

Variabilidad de CO₂ en aguas costeras superficiales adyacentes al estuario del Tajo (Portugal)CO₂ variability in surface coastal waters adjacent to the Tagus Estuary (Portugal)

AP Oliveira*, M Nogueira, G Cabeçadas

Instituto Nacional de Investigação das Pescas e do Mar, INIAP-IPIMAR, Avenida de Brasília, 1449-006 Lisboa, Portugal.

* E-mail: aoliveira@ipimar.pt

Resumen

Se determinaron las variaciones de la presión parcial de CO₂ (pCO₂) y los parámetros relacionados en las aguas costeras superficiales adyacentes al estuario del Tajo durante mayo de 2000 (primavera) y marzo de 2001 (invierno). Los valores de pCO₂ de 730 y 1450 µatm estimados para primavera e invierno, respectivamente, son del mismo orden de magnitud que los de otras zonas costeras europeas. Durante el invierno, la extremadamente alta descarga del Río Tajo (1820 m³ s⁻¹) generó una pluma estuarina pronunciada que se reflejó en la reducción de la salinidad superficial y la supersaturación de CO₂ con respecto a la atmósfera (~400%). La distribución de pCO₂ estuvo determinada principalmente por el incremento en la solubilidad del CO₂ a bajas temperaturas y la hidrodinámica local. En contraste, en primavera, cuando la descarga fue mucho menor (190 m³ s⁻¹), la distribución de pCO₂ dependió de la productividad fitoplanctónica. De hecho, el CO₂ estuvo cerca del equilibrio con la atmósfera y controlado por procesos biológicos. Los flujos de CO₂ estimados para toda el área de estudio alcanzaron valores medios de 1 y 55 mmol CO₂ m⁻² d⁻¹ en primavera e invierno, respectivamente. Las emisiones de CO₂ durante el periodo productivo mostraron valores despreciables debido a la reducción de pCO₂ en aguas superficiales. Este estudio mostró que la zona costera adyacente al estuario del Tajo probablemente funciona como una fuente de CO₂ a la atmósfera durante algunos periodos del año.

Palabras clave: flujos océano-atmósfera de CO₂, presión parcial de CO₂, control físico-biológico, estuario del Tajo, aguas costeras.

Abstract

Variations of the partial pressure of CO₂ (pCO₂) and related parameters were determined in surface seawater adjacent to the Tagus Estuary during May 2000 (spring) and March 2001 (winter). The pCO₂ values of 730 and 1450 µatm estimated in spring and winter, respectively, are of the same order of magnitude as those of other European coastal areas. The extremely high Tagus River discharge (1820 m³ s⁻¹) that occurred in winter created a pronounced estuarine plume reflected in decreased surface salinity and elevated supersaturation of CO₂ with respect to the atmosphere (~400%). The pCO₂ distribution was mainly governed by enhanced CO₂ solubility at low temperatures and by the hydrodynamics. In contrast, in spring, when the discharge was much lower (190 m³ s⁻¹), the distribution of pCO₂ depended on phytoplankton productivity. In fact, CO₂ was close to equilibrium with the atmosphere and controlled by biological processes. The estimated CO₂ fluxes for the entire study area reached mean values of 1 and 55 mmol CO₂ m⁻² d⁻¹ in spring and winter, respectively. The CO₂ emissions during the productive period exhibited negligible values due to the reduction of pCO₂ in surface waters. This study reveals that the coastal area off the Tagus Estuary functions as a likely source of CO₂ to the atmosphere during some periods of the year.

Key words: CO₂ air-sea fluxes, partial pressure of CO₂, physical-biological control, Tagus Estuary, coastal seas.

Introducción

En general, se reconoce que el océano es el principal sumidero de los crecientes niveles de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico generados por las actividades antropogénicas. Sin embargo, aún no se conoce bien el papel de la zona costera o del océano sobre la plataforma continental en el ciclo global del carbono, existiendo opiniones contradictorias entre autores (Smith y Hollibaugh 1993, Wollast 1998, Pérez *et al.* 1999, Forja *et al.* 2001). Las zonas costeras son sistemas complejos caracterizados por gran variedad de procesos específicos, tales como surgencias, frentes mareales, descargas fluviales,

Introduction

Generally, the ocean is recognized as being a major sink for the increasing atmospheric carbon dioxide (CO₂) levels resulting from anthropogenic activities. However, the role of shelf seas and coastal areas in the global carbon cycle is poorly understood, leading to opposite conclusions from one author to another (Smith and Hollibaugh 1993, Wollast 1998, Pérez *et al.* 1999, Forja *et al.* 2001). Coastal areas are complex systems characterized by a wide range of specific processes such as upwelling, tidal fronts, river inputs, exchange with sediments and intense biological processes (Mackenzie 1991, Wollast

intercambio con sedimentos y procesos biológicos intensos (Mackenzie 1991, Wollast 1991). El intercambio neto de CO₂ a través de la interfase agua-atmósfera finalmente resultará de la integración de estos procesos, los cuales pueden tener efectos antagonísticos. Por ejemplo, los ríos y las surgencias transportan cantidades significativas de carbón inorgánico a la plataforma, generando una sobresaturación de CO₂; por otro lado, también transportan grandes cantidades de nutrientes que favorecen la producción primaria que también se ve incrementada por estructuras físicas como frentes de marea y plumas fluviales, produciendo una subsaturación de CO₂ (Watson 1995). Asimismo, los ríos acarrear grandes cantidades de material orgánico, tanto particulado como disuelto, que llegan a las aguas costeras cercanas. Esto favorece la remineralización, posiblemente provocando condiciones anaeróbicas en la columna de agua, así como una supersaturación pronunciada de CO₂ (e.g., Brockmann *et al.* 1990). Finalmente, el efecto termodinámico relacionado con las variaciones de la temperatura del agua también afecta el intercambio neto de CO₂ a través de la interfase aire-agua.

Una forma de determinar si los mares costeros son sumideros o fuentes de CO₂ atmosférico consiste en medir la presión parcial de CO₂ (pCO₂) en aguas superficiales con una resolución espacial y temporal adecuada para poder atender las variaciones de pCO₂ a pequeña escala. El estudio más extenso que se ha realizado sobre distribuciones de pCO₂ (Frankignoulle *et al.* 1998) abarcó nueve estuarios europeos, y mostró un intervalo amplio de valores de pCO₂, entre 125 y 9425 µatm para estuarios internos y entre 545 y 1330 µatm para los externos.

Las aguas costeras adyacentes al estuario del Tajo han sido estudiadas desde el punto de vista físico, químico y biológico, pero se han tomado pocos datos sobre la pCO₂. En este estudio se describe la variación estacional y espacial de pCO₂ en la zona costera de este estuario, mediante la comparación de datos obtenidos en primavera de 2000 e invierno de 2001. Asimismo, se intenta una evaluación de los procesos más importantes implícitos en las variaciones de pCO₂ en la zona y su clasificación en términos del contexto sumidero/fuente de CO₂.

Área de estudio

Esta investigación se llevó a cabo en la costa portuguesa (38.40–38.70° N, 9.20–9.50° W), abarcando principalmente la plataforma continental frente del estuario del Río Tajo (fig. 1). Esta zona costera es un sistema complejo, caracterizado por un delta fluvial bien desarrollado que establece la transición entre el estuario y la plataforma continental angosta (3–30 km) bajo la influencia del cañón submarino de Lisboa. Estos aspectos geomorfológicos interactúan con la hidrodinámica (descarga del Río Tajo, oleaje, corrientes) y generan un ambiente muy dinámico (Figueira *et al.* 1996). Asimismo, la línea de costa de esta región es interrumpida por dos cabos prominentes (Raso y Espichel) y la bahía de Lisboa, y su morfología es

1991). The net exchange of CO₂ across the air-water interface will ultimately result from the integration of these processes, which can furthermore have antagonistic effects. For instance, rivers and upwelling bring significant quantities of inorganic carbon to the shelf, inducing oversaturation of CO₂. On the other hand, upwelling and rivers also transport large quantities of nutrients that favour primary production, which is also enhanced by physical structures such as tidal and river plume fronts, and therefore induce undersaturation of CO₂ (Watson 1995). Also, rivers carry large amounts of organic material, either particulate or dissolved, which are additionally transported into the near coastal waters. This favours remineralization, possibly resulting in anaerobic conditions in the water column, as well as in a pronounced supersaturation of CO₂ (e.g., Brockmann *et al.* 1990). Finally, the thermodynamic effect related to water temperature variations also influences the CO₂ net exchange across the air-water interface.

One approach to determine whether coastal seas are sinks or sources for atmospheric CO₂ consists of measuring the partial pressure of CO₂ (pCO₂) in the surface waters with an appropriate spatial and temporal resolution to meet the small-scale variations of pCO₂. The most comprehensive study of pCO₂ distributions (Frankignoulle *et al.* 1998) covered nine European estuaries, and revealed a broad range of pCO₂ values, from 125 to 9425 µatm for inner estuaries and from 545 to 1330 µatm for outer estuaries.

The coastal waters off the Tagus Estuary have been studied from physical, chemical and biological points of view, but pCO₂ data are very sparse. In this paper we describe the seasonal and spatial variation of pCO₂ in the coastal area adjacent to the Tagus Estuary by comparing spring 2000 and winter 2001 data. Moreover, an attempt was made to assess the key processes underlying the changes of pCO₂ in the area and to classify the respective coastal area in terms of the CO₂ source/sink context.

Study area

The present investigation was carried out along the coast of Portugal (38.40–38.70° N, 9.20–9.50° W), mainly covering the continental shelf off the Tagus Estuary (fig. 1). This coastal area is a complex system, characterized by a well-developed proto-fluvial delta that establishes the transition between the estuary and the narrow continental shelf (3–30 km) under the influence of the submarine Lisbon Canyon. These geomorphological features interact with the hydrodynamics (Tagus River discharge, tide and wind waves, currents), inducing a highly dynamic environment (Figueira *et al.* 1996). Also, the coastline of this region is interrupted by large capes (Raso and Espichel) and the pronounced Lisbon embayment, and the morphology is deeply marked by the intense discharge from the Tagus River (annual mean flow of about 300 m³ s⁻¹). The bottom topography of the area is mainly dominated by the deep Lisbon Canyon, which almost reaches the coastline, thus

fuertemente influenciada por la intensa descarga del Río Tajo (flujo anual medio de $\sim 300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). La topografía del fondo es dominada principalmente por el profundo cañón de Lisboa, que casi llega a la línea de costa, creando fuertes discontinuidades batimétricas. Esto contribuye a la presencia de surgencias tridimensionales que transportan agua desde profundidades de 60 a 120 m hasta la superficie (Fiúza 1984). Al sur de Lisboa, las aguas emergentes exhiben características termohalinas (Fiúza y Halpern 1982) y de nutrientes (Brogueira *et al.* 1994) correspondientes al Agua Central del Atlántico Norte.

Material y métodos

Se recolectaron muestras de agua de mar superficial durante dos cruceros, el primero en mayo de 2000 (a bordo del B/O *Noruega*) y el segundo en marzo de 2001 (a bordo del B/O *Mestre Costeiro*), cubriendo un total de 17 estaciones (fig. 1). Se obtuvieron perfiles de temperatura y salinidad mediante una sonda CTD SeaBird, calibrada con un termómetro reversible altamente preciso y un salinómetro AutoSal. El índice de surgencia se calculó a $39^{\circ}22' \text{ N}$ y $9^{\circ}24' \text{ W}$, según Bakun (1973), usando vientos geostrofos derivados de gráficas de presión superficial (tres veces al día). El pH se midió inmediatamente después de recolectar las muestras utilizando un medidor de pH Metrohm 704 y un electrodo de combinación (Metrohm) estandarizado con respecto a los amortiguadores de la NBS (National Bureau of Standards) pH 6.865 y pH 9.180. Todos los valores de pH fueron ajustados a una temperatura estándar de 15°C . La precisión a bordo de las mediciones de pH fue de ± 0.01 . Se estimó una precisión de pH de ± 0.008 usando muestras de material de referencia certificado proporcionado por el Dr. Dickson (Instituto Oceanográfico Scripps, Universidad de California).

Se tomaron muestras discretas de agua superficial con botellas Niskin para la determinación de oxígeno disuelto, clorofila *a* y alcalinidad total. El oxígeno disuelto fue analizado a bordo por el método de Winkler (Carrit y Carpenter 1966), mediante la titulación manual de la botella. El coeficiente de variación asociado con el método fue de 0.08–0.25%. Se midió la clorofila *a* mediante la filtración de tres alcuotas de 50–100 mL de agua a través de filtros Whatman GF/F. Los filtros fueron congelados inmediatamente y luego sujetos a extracción con acetona al 90% para su análisis en un fluorímetro Perkin Elmer usando el protocolo modificado por Lorenzen (1966). Se utilizaron soluciones comerciales (Sigma Chemical Co.) de clorofila *a* para calibrar el fluorímetro.

La alcalinidad total se determinó mediante titulación potenciométrica automática de acuerdo con Dickson y Goyet (1994). Las muestras filtradas de 50 mL (GF/F, 24 h a 450°C) fueron tituladas con HCl (solución de $\sim 0.25 \text{ M}$ HCl elaborada con 1 M de soluciones estándar (Riedel-de Haën) en 0.45 M NaCl) después del valor final de 4.5. Las mediciones de alcalinidad total con precisión de $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ fueron estandarizadas contra el material de referencia certificado

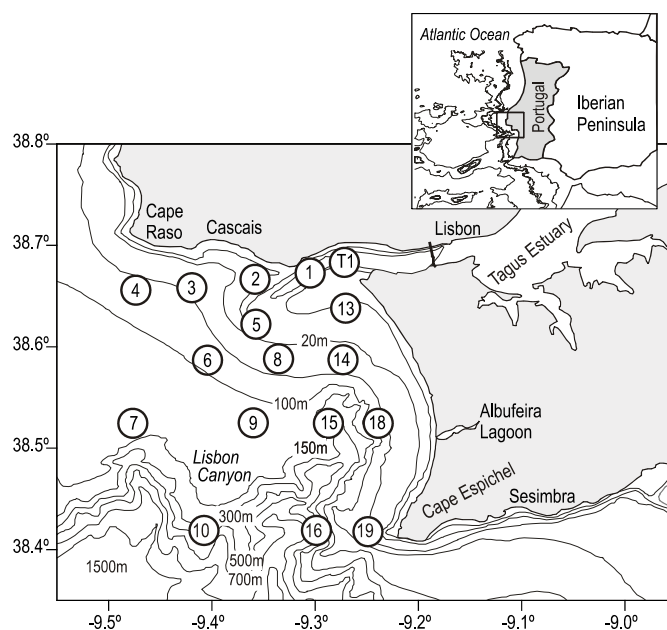


Figura 1. Mapa del área de estudio y localización de las estaciones de muestreo.

Figure 1. Map of the study area showing the position of the sampling stations.

creating strong bathymetric discontinuities. This contributes to the occurrence of three-dimensional upwelling that brings waters from 60 to 120 m depth to the surficial layers (Fiúza 1984). To the south of Lisbon, the upwelled water exhibits thermohaline (Fiúza and Halpern 1982) and nutrient characteristics (Brogueira *et al.* 1994) corresponding to the North Atlantic Central Water (NACW).

Material and methods

Surface seawater samples were collected during two cruises, the first in May 2000 (on the R/V *Noruega*) and the second in March 2001 (on the R/V *Mestre Costeiro*), covering a total of 17 stations (fig. 1). Temperature and salinity profiles were obtained using a SeaBird CTD probe, calibrated with a highly accurate reversing thermometer and an AutoSal salinometer. The upwelling index was calculated at $39^{\circ}22' \text{ N}$ and $9^{\circ}24' \text{ W}$, following Bakun (1973), using geostrophic winds derived from surface pressure charts (three times per day). The pH was measured immediately after collecting the samples using a Metrohm 704 pH-meter and a combination electrode (Metrohm) standardized against NBS buffers pH 6.865 and pH 9.180. All the pH values were corrected to a standard temperature of 15°C . Shipboard precision of pH-measurements was ± 0.01 . The accuracy of $\pm 0.008 \text{ pH}$ was estimated using samples of certified reference material (CRM) provided by Dr. Dickson from the Scripps Institution of Oceanography (University of California).

Discrete surface water samples were taken with Niskin bottles for the determination of dissolved oxygen, chlorophyll *a*

proporcionado por el Dr. Dickson (Instituto Oceanográfico Scripps, Universidad de California).

Se estimó la $p\text{CO}_2$ a partir de datos de pH y alcalinidad total, realizando los cálculos con un programa desarrollado por AP Oliveira (datos no publicados). Las constantes fueron tomadas de Mehrbach *et al.* (1973) y Weiss (1974). El error en el cálculo de $p\text{CO}_2$ se estimó en $<6 \mu\text{atm}$. Se utilizaron las constantes de Mehrbach en lugar de unas más recientes (e.g., Roy *et al.* 1993) porque los efectos de la temperatura en la $p\text{CO}_2$ obtenida a través de éstas son más consistentes con los valores experimentales (Millero *et al.* 1994, Lee *et al.* 1997).

El flujo neto océano-atmósfera de CO_2 (flujo de CO_2 , $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) es inducido por diferencias en la $p\text{CO}_2$ en la interfase agua-atmósfera, según la siguiente ecuación:

$$\text{Flujo de } \text{CO}_2 = k \times s \times [p\text{CO}_{2(\text{agua})} - p\text{CO}_{2(\text{aire})}] \quad (1)$$

donde k (cm h^{-1}) es la velocidad de transferencia del gas; s es la solubilidad de CO_2 ($\text{mol kg}^{-1} \text{atm}^{-1}$), calculada a partir de la temperatura y la salinidad observadas utilizando las ecuaciones de Weiss (1974); $p\text{CO}_{2(\text{agua})}$ es la presión parcial (μatm) de CO_2 en el agua superficial; y $p\text{CO}_{2(\text{aire})}$ se estableció en $360 \mu\text{atm}$. El flujo de CO_2 es positivo cuando este gas se escapa del agua a la atmósfera y es negativo cuando sucede lo contrario.

En este trabajo se utilizó la relación de velocidad de transferencia del gas dada por Wanninkhof (1992) para datos de corto plazo de la velocidad del viento:

$$k = 0.31 \times u^2 \times (660/Sc)^{1/2} \quad (2)$$

donde u (cm h^{-1}) es la velocidad del viento a 10 m por encima del nivel medio del mar y Sc es el número de Schmidt para el CO_2 . El número de Schmidt, una razón adimensional de transferencia de momento y masa, es determinado con la relación polinómica de Wanninkhof (1992):

$$Sc = 2073.1 - 125.62 T + 3.6276 T^2 - 0.043219 T^3 \quad (3)$$

donde T es la temperatura en grados Celsius.

Los datos de la velocidad del viento fueron obtenidos de una estación meteorológica a bordo de la embarcación.

Resultados

Condiciones oceanográficas y químicas

En mayo de 2000 (primavera) el muestreo se realizó durante un periodo de condiciones de surgencias moderadas pero persistentes, como lo demuestra el índice de Bakun (fig. 2) y se refleja en las distribuciones verticales de varios parámetros (Cabeçadas *et al.* 2004). El agua emergente generó fuertes gradientes de temperatura superficial y nutrientes. En marzo de 2001 predominaron las condiciones invernales, caracterizadas por surgencias insignificantes (fig. 2).

and total alkalinity. Dissolved oxygen was analyzed on board following the Winkler method (Carrit and Carpenter 1966), using whole-bottle manual titration. The coefficient of variation associated with the method was 0.08–0.25%. Chlorophyll *a* was measured by filtering triplicate aliquots of 50–100 mL water samples through Whatman GF/F filters. Filters were frozen immediately and later extracted in 90% acetone for analysis in a Perkin Elmer fluorometer using the modified protocol by Lorenzen (1966). Commercial solutions (Sigma Chemical Co.) of chlorophyll *a* were used to calibrate the fluorometer.

Total alkalinity was determined by automatic potentiometric titration according to Dickson and Goyet (1994). The 50-mL GF/F (24 h at 450°C) filtered samples were titrated with HCl ($\sim 0.25 \text{ M}$ HCl solution made with 1 M Riedel-de Haën standard solutions in 0.45 M NaCl) past the endpoint of 4.5. The total alkalinity measurements with accuracy of $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ were standardized against the CRM provided by Dr. Dickson from the Scripps Institution of Oceanography (University of California).

The $p\text{CO}_2$ was estimated from pH and total alkalinity data and calculations were performed with a program developed by AP Oliveira (unpublished data). Constants were taken from Mehrbach *et al.* (1973) and Weiss (1974). The error in the $p\text{CO}_2$ calculation was estimated to be less than $6 \mu\text{atm}$. We used the Mehrbach constants rather than more recent constants (e.g., Roy *et al.* 1993) since the temperature effects on $p\text{CO}_2$ obtained through the Mehrbach constants are more consistent with experimental values (Millero *et al.* 1994, Lee *et al.* 1997).

The net CO_2 air-sea flux (CO_2 flux, $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) is driven by differences in $p\text{CO}_2$ at the air-sea interface, according to the equation:

$$\text{CO}_2 \text{ flux} = k \times s \times [p\text{CO}_{2(\text{water})} - p\text{CO}_{2(\text{air})}] \quad (1)$$

where k (cm h^{-1}) is the gas transfer velocity; s is the CO_2 solubility ($\text{mol kg}^{-1} \text{atm}^{-1}$), calculated from the observed temperature and salinity using the equations of Weiss (1974); $p\text{CO}_{2(\text{water})}$ is the surface water CO_2 partial pressure (μatm); and $p\text{CO}_{2(\text{air})}$ was set as $360 \mu\text{atm}$. The CO_2 flux is positive when CO_2 escapes from the water into the atmosphere and negative otherwise.

In this work we used the gas transfer velocity relationship given by Wanninkhof (1992) for short-term wind speed data:

$$k = 0.31 \times u^2 \times (660/Sc)^{1/2} \quad (2)$$

where u (cm h^{-1}) is the wind speed at 10 m above mean sea level, and Sc is the Schmidt number for CO_2 . The Schmidt number, a dimensionless ratio of the transfers of momentum and mass, is determined using the polynomial relationship of Wanninkhof (1992):

$$Sc = 2073.1 - 125.62 T + 3.6276 T^2 - 0.043219 T^3 \quad (3)$$

where T is the temperature expressed in degrees Celsius.

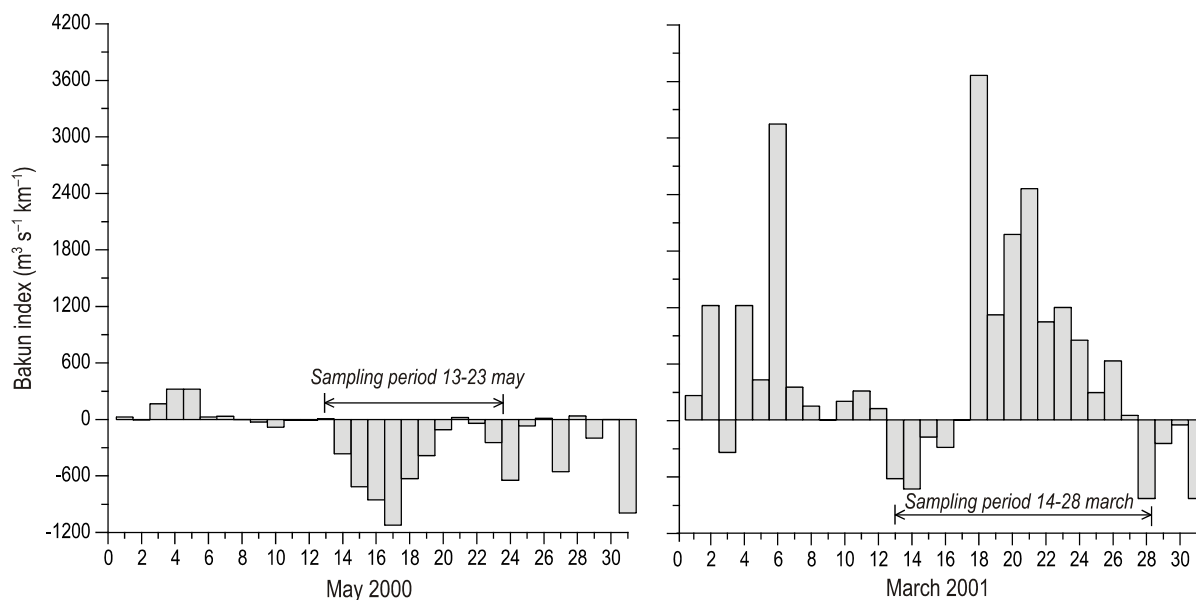


Figura 2. Variabilidad temporal del índice de surgencia (índice de Bakun, $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{km}^{-1}$) en mayo de 2000 y marzo de 2001.
Figure 2. Temporal variability of the upwelling index (Bakun index, $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{km}^{-1}$) in May 2000 and March 2001.

Además de los efectos de surgencias/no surgencias, las características físicas y químicas claramente reflejan la estacionalidad de los muestreos (tabla 1). La salinidad se incrementó mar adentro (fig. 3) en ambos periodos, variando de 27 a 36 en primavera, pero de 6 a 35 en invierno. En este último periodo, la elevada descarga del río ($1820 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) tuvo un efecto de dilución fuerte, reflejado en una pluma muy bien definida, más o menos limitada por las isoplethas de 32 y 33 (fig. 3). En primavera, la pluma estuarina fue más débil (descarga del río de $190 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) y también estuvo delimitada por las mismas isoplethas de salinidad. La influencia del río también se observa en la distribución de la temperatura del agua. En invierno, las aguas fluviales frías permanecieron cerca de la costa, mientras que en primavera las aguas más cálidas se presentaron cerca de la costa (fig. 3). Con respecto al comportamiento del pH, los mayores valores se registraron en primavera en toda la zona, y en ambos periodos los menores valores se obtuvieron en la pluma estuarina (fig. 3).

La distribución de clorofila *a* (Chl *a*) fue característica del desarrollo estacional del fitoplancton, con valores de hasta 9.5 mg m^{-3} durante el periodo productivo (primavera). En contraste, durante el periodo no productivo (invierno) los valores de Chl *a* no fueron mayores que 1.9 mg m^{-3} (fig. 4). En

Wind speed data for the sampling periods were collected from a shipboard meteorological station.

Results

Oceanographic and chemical conditions

In May 2000 (spring) sampling took place during a period of moderate but persistent upwelling conditions, as shown by the mean Bakun index (fig. 2) and reflected in the vertical distributions of several parameters (Cabeçadas *et al.* 2004). The upwelled water induced sharp gradients of surface temperature and nutrients. Winter conditions dominated in March 2001 and were characterized by a nonsignificant upwelling event (fig. 2).

Besides the upwelling/nonupwelling effects, the physical and chemical characteristics clearly reflect the seasonality of the samplings (table 1). Salinity increased offshoreward (fig. 3) in both periods, ranging from 27 to 36 in spring, contrasting with 6 to 35 in winter. In this period, the high river discharge ($1820 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) had a strong dilution effect, reflected in a very well-defined plume, roughly limited by the 32 and 33 isopleths (fig. 3). In spring, the Tagus estuarine plume was weaker (river

Tabla 1. Características físicas y químicas de las aguas costeras adyacentes al estuario del Tajo en mayo de 2000 (primavera) y marzo de 2001 (invierno).
Table 1. Physical and chemical characteristics of the coastal waters adjacent to the Tagus Estuary in May 2000 (spring) and March 2001 (winter).

	River discharge ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	Salinity	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	pH	O ₂ saturation (%)	Chlorophyll <i>a</i> (mg m^{-3})
May 2000	190	27–36	17.0–19.1	8.19–8.33	90–132	0.4–9.5
March 2001	1820	6–35	14.4–15.9	7.83–7.96	98–111	0.7–1.9

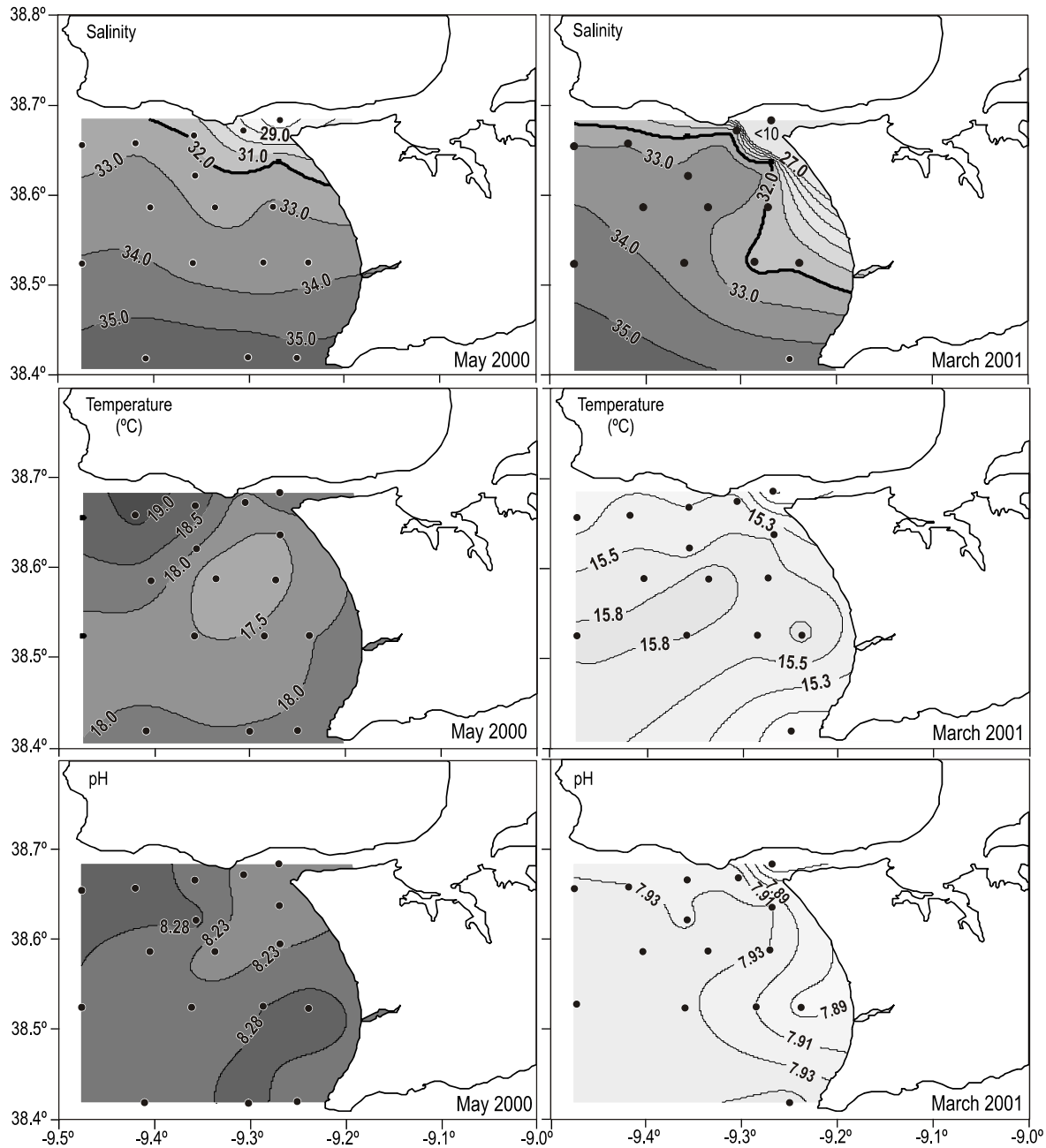


Figura 3. Distribución de la salinidad, la temperatura (°C) y el pH en las aguas costeras superficiales adyacentes al estuario del Tajo en mayo de 2000 (primavera) y marzo de 2001 (invierno). El límite de la pluma es representado por la isopleta de 32 (línea negra gruesa).
Figure 3. Distribution of salinity, temperature (°C) and pH in surface coastal waters adjacent to the Tagus Estuary in May 2000 (spring) and March 2001 (winter). The plume limit is represented by the 32 isopleth (bold line).

primavera, las concentraciones de *Chl a* mostraron dos máximos, uno cerca de Cascais y el otro afuera de la Laguna de Albufeira (fig. 4), relacionados estrechamente con los niveles de oxígeno ($r = 0.871, P < 0.05, n = 17$) y los valores de pH ($r = 0.587, P < 0.05, n = 17$). En contraste, en invierno, las distribuciones de *Chl a* no mostraron ningún máximo y no se observaron correlaciones con las variables químicas. La figura 4 también muestra una buena oxigenación, con niveles de

discharge of $190 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), and also limited by the same salinity isopleths. River influence is also shown by surface water temperature distributions. In winter, cold river waters remained near the coast, while in spring warmer river waters occurred near the coast (fig. 3). Regarding the pH behaviour, higher values were recorded in spring throughout the area, and for both periods lower values were obtained in the estuarine plume (fig. 3).

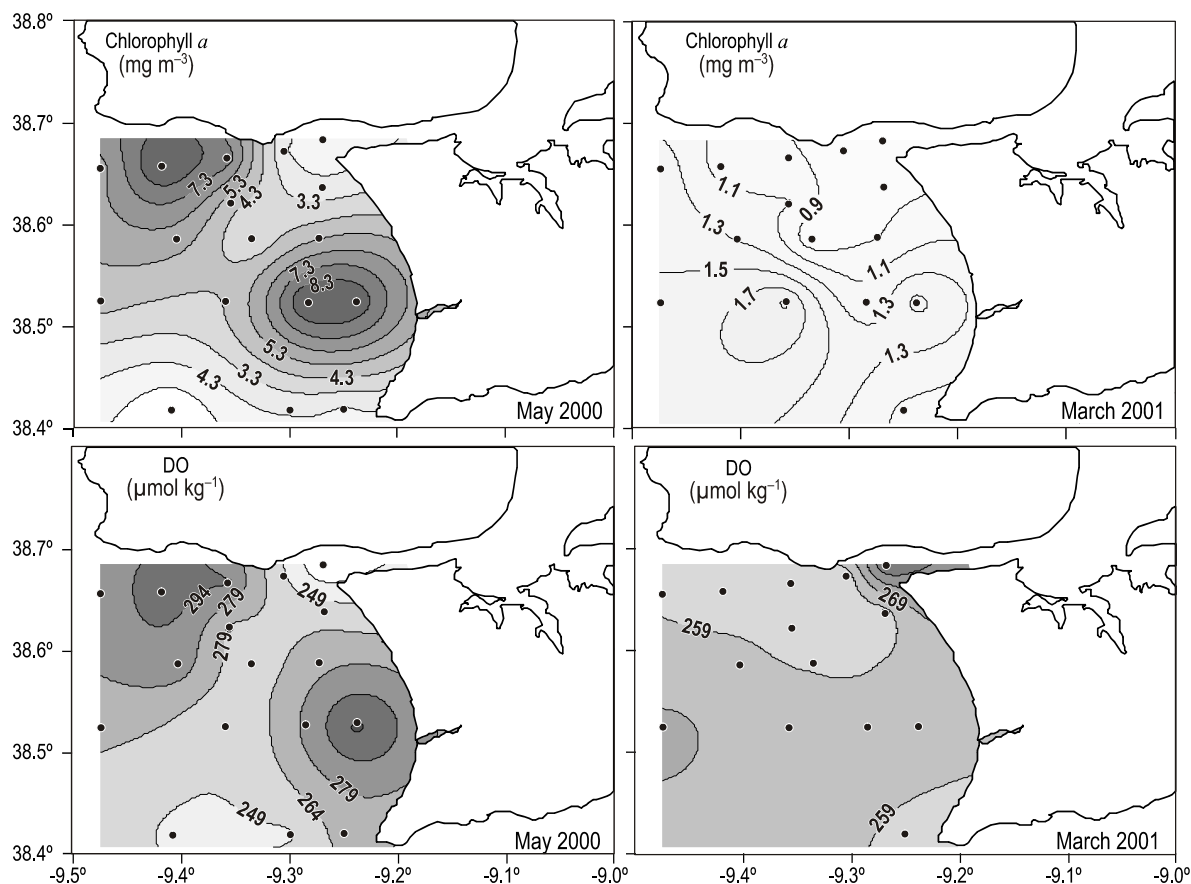


Figura 4. Distribución de las concentraciones de clorofila *a* (mg m^{-3}) y oxígeno disuelto ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) en las aguas costeras superficiales adyacentes al estuario del Tajo en mayo de 2000 (primavera) y marzo de 2001 (invierno).

Figure 4. Distribution of chlorophyll *a* (mg m^{-3}) and dissolved oxygen ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) concentrations in surface coastal waters adjacent to the Tagus Estuary in May 2000 (spring) and March 2001 (winter).

saturación de oxígeno mayores que 90% (tabla 1) en toda el área de estudio durante ambos periodos de muestreo.

Variaciones estacionales de $p\text{CO}_2$

En la figura 5 se muestra la variabilidad temporal de la $p\text{CO}_2$ del agua de mar. La pluma estuarina mostró sobresaturación de CO_2 (la línea quebrada indica el límite de la pluma estuarina, representada por la isohalina de 32); sin embargo, los valores registrados en primavera (320–730 μatm) fueron muy distintos a los de invierno (870–1450 μatm). En primavera, las masas de agua cerca de Cascais y enfrente de la Laguna de Albufeira se encontraron subsaturadas de CO_2 ($<360 \mu\text{atm}$), mientras que en invierno toda el área de estudio estaba supersaturada de CO_2 , con una sobresaturación cerca de 400%. La distribución de $p\text{CO}_2$ en mayo de 2000 muestra claramente que los valores máximos de $p\text{CO}_2$ están asociados con los mínimos de salinidad y pH, y que los mínimos superficiales de $p\text{CO}_2$ correspondieron a los máximos de Chl *a* y oxígeno disuelto. Este patrón no fue tan claro en marzo de 2001, aunque los valores mínimos de $p\text{CO}_2$ parecen coincidir con los aportes del estuario del Tajo al área de estudio (mostrado por la

The distribution of chlorophyll *a* (Chl *a*) was characteristic of the seasonal development of phytoplankton, with values as high as 9.5 mg m^{-3} during the productive period (spring), contrasting with Chl *a* values not higher than 1.9 mg m^{-3} during the nonproductive period (winter) (fig. 4). In May, Chl *a* concentrations revealed two peaks, one near Cascais and the other offshore Albufeira Lagoon (fig. 4), significantly related to oxygen levels ($r = 0.871$, $P < 0.05$, $n = 17$) and pH values ($r = 0.587$, $P < 0.05$, $n = 17$). In contrast, in winter, Chl *a* distributions did not show any peaks and no correlations were observed with the chemical variables. Figure 4 also shows good oxygenation, with oxygen saturation levels higher than 90% (table 1) throughout the area in both sampling periods.

Seasonal variations of $p\text{CO}_2$

The temporal variability of seawater $p\text{CO}_2$ is shown in figure 5. The Tagus estuarine plume generally revealed oversaturation of CO_2 (the broken line indicates the offshore limit of the estuarine plume, represented by the 32 isohaline). However, quite different values were observed in spring (320–730 μatm) and in winter (870–1450 μatm). In spring, water masses

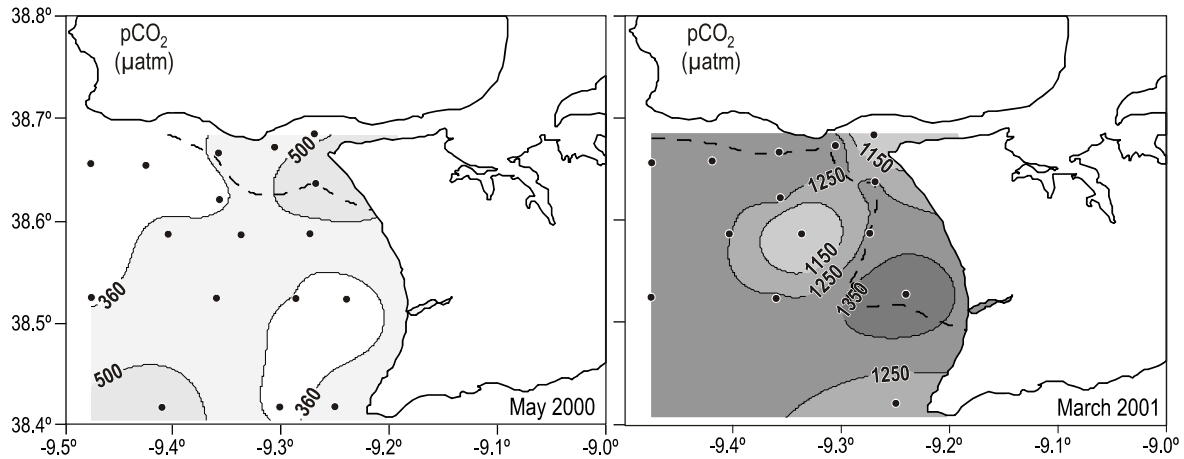


Figura 5. Distribución espacial de $p\text{CO}_2$ (μatm) en las aguas costeras adyacentes al estuario del Tajo en mayo de 2000 (primavera) y marzo de 2001 (invierno). La línea quebrada indica la isopleta de 32.

Figure 5. Spatial distribution of $p\text{CO}_2$ (μatm) in coastal waters adjacent to the Tagus Estuary in May 2000 (spring) and March 2001 (winter). The 32 isopleth is represented by a broken line.

isopleta de 1250 μatm), debido a la menor saturación de CO_2 en las aguas estuarinas.

Control físico-biológico de $p\text{CO}_2$

Con el fin de distinguir los factores que controlan la variación temporal y espacial de $p\text{CO}_2$, se realizó un análisis estadístico para evaluar las relaciones entre la $p\text{CO}_2$ y las variables físicas (temperatura y salinidad), químicas y biológicas (Chl *a* y oxígeno disuelto). En primavera se observó una relación estadística significativa entre $p\text{CO}_2$ y Chl *a* ($r = -0.546$, $P < 0.05$, $n = 17$), lo que indica que la actividad biológica es uno de los principales procesos que controlan la distribución de $p\text{CO}_2$. Esta afirmación es sustentada por las distribuciones de pH, oxígeno disuelto y $p\text{CO}_2$: la distribución de pH fue similar a la del oxígeno disuelto y presentó valores mayores justo

present near Cascais and offshore Albufeira Lagoon were undersaturated in CO_2 ($<360 \mu\text{atm}$), while in winter the entire study area was supersaturated in CO_2 , with oversaturation close to 400%. It is clear from the $p\text{CO}_2$ distribution observed in May 2000, that the maximum $p\text{CO}_2$ values are associated with the minimum values of salinity and pH, and that $p\text{CO}_2$ surface minima corresponded to the Chl *a* and dissolved oxygen maxima. Such patterns were not so clear in March 2001, although the minimum $p\text{CO}_2$ values seem to coincide with the Tagus Estuary input to the study area (shown by the 1250 μatm isopleth) as a result of less $p\text{CO}_2$ saturated estuarine waters.

Physical-biological control of $p\text{CO}_2$

With the aim of isolating factors that control the temporal and spatial variation of $p\text{CO}_2$, a statistical analysis was

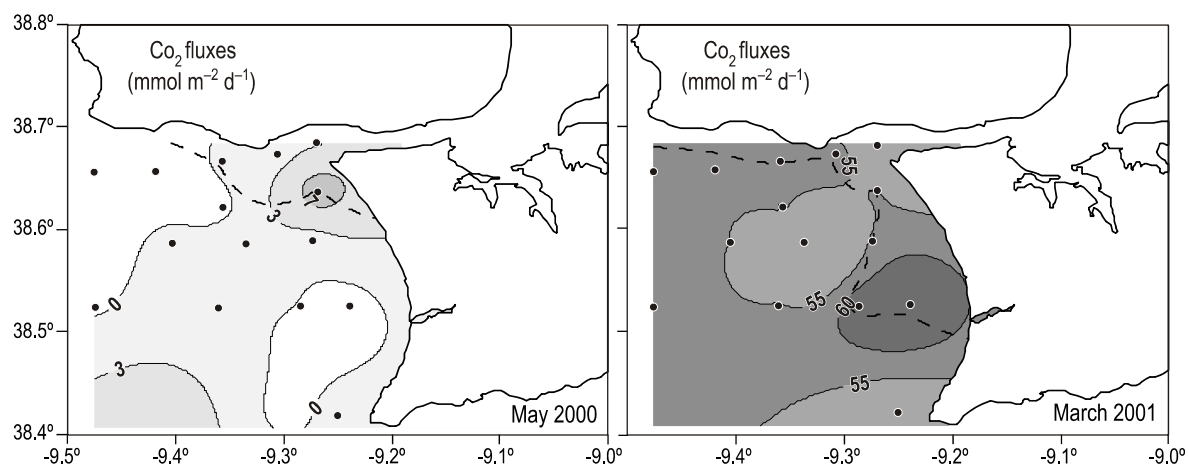


Figura 6. Distribución de los flujos de CO_2 entre la atmósfera y el océano ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) en las aguas costeras adyacentes al estuario del Tajo en mayo de 2000 (primavera) y marzo de 2001 (invierno). La línea quebrada indica la isopleta de 32.

Figure 6. Distribution of the air-sea CO_2 fluxes ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) in coastal waters adjacent to the Tagus Estuary in May 2000 (spring) and March 2001 (winter). The 32 isopleth is represented by a broken line.

donde se detectaron picos de Chl *a*, mostrando patrones contrarios a la pCO₂, lo que sugiere que los procesos de respiración dominaron la producción primaria. En invierno, la distribución de pCO₂ exhibió una dependencia física reflejada en las variaciones de temperatura ($r = 0.653$, $P < 0.05$, $n = 15$). El valor máximo de pCO₂ registrado enfrente de la Laguna de Albufeira puede estar asociado con la presencia de la cabeza del cañón de Lisboa, ya que puede haber un transporte de cantidades significativas de carbón inorgánico del fondo hacia la superficie del cañón, generando una sobresaturación de CO₂. Los valores de pCO₂ menores registrados en la boca del estuario probablemente se deben a aspectos de la circulación local intensificados por la considerable descarga fluvial que había ocurrido para esas fechas.

Flujos de CO₂ atmosférico

En la figura 6 se muestra la distribución de los flujos de CO₂ calculados en las aguas costeras adyacentes al estuario del Tajo. Se registraron mayores flujos de CO₂ a la atmósfera en marzo, con un valor medio de 55 mmol m⁻² d⁻¹, mientras que en mayo el promedio fue de sólo ~1 mmol m⁻² d⁻¹. En invierno se registró un valor máximo de 67 mmol m⁻² d⁻¹.

Se calculó una regresión lineal múltiple para determinar la contribución relativa del gradiente aire-agua ($\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2(\text{agua})} - p\text{CO}_{2(\text{aire})}$) y $k \times s$ al flujo de CO₂. Los resultados muestran que para ambos periodos de muestreo (primavera e invierno), $\Delta p\text{CO}_2$ fue el factor principal (>90% de la varianza explicada) que afectó el intercambio de CO₂ en estas aguas costeras, usando las parameterizaciones de Wanninkhof (1992). Esto indica que el intervalo de la velocidad del viento en el área (4.9–6.2 m s⁻¹) no fue suficiente para explicar las variaciones del flujo de CO₂.

Discusión

Este trabajo muestra la gran variabilidad temporal y espacial de la distribución de pCO₂ en las aguas costeras adyacentes al estuario del Tajo y los múltiples factores que la controlan. La pCO₂ en las aguas superficiales varió de 320 a 1450 μatm . Estos valores son del mismo orden de magnitud que los encontrados por Frankignoulle *et al.* (1998), pero son mayores que los registrados para la Ría de Vigo, en el noroeste de la Península Ibérica (Álvarez *et al.* 1999). En primavera, las condiciones favorables de luz y temperatura y los altos contenidos de nutrientes, derivados de las surgencias, propiciaron un crecimiento importante de la biomasa fitoplanctónica responsable de la subsaturación de CO₂ cerca de Cascais y frente a la Laguna de Albufeira. Sin embargo, la sobresaturación de CO₂ en la pluma probablemente se deba a la descarga del Río Tajo. La supersaturación de CO₂ en invierno muestra una dependencia principalmente física, en particular, de la temperatura y la hidrodinámica. Según Brasse *et al.* (2002), la distribución de la pCO₂ en el estuario externo del Elba también es controlada por

undertaken to assess the relationships between pCO₂ and physical (temperature and salinity), chemical and biological (Chl *a* and dissolved oxygen) variables. A significant statistical linear relationship was observed in spring between pCO₂ and Chl *a* ($r = -0.546$, $P < 0.05$, $n = 17$), pointing to biological activity as one of the main processes controlling pCO₂ distribution. This statement is supported by the distributions of pH, dissolved oxygen and pCO₂: the distribution of pH was similar to that of dissolved oxygen and exhibited higher values right where peaks of Chl *a* were detected, showing opposite patterns to pCO₂, suggesting that respiration processes dominated primary production. In winter, the pCO₂ distributions revealed a physical dependency reflected on temperature variations ($r = 0.653$, $P < 0.05$, $n = 15$). The pCO₂ maximum observed off Albufeira Lagoon may be associated with the presence of the head of Lisbon Canyon as transport up the canyon of significant quantities of inorganic carbon may occur, inducing oversaturation of CO₂. The lower pCO₂ values observed at the estuary mouth are probably due to local circulation features enhanced by the considerable riverine discharge which occurred by then.

Atmospheric CO₂ fluxes

The distribution of calculated CO₂ fluxes in the coastal waters adjacent to the Tagus Estuary is shown in figure 6. Higher CO₂ influxes to the atmosphere were reported in March, reaching a mean value of 55 mmol m⁻² d⁻¹, while in May the mean value was only ~1 mmol m⁻² d⁻¹. The highest fluxes registered a maximum of 67 mmol m⁻² d⁻¹ in winter.

A multiple linear regression was computed in order to ascertain the relative contribution of the air-water gradient ($\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2(\text{water})} - p\text{CO}_{2(\text{air})}$) and $k \times s$ to the CO₂ flux. The results of these calculations indicate that for both sampling periods (spring and winter), $\Delta p\text{CO}_2$ was the principal factor (>90% of explained variance) affecting the exchange of CO₂ in these coastal waters using the parameterizations of Wanninkhof (1992). This indicates that the range of the wind speed in the area (4.9–6.2 m s⁻¹) was not sufficient to account for the CO₂ flux variations.

Discussion

Our study shows the high temporal and spatial variability of the distribution of pCO₂ in coastal waters adjacent to the Tagus Estuary and the multiple controlling factors. Indeed, we report pCO₂ values in surface seawater ranging from 320 to 1450 μatm , which are values of the same order of magnitude as the ones found by Frankignoulle *et al.* (1998). However, in comparison with data from Vigo Ria in the northwestern Iberian Peninsula (Álvarez *et al.* 1999), our values are higher. During spring, favourable light and temperature conditions and high nutrient contents, related to upwelling, induced an important development of phytoplankton biomass responsible for the undersaturation of pCO₂ near Cascais and off Albufeira

la temperatura durante el invierno y por procesos biológicos *in situ*, como la producción primaria, hacia finales de la primavera y durante el verano. Dos procesos podrían explicar la sobresaturación de CO₂ observada frente a la Laguna de Albufeira: la remineralización producida por la presencia de un máximo de materia orgánica (Cabeçadas *et al.* 2002), y el transporte de mayores cantidades de carbón orgánico del fondo del cañón submarino de Lisboa a la superficie (Oliveira, datos no publicados). Asimismo, Borges y Frankignoulle (1999) mencionaron una supersaturación de CO₂ a lo largo de la zona costera de Bélgica y Holanda a causa del aporte fluvial y la remineralización, mientras que la subsaturación fue atribuida a la producción primaria. Álvarez *et al.* (1999) encontraron que los principales procesos que controlan la variabilidad estacional y espacial de la pCO₂ en la plataforma frente a la Ría de Vigo fueron la producción y remineralización de materia orgánica, las cuales explicaron ~70% de la variabilidad total del CO₂.

Es este trabajo, la variación estacional de pCO₂ fue causada por la descarga fluvial, la temperatura, la biomasa fitoplanctónica y, muy probablemente, por la remineralización de materia orgánica. La complejidad de estas interacciones puede haber contribuido al gran intervalo de los valores de pCO₂ que han sido documentados para las aguas superficiales de la zona de surgencias estudiada.

A pesar de la magnitud de las variaciones espaciales y temporales de la emisión de CO₂ (1 mmol m⁻² d⁻¹ en contraste con 55 mmol m⁻² d⁻¹), los resultados aquí presentados indican que las aguas costeras adyacentes al estuario del Tajo son una probable fuente de CO₂ a la atmósfera durante algunos periodos del año. Aunque estas estimaciones enfatizan la importancia de las zonas de transición en el ciclo global del carbono, en vista de que el área de estudio es muy pequeña en comparación con todo el océano, ésta podría ser insignificante en términos del balance global del ciclo del carbono.

Agradecimientos

Se agradece la asistencia proporcionada por las tripulaciones de los B/Os *Mestre Costeiro* y *Noruega*, así como por L Palma Oliveira, AM Correia y A Pereira durante los muestreos. P Cabeçadas y C Araújo amablemente realizaron algunos de los análisis. Este trabajo fue apoyado por el proyecto POPesca/MARE 22-05-01-FDR 00015 (UE).

Traducido al español por Christine Harris.

Referencias

- Álvarez M, Fernández E, Pérez FF. 1999. Air-sea CO₂ fluxes in a coastal embayment affected by upwelling: Physical versus biological control. *Oceanol. Acta* 22: 499–515.
- Bakun A. 1973. Coastal upwelling indices, west coast of North America. NOAA Tech. Rep. NMFS-671, 103 pp.
- Borges AV, Frankignoulle M. 1999. Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO₂ in surface seawater along Belgian and southern Dutch coastal areas. *J. Mar. Syst.* 19: 251–266.

Lagoon. Nevertheless, the oversaturation of pCO₂ in the plume was probably due to the Tagus River discharge. The CO₂ supersaturation in winter reveals mainly a physical dependency, in particular on temperature and hydrodynamics. According to Brasse *et al.* (2002), the pCO₂ distribution in the outer Elbe Estuary is also controlled by temperature in winter and by *in situ* biological processes, namely primary production, in late spring and summer. Off Albufeira Lagoon, two processes may have accounted for the CO₂ oversaturation in this particular area: induced remineralization due to the presence of a peak in organic matter (Cabeçadas *et al.* 2002), and the transport of higher quantities of inorganic carbon from the bottom to the surface of the submarine Lisbon Canyon (Oliveira, unpublished data). Also, Borges and Frankignoulle (1999) reported CO₂ supersaturation along the Belgian and Dutch coastal zone induced by river input and remineralization, while undersaturation was attributed to primary production. Álvarez *et al.* (1999) found that the main processes controlling seasonal and spatial pCO₂ variability in the shelf off Vigo Ria were the production and remineralization of organic matter, which explained about 70% of the total variability of CO₂.

In our study, the seasonal variation of pCO₂ was induced by the river input, temperature, phytoplankton biomass and, very likely, remineralization of organic matter. The complexity of these interactions may have contributed to the large range of values of surface water pCO₂ that have been reported for the coastal upwelling area studied.

Despite the magnitude of the spatial and temporal variations of CO₂ emission (1 mmol m⁻² d⁻¹ contrasting with 55 mmol m⁻² d⁻¹), the results presented in this paper indicate that the coastal waters off the Tagus Estuary are a likely source of CO₂ to the atmosphere during some periods of the year. Although these estimations emphasize the importance of transition areas in the global carbon cycle, as the sample area is very small compared to the global ocean, it might be nonsignificant in terms of global carbon cycle budgets.

Acknowledgements

We acknowledge the assistance of the crews of the R/Vs *Mestre Costeiro* and *Noruega* during the sampling. We are grateful to L Palma Oliveira, AM Correia and A Pereira for their technical and sampling assistance at sea. Thanks are also due to P Cabeçadas and C Araújo who kindly made some of the analyses. This work was supported by EU project POPesca/MARE 22-05-01-FDR 00015.

- Brasse S, Nellen M, Seifert R, Michaelis W. 2002. The carbon dioxide system in the Elbe Estuary. *Biogeochemistry* 59: 25–40.
- Brockmann UH, Laane RWPM, Postma H. 1990. Cycling of nutrient elements in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.* 26: 239–264.
- Brogueira MJ, Cabeçadas G, Rocha C. 1994. Sado Estuary coastal waters: Thermohaline properties and chemical composition. *GAIA* 8: 23–25.

- Cabeçadas G, Monteiro MT, Brogueira MJ, Cavaco MH, Gonçalves C, Ferronha H, Nogueira M, Ribeiro AP, Cabeçadas P, Guerra M, Gaudêncio MJ, Passos M. 2002. Caracterização ambiental da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado. Relatório, 57 pp.
- Cabeçadas G, Monteiro MT, Brogueira MJ, Guerra M, Gaudêncio MJ, Passos M, Cavaco MH, Gonçalves C, Ferronha H, Nogueira M, Cabeçadas P, Ribeiro AP. 2004. Caracterização ambiental da zona costeira adjacente aos estuários do Tejo e Sado. Relat. Cient. Téc. IPIMAR, Série Digital (<http://ipimar-iniap.ipimar.pt>) No. 20, 40 pp.
- Carrit DE, Carpenter JH. 1966. Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining oxygen in seawater. A NASCO Report. J. Mar. Res. 24: 286–318.
- Dickson AG, Goyet C. 1994. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater, version 2. US Dept. of Energy CO₂ Science Team Report, ORNL/CDIAC-74.
- Figueira P, Andrade C, Rodrigues D, Costa J. 1996. Mathematical modelling of the sediment dynamics in the mouth of estuaries. The case of the Tagus outer estuary. GAIA 12: 45–48.
- Fiúza A. 1984. Hidrologia e dinâmica das águas costeiras de Portugal. Ph.D. thesis, Universidade de Lisboa, Lisbon, 294 pp.
- Fiúza A, Halpern D. 1982. Hydrographic observations of the Canary Current between 21°N and 25.5°N in March/April 1974. Rapp. P.-V. Réun. Cons. Perm. Int. Explor. Mer 80: 58–64.
- Forja JM, Ortega T, DelValls TA, Gómez-Parra A. 2001. Influence of benthic regeneration on the biogeochemical cycle of CO₂ in littoral ecosystems. Cienc. Mar. 27: 311–333.
- Frankignoulle M, Abril G, Borges A, Bourge I, Canon C, Delille B, Libert E, Théate J-M. 1998. Carbon dioxide emission from European estuaries. Science 282: 434–436.
- Lee K, Millero FJ, Wanninkhof R. 1997. The carbon dioxide system in the Atlantic Ocean. J. Geophys. Res. 102(C7): 15693–15707.
- Lorenzen CJ. 1966. A method for the continuous measurement of *in vivo* chlorophyll concentration. Deep-Sea Res. 13: 223–227.
- Mackenzie FT. 1991. What is the importance of ocean margin processes in global change? In: Mantoura RFC, Martin JM, Wollast R (eds.), Ocean Margin Processes in Global Change. Wiley, Chichester, pp. 433–454.
- Mehrbach C, Culbertson CH, Hawley JE, Pytkowicz RM. 1973. Measurement of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. Limnol. Oceanogr. 18: 897–907.
- Millero FJ, Byrne RH, Wanninkhof R, Freely R, Clayton T, Murphy P, Lamb MF. 1994. The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial Pacific. Mar. Chem. 44: 269–280.
- Pérez FF, Ríos AF, Rosón G. 1999. Sea surface carbon dioxide off the Iberian Peninsula (Northeastern Atlantic Ocean). J. Mar. Syst. 19: 27–46.
- Roy RN, Roy LN, Vogel KM, Porter-Moore C, Pearson T, Good CE, Millero F, Campbell DM. 1993. The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. Mar. Chem. 44: 249–267.
- Smith SV, Hollibaugh JT. 1993. Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. Rev. Geophys. 31: 75–89.
- Wanninkhof R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. J. Geophys. Res. 97: 7373–7382.
- Watson AJ. 1995. Are upwelling zones sources or sinks of CO₂? In: Summerhayes CP, Emeis K-C, Angel MV, Smith RL, Zeitzschel B (eds.), Upwelling in the Oceans: Modern Processes and Ancient Records. John Wiley, pp. 321–336.
- Weiss RF. 1974. Carbon dioxide in water and seawater; the solubility of a non-ideal gas. Mar. Chem. 2: 203–215.
- Wollast R. 1991. The coastal organic carbon cycle: Fluxes, sources and sinks. In: Mantoura RFC, Martin J-M, Wollast R (eds.), Ocean Margin Processes in Global Change. John Wiley, pp. 365–381.
- Wollast R. 1998. The global coastal ocean. In: Brink KH, Robinson AR (eds.), The Sea. Vol. 10. John Wiley, pp. 213–252.

*Recibido en abril de 2005;
aceptado en marzo de 2006.*