

**INFLUENCE OF BENTHIC REGENERATION ON THE
BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF CO₂ IN LITTORAL ECOSYSTEMS**

**INFLUENCIA DE LA REGENERACIÓN BENTÓNICA EN EL CICLO
BIOGEOQUÍMICO DEL CO₂ EN SISTEMAS LITORALES**

Jesús M. Forja*
Teodora Ortega
T. Angel DelValls
Abelardo 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 septiembre de 2000; aceptado en abril de 2001

ABSTRACT

The benthic fluxes of inorganic carbon were measured in the Bay of Cádiz, located in the SW of the Iberian Peninsula (Southern Europe). The values measured ranged between 74 and 224 mmol m⁻² d⁻¹, which are higher than most reported fluxes. They were linearly correlated with the organic carbon content in surface sediments. For the Bay of Cádiz, a carbon budget is proposed. It was determined that 53% of the benthic inorganic carbon production is used by the phytoplankton of the area, and 43% is exported by tides to other littoral areas. The rest of the benthic production, together with direct emission of CO₂ from intertidal sediments to the atmosphere, yielded a maximum net flux of 5.6 · 10⁸ mol C y⁻¹. If extrapolated to coastal areas globally, these values are particularly significant. Taking 44 mmol m⁻² d⁻¹ as an average value for benthic fluxes of dissolved inorganic carbon, it is estimated that the benthic CO₂ production by coastal ecosystems is about 4.2 · 10¹⁴ mol y⁻¹, similar to the estimated annual CO₂ emissions to the atmosphere from the burning of fossil fuels.

Key words: inorganic carbon benthic fluxes, littoral ecosystems, CO₂ emissions, organic carbon, CO₂ cycle.

RESUMEN

Se han determinado los flujos bentónicos de carbono inorgánico en la Bahía de Cádiz, localizada en el SW de la Península Ibérica. Sus valores, comprendidos entre 74 y 224 mmol m⁻² d⁻¹, pueden considerarse relativamente altos y presentan una dependencia lineal con el contenido de carbono en los sedimentos superficiales. Se presenta una aproximación al ciclo del carbono inorgánico en la Bahía de

Cádiz. Se ha estimado que un 53% de la producción bentónica de carbono inorgánico es asimilada por el fitoplancton de la zona y un 43% es exportado con las mareas a otras zonas litorales limítrofes. El resto de la producción bentónica, junto con las emisiones directas de CO₂ desde sedimentos emergidos hacia la atmósfera, supondría un flujo neto máximo de $5.6 \cdot 10^8$ mol C año⁻¹. Estas cantidades adquieren significación cuando se extrapolan al conjunto de las zonas costeras. Tomando un flujo bentónico medio de carbono inorgánico disuelto de $44 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, se ha estimado que la producción bentónica de CO₂ para los sistemas costeros es del orden de $4.2 \cdot 10^{14}$ mol año⁻¹ y, por tanto, similares a las emisiones anuales de CO₂ a la atmósfera provocadas por la utilización de combustibles fósiles.

Palabras clave: flujos bentónicos de carbono inorgánico, ecosistemas litorales, emisiones de CO₂, carbono orgánico, ciclo del CO₂.

INTRODUCTION

In terms of mass transfer between continents, the oceans and the atmosphere, the carbon cycle constitutes one of the most active sets of processes that control the behavior of other systems on the planetary scale. Understanding the carbon biogeochemical cycle in the ocean is one of the main goals of global programs such as JFOGS and WOCE (Goyet and Peltzer, 1994). The ocean plays an important role in the uptake of fossil fuel CO₂ from the atmosphere, due to the buffering by the dynamic carbonic acid equilibrium. Also, the biological pump and the oceanic circulation contribute to the high capacity of the oceans to buffer part of the excess of the CO₂ in the atmosphere (Broecker and Peng, 1992). In general, polar areas are CO₂ sinks, whereas equatorial zones are sources of CO₂ to the atmosphere (Tans *et al.*, 1990; Watson *et al.*, 1991a). The vertical turbulent mixing processes in the ocean are relatively slow and only about 40% of the fossil fuel CO₂ emissions to the atmosphere are taken up by seawater (IPCC, 1995).

There are many uncertainties involved in calculating the CO₂ air-water fluxes (Goyet and Brewer, 1993), due to imprecision in the transfer coefficient values (Watson *et al.*, 1991b) and in those associated with the

INTRODUCCIÓN

En términos de transferencia de masa entre los continentes, los océanos y la atmósfera, el ciclo del carbono constituye uno de los conjuntos de procesos más activos que controlan el comportamiento de otros sistemas a escala planetaria. El establecimiento del ciclo del carbono inorgánico en los sistemas marinos es uno de los proyectos más ambiciosos que actualmente se desarrolla por programas de observación como el JFOGS y el WOCE (Goyet y Peltzer, 1994). El comportamiento de los océanos como amortiguador de las emisiones de CO₂ a la atmósfera se encuentra determinado en gran medida por la bomba biológica y la circulación oceánica (Broecker y Peng, 1992). De esta forma, los mares polares y ecuatoriales constituyen, respectivamente, los principales sumideros y fuentes de CO₂ a escala planetaria (Tans *et al.*, 1990; Watson *et al.*, 1991a). La lentitud de los procesos verticales de mezcla en los océanos hace que sólo un 40% de las emisiones antropogénicas de CO₂ a la atmósfera sean asimiladas por el agua de mar (IPCC, 1995).

El cálculo de los flujos de CO₂ entre la atmósfera y el océano lleva asociado un grado de incertidumbre elevado (Goyet y Brewer, 1993), fundamentalmente como consecuencia de imprecisiones en los valores de los

thermal skin effect of the ocean surface (Robertson and Watson, 1992). Also, the estimation of fluxes is limited to a small space-time scale, due to the influence of the wind velocity (Wanninkhof, 1992), of wave motion (Feely *et al.*, 1994) and of the biological pump (Watson *et al.*, 1991a; Takahashi *et al.*, 1993) on the transfer of CO₂ across the air-water boundary.

Recently, the coastal zone has attracted attention and its inclusion in the global biogeochemical models is the focus of several current international research programs (e.g., LOICZ, ELOISE). Nevertheless, the available information related to these systems is limited and basically centered on the influence of primary productivity in the CO₂ fluxes across the air-water interface (e.g., Frankignoulle and Gattuso, 1993; Portielje and Ligkema, 1995).

The specific chemical and biological conditions in coastal systems can greatly affect the transfer coefficient and CO₂ gradients across the air-water interface, and so influence the values and directions of the fluxes. For instance, the turbulent vertical diffusion coefficients in littoral ecosystems are one order of magnitude larger than those obtained at the ocean surface. Also, the range of the partial pressure of CO₂ in these systems is greater (100 to 500 ppm) than that for oceanic surface waters (Frankignoulle and Gattuso, 1993).

The high productivity of coastal areas and the high inputs of allochthonous organic matter influence the inorganic carbon cycle in these systems. The burial of this organic matter is fast and its degradation produces high fluxes of inorganic carbon across the sediment-water interface. These benthic fluxes are highly variable in littoral ecosystems and range between

coeficientes de transferencia (Watson *et al.*, 1991b) y en la temperatura de la lámina de agua más superficial (Robertson y Watson, 1992). Además, la validez de los valores obtenidos para los flujos se encuentra limitada a una escala espaciotemporal corta, debido a la importancia de la velocidad del viento (Wanninkhof, 1992), la acción de las olas (Feely *et al.*, 1994) y la actividad biológica (Watson *et al.*, 1991a; Takahashi *et al.*, 1993) sobre la transferencia de CO₂ a través de la interfase atmósfera-océano.

Recientemente, los sistemas costeros han atraído una mayor atención y son el centro de varios programas de investigación nacionales e internacionales (e.g., LOICZ, ELOISE). No obstante, la información disponible para los sistemas litorales es todavía limitada y en su mayoría se centra en la influencia de la productividad primaria sobre los flujos de CO₂ a través de la interfase agua-atmósfera (e.g., Frankignoulle y Gattuso, 1993; Portielje y Ligkema, 1995).

La especificidad de las condiciones químicas y biológicas en los sistemas costeros puede afectar en gran medida a los coeficientes de transferencia y a los gradientes de CO₂ en la interfase atmósfera-agua y, en consecuencia, influir sobre la magnitud y sentido de los flujos de CO₂. A modo de ejemplo, los coeficientes verticales de difusión turbulenta en los sistemas litorales son un orden de magnitud mayores que en la superficie de los océanos y el intervalo de variación de la presión parcial de CO₂ (entre 100 y 500 ppm) es también mucho más amplio que en aguas oceánicas superficiales (Frankignoulle y Gattuso, 1993).

La alta productividad de las zonas costeras, así como la entrada de importantes cantidades de materia orgánica alóctona, afectan el ciclo del carbono inorgánico en estos sistemas. Esta materia orgánica sedimenta rápidamente y su mineralización genera la aparición de importantes flujos de carbono inorgánico a través de

50 and 600 mmol m⁻² d⁻¹ (e.g., Andersen and Hargrave, 1984; Mackin and Swider, 1989; Forja *et al.*, 1994; López *et al.*, 1995). For this reason some authors consider the “littoral oceans” as a distinct compartment of the ocean in global carbon budgets and estimate a global emission of CO₂ from coastal areas to the atmosphere of $9.1 \cdot 10^{12}$ mol y⁻¹ (Holligan and Reiners, 1992).

In this paper, some of the factors affecting the benthic inorganic carbon fluxes for the Bay of Cádiz are discussed. For this system, an inorganic carbon budget is estimated by calculating the CO₂ emissions to the atmosphere based on a balance between benthic CO₂ production, water column primary productivity and CO₂ export to nearby areas. The data obtained are extrapolated using information from the literature to estimate the importance of littoral benthic regeneration of CO₂ in the carbon cycle.

MATERIAL AND METHODS

Approach

The Bay of Cádiz is a temperate shallow-water coastal ecosystem that occupies an area of 38 km². It receives urban effluents from a population of 600,000 inhabitants. Five stations were selected in this area with depths ranging between 2 and 14 m (fig. 1), and these were sampled on different occasions from 1988 to 1998. For this site, spatial and seasonal variations of benthic fluxes of inorganic carbon and nutrients are available from previous studies (Gómez-Parra and Forja, 1993; Forja *et al.*, 1994; Forja and Gómez-Parra, 1998). Table 1 summarizes the main characteristics of the

la interfase agua-sedimento. Estos flujos bentónicos presentan una elevada variabilidad en los sistemas litorales y sus valores suelen estar comprendidos entre 50 y 600 mmol m⁻² d⁻¹ (e.g., Andersen y Hargrave, 1984; Mackin y Swider, 1989; Forja *et al.*, 1994; López *et al.*, 1995). En gran medida debido a este fenómeno, algunos autores consideran los “océanos litorales” como un compartimento diferenciado en el ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico y estiman, para estas zonas, una emisión de $9.1 \cdot 10^{12}$ mol año⁻¹ de CO₂ a la atmósfera (Holligan y Reiners, 1992).

En este trabajo se discuten algunos factores que afectan a la variación de los flujos bentónicos de carbono inorgánico en la Bahía de Cádiz. En este sistema, se realiza una estimación de las emisiones directas de CO₂ a la atmósfera a partir de un balance entre producción, consumo y exportación a otras zonas limítrofes. Los datos obtenidos, junto con otros incluidos en la bibliografía, se extrapolan para estimar la influencia de la regeneración bentónica en el ciclo del carbono inorgánico.

MATERIAL Y MÉTODOS

Área de estudio

La Bahía de Cádiz es un sistema costero templado poco profundo que ocupa una extensión de 38 km² y recibe los vertidos urbanos de una población próxima a 600,000 habitantes. Se eligieron cinco estaciones con profundidades comprendidas entre 2 y 14 m (fig. 1), y se utilizó la base de datos correspondientes a muestreos realizados entre 1988 y 1998. Para esta zona, se dispone de información sobre las variaciones espacio-estacionales de los flujos bentónicos de carbono inorgánico y nutrientes (Gómez-Parra y Forja, 1993; Forja *et al.*, 1994; Forja *et al.*, 1998). En la tabla 1 se incluyen la profundidad, el número de muestreos

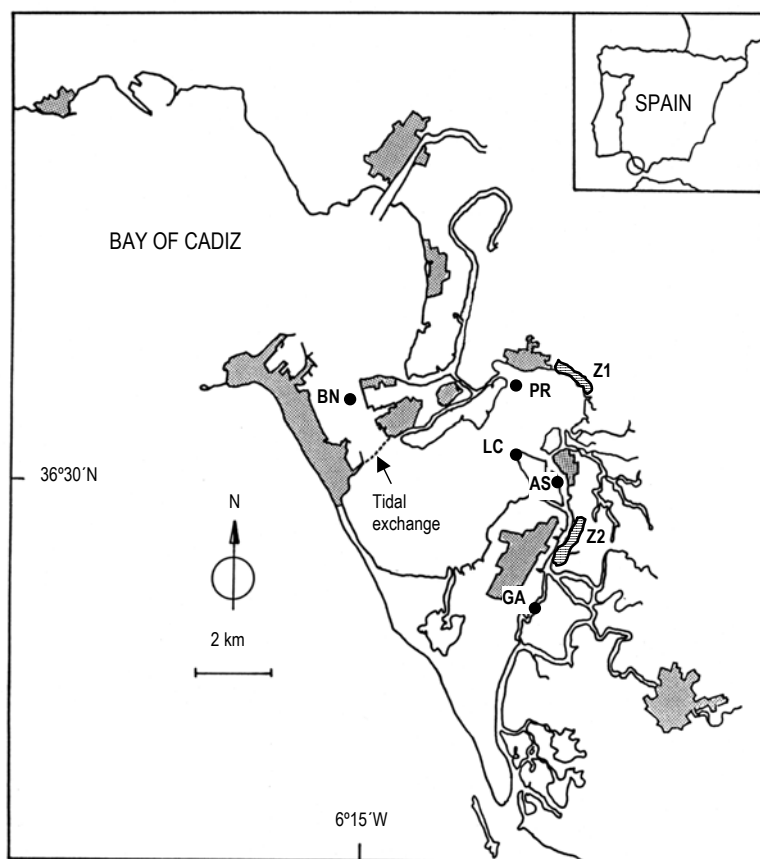


Figure 1. Map of the littoral ecosystems selected along the Bay of Cádiz. The stations where benthic fluxes were measured (PR, LC, AS, BN, GA) and the intertidal zones where direct emissions of CO₂ from the sediments to the atmosphere were estimated (Z1, Z2) are indicated.

Figura 1. Mapa de los ecosistemas litorales seleccionados en la Bahía de Cádiz. Se indican las estaciones donde se han medido los flujos bentónicos (PR, LC, AS, BN, GA) y las zonas intermareales donde se han estimado las emisiones directas de CO₂ a la atmósfera desde los sedimentos (Z1, Z2).

sediments at these sampling stations. The depth of the stations, the number of measurements carried out, the temperature and the salinity are also included.

To quantify the inorganic carbon fluxes across the sediment-water interface, benthic chambers were used. The chambers are constructed in opaque plexiglass and are

realizados, la temperatura, la salinidad y las principales características de los sedimentos de las estaciones de muestreo.

La cuantificación de los flujos bentónicos de carbono inorgánico se ha realizado mediante la utilización de cámaras bentónicas. Las cámaras están construidas en plexiglás opaco, con forma de semielipsoide de revolución de

ellipsoid in shape, covering an area of sediment of 0.385 m² and containing volumes between 70 and 90 L depending on the eccentricity of the ellipsoid. The choice of chamber size to be used at each site and time period was made on the basis of the expected magnitude of the fluxes. The chamber design included a recirculation pump to avoid stratification inside (Gómez-Parra and Forja, 1992), allowing current simulation in a velocity range between 5 and 30 cm s⁻¹ near the bottom. At pre-set intervals of time (30 minutes), a fraction collector took the sample from the outflow for analysis. The total time of the chamber employment varied between three and five hours, based on the oxygen consumption inside the chamber. Oxygen concentrations were measured *in situ* using an oxygen electrode (WTW, Cellox 325) to avoid a decrease in the oxygen concentration below 40% of its initial value. Samples were stored at 4°C until the time of analysis.

To estimate the direct emissions of CO₂ to the atmosphere from exposed intertidal sediments located in the Bay of Cádiz, we selected eight stations, which were sampled on six different occasions between March and October 1998. The samples were carefully taken from the water film covering the sediments by means of a syringe. To evaluate the role of the tidal transport of the inorganic carbon in the Bay of Cádiz, we selected five stations along a section of 6800 m² forming the border between the internal and the external area of the bay. At these stations, samples were taken on 46 different occasions, three hours before and three hours after the low and high tides and at different tide intensities. The primary productivity measurements were performed on these samples.

sección circular; cubren un área de sedimento de 0.385 m² y contienen volúmenes entre 70 y 90 L, dependiendo de la excentricidad del elipsoide. La elección de las dimensiones de las cámaras, así como el tiempo de incubación, se realizó en función de la magnitud de los flujos esperados. El diseño de las cámaras incluye un sistema de recirculación de agua que evita la estratificación en su interior (Gómez-Parra y Forja, 1992) y que permite simular corrientes comprendidas entre 5 y 30 cm s⁻¹ cerca del fondo. Las muestras fueron aspiradas (cada 30 minutos) desde la superficie mediante un dispositivo que no produce su desgasificación. El tiempo total de fondeo de las cámaras varió entre tres y cinco horas, en función de las variaciones de oxígeno encontradas en su interior. Las concentraciones de oxígeno se realizaron *in situ* usando un electrodo de oxígeno (WTW, Cellox 325), para evitar una disminución en la concentración de oxígeno inferior al 40% de su valor inicial. Las muestras fueron almacenadas a 4°C hasta su posterior análisis.

Para estimar las emisiones directas de CO₂ a la atmósfera desde los sedimentos intermareales de la Bahía de Cádiz, se seleccionaron ocho estaciones, que fueron muestreadas en seis ocasiones distintas entre marzo y octubre de 1998. Las muestras se tomaron cuidadosamente de la lámina de agua que cubría a los sedimentos por medio de jeringas. Para evaluar la importancia del transporte de carbono inorgánico con las mareas en la Bahía de Cádiz, se seleccionaron cinco estaciones a lo largo de una sección de 6800 m² que constituye el límite entre la zona interna y externa de la bahía. En estas estaciones se tomaron muestras en 46 situaciones distintas, tres horas antes y tres horas después de las pleamares y bajamares y a diferentes intensidades de marea. En estos muestreos se realizaron medidas de producción primaria.

Inorganic carbon and pH analysis

The inorganic carbon concentrations in the samples were determined using a potentiometric analyzer (Metrohm 670) with glass combination electrodes (Metrohm, ref. 6.0210.100). The method was optimized to calculate the inorganic carbon content and the standard potential of the electrode with an iterative program designed by the authors using the Gran functions. The algorithm includes the influence of the principal acid-base equilibria in the value of the inorganic carbon concentration. The sample quantities analyzed were about 100 g (± 1 mg). The titration was carried out with 0.1 M HCl in a solution of 0.7 M NaCl.

A typical titration curve and the equivalence point calculation by means of the Gran function algorithm are shown in figure 2. To formulate the first Gran function, an arbitrary pH value of 7.25 has been assumed, in order to define donor and acceptor protons with respect to the first equivalence point and to determine the chemical species defining the proton zero level. Then, the first Gran function can be expressed as:

$$F_1 = (v_0 + v)([H^+] + [CO_2] + [HSO_4^-] + [HF] + 2[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [H_2S] - [CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [PO_4^{3-}] - [S^{2-}] - [OH^-])$$

with v_0 being the sample volume and v the added acid volume. The changes in the concentrations of the various chemical species during the titration has been obtained from the analytical concentrations and the acid dissociation constant for each equilibrium (DOE, 1994). The salinity values were used to obtain the borate and fluoride total concentrations (DOE, 1994), assuming conservative behavior.

Determinación del pH y carbono inorgánico

La concentración de carbono inorgánico en las muestras se determinó mediante valoración potenciométrica (Metrohm 670), utilizando electrodos combinados de vidrio (Metrohm, ref. 6.0210.100). Para ello, se ha empleado un programa de cálculo iterativo que optimiza, mediante la aplicación de funciones de Gran, el contenido de carbono inorgánico en las muestras y el potencial estándar del electrodo. El algoritmo matemático de cálculo contempla la influencia de los principales equilibrios ácido-base sobre el valor de la concentración de carbono inorgánico. Para las muestras procedentes de las cámaras bentónicas, la determinación se realizó sobre un peso próximo a 100 g (± 1 mg). La valoración se realizó con HCl 0.1 M disuelto en NaCl 0.7 M.

En la figura 2 se muestra una curva de valoración típica y la obtención de los puntos de equivalencia mediante la aplicación de estas funciones de Gran. Para la formulación de la primera función de Gran, se ha asumido un valor arbitrario del pH de 7.25 para definir el carácter aceptor o donador de protones con respecto al primer punto de equivalencia y para determinar cuáles son las especies que constituyen el nivel cero de protones. Así, la primera función de Gran puede formularse como:

donde v_0 es el volumen de muestra y v el volumen de ácido añadido. La evolución de las concentraciones de las distintas especies a lo largo de la valoración se ha obtenido a partir de las concentraciones analíticas y de las correspondientes constantes de disociación recogidas en DOE (1994). En el caso de borato y fluoruro, las concentraciones totales se han obtenido a partir de la salinidad (DOE, 1994), suponiendo un comportamiento conservativo.

The criteria proposed by Dickson (1981) were used to establish the second equivalence point. The second Gran function can be expressed as:

$$F_2 = (v_0 + v)([H^+] + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] - ([HS^-] - 2[S^{2-}] - [OH^-]))$$

From the volumes associated with the equivalence points and calculated using the defined Gran function for an inorganic carbon concentration equal to zero, the initial concentration of inorganic carbon can be estimated. Using the second equivalence point, the total alkalinity is calculated. The final values of the inorganic carbon concentration and the apparent standard potential can be obtained as fitted parameters after successive applications of the Gran functions. In an internal cycle the value obtained for the inorganic carbon concentration is optimized from:

$$IC = (TA - [B(OH)_4^-]_0 - [SiO(OH)_3^-]_0 - [NH_3]_0 - [HPO_4^{2-}]_0 - 2[PO_4^{3-}]_0 - [HS^-]_0 - 2[S^{2-}]_0 - [OH^-]_0 + [H^+]_0 + [HSO_4^-]_0 + [HF]_0 + 2[H_3PO_4]_0) / [(K_{1,C}[H^+]_0 + 2K_{1,C}K_{2,C}) / ([H^+]_0^2 + K_{1,C}[H^+]_0 + K_{1,C}K_{2,C})]^{-1}$$

where $K_{1,C}$ and $K_{2,C}$ are the carbonic acid dissociation constants in seawater (Roy *et al.*, 1993), and the superscript 0 refers to the chemical species concentrations at the initial conditions of the sample.

Once the above condition converges, an external cycle is used to optimize the value E_0' , using the Nernst equation for values of the potential ranging between 220 and 280 mV. The process starts with an initial value of E_0' , typically associated with glass combination electrodes used in the analysis. In this zone of the titration curve, the amount of free protons in solution from the excess acid added after the second equivalence point can be calculated by

Para el segundo punto de equivalencia se ha utilizado el criterio propuesto por Dickson (1981), de forma que la segunda función de Gran se puede formular como:

A partir de los volúmenes de equivalencia obtenidos mediante la aplicación de estas funciones de Gran para una concentración de carbono inorgánico igual a cero, se estima un valor inicial de la concentración de carbono inorgánico. A partir del segundo volumen de equivalencia, se calcula la alcalinidad total. Los valores finales de la concentración de carbono inorgánico y el potencial estándar aparente del electrodo se obtienen como parámetros de ajuste tras sucesivas aplicaciones de las funciones de Gran. En un ciclo más interno se optimiza el valor obtenido para la concentración de carbono inorgánico de forma que:

donde $K_{1,C}$ y $K_{2,C}$ son las constantes de disociación del ácido carbónico (Roy *et al.*, 1993), y el subíndice 0 hace referencia a las concentraciones de las distintas especies en las condiciones iniciales de la muestra.

Una vez que converge la condición anterior, en un ciclo más externo se optimiza el valor de E_0' , aplicando la ecuación de Nernst para potenciales comprendidos entre 220 y 280 mV. Inicialmente se parte de un valor de E_0' , que es un valor típico para los electrodos combinados de vidrio que se han utilizado. En esta parte de la curva ácida de valoración puede calcularse la cantidad de protones libres en la disolución a partir del exceso de ácido añadido

considering those protons associated with the anions F⁻, SO₄²⁻ and H₂PO₄⁻ at the equivalence point:

$$[\text{H}^+]_{\text{FREE}} = \frac{vM_T - v_0\text{TA}}{v_0 + v} - ([\text{HSO}_4^-] - [\text{HSO}_4^-]_e) - ([\text{HF}] - [\text{HF}]_e) - ([\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}_3\text{PO}_4]_e)$$

Thus, the apparent standard potential of the electrode can be calculated by applying a linear regression to the potential values versus $\text{Ln} [\text{H}^+]_{\text{free}}$ (fig. 2c). After the final value for E_0' is calculated, it is used, together with the value of the second equivalence point, to characterize the complete chemical speciation of the inorganic carbon in the sample. The fact that the first equivalence point is not used for the calculation of the final speciation results from the weaker correlation of the first Gran function with the added acid volume compared with the correlation obtained using the second Gran function (fig. 2c). It is related to the higher level of uncertainty in the first dissociation constant of carbonic acid in seawater (DelValls and Dickson, 2000), and to the greater difficulty in establishing the zero level of protons in some of the systems, such as the phosphate and sulfide systems.

The analyses were performed at constant temperature in a waterjacketed open cell and they were cross-checked using an inorganic carbon reference material provided by Dr. Andrew Dickson from Scripps Institution of Oceanography (Batch #33). The results for six samples gave an average value of $2010.6 \pm 2.9 \mu\text{M}$ for total inorganic carbon, while the certified value was $2009.85 \pm 0.85 \mu\text{M}$. This accuracy and precision is good enough for the benthic flux calculation, taking into account that these fluxes in general result in concentration changes greater than $100 \mu\text{M}$ during the sampling of the benthic chambers.

con respecto al segundo punto de equivalencia, teniendo en cuenta la cantidad de protones asociados con F⁻, SO₄²⁻ y H₂PO₄⁻ desde el punto de equivalencia:

De esta forma, el potencial estándar aparente del electrodo puede obtenerse a partir de una regresión del potencial con respecto al $\text{Ln} [\text{H}^+]_{\text{libre}}$ (fig. 2c). Una vez obtenido el valor final de E_0' , se utiliza, junto con el valor del segundo punto de equivalencia, para obtener la especiación completa del carbono inorgánico. El hecho de que el primer punto de equivalencia no se emplee para la especiación final se debe a que la primera función de Gran presenta una correlación inferior con el volumen de ácido añadido (fig. 2c) que cuando se aplica la segunda función de Gran. Este hecho se encuentra relacionado con el mayor grado de incertidumbre que actualmente tiene asociado los valores de la primera constante de disociación del ácido carbónico (DelValls y Dickson, 2000), así como con la mayor dificultad que posee establecer los niveles cero de protones para algunos sistemas, como el fosfato y el sulfuro.

El análisis se realizó a temperatura constante usando una celda abierta termostatazada. Para comprobar la exactitud del método, se utilizó material de referencia de carbono inorgánico proporcionado por el Dr. Andrew Dickson del Scripps Institution of Oceanography (Batch #33). El análisis de seis muestras dan como resultado un valor medio de $2010.6 \pm 2.9 \mu\text{M}$ de carbono inorgánico para un valor certificado de $2009.85 \pm 0.85 \mu\text{M}$. Esta exactitud y precisión es suficiente para el cálculo de flujos bentónicos, ya que existen variaciones generalmente superiores a $100 \mu\text{M}$ durante el fondeo de las cámaras bentónicas.

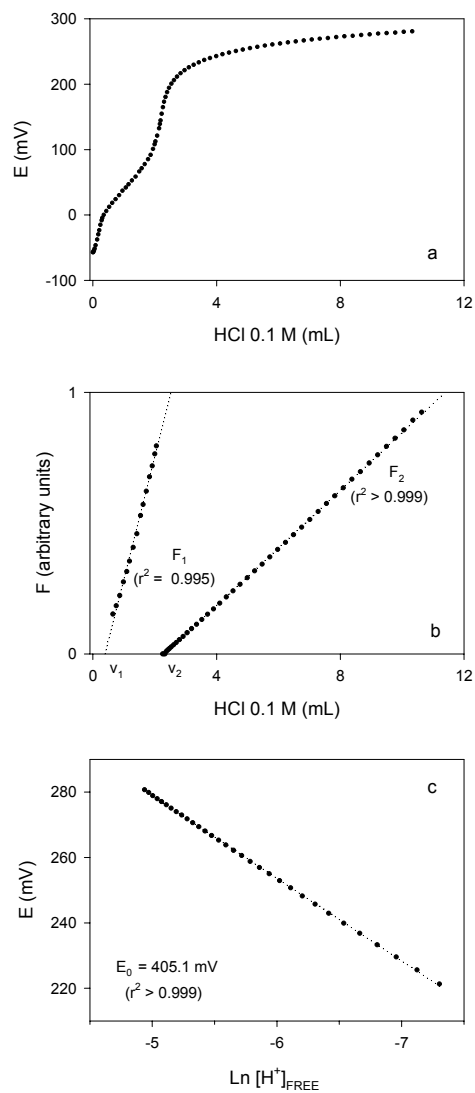


Figure 2. Calculation of the inorganic carbon concentration. **(a)** Typical curve for a potentiometric titration (total alkalinity = 2.628 mM; inorganic carbon concentration = 2.421 mM). **(b)** Use of the Gran function to obtain the equivalence volumes. **(c)** Determination of the apparent standard potential applying the Nernst equation in the acid zone of the titration curve ($E > 220 \text{ mV}$).

Figura 2. Cálculo de la concentración de carbono inorgánico. **(a)** Curva típica de una valoración potenciométrica (alcalinidad total = 2.628 mM; concentración de carbono inorgánico = 2.421 mM). **(b)** Utilización de la función de Gran para la obtención de los volúmenes de equivalencia. **(c)** Determinación del potencial estándar aparente aplicando la ecuación Nernst en la zona ácida de la curva de valoración ($E > 220 \text{ mV}$).

The organic carbon concentrations in surface sediments were determined by chemical oxidation (Gaudette *et al.*, 1974). The primary productivity was measured by light and dark bottle incubation and measurement of the changes in O₂ concentration (Williams and Jenkinson, 1982). The nutrient, phosphate, silicate and ammonia concentrations were measured using a TRAACS800 (Bran Luebbe) autoanalyzer. The salinity was measured using a salinometer (Beckman, model RS-10). The dissolved oxygen concentration was measured by the Winkler method and the sulfate concentration by gravimetry (Grasshoff *et al.*, 1983). The current velocities were determined with a portable current meter (STS Oceanspace Ltd., model DNC-3A).

RESULTS AND DISCUSSION

Benthic fluxes of inorganic carbon

The characteristics of the benthic chambers and the linear and exponential fits of the concentration variations over time inside the chambers have been used to quantify the benthic fluxes. Figure 3 shows the total alkalinity, pH, inorganic carbon concentrations and CO₂ concentrations in one chamber versus time. In general, alkalinity shows a linear or exponential increase with time. A few cases at the beginning of the sampling show a decrease related to the decrease in pH (fig. 3). This reflects the need to determine completely the speciation of the inorganic carbon system before quantifying the benthic fluxes. The increase of the CO₂ concentration with time measured inside the chambers indicates the presence of direct fluxes of CO₂ across the sediment-water interface.

Table 1 shows the benthic fluxes of inorganic carbon obtained for the five stations

Las concentraciones de carbono orgánico en los sedimentos superficiales se han determinado por oxidación química (Gaudette *et al.*, 1974). La productividad primaria se obtuvo por incubación de botellas en luz y oscuridad, a las que después se les midió el O₂ (William y Jenkinson, 1982). Las concentraciones de los nutrientes, fósforo, silicato y amonio se midieron mediante un autoanizador (TRAACS800, Bran Luebbe) y la salinidad con un salinómetro (Beckman, modelo RS-10). La concentración de oxígeno disuelto se ha determinado mediante el método Winkler y la concentración de sulfato por gravimetría (Grasshoff *et al.*, 1983). Las velocidades de corriente se han medido con un correntímetro portátil (STS Oceanspace Ltd., modelo DNC-3A).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Flujos bentónicos de carbono inorgánico

El cálculo de los flujos bentónicos se ha realizado a partir de las dimensiones de las cámaras y de los ajustes de las variaciones de concentración con el tiempo a ecuaciones lineales o exponenciales. En la figura 3 se muestra la evolución con el tiempo de la alcalinidad total, pH y concentraciones de carbono inorgánico y CO₂ en el interior de una cámara bentónica. Aunque el caso general es que se observe un aumento lineal o exponencial con el tiempo, puede observarse que la disminución de la alcalinidad al inicio del fondeo se encuentra relacionada con un descenso del pH (fig. 3). Este hecho pone de manifiesto la necesidad de realizar una especiación aceptable del sistema del carbónico, como paso previo a la cuantificación de los flujos bentónicos. El aumento de la concentración de CO₂ con el tiempo indica la existencia de flujos directos de CO₂ a través de la interfase agua-sedimento.

En la tabla 1 se muestran los flujos bentónicos de carbono inorgánico obtenidos en las

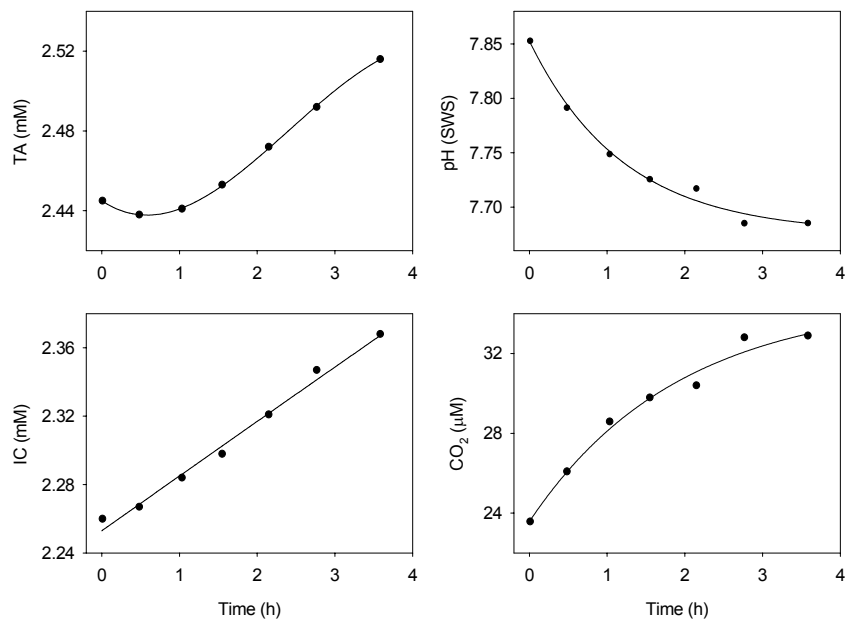


Figure 3. Typical variations of the total alkalinity (TA) and the pH values inside the benthic chamber. The variations of dissolved inorganic carbon (IC) and the concentration of CO₂ calculated from the variables measured are included in the figure.

Figura 3. Variaciones típicas de la alcalinidad total (TA) y del pH en el interior de las cámaras. Se incluyen las variaciones de las concentraciones de carbono inorgánico (IC) y CO₂ calculadas a partir de las variables medidas.

Table 1. Benthic fluxes of inorganic carbon (IC) at the five stations studied in the Bay of Cádiz. Included are the number of sampling occasions (N) for each site, the mean value of temperature, salinity, porosity (ϕ) and the organic carbon (OC) in surface sediments.

Tabla 1. Flujos bentónicos del carbono inorgánico (IC) en las cinco estaciones estudiadas en la Bahía de Cádiz. Se incluyen el número de muestreos (N) para cada sitio, el valor medio de la temperatura, la salinidad, la porosidad (ϕ) y el carbono orgánico (OC) en los sedimentos superficiales.

Station	Depth (m)	N	Temperature (°C)	Salinity	ϕ	OC (%)	IC benthic fluxes (mmol m ⁻² d ⁻¹)
PR	3	4	18.9	35.8	0.81	2.95	196 ± 87
LC	10	4	19.4	33.7	0.87	2.86	178 ± 89
AS	2	3	20.4	35.1	0.87	2.65	224 ± 19
BN	14	3	19.5	34.6	0.78	2.02	154 ± 23
GA	4.5	2	17.1	36.2	0.62	1.4	74 ± 33

Table 2. Benthic fluxes of inorganic carbon in several littoral ecosystems, measured with benthic chambers.**Tabla 2.** Flujos bentónicos de carbono inorgánico en varios ecosistemas litorales, medidos con cámaras bentónicas.

Site	Flux (mmol m ⁻² d ⁻¹)	Reference
San Francisco Bay (S. California)	17.0 – 29.0	Hammond <i>et al.</i> (1985)
S. Pedro and S. Nicolás basins (S. California)	1.7 – 1.9	Berelson <i>et al.</i> (1987)
Cape Lookout Bight (N. Carolina)	31.0 – 162.7	Martens and Klump (1987)
Tomales Bay (California)	14.4 – 26.0	Dollar <i>et al.</i> (1991)
Central California continental slope and rise	2.55 – 3.18	Jahnke <i>et al.</i> (1997)
Fjords of Arctic Norway	8.8 – 19.8	Glud <i>et al.</i> (1998)
Upwelling area off central Chile	3.7 – 163.0	Glud <i>et al.</i> (1999)
North Carolina continental slope	1.6 – 14.9	Jahnke and Jahnke (2000)
Bay of Cádiz	74.0 – 224.0	This study

studied. In table 2 the average benthic fluxes measured in this study are compared to fluxes reported by other authors for different littoral ecosystems around the world. The inorganic carbon fluxes present wide variations, from the lowest value of 1.7 mmol m⁻² d⁻¹ off the south coast of California (Berelson *et al.*, 1987), to the highest value of 163 mmol m⁻² d⁻¹ in the upwelling area off central Chile (Glud *et al.*, 1999). The values of the inorganic carbon fluxes obtained in this study, ranging between 74 and 224 mmol m⁻² d⁻¹, are relatively high. The mean value of the benthic fluxes of inorganic carbon given in table 2 is 44 mmol m⁻² d⁻¹. The wide range of values found in this data base must be related to the heterogeneity of the littoral systems themselves, as can be observed from the variation intervals measured in each zone; the differences in the methodology used to measure the benthic flux in each study will also be a contributing factor.

cinco estaciones estudiadas. La tabla 2 compara los flujos bentónicos medios medidos en este estudio con los recogidos en la bibliografía para otros ecosistemas litorales. Puede observarse una elevada variabilidad de los flujos bentónicos de carbono inorgánico, con valores bajos de 1.7 mmol m⁻² d⁻¹, en la costa sur de California (Berelson *et al.*, 1987), y altos de 163 mmol m⁻² d⁻¹, en la zona de surgencias de la costa central de Chile (Glud *et al.*, 1999). Los valores de los flujos de carbono inorgánico que se presentan en este trabajo varían entre 74 y 224 mmol m⁻² d⁻¹, y pueden considerarse relativamente altos. A partir del conjunto completo de valores de la tabla 2, se puede considerar un valor medio para la transferencia de carbono inorgánico entre el sedimento y la columna de agua de 44 mmol m⁻² d⁻¹. El amplio intervalo de valores encontrados se debe a la propia heterogeneidad de los sistemas litorales, que puede observarse por los intervalos de variación medidos en cada zona, así como a las distintas metodologías empleadas en las medidas de los flujos bentónicos.

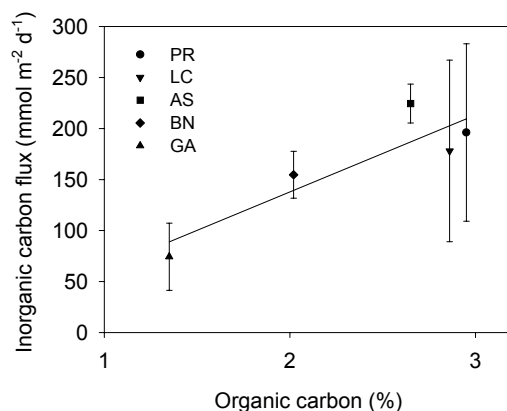


Figure 4. Relationship between the benthic fluxes of inorganic carbon and the organic carbon content in surface sediments.

Figura 4. Relación entre los flujos bentónicos de carbono inorgánico y el contenido en carbono orgánico de los sedimentos superficiales.

A linear dependence was obtained ($r^2 = 0.79$) between the average fluxes of inorganic carbon and the organic carbon content in surface sediments for the five stations studied (fig. 4). Despite the complexity associated with the processes involved in the degradation of the organic material, our data suggest that benthic CO_2 production for the systems studied follows a first-order kinetics related to the organic carbon content in surface sediments. Thus, the organic carbon represents the substrate available to be metabolized by the microorganisms living in the sediment by means of both aerobic and anaerobic pathways.

Model for the biogeochemical cycle of inorganic carbon in the Bay of Cádiz

The Bay of Cádiz is a shallow littoral system of about 38 km². Around 20 km² are subtidal zones, with an average depth of 3.3 m, and around 18 km² are intertidal zones, with an average depth of 1.5 m.

Approximately 50% (9 km²) of the intertidal area is an average surface, which is

Se ha encontrado una dependencia lineal ($r^2 = 0.79$) entre los flujos medios de carbono inorgánico y el contenido de carbono orgánico en los sedimentos superficiales de los sistemas estudiados (fig. 4). A pesar de la complejidad de los procesos de degradación de la materia orgánica, los datos estudiados siguen una cinética de primer orden con respecto al contenido de carbono orgánico en los sedimentos superficiales. De esta forma, el carbono orgánico constituye el sustrato capaz de ser metabolizado por los microorganismos presentes en el sedimento a través de distintas rutas tanto aeróbicas como anaeróbicas.

Modelo del ciclo biogeoquímico del carbono inorgánico en la Bahía de Cádiz

La Bahía de Cádiz es un sistema somero de unos 38 km², de los cuales 20 km² corresponden a zonas submareales, con una profundidad media de 3.3 m, y unos 18 km² a zonas intermareales, con una profundidad media de 1.5 m.

En términos promedio, aproximadamente un 50% de esta zona intermareal puede considerarse al descubierto y da lugar a emisiones

exposed to the air, presenting a sediment-air interface that produces direct CO₂ emission to the atmosphere. The water film present in these interfaces has been characterized. Its thickness is highly variable depending on the heterogeneity of the sediment. Salinity values measured during summer were greater than 50 and the maximum temperature was 35°C. Although the data are highly variable, the alkalinity ranged between 3 and 8 mM (5.51 ± 1.99 mM), and pH ranged between 7.5 and 8.3 (7.77 ± 0.11). Under these conditions and considering the temperature variations, the dissolved CO₂ concentrations ([CO₂]_{sw}) ranged between 0.4 · 10⁻⁴ and 1.3 · 10⁻⁴ mM ((1.02 ± 0.12) 10⁻⁴ mM). The simplified model reported by Liss and Slater (1974) can be used to calculate the fluxes across this interface:

$$F = \frac{D^0}{\tau} ([CO_2]_{sw} - [CO_2]^*)$$

where $D^0 = 1.9 \cdot 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 24°C (Li and Gregory, 1974). An estimated value for the thickness of the interface is assumed to be $\tau = 100 \text{ } \mu\text{m}$ (100.4 ± 18.0 μm). This value has been calculated for a long-term average wind speed in the area of 4.3 ± 0.4 m s⁻¹ and for an average temperature of 19.1 ± 7.9°C, following the method reported by Wanninkhof (1992).

The solubility of the CO₂ ([CO₂]^{*}) was calculated using the salinity and temperature values (Weiss, 1974), with an atmospheric pressure value of 1 atm and a molar fraction value of CO₂ in the atmosphere of 3.3 · 10⁻⁴. The calculated fluxes across the sediment-air interface in these intertidal areas range between 50 and 200 mmol m⁻² d⁻¹, with an average value close to 150 mmol m⁻² d⁻¹. For the total area of 9 km², the flux of CO₂ to the atmosphere is 4.9 · 10⁸ mol C y⁻¹.

directas de CO₂ a la atmósfera. Se han analizado las condiciones de la delgada lámina de agua que existe sobre los sedimentos emergidos en distintos instantes y zonas de la Bahía de Cádiz. Su espesor es muy variable en función de la rugosidad del sedimento, y durante el verano se ha llegado a detectar salinidades superiores a 50 y temperaturas máximas de 35°C. Aunque la variabilidad de los valores obtenidos es alta, para esta lámina de agua puede considerarse que la alcalinidad total está comprendida entre 3 y 8 mM (5.51 ± 1.99 mM) y el pH entre 7.5 y 8.3 (7.77 ± 0.11). Bajo estas condiciones, y considerando las variaciones de temperatura y salinidad, las concentraciones de CO₂ disuelto ([CO₂]_{sw}) oscilan entre 0.4 · 10⁻⁴ y 1.3 · 10⁻⁴ mM ((1.02 ± 0.12) 10⁻⁴ mM). El flujo directo de CO₂ a través de esta capa límite líquida puede calcularse con el modelo simplificado de Liss y Slater (1974):

donde $D^0 = 1.9 \cdot 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 24°C (Li y Gregory, 1974). Se ha asumido un valor típico del espesor de la interfase $\tau = 100 \text{ } \mu\text{m}$ (100.4 ± 18.0 μm). Este valor ha sido calculado a partir de un valor medio de la velocidad del viento en la zona de 4.3 ± 0.4 m s⁻¹ y de un valor medio de temperatura de 19.1 ± 7.9°C, siguiendo el método descrito por Wanninkhof (1992).

Se calculó la solubilidad del CO₂ ([CO₂]^{*}) a partir de la salinidad y temperatura (Weiss, 1974), para una presión atmosférica de 1 atm y una fracción molar del CO₂ en la atmósfera de 3.3 · 10⁻⁴. De esta forma, los flujos de CO₂ entre el sedimento y la atmósfera en las zonas intermareales al descubierto estarían comprendidos entre 50 y 200 mmol m⁻² d⁻¹, con un valor medio de 150 mmol m⁻² d⁻¹. Para una superficie total de 9 km², el flujo total de CO₂ a la atmósfera es de 4.9 · 10⁸ mol C año⁻¹.

For the area covered by water (29 km²), and using an average benthic flux of 165 mmol m⁻² d⁻¹ for the Bay of Cádiz (table 1), the sediments export 17.5 · 10⁸ mol C y⁻¹ to the overlying water.

A portion of the inorganic carbon in the water is exported by tides to adjacent littoral areas. The average inorganic carbon concentrations in water exported from and imported to the bay are shown in figure 5. A natural and relatively narrow section controlling the exchange of water between the bay and the ocean (6800 m²) was sampled. The samples were taken three hours before and three hours after the low- and high-tide times, at different depths and at different stations. There is an increase in the inorganic carbon concentration in waters flowing out of the bay (exported) compared with water flowing into the bay (imported), averaging about 0.0177 mM. For all the samples, the mean current velocity in the area was 0.4 m s⁻¹, and the total amount of inorganic carbon exported by tidal action can be estimated at about 7.6 · 10⁸ mol C y⁻¹.

The consumption of inorganic carbon by phytoplankton in the bay is about 9.2 · 10⁸ mol C y⁻¹. This value is estimated from the pelagic primary production values for the same samples (13.7 ± 6.2 mg C m⁻³ h⁻¹), and from the total water volume for typical conditions in the middle of the tidal cycle (9 · 10⁷ m³).

These amounts are summarized in figure 6. Approximately 53% of the inorganic carbon produced by the sediment surfaces is consumed by the phytoplankton and 43% is exported by tidal action to nearby littoral areas. To balance the budget, the remaining 4%, 0.7 · 10⁸ mol C y⁻¹, is the maximum amount that could be emitted to the atmosphere from the water column. This flux, together with the direct emission from the intertidal sediment interface, gives a net emission to the atmosphere of 5.6 · 10⁸ mol C y⁻¹ for the whole

En lo que respecta a la superficie cubierta de agua (29 km²), y considerando un flujo bentónico medio de 165 mmol m⁻² d⁻¹ para la Bahía de Cádiz (tabla 1), los sedimentos exportan 17.5 · 10⁸ mol C año⁻¹ al agua sobrenadante.

Parte del carbono inorgánico del sistema es exportado con las mareas a otras zonas litorales. En la figura 5 se muestran las concentraciones de carbono inorgánico medias que entran y salen de la bahía a través de una sección relativamente estrecha (6800 m²) que limita el intercambio de agua del saco interior de la bahía con el exterior. Las muestras se tomaron tres horas antes y tres horas después de pleamares o bajamares en distintos puntos y profundidades. Por término medio, existe un aumento de la concentración de carbono inorgánico en las aguas que salen de la bahía con relación a las aguas que entran, que es del orden de 0.0177 mM. Para este conjunto de muestras, la velocidad media de corriente en la zona es de 0.4 m s⁻¹, y la cantidad de carbono inorgánico exportado con las mareas puede estimarse en 7.6 · 10⁸ mol C año⁻¹.

A partir de la productividad primaria para estas muestras (13.7 ± 6.2 mg C m⁻³ h⁻¹) y el volumen de agua de la bahía en condiciones medias de marea (9 · 10⁷ m³), puede calcularse de forma orientativa un consumo de carbono inorgánico por acción del fitoplancton del orden de 9.2 · 10⁸ mol C año⁻¹.

Estas cantidades se han esquematizado en la figura 6. Aproximadamente un 53% del carbono inorgánico que se produce en los sedimentos superficiales es consumido por el fitoplancton y un 43% es exportado por las mareas a zonas litorales adyacentes. La diferencia, un 4%, que supone 0.7 · 10⁸ mol C año⁻¹ sería la cantidad máxima que podría emitirse a la atmósfera desde la columna de agua. Este flujo, junto con las emisiones directas de CO₂ desde los sedimentos emergidos, supondría una emisión neta de 5.6 · 10⁸ mol C año⁻¹ a

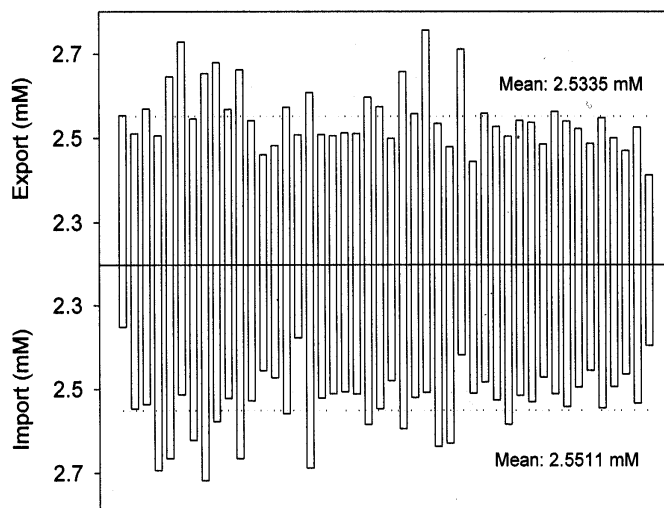


Figure 5. Export and import concentrations of inorganic carbon by tidal action in the Bay of Cádiz. The net value is calculated as the average between these concentrations (0.0177 mM) and is used to estimate the export of inorganic carbon by tides in the bay.

Figura 5. Concentraciones de carbono inorgánico exportado e importado por acción de las mareas en la Bahía de Cádiz. El valor neto se ha calculado como la media entre estas concentraciones (0.0177 mM) y es usado para estimar la exportación de carbono inorgánico por la acción de las mareas en la bahía.

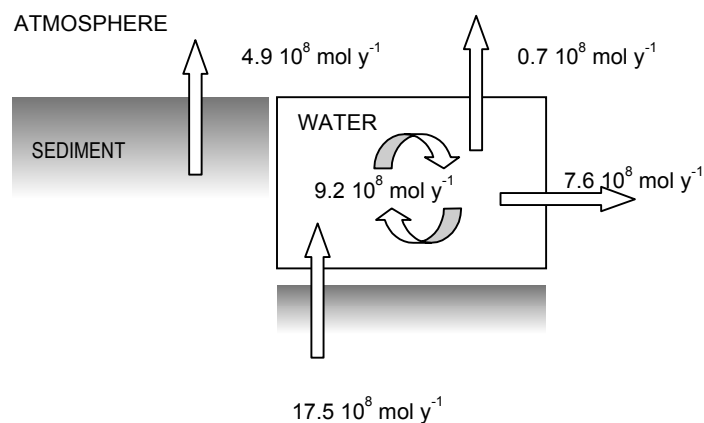


Figure 6. Biogeochemical model of inorganic carbon for the Bay of Cádiz. The annual fluxes to the atmosphere from the intertidal areas, the benthic production, the consumption (based on the primary productivity) and the export by tidal action are summarized.

Figura 6. Modelo biogeoquímico de carbono inorgánico para la Bahía de Cádiz. Se presentan los flujos a la atmósfera desde las zonas intermareales, la producción bentónica, el consumo (calculado a partir de la productividad primaria) y la exportación por acción de las mareas.

Bay of Cádiz. The high benthic fluxes of inorganic carbon in the bay may be evidence of substantial biogenic calcium carbonate dissolution, since biogenic carbonates are abundant in the sediments of the area.

The inorganic carbon cycle that is proposed for the Bay of Cádiz should be considered a first step towards determining the real situation and shows the importance of the inorganic carbon transfer across the sediment-water interface in the area. To establish a more complete cycle, measurements of CO₂ emissions to the atmosphere as well as those of benthic primary productivity need to be taken into account. Furthermore, the set of data needs to be increased to evaluate more accurately the role of the tidal exchange, and new measurements such as particulate inorganic carbon should be added. The evolution of the situation through complete cycles of tide should also be monitored.

Significance of the benthic production of inorganic carbon in littoral systems

Knowledge of the dynamics of inorganic carbon in littoral ecosystems is limited, principally due to the difficulty of extrapolating the results obtained for different areas of the world. Recently, Gattuso *et al.* (1998) reviewed the available information, including primary production, respiration, calcification, carbon burial and exchange to adjacent ecosystems. They conclude that littoral ecosystems are complex due to their intrinsically high variability.

Within these limitations, the importance of benthic inorganic carbon efflux to the cycle of the inorganic carbon can be estimated. From the benthic fluxes measured in different ecosystems around the world, a representative value of 44 mmol m⁻² d⁻¹ (average value of inorganic carbon fluxes reported in table 2) is selected for coastal areas with depths less than 200 m.

la atmósfera en el conjunto de la Bahía de Cádiz. Los altos flujos bentónicos de carbono inorgánico en la bahía pueden ser una evidencia de la importancia de la disolución de carbonato cálcico biogénico, cuyos restos son muy abundantes en los sedimentos de la zona. La producción de carbono inorgánico por esta causa constituye parte de los propios flujos bentónicos y, por tanto, del ciclo.

El ciclo de carbono inorgánico propuesto para la Bahía de Cádiz debe ser considerado como una primera aproximación a la situación real y muestra la importancia de la transferencia de carbono a través de la interfase agua-sedimento en la zona. Para establecer un ciclo más completo, se deben realizar medidas directas de las emisiones de CO₂ a la atmósfera y de la producción primaria bentónica. Además, debe ampliarse el conjunto de datos necesarios para evaluar con una mayor exactitud el papel del intercambio con las mareas e incluir más medidas como las de carbono inorgánico particulado.

Importancia de la producción bentónica de carbono inorgánico en los sistemas litorales

El conocimiento actual del ciclo del carbono inorgánico en los sistemas litorales es limitado, fundamentalmente debido a la dificultad de extrapolar los resultados obtenidos a zonas litorales más amplias. Recientemente, Gattuso *et al.* (1998) han realizado una amplia revisión de la información disponible, incluyendo la cuantificación de procesos como la producción primaria, respiración, calcificación, almacenamiento de carbono y el intercambio con sistemas adyacentes. En las conclusiones de su trabajo, se pone de manifiesto la enorme complejidad de unificar el comportamiento de los sistemas litorales, como consecuencia de la propia variabilidad intrínseca que éstos poseen.

Table 3. Surface area, primary productivity expressed as net ecosystem production (NEP) and the benthic production of inorganic carbon in littoral ecosystems (with depths less than 200 m). The unbalance is calculated as the difference between benthic production and the consumption (NEP) of inorganic carbon. **Tabla 3.** Superficie, productividad primaria expresada como producción neta del ecosistema (NEP) y la producción bentónica del carbono inorgánico en los ecosistemas litorales (con profundidades menores a 200 m). Se incluye la diferencia entre la producción bentónica y el consumo (NEP) del carbono inorgánico.

System	Surface area* (10 ⁶ km ²)	NEP* (10 ¹² mol y ⁻¹)	Benthic production (10 ¹² mol y ⁻¹)	Unbalance (10 ¹² mol y ⁻¹)
Estuaries	1.4	-8	22.5	33.6
Macrophyte dominated	2.0	37	32.1	-0.5
Coral reefs	0.6	6	9.6	5.0
Salt marshes	0.4	7	6.4	0.3
Mangroves	0.2	18	3.2	-14.4
Remaining shelf	21.4	171	343.7	219.5
Total	26.0	231	417.5	243.5

* From Gattuso *et al.* (1998).

In table 3, the area and the net ecosystem productivity for the different areas are shown (Gattuso *et al.*, 1998), as well as the benthic production of inorganic carbon, for a benthic flux of inorganic carbon of 44 mmol m⁻² d⁻¹. Except for macrophyte-dominated and mangrove systems with high primary production, in these ecosystems the benthic production of inorganic carbon exceeds the consumption by phytoplankton. Thus, these areas export inorganic carbon to adjacent areas and also to the atmosphere. The main reason for the benthic production of inorganic carbon exceeding phytoplankton requirements is the high and continuous inputs of anthropogenic organic matter received by these littoral systems.

If we take into account the values reported by different authors based on global balances for coastal areas with depths of less than 200 m, the estimation of the benthic production of inorganic carbon taking the flux value of 44 mmol m⁻² d⁻¹ cannot be considered excessively high. Mackenzie *et al.* (1998) reported a

Teniendo en cuenta estas limitaciones, en este trabajo se pretende realizar una estimación de la importancia de la producción bentónica de nutrientes en el ciclo del carbono inorgánico. A partir de la revisión realizada sobre flujos bentónicos de carbono inorgánico en sistemas costeros, se ha optado por un valor medio de 44 mmol m⁻² d⁻¹ (valor medio de los flujos bentónicos de carbono inorgánico presentados en la tabla 2) para las zonas costeras con profundidades inferiores a 200 m.

En la tabla 3 se recoge la extensión y la productividad neta de distintos sistemas costeros (Gattuso *et al.*, 1998), junto con la producción bentónica de carbono inorgánico. A excepción de los sistemas dominados por macrofitos y los manglares, en los que la productividad primaria es muy elevada, en el resto de los sistemas litorales la producción bentónica de carbono inorgánico excede su consumo por parte del fitoplancton y algas superiores. Estas zonas podrían considerarse como exportadoras de carbono inorgánico, tanto a sistemas

value of $7.74 \cdot 10^{14}$ mol C y^{-1} for benthic fluxes of inorganic carbon, and Ver *et al.* (1999) estimate a value of $7.56 \cdot 10^{14}$ mol C y^{-1} . Considering the estimated total area of these coastal zones ($26.0 \cdot 10^6$ km²), the reported values result in calculated average benthic fluxes of inorganic carbon of about 80 mmol m⁻² d⁻¹.

The relative significance of the benthic inorganic carbon production in the global biogeochemical cycle is indicated by comparing these values with those for anthropogenic emissions of CO₂ to the atmosphere (Keeling and Shertz, 1992; Sarmiento and Sundquist, 1992). For instance, the benthic inorganic carbon production in salt marshes ($7.3 \cdot 10^{12}$ mol C y^{-1}) is equivalent to 1.4% of the fossil fuel CO₂ emissions to the atmosphere, greater than expected since such marshes occupy only 0.08% of the total surface of the planet. For all the coastal areas (less than 200 m depth), the benthic inorganic carbon production ($4.2 \cdot 10^{14}$ mol C y^{-1}) is similar to the total emissions of CO₂ to the atmosphere from the burning of fossil fuel. Also, the net difference between benthic inorganic carbon production and primary productivity ($1.9 \cdot 10^{14}$ mol C y^{-1}) is in the same range as the net input of inorganic carbon from the atmosphere to the ocean.

The current data base of measured benthic fluxes of inorganic carbon in littoral systems is not sufficient to enable the reliable quantification of the importance of the water-sediment exchange in littoral systems for the global inorganic carbon cycle. It would be desirable to have a larger set of data that includes benthic fluxes and also measurements of net primary productivity, CO₂ fluxes to the atmosphere and exchange with the tides, for more specific zones, in order to model the carbon behavior in littoral zones and to achieve greater empirical consistency.

adyacentes como a la atmósfera. La principal causa de que la producción de carbono inorgánico supere a su consumo es el continuo aporte de materia orgánica antropogénica que reciben los sistemas litorales.

Si consideramos los balances globales de carbono realizados por distintos autores en áreas costeras de profundidades inferiores a 200 m, la estimación de un flujo bentónico de carbono inorgánico de 44 mmol m⁻² d⁻¹ no es excesivamente alta. Mackenzie *et al.* (1998) obtuvieron un valor de flujo bentónico de carbono inorgánico de $7.74 \cdot 10^{14}$ mol C año⁻¹ y Ver *et al.* (1998) midieron un flujo de $7.56 \cdot 10^{14}$ mol C año⁻¹. A partir de un área total de las zonas costeras de $26.0 \cdot 10^6$ km², el valor medio que se obtiene de flujo bentónico de carbono inorgánico es de alrededor de 80 mmol m⁻² d⁻¹.

Una idea de la importancia que adquieren la producción bentónica en el ciclo del carbono inorgánico puede obtenerse comparando sus valores con las emisiones antropogénicas de CO₂ a la atmósfera (Keeling y Shertz, 1992; Sarmiento y Sundquist, 1992). A modo de ejemplo, la producción bentónica en las marismas ($7.3 \cdot 10^{12}$ mol C año⁻¹) supone un 1.6% de las emisiones por utilización de combustibles fósiles en una extensión de tan sólo el 0.08% de la superficie terrestre. Para las zonas costeras en su conjunto (profundidad inferior a 200 m), la producción bentónica ($4.2 \cdot 10^{14}$ mol C año⁻¹) es similar al valor de las emisiones totales a la atmósfera provocadas por la utilización de combustibles. Asimismo, el balance neto entre producción bentónica y productividad primaria ($1.9 \cdot 10^{14}$ mol C año⁻¹) es del mismo orden de magnitud que la entrada neta anual de carbono inorgánico en los océanos.

La actual base de datos de los flujos bentónicos de carbono inorgánico no es suficiente para permitir hacer una cuantificación fiable de

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by CICYT (Comisión Interministerial de Ciencias y Tecnología) of the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia, under contracts AMB96-0782 and MAR97-1028. Thanks to Andrew Dickson for critically reviewing an earlier version of this manuscript, and to M.F. Osta and P. Vidal for their assistance during the sampling and analysis.

REFERENCES

- Andersen, F.O. and Hargrave, B.T. (1984). Effects of *Spartina* detritus enrichment on aerobic/anaerobic benthic metabolism in an intertidal sediment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 16: 161–171.
- Berelson, W.M., Hammond, D.E. and Johnson, K.S. (1987). Benthic fluxes and the cycling of biogenic silica and carbon in two southern California borderland basins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1345–1363.
- Broecker, W.S. and Peng, T.H. (1992). Inter-hemispheric transport of carbon dioxide by ocean circulation. *Nature*, 356: 587–589.
- DelValls, T.A. and Dickson, A.G. (2000). La determinación de la primera constante de disociación del ácido carbónico en agua de mar (S = 35, T = 25°C). *Seminario Ibérico de Química Marina*, 9: 3–9.
- Dickson, A.G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28(6): 609–623.
- DOE (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2. A.G. Dickson and C. Goyet (eds.), ORNL/CDIAC-74.
- 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.
- Feely, R.A., Wanninkhof, R., Cosca, C.E., McPhaden, M.J., Byrne, R.H., Millero, F.J., la importancia del intercambio agua-sedimento en el ciclo global del carbono inorgánico en los sistemas litorales. Sería necesario tener un mayor número de datos de flujos bentónicos, de productividad primaria neta, de flujos de CO₂ con la atmósfera y de intercambio con las mareas, en sistemas costeros, de forma que la modelización del comportamiento del carbono en estas zonas posea una mayor consistencia empírica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por CICYT (Comisión Interministerial de Ciencias y Tecnología) del Ministerio de Educación y Ciencia de España, a través de los proyectos AMB96-0782 y MAR97-1028. Agradecemos a Andrew Dickson la revisión crítica de una versión anterior del trabajo, así como a M.F. Osta y P. Vidal su asistencia en el muestreo y análisis.

Traducido al español por los autores.

-
- Chavez, F.P., Clayton, T., Campbell, D.M. and Murphy, P.P. (1994). The effect of tropical instability waves on CO₂ species distributions along the equator in the eastern equatorial Pacific during 1992 ENSO event. *Geophysical Research Lett.*, 21(4): 277–280.
- Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (1998). Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 164: 95–105.
- 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.
- Frankignoulle, M. and Gattuso, J.P. (1993). Air-sea CO₂ exchange in coastal ecosystems. In: R. Wollast *et al.* (eds.), *Interactions of C, N, P and S Biochemical Cycles and Global Change*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 233–248.

- Gattuso, J.P., Frankignoulle, M. and Wollast, R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annu. Rev. Ecological Systems*, 29: 405–434.
- Gaudette, H.E., Flight, W.R., Torner, L. and Folger, D.W. (1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sedimentol. Petrol.*, 44: 249–253.
- Glud, R.N., Holby, O., Hoffmann, F. and Canfield, D.E. (1998). Benthic mineralization and exchange in Arctic sediments (Svalbard, Norway). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 173: 237–251.
- 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. 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. Total Environ., Suppl.* 1992: 1079–1086.
- Gómez-Parra, A. and Forja, J.M. (1993). Benthic nutrient fluxes in Cadiz Bay (SW Spain). *Hydrobiologia*, 252: 23–34.
- Goyet, C. and Brewer, P.G. (1993). Biochemical properties of the oceanic carbon cycle. In: J. Willebrand and D.L.T. Anderson (eds.), *Modelling Oceanic Climate Interactions*. Springer, Berlin, pp. 271–298.
- Goyet, C. and Peltzer, E.T. (1994). Comparison of the August-September 1991 and 1979 surface partial pressure of CO₂ distribution in the Equatorial Pacific Ocean near 150°W. *Mar. Chem.*, 45: 257–266.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K. (1983). *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Germany, pp. 259–260.
- 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.
- Holligan, P.M. and Reiners, W.A. (1992). Predicting the responses of the coastal zone to global change. In: F.I. Woodward (ed.), *Global Climate Change*. Academic Press, London, pp. 212–255.
- IPCC (1995). *Climate Change 1994*. In: J.T. Houghton, L.G. Meira, J. Bruce, H. Lee, B.A. Callander, E. Haites, N. Harris and K. Maskell (eds.), published for the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge Univ. Press, 339 pp.
- 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.
- Jahnke, R.A., Craven, B., McCorkle, D.C. and Reimers, C.E. (1997). CaCO₃ dissolution in California continental margin sediments: The influence of organic matter remineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 3587–3604.
- Keeling, R.F. and Shert, S.R. (1992). Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. *Nature*, 358: 723–727.
- Li, Y.H. and Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in seawater and in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 257–266.
- Liss, P.S. and Slater, P.G. (1974). Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 247: 181–184.
- López, P., Vidal, M., Lluch, X. and Morguí, J.A. (1995). Sediment metabolism in a transitional continental/marine area: The Albufera of Majorca (Balearic Islands, Spain). *Marine Freshwater Research*, 46: 45–53.
- Mackenzie, F.T., Lerman, A. and Ver, L.M. (1998). Role of the continental margin in the global carbon balance during the past three centuries. *Geology*, 26(4): 423–426.
- Mackin, J.E. and Swider, K.T. (1989). Organic matter decomposition pathway and oxygen consumption in coastal marine sediments. *J. Mar. Res.*, 47: 681–716.
- Martens, C.S. and Klump, V. (1987). Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 4. An organic carbon budget for sediments dominated by sulfate reduction and methanogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1987–2004.
- Portielje, R. and Lijklema, L. (1995). Carbon dioxide fluxes across the air-water interface and its impact on carbon availability in aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.*, 40(4): 690–699.
- Robertson, J.E. and Watson, A.J. (1992). Thermal skin effect of the ocean surface and its implications for CO₂ uptake. *Nature*, 358: 737–740.

- Roy, R.N., Roy, L.N., Lawson, M., Vogel, K.M., Moore, C.P., Davis, W. and Millero, F.J. (1993). Thermodynamics of the dissociation of boric acid in seawater at S = 35 to 55°C. *Mar. Chem.*, 44: 243–248.
- Sarmiento, J.L. and Sundquist, E.T. (1992). Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature*, 356: 589–592.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J.G., Chipman, D.W. and Sutherland, S.C. (1993). Seasonal variations of CO₂ and nutrients in the high-latitude ocean surfaces: A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4): 843–878.
- Tans, P.P., Fung, I.Y. and Takahashi, T. (1990). Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, 247: 1431–1438.
- Ver, L.M.B., Mackenzie, F.T. and Lerman, A. (1999). Carbon cycle in the coastal zone: Effects of global perturbations and change in the past three centuries. *Chem. Geol.*, 159: 283–304.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophysical Research*, 97(5): 7373–7382.
- Watson, A.J., Robinson, C., Robertson, J.E., Williams, P.J. LeB and Fasham, M.J.R. (1991a). Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic. *Nature*, 350: 50–53.
- Watson, A.J., Upstill-Goddard, R.C. and Liss, P.S. (1991b). Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature*, 349: 145–147.
- Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2: 203–215.
- Williams, P.J. LeB and Jenkinson, N.W. (1982). A transportable microprocessor-controlled precise Winkler titration instrument suitable for field station and shipboard use. *Limnol. Oceanogr.*, 27(3): 576–584.