (1998). Carbon dioxide emissions from European estuaries. *Science*, 282: 434–436.



- García-Luque, E., Forja, J.M., DelValls, T.A. and Gómez-Parra, A. (2003). The behaviour of heavy metals from the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar mining spill: Field and laboratory surveys. *Environ. Monit. Assess.*, 83: 71–88.
- Gattuso, J.P., Frankignoulle, M. and Wollast, R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29: 405–434.
- Goyet, C. and Brewer, P.G. (1993). Biochemical properties of the oceanic carbon cycle. In: J. Willebrand and D.L.T. Anderson (eds.), *Modeling Oceanic Carbon Interaction*. NATO ASI Series, Vol. I. Springer Verlag, pp. 271–297.
- Kempe, S. (1984). Sinks of the anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. *J. Geophys. Res.*, 89/D3: 4657–4676.
- Kempe, S., Pettine, M. and Cauwet, G. (1991). Biogeochemistry of European river. In: E.T. Degens, S. Kempe and J. Richey, (eds.), *Biogeochemistry of Major World Rivers*. SCOPE Report 42. John Wiley, New York, pp: 169–211.
- Martins, O. and Probst, J.L. (1991). Biogeochemistry of Major World Rivers. E.T. Degens, S. Kempe and E. Richey (eds.). John Wiley, New York, pp: 127–155.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E. and Pytkowicz, R.M. (1973). Measurement of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limol. Oceanogr.*, 18: 897–907.
- Raymond, P.A., Caraco, N.F. and Cole, J.J. (1997). Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson River. *Estuaries*, 20: 381–390.
- Raymond, P.A., Bauer, J.E. and Cole, J.J. (2000). Atmospheric CO<sub>2</sub> evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary. *Limol. Oceanogr.*, 45: 1707–1717.
- Robertson, J.E. and Watson, A.J. (1992). Thermal skin effect of the surface ocean and its implications for CO<sub>2</sub> uptake. *Nature*, 358: 737–740.
- Smith, S.V. and Hollibaugh, J.T. (1993). Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. *Rev. Geophys.*, 31: 75–89.
- Walsh, J.J. (1991). Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen. *Nature*, 350: 53–55.
- Watson, A.J., Upstill-Goddard, R.C. and Liss, P.S. (1991). Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature*, 349: 145–147.
- Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2: 203–215.