

## Processes underlying tidal variability of carbon dioxide in the Tagus Estuary (Portugal)

## Procesos tras la variabilidad mareal del bióxido de carbono en el estuario del Tajo (Portugal)

AP Oliveira\*, G Cabeçadas

Instituto Nacional de Recursos Biológicos (INRB, I.P./L-IPIMAR), Unidade de Ambiente Marinho e Biodiversidade, Avenida de Brasília, 1449-006 Lisboa, Portugal.

\* Corresponding author. E-mail: aoliveira@ipimar.pt

**ABSTRACT.** Tidal variation of CO<sub>2</sub> system parameters was evaluated in the Tagus Estuary (SW Portugal) based on field observations performed in 2007 in the lower estuary under low river discharge conditions, during spring and autumn. Differences were found in the distribution patterns of environmental variables along a tidal cycle and at neap and spring tides essentially due to tide amplitude effects and tidal asymmetric behavior. A dominant east-westbound current was detected transporting CO<sub>2</sub> enriched estuarine water offshore mainly during the ebb, and the reverse tidal current transporting more oxygenated marine water and with high chlorophyll *a* concentration during the flood. Distinct seasonal features were observed in terms of CO<sub>2</sub> water properties and productivity. Regarding the tidal variability of the CO<sub>2</sub> system parameters, besides the key processes controlling the variability, such as tidal advection and horizontal mixing of the two water masses present (estuarine and oceanic), specific biogeochemical processes emerged as playing an important role. Data obtained indicate that photosynthesis (in spring), aerobic respiration, and CaCO<sub>3</sub> precipitation/dissolution (mainly in autumn) processes co-occur and control short-scale variations of CO<sub>2</sub>, reflecting the complexity of CO<sub>2</sub> chemistry in the Tagus Estuary.

*Key words:* CO<sub>2</sub>, tidal variations, biogeochemical processes, estuaries, Tagus Estuary.

**RESUMEN.** Se evaluó la variabilidad asociada a las mareas de los parámetros del sistema del CO<sub>2</sub> en el estuario del Tajo (SO de Portugal) en base a observaciones de campo de 2007 en la parte baja del estuario en condiciones de poca descarga fluvial en la primavera y el otoño. Se encontraron diferencias en los patrones de distribución de las variables ambientales a lo largo del ciclo de mareas en las mareas muertas y las mareas vivas debidas esencialmente a los efectos de la amplitud y el comportamiento asimétrico de las mareas. Se detectó una corriente dominante de este a oeste que transporta mar adentro agua del estuario enriquecida en CO<sub>2</sub> principalmente durante el refluo y que se revierte en una corriente de marea de agua de mar más oxigenada y con alta concentración de clorofila *a* durante el flujo de la marea. Se observaron diferentes rasgos estacionales en términos de las propiedades del agua relacionadas con el CO<sub>2</sub> y la productividad. Con relación a la variabilidad mareal de los parámetros del sistema del CO<sub>2</sub>, además de procesos claves que controlan la variabilidad como el transporte por las mareas y la mezcla de las dos masas de agua presentes (estuarina y oceánica), se ha visto que algunos procesos biogeoquímicos juegan también un papel muy importante en ésta. Los datos obtenidos indican que los procesos de fotosíntesis (en primavera), respiración aeróbica, y precipitación/disolución del CaCO<sub>3</sub> (principalmente en otoño) concurren y controlan variaciones de corto plazo en el CO<sub>2</sub>, lo que refleja la complejidad de la química de este compuesto en el estuario del Tajo.

*Palabras clave:* CO<sub>2</sub>, variaciones mareales, procesos biogeoquímicos, estuarios, estuario del Tajo.

### INTRODUCTION

It is ubiquitous that processes such as photosynthesis, aerobic respiration of organic matter, carbonate precipitation/dissolution, and air-water exchange of CO<sub>2</sub> can simultaneously alter the CO<sub>2</sub> system parameters. Also, factors such as temperature, horizontal and vertical mixing of water masses, and advection can change the respective CO<sub>2</sub> parameters. Nevertheless, while significant progress has been made in understanding spatial and seasonal processes affecting carbon system dynamics in estuaries, the impact of other temporal scale processes, such as tidal and diurnal, on the estuarine carbon system is poorly understood. Examples of short-scale

### INTRODUCCIÓN

Se sabe que la fotosíntesis, la respiración aeróbica de materia orgánica, la precipitación/disolución de carbonatos y el intercambio océano-atmósfera de CO<sub>2</sub> son procesos ubicuos que pueden alterar los parámetros del sistema del CO<sub>2</sub>. También factores como la temperatura, la mezcla horizontal y vertical de masas de agua y la advección pueden cambiar los respectivos parámetros del sistema del CO<sub>2</sub>. No obstante, mientras que se han logrado avances significativos en el conocimiento de los procesos espaciales y estacionales que afectan la dinámica del sistema del carbono en los estuarios, se sabe muy poco acerca del impacto de procesos de otra

comprehensive investigations of carbon distributions include tidal and/or diurnal studies in some European systems like the Guadalquivir Estuary (de la Paz *et al.* 2007), the outer Scheldt Estuary (Borges and Frankignoulle 1999), the coastal area along Galicia (Borges and Frankignoulle 2001), and the tidal creek located in a salt marsh area of Cádiz Bay (de la Paz *et al.* 2008). Short-scale studies have also been undertaken in the sub-tropical estuaries of Tampa Bay and Florida Bay in the United States (Yates *et al.* 2007), and in the Atlantic sector of the Southern Ocean (Fransson *et al.* 2004). All these studies conclude that daily variations in surface CO<sub>2</sub> are controlled by the diurnal cycle of primary production/respiration, temperature variations, and air-water exchanges. Moreover, CO<sub>2</sub> daily variations have also been attributed to the tide (Borges and Frankignoulle 1999), to the tidal advection and mixing of water masses (de la Paz *et al.* 2008), and to the precipitation/dissolution of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) (de la Paz *et al.* 2007, Yates *et al.* 2007). On a fortnightly time scale, the amplitude of the daily variability of CO<sub>2</sub> partial pressure (*p*CO<sub>2</sub>) was found to be related to the spring-neap tide sequence (de la Paz *et al.* 2008). The mentioned studies highlight the significance of diurnal and tidal CO<sub>2</sub> variability relative to seasonal and spatial variation and reinforce the need for higher temporal resolution measurements of carbon system parameters in coastal ecosystems.

A previous study (AP Oliveira unpublished), focussed only on the variability of *p*CO<sub>2</sub> and air-water CO<sub>2</sub> fluxes in the Tagus Estuary (SW Portugal), revealed that (1) *p*CO<sub>2</sub> is essentially influenced by tidal advection and mixing of estuarine and oceanic water masses, and (2) on a seasonal scale, the thermodynamic effect of temperature and biological activity are the main processes responsible for the variability of *p*CO<sub>2</sub>. Moreover, the more marine influenced part of the Tagus Estuary functions as a source of CO<sub>2</sub> to the atmosphere and also to the entire estuary (Oliveira *et al.* 2012).

To accurately characterize the CO<sub>2</sub> system on a tidal scale, this paper focuses on tide-associated variability of the CO<sub>2</sub> system parameters (total alkalinity, dissolved inorganic carbon, *p*CO<sub>2</sub>) in the Tagus Estuary. Also, an attempt is made to evaluate the influence of the mixing processes controlling the variability of the CO<sub>2</sub> system. The underlying biogeochemical processes regulating the variability of the CO<sub>2</sub> parameters are investigated and described on a tidal scale during two occasions of distinct productivity.

## MATERIAL AND METHODS

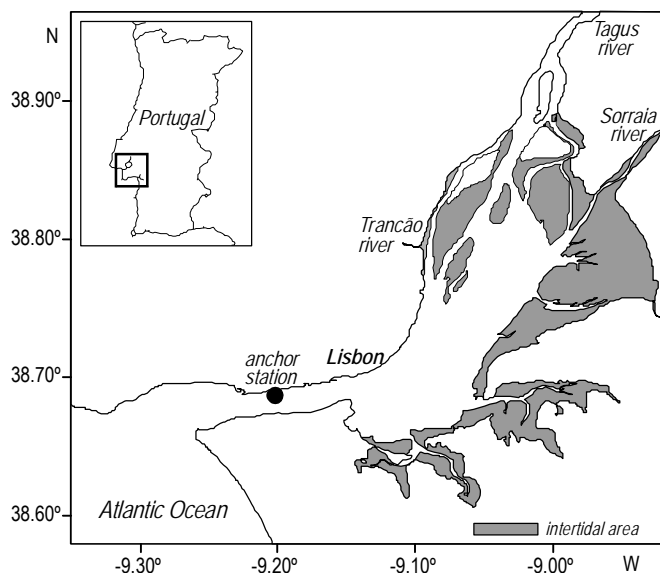
### Study area

The Tagus Estuary (fig. 1) is one of the largest estuaries in western Europe, covering an area of approximately 320 km<sup>2</sup>, and supports a major population center within its catchment basin (~2.3 million inhabitants). This mesotidal coastal-plain, lagoon-type estuary is characterized by extensive mudflats and salt marshes nourished by fluvial input of fine sediments

escala temporal como la de las mareas o la diurna. Algunos ejemplos de investigaciones comprensivas de corto plazo acerca de la distribución del carbono incluyen estudios relacionados con las mareas y de cambios diarios en sistemas europeos como el estuario del Guadalquivir (de la Paz *et al.* 2007), el estuario del bajo Scheldt (Borges y Frankignoulle 1999), la zona costera de Galicia (Borges y Frankignoulle 2001) y las pozas de marea de las marisma de la bahía de Cádiz (de la Paz *et al.* 2008). También se han realizado estudios de corto plazo en los estuarios subtropicales de las bahías de Tampa y Florida en los Estados Unidos (Yates *et al.* 2007), y en el sector atlántico del Océano del Sur (Fransson *et al.* 2004). Todas estas investigaciones coinciden en que las variaciones diarias en el CO<sub>2</sub> superficial son controladas por el ciclo diario de la producción/respiración primaria, las variaciones de temperatura, y los intercambios océano-atmósfera. Además, las variaciones diarias en el CO<sub>2</sub> han sido también atribuidas a la marea (Borges y Frankignoulle 1999), a la advección y mezcla de masas de agua debidas a las mareas (de la Paz *et al.* 2008) y a la precipitación/disolución del carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) (de la Paz *et al.* 2007, Yates *et al.* 2007). A la escala quincenal, la amplitud de la variabilidad diaria de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (*p*CO<sub>2</sub>) se ha encontrado relacionada con la secuencia de mareas vivas y muertas (de la Paz *et al.* 2008). Los estudios antes mencionados resaltan la importancia de la variabilidad diaria y relacionada con las mareas del CO<sub>2</sub> con relación a su variación estacional, y refuerzan la necesidad de contar con mediciones de mayor resolución temporal de los parámetros del sistema del carbono en los ecosistemas costeros.

Un trabajo previo, enfocado solamente en la variabilidad de *p*CO<sub>2</sub> y los flujos océano-atmósfera de CO<sub>2</sub> en el estuario del Tajo (SO de Portugal; AP Oliveira no publicado), indica que (1) la *p*CO<sub>2</sub> es esencialmente influenciada por la advección y la mezcla de las masas de agua estuarina y oceánica debida a las mareas, mientras que (2) a la escala estacional el efecto termodinámico de la temperatura y la actividad biológica son los principales procesos responsables de la variabilidad de *p*CO<sub>2</sub>. Además, la porción del estuario del Tajo con mayor influencia marina funciona como una fuente de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y a todo el estuario (Oliveira *et al.* 2012).

Para caracterizar de una manera precisa el sistema del CO<sub>2</sub> a una escala mareal, este trabajo se ha enfocado en la variabilidad asociada a las mareas de los parámetros del sistema del CO<sub>2</sub> (alcalinidad total, carbono inorgánico disuelto, presión parcial de CO<sub>2</sub>) en el estuario del Tajo. También se intenta evaluar la influencia de los procesos de mezcla que controlan la variabilidad del sistema del CO<sub>2</sub>, y se investigan y describen los procesos biogeoquímicos subyacentes que regulan la variabilidad de sus parámetros a una escala mareal durante dos ocasiones con distinta productividad.



**Figure 1.** Map of Portugal with enlarged portion of the Tagus Estuary (SW Portugal).

**Figura 1.** Mapa de Portugal con una ampliación del estuario del Tajo (SO de Portugal).

(Freire and Andrade 1999). This is mainly related to the discharge of the Tagus River, which ranges between 100 and 2000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, with a mean annual flow of 300 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (SNIRH 2010). Besides the fresh-water inlets, an important driver of this estuarine system hydrodynamics is the astronomic tide with a dominant semidiurnal period and maximum amplitude of 4.8 m at spring tides. Storm surges favoring a significant elevation of the water level are also reported to be frequent in the lower section of the Tagus Estuary (Gama *et al.* 1994, Sebastião *et al.* 2008). The lower part of the estuarine area is the main navigation channel of the estuary (2 km wide and 30 m deep) characterized by high variability and influenced by the tidal regime. Typical tidal current speed is about 1.0 m s<sup>-1</sup>, with maximum values of 2.5 m s<sup>-1</sup> at the inlet (MARETEC 2001).

### Sampling and analytical methods

To study the effects of tidal exchange on the estuarine CO<sub>2</sub> system, sampling was performed at an anchor station located in the lower section of the Tagus Estuary (38°41.34' N, 09°13.39' W; fig. 1) in the vicinity of Lisbon. Observations were carried out in spring (on 17 and 22 April) and in autumn (on 26 November and 3 December) 2007 under two tide conditions (neap and spring) and covering a 13-h period. Discrete surface water samples were collected at 1-h intervals. Sampling was essentially undertaken during the flood at spring tide and during the ebb at neap tide.

Temperature (T) and salinity (S) were determined *in situ* with a Seabird SBE19/CTD probe. Salinity was calibrated with an AutoSal salinometer using IAPSO standard seawater

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

El estuario del Tajo es uno de los más grandes de Europa occidental (fig. 1). Cubre un área de aproximadamente 320 km<sup>2</sup> y soporta el mayor centro de población de su cuenca pluvial (~2.3 millones de habitantes). Este estuario de tipo laguna llanera costera mesomareal se caracteriza por extensos salitrales y marismas alimentados por el influjo fluvial de sedimentos finos (Freire y Andrade 1999) relacionado con las descargas del río Tajo que varían entre 100 y 2000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, con un flujo medio anual de 300 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (SNIRH 2010). Además de las entradas de agua dulce, un factor determinante en la hidrodinámica de este sistema estuarino es la marea astronómica, que tiene un periodo dominante semidiurno y una amplitud máxima de 4.8 m en mareas vivas. También se reportan en su parte baja frecuentes marejadas que favorecen una significativa elevación del nivel del agua (Gama *et al.* 1994, Sebastião *et al.* 2008). Esta zona estuarina baja constituye el principal canal de navegación del estuario (con 2 km de ancho y 30 m de profundidad), que se caracteriza por una gran variabilidad y la influencia del régimen de mareas. La velocidad típica de la corriente de mareas es de alrededor de 1.0 m s<sup>-1</sup>, con valores máximos de 2.5 m s<sup>-1</sup> en la entrada (MARETEC 2001).

### Métodos de muestreo y analíticos

Para estudiar los efectos del intercambio mareal en el sistema del CO<sub>2</sub> estuarino, el muestreo se realizó en una estación fondeada en la sección inferior del estuario del Tajo (38°41.34' N, 09°13.39' W; fig. 1) cerca de Lisboa. Las observaciones se realizaron en primavera (del 17 al 22 de abril) y otoño (del 26 de noviembre al 3 de diciembre) de 2007 en dos condiciones de marea (muertas y vivas) y cubriendo un periodo de 13 h. Se recolectaron muestras discretas de agua de la superficie con intervalos de 1 h. Durante las mareas vivas el muestreo se realizó esencialmente durante el flujo, mientras que durante las mareas muertas éste se llevo a cabo mayormente durante el reflujo.

La temperatura (T) y salinidad (S) se determinaron *in situ* con un CTD Seabird SBE19. La salinidad se calibró con una salinómetro AutoSal usando un estándar de agua de mar IAPSO con un coeficiente de variación de 0.003%. El pH se midió inmediatamente después de la recolección a 25 °C, con un potenciómetro Metrohm 704 y un electrodo de combinación (Metrohm) estandarizado con amortiguadores de agua de mar Tris (fuerza iónica de 0.7 M), a una precisión de 0.005 unidades de pH. La clorofila *a* (Chl *a*) se determinó mediante un fluorímetro Hitachi F-7000 calibrado con soluciones comerciales de Chl *a* (Sigma Chemical Co.) tras filtrar alícuotas de agua de 250 mL, por triplicado, a través de filtros Whatman GF/F que fueron inmediatamente congelados y posteriormente sujetos a extracción con acetona al 90%. El

with a variation coefficient of 0.003%; pH was measured immediately after sample collection at 25 °C, using a Metrohm 704 pH-meter and a combination electrode (Metrohm), standardized against Tris seawater buffers (ionic strength of 0.7 M), at a precision of 0.005 pH units. Chlorophyll *a* (Chl *a*) was determined using a Hitachi F-7000 fluorometer calibrated with commercial solutions of Chl *a* (Sigma Chemical Co.), after filtering triplicate aliquots of 250 mL water through Whatman GF/F filters, which were immediately frozen and later extracted in 90% acetone. The respective variation coefficient was 1.8%. Dissolved oxygen (DO) was analyzed by the Winkler method (Carrit and Carpenter 1966) using whole-bottle manual titration. The coefficient of variation associated with the method ranged from 0.08% to 0.25%. Samples for total alkalinity (TA) determinations were filtered through Whatman GF/F filters, and titrated automatically with HCl (~0.25 M HCl in a solution of 0.45 M NaCl), past the endpoint of 4.5 (Dickson *et al.* 2007) with an accuracy of  $\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , and controlled against certified reference material (batch 67, Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography).

### Calculations

The pH values at *in situ* temperature were calculated from pH, TA, and *in situ* temperature, applying the carbon dioxide constants of Millero *et al.* (2006). Dissolved inorganic carbon (DIC) and  $p\text{CO}_2$  in seawater were estimated from *in situ* temperature, corrected pH, and TA, using the carbonic acid dissociation constants given by Millero *et al.* (2006) and the  $\text{CO}_2$  solubility coefficient of Weiss (1974). Errors associated with the DIC and  $p\text{CO}_2$  calculations were estimated to be  $\pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  and  $\pm 10 \mu\text{atm}$ , respectively (accumulated errors on TA and pH). The  $\text{CaCO}_3$  saturation state for calcite and aragonite ( $\Omega_c$  and  $\Omega_a$ , respectively) was calculated using the thermodynamic solubility product of calcite and aragonite taken from Morse *et al.* (1980) and the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration given by  $0.01028 \times (S/35)$  (Millero 1982).

### Statistical analysis

Exploratory analysis and statistical procedures were implemented using the statistical software Statistica 6.0 (Statsoft Inc. 2001). Differences between sampling periods (two level factor, spring and autumn) in the measured/calculated physical, chemical, and biological parameters were assessed individually using the *t*-test. Means were considered statistically different at  $P < 0.05$ . Linear correlations among system parameters were used to identify the dominant processes impacting surface water chemistry on a tidal time scale. Principal component analysis (PCA) was performed in order to support and describe the relations between samplings.

coeficiente de variación respectivo fue de 1.8%. El oxígeno disuelto (DO) se analizó mediante el método de Winkler (Carrit y Carpenter 1966) con titulación manual por botella. El coeficiente de variación asociado al método varió de 0.08% a 0.25%. Las muestras para las determinaciones de alcalinidad total (TA) se pasaron a través de filtros Whatman GF/F, y se titularon automáticamente con HCl (~0.25 M en una solución de NaCl 0.45 M), hasta pasar el punto terminal de 4.5 (Dickson *et al.* 2007) con una precisión de  $\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , y se controlaron contra material de referencia certificado (lote 67; Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography).

### Cálculos

Los valores del pH a la temperatura *in situ* se calcularon a partir del pH, la TA y la temperatura *in situ*, aplicando las constantes del bióxido de carbono de Millero *et al.* (2006). El carbono inorgánico disuelto (DIC, por sus siglas en inglés) y la  $p\text{CO}_2$  en el agua de mar se estimaron a partir de la temperatura *in situ*, el pH corregido, y la TA, usando las constantes de disociación del ácido carbónico de Millero *et al.* (2006) y el coeficiente de solubilidad del  $\text{CO}_2$  de Weiss (1974). Los errores asociados al cálculo del DIC y la  $p\text{CO}_2$  se estimaron en  $\pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  y  $\pm 10 \mu\text{atm}$ , respectivamente (errores acumulados en TA y pH). La saturación del  $\text{CaCO}_3$  para la calcita y aragonita ( $\Omega_c$  y  $\Omega_a$ , respectivamente) se calcularon usando el producto de la solubilidad termodinámica de la calcita y la aragonita tomadas de Morse *et al.* (1980) y la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  dada por  $0.01028 \times (S/35)$  (Millero 1982).

### Análisis estadístico

El análisis exploratorio y los procedimientos estadísticos se implementaron mediante el paquete estadístico Statistica 6.0 (Statsoft Inc. 2001). Las diferencias entre los periodos de muestreo (factor de dos niveles, primavera y otoño) en los parámetros físicos, químicos y biológicos medidos/calculados se evaluaron individualmente por medio de una prueba *t*. Las medias se consideraron estadísticamente diferentes con  $P < 0.05$ . Se utilizaron correlaciones lineales entre los parámetros del sistema para identificar los procesos dominantes que impactan químicamente las aguas superficiales a la escala temporal de la marea. Se realizó un análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) a fin de fundamentar y describir las relaciones entre muestreos.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos se registraron cada hora en el sitio de muestreo en la parte baja del estuario del Tajo durante la primavera y el otoño, en ambas condiciones de marea (muertas y vivas), cuando el río mostraba un flujo reducido. En la tabla 1 se presentan los rangos de las variables ambientales. Al aplicar la prueba *t* (para el factor de dos niveles), los muestreos de

**Table 1.** Range of environmental variables at the Tagus Estuary anchor station in spring and autumn 2007. Q represents the Tagus River flow<sup>a</sup>.  
**Tabla 1.** Rango de las variables ambientales en la estación de muestreo en el estuario del Tajo en la primavera y el otoño de 2007. Q representa el flujo del río Tajo<sup>a</sup>.

Season	Tide	Tide amplitude (m)	Q (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Salinity	Temperature (°C)	Chlorophyll <i>a</i> (mg m <sup>-3</sup> )	Dissolved oxygen (mg L <sup>-1</sup> )
Spring	Spring	3.9	15	32.1–35.2	16.0–18.6	0.5–10.2	7.13–9.06
	Neap	1.4	24				
Autumn	Spring	3.5	18	29.5–35.3	14.1–16.0	0.4–0.9	7.02–7.76
	Neap	1.7	17				

<sup>a</sup> Tagus River flow was taken from the Almourol station (the most downstream hydrological station, ~85 km upstream the estuary mouth, with a complete data series) since on-the-spot water discharge data was not available. Values were obtained from a public database of the Portuguese National Water Institute (INAG, IP; <http://www.inag.pt>).

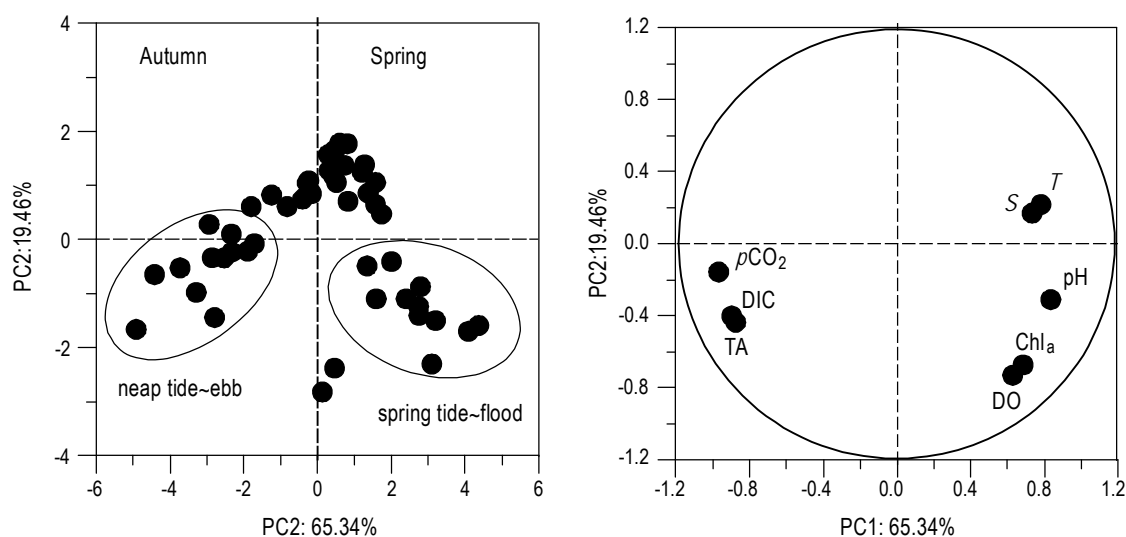
## RESULTS AND DISCUSSION

Data were recorded hourly at the sampling site in the lower Tagus Estuary in spring and autumn, during both tide conditions (neap and spring), when the river showed a reduced flow. Ranges of environmental variables are presented in table 1. When applying the *t*-test (for the two level factor), the spring and autumn samplings were considered statistically different ( $P < 0.05$ ) for all the studied parameters, except for salinity.

The PCA results explain how the variability of the studied CO<sub>2</sub> variables (pH, *p*CO<sub>2</sub>, TA, DIC) is associated with the environmental variables (S, T, DO, Chl *a*). The projection of samples and variables for the two principal components are shown in figure 2 and all variables are well separated in the first plane. The first component (PC1) is a linear combination of all variables that discriminates marine water with high S,

primavera y otoño se consideraron estadísticamente diferentes ( $P < 0.05$ ) para todos los parámetros estudiados excepto para la salinidad.

Los resultados del PCA explican de qué manera la variabilidad de los parámetros del sistema del CO<sub>2</sub> estudiados (pH, *p*CO<sub>2</sub>, TA, DIC) se asocia con las variables ambientales (S, T, DO, Chl *a*). En la figura 2 se muestran las proyecciones de las muestras y las variables para las dos componentes principales y se nota como todas las variables se encuentran bien separadas en el primer plano. La primera componente (PC1) es una combinación lineal de todas las variables que discrimina el agua de mar con altos niveles de salinidad, pH, DO y Chl *a*, y bajos *p*CO<sub>2</sub>, TA y DIC del agua estuarina con propiedades opuestas. La segunda componente, PC2, discrimina el agua de mar con alta salinidad y temperatura. Estas primeras dos componentes representan 85% de la varianza total de los datos. La proyección de las muestras en el plano revela que



**Figure 2.** Principal component analysis for 2007 spring and autumn sampling data. Projection of samples and variables for the first (PC1) and second (PC2) components.

**Figura 2.** Análisis de componentes principales para los datos de los muestreos de primavera y otoño de 2007. Proyección de las muestras y las variables para la primera y segunda componentes (PC1 y PC2, respectivamente).

pH, DO, and Chl *a*, and low  $p\text{CO}_2$ , TA, and DIC from estuarine water with opposite properties. The second component (PC2) discriminates marine water with high S and T. These two components account for 85% of the total variance in the data. The projection of samples in the plane reveals that data obtained in spring at spring tide (mostly during flood conditions) and data obtained in autumn at neap tide (mostly during ebb conditions) are widely separated. It is also noticed that the other samples project more towards the intersection of the axes, which indicates mixed influence of both water sources during the intermediate tidal phases in both seasons.

At spring tide, S closely tracks the tidal advection, with maximum and minimum values coincident with high and low tide, respectively (figs. 3a, 4a). The other parameters also follow the tide advection, the maximum values of T, DO, Chl *a*, and pH and minimum values of TA occurring simultaneously at high tide (figs. 3, 4). In contrast, at neap tide there was a disphase between the S maxima and the high tide peak (figs. 3e, 4e). Such behavior was also reflected in the distribution of T, DO, Chl *a*, pH, and TA (figs. 3, 4). These patterns were due to the tidal asymmetric behavior in the Tagus Estuary. In this estuarine system, floods are typically one hour longer than ebbs (Fortunato *et al.* 1999), which leads to stronger velocities during ebb. In both sampling periods, the  $p\text{CO}_2$  values also followed the tidal cycle, with lower values attained at high tide. Thus, the plots of the parameters over the 13-h sampling period (figs. 3, 4) lead to the same conclusions as PCA, i.e., at high tide (mostly during flood), saltier and warmer offshore water displaying higher pH and Chl *a* dominates the lower estuary, while colder water with less Chl *a* and high TA and  $p\text{CO}_2$  from the central/upstream part of the estuary is carried offshore at low tide (mostly during ebb).

The mixing plot graphs (fig. 5) reinforce the above conclusions and also show, based on the distribution of the  $\text{CO}_2$  parameters, mixing of estuarine and oceanic water masses. A prior study of the Tagus Estuary (AP Oliveira unpublished) showed the influence of mixing and advection on the tide-related variability of  $p\text{CO}_2$  only in autumn. In the present study, the evaluation of the effect of mixing processes on the tidal variability of the  $\text{CO}_2$  system parameters was performed through linear regressions. These processes were responsible for 50–70% of the variability ( $P < 0.05$ ). Thus, other mechanisms are partially responsible for the remaining variability.

Since thermodynamic effects do not seem to affect the respective differences in magnitude of  $p\text{CO}_2$  in autumn (AP Oliveira unpublished), or in spring, the role played by the tide in the respective variability in the Tagus channel is probably due to particular biogeochemical processes. In spring, TA showed a strong positive correlation with DIC ( $r^2 = 0.988$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 26$ ; fig. 6a), but essentially no correlation with  $p\text{CO}_2$  ( $r^2 = 0.38$ ,  $P > 0.05$ ,  $n = 26$ ) or pH ( $r^2 = 0.02$ ,  $P > 0.05$ ,  $n = 26$ ). This suggests that TA tidal variability in the lower Tagus Estuary is, to a small extent, probably due to  $\text{CaCO}_3$

los datos obtenidos en primavera durante las mareas vivas (en su mayoría en condiciones de flujo) y los obtenidos en otoño durante las mareas muertas (principalmente en condiciones de reflujo) están bien separados. También se nota que las otras muestras se proyectan más hacia el cruce de los ejes, lo que indica una influencia mezclada de ambas masas de agua en las fases intermedias de marea en ambas estaciones.

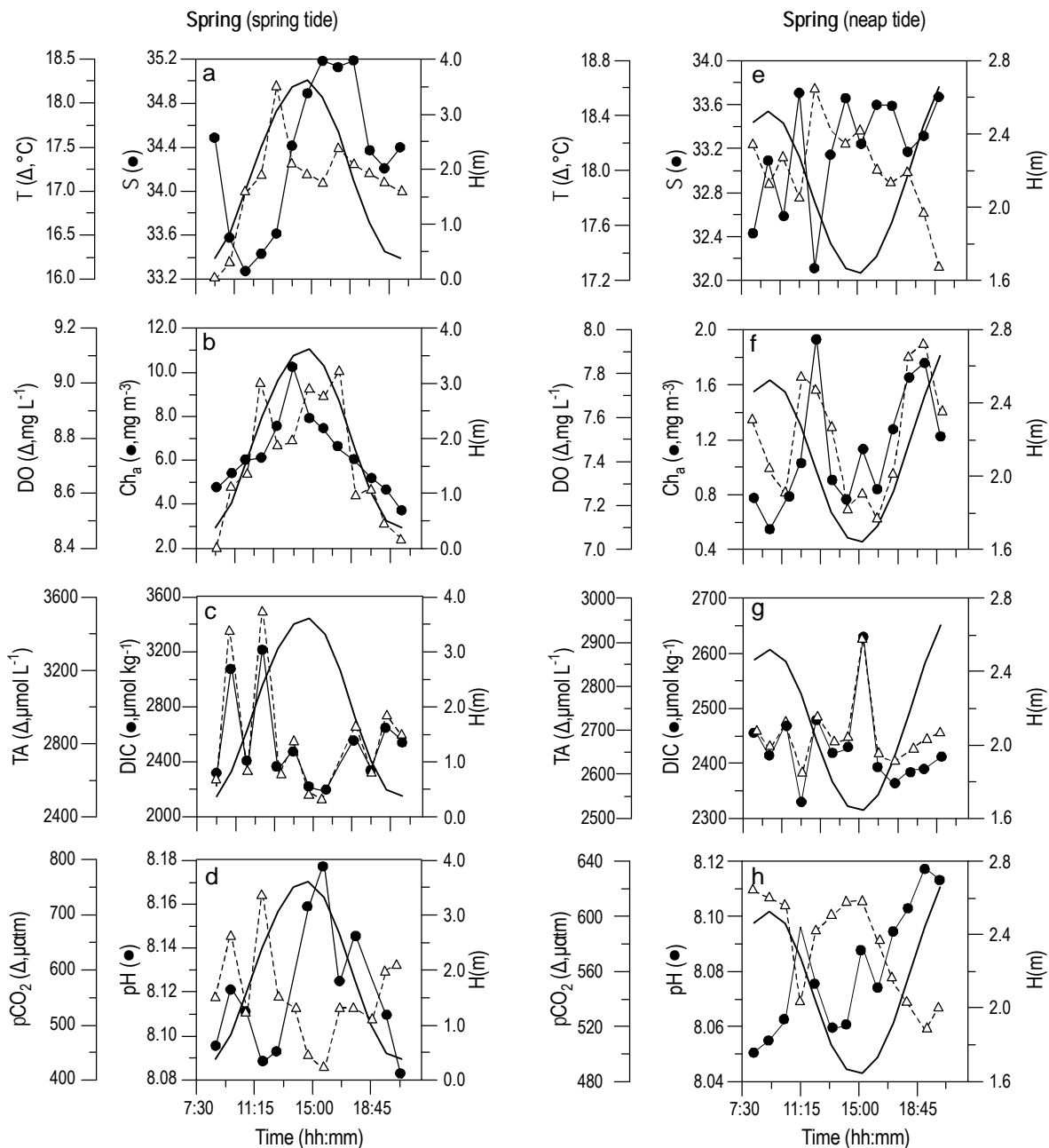
Durante las mareas vivas la salinidad de las muestras sigue de cerca el transporte debido a las mareas, con valores máximos y mínimos que coinciden con la marea alta y baja, respectivamente (figs. 3a, 4a). Los otros parámetros también siguen el transporte por las mareas, observándose simultáneamente los mayores valores de T, DO, Chl *a* y pH y los mínimos de TA en marea alta (figs. 3, 4). En contraste, durante las mareas muertas se encontró un desfase entre los máximos de salinidad y la máxima pleamar (figs. 3e, 4e). Tal comportamiento también se reflejó en la distribución de T, DO, Chl *a*, pH y TA (figs. 3, 4). Estos patrones se debieron al comportamiento asimétrico de la marea en el estuario del Tajo, sistema en el que los flujos de marea son típicamente una hora más largos que los reflujos (Fortunato *et al.* 1999), dando lugar a mayores velocidades durante el reflujo. En ambos periodos de muestreo los valores de  $p\text{CO}_2$  también siguieron el ciclo de marea alcanzando menores valores durante la pleamar. Por ello, las gráficas de los parámetros a lo largo de las 13 h de muestreo (figs. 3, 4) conducen a las mismas conclusiones que el PCA; es decir, durante la pleamar (principalmente durante el flujo) agua oceánica más salada y caliente con mayores niveles de pH y Chl *a* domina en la parte baja del estuario, mientras que durante la bajamar (principalmente durante el reflujo), aguas más frías con menos Chl *a* y altos niveles de TA y  $p\text{CO}_2$  de las partes central y alta del estuario es transportada mar adentro.

Las gráficas del diagrama de mezcla (fig. 5) refuerzan las conclusiones anteriores y también muestran, con base en las distribuciones de los parámetros del  $\text{CO}_2$ , la mezcla de las masas de agua estuarina y oceánica. Un trabajo previo en el estuario del Tajo, (AP Oliveira no publicado) mostró la influencia de la mezcla y el transporte en la variabilidad de la  $p\text{CO}_2$  debida a las mareas solamente en el otoño. En el presente estudio se evaluó el efecto de los procesos de mezcla en la variabilidad debida a las mareas de los parámetros del sistema del  $\text{CO}_2$  mediante regresiones lineales. Estos procesos fueron responsables del 50–70% de la variabilidad ( $P < 0.05$ ). Por lo tanto, otros mecanismos deben ser parcialmente responsables por la demás variabilidad.

Dado que los efectos termodinámicos no parecen afectar las diferencias respectivas en magnitud de la  $p\text{CO}_2$  en otoño (AP Oliveira no publicado) ni en primavera, el papel que juega la marea en la respectiva variabilidad en el canal del Tajo probablemente se debe a procesos biogeoquímicos particulares. En la primavera TA mostró una fuerte correlación positiva con DIC ( $r^2 = 0.988$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 26$ ; fig. 6a), pero esencialmente no mostró correlación con la  $p\text{CO}_2$  ( $r^2 = 0.38$ ,  $P > 0.05$ ,  $n = 26$ ) o con el pH ( $r^2 = 0.02$ ,  $P > 0.05$ ,  $n = 26$ ).

precipitation; however, it is likely that calcification was not a dominant process in this part of the estuary and did not significantly affect  $p\text{CO}_2$  or pH. In contrast, in autumn, TA showed a strong positive correlation with DIC ( $r^2 = 0.994$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 25$ ; fig. 6d) and with  $p\text{CO}_2$  ( $r^2 = 0.72$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 25$ ; fig. 6e), but did not show correlation with pH ( $r^2 = 0.11$ ,  $P > 0.05$ ,  $n = 25$ ), suggesting that  $\text{CaCO}_3$  precipitation is an

Esto sugiere que la variabilidad mareal de la TA en el bajo estuario del Tajo se debe, en menor medida, a la precipitación del  $\text{CaCO}_3$ . Sin embargo, es muy probable que la calcificación no sea un proceso dominante en esta parte del estuario y no afecte significativamente la  $p\text{CO}_2$  o el pH. En contraste, en otoño, además de mostrar una fuerte correlación positiva con el DIC ( $r^2 = 0.994$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 25$ ; fig. 6d) y con la

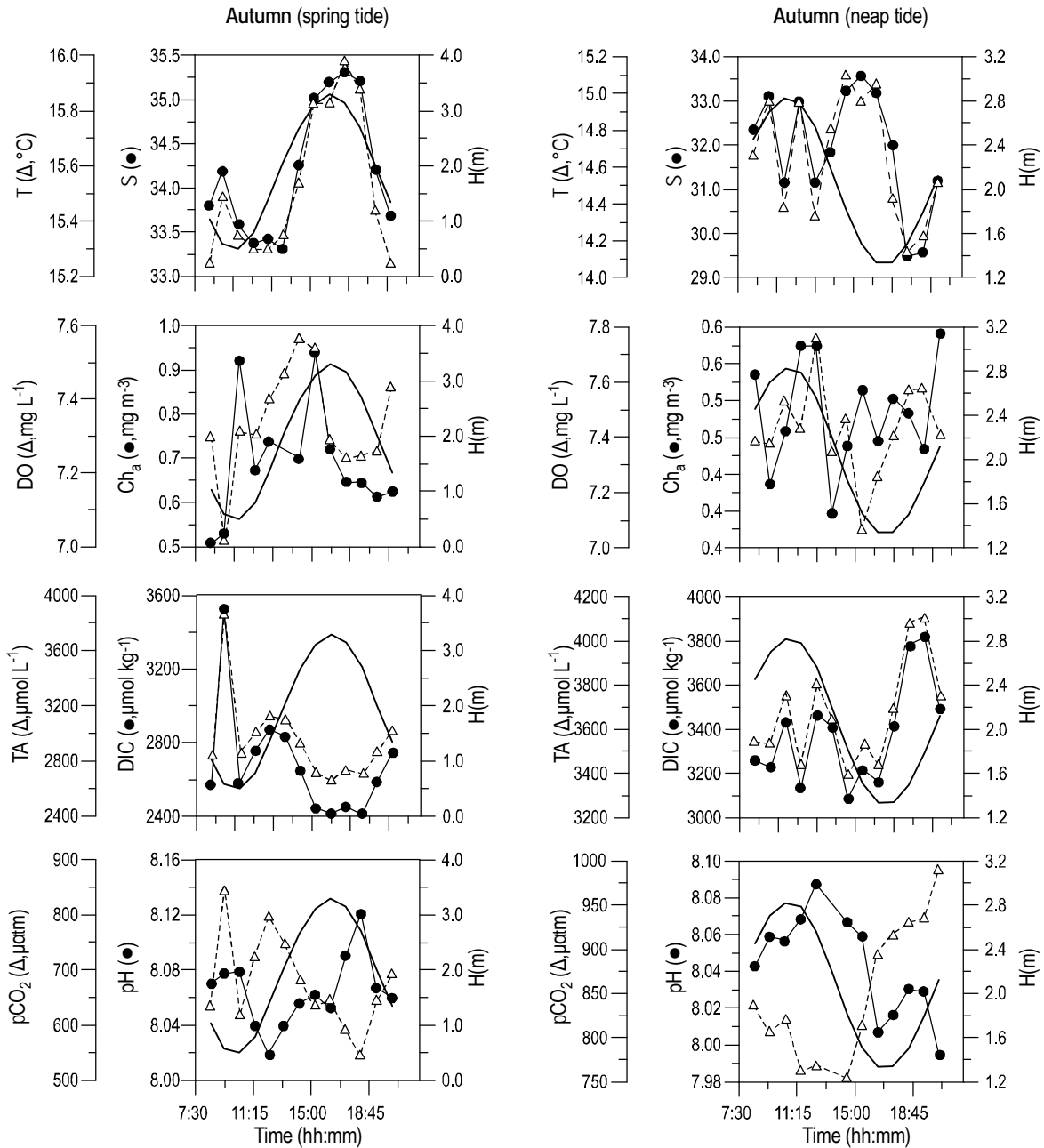


**Figure 3.** Tidal variation of temperature (T), salinity (S), dissolved oxygen (DO), chlorophyll *a* (Chl *a*), total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), CO<sub>2</sub> partial pressure ( $p\text{CO}_2$ ), pH, and tidal height (H) during spring and neap tides at the Tagus anchor station, for spring 2007. The grey line indicates the tide.

**Figura 3.** Variación con la marea de la temperatura (T), salinidad (S), oxígeno disuelto (DO), clorofila *a* (Chl *a*), alcalinidad total (TA), carbono inorgánico disuelto (DIC), presión parcial de CO<sub>2</sub> ( $p\text{CO}_2$ ), pH y altura de la marea (H) en la estación de muestreo en el estuario del Tajo en mareas vivas y muertas, en la primavera de 2007. La línea gris indica la marea.

important process in the lower Tagus Estuary. Also, in both periods, especially during spring tides, a simultaneous decrease in  $p\text{CO}_2$ , increase in pH, and decrease in TA was observed at high tide (figs. 3, 4), indicating that  $p\text{CO}_2$  reduction and elevation of pH facilitated  $\text{CaCO}_3$  precipitation. Estuarine waters in spring and autumn were oversaturated in  $\text{CaCO}_3$ , the  $\Omega_c$  and  $\Omega_a$  values varying from 2.82 to 6.73,

$p\text{CO}_2$  ( $r^2 = 0.72$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 25$ ; fig. 6e), no mostró correlación alguna con el pH ( $r^2 = 0.11$ ,  $P > 0.05$ ,  $n = 25$ ), lo que sugiere que la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  es un proceso importante en el bajo estuario del Tago. Además, en ambos periodos se observó, especialmente durante las mareas vivas, una disminución de  $p\text{CO}_2$  simultánea con el incremento del pH y la disminución de TA durante la pleamar (figs. 3, 4), lo que



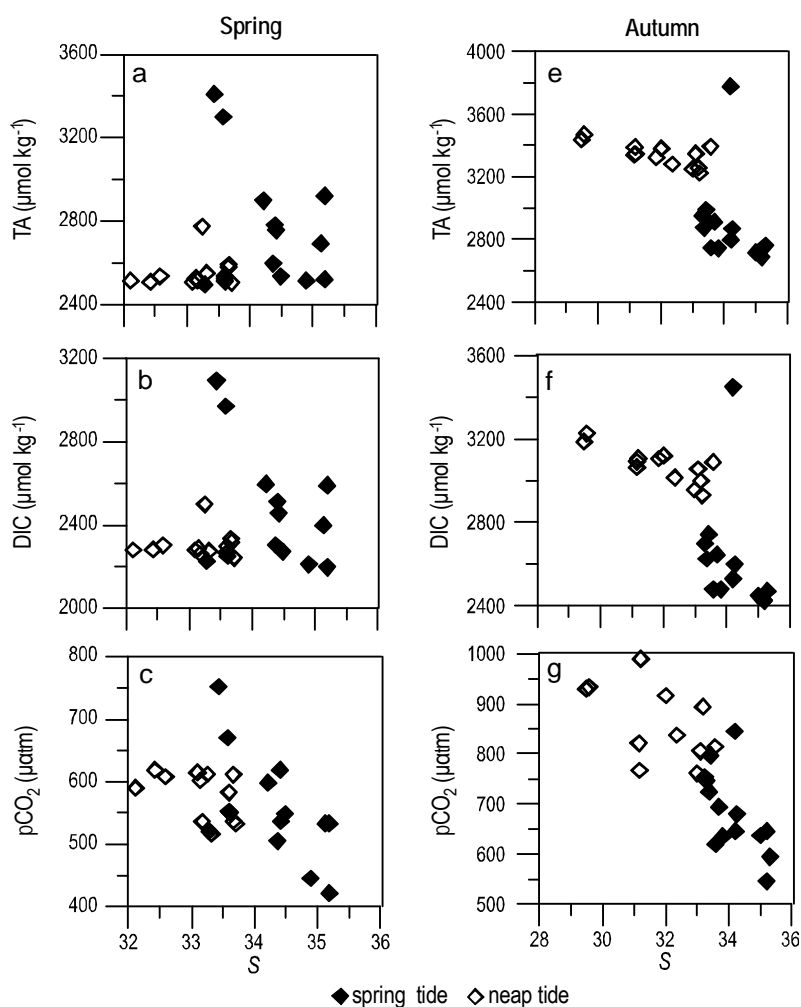
**Figure 4.** Tidal variation of temperature (T), salinity (S), dissolved oxygen (DO), chlorophyll *a* (Chl *a*), total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC),  $\text{CO}_2$  partial pressure ( $p\text{CO}_2$ ), pH, and tidal height (H) during spring and neap tides at the Tagus anchor station, for autumn 2007. The grey line indicates the tide.

**Figure 4.** Variación con la marea de la temperatura (T), salinidad (S), oxígeno disuelto (DO), clorofila *a* (Chl *a*), alcalinidad total (TA), carbono inorgánico disuelto (DIC), presión parcial de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ), pH y altura de la marea (H) en la estación de muestreo en el estuario del Tago en mareas vivas y muertas, en el otoño de 2007. La línea gris indica la marea.



reinforcing the hypothesis of occurrence of precipitation processes in the lower Tagus Estuary. Despite the water column being oversaturated with respect to calcite and aragonite, CaCO<sub>3</sub> dissolution is still able to occur, probably due to benthic interaction. The simultaneous decrease in  $\Omega_c$  and  $\Omega_a$  and increase in TA at low tides suggests that dissolution might have occurred in the Tagus as well. Moreover, the decrease in  $\Omega_c$  and  $\Omega_a$  was more noticeable during maximum turbidity conditions, when the particulate material resuspended in the water column attained values up to 400 mg L<sup>-1</sup> at low tide during spring tide. Possibly, sufficient time is provided for the resuspension of particulate material from the bottom and in the maximum turbidity zone to increase the probability of reaction and eventually favor the dissolution processes. This phenomenon has already been pointed out by other authors. Jahnke and Jahnke (2000) observed that, although the bottom water of the North Carolina continental

indica que la reducción de la  $p\text{CO}_2$  y la elevación del pH facilitaron la precipitación del CaCO<sub>3</sub>. Las aguas estuarinas en primavera y otoño se encuentran sobresaturadas de CaCO<sub>3</sub>, con valores de  $\Omega_c$  y  $\Omega_a$  que van de 2.82 a 6.73, lo que apun-tala la hipótesis de la ocurrencia de procesos de precipitación en el bajo estuario del Tajo. A pesar de que la columna de agua se encuentra sobresaturada de calcita y aragonita, aún es posible la disolución del CaCO<sub>3</sub>, probablemente debido a la interacción bentónica. La disminución de  $\Omega_c$  y  $\Omega_a$  simultánea con el incremento de TA en las bajamareas, sugiere que en el estuario del Tajo también podría haberse presentado disolución. También se observó que la disminución de  $\Omega_c$  y  $\Omega_a$  fue más notable en condiciones de máxima turbidez, cuando la resuspensión del material particulado hacia la columna de agua alcanzó valores de hasta 400 mg L<sup>-1</sup> durante la bajamar en mareas vivas. Posiblemente hay suficiente tiempo para la resuspensión de materia particulada del fondo y para que en



**Figure 5.** Spring and autumn 2007 data mixing plots for total alkalinity (TA), dissolved inorganic carbon (DIC), and CO<sub>2</sub> partial pressure ( $p\text{CO}_2$ ,  $\mu\text{atm}$ ).

**Figura 5.** Diagramas de mezcla de los datos de primavera y otoño de 2007 para alcalinidad total (TA), carbono inorgánico disuelto (DIC) y presión parcial de CO<sub>2</sub> ( $p\text{CO}_2$ ,  $\mu\text{atm}$ ).

slope is significantly supersaturated with respect to calcite and aragonite,  $\text{CaCO}_3$  dissolution was found to occur in the pore water of the superficial sediment as a result of acidification related to organic matter oxidation. For the Guadalquivir Estuary, it was hypothesized that carbonate dissolution was one of the processes affecting  $p\text{CO}_2$ , even when the water was oversaturated in calcite and aragonite (de la Paz *et al.* 2007). In highly turbid estuaries such as the Ems and Gironde, alkalinity was generated and  $\text{CaCO}_3$  dissolution occurred in maximum turbidity zones (de Jonge and Villerius 1989, Abril *et al.* 1999). Abril *et al.* (2003) also referred to the occurrence of carbonate dissolution in the maximum turbidity zone of the Loire Estuary.

Furthermore, in order to better understand the mechanisms underway, the ratio of calcification to photosynthesis ( $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$ ) was calculated. This ratio ranges from 0.0 to 2.0, approaching 0.0 when only net photosynthesis (no calcification) occurs and 2.0 when calcification is the only process present (Gattuso *et al.* 1999). Based on linear regression equations,  $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$  ratios of 1.08 and 1.01 were obtained for spring and autumn, respectively (fig. 6a, d), indicating the occurrence of processes of  $\text{CaCO}_3$  precipitation/dissolution and benthic respiration/photosynthesis involved in changes in the chemistry of the lower Tagus Estuary waters. Studies undertaken by Yates *et al.* (2007) mention a  $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$  ratio value of 0.44 for Florida Bay and of 0.23 for Tampa Bay, suggesting that calcification in Florida Bay is a more important contributor to changes in seawater chemistry than in Tampa Bay. Also, a ratio of 0.85 was determined for the Loire Estuary, which according to Abril *et al.* (2003) is consistent with calcite dissolution mechanisms.

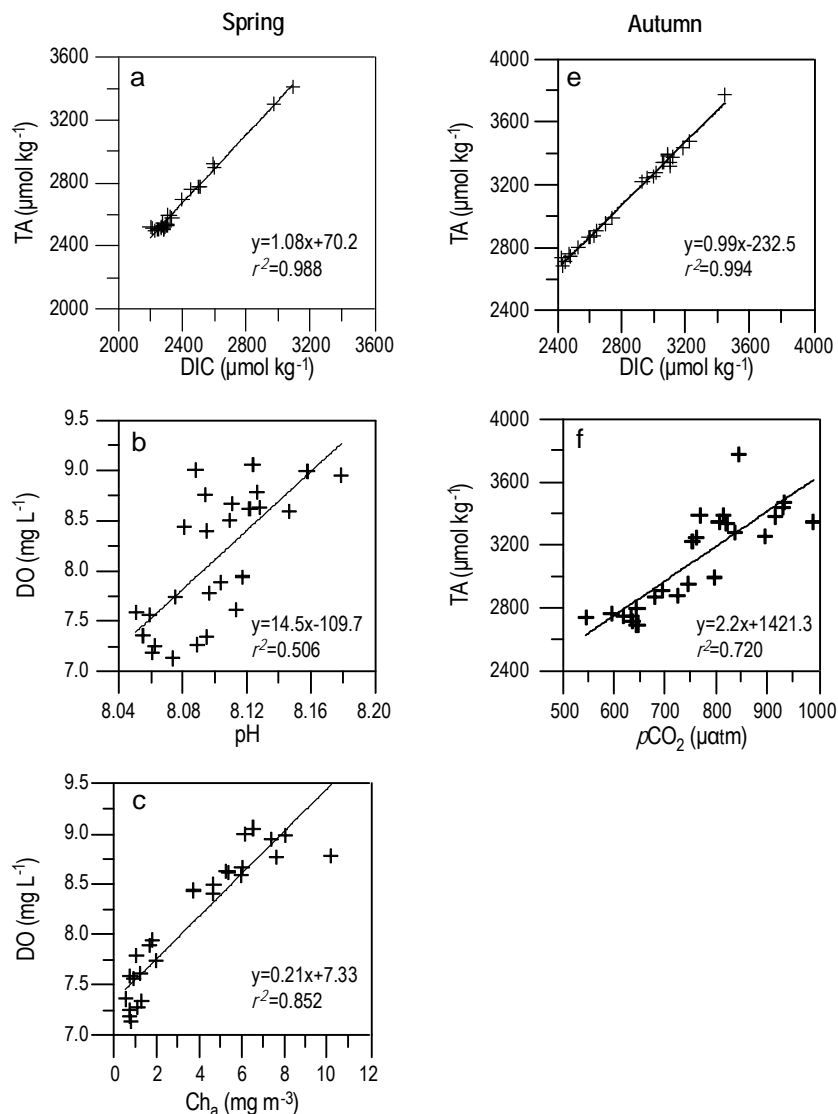
In spring, the DO correlations with pH ( $r^2 = 0.51$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 26$ ; fig. 6b) and Chl *a* ( $r^2 = 0.85$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 26$ ; fig. 6c), and the weak inverse correlation between pH and  $p\text{CO}_2$  ( $r^2 = 0.45$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 26$ ) suggest that photosynthesis and respiration exert a primary control on surface water pH and are dominant processes controlling water chemistry in the lower Tagus Estuary. In addition, the elevated Chl *a* values attained (up to  $10 \text{ mg m}^{-3}$ , table 1) and the tendency of  $p\text{CO}_2$  to decrease with the increase in Chl *a* are an indication that, by then, photosynthesis might have occurred. On the other hand, in autumn, no correlations were found between DO and pH or Chl *a*, and the Chl *a* values ( $< 1 \text{ mg m}^{-3}$ , table 1) were not sufficient to support relevant photosynthetic carbon fixation. Thus, very likely, photosynthesis did not have much effect on the water chemistry, as should be expected during the unproductive period.

In the Tagus channel, the increase in  $p\text{CO}_2$  at low tide (figs. 3, 4) points to respiration processes occurring in spring and autumn. This mechanism was favored by the low water column height and higher organic matter and nutrients (data not presented) transported to the lower section of the estuary. In fact, several authors (e.g., Hammond *et al.* 1999, Cai *et al.* 2000, Forja *et al.* 2004, Ferrón *et al.* 2007) conclude that

la zona de turbidez máxima se incrementa la probabilidad de reacción, y eventualmente los procesos de disolución se vean favorecidos. Este fenómeno ya ha sido señalado por otros autores. Jahnke y Jahnke (2000) observaron que, aunque el agua de fondo de la plataforma continental de Carolina del Norte se encontraba significativamente sobresaturada con respecto a la calcita y la aragonita, se encontró disolución de  $\text{CaCO}_3$  en el agua intersticial de los sedimentos superficiales como resultado de la acidificación relacionada con la oxidación de la materia orgánica. Asimismo, para el estuario del Guadalquivir se ha hipotetizado que uno de los procesos que afecta la  $p\text{CO}_2$  es la disolución de carbonatos, aun cuando el agua se encuentra sobresaturada en calcita y aragonita (de la Paz *et al.* 2007). En estuarios muy turbios como el del Ems y el Gironde, en las zonas de máxima turbidez se genera alcalinidad y ocurre la disolución del carbonato de calcio (de Jonge y Villerius 1989, Abril *et al.* 1999). Abril *et al.* (2003) también hacen referencia a la disolución del carbonato que ocurre en la zona de máxima turbidez del estuario del Loira.

Además, afin de entender mejor los mecanismos en marcha, se calculó la razón entre calcificación y fotosíntesis ( $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$ ). Esta razón varía de 0.0 a 2.0, acercándose a 0.0 cuando sólo hay fotosíntesis (sin calcificación) y a 2.0 cuando el único proceso presente es la calcificación (Gattuso *et al.* 1999). Con base en las ecuaciones de regresión lineal, las razones  $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$  obtenidas para la primavera y el otoño fueron, respectivamente, 1.08 y 1.01 (fig. 6 a, d), lo que indica la concurrencia de procesos de precipitación/disolución de  $\text{CaCO}_3$  y de respiración/fotosíntesis bentónicas que están involucrados en los cambios químicos en las aguas del bajo estuario del Tajo. Estudios realizados por Yates *et al.* (2007) mencionan una razón  $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$  de 0.44 para la bahía de Florida y una de 0.23 para la de Tampa, lo que sugiere que en la primera la calcificación contribuye de manera más importante a los cambios en la química del agua de mar que en la segunda. También se ha determinado una razón de 0.85 para el estuario del Loira, lo que de acuerdo con Abril *et al.* (2003) resulta consistente con los mecanismos de disolución de la calcita.

En primavera, las correlaciones del DO con el pH ( $r^2 = 0.51$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 26$ ; fig. 6b) y la Chl *a* ( $r^2 = 0.85$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 26$ ; fig. 6c) y la débil correlación inversa entre pH y  $p\text{CO}_2$  ( $r^2 = 0.45$ ,  $P < 0.05$ ,  $n = 26$ ) sugieren que la fotosíntesis y la respiración ejercen un control primordial sobre el pH del agua superficial y son procesos dominantes que controlan la química del agua en el bajo estuario del Tajo. Además de ello, los altos valores de Chl *a* alcanzados (hasta  $10 \text{ mg m}^{-3}$ ; tabla 1) y la tendencia de la  $p\text{CO}_2$  a disminuir con el incremento de la Chl *a* indican que, para entonces la fotosíntesis podría haber ya ocurrido. Por otra parte, en otoño no se encontraron correlaciones entre DO y pH, o Chl *a*, ni los valores de Chl *a* ( $< 1 \text{ mg m}^{-3}$ ; tabla 1) fueron suficientes para sostener una fijación fotosintética de carbono relevante. Por ello, muy probablemente la fotosíntesis no tuvo gran efecto



**Figure 6.** Relations between (a) total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC), (b) dissolved oxygen (DO) and pH, and (c) DO and chlorophyll *a* (Chl *a*) in spring 2007, and relations between (d) TA and DIC and (e) TA and CO<sub>2</sub> partial pressure (*p*CO<sub>2</sub>) in autumn 2007.

**Figura 6.** Relaciones entre (a) alcalinidad total (TA) y carbono inorgánico disuelto (DIC), (b) oxígeno disuelto (DO) y pH, y (c) DO y clorofila *a* (Chl *a*) para la primavera de 2007, y relaciones entre (d) TA y DIC, y (e) TA y la presión parcial (*p*CO<sub>2</sub>) para el otoño de 2007.

benthic respiration may be an important source of CO<sub>2</sub> to the water column in different coastal environments.

Regarding the surface waters adjacent to the Tagus Estuary, Oliveira *et al.* (2006) have described the complexity of the interactions between different processes and mechanisms, as well as the factors responsible for the spatial and seasonal *p*CO<sub>2</sub> variability in the coastal segment.

## CONCLUSIONS

The distribution patterns of environmental variables along tidal cycles in the lower Tagus Estuary were distinct during different tide conditions (neap/spring), either due to tide amplitude effects and/or tidal asymmetric behavior. In

en la química del agua, como es de esperar durante un periodo improductivo.

En el canal del Tajo, el incremento de la *p*CO<sub>2</sub> durante la bajamar (fig. 3, 4) apunta a los procesos de respiración que ocurren en primavera y otoño. Este mecanismo se vio favorecido por lo somero de la columna de agua y los altos niveles de materia orgánica y nutrientes (datos no presentados) transportados a la parte baja del estuario. De hecho, varios autores (e.g., Hammond *et al.* 1999, Cai *et al.* 2000, Forja *et al.* 2004, Ferrón *et al.* 2007) concluyen que la respiración bentónica podría ser un fuente importante de CO<sub>2</sub> a la columna de agua en diferentes ambientes costeros.

En cuanto a las aguas superficiales adyacentes al estuario del Tajo, Oliveira *et al.* (2006) han descrito la complejidad de

spring and autumn, a dominant east-westbound current transports CO<sub>2</sub> enriched estuarine water offshore during ebb, and the reverse tidal current transports saltier and more productive marine water into the estuary during flood. In the lower estuary, tidal CO<sub>2</sub> variability was found to be particularly dependent on biogeochemical processes, besides physical variables and processes such as tidal advection and horizontal mixing of two water masses. Mixing processes were responsible for 50–70% of the tidal CO<sub>2</sub> variability ( $P < 0.05$ ). Information has been given regarding the co-occurrence of the following processes: (1) inorganic carbon respiration responsible for producing CO<sub>2</sub> in the water column, especially at low tides; (2) photosynthesis consuming CO<sub>2</sub> mainly observed at high tide, particularly in spring; (3) CaCO<sub>3</sub> precipitation resulting in CO<sub>2</sub> increase; and (4) CaCO<sub>3</sub> dissolution resulting in increases in TA and DIC at low tides. This latter process may favor a decrease in CO<sub>2</sub> concentration in the water that, in a way, is counteracted by the inorganic carbon respiration. Additional information regarding the Ca<sup>2+</sup> distribution throughout the estuary as well as sediment DIC and TA fluxes would assist in properly accounting for these last two processes.

This study intends to contribute to the understanding of mechanisms involved in short-scale CO<sub>2</sub> variability in estuaries. Nevertheless, research including more field data of short-term (tidal and daily) variations is required in order to fully understand the processes and differences among different types of estuaries in terms of the inorganic carbon system.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This study was financed by a doctoral research grant from the Foundation for Science and Technology (FCT, Ministry of Science, Technology and Higher Education, Portugal) to the first author (contract SFRH/BD/28507/06) and by EU Project POPesca/MARE 22-05-01-FDR 00015. We are grateful to AC Oliveira, C Gonçalves, C Araújo, I Franco, J Garcês, LP Oliveira, MR Pinto, S Costa, and V Franco for sampling, technical, and analytical assistance. Thanks are also due to T Pilar-Fonseca for the statistical analysis.

#### REFERENCES

- Abril G, Etcheber H, Le Hir P, Bassoullet P, Boutier B, Frankignoulle M. 1999. Oxic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (the Gironde, France). *Limnol. Oceanogr.* 44: 1304–1315.
- Abril G, Etcheber H, Delille B, Frankignoulle M, Borges AV. 2003. Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 259: 129–138.
- Borges AV, Frankignoulle M. 1999. Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface seawater along Belgian and southern Dutch coastal areas. *J. Mar. Sys.* 19: 251–266.
- Borges AV, Frankignoulle M. 2001. Short-term variations of the partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface waters of the Galician upwelling system. *Prog. Oceanogr.* 51: 283–302.

las interacciones entre diferentes procesos y mecanismos así como los factores responsables de la variabilidad espacial y estacional de la pCO<sub>2</sub> en el segmento costero.

#### CONCLUSIONES

Los patrones de distribución de las variables ambientales a lo largo del ciclo de mareas en la parte baja del estuario del Tajo fueron distintas en diferentes condiciones de marea (muertas/vivas), ya sea debido a los efectos de la amplitud de la marea o por el comportamiento asimétrico de la misma. Durante la primavera y el otoño, una corriente dominante de este a oeste transporta agua estuarina rica en CO<sub>2</sub> mar adentro durante el reflujó, y la corriente de marea inversa transporta agua marina más salada y productiva hacia el estuario durante el flujo. En la parte baja del estuario, la variabilidad del CO<sub>2</sub> debida a las mareas se mostró dependiente, además de las variables y procesos físicos como el transporte por las mareas y la mezcla horizontal de masas de agua, en particular de procesos biogeoquímicos. Los procesos de mezcla resultaron responsables del 50–70% de la variabilidad del CO<sub>2</sub> debida a las mareas ( $P < 0.05$ ). Se ha proporcionado información acerca de la concurrencia de los siguientes procesos: (1) respiración inorgánica de carbono responsable de la producción de CO<sub>2</sub> en la columna de agua, especialmente en la bajamar, (2) fotosíntesis consumidora de CO<sub>2</sub> observada principalmente durante la pleamar, en particular en primavera, (3) precipitación de CaCO<sub>3</sub> que da lugar al incremento del CO<sub>2</sub>, y (4) disolución del CaCO<sub>3</sub> que da lugar al incremento de la TA y el DIC durante las bajamareas. Este último proceso puede favorecer la disminución de la concentración del CO<sub>2</sub> en el agua, que de alguna manera es contrarrestada por la respiración del carbono inorgánico. El contar con información adicional sobre la distribución del Ca<sup>2+</sup> a lo largo del estuario, así como del DIC en los sedimentos y los flujos de TA sería útil para considerar apropiadamente estos dos últimos procesos.

Este estudio intenta contribuir a la comprensión de los mecanismos involucrados en la variabilidad de corto plazo del CO<sub>2</sub> en los estuarios. No obstante, se requieren investigaciones que involucren más datos de campo sobre las variaciones de corto plazo (ciclo de mareas y diurno) a fin de entender totalmente los procesos y las diferencias entre diferentes tipos de estuarios en términos del sistema del carbono inorgánico.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por una beca de la Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior) al trabajo doctoral de AP Oliveira, bajo el contrato SFRH/BD/28507/06, y del proyecto de la UE POPesca/MARE 22-05-01-FDR 00015. Agradecemos a AC Oliveira, C Gonçalves, C Araújo, I Franco, J Garcês, LP Oliveira, MR Pinto, S Costa y V Franco el

- Cai W-J, Zhao P, Wang Y. 2000. pH and pCO<sub>2</sub> microelectrode measurements and the diffusive behaviour of carbon dioxide species in coastal marine sediments. *Mar. Chem.* 70: 133–148.
- 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.
- De Jonge VN, Villerius LA. 1989. Possible role of carbonate dissolution in estuarine phosphate dynamics. *Limnol. Oceanogr.* 34: 332–340.
- De la Paz M, Gómez-Parra A, Forja J. 2007. Inorganic carbon dynamic and air-water CO<sub>2</sub> exchange in the Guadalquivir Estuary. *J. Mar. Syst.* 68: 265–277.
- De la Paz M, Gómez-Parra A, Forja J. 2008. Variability of the partial pressure of CO<sub>2</sub> on a daily-to-seasonal time scale in a shallow coastal system affected by intensive aquaculture activities (Bay of Cadiz, SW Iberian Peninsula). *Mar. Chem.* 110: 195–204.
- Dickson AG, Sabine CL, Christian JR. 2007. Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp.
- Férron S, Ortega T, Gómez-Parra A, Forja JM. 2007. Seasonal study of dissolved CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). *J. Mar. Syst.* 66: 244–257.
- Forja JM, Ortega T, DelValls TA, Gómez-Parra A. 2004. Benthic fluxes of inorganic carbon in shallow coastal ecosystems of the Iberian Peninsula. *Mar. Chem.* 85: 141–156.
- Fortunato AB, Oliveira A, Baptista AM. 1999. On the effect of tidal flats on the hydrodynamics of the Tagus Estuary. *Oceanol. Acta* 22: 31–44.
- Fransson A, Chierici M, Anderson LG. 2004. Diurnal variability in the oceanic carbon dioxide system and oxygen in the Southern Ocean surface water. *Deep-Sea Res. II* 51: 2827–2839.
- Freire P, Andrade C. 1999. Wind-induced sand transport in Tagus estuarine beaches. First results. *Aquat. Ecol.* 33: 225–233.
- Gama C, Dias J, Ferreira O, Taborda R. 1994. Analysis of storm surge in Portugal, between June 1986 and May 1988. *Proc. Littoral 94* (Lisbon, Portugal), pp. 381–387.
- Gattuso J-P, Frankignoulle M, Smith SV. 1999. Measurement of community metabolism and significance in the coral reef CO<sub>2</sub> source-sink debate. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96: 13017–13022.
- muestreo y su asistencia técnica y analítica, y a T Pilar-Fonseca el análisis estadístico.

Traducido el español por Manuel Gardea-Ojeda.

- Hammond DE, Giordani P, Berelson WM, Poletti R. 1999. Diagenesis of carbon and nutrients and benthic exchange in sediments of the northern Adriatic Sea. *Mar. Chem.* 66: 53–79.
- Jahnke RA, Jahnke DB. 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.
- MARETEC. 2001. Tagus Estuary. Hydrodynamics on the inlet and adjacent platform, <http://www.maretec.mohid.com/Estuarios/Inicio/introducao.htm>.
- Millero. 1982. The thermodynamics of seawater at one atmosphere. *Ocean Sci. Eng.* 7: 403–460.
- Millero FJ, Graham TB, Huang F, Bustos-Serrano H, Pierrot D. 2006. Dissociation constants of carbonic acid in sea water as a function of salinity and temperature. *Mar. Chem.* 100: 80–94.
- Morse JW, Mucci A, Millero FJ. 1980. The solubility of calcite and aragonite in seawater of 35‰ salinity at 25°C and atmospheric pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 85–94, doi: 10.1016/0016-7037(80)90178-7.
- Oliveira AP, Nogueira M, Cabeçadas G. 2006. CO<sub>2</sub> variability in surface coastal waters adjacent to the Tagus Estuary (Portugal). *Cienc. Mar.* 32: 401–411.
- Oliveira AP, Cabeçadas G, Pilar-Fonseca T. 2012. Iberia coastal ocean in the CO<sub>2</sub> sink/source context: Portugal case study. *J. Coast. Res.* 28: 184–195.
- Sebastião P, Soares C, Alvarez E. 2008. 44 years hindcast of sea level in the Atlantic Coast of Europe. *Coast. Eng.* 55: 843–848.
- SNIRH. 2010. Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos, <http://snirh.pt>. Accessed: April 2010.
- Statsoft Inc. 2001. STATISTICA (data analysis software system) for Windows, version 6.0.
- Weiss RF. 1974. Carbon dioxide in water and seawater; the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2: 203–215.
- Yates KK, Dufore C, Smiley N, Jackson C, Halley RB. 2007. Diurnal variation of oxygen and carbonate system parameters in Tampa Bay and Florida Bay. *Mar. Chem.* 104: 110–124.

*Received May 2010,  
received in revised form December 2010,  
accepted February 2011.*