

Transporte con las mareas de carbono inorgánico y nutrientes en una marisma litoral
(Bahía de Cádiz, SO de España)

Tidal transport of inorganic carbon and nutrients in a coastal salt marsh
(Bay of Cádiz, SW Spain)

J. M. Forja*
T. Ortega
R. Ponce
M. de la Paz
J. A. Rubio
A. Gómez-Parra

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias del Mar
Universidad de Cádiz
Campus Río San Pedro
11510 Puerto Real, Cádiz (España)
*E-mail: jesus.forja@uca.es

Recibido en noviembre de 2001; aceptado en noviembre de 2002

Resumen

La Bahía de Cádiz se encuentra rodeada de una amplia zona de marismas que intercambian agua a través de un brazo de mar de 18 km de longitud (Caño de Sancti Petri). Estas zonas litorales se caracterizan por ser muy someras (con una profundidad media inferior a 1 m) y poseer un elevado contenido de materia orgánica relativamente mayor en los sedimentos superficiales (entre 1.2% y 2.6% de carbono orgánico). Bajo estas condiciones, se produce una intensa regeneración bentónica de nutrientes, con flujos medios en la zona de $83.2 \pm 36.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ de carbono inorgánico, $6.36 \pm 4.56 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ de NH_4^+ , $1.14 \pm 0.56 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ de HPO_4^{2-} , y $4.54 \pm 2.25 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ de SiO_2 . Una parte de estos nutrientes y carbono inorgánico producidos acceden a través de canales secundarios hasta el Caño de Sancti Petri, y posteriormente se transporta con las mareas a la Bahía de Cádiz y otras zonas litorales limítrofes. En este trabajo se han determinado las concentraciones de carbono inorgánico y nutrientes (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} y SiO_2) a tres profundidades diferentes cada hora durante ciclos de marea completos. Simultáneamente se han medido de forma continua las velocidades de corriente a diferentes profundidades. A partir de este conjunto experimental de datos se ha calculado la evolución de las velocidades instantáneas de estas sustancias en los extremos, y por integración, el balance neto para el ciclo de mareas completo. En líneas generales existe una exportación de carbono inorgánico y nutrientes con las mareas, aunque los transportes netos son muy variables, y dependen en gran medida de la hidrodinámica en la zona. Los resultados obtenidos se relacionan con balances previos realizados en la Bahía de Cádiz.

Palabras clave: intercambio con las mareas, flujos bentónicos, nutrientes, carbono inorgánico, marismas costeras.

Abstract

The Bay of Cádiz is surrounded by a broad zone of salt marshes that exchange water through a seawater channel 18 km in length (the Sancti Petri Channel). These littoral zones are characterized by their extreme shallowness (with a mean depth of less than 1 m) and their high content of organic matter, which in relative terms is highest in the surface sediments (between 1.2% and 2.6% organic carbon). Under these conditions, an intensive benthic regeneration of nutrients takes place, with mean fluxes in the zone of $83.2 \pm 36.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ of inorganic carbon, $6.36 \pm 4.56 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ of NH_4^+ , $1.14 \pm 0.56 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ of HPO_4^{2-} and $4.54 \pm 2.25 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ of SiO_2 . A proportion of these nutrients and inorganic carbon produced make their way through secondary channels to the Sancti Petri Channel, and the material is later transported by the tides to the Bay of Cádiz and other bordering littoral zones. In this work, the concentrations of inorganic carbon and nutrients (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} and SiO_2) have been determined at three different depths, every hour, during complete tidal cycles. Simultaneously, the current velocities at different depths have been measured continuously. From this set of experimental data, calculations have been made of the evolution of the instantaneous velocities of these substances at each end of the channel, and by integration, the net balance for the complete tidal cycle. In general terms, there is an export of inorganic carbon and nutrients with the tides, although the net

transports are very variable and depend to a large extent on the hydrodynamics of the zone. The results obtained correlate with balances previously made in the Bay of Cádiz.

Key words: tidal exchange, benthic fluxes, nutrients, inorganic carbon, coastal salt marshes.

Introducción

Los sistemas costeros se caracterizan por recibir importantes aportes de materia orgánica que sedimenta rápidamente como consecuencia de su escasa profundidad. De hecho, aproximadamente el 80% del carbono orgánico de los océanos se encuentra acumulado en los sistemas litorales (Wollast, 1998). Esta materia orgánica experimenta importantes procesos de mineralización en el sedimento, que originan un importante flujo de especies entre el sedimento y la columna de agua. Desde hace unos 70 años se conoce la importancia de la regeneración bentónica en la dinámica de nutrientes de los sistemas costeros (e.g., Atkins, 1930; Cooper, 1933). En los últimos 20 años se han realizado numerosos trabajos que tienen por objeto la cuantificación de los flujos bentónicos de carbono inorgánico, oxígeno y nutrientes en los sistemas costeros (Callendar y Hammond, 1982; Fisher *et al.*, 1982; Hammond *et al.*, 1985; Devol *et al.*, 1997; Nicholson y Longmore, 1999; Friedrich *et al.*, 2002). En la actualidad, la información disponible no permite establecer modelos simples que permitan la estimación de estos flujos entre el agua y el sedimento a partir de un conjunto reducido de variables experimentales como la temperatura, la profundidad, el contenido de carbono orgánico en sedimentos superficiales, la constitución de esta materia orgánica o la granulometría. Estas relaciones si han sido descritas en algunos sistemas concretos (e.g., Smith y Hinga, 1983; Jørgensen, 1983; Klump y Martens, 1989; Cermelj *et al.*, 2001), aunque estos trabajos tienen en gran medida una importancia local, y sólo se verifican en sistemas relativamente homogéneos donde existen importantes gradientes espaciales de alguna de estas variables.

Esta dificultad para modelar los flujos bentónicos de carbono inorgánico, oxígeno y nutrientes en los sistemas litorales se encuentra relacionada con el elevado número de procesos que afectan a la transferencia de estas especies entre el sedimento y la columna de agua. Además de las variables antes indicadas, los flujos bentónicos dependen de la disponibilidad de oxidantes en la cercanía de la interfase (Wollast, 1998), de la distribución de microorganismos bentónicos (Aller y Yinst, 1980), de la acción irrigadora de la macrofauna bentónica (Aller *et al.*, 1985; Giordani y Hammond, 1985; Nicholson y Longmore, 1999; Cermelj *et al.*, 2001), y de la alteración física de los sedimentos por la acción de las corrientes (Klump y Martens, 1981; Hammond *et al.*, 1985), entre otros factores.

El resultado neto de la regeneración bentónica es la existencia de importantes flujos de nutrientes y carbono inorgánico desde el sedimento a la columna de agua, que permiten en muchos casos el sostenimiento de las elevadas productividades primarias que generalmente soportan estas zonas. De hecho, los flujos bentónicos son capaces de suministrar una parte

Introduction

Coastal systems receive important amounts of organic matter that rapidly settles as a result of the shallow depth. In fact, approximately 80% of the organic carbon in the oceans accumulates in littoral systems (Wollast, 1998). This organic matter undergoes important mineralization processes in the sediment, resulting in an important flow of species between the sediment and water column. The importance of benthic regeneration in the dynamics of nutrients of coastal systems has been known for some 70 years (e.g., Atkins, 1930; Cooper, 1933). In the last 20 years, many studies have been carried out that aim to quantify the benthic fluxes of inorganic carbon, oxygen and nutrients in coastal systems (Callendar and Hammond, 1982; Fisher *et al.*, 1982; Hammond *et al.*, 1985; Devol *et al.*, 1997; Nicholson and Longmore, 1999; Friedrich *et al.*, 2002). To date, with the information available it is not possible to construct simple models with which to estimate these fluxes between the water and sediment based on a reduced set of experimental variables, such as temperature, depth, organic carbon content in surface sediments, composition of the organic matter or granulometry. These relationships have been described in some specific systems (e.g., Smith and Hinga, 1983; Jørgensen, 1983; Klump and Martens, 1989; Cermelj *et al.*, 2001), although the importance of these studies is largely local and they were only verified in relatively homogenous systems where important spatial gradients exist of one of these variables.

The difficulty of modelling the benthic fluxes of inorganic carbon, oxygen and nutrients in coastal systems is related to the high number of processes that affect the transfer of the species between the sediment and water column. Apart from the previously mentioned variables, benthic fluxes depend on the availability of oxidants near the interface (Wollast, 1998), on the distribution of benthic microorganisms (Aller and Yinst, 1980), on the irrigating action of the benthic macrofauna (Aller *et al.*, 1985; Giordani and Hammond, 1985; Nicholson and Longmore, 1999; Cermelj *et al.*, 2001), on the physical alteration of the sediments due to the action of the currents (Klump and Martens, 1981; Hammond *et al.*, 1985), among other factors.

The net result of benthic regeneration is the existence of important fluxes of nutrients and inorganic carbon from the sediment to the water column, which in many cases allow the sustenance of the high primary productivities that generally support these areas. In fact, benthic fluxes are able to provide an important part of the nutrients that the phytoplankton require in the water column (Dollar *et al.*, 1991).

This study aims to establish the importance of benthic regeneration in the dynamics of inorganic carbon and nutrients

importante de los nutrientes que requiere el fitoplancton en la columna de agua (Dollar *et al.*, 1991).

El objetivo principal de este trabajo consiste en establecer la importancia de la regeneración bentónica en la dinámica del carbono inorgánico y los nutrientes en un sistema somero de la Bahía de Cádiz (SO de España). Para ello, se han cuantificado los flujos bentónicos mediante técnicas *in situ* en distintas estaciones, y se ha realizado un balance entre las entradas y salidas de carbono inorgánico y nutrientes con las mareas al sistema.

Material y métodos

Descripción de la zona

La Bahía de Cádiz se encuentra situada en el centro del litoral sur Atlántico de la Península Ibérica (fig. 1). El saco interior de la bahía tiene una extensión de 36.6 km² y una profundidad media de unos 3 m; se encuentra conectada con el Atlántico por medio del Caño de Sancti Petri, un brazo de mar de 18 km de longitud que constituye la vía de alimentación de agua de una zona de aproximadamente 10 km² de marismas intermareales, por medio de una compleja red de canales secundarios. A 4 km de su extremo norte, el caño recibe vertidos urbanos de la ciudad de San Fernando. Aunque en las proximidades del efluente la concentración de nutrientes aumenta puntualmente, fundamentalmente la de amonio, existe una rápida disminución hacia los extremos hasta alcanzar valores similares a los encontrados en la Bahía de Cádiz (González-Mazo *et al.*, 1998).

Los flujos bentónicos se han determinado en las estaciones GA, situada en la parte central del caño de Sancti Petri que fue dragado previamente a los muestreos, SL, en un estero de la zona de marismas, y PR, en el saco interno de la bahía. El intercambio de carbono inorgánico y nutrientes con las mareas a través de los extremos del caño se ha caracterizado en las estaciones LC y SP.

Los sedimentos de esta zona son fundamentalmente arcillosos (> 50% de su composición), a excepción de los de la desembocadura sur del Caño de Sancti Petri (SP), donde el contenido en arena es mayor. El espesor de la zona óxica es reducido (Gómez-Parra y Forja, 1994) y la densidad de macrofauna bentónica es moderada, con predominio de poliquetos (53–93%), moluscos (3–30%) y crustáceos (2–32%) (DelValls *et al.*, 1998).

Toma de muestras y métodos analíticos

Para la medida de flujos bentónicos se emplearon dos cámaras opacas semiesféricas de 0.385 m² de superficie y volúmenes de 78.3 y 89.8 L, provistas de sistemas de recirculación/agitación, y la toma de muestra se realizó desde la superficie cada 30 minutos aproximadamente por aspiración a presión controlada (Gómez-Parra *et al.*, 1987). En cada muestreo, se fondearon simultáneamente las cámaras con la ayuda de buzos. Los flujos se han calculado a partir de las dimensiones de las

in a shallow system of the Bay of Cádiz (SW Spain). The benthic fluxes were quantified *in situ* at different stations and a balance was determined between the input and output of inorganic carbon and nutrients with the tide in this system.

Material and methods

Description of the area

The Bay of Cádiz is located on the southern Atlantic coast of the Iberian Peninsula (fig. 1). The inner part of the bay covers an area of 36.6 km² and has a mean depth of 3 m. It is connected to the Atlantic by means of the Sancti Petri Channel, an arm of the sea that is 18 km long and provides water to an area of approximately 10 km² of intertidal marshes through a complex network of secondary channels. The urban wastewater of the city of San Fernando is discharged into the channel, some 4 km from its northern end. Even though the concentration of nutrients, mainly ammonium, is higher in the vicinity of the effluent, it rapidly decreases towards the ends until reaching values similar to those found in the Bay of Cádiz (González-Mazo *et al.*, 1998).

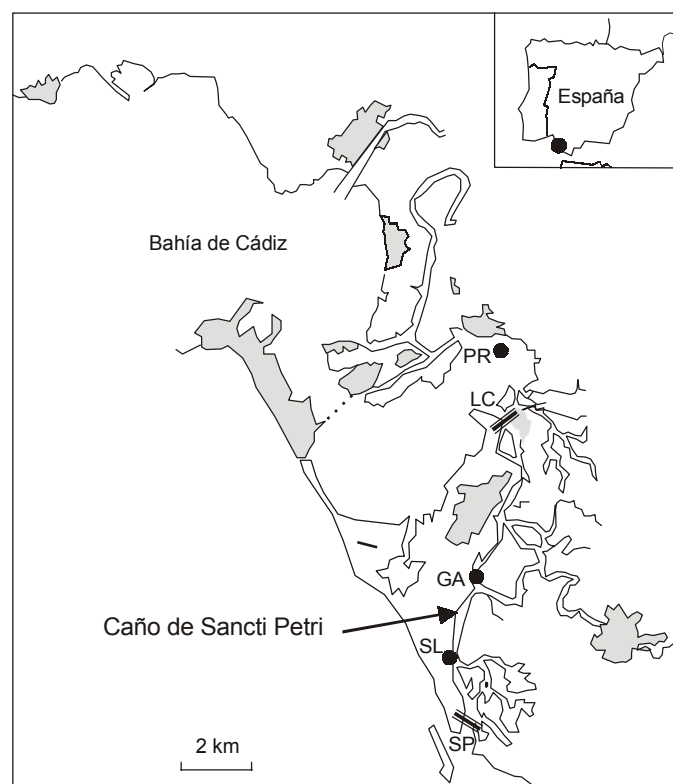


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo para la medida de flujos bentónicos en el Caño de Sancti Petri. Se incluye la posición de las estaciones situadas en los extremos del caño para la caracterización del intercambio con las mareas.

Figure 1. Location of the sampling stations for the measurement of benthic fluxes in the Sancti Petri Channel. The position of the stations situated at each end of the channel for the characterization of the tidal exchange is included.

cámaras y los mejores ajustes lineales o exponenciales de la concentración con el tiempo. Detalles sobre la metodología empleada han sido descritos por Forja y Gómez-Parra (1998). Los flujos bentónicos se han determinado en las estaciones PR, GA y SL entre julio de 1997 y noviembre de 1998.

El intercambio de carbono inorgánico y nutrientes en los extremos del Caño de Sancti Petri (estaciones LC y SP) se ha realizado mediante balances de materia para un ciclo de marea completo. En este caso, los muestreos se realizaron en días consecutivos (13 y 14/07/99) para que no existieran variaciones importantes en el coeficiente de marea (0.95 y 0.96). La toma de muestra se ha realizado con botellas Ruttner a 3 profundidades diferentes con una periodicidad de 1 hora. Simultáneamente se han dispuesto 3 correntímetros Aanderaa Instruments (mod. RCM7) a distintas profundidades. Cada estación se ha considerado constituida por 3 secciones. Las secciones media y de fondo se han supuesto constantes (455 m² en LC y 500 m² en SP) y se han calculado a partir de sondas para bajamar escorada. Para la sección de superficie se ha considerado la evolución de la altura de marea y la presencia de las zonas intermareales. De esta forma, sus valores varían con el instante de marea siguiendo funciones seno ($S = 291.6 + 252.4 \sin(0.531 t - 0.572)$, en LC, y $S = 482.0 + 399.1 \sin(0.550 t + 0.984)$ en SP, donde t es el tiempo en horas y S la superficie en m²). Las velocidades de transferencia, en mol s⁻¹, se han obtenido para cada sección a partir del producto de la superficie, velocidad de corriente y concentración.

La concentración de nutrientes se ha medido mediante un autoanalizador TRAACS 800 (Bran and Luebbe) utilizando métodos espectrofotométricos clásicos (Grasshoff *et al.*, 1983). La concentración de carbono inorgánico se ha obtenido a partir del pH y de la valoración potenciométrica de 50 mL de muestra con HCl 0.1 M en NaCl 0.7 M (Metrohm, 716). El algoritmo de cálculo empleado en la especiación del carbono inorgánico ha sido descrito por Ortega *et al.* (1999). La concentración de oxígeno se ha determinado por el método de Winkler (Grasshoff *et al.*, 1983) y el contenido de carbono orgánico en los sedimentos superficiales mediante oxidación química (El Rayis, 1985). La salinidad se ha medido con un salinómetro de inducción (Rosemount, RS-10).

Resultados y discusión

Flujos bentónicos

En la figura 2 se muestra la variación del pH y las concentraciones de oxígeno, carbono inorgánico, amonio, nitrito, nitrato, fosfato y silicato durante el fondeo de las dos cámaras bentónicas, y se observa la gran similitud que se ha encontrado entre las dos cámaras empleadas en este trabajo. Puede apreciarse que existe una disminución de la concentración de oxígeno a medida que éste se utiliza en la oxidación aeróbica de la materia orgánica, así como de otras sustancias en estado reducido (e.g., sulfuro) productos de la diagénesis. La

The benthic fluxes were determined at the following stations: GA, located in the central part of the Sancti Petri Channel and where dredging had occurred prior to the samplings; SL, located in a saltpond of the marshes; and PR, located in the inner part of the bay. The exchange of inorganic carbon and nutrients with the tide at each end of the channel was determined at stations LC and SP.

The sediments in this area are mainly clay (> 50% of their composition), except at the southern end of the Sancti Petri Channel (station SP), where the content of sand is greater. The thickness of the oxic zone is small (Gómez-Parra and Forja, 1994) and the density of benthic macrofauna is moderate, with predominance of polychaetes (53–93%), molluscs (3–30%) and crustaceans (2–32%) (DelValls *et al.*, 1998).

Sampling and analytical methods

The benthic fluxes were measured using two opaque semi-spherical chambers, with a surface of 0.385 m², volumes of 78.3 and 89.8 L, and equipped with recirculation/agitation systems. Samples were taken from the surface, approximately every 30 minutes, through aspiration and controlled pressure (Gómez-Parra *et al.*, 1987). In each sampling, the chambers were moored to the bottom simultaneously by divers. The fluxes were calculated based on the dimensions of the chambers and the best linear or exponential fits of the concentration with time. Details on the methodology used can be found in Forja and Gómez-Parra (1998). The benthic fluxes were determined at stations PR, GA and SL between July 1997 and November 1998.

The exchange of inorganic carbon and nutrients at each end of the Sancti Petri Channel (stations LC and SP) was determined with material balances for a complete tidal cycle. In this case, the samplings were done on consecutive days (13 and 14 July, 1999) so that there would be no important variations in the tidal coefficient (0.95 and 0.96). Samples were taken every hour with Ruttner bottles at three different depths. Simultaneously, three current meters (Aanderaa Instruments, model RCM7) were placed at different depths. Each station consists of three sections. The middle and bottom sections are assumed to be constant (455 m² at LC and 500 m² at SP) and were calculated using sounders for low tide. For the surface, the evolution of the tide height and the presence of intertidal zones was considered. Thus, the values vary with the tide following sine functions: $S = 291.6 + 252.4 \sin(0.531 t - 0.572)$ at LC and $S = 482.0 + 399.1 \sin(0.550 t + 0.984)$ at SP, where t is the time in hours and S the surface in square meters. The transfer velocities, in mol s⁻¹, were obtained for each section based on the product of the surface, current velocity and concentration.

The concentration of nutrients was measured with a TRAACS 800 (Bran and Luebbe) autoanalyzer, using traditional spectrophotometric methods (Grasshoff *et al.*, 1983). The concentration of inorganic carbon was obtained using the pH and the potentiometric valuation of 50 mL of sample with

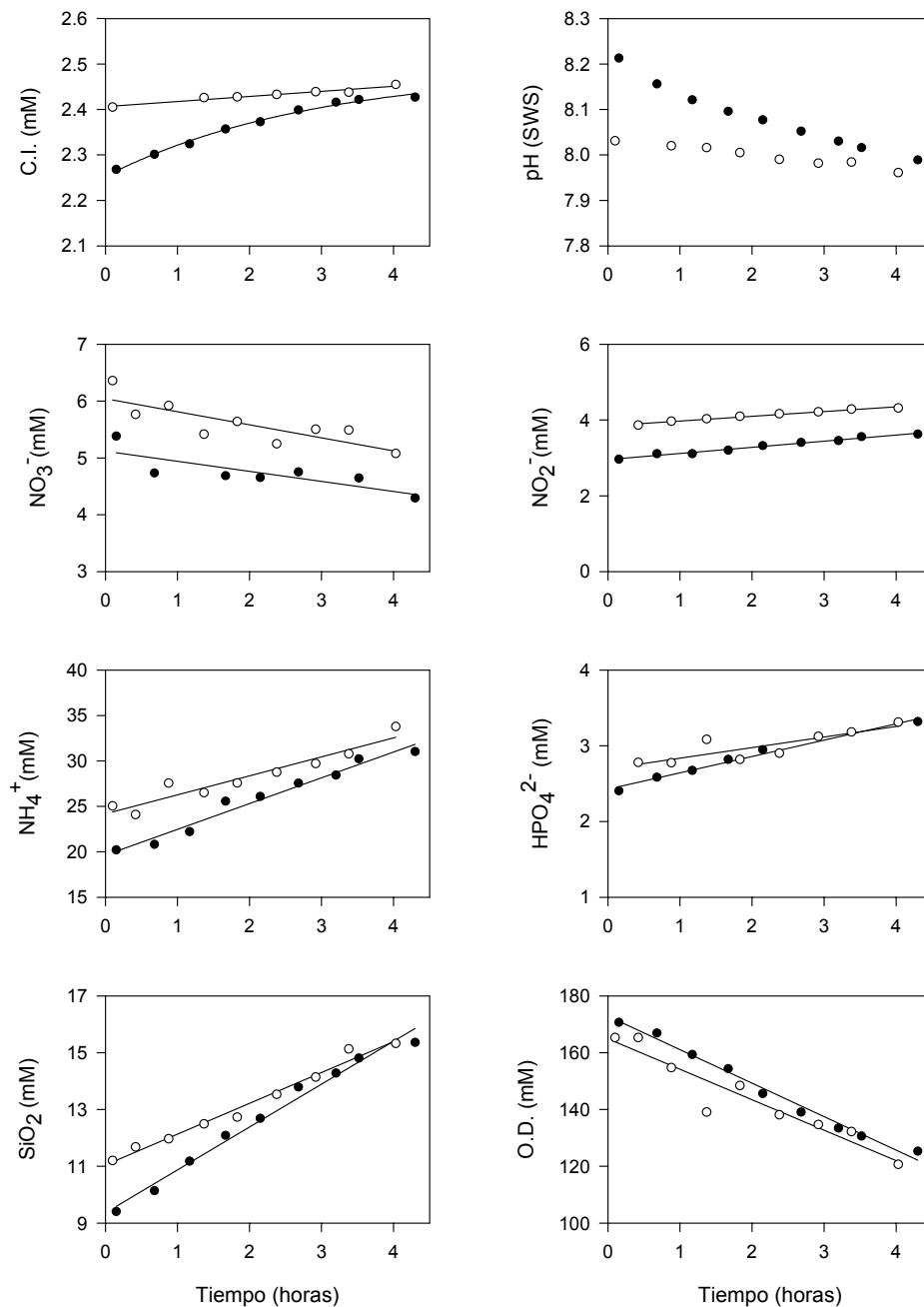


Figura 2. Variación temporal del pH y de las concentraciones de carbono inorgánico, nutrientes y oxígeno en el interior de 2 cámaras bentónicas fondeadas simultáneamente (estación GA, 11/11/1998).

Figure 2. Temporal variation of pH and of the concentrations of inorganic carbon, nutrients and oxygen in the interior of the two benthic chambers (station GA, 11/11/1998).

concentración de carbono inorgánico aumenta durante la incubación, generalmente acompañado por una disminución de los valores del pH. Las concentraciones de amonio, fosfato y silicato en el interior de las cámaras también aumentaron con el tiempo en todos los muestreos realizados. La evolución de las concentraciones de nitrito y nitrato en las incubaciones son menos intensas que las de amonio, y más variables, produciéndose incluso diferencias en el sentido de los flujos.

0.1 M HCl in 0.7 M NaCl (Metrohm, 716). The algorithm used to calculate the speciation of inorganic carbon has been described by Ortega *et al.* (1999). The concentration of oxygen was determined following the Winkler method (Grasshoff *et al.*, 1983) and the content of organic carbon in the surface sediments by means of chemical oxidation (El Rayis, 1985). Salinity was measured with an induction salinometer (Rosemount, RS-10).

Tabla 1. Intervalos de variación de los flujos bentónicos y del carbono orgánico en sedimentos de la Bahía de Cádiz (julio 97-noviembre 98).

Table 1. Range of variation of the benthic fluxes and organic carbon in sediments in the Bay of Cádiz (July 1997 to November 1998).

	Flujos (mmol m ⁻² d ⁻¹)
Oxígeno disuelto	-24-(-)74
Carbono inorgánico	42.3-150.0
Amonio	0.750-13.00
Fosfato	0.571-2.140
Silicato	1.76-6.91

En la tabla 1 se muestran los intervalos de variación de los flujos bentónicos para los distintos muestreos efectuados. Sus valores pueden considerarse altos en comparación con otros sistemas costeros (e.g., Hammond *et al.*, 1985; Dollar *et al.*, 1991; Giordani *et al.*, 1992; Friedrich *et al.*, 2002).

La relación entre los flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno disuelto (CRQ) varía entre 0.9 y 3.7, con un valor medio próximo a 2.2. Por tanto, existe una producción de carbono inorgánico desde los sedimentos que no tiene su origen en la degradación aeróbica de la materia orgánica. Los valores inferiores del CRQ se han obtenido en GA, donde debido a los dragados realizados en la zona se han puesto en contacto sedimentos profundos, de carácter más reductor, con la columna de agua. De ahí que gran parte del consumo de oxígeno disuelto se deba a la oxidación de distintas especies reducidas, y no a la degradación de la materia orgánica (Jørgensen, 1977; Canfield *et al.*, 1993; Glud *et al.*, 1999; Thamdrup y Canfield, 2000).

En estaciones de la Bahía de Cádiz cercanas al Caño de Sancti Petri, se han encontrado variaciones muy intensas de la concentración de sulfato en el agua intersticial con la profundidad, lo que indica que la sulfatorreducción es un mecanismo importante de oxidación de la materia orgánica en condiciones anóxicas (Forja *et al.*, 1994).

Por otra parte, los flujos de carbono inorgánico pueden estar potenciados por procesos de disolución de carbonato cálcico biogénico (Hulth *et al.*, 1997; Jahnke y Jahnke, 2000; Mucci *et al.*, 2000; Cermelj *et al.*, 2001), que son abundantes en los sedimentos de la zona. La relación estequiométrica entre los flujos de carbono y amonio varía entre 4 y 70, superior en la mayoría de los casos a la propuesta por Redfield (6.6). Estos elevados valores pueden deberse a la pérdida de nitrógeno por desnitrificación (Seitzinger *et al.*, 1984; Giordani *et al.*, 1992; Friedrich *et al.*, 2002). Asimismo, en sedimentos donde gran parte de la materia orgánica está parcialmente mineralizada la relación C/N suele ser elevada (Wollast, 1998). Por el contrario, las relaciones entre los flujos de carbono inorgánico y fosfato son generalmente menores a la relación de Redfield, con valores comprendidos entre 20 y 178.

Results and discussion

Benthic fluxes

Figure 2 shows the pH variation and concentrations of oxygen, inorganic carbon, ammonium, nitrite, nitrate, phosphate and silicate during the sampling with the two benthic chambers, indicating the similarity found between the two chambers used in this work. There is a decrease in the concentration of oxygen as it is used in the aerobic oxidation of organic matter, as well as of other reduced substances (e.g., sulphide) resulting from diagenesis. The concentration of inorganic carbon increases during incubation, generally accompanied by a decrease in the pH values. The concentrations of ammonium, phosphate and silicate within the chambers also increase with time in all the samplings conducted. The evolution of the nitrite and nitrate concentrations in the incubations is less intense than that of ammonium and more variable, even producing differences in the direction of the fluxes.

The variation ranges of the benthic fluxes for the different samplings are given in table 1. The values are high compared to other coastal systems (e.g., Hammond *et al.*, 1985; Dollar *et al.*, 1991; Giordani *et al.*, 1992; Friedrich *et al.*, 2002).

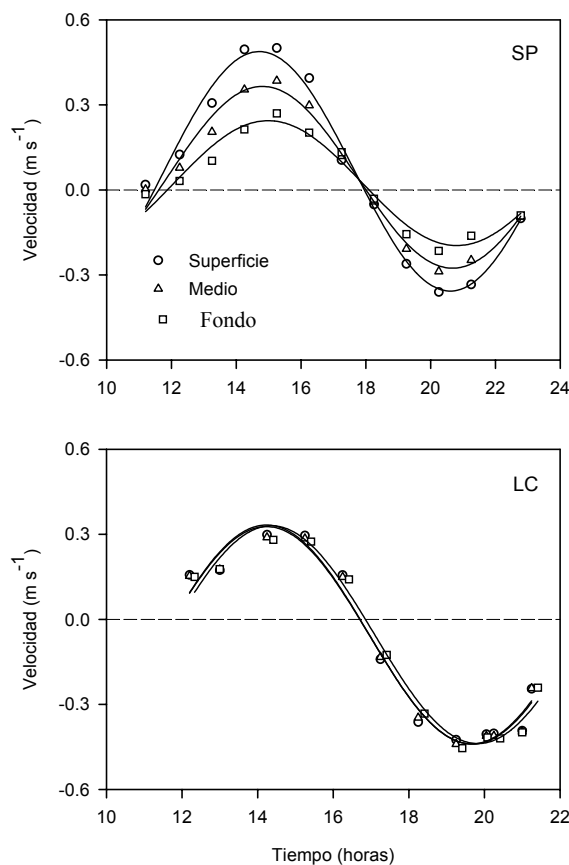


Figura 3. Evolución de las velocidades de corriente a distintas profundidades en los extremos del Caño de Sancti Petri (estaciones SP y LC).

Figure 3. Evolution of the current velocities at different depths at the two ends of the Sancti Petri Channel (stations SP and LC).

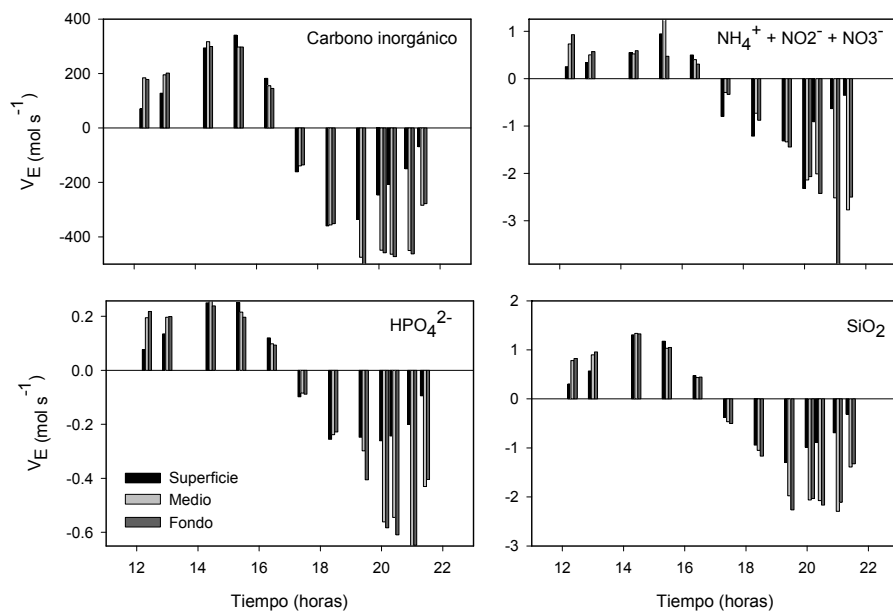


Figura 4. Velocidades de transferencia de carbono inorgánico y nutrientes durante un ciclo de marea en la estación LC (13/07/1999).
Figure 4. Velocities of transfer of inorganic carbon and nutrients during a tidal cycle at station LC (13/07/1999).

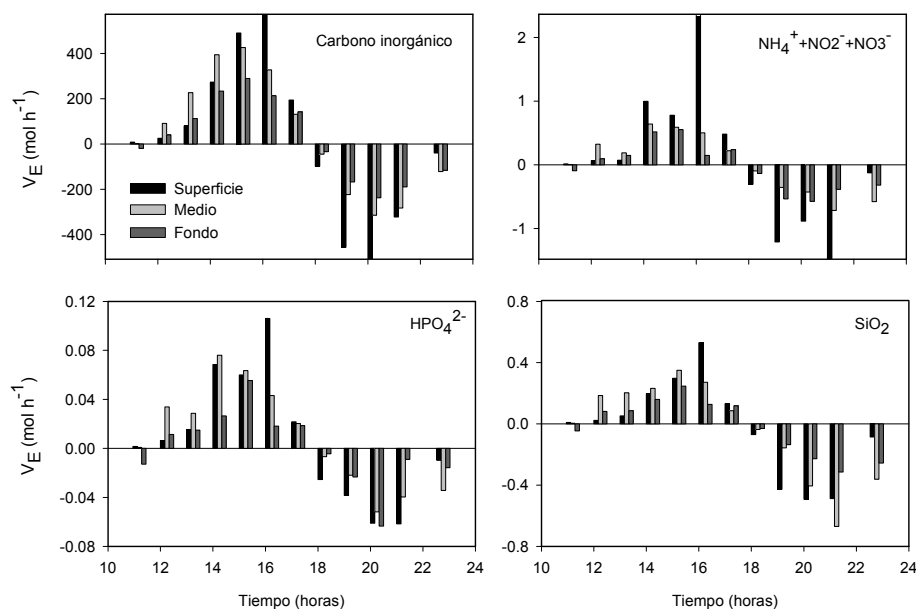


Figura 5. Velocidades de transferencia de carbono inorgánico y nutrientes durante un ciclo de marea en la estación SP (14/07/1999).
Figure 5. Velocities of transfer of inorganic carbon and nutrients during a tidal cycle at station SP (14/07/1999).

Los elevados flujos bentónicos afectan a la distribución de carbono inorgánico y nutrientes en la columna de agua, fundamentalmente para aquellos sistemas que tienen una circulación restringida. En la estación SL, un estero situado en la zona de marismas, se ha descrito una importante estratificación de las concentraciones de oxígeno y amonio en la columna de agua, así como evoluciones circadianas asociadas a la intensidad relativa de los procesos de fotosíntesis y respiración en la lámina de agua más superficial (Forja *et al.*, 1990).

The ratio between the benthic fluxes of inorganic carbon and dissolved oxygen (CRQ) varies between 0.9 and 3.7, with a mean value close to 2.2. Therefore, there is production of inorganic carbon from the sediments that does not originate in the aerobic degradation of organic matter. The lowest CRQ values were recorded at station GA, where as a result of the dredging in the area, deep sediments, of a more reducing character, came into contact with the water column. Hence, a large part of the consumption of dissolved oxygen is due to the

Tabla 2. Valores medios de las concentraciones de entrada y salida de amonio, nitrato, nitrito, fosfato, silicato, carbono inorgánico y sólidos en suspensión durante los semiciclos de marea creciente y decreciente en las estaciones de Sancti Petri y La Carraca.
Table 2. Mean values of the entry and exit concentrations of ammonium, nitrate, nitrite, phosphate, silicate, inorganic carbon and solids in suspension during the tidal ebb and flow semi-cycles at the stations of Sancti Petri and La Carraca.

	Sancti Petri		La Carraca	
	Entrada	Salida	Entrada	Salida
Amonio (μM)	3.71 ± 1.69	5.40 ± 2.20	5.60 ± 1.97	9.90 ± 5.41
Nitrato (μM)	0.65 ± 0.54	0.80 ± 0.79	0.90 ± 0.63	1.48 ± 0.79
Nitrito (μM)	0.31 ± 0.21	0.58 ± 0.34	0.39 ± 0.19	0.56 ± 0.24
Fosfato (μM)	0.43 ± 0.22	0.46 ± 0.38	2.10 ± 0.57	2.55 ± 0.91
Silicato (μM)	2.22 ± 1.25	2.43 ± 1.98	9.58 ± 2.09	9.98 ± 2.16
Carbono inorgánico (mM)	2.24 ± 0.11	2.28 ± 0.16	2.42 ± 0.13	2.43 ± 0.10
Sólidos en suspensión (mg L^{-1})	10.7 ± 5.4	23.1 ± 14.8	12.07 ± 2.43	22.5 ± 16.2

Intercambio con las mareas

En la figura 3 se muestra la variación de la velocidad de corriente a lo largo de un ciclo de marea en los dos extremos del Caño de Sancti Petri. Como criterio general de signos, tanto para las velocidades de corriente como para las velocidades de transferencia, se han asignado valores positivos a las entradas en el Caño de Sancti Petri desde cualquiera de sus extremos, y

oxidation of different reduced species and not to the degradation of organic matter (Jørgensen, 1977; Canfield *et al.*, 1993; Glud *et al.*, 1999; Thamdrup and Canfield, 2000).

At the stations of the Bay of Cádiz close to the Sancti Petri Channel, intense variations were found in the concentration of sulphate in the interstitial water with depth. This indicates that sulphate reduction is an important mechanism of oxidation of organic matter in anoxic conditions (Forja *et al.*, 1994).

On the other hand, the fluxes of inorganic carbon can be enhanced by processes of dissolution of biogenic calcium carbonate (Hulth *et al.*, 1997; Jahnke and Jahnke, 2000; Mucci *et al.*, 2000; Cermelj *et al.*, 2001), which are abundant in the sediments of the area. The stoichiometric relation between the fluxes of carbon and ammonium varies between 4 and 70, higher in most cases than that given by the Redfield ratio (6.6.) These high values can be due to the loss of nitrogen by denitrification (Seitzinger *et al.*, 1984; Giordani *et al.*, 1992; Friedrich *et al.*, 2002). In sediments where most of the organic matter is partially mineralized, the C/N ratio tends to be high (Wollast, 1998), whereas the ratios between fluxes of inorganic carbon and phosphate are generally lower than the Redfield ratio, with values between 20 and 178.

The high benthic fluxes affect the distribution of inorganic carbon and nutrients in the water column, mainly in those systems that have restricted circulation. An important stratification of the concentrations of oxygen and ammonium in the water column has been reported for station SL, a salt-pond located in the marshes, as well as circadian evolutions associated with the relative intensity of the processes of photosynthesis and respiration in the layer of water closest to the surface (Forja *et al.*, 1990).

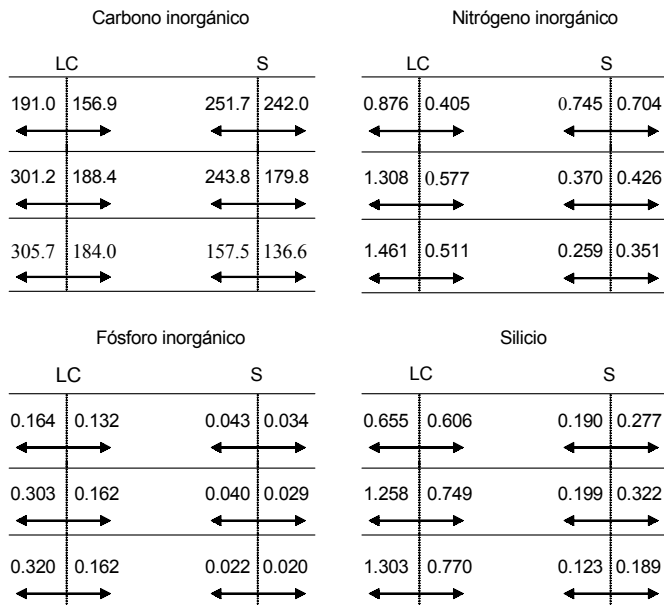


Figura 6. Entradas y salidas de carbono inorgánico y nutrientes con las mareas (en mol s^{-1}) a distintas profundidades en los extremos del Caño de Sancti Petri (estaciones LC y SP).

Figure 6. Inputs and outputs of inorganic carbon and nutrients with the tides (in mol s^{-1}) at different depths at the two ends of the Sancti Petri Channel (stations LC and SP).

Tidal exchange

The variation of the current velocity throughout a tidal cycle at both ends of the Sancti Petri Channel is shown in figure 3. For both the current velocities and transfer velocities,

negativos para las salidas. Las curvas de velocidad que se han obtenido no son simétricas, lo cual es debido al desfase que presenta la marea en la zona interna de la Bahía de Cádiz (5 minutos) con respecto a la entrada desde el Atlántico. A partir de un balance hídrico entre las entradas y salidas entre ambos extremos, se ha estimado un caudal neto de aproximadamente $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ desde la estación SP hacia la estación LC. Además, las zonas intermareales que se abastecen de agua a través del Caño de Sancti Petri hacen que la hidrodinámica de esta zona sea muy compleja.

En las figuras 4 y 5 se ha representado la evolución con el instante de marea de las velocidades de transferencia de carbono inorgánico disuelto, nitrógeno inorgánico disuelto, fosfato y silicato. En la estación SP (fig. 4) se observa como las mayores velocidades de transferencia se obtienen en la sección de superficie y durante periodos de marea creciente. Estos elevados valores de flujos instantáneos se encuentran en gran medida condicionados por la presencia de una amplia zona intermareal, de aproximadamente 80 m de longitud, que hace que la superficie de esta sección varíe entre 90 y 880 m^2 dependiendo del instante de marea. Como consecuencia de la hidrodinámica de la zona, las velocidades de entrada de todos los compuestos son superiores a las de salida, a pesar de que las concentraciones de carbono inorgánico y nutrientes en el agua que sale del caño durante la marea decreciente son más elevadas en todos los casos (tabla 2). En lo que respecta a la estación LC (fig. 5), las velocidades instantáneas de salida de carbono inorgánico y nutrientes son superiores a las de entrada. En este caso, tanto las velocidades de corriente (fig. 3) como las concentraciones (tabla 2) son mayores cuando el agua sale del caño durante los periodos de marea decreciente.

La integración de estas velocidades de transferencia para los periodos de tiempo comprendidos entre una bajamar y la pleamar siguiente, permite establecer las entradas y salidas netas que se producen en el sistema. En la figura 6 se muestran los valores obtenidos para las entradas y salidas en las 3 secciones consideradas de las estaciones LC y SP. En la estación LC

positive values have been assigned to the inputs to the Sancti Petri Channel from either of its extremes and negative values to the outputs. The velocity curves obtained are not symmetrical; this is due to the phase difference of the tide in the inner part of the Bay of Cádiz (5 min) relative to the input from the Atlantic. Based on a hydric balance between the input and output at both ends, a net flow of approximately $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ has been estimated from station SP to station LC. The intertidal zones that are irrigated by the Sancti Petri Channel are responsible for the complex hydrodynamics of this area.

Figures 4 and 5 show the tidal evolution of the velocities of transfer of dissolved inorganic carbon, dissolved inorganic nitrogen, phosphate and silicate. At station SP (fig. 4), the highest transfer velocities occur at the surface and during periods of high tide. These high values of instantaneous fluxes are largely conditioned by the presence of a wide intertidal zone, approximately 80 m in length, responsible for the variation of this section's surface, between 90 and 880 m^2 , depending on the tide. As a result of the hydrodynamics of this zone, the input velocities of all the compounds are higher than the output velocities, even though the concentrations of inorganic carbon and nutrients in the water that exits the channel during ebb tide are higher in all cases (table 2). Regarding station LC (fig. 5), the instantaneous output velocities of inorganic carbon and nutrients are greater than the input velocities. In this case, both the current velocities (fig. 3) and the concentrations (table 2) are higher when the water exits the channel during the periods of low tide.

The net inputs and outputs that occur in this system can be established by the integration of these transfer velocities for the periods of time between one low tide and the next high tide. Figure 6 shows the values obtained for the inputs and outputs in the three sections of stations LC and SP. At station LC, transport preferably occurs in the middle and bottom sections. This does not indicate that there is a stratification of the current velocity or of the concentration of the compounds studied, but that the exchange is conditioned by the smaller area of the surface section (between 110 and 500 m^2), compared to that of

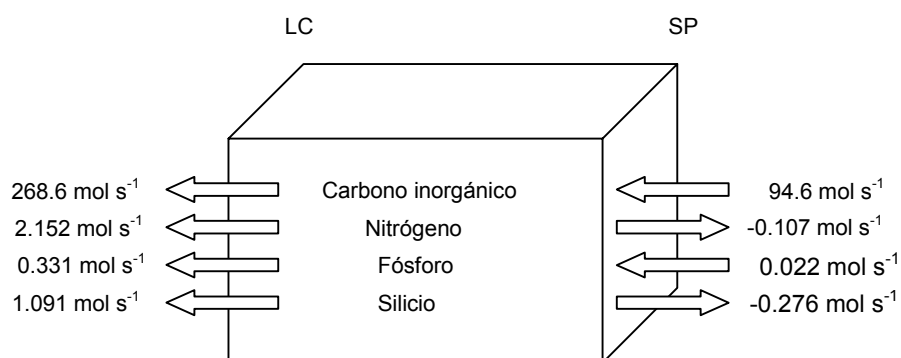


Figura 7. Intercambio neto de carbono inorgánico y nutrientes con las mareas (en mol s^{-1}) a través de los extremos del Caño de Sancti Petri.
Figure 7. Net exchange of inorganic carbon and nutrients with the tides (in mol s^{-1}) from one end of the Sancti Petri Channel to the other.

el transporte se produce preferentemente en las secciones seleccionadas a profundidad media y en el fondo. Este hecho no indica que exista una estratificación de la velocidad de corriente o de la concentración de los compuestos estudiados, sino que el intercambio se encuentra condicionado por la menor superficie que presenta la sección más superficial (entre 110 y 500 m²), en comparación con las establecidas a profundidad media o en el fondo (455 m²). En esta estación, se ha encontrado una salida neta hacia la Bahía de Cádiz de carbono, nitrógeno y fósforo inorgánicos disueltos, así como de silicio disuelto, en las 3 secciones (superficie, media y fondo) cuando se considera un ciclo completo de marea. Los valores de las entradas y salidas con las mareas en la estación SP son más parecidos que en LC, y el intercambio es más intenso en la sección superficial como consecuencia de la presencia de zonas intermareales. En comparación con LC, cabe destacar las bajas entradas y salidas de nitrógeno inorgánico disuelto, fósforo y silicato a través del extremo sur del caño (SP), motivado por las bajas concentraciones encontradas de estos compuestos.

En la figura 7 se presenta el balance final entre las entradas y salidas en las dos estaciones. En lo que respecta al carbono inorgánico disuelto, existe una entrada de 94.6 mol s⁻¹ a través de la estación SP y una salida de 268.6 mol s⁻¹ por LC. Por tanto, el conjunto formado por el Caño de Sancti Petri y la zona de marismas circundantes actúa como un sistema productor de carbono inorgánico, posiblemente relacionado con su producción durante la mineralización de la materia orgánica y con la disolución de CaCO₃ biogénico en los sedimentos más superficiales (Cai *et al.*, 1995; Mucci *et al.*, 2000). Para el nitrógeno inorgánico disuelto se ha encontrado una salida neta por ambos extremos, fundamentalmente de amonio, aunque la exportación se produce fundamentalmente por la estación LC (2.152 mol s⁻¹). El fósforo inorgánico disuelto presenta una entrada poco importante a través de SP, y una salida de 0.331 mol s⁻¹ por LC. Por tanto, esta zona se comporta como una fuente de N y P, que a su vez es consecuencia del balance entre la producción bentónica, los vertidos en la zona y su consumo por el fitoplancton. El silicio se exporta hacia el exterior a través de los dos extremos del caño, lo cual se encuentra relacionado con los elevados flujos bentónicos que se han medido en la zona (tabla 1).

Puesto que en los sistemas litorales se suele producir una interconversión de carbono inorgánico y nutrientes en carbono, nitrógeno y fósforo orgánicos particulados (Valiela y Teal, 1978), un balance más riguroso conllevaría la medida del intercambio con las mareas de material particulado. Aunque en este trabajo no se han realizado estas medidas, si existe una intensa salida de sólidos en suspensión por ambos extremos del caño, como puede observarse en la figura 8. Las velocidades de transferencia son sensiblemente mayores para las salidas que para las entradas, motivadas por un aumento importante del contenido de sólidos en suspensión. Como balance final, se obtiene un transporte hacia el exterior del caño de 4470 g s⁻¹ en

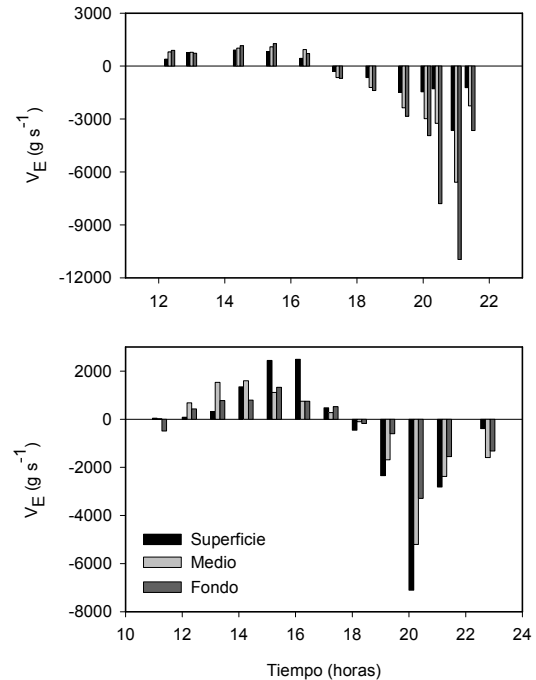


Figura 8. Velocidades de transferencia de sólidos en suspensión durante un ciclo de marea en las estaciones LC (13/07/1999) y SP (14/07/1999).
Figure 8. Velocities of transfer of solids in suspension during a tidal cycle at stations LC (13/07/1999) and SP (14/07/1999).

the middle or bottom sections (455 m²). At this station, a net exit has been recorded into the Bay of Cádiz of carbon, nitrogen and dissolved inorganic phosphorus, as well as dissolved silicon, in all three sections (surface, middle and bottom) when a complete tidal cycle is considered. The values of tidal input and output at station SP have greater similarity than at station LC, and the exchange is more intense at the surface as a result of the intertidal zones. Compared to LC, the low inputs and outputs of dissolved inorganic nitrogen, phosphate and silicate at the southern end of the channel should be indicated (SP), explained by the small concentrations found for these compounds.

The final balance between the inputs and outputs at stations LC and SP is presented in figure 7. Dissolved inorganic carbon had an input of 94.6 mol s⁻¹ at station SP and an output of 268.6 mol s⁻¹ at LC. Hence, the Sancti Petri Channel and the surrounding salt marshes combined act as an inorganic carbon producing system, possibly related to its production during the mineralization of organic matter and dissolution of biogenic CaCO₃ in the most superficial sediments (Cai *et al.*, 1995; Mucci *et al.*, 2000). A net exit of dissolved inorganic nitrogen, mainly of ammonium, was recorded at both ends of the channel, though the output primarily occurred at station LC (2.152 mol s⁻¹). Dissolved inorganic phosphorus presented an input of little importance at station SP and an output of 0.331 mol s⁻¹ at LC. Therefore, this zone acts as a source of nitrogen and phosphorus, which in turn is the result of the balance between the benthic production, the effluents in the area and their consumption by the phytoplankton. Silicon was

LC y 1870 g s^{-1} en SP. Se puede realizar una primera estimación de la cantidad de C, N y P particulados que se exportan con las mareas si se supone que su constitución es similar a la de los sedimentos superficiales de la zona, y por tanto, que la salida de sólidos se produce como consecuencia de una remoción física del sedimento por la acción de las mareas. Los contenidos medios de C, N y P totales en el sedimento superficial de la zona son $3.78 \pm 0.79\%$, $0.066 \pm 0.008\%$ y $0.094 \pm 0.021\%$ respectivamente (Ortega, 2001; Ponce, 2002), lo que supondría una salida adicional de 20 mol s^{-1} de C, 0.3 mol s^{-1} de N y 0.2 mol s^{-1} de P formando parte de este material particulado. El intercambio real de C, N y P particulados posiblemente sea más elevado, ya que parte de los sólidos en suspensión podría estar formada por material autóctono o vertidos urbanos y de piscifactorías, que poseen una mayor cantidad relativa de C, N y P.

La salida neta de nitrógeno desde el caño hacia la Bahía de Cádiz (aproximadamente 2.5 mol s^{-1}) es similar a la exportación que se produce desde el saco interior de la bahía hacia otras zonas costeras limítrofes (3.9 mol s^{-1} , Gómez-Parra y Forja, 1992).

Consideraciones finales

El balance entre las entradas y salidas con las mareas en el Caño de Sancti Petri y su zona de marismas adyacentes muestra una exportación neta de carbono inorgánico y nutrientes, fundamentalmente hacia la Bahía de Cádiz (180 t d^{-1} de C, 2.73 t d^{-1} de N, 0.85 t d^{-1} de P y 3.31 t d^{-1} de Si). La elevada productividad primaria de la zona (Gómez-Parra y Forja, 1992), los vertidos principalmente de tipo urbano que se producen, así como la compleja hidrodinámica de la red de drenaje de la zona intermareal dificultan establecer la importancia relativa de las fuentes de carbono inorgánico y nutrientes responsables de este intercambio. No obstante, los elevados flujos bentónicos que se han medido en el sistema, y su elevada relación superficie/volumen, sugieren que la producción desde los sedimentos constituye uno de los factores determinantes de su dinámica, y es responsable en gran medida de su carácter de exportador de estos elementos hacia zonas marinas próximas.

Agradecimientos

El trabajo experimental ha sido financiado por medio del proyecto de investigación CICYT REN2001-3577/MAR.

Referencias

- Aller, R.C. and Yings, J.Y. (1980). Relationships between microbial distributions and the anaerobic decomposition of organic matter in surface sediments of Long Island Sound, USA. *Mar. Biol.*, 56: 29–42.
- Aller, R.C., Mackin, J.E., Ullman, W.J., Chen-Hou, W., Shing-Min, T., Jian-Cai, J., Yong-Nian, S. and Jia-Zhen, H. (1985). Early

exported at both ends of the channel; this is related to the high benthic fluxes that have been recorded in the area (table 1).

Since a conversion of inorganic carbon and nutrients into carbon, nitrogen and particulate organic phosphorus often occurs in coastal systems (Valiela and Teal, 1978), a more rigorous balance would require the measurement of the exchange with the tides of particulate matter. Though these measurements were not done in this study, a considerable output of suspended solids does occur at both ends of the channel, as can be seen in figure 8. The transfer velocities are noticeably greater for the outputs than for the inputs, due to a significant increase in the content of suspended solids. The final balance gives a transport out of the channel of 4470 g s^{-1} at station LC and 1870 g s^{-1} at SP. A first estimate can be made of the amount of the particulate C, N and P exported with the tides if their composition is assumed to be similar to that of the surface sediments in the area and, therefore, that the output of solids occurs as a result of the physical movement of the sediment by the tidal action. The mean contents of total C, N and P in the surface sediment were $3.78 \pm 0.79\%$, $0.066 \pm 0.008\%$ and $0.094 \pm 0.021\%$, respectively (Ortega, 2001; Ponce, 2002); this would mean an additional output of 20 mol s^{-1} of C, 0.3 mol s^{-1} of N and 0.2 mol s^{-1} of P as part of this particulate matter. The real exchange of particulate C, N and P may probably be higher, since part of the suspended solids are formed by autochthonous material or effluents, which have a greater relative amount of C, N and P.

The net export of nitrogen from the channel to the Bay of Cádiz (approximately 2.5 mol s^{-1}) is similar to the output that occurs from the inner part of the bay to other bordering coastal areas (3.9 mol s^{-1} ; Gómez-Parra and Forja, 1992).

Final considerations

The balance between the tidal inputs and outputs in the Sancti Petri Channel and its neighbouring salt marshes shows a net export of inorganic carbon and nutrients, mainly into the Bay of Cádiz (180 t d^{-1} of C, 2.73 t d^{-1} of N, 0.85 t d^{-1} of P and 3.31 t d^{-1} of Si). The high primary productivity in the area (Gómez-Parra and Forja, 1992), the mainly urban discharges and the complex hydrodynamics of the drainage network in the intertidal zone make it difficult to establish the relative importance of the sources of inorganic carbon and nutrients responsible for this exchange. Nevertheless, the high benthic fluxes measured in the system, and the high surface/volume ratio, indicate that production from the sediments is one of the determining factors in the dynamics and largely responsible for exporting these compounds to other marine areas.

Acknowledgements

The experimental work was supported by the research project CICYT REN2001-3577/MAR.

English translation by Christine Harris.

- chemical diagenesis, sediment-water solute exchange, and storage of reactive organic matter near the mouth of the Changjiang, East China Sea. *Cont. Shelf Res.*, 4(1/2): 227–251.
- Atkins, W.R.G. (1930). Seasonal variations in the phosphate and silicate seawater in relation to the phytoplankton crop. Part V November 1927 to April 1929 compared with earlier years from 1923. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 16: 821–852.
- Cai, W.J., Reimers, C.E. and Shaw, T. (1995). Microelectrode studies of organic carbon degradation and calcite dissolution at a California Continental rise site. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 497–511.
- Canfield, D.E., Jørgensen, B.B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N.B., Thamdrup, B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P. and Hall, P.O.J. (1993). Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Mar. Geol.*, 113: 27–40.
- Callendar, E. and Hammond, D.E. (1982). Nutrient exchange across the sediment-water interface in the Potomac River estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 15: 395–413.
- Cermelj, B., Ogring, N. and Faganeli, J. (2001). Anoxic mineralization of biogenic debris in near-shore marine sediments (Gulf of Trieste, northern Adriatic). *Sci. Total Environ.*, 266: 143–152.
- Cooper, L.H.N. (1933). Chemical constituents of biological importance in the English Channel, November 1930 to January 1932. Part I Phosphate, silicate, nitrate and ammonia. *J. Mar. Biol. U.K.*, 18: 677–725.
- DelValls, T.A., Conradi, M., García-Adiego, E., Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (1998). Analysis of macrobenthic community structure in relation to different environmental sources of contamination in two littoral ecosystems from the Gulf of Cádiz (SW Spain). *Hydrobiologia*, 385: 59–70.
- Devol, A.H., Codispoti, L.A. and Christensen, J.P. (1997). Summer and winter denitrification rates in western Arctic shelf sediments. *Cont. Shelf Res.*, 17(9): 1029–1050.
- Dollar, S.J., Smith, S.V., Vink, S.M., Obrebski, S. and Hollibaugh J.T. (1991). Annual cycle of benthic nutrient fluxes in Tomales Bay, California, and contribution of the benthos to total ecosystem metabolism. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 79: 115–125.
- El Rayis, O.A. (1985). Re-assessment of the tritration methods for determination of organic carbon in recent sediments. *Rapp. Comm. Int. Mer Mediter.*, 29: 45–47.
- Fisher, T.R., Carlson, P.R. and Barber, R.T. (1982). Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 14: 101–116.
- Forja, J.M., Gómez-Parra, A. y Blasco, J. (1990). Ritmos circadianos y perfiles verticales en un ecosistema litoral somero. *Scient. Mar.*, 54: 9–18.
- Forja, J.M., Blasco, J. and Gómez-Parra, A. (1994). Spatial and seasonal variation of *in situ* benthic fluxes in the Bay of Cádiz (SW Spain). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 39: 127–141.
- Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (1998). Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 164: 95–105.
- Friedrich, J., Dinkel, C., Friedl, G., Pimenov, N., Wijsman, J., Gomoiu, M.T., Cociasu, A., Lopa, L. and Wehrli, B. (2002). Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the North-western Black Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 54: 369–383.
- Giordani, P. and Hammond, D.E. (1985). Techniques for measuring benthic fluxes of ^{222}Rn and nutrients in coastal waters. Consiglio Nazionale delle Ricerche Istituto per la Geologia Marina. Bologna, Rapporto Tecnico N. 20: 1–33.
- Giordani, P., Hammond, D.E., Berelson, W.M., Montanari, G., Poletti, R., Milandri, A., Frignani, M., Langone, L., Ravaioli, M., Rovatti, G. and Rabbi, E. (1992). Benthic fluxes and nutrient budget for sediments in the Northern Adriatic Sea: burial and recycling efficiencies. *Sci. Total Environ., Suppl.*: 251–275.
- Glud, R.N., Gundersen, J.K. and Holby, O. (1999). Benthic *in situ* respiration in the upwelling area off central Chile. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 186: 9–18.
- Gómez-Parra, A., Forja, J.M. and Cantero, D. (1987). A new device for sampling water in a shallow ecosystems. *Wat. Res.*, 21: 1437–1443.
- Gómez-Parra, A. and Forja, J.M. (1992). Significance of benthic regeneration in nutrient balance in the Bay of Cadiz, SW Spain (a shallow semi-closed coastal ecosystem). *Sci. Tot. Environ., Suppl.* 1992: 1079–1086.
- Gómez-Parra, A. and Forja, J.M. (1994). An operative definition of alkalinity in interstitial water. *Mar. Chem.*, 45: 53–65.
- González-Mazo, E., Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (1998). Identifying the processes involved in the hydrochemistry and environmental quality of a littoral system (bay of Cádiz, Spain): a case study using factor analysis. *TRAC trends in Anal. Chem.*, 17: 58–69.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K. (1983). *Methods of Seawater Analysis*, 2nd. rev. and extended ed. Verlag-Chemie, Weinheim. Germany, 419 pp.
- Hammond, D.E., Fuller, C., Harmon, D., Hartman, B., Korosec, M., Miller, L.G., Rea R., Warren, S., Berelson, W. and Hager, S.W. (1985). Benthic fluxes in San Francisco Bay. *Hydrobiologia*, 129: 69–90.
- Hulth, S., Tengberg, A., Landén, A. and Hall, P.O.J. (1997). Mineralization and burial of organic carbon in sediments of the southern Weddell Sea (Antarctica). *Deep-Sea Res. I*, 44: 955–981.
- Jahnke, R.A. and Jahnke, D.B. (2000). Rates of C, N, P and Si recycling and denitrification at the US Mid-Atlantic continental slope depocenter. *Deep-Sea Res. I*, 47: 1405–1428.
- Jørgensen, B.B. (1977). The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limnfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.*, 22: 814–832.
- Jørgensen, B.B. (1983). Processes at the sediment-water interface. In: B. Bolin and R.B. Cook (eds.), *The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions SCOPE 21*, Wiley, New York, pp. 477–509.
- Klump, J.V. and Martens, C.S. (1981). Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin- II. Nutrient sediment-water exchange processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 101–121.
- Klump, J.V. and Martens, C.S. (1989). The seasonality of nutrient regeneration in an organic-rich coastal sediment: kinetic modeling of changing pore-water nutrient and sulfate distributions. *Limnol. Oceanogr.*, 34: 559–577.
- Mucci, A., Sundby, B., Gehlen, M., Arakaki, T., Zhong, S. and Silverberg, N. (2000). The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study. *Deep-Sea Res. II*, 47: 733–760.
- Nicholson, G.J. and Longmore, A.R. (1999). Causes of observed temporal variability of nutrient fluxes from a southern Australian marine embayment. *Mar. Freshwater Res.*, 50: 581–588.
- Ortega, T., Forja, J.M. y Gómez-Parra, A. (1999). Especiación del carbono inorgánico en sistemas marinos límites. Aplicación a sistemas estuáricos y agua intersticial de sedimentos marinos. *Bol.*

- Inst. Esp. Oceanogr., 15: 441–446.
- Ortega, T. (2001). Flujos de carbono inorgánico en sistemas costeros de la península Ibérica. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 390 pp.
- Ponce, R. (2002). Regeneración bentónica y dinámica de nutrientes en sistemas litorales de la Península Ibérica. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 465 pp.
- Seitzinger, S.P., Nixon, S.W. and Pilson, M.E.Q. (1984). Denitrification and nitrous oxide production in a coastal marine ecosystem. *Limnol. Oceanogr.*, 29(1): 73–83.
- Smith, K.L. and Hinga, K.R. (1983). Sediment community respiration in the deep sea. In: T. Rowe (ed.), *The Sea*. Wiley & Sons, New York, pp. 331–370.
- Thamdrup, B. and Canfield, D.E. (2000). Benthic respiration in aquatic sediment. In: O.E. Sala, R.B. Jackson, H.A. Mooney and R.W. Howarth (eds.), *Methods in Ecosystem Science*. Springer, New York, pp. 86–103.
- Wollast, R. (1998). Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. In: K.H. Brink and A.R. Robinson (eds.), *The Sea*. Wiley & Sons, New York, pp. 213–252.