

UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA ANIMAL Y ECOLOGÍA



El papel de la deposición atmosférica en la
biogeoquímica de lagunas de alta montaña
(Sierra Nevada, España)

TESIS DOCTORAL

Elvira Pulido Manuel de Villena
Granada, 2004

El papel de la deposición atmosférica en la
biogeoquímica de lagunas de alta montaña
(Sierra Nevada, España)

Memoria que la Licenciada Elvira Pulido Manuel de Villena
presenta para aspirar al grado de Doctora por la Universidad
de Granada

Esta tesis ha sido realizada bajo la dirección de:

Dr. Rafael Morales Baquero

Dra. Isabel Reche Cañabate


Lda. Elvira Pulido Manuel de Villena
Aspirante al grado de Doctora

Granada, Mayo de 2004

Dr. RAFAEL MORALES BAQUERO y Dra. ISABEL RECHE CAÑABATE

Profesores Titulares de Ecología de la Universidad de Granada

CERTIFICAN


The seal of the University of Granada is a large, circular emblem in the background. It features a central figure, likely a lion or eagle, with its wings spread, perched on a globe. The globe is supported by two columns. The text around the border of the seal includes "UNIVERSITATIS GRANATENSIS" at the top and "HISPANICAE" at the bottom. The year "MDCCLXXXIII" (1783) is also visible.

Que los trabajos de investigación desarrollados en la memoria de Tesis Doctoral *“El papel de la deposición atmosférica en la biogeoquímica de lagunas de alta montaña (Sierra Nevada, España)”* son aptos para ser presentados por la Lda. Elvira Pulido Manuel de Villena, ante el Tribunal que en su día se designe, para aspirar al Grado de Doctora por la Universidad de Granada.

Y para que así conste, en cumplimiento de las disposiciones vigentes, extendemos el presente certificado a 18 de Mayo de 2004.

Dr. RAFAEL MORALES BAQUERO

Dra. ISABEL RECHE CAÑABATE

The seal of the University of Granada is a circular emblem. It features a central shield with a crown on top, flanked by two lions. The shield is surrounded by a decorative border. The text 'UNIVERSITATIS GRANATENSIS CAROLVS ROYVS' is inscribed around the top, and 'SEMPER AVG HISPANORVM' is inscribed around the bottom. The seal is rendered in a light, semi-transparent style.

Durante el tiempo de realización de esta Tesis Doctoral he disfrutado de una beca del Programa Nacional de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

Este trabajo estuvo financiado por el proyecto CICYT AMB99-0541.

La investigación de la presente Tesis Doctoral se ha realizado en el Departamento de Biología Animal y Ecología y en el Instituto del Agua de la Universidad de Granada.

AGRADECIMIENTOS

Cuando ya parece que esta aventura toca a su fin, me vienen a la cabeza infinidad de nombres de personas que han contribuido de una u otra forma a la realización de esta Tesis Doctoral. Entre todos han conseguido que haya sido un verdadero placer realizar este trabajo.

Las primeras palabras de agradecimiento quiero dirigirlas a mis directores de Tesis, Isabel Reche y Rafael Morales, aunque sé que me será imposible expresar toda la gratitud que siento. Isabel confió en mí cuando yo aún era una estudiante de Ciencias Ambientales con ganas de hacer algo más. Desde ese momento y hasta ahora no ha dejado ni un momento de orientarme, de inspirarme y de contagiarme un admirable espíritu de superación. Y espero que no deje de hacerlo. Además de darme todo el apoyo logístico que estaba en su mano, Rafael me ha hecho sentir que puedo contar con él en cualquier momento. Los que le conocen se imaginarán la infinita paciencia que ha demostrado conmigo. Cuando me surgía la más mínima duda, unos golpes en la puerta de su despacho eran suficientes para que me prestara toda su atención. Y siempre ha conseguido que saliera con ganas de seguir trabajando.

El resto de mis compañeros de grupo han significado para mí mucho más de lo que ellos puedan imaginar. Luis Cruz despertó mi interés por la Ecología y la Limnología a través de sus clases de Ecología y Gestión de Ecosistemas Acuáticos. Carmen me ha ayudado en todo lo que necesitara, al igual que José María, que además ha sido el principal encargado de resolver mis dudas sobre análisis estadístico. Mani, Juanma y Elo han sido los mejores compañeros de despacho, creando a mi alrededor un ambiente de confianza y complicidad. Pre ha estado siempre dispuesta a escucharme y a animarme en momentos difíciles. Eva, Oti, José Antonio, David, Josemi y Delphine han sido los mejores ayudantes de muestreo y laboratorio que pueda imaginar. Sus constantes ganas de trabajar y su alegría inagotable han sido fundamentales para llegar hasta aquí. No sé que hubiera hecho sin ellos.

Gracias a Pedro Sánchez Castillo, que resolvió mis continuas dudas sobre identificación de especies en las muestras de fitoplancton.

Agradezco a José Ramón Francia (C.I.F.A., Granada) y a los directores del Observatorio de Sierra Nevada del Instituto de Astrofísica de Andalucía (CSIC, Granada) el habernos permitido colocar los colectores de deposición en sus instalaciones de Lanjarón y de Sierra Nevada, respectivamente. Quisiera dar las gracias especialmente a los técnicos del Observatorio por su ayuda en múltiples tareas de bricolaje y por las ocasionales meriendas que improvisaban ante nuestra llegada.

El Director del Parque Nacional de Sierra Nevada nos facilitó los permisos necesarios para poder realizar los muestreos de las lagunas de La Caldera y Río Seco.

A Roger Jones le agradezco enormemente el haberme introducido en el maravilloso mundo de los isótopos estables. El me ha enseñado casi todo lo que sé sobre esta apasionante técnica. Las estancias breves que he realizado con él, primero en la Universidad de Lancaster (Reino

Unido) y más tarde en la Universidad de Jyväskylä (Finlandia), han sido, sin duda, unas de las etapas más productivas de mi trayectoria predoctoral.

Xavier Querol no dudó ni un segundo en invitarme al Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” (CSIC, Barcelona) para darme un curso intensivo sobre intrusiones de polvo sahariano. Tres días que cundieron como veinte.

El laboratorio de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Granada) ha realizado todos los análisis de isótopos estables, y Antonio Delgado estuvo siempre dispuesto a resolver todas nuestras dudas acerca de esta técnica. Darren Sleep, Andy Stott y Helen Grant me permitieron enfrentarme por primera vez a un espectrómetro de masas y analizar mis propias muestras de zooplancton en el NERC Stable Isotope Facility (CEH Merlewood, Reino Unido).

El Dr. Rubén Sommaruga (Universidad de Innsbruck, Austria) realizó amablemente todos los análisis de carbono orgánico disuelto.

Bendición Funes y Juan Moliz, del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, realizaron los análisis de cationes y aniones y resolvieron todas las dudas que me surgían. Kaltoum El Mabrouki (Instituto del Agua, Universidad de Granada) realizó los análisis de aniones de las primeras muestras del verano de 2000.

Agradezco al NASA/Goddard Space Flight Center (Maryland, EEUU), al NOAA/Air Resources Laboratory (EEUU), al NOAA/Climate Prediction Center (National Weather Service, Maryland, EEUU) y al NASA/SeaWIFS Project (EEUU) la valiosa información suministrada a través del índice de aerosoles TOMS, análisis de retrotrayectorias, posición de la Zona de Convergencia Intertropical, índice NAO y las imágenes satélite.

Araceli Pulido Manuel de Villena diseñó un programa informático para extraer los datos útiles del índice de aerosoles TOMS.

Agradezco la colaboración del Dr. Querol, Dr. Sommaruga, Dr. Grey, Dr. Camacho y Dr. Conde-Porcuna, que con sus comentarios han contribuido a incrementar notablemente la calidad científica de esta memoria de Tesis Doctoral.

Y por último, gracias de todo corazón a mi familia y a mis amigos, que han estado a mi lado durante esta importante etapa de mi vida, especialmente en los últimos meses. Agradezco la suerte que tengo de compartir una gran amistad con Lorena, que sabe cómo me siento sólo con mirarme. Mil gracias a Pili por su apoyo incondicional. Sin el cariño y confianza de mis padres, Elvira y Pedro, y de mi hermana Ara, nunca hubiera llegado hasta aquí. A ellos les dedico esta tesis.

Espero que la nueva etapa que se abre ante mí sea tan apasionante como la que ahora cierro.

Elvira, mayo de 2004

ÍNDICE

Abstract	1
INTRODUCCIÓN GENERAL	11
MARCO CONCEPTUAL	13
La atmósfera y los ciclos de los elementos	13
Transporte de aerosoles	14
Efectos de los aerosoles	17
Evidencias indirectas de la evidencia de la deposición atmosférica sobre la biogeoquímica de las lagunas de Sierra Nevada	18
El uso de los isótopos estables en Ecología	19
DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	21
Localización de los colectores de deposición atmosférica	21
Lagunas estudiadas	22
Aspectos climáticos y meteorológicos del área de estudio	25
OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA DE TESIS	27
MATERIAL Y MÉTODOS	29
Toma de muestras de la deposición atmosférica	31
Toma de muestras de las lagunas de estudio	32
Determinación de variables químicas	35
CAPÍTULO 1. Caracterización de la deposición atmosférica sobre el área de estudio	41
1.1. Introducción	43
1.2. Material y métodos	45
1.2.1. Cuantificación de la deposición atmosférica sobre el área de estudio	45
Cálculo de la deposición atmosférica seca y húmeda	45
Introducción de una corrección por turbidez en el análisis de fósforo total	46
1.2.2. Caracterización de la deposición atmosférica sobre el área de estudio	47
Indicadores de origen oceánico	47

Intrusiones de origen sahariano	48
1.2.3. Influencia de la circulación atmosférica general sobre la deposición atmosférica	50
1.2.4. Tratamiento estadístico de los datos	51
1.3. Resultados	52
1.3.1. Cuantificación de la deposición atmosférica sobre el área de estudio	52
Material particulado	52
Compuestos de fósforo	55
Compuestos de nitrógeno	59
Razón NT: PT en la deposición atmosférica	64
Carbono orgánico soluble en agua	66
Cationes no metálicos	67
Metales solubles	69
Aniones	71
1.3.2. Caracterización de la deposición atmosférica sobre el área de estudio	73
Indicadores de origen oceánico	73
Deposición atmosférica de origen sahariano	76
1.3.3. Influencia de los patrones de circulación atmosférica sobre la deposición atmosférica sobre el área de estudio	80
1.4. Discusión	82

CAPÍTULO 2. Influencia de la deposición atmosférica sobre el ambiente

químico de las lagunas de estudio	95
2.1. Introducción	97
2.2. Material y métodos	101
2.2.1. Aproximación observacional	101
2.2.2. Aproximación experimental	102
2.2.3. Tratamiento de los datos	102
2.3. Resultados	105
2.3.1. Influencia de los aportes atmosféricos sobre el ambiente iónico de las lagunas de estudio	105
Capacidad para neutralizar ácidos	105
Conductividad	106
Concentración de cationes no metálicos	107
Concentración de metales	109

Concentración de aniones	113
2.3.2. El papel de la deposición atmosférica en la disponibilidad de nutrientes inorgánicos y sustrato orgánico en la lagunas de estudio	115
Fósforo y nitrógeno	115
Carbono orgánico disuelto	120
2.3.3. Aproximación experimental: solubilidad de suelo sahariano en la columna de agua	121
2.4. Discusión	124
CAPÍTULO 3. Respuesta biológica de las lagunas de estudio a los aportes atmosféricos	133
3.1. Introducción	135
3.2. Material y Métodos	137
3.2.1. Aproximación observacional	137
3.2.2. Aproximación experimental	141
3.2.3. Tratamiento de los datos	143
3.3. Respuesta del bacterioplancton a la deposición atmosférica	146
3.3.1. Resultados	146
Aproximación observacional	146
Aproximación experimental	151
3.3.2. Discusión	157
3.4. Respuesta del fitoplancton a la deposición atmosférica	163
3.4.1. Resultados	163
Concentración de clorofila-a	163
Abundancia y biomasa de fitoplancton	167
Estructura de la comunidad fitoplanctónica	169
Diversidad de especies de fitoplancton y similaridad	172
3.4.2. Discusión	175
CAPÍTULO 4. Uso de isótopos estables para evaluar aportes alóctonos de carbono a las lagunas de estudio	181
4.1. Introducción	183
4.2. Material y métodos	185
4.2.1. Preparación de las muestras	185
4.2.2. Análisis de la composición isotópica de C	187
4.2.3. Estima de la composición isotópica del fitoplancton	188

4.3. Resultados	190
4.3.1. Composición isotópica del carbono inorgánico disuelto	190
4.3.2. Composición isotópica de los componentes de la red trófica	193
4.3.3. Estimaciones de la razón isotópica del fitoplancton	197
4.4. Discusión	199
CHAPTER 4 (English version). Using stable isotopes to assess allochthonous inputs of carbon to the study lakes	209
4.1. Introduction	211
4.2. Material and methods	213
4.2.1. Sample preparation	213
4.2.2. Carbon isotopic composition analysis	214
4.2.3. Estimation of phytoplankton carbon isotopic composition	216
4.3. Results	217
4.3.1. Carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon	217
4.3.2. Carbon isotopic composition of food web components	221
4.3.3. Estimates of carbon isotopic signature of phytoplankton	225
4.4. Discussion	227
EPÍLOGO	237
CONCLUSIONES	243
Referencias bibliográficas	249
Lista de abreviaturas	273
Figure and box captions	277
List of tables	289
Anexos	

*The role of atmospheric deposition in the
biogeochemistry of high mountain lakes
(Sierra Nevada, Spain)*

ABSTRACT

Atmosphere is an important route through which many elements are transported long distances from their sources. Atmospheric particles, known as aerosols, have multiple origins, both natural and anthropogenic. Natural sources, such as sea salt and dust, are responsible for almost 90% of global aerosol emissions (SCHLESINGER, 1997). Arid and semiarid regions are the main sources of soil dust to the atmosphere and, among them, the Sahara desert is the world's major source of soil dust, with an annual production of $400-700 \cdot 10^6$ tons per year, almost 50% of the global dust production (SCHÜTZ ET AL. 1981; D'ALMEIDA, 1986; SWAP ET AL. 1996).

Every year, large amounts of desert dust are exported from the Sahara to the North Atlantic Ocean and the Mediterranean region. The transport towards Atlantic Ocean is linked to the general atmospheric circulation that has predominant wind directions from west and northwest. By contrast, northward transport of dust over the Mediterranean is influenced by the presence of cyclones (MOULIN ET AL. 1997). The seasonal pattern of African dust transport over the Mediterranean shows a maximum dust load in the central and eastern basins during spring, and in the central and western basins during summer (MOULIN ET AL. 1997). The Iberian Peninsula, located in the western basin, receives African dust mainly during late spring and summer under particular meteorological conditions (RODRIGUEZ ET AL. 2001).

Atmospheric deposition can play a major role in biogeochemical cycling in both terrestrial and aquatic ecosystems. Inputs of elements from the atmosphere have sustained the productivity of Hawaiian rainforests during millions of years (CHADWICK ET AL. 1999), and atmospheric deposition can account for 34% of the calcium required for *Quercus ilex* forest growth in northeastern Spain (AVILA ET AL. 1997). On the other hand, there are growing evidences that atmospheric inputs have an impact on marine chemical cycling and on biological processes in the sea (DUCE ET AL. 1991). Atmospheric deposition is the major input of iron to the open ocean (DUCE & TINDALE, 1991) and atmospheric input of phosphorus can represent up to 14% of total primary production demands in the open western Mediterranean Sea (RIDAME & GUIEU, 2002).

The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of freshwater ecosystems has been less explored relative to marine ecosystems and most of the effort has been focused on the effects of acid rain (SULLIVAN ET AL. 1990; KOPAČEK ET AL. 1995; TAIT & THALER, 2000). The contribution of atmospheric inputs of nutrients and

oligoelements to biological processes and chemical properties of lakes has been scantily assessed (PETERS, 1977; GIBSON ET AL. 1995).

There are around 50 lakes in the Sierra Nevada mountains (SE Spain) located at elevations of 2800-3100 m above sea level. They are located above tree line in a remote area far from human activity. This location along with their oligotrophic nature make these lakes ideal sites to assess the impact of dust deposition on freshwater ecosystems.

In this study, two lakes with contrasting catchments located in the Sierra Nevada mountains were selected. La Caldera Lake is located on rocky terrain, has no inlets and, hence, does not receive any inputs from stream runoff. In contrast, Río Seco Lake is located in a catchment covered by alpine meadows and has temporary inlets that drain water from the catchment.

The main goal of this PhD thesis is to assess the influence of atmospheric deposition on the biogeochemistry of these two high mountain lakes. This question is addressed in four different chapters that represent the main topics of this study.

Chapter 1. Atmospheric deposition over the study area: quantification and characterization.

Dry and wet atmospheric deposition was collected in two locations of Sierra Nevada mountains using two automatic dry and wet deposition samplers. One of the collectors was located at 1000 m above sea level and it was sampled weekly from November 20th 2000 to December 16th 2002. The other collector was located at 2900 m asl, close to the study lakes, and it was sampled weekly during summer of 2000, 2001 and 2002 because the area is snow-covered during the rest of the year. For every sampling date, particulate matter deposition was determined and samples were analysed for the following elements: total phosphorus, soluble reactive phosphorus, total nitrogen, nitrate, non-metallic cations (calcium, magnesium, sodium and potassium), soluble metals (iron and aluminium), and anions (sulphate, chloride and silicate). Water-soluble organic carbon was also determined in the samples from the collector located at 2900 m asl.

During the study period, dry atmospheric deposition of particulate matter at 1000 m asl showed a clear seasonality with minima in autumn and winter, and maxima

in spring and summer. This seasonal pattern was similar to that observed for Saharan dust transport to the Mediterranean region (MOULIN ET AL. 1997), strongly suggesting an important contribution of Saharan dust to atmospheric deposition over the study area. In addition, dry deposition of particulate matter was robustly related to the Inter-tropical Convergence Zone (ITCZ) position, which is an important mechanism responsible for the injection of Saharan dust into the atmosphere (QUEROL, 2002).

Atmospheric deposition of total phosphorus was lower than that registered in Eastern Mediterranean (HERUT ET AL. 1999), which is expectable considering that Saharan dust load is much higher in that area. However, atmospheric inputs of phosphorus registered in this study were higher than in the North Atlantic Ocean (DUCE ET AL. 1991). Total nitrogen deposited in the study area was noticeably lower than in other areas of the Mediterranean (HERUT ET AL. 1999), probably due to the lower anthropogenic influence. In 2001, dry deposition had a major contribution to total inputs of phosphorus, whereas both types of deposition contributed similarly to atmospheric inputs of total nitrogen. In 2002, the relative contribution of dry deposition to total inputs of phosphorus was again higher than wet deposition. In contrast, the relative contribution of dry deposition to nitrogen inputs was lower than wet deposition.

Wet deposition of water-soluble organic carbon (W-SOC) recorded in the study area was similar to that registered in other areas (WILLEY ET AL. 2000). Dry deposition represented half of total atmospheric inputs of W-SOC, indicating that the determination of wet-only inputs of W-SOC can lead to underestimation of total inputs.

Atmospheric deposition in the study area was very enriched in calcium relative to typical sea-salt content, indicating a strong influence of terrestrial sources. Atmospheric inputs of calcium registered in this study were much higher than in other areas of the world, for example the Pacific coast of California (SCHLESINGER ET AL. 1982).

In summary, the southeastern Iberian Peninsula received significant amounts of aerosols, mainly derived from arid regions in North Africa. Atmospheric deposition over the study area was characterised by a high content in elements with biogeochemical interest such as phosphorus, calcium, and soluble organic carbon. The impact of these and other elements on high mountain lakes in Sierra Nevada will be assessed in the following chapters.

Chapter 2. Influence of atmospheric deposition on lake chemistry.

Once atmospheric deposition over the study area was quantified and characterized, the next aim was to assess the impact of these atmospheric inputs on ionic conditions and nutrient availability in the study lakes. This question was addressed using two different approaches:

- observational approach: synchronous observations of atmospheric inputs and chemical properties of the lakes were carried out. Study lakes were sampled weekly during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002, coincident with the sampling of the collector located at 2900 m asl. The following variables were determined: acid neutralizing capacity (ANC), conductivity, non-metallic cations, dissolved metals, anions, total phosphorus, soluble reactive phosphorus, total nitrogen, nitrate, and dissolved organic carbon.

- experimental approach: an experiment was designed to assess the solubility of atmospheric dust in water from both lakes. A Saharan soil sample, considered as a proxy of Saharan dust, was added to ultrapure water and water from both study lakes filtered through 0.45 μm to avoid biological influences.

ANC and calcium concentration in the study lakes, especially in La Caldera Lake, was higher than in other European high mountain lakes (MOLAR, 1999; TAIT & THALER, 2000). In 2002, ANC in La Caldera Lake was strongly related to atmospheric deposition of particulate matter, suggesting that atmospheric inputs may be responsible for the relatively high ANC of this lake. Indeed, the impact of atmospheric deposition on the ionic scenario of the study lakes was also observed in terms of calcium concentration which showed a significant dependence on atmospheric inputs in both study lakes during the three study ice-free periods.

Atmospheric inputs of phosphorus and nitrogen did not appear to affect significantly the absolute concentration of these nutrients in the study lakes. By contrast, there were significant relationships between the total nitrogen: total phosphorus molar ratio in atmospheric deposition and in both study lakes. The slope of the regression lines obtained was higher in La Caldera Lake than in Río Seco Lake suggesting a stronger impact of the atmospheric deposition on nutrient availability status in the lake located on rocky terrain than in the lake surrounded by alpine meadows.

In the experiment of Saharan soil solubility, variation in pH and conductivity after Saharan soil addition was higher in ultrapure water than in lake water, suggesting that chemical properties of lake water modulate the potential impact of atmospheric deposition. Solubility of phosphorus did not show any differences between ultrapure water and lakes water. Assuming a similar solubility of phosphorus in ultrapure water and in rain water, these results would indicate that when phosphorus is delivered to the lakes with rainfall, no additional dissolution of phosphorus is expected.

The results obtained in this chapter showed that atmospheric deposition affects ionic conditions and nutrient limitation of the study lakes. Atmospheric inputs of calcium are, probably, responsible for the high alkalinity and calcium concentration of these high mountain lakes relative to similar systems.

Chapter 3. Biological response of the study lakes to atmospheric deposition

After assessing the role of atmospheric deposition on lake chemistry, the next step was to examine the response of bacterioplankton and phytoplankton to atmospheric inputs of nutrients. This question was addressed using also an observational and an experimental approach. The observational approach was based on synchronous observations of atmospheric deposition and biological parameters of the study lakes. The experimental approach consisted of regrowth cultures in which bacteria from both study lakes were cultured in lake water filtered by $\approx 0.7 \mu\text{m}$ to remove phytoplankton and bacteria predators, versus lake water enriched with aerosols collected in the study area.

During the ice-free period of 2001, bacterial abundance in La Caldera Lake was positively related to atmospheric deposition of particulate matter. Among the different constituents of atmospheric dust, total phosphorus, soluble organic carbon and total nitrogen also explained a significant proportion of bacterial abundance variability. This result suggests a combined effect of mineral nutrients and organic substrate derived from atmospheric deposition on bacterial abundance in La Caldera Lake.

By contrast, bacterioplankton in Río Seco Lake appeared to be less affected by atmospheric inputs of nutrients and only a weak relationship between bacterial abundance and atmospheric inputs of soluble reactive phosphorus was observed. This lack of relationship could be a consequence of the lower nutrient limitation of

bacterioplankton in Río Seco Lake. Moreover, this lake receives inputs of nutrients from runoff that could mask the effect of atmospheric deposition.

Although recent studies have revealed that atmospheric inputs of iron can induce a biological response on oceanic systems (DUCE, 1986; LENES ET AL. 2001), bacterial abundance in the study lakes did not show a dependence on atmospheric inputs of iron. The high pH values of the study lakes could reduce the solubility and, hence, the bioavailability of metals derived from atmospheric deposition. On the other hand, it is possible that iron is not limiting bacterioplankton in these lakes as has been suggested in previous studies (PULIDO-VILLENA ET AL. 2003).

Confirming the results obtained by the observational approach, the dust bioavailability experiment revealed a significantly higher bacterial growth in La Caldera Lake water enriched with Saharan dust relative to control conditions.

The phytoplankton community of the study lakes also showed a clear response to atmospheric inputs of nutrients. Chlorophyll-a concentration of both study lakes showed a significant dependence on atmospheric inputs of phosphorus; this response was more evident in La Caldera Lake. The impact of atmospheric deposition on phytoplankton was also observed in terms of community structure. In La Caldera Lake, the biomass of the chrysophyte *Chromulina nevadensis* was significantly dependent on atmospheric deposition of phosphorus. This rapid response of one single species to atmospheric inputs, led to a negative relationship between atmospheric deposition of phosphorus and phytoplankton species diversity.

In summary, the results obtained in this chapter indicate that both bacterioplankton and phytoplankton were significantly affected by atmospheric inputs of nutrients. This biological response was specially strong in La Caldera Lake. In this lake, phytoplankton response to atmospheric deposition was both quantitative (chlorophyll-a) and qualitative (species diversity).

Chapter 4. Using stable isotopes to assess allochthonous inputs of carbon to the study lakes

Carbon stable isotope analysis can be used to assess the relative dependence of food webs on different organic matter sources (MEILI ET AL. 1996; JONES ET AL. 1998; GREY ET AL. 2001). Given the contrasting catchments of the study lakes (alpine meadows

in Río Seco Lake vs. rocky terrain in La Caldera Lake), it would be expected that the dependence of the food web on allochthonous sources of carbon was higher in Río Seco Lake than in La Caldera Lake. On the other hand, carbon stable isotope analysis of dissolved inorganic carbon (DIC) can provide useful information on the sources of inorganic carbon and the mechanisms that control the variations in the DIC pool (JONES ET AL. 2001).

In this last chapter, the carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$) of dissolved inorganic carbon (DIC), particulate organic matter (POM), epilithon and zooplankton was determined during two ice-free periods on a weekly basis. The main goal was to assess within- and between-lake differences in the reliance of their food webs on allochthonous sources of carbon.

$\delta^{13}\text{C}$ of DIC showed, on average, similar values between the study lakes, suggesting that contrasting catchments did not involve differences in the sources of DIC to the lakes. However, the mechanisms controlling $\delta^{13}\text{C}$ of DIC appeared to be different between lakes, being dominated by biological variables in Río Seco Lake and by chemical variables in La Caldera Lake.

Surprisingly, bulk particulate organic matter (POM) showed $\delta^{13}\text{C}$ values that reflected a terrestrial vegetation origin in both study lakes. This food source for zooplankton was exploited mostly by the cladoceran *Daphnia pulicaria* which isotopic signature reflected that of POM during both years of study in La Caldera Lake and during the first year of study in Río Seco Lake. During the second year, this cladoceran was markedly ^{13}C depleted relative to POM, suggesting a dietary shift from bulk POM to a more ^{13}C depleted carbon source. In both lakes, the $\delta^{13}\text{C}$ of the other main zooplankton species, the copepod *Mixodiaptomus laciniatus*, was ^{13}C depleted relative to POM, suggesting a selective feeding on an isotopically lighter source, probably phytoplankton.

The results obtained suggest that, despite contrasting catchments, the food web of both lakes appeared to be partially supported by organic carbon derived from terrestrial vegetation, which might come from atmospheric deposition in the lake with no inputs from runoff (La Caldera Lake).

The results obtained in this PhD thesis indicate a significant contribution of Saharan dust outbreaks to atmospheric deposition in Southeastern Iberian Peninsula,

which appears to be controlled by general atmospheric circulation and contains noticeable amounts of elements with great biogeochemical interest such as phosphorus, calcium and organic carbon. These atmospheric inputs were observed to exert an important influence on study lake chemistry affecting both ionic conditions and nutrient availability. Moreover, there was a biological response to atmospheric inputs of nutrients, which explained a significant proportion of bacterial abundance and chlorophyll-a concentration variability. Atmospheric deposition not only affected phytoplankton in terms of biomass but also it caused a change in community structure. Finally, carbon isotopic composition of lake food web components indicated that the food web of both lakes is partially sustained by allochthonous carbon.

INTRODUCCIÓN GENERAL



MARCO CONCEPTUAL

La atmósfera y los ciclos de los elementos

La disponibilidad de los principales elementos de interés biogeoquímico en los ecosistemas está condicionada por la heterogeneidad de su distribución en la corteza terrestre y por la eficacia de los mecanismos de transporte que los movilizan. En este sentido, los ciclos de los elementos imponen serias restricciones a la organización de la Biosfera (MARGALEF, 1997). La creciente percepción de que estas restricciones no se pueden considerar un fenómeno local, ha conducido al establecimiento de una línea de pensamiento en ecología de ecosistemas que enlaza procesos a escala local, tales como la asimilación de nutrientes por los organismos autótrofos, con mecanismos geológicos e hidrológicos a escala global, como la meteorización química, responsables de las entradas y salidas de estos nutrientes (VITOUSEK ET AL. 1997). En este contexto, no es posible comprender los ciclos de los elementos sin una consideración explícita del compartimento atmosférico (BURKE ET AL. 1997 y referencias citadas allí).

La inclusión de la atmósfera en el estudio de los ciclos biogeoquímicos a escala global condujo a los primeros biogeoquímicos a realizar una distinción entre elementos gaseosos y elementos no volátiles derivados de la corteza terrestre (CHADWICK ET AL. 1999). Tradicionalmente, una aproximación atmosférica al estudio de los vínculos entre ecosistemas permitía integrar los flujos terrestres y acuáticos de elementos como el nitrógeno o el carbono. Sin embargo, el análisis de elementos sin fase gaseosa, como el fósforo, requería otra aproximación que incluyera procesos relacionados con el ciclo hidrológico (MOORE ET AL. 1989), lo que implicaba una importante limitación espacial. En la actualidad, múltiples evidencias sugieren que esta distinción entre elementos gaseosos y elementos derivados de la corteza terrestre ha sido sobrevalorada, con importantes repercusiones sobre nuestro conocimiento en biogeoquímica (CHADWICK ET AL. 1999). Hoy en día, el papel de la atmósfera como vehículo de elementos también no volátiles está sólidamente respaldado por las investigaciones realizadas en los últimos años (DUCE ET AL. 1991; BERGAMETTI ET AL. 1992; SWAP ET AL. 1992; JICKELLS, 1995; HERUT ET AL. 1999). Estos estudios han avivado el interés por conocer los mecanismos que inyectan partículas a la atmósfera, así como los que controlan su transporte y deposición.

Transporte y deposición de aerosoles

Un aerosol es una suspensión estable de partículas sólidas y/o líquidas en el aire (GRAEDEL & CRUTZEN, 1993). Cada año se emiten a la atmósfera importantes cantidades de aerosoles procedentes de fuentes muy diversas. Las fuentes naturales son las que emiten una mayor cantidad de aerosoles a la atmósfera y, dentro de éstas, el polvo del suelo y la sal marina son las que tienen una mayor contribución (Tabla I.1).

TABLA I.1. EMISIONES GLOBALES DE AEROSOLES

<i>Fuente</i>	<i>Flujo global (10^{12} g año⁻¹)</i>
Fuentes naturales	
Aerosoles primarios	
Polvo del suelo	1500
Sal marina	1300
Polvo volcánico	33
Partículas orgánicas	50
Aerosoles secundarios	
Sulfatos de sulfuros orgánicos volátiles	90
Sulfatos de SO ₂	12
Condensados orgánicos	55
Nitratos de NO _x	22
Total de fuentes naturales	3070
Fuentes antropogénicas	
Aerosoles primarios	
Partículas industriales	100
Hollín	20
Partículas de incendios forestales	80
Aerosoles secundarios	
Sulfatos de SO ₂	140
Nitratos de NO _x	36
Condensados orgánicos	10
Total de fuentes antropogénicas	390
Total	3460

DE JONAS (1995) en SCHLESINGER (1997)

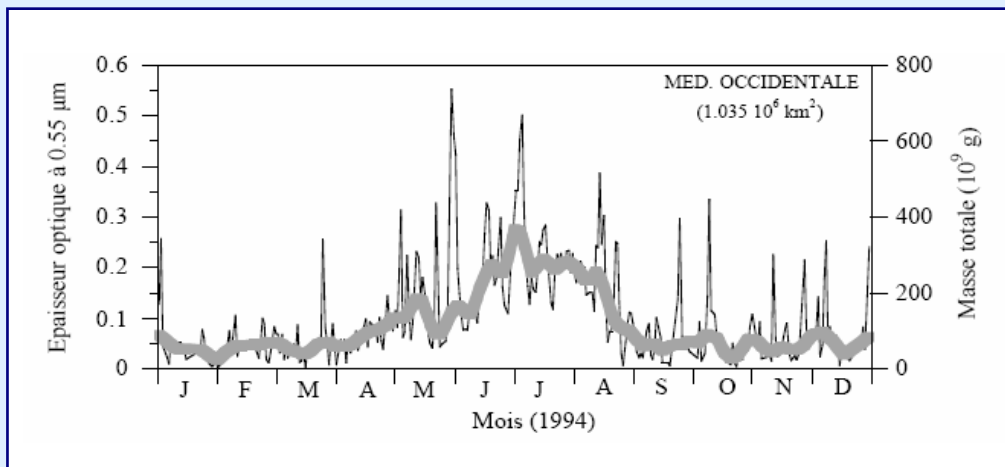
El desierto del Sahara y áreas circundantes constituyen la mayor fuente del planeta de partículas eólicas, con una producción anual de 400-700 millones de toneladas al año, casi un 50% de la producción global de polvo del suelo (SCHÜTZ ET AL. 1981; D'ALMEIDA, 1986; SWAP ET AL. 1996). El polvo sahariano es transportado desde su origen a lo largo de tres trayectorias principales: en dirección oeste a través del océano Atlántico (CARLSON & PROSPERO, 1972; MOULIN ET AL. 1997), hacia el norte cruzando el mar Mediterráneo (LÖYE-PILOT ET AL. 1986) hasta alcanzar el sur y centro de Europa (ÁVILA ET AL. 1997; RODRÍGUEZ ET AL. 2001) y, por último, hacia el este alcanzando la cuenca oriental del Mediterráneo (HERUT & KROM, 1996; KUBILAY ET AL. 2000) y Oriente Medio (GANOR et al. 1991).

La circulación de polvo de origen sahariano a través del océano Atlántico está ligada a la circulación atmosférica general cuyos vientos predominantes son de componente oeste y noroeste (MOULIN ET AL. 1997). Las intrusiones de polvo norteafricano en el Mediterráneo se producen con menor frecuencia y van asociadas a tres situaciones meteorológicas particulares. En primavera, se trata de los ciclones “*Sharav*” que se mueven hacia el este a lo largo de la costa norteafricana y cruzan el este del Mediterráneo. En verano, las altas presiones sobre Libia impiden que continúe la propagación hacia el este de estos ciclones, por lo que el transporte de polvo tiene lugar en el Mediterráneo central. Al final del verano, las bajas presiones sobre las Islas Baleares resultan en un transporte de polvo principalmente hacia el Mediterráneo Occidental (MOULIN ET AL. 1997) mostrando un patrón estacional caracterizado por máximos en verano y mínimos en otoño-invierno (MOULIN, 1997) (CUADRO I.1).

Situada en el extremo más occidental del mar Mediterráneo, la Península Ibérica recibe intrusiones de polvo africano asociadas a condiciones meteorológicas muy concretas. RODRÍGUEZ ET AL. (2001) identifican los siguientes escenarios meteorológicos:

Invierno-inicio primavera: La zona de convergencia Inter-tropical (ZCIT) se sitúa en torno a los 10° N, sobre el desierto del Sahel, provocando la formación de chimeneas cargadas de partículas que se elevan a la troposfera libre por encima de la capa de mezcla continental. Durante este período, las intrusiones de polvo africano a la Península Ibérica están causadas por dos mecanismos básicos: 1) ubicación de una depresión al Oeste de Portugal que origina transporte de polvo hacia el E de la Península Ibérica (Cuadro I.2.A), y 2) situación anticiclónica sobre la Península Ibérica y el N de África, que origina intrusiones menos frecuentes que la anteriores. En estas

CUADRO I.1. Patrón estacional de transporte de aerosoles desérticos a la cuenca occidental del Mediterráneo

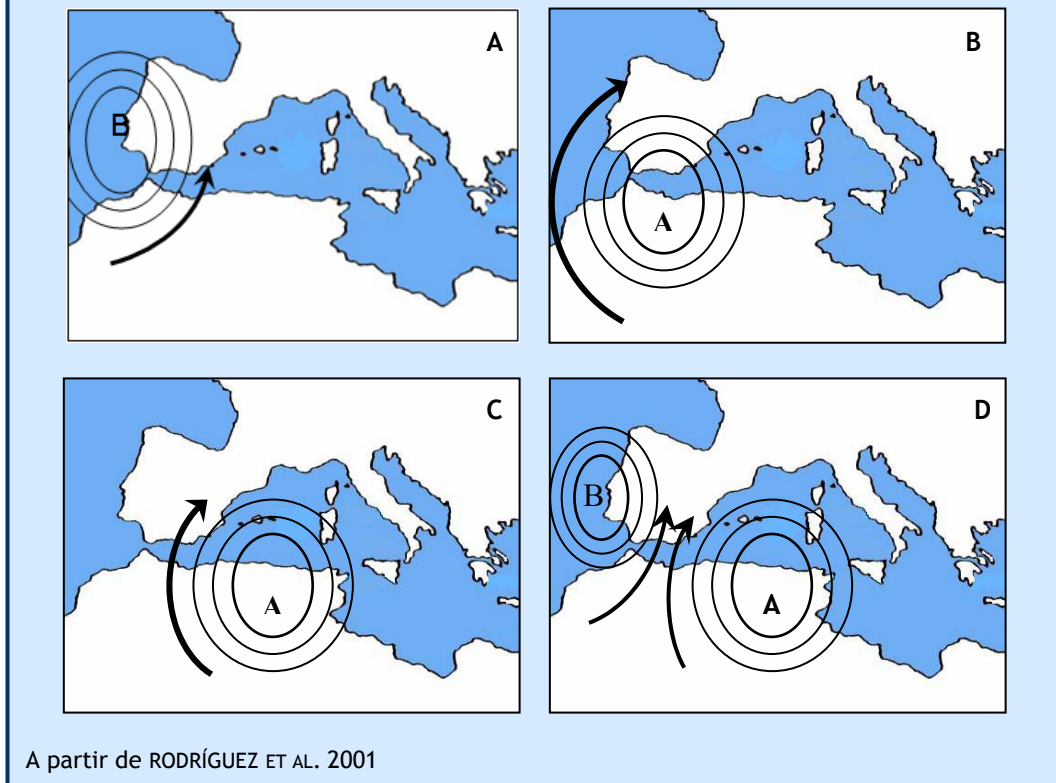


de MOULIN (1997).

últimas intrusiones, la masa cargada de polvo entra en el Atlántico por la costa del Sahel y viaja hacia el Norte pasando por Canarias. La circulación anticiclónica favorece la formación de un arco atlántico de polvo muy definido (Cuadro I.2.B).

Finales de primavera-verano: En esta época la ZCIT se sitúa más al Norte, sobre el desierto del Sahara. Este mecanismo, unido a la baja térmica norteafricana, provocada por un fuerte calentamiento de la superficie del Sahara, origina intensos procesos de inyección vertical (hasta unos 5000 m snm) sobre un terreno extremadamente seco que constituye una excelente fuente de partículas. Las intrusiones de polvo sobre la Península Ibérica se producen cuando el anticiclón situado sobre el N de África se centra sobre Argelia, induciendo vientos de componente Sur sobre la Península Ibérica (Cuadro I.2.C). La ubicación de una depresión al Oeste de Portugal refuerza este transporte durante algunos eventos (Cuadro I.2.D). En este tipo de intrusiones, no se observa una pluma definida, sino que la masa de polvo se extiende sobre una gran área que puede llegar a afectar a la totalidad de la Península Ibérica.

CUADRO I.2. ESCENARIOS METEOROLÓGICOS FAVORABLES AL TRANSPORTE DE POLVO DE ORIGEN NORTEAFRICANO A LA PENÍNSULA IBÉRICA a partir de RODRÍGUEZ ET AL. 2001



Efectos ecológicos de los aerosoles

La deposición de aerosoles puede jugar un papel crucial en los ciclos biogeoquímicos de ecosistemas tanto terrestres como acuáticos. Los aportes atmosféricos de elementos han mantenido la productividad de los bosques hawaianos durante millones de años (CHADWICK ET AL. 1999), y la deposición atmosférica puede representar, por ejemplo, hasta un 34% del calcio requerido para el crecimiento de los bosques de *Quercus ilex* en el noreste de la Península Ibérica (AVILA ET AL. 1997).

Por otro lado, cada vez hay más evidencias de que la deposición de aerosoles ejerce un efecto sobre la química oceánica y los procesos biológicos marinos (DUCE ET AL. 1991). La deposición atmosférica constituye el principal aporte de hierro al océano abierto (DUCE & TINDALE, 1991) y los aportes atmosféricos de fósforo pueden representar hasta un 14% de las demandas de la producción primaria en el mar Mediterráneo

(RIDAME & GUIEU, 2002). Además, el aporte de carbono orgánico a los océanos vía lluvia es similar al aporte fluvial y representa la mitad del carbono sedimentado en lechos oceánicos a escala global, afectando, por tanto, al ciclo global del carbono (WILLEY ET AL. 2000).

El papel de la deposición atmosférica en la biogeoquímica de aguas continentales ha sido menos explorada en relación a los ecosistemas marinos y la mayor parte de los esfuerzos se ha centrado en los efectos de la lluvia ácida (SULLIVAN ET AL. 1990; KOPAČEK ET AL. 1995; TAIT & THALER, 2000). La contribución de los aportes atmosféricos de nutrientes y oligoelementos a los procesos biológicos y a las propiedades químicas de los lagos ha sido escasamente estudiada (PETERS, 1977; GIBSON ET AL. 1995; PSENNER, 1999).

Evidencias indirectas de la influencia de la deposición atmosférica sobre la biogeoquímica de las lagunas de Sierra Nevada

A lo largo de décadas de investigación limnológica en las lagunas de Sierra Nevada, se han obtenido resultados que han sugerido que los aportes atmosféricos podrían contribuir de forma significativa a explicar el funcionamiento de estos ecosistemas.

En primer lugar, las lagunas de Sierra Nevada muestran rasgos diferenciados del resto de sistemas de alta montaña europeos. Por ejemplo, los valores de concentración de calcio y alcalinidad son muy elevados en comparación a sistemas similares de centro Europa (MOLAR, 1999). El terreno rocoso sobre el que se asientan estas lagunas es de naturaleza fundamentalmente silíceo lo que hace difícil explicar estas elevadas concentraciones de calcio sólo en términos de aportes por escorrentía.

Según los resultados obtenidos en MORALES-BAQUERO ET AL. (1999), la razón entre nitrógeno inorgánico disuelto y fósforo reactivo soluble es muy baja en los lagos de Sierra Nevada de menores cuencas de captación, pero esta relación aumenta con el tamaño de las mismas. Esto sugiere que las entradas directas de nutrientes a las lagunas por precipitación atmosférica tienen relaciones N: P muy bajas y menores que las procedentes de la escorrentía de los suelos, de acuerdo con lo que establece la hipótesis de DOWNING & MCCAULEY (1992) para los lagos de pequeñas cuencas de captación sobre terrenos no fertilizados.

Por otro lado, tras episodios de precipitación atmosférica se han observado notables incrementos en los valores de clorofila-a, que podrían relacionarse con el aporte de recursos limitantes, probablemente fósforo, vía atmósfera (CARRILLO et al. 1990; VILLAR-ARGÁIZ ET AL. 2001). Además, la abundancia y producción bacteriana en estos sistemas no pueden explicarse considerando como únicas fuentes de recursos los aportes autóctonos de carbono orgánico (RECHE ET AL. 1996) y el reciclado de nutrientes vía zooplancton (CARRILLO ET AL. 1996).

Estas evidencias destacan la necesidad de evaluar el papel de los aportes atmosféricos con el objeto de profundizar en el conocimiento de los ciclos biogeoquímicos de las lagunas de Sierra Nevada.

El uso de isótopos estables en Ecología

El uso del análisis de isótopos estables (CUADRO I.3) como herramienta para comprender los procesos ecológicos ha experimentado un rápido crecimiento en los últimos años. La aplicación de los isótopos estables a la investigación ecológica constituye una metodología muy novedosa y se basa en el hecho de que las firmas isotópicas de los elementos cambian como consecuencia de los procesos biogeoquímicos (PETERSON & FRY, 1987). Estos cambios pueden utilizarse para esclarecer las fuentes y flujos de los elementos a través de los ciclos biogeoquímicos.

CUADRO I.3. DEFINICIÓN DE FIRMA ISOTÓPICA Y FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO

Muchos elementos poseen más de un isótopo estable, y la razón entre el isótopo pesado y el ligero representa su *firma isotópica*. La alteración en la firma isotópica de un elemento es un fenómeno conocido como *fraccionamiento isotópico* (ϵ). Un incremento en el valor de la firma isotópica representa un aumento en la proporción relativa del isótopo pesado, fenómeno conocido como “enriquecimiento”. Por otro lado, la disminución en el valor de la firma isotópica, denominada “empobrecimiento”, denota un incremento en la proporción relativa del isótopo ligero.

De LAJTHA & MICHENER (1994).

Los elementos más utilizados en la aplicación del análisis de isótopos estables a estudios ecológicos son el carbono, el nitrógeno y el azufre. En particular, las razones

isotópicas del carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) y del nitrógeno ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) pueden proporcionar una información útil acerca de las fuentes y los flujos de materia orgánica en ecosistemas acuáticos. El análisis de isótopos estables, además, es útil para analizar la estructura de las redes tróficas, obteniéndose resultados más precisos que con otros métodos como el análisis del contenido del aparato digestivo.

El fraccionamiento isotópico del carbono como consecuencia de las relaciones tróficas es mínimo. Por tanto, la firma isotópica del carbono de un consumidor refleja generalmente la de su dieta, pudiendo mostrar un ligero enriquecimiento de aproximadamente 0,5-1‰ (DENIRO & EPSTEIN, 1978; MICHENER & SCHELL, 1994). Este enriquecimiento parece ser el resultado de procesos tales como la discriminación en

CUADRO I.4. Contribución relativa de dos fuentes distintas a una muestra, deducida a partir de sus razones isotópicas.

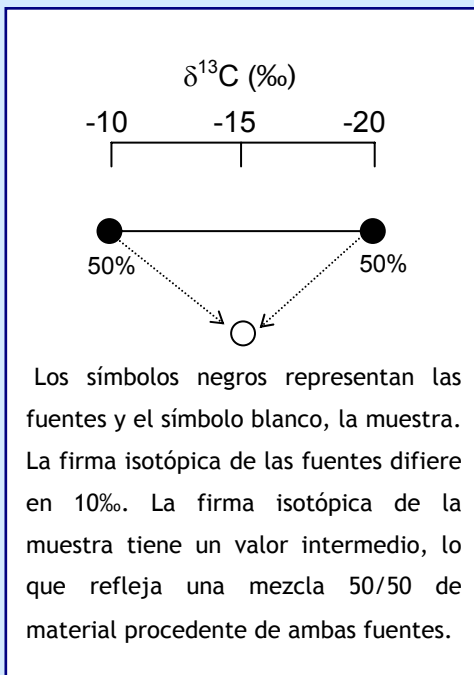


Figura obtenida de FRY & SHERR (1984).

contra del isótopo pesado durante la respiración, la asimilación preferencial del isótopo ^{13}C durante la ingestión o el fraccionamiento metabólico (DENIRO & EPSTEIN, 1978; FRY & SHERR, 1984). En consecuencia, los isótopos del carbono se utilizan principalmente como trazadores del flujo de energía a través de las redes tróficas (FRY, 1991), así como para identificar las diferentes fuentes de materia orgánica a las redes tróficas (MEILI ET AL. 1996; JONES ET AL. 1998). En este último caso, es necesario que la firma isotópica de las distintas fuentes sea claramente distinguible. De este modo, conociendo la firma isotópica de una muestra y la de las posibles fuentes, es posible conocer la contribución relativa de cada una de ellas (FRY & SHERR, 1984) (CUADRO I.4).

Al contrario de lo que ocurre con los isótopos del carbono, los isótopos del nitrógeno sufren un elevado fraccionamiento como consecuencia de las relaciones tróficas. Numerosos estudios han mostrado que existe un enriquecimiento del 3-4‰

entre un consumidor y su dieta (DENIRO & EPSTEIN, 1981; WADA ET AL. 1991). Este enriquecimiento se debe a una fuerte discriminación en contra del isótopo pesado durante los procesos de excreción (MINAGAWA & WADA, 1984). Como consecuencia, existe un enriquecimiento en ^{15}N al aumentar el nivel trófico, el cual puede utilizarse para definir la estructura de la red trófica.

DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

Localización de los colectores de deposición atmosférica

Las muestras de deposición atmosférica seca y húmeda utilizadas en este estudio fueron tomadas de dos colectores de deposición instalados en dos puntos del área de estudio (Sierra Nevada). El primero de ellos fue instalado en la zona de altas cumbres de Sierra Nevada ($37,05^{\circ}\text{N}$ $3,38^{\circ}\text{W}$), en el Observatorio del Instituto Andaluz de Astrofísica (CSIC), a una altitud de 2900 m sobre el nivel del mar. Este colector pudo mantenerse sólo durante los períodos estivales debido a las adversas condiciones meteorológicas que tienen lugar en esta zona durante el resto del año. En consecuencia, y con el objeto de obtener un registro anual de los aportes atmosféricos se instaló otro colector en las proximidades de la localidad de Lanjarón (Granada), dentro de la estación meteorológica Posturas (Centro de Investigación y Formación Agraria) a 1000 m sobre el nivel del mar en la vertiente sur del macizo de Sierra Nevada ($36,56^{\circ}\text{N}$ $3,29^{\circ}\text{W}$).



FIGURA I.1. Imagen de los colectores de deposición atmosférica situados en la localidad de Lanjarón (izquierda) y en el Observatorio de Sierra Nevada del Instituto Andaluz de Astrofísica (derecha).

Lagunas estudiadas

El macizo montañoso de Sierra Nevada pertenece a la cordillera Penibética situada en el extremo sur del sistema Bético. Sierra Nevada presenta una de las mayores altitudes del continente europeo, y más de un 20% se sitúa por encima de los 3000 m sobre el nivel del mar.

Existen unas 50 lagunas en Sierra Nevada, situadas tanto en la vertiente norte como en la sur. Las lagunas de Sierra Nevada son de origen glaciario, se sitúan sobre un sustrato rocoso de naturaleza silíceo (micasquistos y cuarcitas), según PUGA (1971), y permanecen cubiertas de hielo durante 8-9 meses al año.

De entre este conjunto de lagunas, se seleccionaron para llevar a cabo este estudio las lagunas de La Caldera y Río Seco, situadas en la vertiente meridional, y que presentan notables diferencias en sus condiciones de limitación por nutrientes (MORALES-BAQUERO ET AL. 1999) (Figura 1.2) y en la cantidad y calidad del carbono

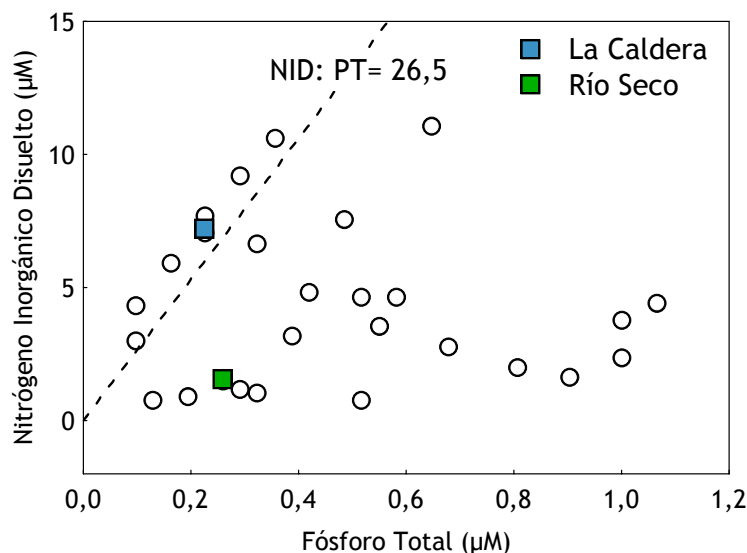


FIGURA 1.2. Relación entre la concentración de nitrógeno inorgánico disuelto (NID) y la de fósforo total (PT) en un conjunto de lagunas de Sierra Nevada, entre las que se encuentran las lagunas seleccionadas para este estudio. La línea discontinua representa el valor umbral de la razón molar NID: PT de limitación por fósforo o nitrógeno, propuesto por MORRIS & LEWIS (1988). Los valores de la razón NID: PT situados por encima de la línea discontinua representan lagunas probablemente limitadas por fósforo, y por debajo, lagunas probablemente limitadas por nitrógeno. Datos obtenidos de MORALES-BAQUERO ET AL. (1999).

orgánico disuelto (RECHE ET AL. 2001; PULIDO-VILLENA ET AL. 2003). Estas diferencias entre las lagunas seleccionadas son consecuencia, probablemente, de las contrastadas características de sus cuencas de captación. La Caldera se asienta sobre una cuenca de captación de 23,5 ha (MORALES-BAQUERO ET AL. 1999), totalmente desprovista de vegetación terrestre. No existen, además, arroyos de entrada a la laguna, por lo que los aportes de agua quedan restringidos al período de deshielo (Figura I.3). Por el contrario, Río Seco se asienta sobre una cuenca de captación de 9,9 ha (MORALES-BAQUERO et al. 1999), parcialmente cubierta de vegetación típica de alta montaña denominada localmente “borreguiles”, compuesta mayoritariamente por briófitos (*Sphagnum* sp.) y gramíneas (*Nardus stricta*). Presenta un arroyo de entrada y uno de salida que desaparecen hacia el final del período libre de hielo (Figura I.4).

La laguna de **La Caldera** está situada en la base del Mulhacén, a una altitud de 3050 m sobre el nivel del mar. Presenta una superficie de 2 hectáreas y una profundidad media de 3,5 metros. La profundidad máxima es altamente variable dependiendo del régimen anual de precipitaciones, pudiendo alcanzar los 14 m.



FIGURA I.3. Laguna de La Caldera

La Caldera posee las características propias de los sistemas oligotróficos de alta montaña. Sus aguas son transparentes con una profundidad del disco de Secchi coincidente con la profundidad máxima de la laguna (MEDINA-SÁNCHEZ, 2002). Durante el período libre de hielo no presenta estratificación térmica estival y la temperatura oscila entre 4°C y 15°C (datos de este estudio).

Presenta valores de clorofila-a por debajo de $2 \mu\text{g l}^{-1}$ y una concentración de fósforo total inferior a $0,5 \mu\text{mol l}^{-1}$. La red trófica pelágica es extremadamente simple y el zooplancton representa el máximo nivel trófico. La especie dominante de la comunidad zooplanctónica es el copépodo calanoide *Mixodiaptomus laciniatus*. Más esporádicamente aparece el cladócero *Daphnia pulicaria* (RECHE ET AL. 1997) y sólo ocasionalmente, el copépodo calanoide *Diaptomus cyaneus* (datos de este estudio).

La laguna de **Río Seco** se sitúa a una altitud de 3020 m sobre el nivel del mar. De menor tamaño que La Caldera, esta laguna presenta una superficie de 0,42 ha (MORALES-BAQUERO ET AL. 1999) y una profundidad máxima de 2 m, aproximadamente.



FIGURA I.4. Laguna de Río Seco

Al igual que la laguna de La Caldera, Río Seco no presenta estratificación térmica durante el período libre de hielo y la temperatura oscila entre 5°C y 15°C (datos de este estudio).

Si bien ambas lagunas de estudio son oligotróficas, Río Seco es más productiva que La Caldera. Presenta valores de clorofila-a entre 1 y $3 \mu\text{g l}^{-1}$, y una concentración de fósforo total en torno a $0,5 \mu\text{mol l}^{-1}$. La red trófica de esta laguna es similar a la de la laguna de La Caldera, aunque la dominancia de *D. pulicaria* en la comunidad zooplanctónica es superior que en La Caldera. Río Seco presenta, además, la particularidad de la existencia de un epibionte de *D. pulicaria*, la clorofícea *Korshikoviella gracilipes* (BAREA-ARCO ET AL. 2001). Ocasionalmente pueden aparecer también el copépodo calanoide *Diaptomus cyaneus* y el ciclópido *Acanthocyclops vernalis* (datos de este estudio).

Las características descritas hacen de estas lagunas ecosistemas idóneos para evaluar la influencia de la deposición atmosférica sobre su ambiente químico y sus comunidades biológicas. A su localización, a menos de 2000 km del desierto del Sahara

y lejos de cualquier actividad humana, y su altitud, se une su carácter oligotrófico, convirtiendo a estos sistemas en excelentes sensores de procesos climáticos globales, como la deposición atmosférica. Por otro lado, las diferencias en sus cuencas de captación y en la disponibilidad de nutrientes permiten examinar posibles diferencias en el efecto de los aportes atmosféricos sobre la biogeoquímica de las dos lagunas descritas.

Aspectos climáticos y meteorológicos del área de estudio

Tipo climático de Sierra Nevada. Si bien a gran escala el sur de la Península Ibérica podría englobarse dentro de un mismo tipo climático, el clima mediterráneo, un estudio más detallado conduciría a cierta forma de regionalización climática. En este contexto, el área de estudio se corresponde con el tipo climático de montaña. Respecto a las zonas circundantes, el efecto de la altitud se observa principalmente en una reducción de las temperaturas, principalmente durante el período invernal. Por lo demás, el efecto orográfico no impide la existencia de una acusada sequía estival (Tabla I.2).

TABLA I.2. Precipitaciones mensuales y totales anuales (mm) recogidas en la estación meteorológica Posturas (Lanjarón, Granada) entre noviembre de 2000 y diciembre de 2002, y en la zona de altas cumbres de Sierra Nevada en los años hidrológicos 1999-2000, 2000-2001 y 2001-2002. n.d. no disponible. En color rojo se destacan los períodos de estudio.

	Lanjarón				Zona de altas cumbres			
	99-00	00-01	01-02	02-03	99-00	00-01	01-02	02-03
Oct.	159,9	37,1	105,3	11,7	265,9	176,0	246,8	36,0
Nov.	47,5	26,4	30,1	194,1	62,2	198,1	56,0	223,4
Dic.	25,7	144,4	40,1	11,9	112,7	219,2	148,9	141,9
Ene.	32,9	77,1	7,9	n.d.	36,2	362,2	10,6	119,6
Feb.	0,0	21,0	3,7	n.d.	0,8	61,6	5,2	72,5
Mar.	12,3	51,9	118,4	n.d.	22,1	149,9	101,1	78,7
Abr.	111,1	6,3	80,5	n.d.	148,9	24,4	129,7	72,3
May.	109,0	50,9	28,1	n.d.	147,7	73,0	47,3	63,6
Jun.	1,2	1,1	8,9	n.d.	2,0	7,0	11,1	7,4
Jul.	0,0	0,6	0,0	n.d.	0,0	0,0	0,0	0,0
Ago.	0,0	1,4	0,0	n.d.	0,0	4,0	0,0	4,8
Sep.	n.d.	58,7	20,3	n.d.	105,0	76,0	24,0	3,4
Total	499,6	476,9	443,3		903,5	1351,4	780,7	823,6

FUENTE: C.I.F.A. y Cetursa Sierra Nevada S.A.

En Lanjarón, el promedio histórico de precipitación anual para el período comprendido entre 1973 y 2002 es de 487,8 mm, valor similar al registrado durante los períodos de estudio (Tabla I.2). En esta localidad, el máximo histórico de precipitación anual para el período mencionado se obtuvo durante el año hidrológico 1996-97 (899,4 mm) y el mínimo se registró en 1994-95 (115,3 mm) (Fuente: Confederación Hidrográfica del Sur de España). En el caso de las altas cumbres de Sierra Nevada, el promedio de precipitación anual desde 1960-61 es de 639,7 mm. Durante este período, el máximo de precipitación anual se registró en 1995/96 (1816,2 mm) y el mínimo en 1994/95 (370,8 mm) (Fuente: Cetursa Sierra Nevada S.A.). Los períodos libres de hielo de este estudio (2000, 2001 y 2002) corresponden, por lo tanto, a un año hidrológico con precipitación bastante superior a la media histórica (1999-00), otro con una precipitación cercana al máximo histórico (2000-01) y un último año en el que se registró una precipitación similar al promedio histórico (2001-02) (Tabla I.2).

*Meteorología sinóptica**. La contribución relativa de las distintas fuentes de aerosoles está estrechamente ligada a los patrones de circulación atmosférica que provocan desplazamientos de las masas de aire. Además, como ya ha sido comentado, el transporte de aerosoles de origen sahariano hacia la Península Ibérica está asociado a situaciones meteorológicas muy concretas. Es importante, por lo tanto, conocer los escenarios de circulación sinóptica más comunes en el área de estudio.

El sur de la Península Ibérica se ve sometido a la alternancia de centros de acción y de mecanismos meteorológicos diferentes en las estaciones invernal y estival. Durante el invierno (entendido como el período entre octubre y junio), en esta zona se suceden los procesos propios de las latitudes medias, viéndose afectada esencialmente por la presencia de los vientos del oeste. Durante el verano, dos situaciones sinópticas se repiten con más frecuencia. Por un lado, las altas presiones subtropicales generan una cresta anticiclónica muy cálida que cubre toda la Península Ibérica y garantiza la estabilidad. Como reflejo de esta situación, en superficie se extiende un enorme anticiclón que cubre todo el Atlántico y que, sobre la Península Ibérica, crea un pantano barométrico. En el segundo escenario meteorológico, se instala en superficie una depresión de origen térmico, que prolonga la sahariana, lo que provoca la invasión de polvo sahariano. El establecimiento de la depresión térmica superficial sobre el sur

* FUENTE: Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.

de la Península Ibérica, prolongación de la del Sahara, constituye la situación más frecuente del verano.

OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

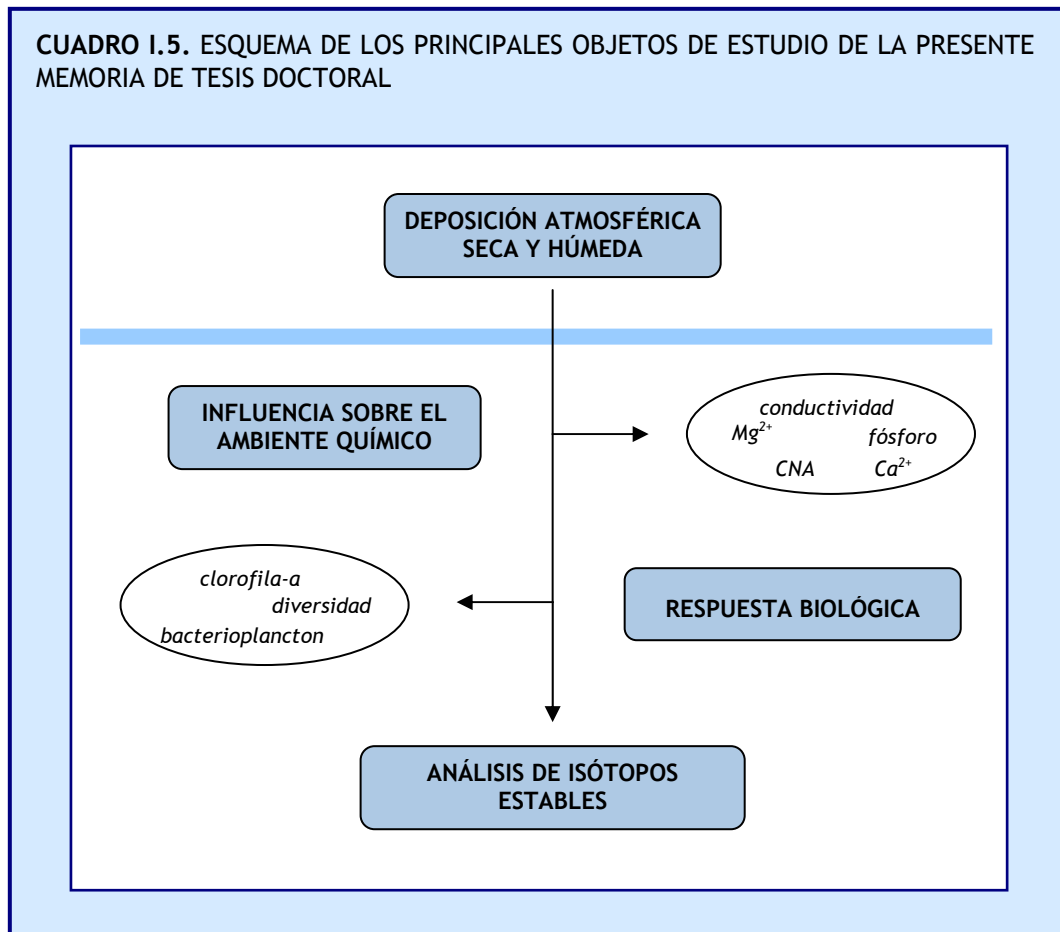
La memoria de Tesis Doctoral que se presenta tiene como objetivo principal cuantificar y caracterizar la deposición atmosférica sobre el sureste de la Península Ibérica, así como evaluar su influencia sobre la biogeoquímica de las dos lagunas de alta montaña seleccionadas. El desarrollo de este objetivo general se realiza en los siguientes capítulos (CUADRO I.5):

Capítulo 1. Deposición atmosférica sobre el área de estudio: cuantificación y caracterización. En este primer capítulo de la memoria de Tesis se lleva a cabo un análisis exhaustivo de la deposición atmosférica seca y húmeda sobre el área de estudio. Este estudio se llevó a cabo desde el 20 de noviembre de 2000 hasta el 16 de diciembre de 2002, con una periodicidad de muestreo semanal. Los datos de deposición atmosférica recogidos durante este período han permitido comparar la magnitud y composición de los aportes atmosféricos sobre el área de estudio con los registrados en otras zonas del planeta, así como identificar los principales orígenes.

Capítulo 2. Influencia de la deposición atmosférica sobre el ambiente químico de las lagunas de estudio. Una vez caracterizados los aportes atmosféricos sobre el área de estudio, el siguiente objetivo fue evaluar su influencia sobre el ambiente químico de las lagunas de estudio, La Caldera y Río Seco. En este capítulo se realiza un análisis del impacto de los aportes atmosféricos sobre el ambiente iónico y la disponibilidad de nutrientes inorgánicos y sustrato orgánico. Asimismo, mediante una aproximación experimental, se lleva a cabo una simulación de la solubilización de los aerosoles de origen sahariano en la columna de agua de las lagunas de estudio.

Capítulo 3. Respuesta biológica de las lagunas de estudio a la deposición atmosférica de nutrientes. El siguiente objetivo de esta Tesis Doctoral fue evaluar la biodisponibilidad de los elementos contenidos en la deposición atmosférica. Esta cuestión se aborda, por un lado, mediante una aproximación observacional, en la que se realiza un seguimiento simultáneo de las dinámicas del bacterioplancton y fitoplancton y los aportes atmosféricos, y por otro lado, mediante un experimento

diseñado para evaluar la disponibilidad para el bacterioplancton de los nutrientes de origen atmosférico.



Capítulo 4. *El uso de isótopos estables para examinar aportes alóctonos de carbono a las lagunas de estudio.* Por último, se introduce en esta memoria de Tesis Doctoral la aplicación de una novedosa técnica en Ecología: el análisis de isótopos estables. Mediante esta técnica se pretende evaluar la contribución de los aportes alóctonos de carbono a las redes tróficas de las lagunas de estudio. La aplicación de este método es pionera en las lagunas de Sierra Nevada y puede aclarar aspectos tróficos de las lagunas de estudio.

MATERIAL Y MÉTODOS

En esta sección, dedicada a la metodología de estudio, se realiza una descripción detallada de los métodos que fueron utilizados en más de un capítulo (toma de muestras y determinación de variables químicas). Los métodos específicos de cada capítulo, como el análisis de isótopos estables, entre otros, se describen en los capítulos correspondientes.

TOMA DE MUESTRAS DE LA DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA

La deposición atmosférica seca y húmeda sobre el área de estudio se recogió utilizando un colector automático MTX® ARS 1010. El colector de deposición atmosférica es un sistema que consta de un recipiente cilíndrico de plástico (667 cm² de base y 26 cm de altura) que recoge la deposición seca y otro idéntico que recoge la deposición húmeda. Un sensor de humedad acciona una tapadera que cubre el recipiente de deposición seca en caso de lluvia (Figura M.1). De este modo, es posible obtener muestras separadas de cada modo de deposición.



FIGURA M.1. Detalle de los componentes principales de un colector automático de deposición atmosférica seca y húmeda.

Durante el período de estudio se instalaron dos colectores de deposición atmosférica localizados en dos puntos de Sierra Nevada (ver Introducción General, pág 21). El muestreo del colector situado en Lanjarón se llevó a cabo desde noviembre de 2000 hasta diciembre de 2002 con una periodicidad semanal. El colector situado en el Observatorio de Sierra Nevada (OSN) se muestreó semanalmente durante los períodos

libres de hielo de 2000, 2001 y 2002, coincidiendo con el muestreo de las lagunas de estudio. Se tomaron muestras de deposición atmosférica seca y húmeda, excepto en el colector del OSN en 2000 donde no se distinguió entre ambos modos de deposición.

Cada día de muestreo se sustituían los dos recipientes y se llevaban al laboratorio. Una vez allí, la deposición seca se recogía lavando el recipiente correspondiente con 1 l de agua ultrapura Milli-Q®. Si el recipiente contenía hojas o insectos, éstos se retiraban antes de enjuagar. En el caso de la deposición húmeda, se medía y anotaba el volumen de lluvia recogido. Si éste era superior a 1 l se desechaba el resto; si, por el contrario, el volumen recogido era inferior a 1 l, se completaba utilizando agua ultrapura. Los restos de hojas y/o insectos eran retirados. De la muestra de 1 l de deposición, seca y/o húmeda, se tomaba:

- Cuatro submuestras de 25 ml recogidas en botellas de vidrio Pyrex® para el análisis de fósforo total (PT) y nitrógeno total (NT).
- Un volumen de 500 ml, recogido en botella de PET, que era filtrado a través de un filtro de fibra de vidrio Whatman® GF/F ($\approx 0,7 \mu\text{m}$), para la determinación del material particulado insoluble y el análisis de las siguientes variables químicas: fósforo reactivo soluble, nitrógeno en forma de nitrato, cationes no metálicos (calcio, magnesio, sodio y potasio), metales (hierro y aluminio) y aniones (cloruro, sulfato y sílice en forma de silicato). Las muestras procedentes del colector situado a 2900 m snm fueron filtradas a través de filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F previamente sometidos a combustión (500°C durante 2 horas) con el objeto de incluir la determinación de carbono orgánico soluble en agua. El hecho de determinar las variables químicas en disolución responde al principal interés de este estudio de conocer su impacto sobre la biogeoquímica de las lagunas, en especial su biodisponibilidad.

TOMA DE MUESTRAS DE LAS LAGUNAS DE ESTUDIO

El muestreo de las lagunas de estudio se llevó a cabo durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002 con una periodicidad semanal. Cada semana se tomaban muestras de la columna de agua de las lagunas, de los diferentes aportes (nieve

invernal acumulada en la laguna de La Caldera y arroyos de entrada y salida en la laguna de Río Seco), y del epilíton (comunidad algal adherida al sustrato rocoso).

Columna de agua

En la laguna de La Caldera, se tomaban muestras de agua de 2, 4, 6 y 8 m de profundidad utilizando una bomba de succión y se mezclaban a partes iguales para obtener una única muestra integrada. Para la toma de muestras de agua de Río Seco, por tratarse de una laguna somera, se utilizó una columna de muestreo de 1 m de longitud y 10 cm de diámetro (Figura M.2). De cada muestra se tomaban:

- Cuatro alícuotas de 50 ml, recogidas en botellas de vidrio Pyrex[®], para el análisis de fósforo total (PT) y nitrógeno total (NT).
- Dos alícuotas de 50 ml, filtradas *in situ* a través de portafiltros desechables de 0,45 μm de tamaño de poro (MILLIPORE Millex[®]-HV), y recogidas en botellas de vidrio Pyrex[®], para el análisis de fósforo reactivo soluble (PRS).
- Un volumen de 1,5 l recogido en botellas de PET para la determinación de los sólidos en suspensión y el análisis de nitrógeno en forma de

FIGURA M.2. Toma de muestras en la laguna de Río Seco y detalle de la columna de muestreo utilizada en esta laguna.



nitrate, silice en forma de silicato, capacidad para neutralizar ácidos, conductividad, pH, cationes no metálicos (calcio, magnesio, sodio y potasio), metales disueltos (hierro y aluminio), sulfatos, cloruros y carbono orgánico disuelto (COD).

- Un volumen de 2 l, recogido en botellas de PET, para la determinación de clorofila *a*.
- Un volumen de 1,5 ó 2 l, recogido en botellas de PET, para el análisis de isótopos estables de la materia orgánica particulada (MOP).
- Una submuestra de 2 ml, recogida en viales de vidrio sellados, y fijada con ácido fosfórico, para el análisis de la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto (CID).
- Dos submuestras de 20 ml, recogidas en viales de vidrio previamente esterilizados en autoclave (121°C durante 30 minutos) y fijadas con formaldehído neutralizado y filtrado por 0,2 µm (concentración final 2%), para la cuantificación de bacterias.
- Una submuestra de 125 ml fijada con Lugol acético para la cuantificación de fitoplancton y ciliados.

En ambas lagunas se realizaban, además, arrastres con una red de nylon de 40 µm de tamaño de malla, para la toma de muestras cualitativas de zooplancton.

Aportes

Cada día de muestreo y hasta el momento de su desaparición, se tomaban muestras de los arroyos de entrada y/o salida en Río Seco y de la nieve invernal acumulada en La Caldera. En todos los casos se tomaban:

- Seis submuestras de 50 ml, para el análisis de PT, NT y PRS, tomadas siguiendo el protocolo descrito para la columna de agua.
- Un volumen de 0,5 l, recogido en botellas de PET, para la determinación de los sólidos en suspensión y el análisis de nitrógeno en forma de nitrato.

Epilimon

La toma de muestras del epilimon se realizó durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002 sobre al menos cuatro rocas de la zona litoral de las lagunas seleccionadas al azar. El epilimon se separaba de la superficie rocosa utilizando un cepillo y se recogía en botes de plástico para el análisis de su composición isotópica.

DETERMINACIÓN DE VARIABLES QUÍMICAS

La metodología de análisis químico fue idéntica para las muestras de agua de las lagunas de estudio y para las muestras de deposición atmosférica seca y húmeda.

Sólidos en suspensión (SS) en la columna de agua y Material particulado (MP) en la deposición atmosférica

La determinación de los sólidos en suspensión/material particulado se realizó filtrando un volumen conocido de muestra (agua de las lagunas o deposición atmosférica) a través de un filtro de fibra de vidrio Whatman® GF/F ($\approx 0,7 \mu\text{m}$) previamente desecado ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h) y pesado. Tras la filtración, el filtro se desecaba ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h) y se determinaba su peso. La concentración de SS/MP expresada en mg l^{-1} se determinó como:

$$SS \text{ o } MP = \left(\frac{\text{peso}_2 - \text{peso}_1}{V} \right) \cdot 1000$$

donde, peso_2 es el peso del filtro después de filtrar en g; peso_1 , el peso del filtro antes de filtrar en g y V , el volumen de muestra filtrado en l. Para determinar el peso del filtro antes y después de filtrar, se utilizó una balanza de precisión METTLER AE 240 (10^{-5} g de precisión).

pH

La determinación de pH en el laboratorio se realizó sobre muestras filtradas a través de filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F utilizando un medidor de pH CRISON

MICRO PH 2001 con regulador de temperatura. La calibración del aparato se realizaba a temperatura ambiente con soluciones tampón correspondientes a pH= 4,00 y 7,02.

Conductividad

La conductividad se determinó en el laboratorio sobre muestras filtradas a través de filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F utilizando un conductímetro CRISON MICRO CM 2201. La conductividad de las muestras se determinó a 25°C y se expresó en $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Capacidad para neutralizar ácidos (CNA)

La determinación de la CNA, parámetro utilizado como sustituto de la alcalinidad, se realizó por duplicado sobre muestras filtradas por filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F. Se utilizaron los indicadores fenolftaleína para la CNA debida a los carbonatos e indicador mixto para la CNA total, y se valoró el cambio de pH con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02N mediante una bureta automática. A 100 ml de muestra se añadieron 2 o 3 gotas de fenolftaleína. La adición de este indicador nunca originó un cambio en la coloración de las muestras, indicando la ausencia de CNA debida a los carbonatos. Posteriormente se añadieron 2 o 3 gotas de indicador mixto con lo que la muestra quedó de color azul. Se comenzó a valorar con H_2SO_4 hasta observar un cambio a color rosa. El cálculo de la CNA total (CNAT) en meq l^{-1} se realizó utilizando la siguiente expresión:

$$CNAT = \frac{ml \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot N \cdot f \cdot 1000}{100}$$

donde N es la normalidad del ácido sulfúrico utilizado para la valoración y f es un factor de corrección de la normalidad del ácido sulfúrico.

Compuestos de fósforo

Fósforo Reactivo Soluble (PRS): El análisis de PRS se realizó por duplicado empleando el método propuesto por MURPHY & RILEY (1962). El molibdato amónico reacciona en medio ácido con el ortofosfato formando ácido fosfomolibdico que se reduce con ácido ascórbico a azul de molibdeno. La intensidad de color se mide por

espectrofotometría a una longitud de onda de 885 nm. En el método se incluyó la adición de tartrato de antimonio y potasio para evitar la interferencia potencial de otros iones como los silicatos. Las muestras se midieron en cubetas de cuarzo con un recorrido óptico de 10 cm.

La curva de calibración del método se realizó utilizando un rango de concentraciones de fósforo desde 0,1 hasta 0,7 $\mu\text{mol P l}^{-1}$. El límite inferior de detección del método es de 0,03 $\mu\text{mol P l}^{-1}$.

Fósforo Total (PT): Las muestras (2 réplicas) fueron sometidas a un proceso de digestión en autoclave (121° C durante 30') con una mezcla de persulfato potásico y ácido bórico en medio básico, con el objeto de convertir todas las formas de P presentes en ortofosfato, que se analizó siguiendo el método ya expuesto.

Para la curva de calibración se utilizó un rango de concentraciones de P desde 0,1 hasta 8 $\mu\text{mol P l}^{-1}$.

Compuestos de nitrógeno

Nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-): El análisis de N-NO_3^- se realizó por duplicado sobre muestras filtradas por filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F mediante el método espectrofotométrico en ultravioleta (APHA, 1992). Las muestras se acidificaron con ácido clorhídrico 1N para evitar la interferencia de hidróxidos y carbonatos. El análisis se realizó en cubetas de cuarzo de 1 cm de recorrido óptico. La lectura a 220 nm permite determinar la concentración de N-NO_3^- . Debido a que la materia orgánica disuelta puede absorber también a 220 nm, y que el N-NO_3^- no absorbe a 275 nm, se realizó una segunda lectura a 275 nm para corregir la absorbancia debida a la materia orgánica. La absorbancia debida exclusivamente al N-NO_3^- se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\text{absorbancia debida a } \text{N} - \text{NO}_3^- = A_{220} - 2 \cdot A_{275}$$

donde A_{220} y A_{275} es la absorbancia a 220 y 275 nm, respectivamente.

La curva de calibración se realizó utilizando un rango de concentraciones de nitrógeno desde 1,8 hasta 57,1 $\mu\text{mol N l}^{-1}$.

Las muestras correspondientes al período libre de hielo de 2000 fueron analizadas también mediante cromatografía iónica (DIONEX DX300) con el objeto de realizar una calibración entre métodos. La figura M.3. muestra los valores obtenidos mediante esta técnica frente a los obtenidos mediante el método espectrofotométrico en ultravioleta. La pendiente de la recta obtenida no fue significativamente diferente de la recta 1:1 ($F_{(1,46)} = 0,00$; $p = 0,964$). Dada esta elevada similitud en los valores de concentración de N-NO_3^- obtenidos de ambas técnicas, se seleccionó el método espectrofotométrico ya que por su sencillez permite realizar el análisis de manera inmediata evitando tener que almacenar las muestras.

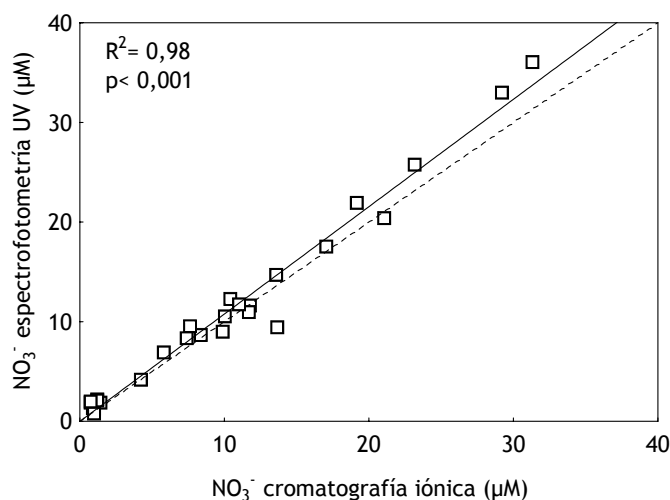


FIGURA M.3. Valores de concentración de N-NO_3^- (μM) obtenidos mediante cromatografía iónica representados frente a los obtenidos mediante espectrofotometría ultravioleta en las muestras de las lagunas de estudio y de la deposición atmosférica correspondientes al período libre de hielo de 2000. Resultado del análisis de regresión. La línea discontinua representa la razón 1:1.

Nitrógeno Total (NT): Las muestras (dos réplicas) eran digeridas en autoclave (120 °C durante 30') con una mezcla de persulfato potásico y ácido bórico en medio básico para convertir todas las formas de N presentes (inorgánicas y orgánicas) en nitratos que se analizaron mediante el método ya expuesto.

La curva de calibración se realizó utilizando un rango de concentraciones de nitrógeno desde 14,3 hasta 428,6 $\mu\text{mol N l}^{-1}$.

Sílice en forma de silicato (Si-SiO₄⁻)

El análisis de Si-SiO₄⁻ se realizó por duplicado sobre muestras filtradas por filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F mediante un método colorimétrico (APHA, 1992). El molibdato amónico reacciona en medio ácido con los silicatos dando lugar a ácido molibdosilícico que es reducido con ácido aminonaftolsulfónico dando lugar a un compuesto de color azul. La intensidad de color se mide en espectrofotómetro a una longitud de onda de 815 nm. La adición de ácido oxálico a las muestras destruye el ácido fosfomolibdico formado por reacción del molibdato amónico con los fosfatos.

La curva de calibración se realizó utilizando un rango de concentraciones de Si-SiO₄⁻ desde 0,9 hasta 34 μmol Si l⁻¹. El límite inferior de detección del método es de 0,7 μmol Si l⁻¹.

Cationes y aniones

El análisis de los diferentes cationes se realizó sobre muestras filtradas por filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F mediante absorción atómica utilizando un espectrómetro PERKIN ELMER 5100. Los cationes analizados fueron los siguientes: hierro (Fe), aluminio (Al), calcio (Ca), sodio (Na), potasio (K), y magnesio (Mg). El límite de detección del método para cada uno de los cationes analizados se muestra en la tabla M.1

El análisis de aniones se realizó sobre muestras filtradas por filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F mediante cromatografía iónica utilizando un cromatógrafo iónico DIONEX DX100. Los aniones analizados fueron cloruros (Cl⁻) y sulfatos (SO₄²⁻)*. El límite de detección del método para cada uno de los aniones analizados se muestra en la tabla M.1.

Ambos tipos de análisis fueron realizados por el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, a excepción de los análisis de aniones correspondientes al período libre de hielo de 2000 llevados a cabo en el Instituto del Agua (Universidad de Granada).

* La inclusión del nitrógeno en forma de nitrato en la sección “Compuestos de nitrógeno” y no junto al resto de los aniones se debe su interés como recurso para las comunidades biológicas de las lagunas.

TABLA M.1. Límites de detección de los métodos utilizados para determinar la concentración de cationes y aniones

ión	Límite de detección	ión	Límite de detección
Calcio	2,5 μM	Hierro	0,01 μM
Magnesio	0,8 μM	Aluminio	0,02 μM
Sodio	4,4 μM	Cloruro	0,3 μM
Potasio	5,1 μM	Sulfato	0,1 μM

Carbono orgánico disuelto (COD) en la columna de agua y carbono orgánico soluble en agua (COS-A) en la deposición atmosférica

El análisis de COD/COS-A se realizó por duplicado sobre muestras filtradas a través de filtros de fibra de vidrio Whatman GF/F previamente sometidos a combustión (500°C, 2 horas). El filtrado se recogió en viales de vidrio previamente sometidos a combustión (500°C, 2 horas) y se acidificó con HCl concentrado hasta $\text{pH} < 2$ para eliminar todo el carbono inorgánico. Los viales se almacenaron en oscuridad a 4°C hasta el momento de su análisis. La concentración de COD/COS-A fue determinada en un analizador Shimadzu TOC-5000, equipado con un catalizador de cuarzo platinizado especial para análisis de alta sensibilidad (BENNER & STROM, 1993). Se realizó una purga de las muestras durante 20 minutos para eliminar posibles restos de carbono inorgánico disuelto. Entre tres y cinco inyecciones fueron analizadas por cada muestra y por cada blanco (agua ultrapura Milli-Q®). El valor del blanco se restó del valor de COD/COS-A obtenido para cada muestra. La utilización de esta técnica para cuantificar el carbono orgánico soluble en agua de la deposición atmosférica ha mostrado una gran precisión (YANG ET AL. 2003). Todos los análisis de COD/COS-A fueron realizados por la Universidad de Innsbruck (Austria) por cortesía del Dr. R. Sommaruga.

Capítulo 1

***Deposición atmosférica sobre el área de estudio:
Cuantificación y caracterización***

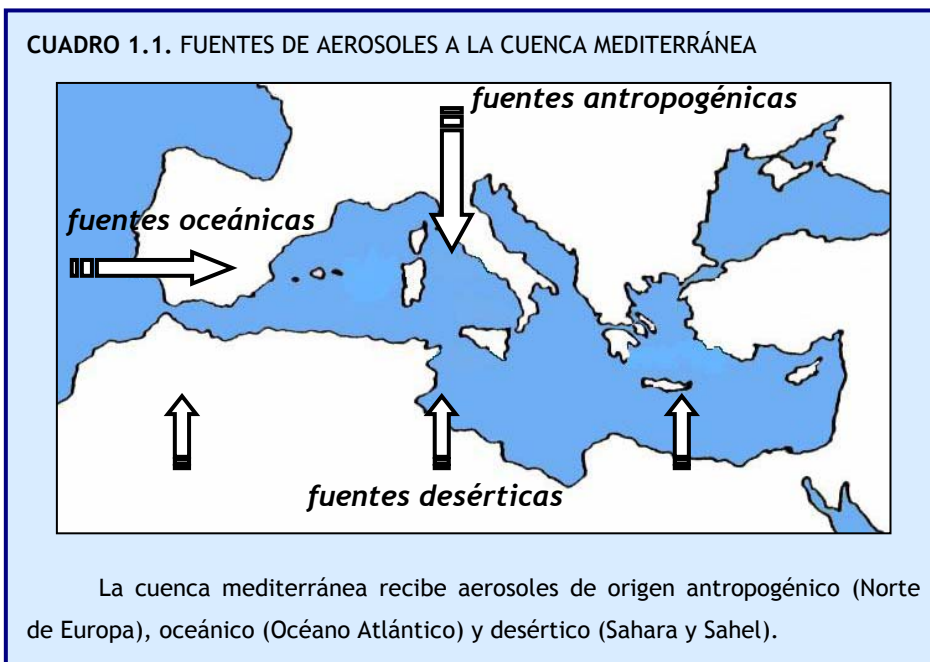
1.1. INTRODUCCIÓN

Los aerosoles depositan sobre la superficie terrestre u oceánica mediante acción de la fuerza de la gravedad (deposición seca) o arrastrados por la lluvia (deposición húmeda). La contribución relativa de cada uno de estos procesos es variable entre elementos y está estrechamente ligada al área geográfica (SCHLESINGER, 1997). A pesar de que la lluvia es un modo muy eficiente de deposición de aerosoles, la deposición seca puede llegar a ser el mecanismo dominante de deposición de algunos elementos en zonas con escasas precipitaciones (HERUT ET AL. 1999).

La magnitud y composición de la deposición atmosférica es altamente variable entre distintas zonas del planeta dependiendo de la proximidad a las distintas fuentes (HEINTZERBERG, 1989). Las regiones situadas en las proximidades de zonas áridas reciben cantidades notables de aerosoles minerales, mientras que, en zonas que reciben una importante influencia oceánica, los aerosoles marinos son los constituyentes principales de la deposición atmosférica. Por otro lado, las zonas con importante actividad humana reciben aerosoles de origen mayoritariamente antropogénico.

En un contexto regional, el Mediterráneo es un área donde confluyen aerosoles procedentes de todos los tipos de orígenes (CUADRO 1.1) y la contribución relativa de cada uno de ellos presenta una elevada variabilidad espacial. La cuenca oriental del Mediterráneo recibe aerosoles procedentes tanto de fuentes antropogénicas del Norte de Europa como de fuentes desérticas del Norte de África (HERUT ET AL. 1999). La influencia antropogénica es especialmente importante al norte del Mediterráneo donde puede enmascarar la influencia de otras fuentes como la desértica (BERGAMETTI ET AL. 1992; MIGON & SANDRONI, 1999).

Sierra Nevada se localiza en el sureste de la Península Ibérica, en el extremo suroccidental del mar Mediterráneo. La lejanía respecto al Norte de Europa y la escasa frecuencia de vientos de componente Norte sugiere una baja influencia directa de fuentes antropogénicas concretas sobre la deposición atmosférica en esta zona, que estaría altamente condicionada por masa de aire de origen fundamentalmente oceánico y desértico. Los escasos estudios realizados sobre la entrada de aerosoles al sur de la Península Ibérica zona indican un componente sahariano mayoritario (RODRÍGUEZ ET AL. 2001).



Hasta la fecha la mayoría de los estudios sobre deposición atmosférica se ha centrado en cuantificar y caracterizar el material transportado por la lluvia (AVILA ET AL. 1997, 1998; HERUT ET AL. 1999). Esta técnica puede representar una importante subestima de los aportes atmosféricos totales en áreas con escasa pluviometría. Por otro lado, la utilización de colectores sin sensor de humedad, si bien permite cuantificar los aportes atmosféricos totales, fracasa a la hora de evaluar la contribución relativa de cada uno de los modos de deposición (SCHLESINGER ET AL. 1982). Los intentos de evaluar los aportes procedentes de deposición seca se han basado principalmente en la toma de muestras por filtración de aerosoles contenidos en la atmósfera y posterior estima de su tasa de deposición en base a la velocidad de sedimentación de cada uno de los constituyentes (KUBILAY ET AL. 2000; SIROIS ET AL. 2001; MARKAKI ET AL. 2003). Frente a esta multitud de aproximaciones metodológicas, la utilización de colectores automáticos de deposición seca y húmeda permite cuantificar y caracterizar adecuadamente el material de origen atmosférico derivado de la deposición seca y húmeda. No obstante, esta aproximación no ha estado exenta de críticas asociadas fundamentalmente a la posibilidad de resuspensión (MARKAKI ET AL. 2003).

De entre este conjunto de aproximaciones metodológicas, en este estudio se utilizó un colector automático dotado de un sensor de humedad (MTX® ARS 1010) para realizar un análisis exhaustivo de la deposición atmosférica, seca y húmeda, sobre Sierra Nevada. A pesar de los posibles errores asociados a la resuspensión de las partículas, este método posee la ventaja de obtener datos reales de deposición, por lo que aparece como la alternativa más adecuada dado el objetivo general de este estudio de evaluar su efecto sobre las lagunas. Los principales objetivos de este primer capítulo de la Memoria de Tesis Doctoral que se presenta fueron los siguientes:

- Examinar la variabilidad estacional e interanual en la magnitud y composición de la deposición atmosférica seca y húmeda sobre el área de estudio.
- Evaluar la contribución relativa de la deposición seca y húmeda al aporte atmosférico total de los distintos elementos.
- Identificar los principales orígenes de la deposición atmosférica sobre el área de estudio, con especial atención a las intrusiones de origen sahariano.
- Evaluar la influencia de los patrones de circulación atmosférica general sobre la deposición atmosférica en el área de estudio.

1.2. MATERIAL Y MÉTODOS

1.2.1. Cuantificación de la deposición atmosférica sobre el área de estudio

Todos los detalles acerca del protocolo de muestreo de la deposición atmosférica y de los métodos utilizados para determinar las variables químicas se explican en la sección “Material y Métodos” (pág. 31-39).

Cálculo de la deposición atmosférica seca y húmeda

La concentración de todos los parámetros determinados en las muestras de deposición atmosférica seca y húmeda recogidas durante cada semana, fue convertida a unidades de deposición diaria por unidad de superficie mediante la siguiente expresión:

$$\text{Deposición atmosférica (m}^{-2} \text{ día}^{-1}) = \frac{[X]}{A \cdot 7 (\text{días})} \cdot F$$

donde, $[X]$ es la concentración (l^{-1}) del constituyente X en la muestra de deposición atmosférica seca o húmeda recogida durante cada semana; A es el área del recipiente instalado en el colector de deposición ($0,0667 m^2$), y F es un factor de corrección del volumen de lluvia caída. F toma un valor de 1 para las muestras de deposición atmosférica seca y cuando el volumen de lluvia caída es inferior a un litro. Si el volumen de lluvia caído es superior a un litro, F toma el valor del volumen de lluvia caído, expresado en litros.

Introducción de una corrección por turbidez en el análisis de fósforo total.

Las muestras de deposición atmosférica seca y húmeda pueden mostrar una elevada turbidez originada por el material particulado en suspensión. Esta turbidez puede interferir en el análisis espectrofotométrico de fósforo total, por lo que se aconseja realizar una lectura de la absorbancia a 885 nm antes de la adición de los reactivos específicos del método (APHA, 1992). En este estudio, se comenzó a realizar esta corrección el 2 de abril de 2001. Para corregir las muestras anteriores a la introducción de la corrección (cuatro primeros meses de estudio) se utilizó la recta de regresión obtenida entre la absorbancia a 885 nm debida a la turbidez y la concentración de material particulado (Figura 1.1).

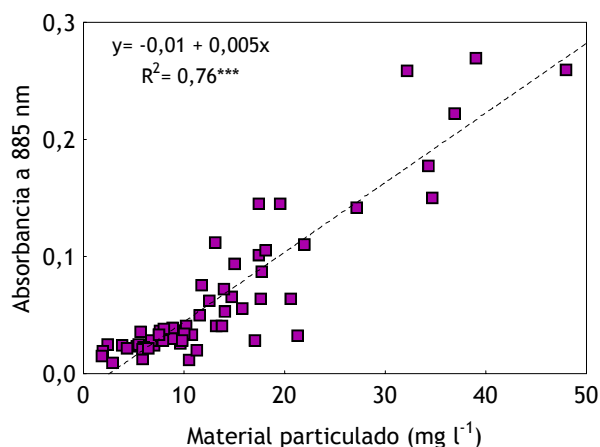


FIGURA 1.1. Relación entre la concentración de material particulado ($mg l^{-1}$) en las muestras de deposición atmosférica y la lectura de absorbancia a 885 nm previa a la adición de los reactivos correspondientes al análisis de fósforo total (PT). Resultado del análisis de regresión y recta de regresión obtenida. $^{***}p < 0,001$.

1.2.2. Caracterización de la deposición atmosférica sobre el área de estudio

Indicadores de origen oceánico

La concentración de los iones sodio y cloro en la deposición atmosférica suele utilizarse como un índice de la importancia relativa del océano como fuente de constituyentes disueltos en la lluvia y en los aerosoles. Generalmente, se prefiere el ión sodio al cloro, ya que éste último puede derivar también de fuentes continentales o antropogénicas. Además, el cloro puede verse afectado por procesos de volatilización en la atmósfera en presencia de ácido nítrico (ROBBINS ET AL. 1959), con un consecuente déficit en la razón $\text{Cl}^- : \text{Na}^+$ respecto a la razón marina. Puede asumirse, por tanto, que todo el ión sodio deriva del océano y que la contribución oceánica del resto de los iones mantendrá una razón respecto al sodio similar a la del agua de mar (SCHLESINGER ET AL. 1982).

Para evaluar la importancia relativa del océano como fuente de la deposición atmosférica sobre el área de estudio se calcularon, en cada muestra de deposición atmosférica seca y húmeda, las siguientes razones molares:

- $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+$ (= 0,023 en agua de mar)
- $\text{Mg}^{2+} : \text{Na}^+$ (= 0,123 en agua de mar)
- $\text{SO}_4^{2-} : \text{Na}^+$ (= 0,019 en agua de mar)
- $\text{K}^+ : \text{Na}^+$ (= 0,024 en agua de mar)

Estas razones molares se calcularon utilizando los datos de concentración ($\mu\text{mol l}^{-1}$) de los distintos elementos en la deposición atmosférica seca y húmeda. Si la razón entre la concentración de uno de los elementos y la de sodio es similar a la razón típica de agua de mar, entonces puede asumirse un origen predominantemente marino del elemento en cuestión. Si, por el contrario, la razón obtenida es superior a la razón observada en el agua de mar, existe un porcentaje del elemento en cuestión que procede de fuentes no oceánicas. Todas las razones características del agua de mar fueron obtenidas de SCHLESINGER ET AL. (1982).

En los casos en los que la razón obtenida fue superior a la observada en el agua de mar, se calculó el porcentaje del elemento X de origen no oceánico (X_{nss} , del inglés *non sea spray*) mediante la siguiente expresión:

$$X_{nss} = \frac{X_{muestra} - X_{oceánico}}{X_{muestra}} \cdot 100$$

donde $X_{oceánico} = Na_{muestra} \cdot \left(\frac{X}{Na}\right)_{agua\ de\ mar}$

Intrusiones de origen sahariano

La identificación de los episodios de intrusión de origen sahariano sobre el sur de la Península Ibérica fue coordinada por el Dr. X. Querol (Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”, CSIC, Barcelona), con el objeto de elaborar un informe acerca de la influencia de este tipo de eventos sobre la concentración en la atmósfera de partículas en suspensión en la Península Ibérica (QUEROL ET AL. 2002, 2003). La metodología seguida por el Dr. Querol para la detección de episodios de intrusión sahariana se basa en los siguientes pasos:

- *Revisión de niveles de partículas en suspensión totales (PST)*. En primer lugar, se realiza una descripción de la variación estacional de los niveles de partículas en estaciones de muestreo distribuidas por toda la geografía española para obtener una primera aproximación a la ubicación temporal de los eventos de elevados niveles de PST.
- *Análisis de retrotrayectorias*. Permiten identificar el origen y desplazamiento de las masas de aire que alcanzan una determinada zona de estudio.
- *Índice TOMS* (del inglés, *Total Ozone Mapping Spectrometer*). El TOMS, acoplado al satélite Earth Probe desde 1997, realiza medidas diarias de absorción por parte de la atmósfera de radiación ultravioleta. De estas medidas de absorción se derivan estimas de la cantidad de partículas presentes en la atmósfera. El índice TOMS se proporciona diariamente por el *Goddard Space Flight Center* dependiente de la NASA (U.S.A), tanto en modo gráfico como numérico. Los mapas de índice de aerosoles TOMS permiten visualizar el origen de las masas de aerosoles localizadas por encima de 2000 m snm. de altitud. A altitudes más bajas, la sensibilidad del TOMS disminuye notablemente. Considerando que el transporte de aerosoles tiene lugar principalmente a altitudes comprendidas entre 1500 y 4000 m sobre el nivel del mar (TALBOT ET AL.

1986), este índice es un buen indicador de la presencia de aerosoles saharianos en la atmósfera.

- *Imágenes de satélite SeaWiFS.* Las imágenes del satélite SeaWiFS confirman la existencia de una intrusión de origen sahariano sobre el área de estudio (Goddard Space Flight Center, NASA).

- *Simulaciones SKIRON y DREAM-ICOD.* Desarrolladas por la Universidad de Atenas y el Institute for Coastal Dynamics (Malta), respectivamente, son utilizadas para la descripción de la distribución espacial de polvo de origen africano sobre Europa.

En particular, en este estudio se llevaron a cabo análisis de retrotrayectorias específicos para la localización de los colectores de deposición. Para cada muestra de deposición atmosférica, se identificó el origen y trayectoria de las masas de aire durante durante cinco días, a las dos altitudes consideradas en este estudio: 1000 y 2900 m snm. Todos los análisis de retrotrayectorias se realizaron según el modelo HYSPLIT (del inglés, *HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), al que puede accederse a través del NOAA Air Resources Laboratory (DRAXLER & ROLPH, 2003; ROLPH, 2003).

Además de los mapas TOMS, en este estudio se utilizaron los datos numéricos de este índice de aerosoles para evaluar la influencia de la concentración de aerosoles en la atmósfera alta sobre la cantidad de material particulado depositada sobre el área de estudio. El índice de aerosoles TOMS toma valores positivos cuando existen aerosoles con capacidad de absorber la radiación ultravioleta (p. ej. polvo) y negativos para los aerosoles que no absorben radiación ultravioleta (p. ej. sulfatos). Los datos del índice TOMS se presentan en una tabla ASCII (288x180) desde 89,5°S hasta 89,5°N de latitud, y desde 179,375°W hasta 179,375°E de longitud. Se proporciona un dato de índice TOMS cada 1,25° de longitud y cada 1° de latitud. En este estudio se seleccionó el dato de índice TOMS correspondiente a la longitud 4,375°W dentro de la franja de latitud comprendida entre 36,5°N y 37,5°N. Para extraer el índice TOMS correspondiente a esa posición de cada día de los dos años de estudio, se escribió un programa que lee todos los datos que se encuentran en un directorio determinado y obtiene el dato útil, que es escrito en un fichero de salida. Una vez obtenidos todos los datos diarios del índice TOMS se calculó la media correspondiente a cada una de las semanas de muestreo de deposición atmosférica.

1.2.3. Influencia de la circulación atmosférica sobre la deposición atmosférica en el área de estudio

Para evaluar la influencia de los patrones de circulación atmosférica general sobre la deposición atmosférica sobre el área de estudio, se seleccionaron los siguientes parámetros:

- **Posición de la Zona de Convergencia Inter-tropical (ZCIT).** Se utilizaron los datos facilitados por el *Climate Prediction Center* dependiente del *National Weather Service (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA, U.S.A.)*. Este servicio proporciona al usuario la posición (expresada en °N de latitud) de la ZCIT media cada diez días desde 1988 para la región situada entre 15°W y 35°E. La determinación de la posición de la ZCIT se realiza entre los meses de abril y octubre. Para llevar a cabo este estudio se utilizó el promedio de la posición de la ZCIT sobre la región comprendida entre el límite occidental del continente africano (15°W) y 5°E (longitud equivalente desde el área de estudio situada a 5°W).

Para adecuar los datos de deposición atmosférica de material particulado sobre el área de estudio (semanales) a los de posición de la ZCIT (cada diez días), se estimó la cantidad media de material particulado depositado durante los períodos (10 días) correspondientes a los datos de posición de la ZCIT. El método seguido para realizar esta estima se ilustra en la Tabla 1.1.

- **Índice NAO** (del inglés, *North Atlantic Oscillation*). El índice NAO se define como la diferencia de presión a nivel del mar entre dos estaciones situadas cerca de los centros de acción sobre Islandia y las Azores. La estación del norte es invariable y se sitúa en Stykkisholmur (Islandia). Las estaciones sur más utilizadas son: Ponta Delgada (Azores), Lisboa (Portugal) y Gibraltar. En este estudio se utilizó el índice NAO en el que la estación sur es Lisboa (HURRELL, 1995). El *Climate Prediction Center* dependiente del *National Weather Service (NOAA, U.S.A.)* proporciona las medias mensuales del índice NAO. Para adecuar los datos de deposición atmosférica de material particulado de este estudio (semanales) a los datos del índice NAO (mensuales), se estimó la cantidad media de material particulado depositada mensualmente siguiendo un procedimiento similar al explicado en el apartado anterior.

TABLA 1.1. Estima de la cantidad de material particulado (MP) depositada sobre el área de estudio durante los períodos correspondientes a los datos disponibles de la posición de la Zona de Convergencia Inter-tropical. Para ilustrar el método seguido para realizar la estima se utiliza la segunda decena del mes de abril de 2001, que incluye los muestreos de deposición atmosférica seca del 09/04/01 y del 16/04/01.

		MP diario (mg m^{-2})			
Cantidad de MP depositada entre 09/04/01 y 15/04/01	09/04/01	21,95	Cantidad de MP depositada entre 11/04/01 y 20/04/01	$330,37 \text{ mg m}^{-2}$ <div style="text-align: center;"> $\downarrow \div 10 \text{ días}$ $33,0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ </div>	
	10/04/01	21,95			
	11/04/01	21,95			
	12/04/01	21,95			
	13/04/01	21,95			
	14/04/01	21,95			
	15/04/01	21,95			
Cantidad de MP depositada entre 16/04/01 y 22/04/01	16/04/01	44,12			
	17/04/01	44,12			
	18/04/01	44,12			
	19/04/01	44,12			
	20/04/01	44,12			
	21/04/01	44,12			
	22/04/01	44,12			

1.2.4. Tratamiento estadístico de los datos

En este capítulo, se utilizaron varios análisis estadísticos para llevar a cabo la elaboración de los datos obtenidos:

- *Análisis de correlación de Pearson.* Se realizaron para evaluar posibles relaciones entre las distintas variables químicas determinadas en la deposición atmosférica.
- *Análisis de regresión simple y múltiple.* Este tipo de análisis se utilizó para evaluar la dependencia de la magnitud o composición de la deposición atmosférica de uno o varios factores. En algunos casos, se realizaron análisis de paralelismo entre distintas rectas de regresión para evaluar diferencias entre variables en el grado de dependencia de un mismo factor (SOKAL & ROHLF, 1994).

- *Análisis de la t de Student.* Este test se realizó para comparar pares de promedios de variables de la deposición atmosférica en función de parámetros como la altitud (1000 m y 2900 m snm), el año (2001 y 2002) o el origen (sahariano y no sahariano).

En todos los casos, la normalidad y la homogeneidad de varianzas se examinaron con los análisis de Shapiro y de Barlett, respectivamente (SOKAL & ROHLF, 1994). Para cumplir las condiciones de normalidad, las variables fueron transformadas logarítmicamente.

1.3. RESULTADOS

1.3.1. Cuantificación de los aportes atmosféricos sobre el área de estudio

Material particulado

La deposición atmosférica seca de material particulado (MP) en el colector situado a 1000 m sobre el nivel del mar mostró una marcada estacionalidad durante todo el período de muestreo con máximos en primavera y verano y mínimos en invierno (Figura 1.2). Por el contrario, el material particulado recogido por la deposición húmeda mostró un patrón irregular con valores puntuales muy elevados (Figura 1.2). Un análisis de regresión entre esta deposición húmeda de MP como variable dependiente y el volumen de lluvia caído indicó una dependencia significativa de este parámetro ($R^2=0,16$; $p < 0,05$; $n=55$).

En cuanto a los totales anuales, la deposición atmosférica seca de MP sobre el colector situado a 1000 m snm fue similar en 2001 ($8,6 \text{ g m}^{-2}$) y en 2002 ($8,9 \text{ g m}^{-2}$); la deposición húmeda tampoco mostró diferencias importantes entre años ($2,3 \text{ g m}^{-2}$ en 2001 y $2,4 \text{ g m}^{-2}$ en 2002). A lo largo de cada uno de los dos años de estudio, la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de MP a 1000 m snm fue de $10,9 \text{ g m}^{-2}$ en 2001 y $11,3 \text{ g m}^{-2}$ en 2002, de los cuales la deposición húmeda representó sólo un 21% en cada uno de los años estudiados.

La figura 1.3 muestra la deposición atmosférica seca y húmeda de material particulado en el colector situado a 2900 m snm durante los veranos de 2000, 2001, y 2002. En el colector situado a 2900 m snm, la deposición atmosférica de MP, tanto seca como húmeda, fue superior en el verano de 2001 que en el 2002 (Figura 1.4). La

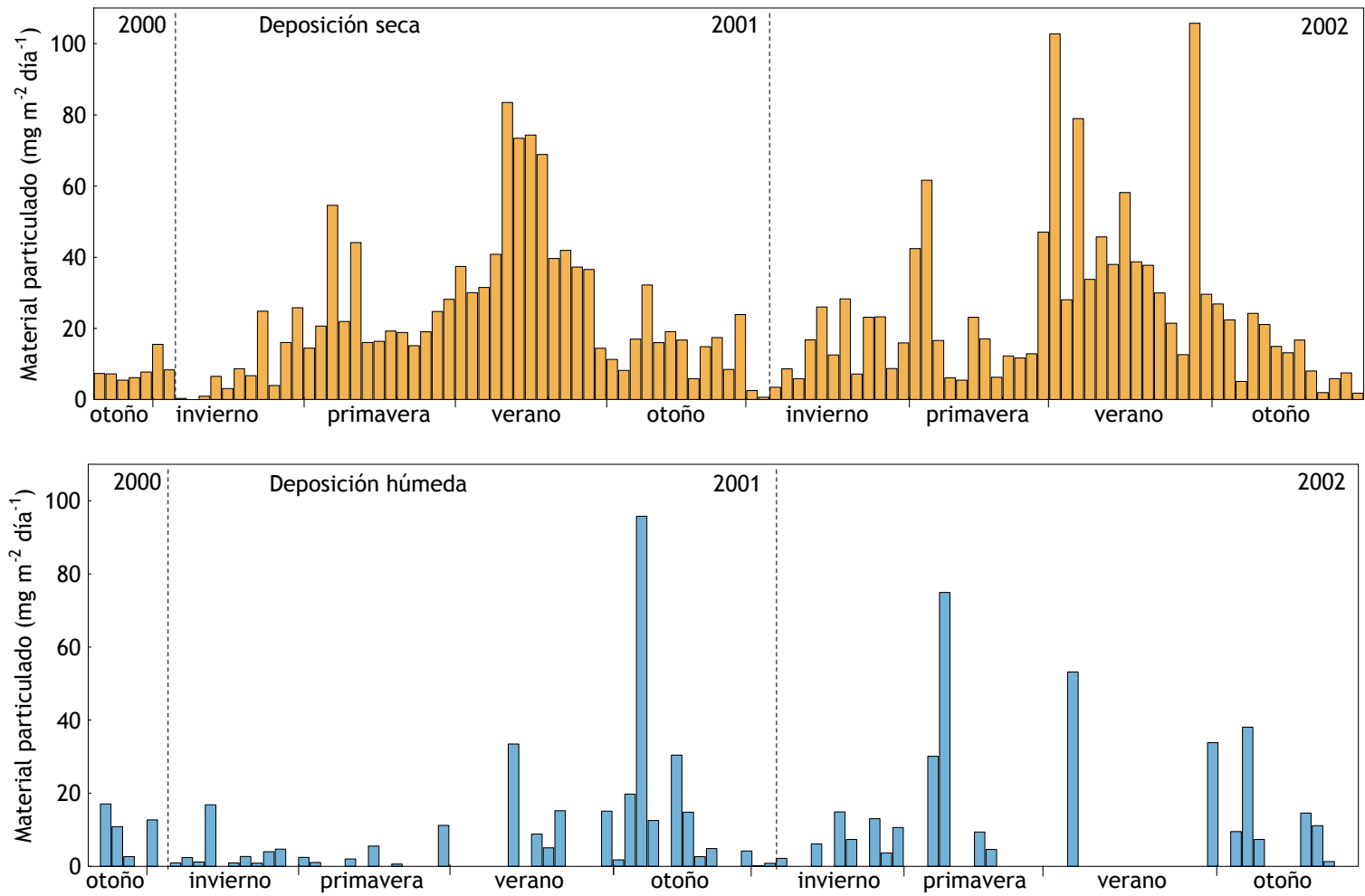


FIGURA 1.2. Variabilidad estacional en la deposición atmosférica seca (panel superior) y húmeda (panel inferior) de material particulado sobre el colector de deposición situado a 1000 m de altitud durante el período de estudio.

cantidad total de MP depositada a 2900 m durante cada uno de los veranos estudiados fue de 3,2 g m⁻² en 2000, 7,6 g m⁻² en 2001 y 5,2 g m⁻² en 2002. En 2001 y en 2002, la contribución de la deposición seca fue de un 69% y un 70%, respectivamente.

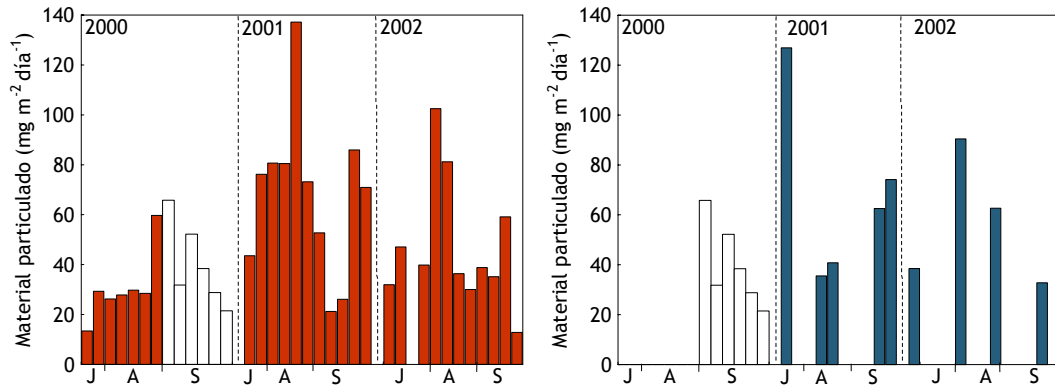


FIGURA 1.3. Deposición atmosférica seca (panel izquierdo) y húmeda (panel derecho) de material particulado sobre el colector situado a 2900 m snm durante los períodos estivales de 2000, 2001 y 2002. La deposición caída durante el mes de septiembre de 2000 corresponde a la suma de deposición seca y húmeda. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

Comparando la deposición atmosférica a las dos altitudes de estudio durante los períodos estivales, la cantidad de MP depositada fue superior a 2900 m snm que a 1000 m snm, tanto en modo seco como húmedo, a lo largo de los períodos estivales de 2001 y 2002, aunque las diferencias fueron menos acusadas en 2002 que en el verano anterior (Figura 1.4).

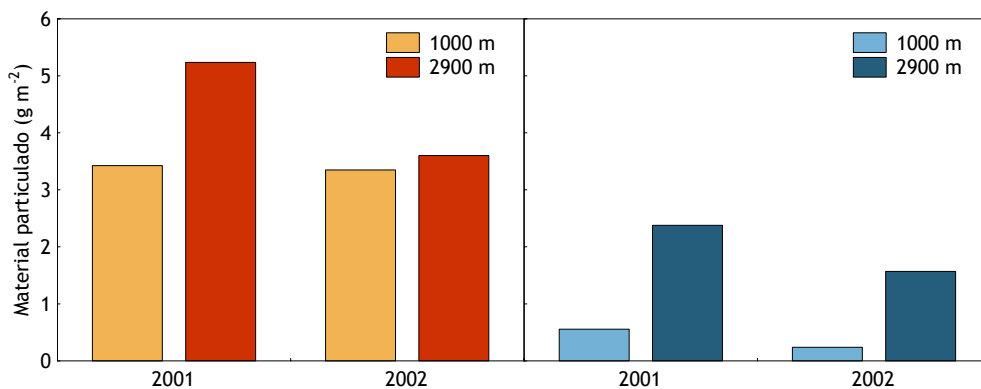


FIGURA 1.4. Cantidad total de material particulado (g m⁻²) depositada en modo seco (panel de la izquierda) y en modo húmedo (panel de la derecha) durante los períodos estivales de 2001 y 2002 en los colectores de deposición atmosférica situados a 1000 m y 2900 m snm.

Compuestos de fósforo

Al igual que se observó para el material particulado, la deposición atmosférica seca de fósforo total (PT) en el colector situado a 1000 m snm mostró una marcada estacionalidad con valores máximos en primavera y verano y mínimos en invierno (Figura 1.5). En consecuencia, ambas variables (MP y PT) mostraron una correlación altamente significativa ($r= 0,45$; $p< 0,001$; $n= 107$). La deposición atmosférica húmeda de PT no mostró un patrón estacional (Figura 1.5) y dependió de la cantidad de lluvia caída ($R^2= 0,12$; $p< 0,01$; $n= 54$).

La deposición seca anual de PT fue muy superior en 2001 ($451,5 \mu\text{mol m}^{-2}$) que en 2002 ($285,5 \mu\text{mol m}^{-2}$); la deposición húmeda de PT también fue superior en 2001 ($184,1 \mu\text{mol m}^{-2}$) que en 2002 ($104,7 \mu\text{mol m}^{-2}$), aunque la diferencia fue menos acusada. La cantidad total de PT depositado tanto en modo seco como húmedo fue de $635,6 \mu\text{mol m}^{-2}$ en 2001, mientras que en 2002 este valor fue de sólo $390,1 \mu\text{mol m}^{-2}$. La contribución de la deposición húmeda al aporte total de PT en 2001 y 2002 fue de un 29% y un 27%, respectivamente. Para evaluar la dependencia del aporte total de PT del modo de deposición (seca o húmeda) se llevó a cabo un análisis de regresión múltiple con la deposición total (seca + húmeda) de PT como variable dependiente y la deposición seca de material particulado y el volumen de lluvia como variables independientes. Los resultados muestran que ambas variables contribuyeron de forma significativa al aporte de PT, aunque el coeficiente de regresión estandarizado fue superior en el caso de la deposición seca de material particulado (Tabla 1.2).

TABLA 1.2. Resultado del análisis de regresión múltiple realizado para evaluar la dependencia del aporte total de PT ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) del modo de deposición. β = Coeficiente de regresión estandarizado; b = coeficiente de regresión no estandarizado; R^2 = coeficiente de determinación.

	β	b	
Deposición seca MP ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	0,32	0,01	$p< 0,001$
Lluvia (mm d^{-1})	0,24	0,08	$p< 0,05$
Intercepción		0,97	$p< 0,001$
$R^2= 0,12$; $p< 0,001$			

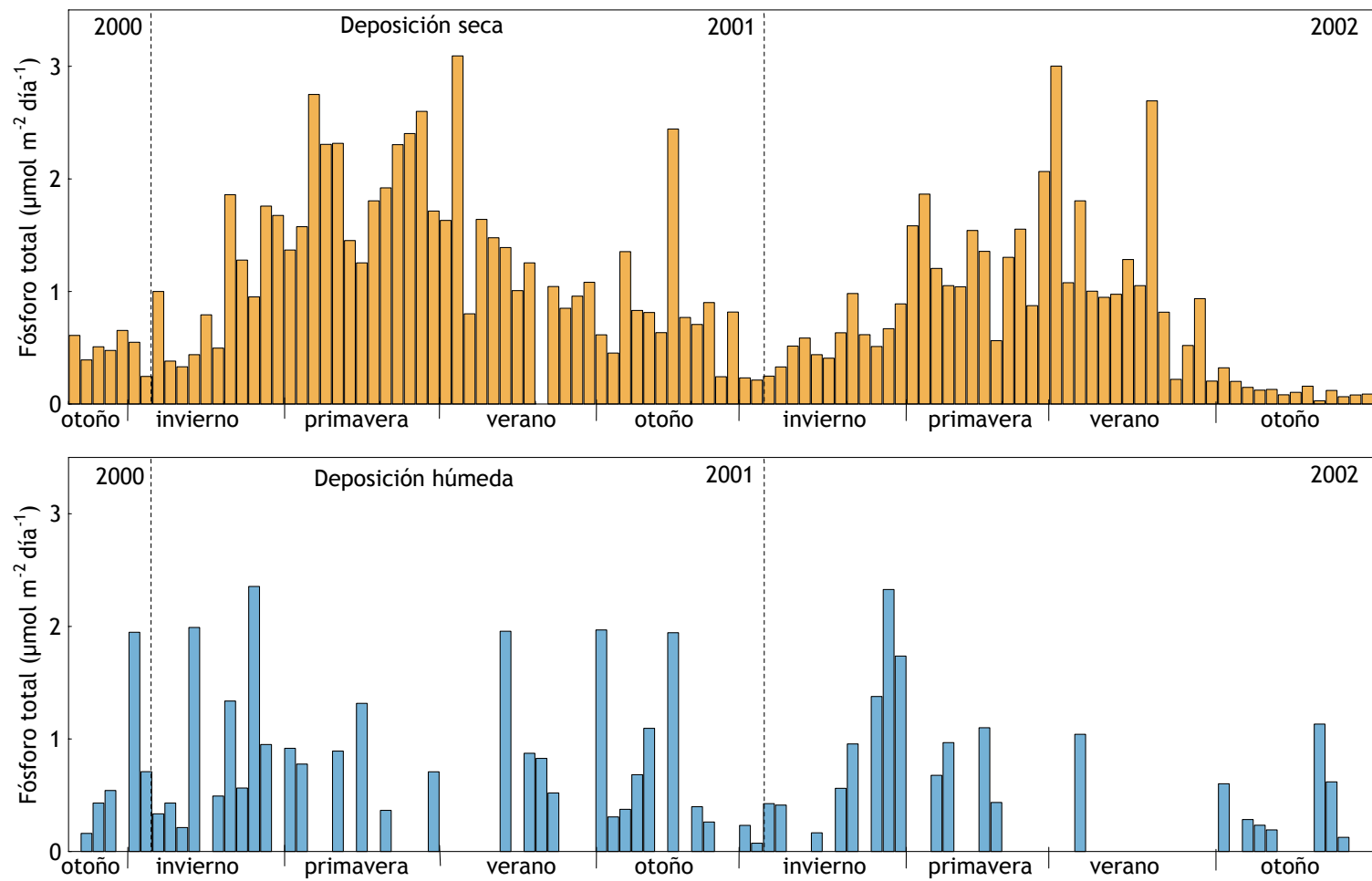


FIGURA 1.5. Variabilidad estacional en la deposición atmosférica seca (panel superior) y húmeda (panel inferior) de fósforo total a 1000 m durante el período de estudio.

La figura 1.6 muestra la variabilidad temporal de la deposición atmosférica seca y húmeda de fósforo total en el colector situado a 2900 m snm durante los veranos de 2000, 2001, y 2002. A esta altitud, la cantidad de PT depositada fue mayor en 2001 que

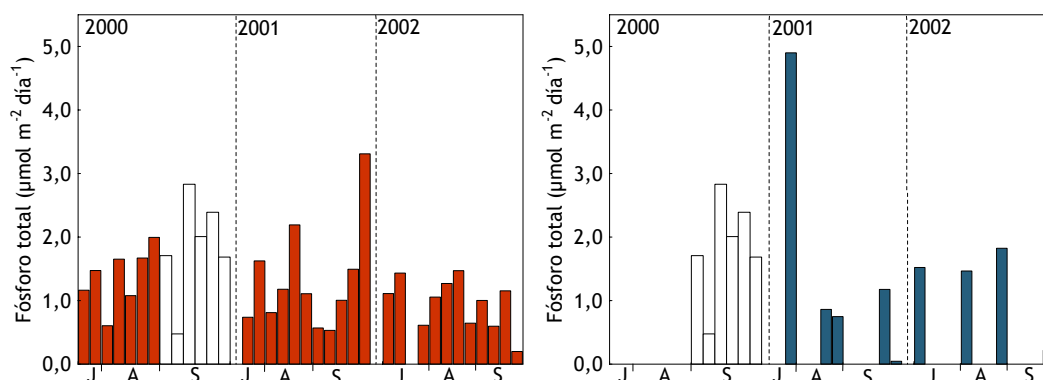


FIGURA 1.6. Deposición atmosférica seca (izquierda) y húmeda (derecha) de fósforo total sobre el colector situado a 2900 m snm durante los períodos estivales de 2000, 2001 y 2002. La deposición caída durante el mes de septiembre de 2000 corresponde a la suma de deposición seca y húmeda. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

en 2002, tanto en modo seco como húmedo (Figura 1.7). La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de PT en el colector situado a 2900 m fue de $145,2 \mu\text{mol m}^{-2}$ en 2000, $156,1 \mu\text{mol m}^{-2}$ en el verano de 2001, y de $109,1 \mu\text{mol m}^{-2}$ en 2002. En 2001 y 2002, la deposición seca contribuyó en un 65% y un 68%, respectivamente, al aporte total de PT.

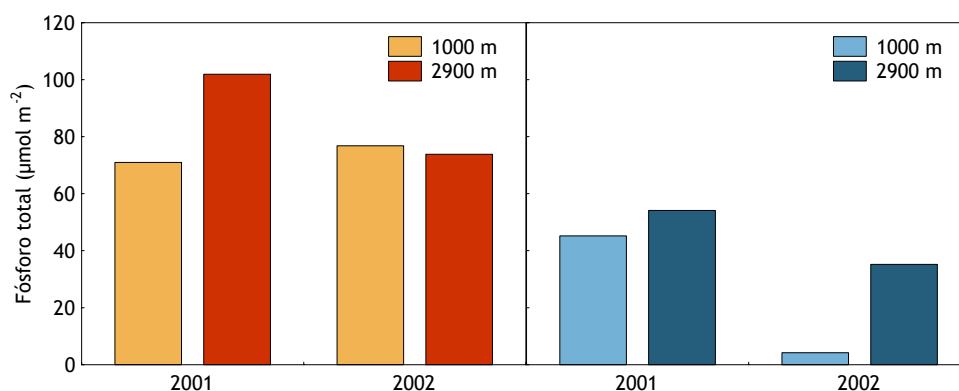


FIGURA 1.7. Cantidad total de fósforo total ($\mu\text{mol m}^{-2}$) depositada en modo seco (panel de la izquierda) y húmedo (panel de la derecha) durante los períodos estivales de 2001 y 2002 a 1000 m y 2900 m snm.

Comparando la cantidad de PT depositado a las dos altitudes estudiadas durante cada uno de los veranos, en 2001 la deposición atmosférica de PT, tanto seca como húmeda, fue superior a 2900 m que a 1000 m, aunque la diferencia fue mayor en el caso de la deposición seca. En 2002, la deposición seca de PT no mostró diferencias entre las dos altitudes; la cantidad de PT depositada en modo húmedo fue muy superior a 2900 m que a 1000 m donde sólo se registró un evento de lluvia en todo el período estival (Figura 1.7).

La fracción de fósforo reactivo soluble (PRS) respecto al PT, indicativa de la solubilidad del fósforo atmosférico, mostró una elevada variabilidad a lo largo de los dos años de estudio en el colector de deposición situado a 1000 m de altitud, oscilando entre el 0%* y el 97,7% (Figura 1.8).

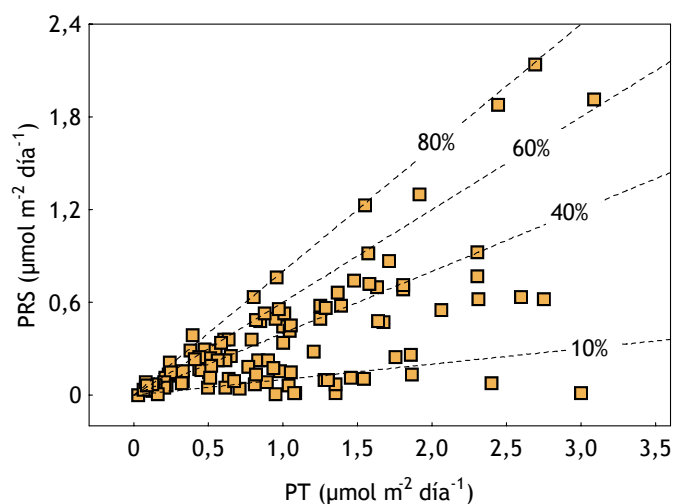


FIGURA 1.8. Relación entre la deposición atmosférica seca de fósforo total (PT) y fósforo reactivo soluble (PRS) en el colector situado a 1000 m durante el período de estudio. Resultado del análisis de regresión y recta de regresión obtenida. Las líneas discontinuas representan porcentajes seleccionados de PRS respecto a PT.

Al igual que la deposición seca, la fracción de PRS respecto al PT en la deposición húmeda a 1000 m también mostró un amplio rango de variación con valores que oscilaron entre 2,3% y 81,3% (Figura 1.9).

* Concentración de PRS por debajo del límite de detección del método.

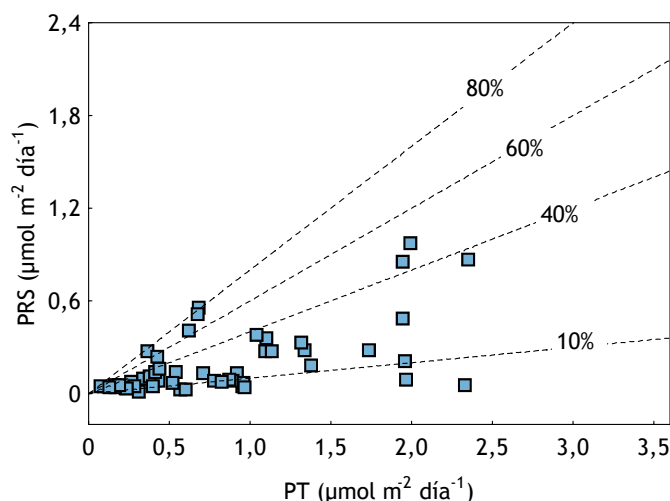


FIGURA 1.9. Relación entre la deposición húmeda de fósforo total (PT) y de fósforo reactivo soluble (PRS) en el colector situado a 1000 m durante el período de estudio. Resultado del análisis de regresión y recta de regresión obtenida. Las líneas discontinuas representan porcentajes seleccionados de PRS respecto a PT.

Compuestos de nitrógeno

Al contrario de lo que se observó para el material particulado y el fósforo total, la deposición atmosférica seca de nitrógeno total (NT) a 1000 m de altitud no mostró ningún patrón de variación estacional. La deposición seca de NT se mantuvo prácticamente constante a lo largo de los dos años de estudio a excepción de puntuales incrementos muy acusados (Figura 1.10). En consecuencia, la deposición seca de NT no mostró ninguna correspondencia con la deposición seca de material particulado durante el período de estudio ($r= 0,03$; $p= 0,784$; $n= 104$). De manera similar a lo observado para el material particulado y el fósforo total, la deposición húmeda de NT no mostró ningún patrón de variabilidad estacional (Figura 1.10) y mantuvo una dependencia de la cantidad de lluvia caída ($R^2= 0,29$; $p< 0,001$; $n= 53$).

La deposición seca de NT recogida en cada uno de los años de estudio fue mayor en 2001 ($22095,2 \mu\text{mol m}^{-2}$) que en 2002 ($13326,0 \mu\text{mol m}^{-2}$), mientras que la deposición húmeda fue similar en ambos años de estudio ($23132,6 \mu\text{mol m}^{-2}$ en 2001 y $20585,6 \mu\text{mol m}^{-2}$ en 2002). La deposición total (seca + húmeda) de NT sobre el colector situado a 1000 m fue de $45227,8 \mu\text{mol m}^{-2}$ en 2001, y de $33911,6 \mu\text{mol m}^{-2}$ en 2002. La

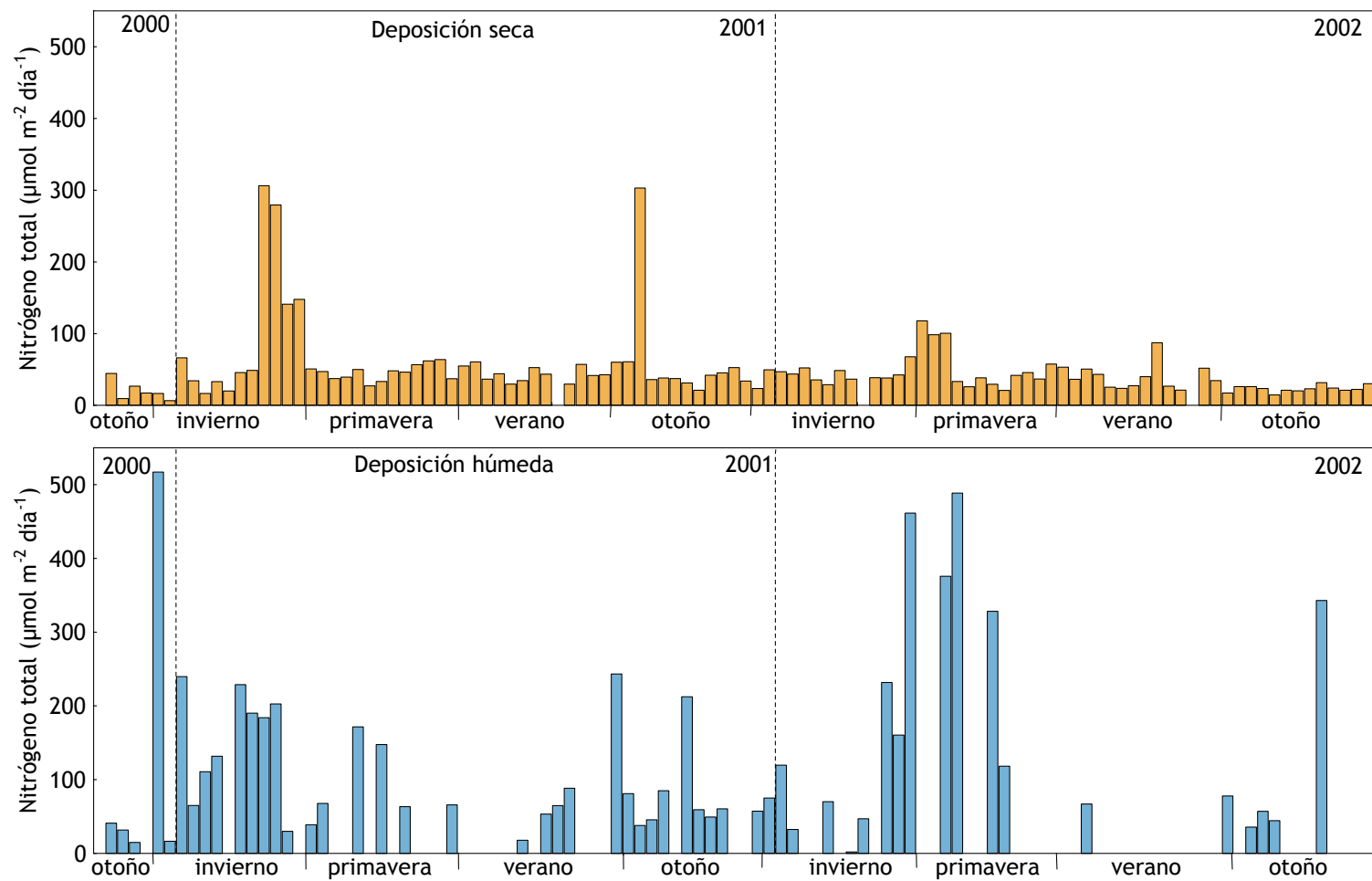


FIGURA 1.10. Variabilidad estacional en la deposición seca (figura superior) y húmeda (figura inferior) de nitrógeno total en el colector situado a 1000 m durante el período de estudio.

contribución de la deposición seca a estos aportes totales de NT fue de un 49% y un 39% en 2001 y 2002, respectivamente. El aporte total de NT atmosférico no mostró ninguna dependencia de la deposición seca de material particulado y sí del volumen de lluvia caído (Tabla 1.3).

TABLA 1.3. Resultado del análisis de regresión múltiple realizado para evaluar la dependencia del aporte total de NT ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) del modo de deposición. β = Coeficiente de regresión estandarizado; b= coeficiente de regresión no estandarizado; R^2 = coeficiente de determinación. n.s.= no significativo.

	β	b	
Deposición seca MP ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	-0,07	-0,44	n.s.
Lluvia (mm d^{-1})	0,52	21,96	$p < 0,001$
Intercepción		92,30	$p < 0,001$
$R^2 = 0,29$; $p < 0,001$			

La figura 1.11. muestra la variabilidad en la deposición atmosférica seca y húmeda de NT en el colector situado a 2900 m snm. A esta altitud, la cantidad total (seca + húmeda) de NT recogida en el colector situado a 2900 m de altitud fue de

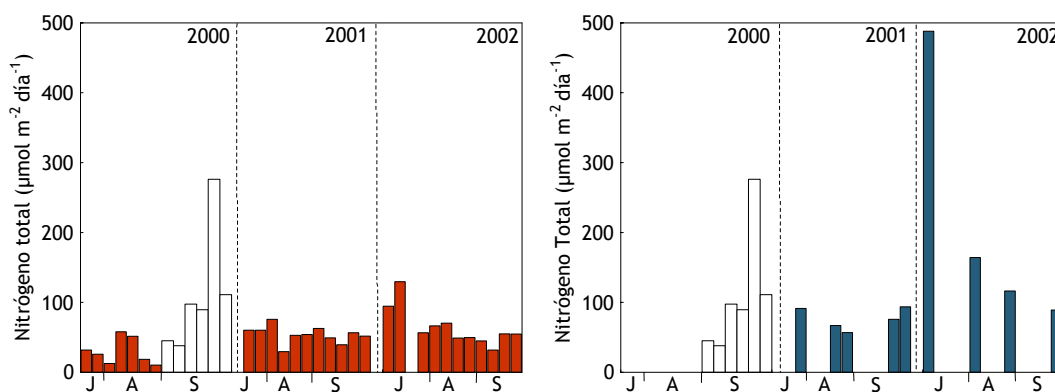


FIGURA 1.11. Deposición atmosférica seca (izquierda) y húmeda (derecha) de nitrógeno total sobre el colector situado a 2900 m snm durante los períodos estivales de 2000, 2001 y 2002. La deposición caída durante el mes de septiembre de 2000 corresponde a la suma de deposición seca y húmeda. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

6064,7 $\mu\text{mol m}^{-2}$ en 2000, y de 5651,0 $\mu\text{mol m}^{-2}$ en 2001, con una contribución de la deposición húmeda en 2001 del 27%. En 2002, el aporte total de NT atmosférico fue casi el doble que los veranos anteriores (10921,9 $\mu\text{mol m}^{-2}$) del cual la deposición húmeda contribuyó en un 55% (Figura 1.12).

Comparando las dos altitudes, la deposición seca de NT fue mayor en el colector situado a 2900 m snm que a 1000 m en los dos veranos estudiados. La deposición húmeda de NT fue mayor a 1000 m que a 2900 m en el período estival de 2001; por el contrario, en 2002, verano en el que sólo se registró un evento de lluvia a 1000 m, la deposición húmeda de NT fue muy superior a 2900 m que a 1000 m (Figura 1.12).

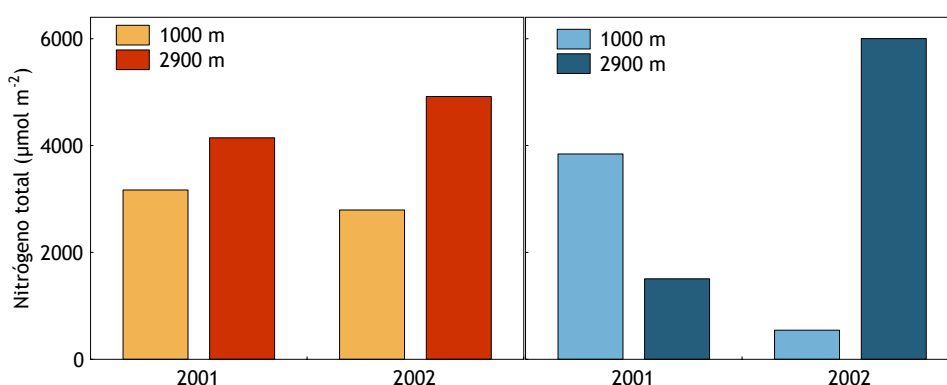


FIGURA 1.12. Cantidad total de nitrógeno total ($\mu\text{mol m}^{-2}$) depositada en modo seco (panel de la izquierda) y en modo húmedo (panel de la derecha) durante los períodos estivales de 2001 y 2002 a 1000 m y 2900 m snm.

La deposición atmosférica de nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-) sobre el colector situado a 1000 m mostró una elevada variabilidad en función de la estación y del año de estudio. En 2001, la deposición seca de N-NO_3^- fue máxima en verano y mínima en otoño e invierno, mostrando un patrón estacional similar al observado para el MP; por el contrario, la deposición en modo húmedo de N-NO_3^- mostró valores máximos en otoño e invierno, y mínimos en primavera y verano (Figura 1.13). En 2002, el comportamiento de la deposición atmosférica de N-NO_3^- fue totalmente diferente al del año anterior. La deposición seca de N-NO_3^- no mostró diferencias importantes en función de la estación del año; la deposición húmeda, por su parte, fue máxima en primavera y mínima en verano (Figura 1.13). A lo largo de todo el período de estudio,

la deposición seca de N-NO_3^- mostró una correlación significativa con la deposición seca de material particulado ($r=0,41$; $p<0,001$; $n=106$).

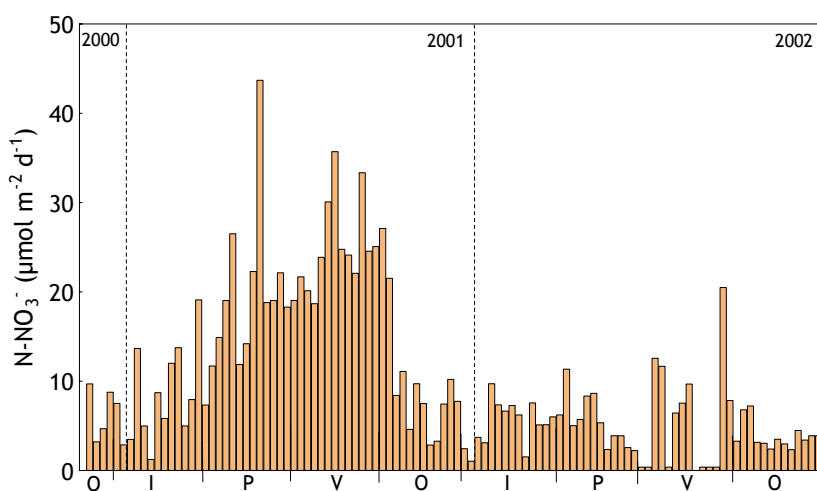


FIGURA 1.13. Variabilidad estacional en la deposición atmosférica seca de nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-) en el colector situado a 1000 m durante 2001 y 2002. P= primavera; V= verano; O= otoño; I= invierno.

En los dos años de estudio, la deposición húmeda de N-NO_3^- fue muy superior a la deposición seca (Tabla 1.4). La contribución de la deposición seca al aporte total de nitratos fue del 42% en 2001 y de sólo el 24% en 2002. El aporte atmosférico total de nitratos, tanto en modo seco como húmedo, fue muy superior en 2001 que en 2002 (Tabla 1.4).

TABLA 1.4. Aporte atmosférico total seco y húmedo anual y estival de nitrógeno en forma de nitrato ($\mu\text{mol m}^{-2}$) en los colectores situados a 1000 m y 2900 m, para cada uno de los años estudiados.

	2001		2002	
	Seca	Húmeda	Seca	Húmeda
1000 m				
Total anual	5837,4	7998,9	1820,0	5728,1
Total verano	2045,5	1505,2	478,8	316,5
2900 m				
Total verano	2384,4	1126,3	1758,4	1657,3

En el colector situado a 2900 m de altitud, en el período estival de 2001, el aporte atmosférico de N-NO_3^- fue similar en modo seco que en modo húmedo. La cantidad de N-NO_3^- depositada tanto en modo seco como húmedo, fue similar a la recogida a 1000 m durante el mismo período (Tabla 1.4). En el verano de 2002, el aporte de N-NO_3^- fue similar para ambos modos de deposición. Al contrario que el año anterior, la cantidad de N-NO_3^- depositada a 2900 m fue superior a la registrada a 1000 m durante el mismo período (Tabla 1.4). En ambos colectores, la deposición total (seca + húmeda) de N-NO_3^- recogida durante el período estival fue superior en 2001 que en 2002.

Razón NT:PT en la deposición atmosférica

En el colector situado a 1000 m de altitud, la razón molar entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de NT y la de PT durante el período de estudio osciló entre 13,6 y 432,1, y mostró una marcada estacionalidad, con mínimos en primavera y verano y máximos en invierno (Figura 1.14).

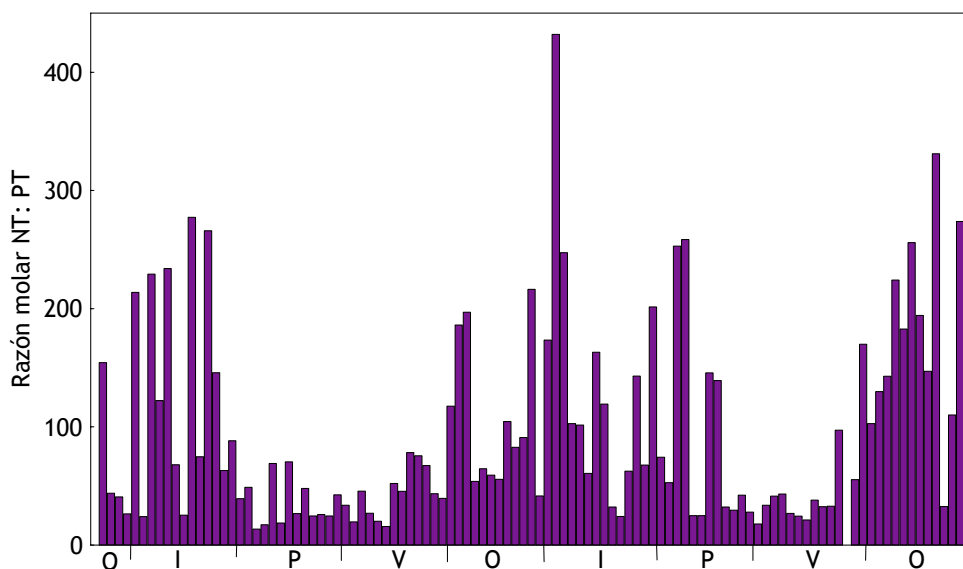


FIGURA 1.14. Variabilidad estacional en la razón molar nitrógeno total: fósforo total (NT:PT) en la deposición atmosférica total (seca + húmeda) en el colector situado a 1000 m durante 2001 y 2002. P= primavera; V= verano; O= otoño; I= invierno.

Para evaluar el impacto del modo de deposición atmosférica sobre la razón NT:PT de la misma, se realizaron análisis de regresión múltiple en los se consideró como variable dependiente la razón NT:PT de la deposición total (seca + húmeda), y como variables independientes la deposición seca de material particulado y la cantidad de lluvia caída. La deposición seca de MP mostró un efecto negativo sobre la razón NT:PT, mientras que la cantidad de lluvia caída mostró un efecto positivo (Tabla 1.5).

TABLA 1.5. Resultado del análisis de regresión múltiple realizado para evaluar la dependencia de la razón molar NT:PT del modo de deposición. β = Coeficiente de regresión estandarizado; b= coeficiente de regresión no estandarizado; R^2 = coeficiente de determinación. N.S.= no significativo.

	β	b	
Deposición seca MP ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	-0,36	-1,49	$p < 0,001$
Lluvia (mm d^{-1})	0,19	5,54	$p < 0,05$
Intercepción		0,97	$p < 0,001$
$R^2 = 0,20$; $p < 0,001$			

La razón molar NT:PT de la deposición atmosférica mostró marcadas diferencias en función del modo de deposición. La figura 1.15 muestra las relaciones entre la deposición seca y húmeda de NT y la de PT durante 2001 y 2002 en ambos colectores de deposición. En el caso de la deposición seca, se observa una clara relación lineal, aunque los casos en los que la deposición de NT fue superior a $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{día}^{-1}$ quedan claramente fuera de esta tendencia, tal y como confirmó un test de identificación de *outliers*. Para caracterizar la relación entre NT y PT en la deposición seca, se llevó a cabo un análisis de regresión entre ambas variables eliminando esos valores de deposición de $\text{NT} > 200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{día}^{-1}$. Además, se utilizó solamente la serie de datos del colector situado a 1000 m, visto que la serie de datos a 2900 m queda perfectamente integrada. La recta de regresión obtenida y la ecuación de la misma se muestran en la figura 1.15. En la deposición húmeda, la razón NT:PT mostró valores más elevados y una mayor variabilidad. Al igual que en la deposición seca, los valores de deposición húmeda de NT y PT en el colector situado a 1000 m mostraron una

relación lineal cuya pendiente fue muy superior que en el caso de la deposición seca (Figura 1.15).

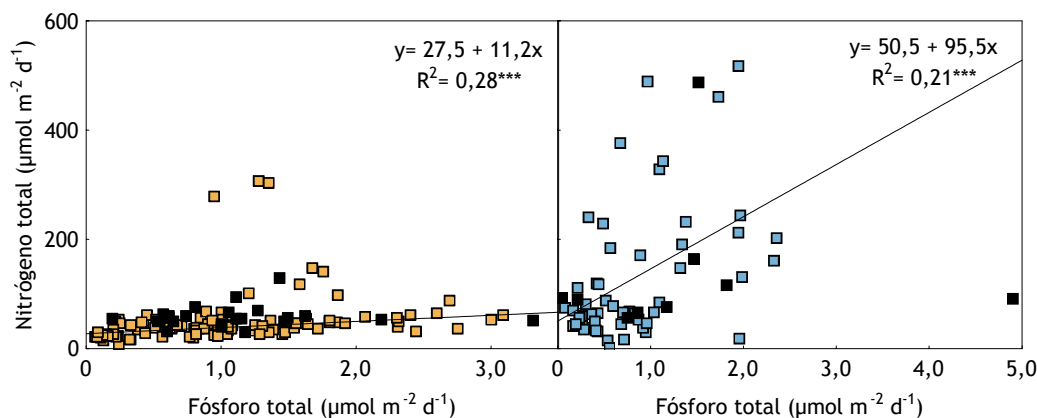


FIGURA 1.15. Relación entre la deposición atmosférica seca (figura de la izquierda) y húmeda (figura de la derecha) de fósforo total y nitrógeno total en los dos colectores estudiados (1000 m, símbolo claro; 2950 m, símbolo oscuro) durante 2001 y 2002. Resultados de los análisis de regresión y líneas de regresión obtenidas para la serie de datos correspondiente al colector situado a 1000 m. $***p < 0,001$.

Carbono orgánico soluble en agua (COS-A)

La determinación de la deposición atmosférica seca y húmeda de carbono orgánico soluble en agua (COS-A) se realizó sólo en el colector situado a 2900 m snm durante los veranos de 2000, 2001, y 2002 (Figura 1.16). Durante 2000, la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de COS-A osciló entre 61,6 y 245,2 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, con un valor medio de 136,1 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. En 2001, el valor medio de COS-A depositado en modo seco y húmedo fue superior al observado el año anterior (279,3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la variabilidad fue mucho más elevada (entre 55,2 y 1013,1 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Durante 2002, la deposición atmosférica total de COS-A fue, en promedio, similar a 2001 (257,5 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y osciló entre 44,3 y 577,2 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Figura 1.16). El aporte atmosférico total de COS-A fue de 18342,9 $\mu\text{mol m}^{-2}$ en 2001 y 21560,2 $\mu\text{mol m}^{-2}$ en 2002, y la contribución de la deposición seca a estos aportes fue de un 49% y un 47% en 2001 y 2002, respectivamente.

Agrupando los tres períodos estudiados, la deposición total (seca + húmeda) de carbono orgánico soluble en agua mostró una relación significativa con la deposición total de material particulado ($r= 0,62$; $p< 0,001$; $n= 33$).

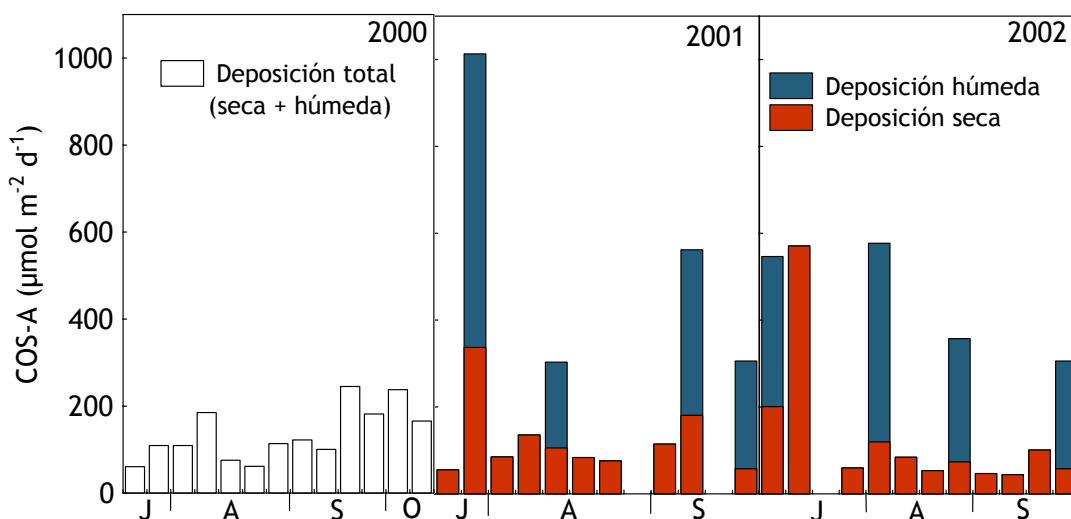


FIGURA 1.16. Variabilidad en la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de carbono orgánico soluble en agua (COS-A) durante los veranos de 2000, 2001, 2002 en el colector situado a 2900 m snm. J= julio; A= agosto; S= septiembre; O= octubre.

Cationes no metálicos

De entre los cationes no metálicos determinados en la deposición atmosférica seca (calcio, magnesio, sodio y potasio), sólo el ión calcio mostró un claro patrón estacional similar al observado para el material particulado y el fósforo total, con máximos en primavera y verano y mínimos en invierno (Figura 1.17). En consecuencia, la deposición seca de calcio mostró una correlación positiva con la de material particulado ($r= 0,60$; $p< 0,001$; $n= 106$) y la de fósforo total ($r= 0,46$; $p< 0,001$; $n= 105$).

En el colector situado a 1000 m de altitud, la deposición atmosférica seca en 2001 fue similar a la húmeda para todos los cationes examinados, a excepción del potasio, para el que la deposición seca fue más importante que la húmeda. En 2002, por el contrario, la deposición seca fue mayor que la húmeda para todos los cationes exceptuando el sodio que mostró valores similares de deposición seca y húmeda. En

promedio de los dos años de estudio, la contribución de la deposición seca fue de un 63% para el calcio, 57% para el magnesio, 50% para el sodio y 72% para el potasio. La deposición total (seca + húmeda) de calcio y sodio fue superior en 2001 que en 2002, la de magnesio fue similar entre los dos años de estudio y, por último, la deposición total de potasio fue mayor en 2002 (Tabla 1.6).

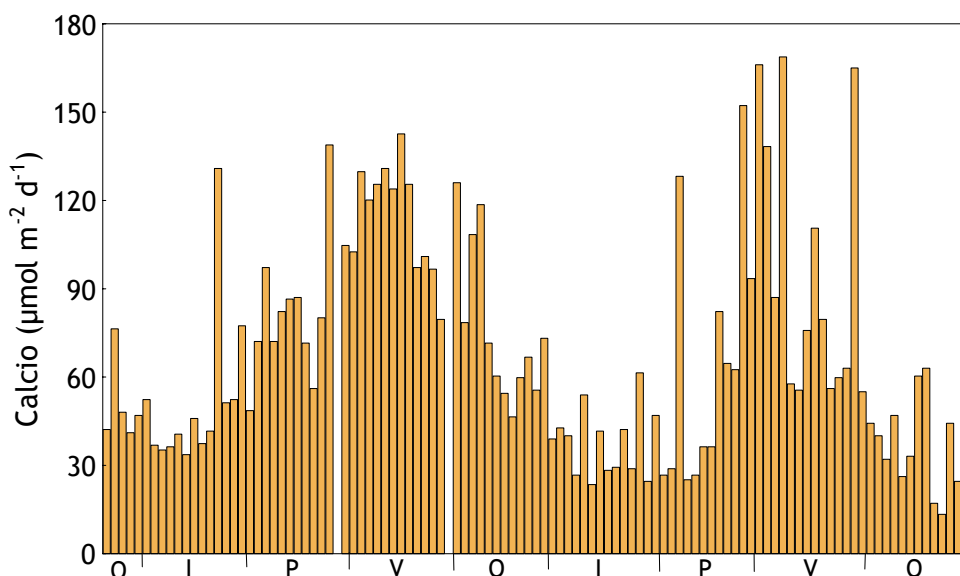


FIGURA 1.17. Variabilidad estacional en la deposición atmosférica seca de calcio ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) en el colector situado a 1000 m snm durante el período de estudio. P= primavera; V= verano; O= otoño; I= invierno

Examinando las series de datos correspondientes a los colectores situados a 1000 m y 2900 m durante el período estival de 2001, la deposición total (seca + húmeda) de calcio y potasio fue ligeramente superior a 2900 m que a 1000 m. La cantidad total de magnesio depositada a 1000 m fue similar que a 2900 m, mientras que la deposición total de sodio fue mayor en el colector situado a menor altitud. En 2002, por el contrario, la deposición total de calcio y potasio fue superior a 1000 m, mientras que la deposición de sodio y magnesio no mostró diferencias notables entre las dos altitudes (Tabla 1.6).

TABLA 1.6. Deposición atmosférica seca y húmeda anual (mmol m^{-2}) de cationes no metálicos en el colector situado a 1000 m de altitud, y deposición seca y húmeda estival (mmol m^{-2}) en los colectores situados a 1000 m y 2900 m de altitud en 2001 y 2002.

	Ca		Mg		Na		K	
	2001	2002	2001	2002	2001	2002	2001	2002
1000 m								
Seca anual	28,2	20,8	3,1	4,2	26,3	13,8	4,8	10,4
Húmeda anual	20,0	9,4	3,7	1,8	27,3	12,7	2,1	3,9
Total anual	48,2	30,2	6,8	6,0	53,6	26,5	6,9	14,3
Seca verano	7,7	6,9	0,9	0,7	5,4	3,5	0,3	1,9
Húmeda verano	4,3	0,2	0,5	0,0	4,9	0,4	0,3	0,1
Total verano	12,0	7,1	1,4	0,7	10,3	3,9	0,6	2,0
2900 m								
Seca verano	6,0	3,8	0,6	0,5	3,8	1,8	0,9	0,3
Húmeda verano	7,8	2,0	0,9	0,4	3,6	1,8	0,8	0,3
Total verano	13,8	5,8	1,5	0,9	7,4	3,6	1,7	0,6

Metales solubles

La deposición atmosférica de hierro soluble (Fe-S) y aluminio soluble (Al-S) sobre el colector situado a 1000 m de altitud, no mostró (ni en modo seco ni en húmedo) ningún patrón estacional de variación durante los dos años de estudio. A esta altitud, la deposición seca de Fe-S a lo largo de todo el período de estudio osciló entre 0,04 y 2,67 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, y la deposición húmeda entre 0,02 y 3,68 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Respecto al total anual, la deposición atmosférica de Fe-S, tanto seca como húmeda, fue superior en 2001 que en 2002 (Tabla 1.7).

La deposición seca de Al-S varió entre 0,06 y 4,8 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, y la húmeda entre 0,04 y 8,54 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Al contrario que lo observado para el Fe-S, la deposición de Al-S, tanto seca como húmeda, fue mayor en 2002 que en el año anterior (Tabla 1.7). En los dos años de estudio, la deposición seca y húmeda contribuyeron de forma similar a la cantidad total de metales depositados. En 2001, la deposición húmeda representó un

58% del Fe-S depositado y un 40% del Al-S. En 2002, la contribución de la deposición húmeda a la cantidad total de Fe-S y Al-S depositada fue de un 46% y un 43%, respectivamente (Tabla 1.7).

TABLA 1.7. Deposición seca y húmeda anual ($\mu\text{mol m}^{-2}$) de metales solubles (Fe-S y Al-S) en el colector situado a 1000 m de altitud, y deposición seca y húmeda estival ($\mu\text{mol m}^{-2}$) en los colectores situados a 1000 m y 2900 m de altitud en 2001 y 2002. n.d. no detectable.

	Fe-S		Al-S	
	2001	2002	2001	2002
1000 m				
Seca anual	102,3	36,0	102,1	312,4
Húmeda anual	140,0	31,0	71,0	234,5
Total anual	242,3	67,0	173,1	546,9
Seca verano	11,8	11,8	34,2	142,1
Húmeda verano	28,0	2,0	3,3	3,8
Total verano	39,8	13,8	37,5	145,9
2900 m				
Seca verano	n.d.	7,7	38,0	95,9
Húmeda verano	1,0	3,3	25,2	33,8
Total verano	1,0	11,0	63,2	129,7

Durante el período estival de 2001, la deposición de Fe-S fue mucho más baja a 2900 m que a 1000 m. En el colector situado a mayor altitud, los valores de deposición de Fe-S se encontraron casi siempre por debajo del límite de detección del método. La deposición de Al-S, por el contrario fue superior a 2900 m que a 1000 m, tanto en modo seco como húmedo. Durante el verano de 2002, ambos colectores recibieron una cantidad similar de Fe-S y Al-S (Tabla 1.7). Los aportes atmosféricos de Fe-S y Al-S a 2900 m. depositados en modo seco fueron mayores que en modo húmedo en los dos años de estudio, a excepción de los aportes de Fe-S en 2001 de los que no existen datos suficientes para evaluar esta diferencia (Tabla 1.7).

Aniones

La deposición atmosférica seca de sulfatos (SO_4^{2-}), sílice en forma de silicato (Si-SiO_4) y cloruros (Cl^-) mostró un patrón estacional similar al observado para otros elementos como el fósforo total o el calcio, con máximos en primavera y verano y mínimos en invierno. Este patrón fue especialmente evidente en 2001, mientras que en 2002 las diferencias entre estaciones no fueron tan acusadas (Figura 1.18). A lo largo de

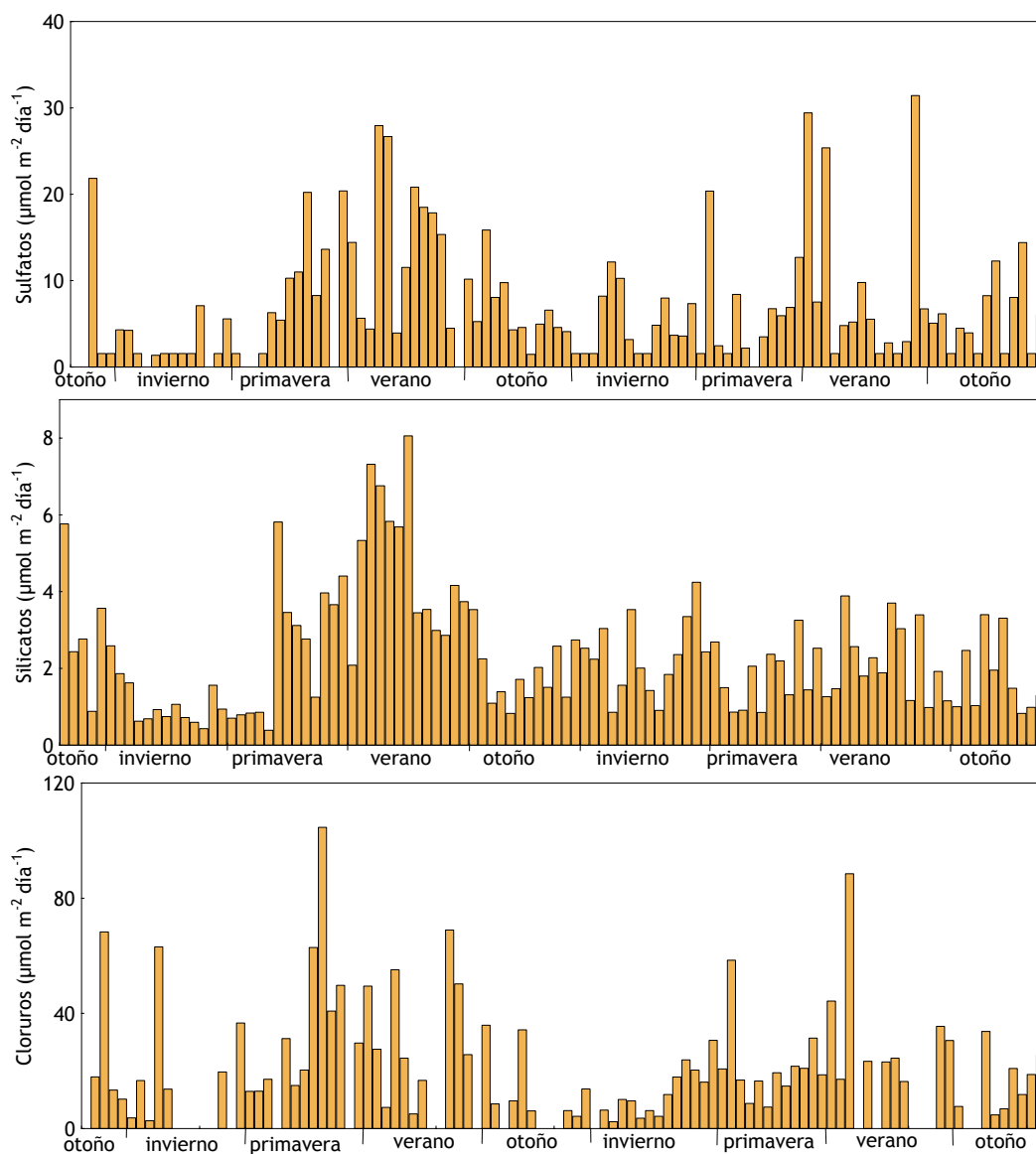


FIGURA 1.18. Variabilidad estacional en la deposición atmosférica seca de sulfatos (SO_4^{2-}), sílice en forma de silicato (Si-SiO_4) y cloruros (Cl^-) sobre el colector situado a 1000 m snm durante 2001 y 2002.

todo el período de estudio, estos aniones mostraron una correlación significativa con la deposición atmosférica de material particulado (SO_4^{2-} : $r= 0,43$; $p< 0,001$; $n= 101$; Si-SiO_4^- : $r= 0,31$; $p< 0,01$; $n= 105$; Cl^- : $r= 38$; $p< 0,001$; $n= 83$). La deposición atmosférica húmeda de SO_4^{2-} , Si-SiO_4^- y Cl^- no mostró ningún patrón estacional y mantuvo una estrecha dependencia de la cantidad de lluvia caída (SO_4^{2-} : $r= 0,50$; $p< 0,001$; $n= 50$; Si-SiO_4^- : $r= 0,53$; $p< 0,001$; $n= 52$; Cl^- : $r= 0,33$; $p< 0,05$; $n= 52$).

En el colector situado a 1000 m snm, la deposición atmosférica seca de SO_4^{2-} fue ligeramente inferior a la deposición húmeda en los dos años de estudio, contribuyendo en un 43% al aporte total. Por el contrario, la contribución de ambos modos de deposición al aporte total de Si-SiO_4^- fue similar. En el caso de la deposición de Cl^- , la contribución de la deposición húmeda fue muy superior a la de la seca, que contribuyó en sólo un 8% al aporte total. La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de los tres aniones fue similar entre los dos años de estudio (Tabla 1.8).

TABLA 1.8. Deposición seca y húmeda anual ($\mu\text{mol m}^{-2}$) de sulfatos (SO_4^{2-}), sílice en forma de silicato (Si-SiO_4^-) y cloruros (Cl^-) en el colector situado a 1000 m de altitud, y deposición seca y húmeda estival ($\mu\text{mol m}^{-2}$) en los colectores situados a 1000 m y 2850 m de altitud en 2001 y 2002. n.d. no disponible.

	SO_4^{2-}		Si-SiO_4^-		Cl^-	
	2001	2002	2001	2002	2001	2002
1000 m						
Seca anual	382,3	412,4	135,5	94,7	6320,1	6250,8
Húmeda anual	507,9	554,9	112,4	108,0	70990,3	66076,9
Total anual	890,1	967,3	247,9	202,7	77310,4	72327,7
Seca verano	134,6	74,3	46,1	24,9	2564,8	2175,8
Húmeda verano	56,8	18,1	38,7	2,0	10884,1	n.d.
Total verano	191,4	92,4	84,8	26,9	13448,9	2175,8
2900 m						
Seca verano	102,5	353,7	57,0	59,3	2157,2	4762,5
Húmeda verano	176,5	231,0	54,8	13,1	1471,9	6731,4
Total verano	279,0	584,7	111,8	72,4	3629,1	11493,9

En el colector situado a 2900 m snm, durante el verano de 2001, la contribución de la deposición húmeda a la deposición total de SO_4^{2-} fue superior a la deposición seca; estas diferencias no se observaron en el caso de la deposición de Si-SiO_4^- . En el caso de los cloruros la deposición en modo seco fue ligeramente superior a la deposición en modo húmedo. En 2002, la contribución de la deposición seca fue algo más importante que la húmeda para los aportes totales de sulfatos y sílice en forma de silicato; lo contrario se observó para los cloruros. La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de SO_4^{2-} y Cl^- fue inferior en 2001 que en 2002, mientras que la deposición total de Si-SiO_4^- fue ligeramente superior en 2001 (Tabla 1.8). Comparando las dos altitudes, en los dos períodos estudiados, la deposición atmosférica de SO_4^{2-} y Si-SiO_4^- fue superior en el colector situado a 2900 m snm. La deposición total de cloruros, por el contrario, fue muy superior en el colector situado a 1000 m snm.

1.3.2. Caracterización de la deposición atmosférica

A continuación, en este apartado del primer capítulo de la Memoria de Tesis, se realiza una caracterización de los aportes atmosféricos al área de estudio encaminada, principalmente, a esclarecer la influencia de fuentes oceánicas y fuentes desérticas.

Indicadores de origen oceánico.

Para evaluar si los nutrientes inorgánicos contenidos en la deposición atmosférica sobre el área de estudio tuvieron un origen oceánico, se realizaron análisis de correlación entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de nutrientes (N-NO_3^- y PRS) y la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de sodio (HERUT et al. 1999). Los análisis se realizaron utilizando la serie de datos de deposición atmosférica correspondiente al colector situado a 1000 m snm durante los dos años de estudio. La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de PRS no mostró ninguna relación significativa con la de sodio ($r= 0,16$; $p= 0,100$; $n= 107$). Por el contrario, la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de N-NO_3^- sí mostró una relación altamente significativa con la de sodio ($r= 0,60$; $p < 0,001$; $n= 105$).

En el colector situado a 1000 m snm, la deposición atmosférica, tanto seca como húmeda, mostró una razón molar media calcio: sodio (Ca:Na) muy superior a la razón típica de agua marina en los dos años de estudio (Tabla 1.9). Durante los períodos estivales de 2001 y 2002, la razón molar media Ca:Na de la deposición seca y húmeda

mostró valores superiores en el colector situado a 2900 m que en el situado a 1000 m. En el colector de deposición situado a 2900 m, la razón molar Ca:Na de la deposición atmosférica seca fue similar en 2001 que en 2002. El valor medio de esa razón en la deposición húmeda fue superior en 2001 que en 2002 (Tabla 1.9). Los elevados valores observados de esta razón Ca:Na indicaron que, en los dos colectores examinados, existe un fuerte enriquecimiento en Ca de origen no oceánico (Ca_{nss}) en la deposición atmosférica seca y húmeda (Figura 1.19). El porcentaje de Ca_{nss} respecto al total de Ca en la deposición atmosférica seca y húmeda de ambos colectores varió entre el 36,5% y el 99,6%, aunque los valores por debajo del 90% fueron excepcionales.

TABLA 1.9. Promedios \pm desviación estándar anuales y estivales de la razón molar entre diferentes iones y el ión sodio en la deposición atmosférica seca y húmeda sobre el colector situado a 1000 m snm. Promedios estivales de estas razones molares en la deposición seca y húmeda sobre el colector situado a 2900 m snm. Los números entre paréntesis representan las razones entre los diferentes iones y el sodio en el agua de mar. n.d. no disponible.

	Ca^{2+}/Na^+		Mg^{2+}/Na^+		SO_4^{2-}/Na^+		K^+/Na^+	
	(0,023)		(0,123)		(0,019)		(0,024)	
	2001	2002	2001	2002	2001	2002	2001	2002
1000 m								
Seca	1,4 \pm 0,8	1,6 \pm 1,1	0,1 \pm 0,1	0,4 \pm 0,5	0,2 \pm 0,2	0,3 \pm 0,4	0,2 \pm 0,1	0,9 \pm 1,2
Húmeda	1,0 \pm 0,8	1,1 \pm 1,7	0,2 \pm 0,1	0,2 \pm 0,2	0,1 \pm 0,2	0,4 \pm 0,4	0,1 \pm 0,1	0,3 \pm 0,5
Seca verano	1,8 \pm 0,9	1,9 \pm 1,1	0,2 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1	0,2 \pm 0,3	0,2 \pm 0,2	0,2 \pm 1,5
Húmeda verano	1,3 \pm 0,6	n.d.	0,1 \pm 0,1	n.d.	0,4 \pm 0,9	n.d.	0,1 \pm 0,1	n.d.
2900 m								
Seca verano	1,9 \pm 0,9	2,2 \pm 1,4	0,2 \pm 0,2	0,3 \pm 0,2	0,2 \pm 0,3	n.d.	0,3 \pm 0,1	0,4 \pm 0,5
Húmeda verano	2,6 \pm 1,3	1,2 \pm 0,5	0,2 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1	0,4 \pm 0,2	0,7 \pm 0,7	0,3 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1

La razón molar magnesio: sodio (Mg: Na) en la deposición atmosférica seca y húmeda sobre el colector situado a 1000 m snm mostró valores ligeramente superiores a la razón de agua marina, aunque la diferencia no fue tan acusada como en el caso del calcio. Durante los períodos estivales, la razón Mg: Na en la deposición atmosférica no mostró importantes diferencias entre las dos altitudes consideradas (Tabla 1.9). En

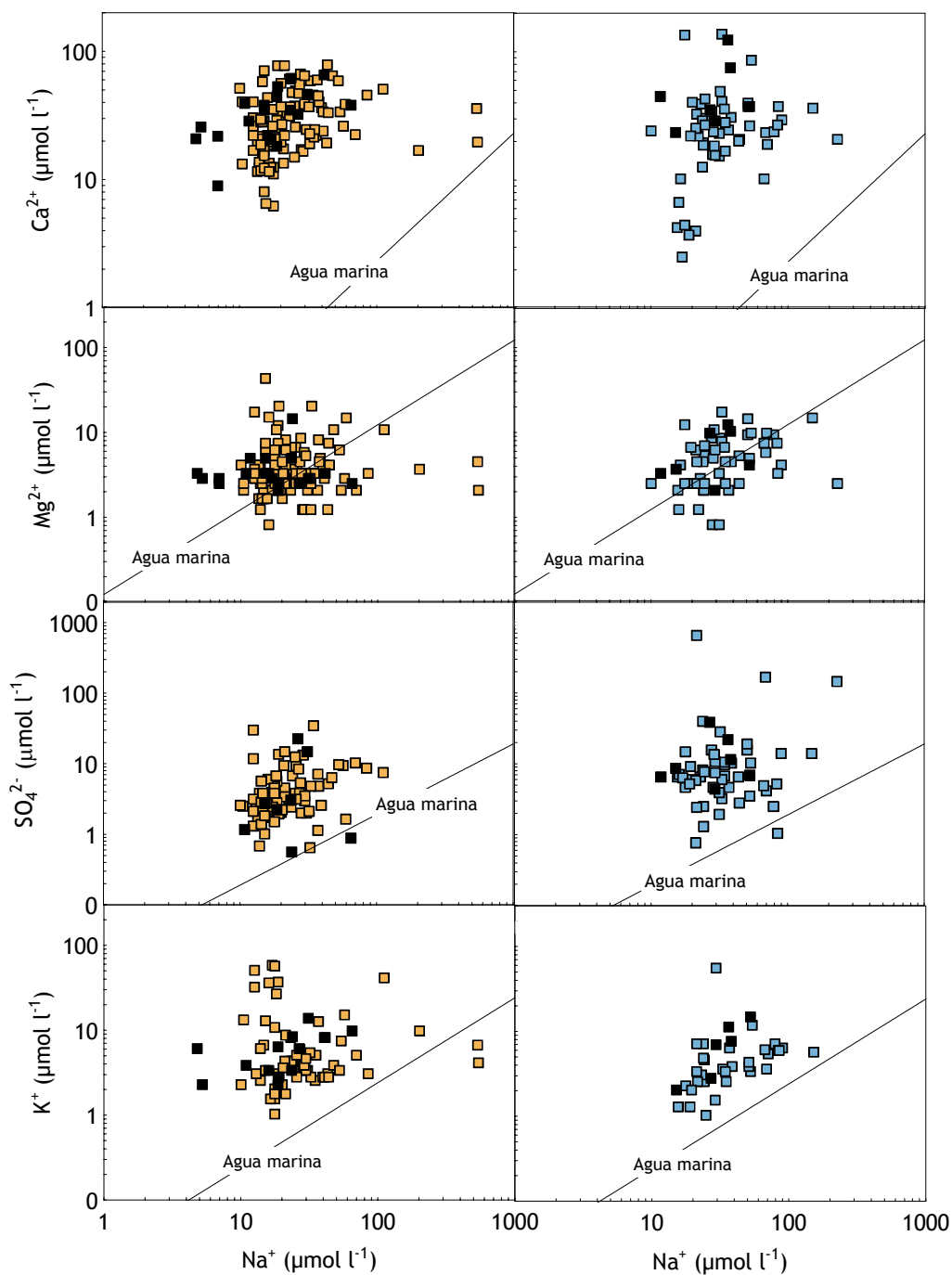


FIGURA 1.19. Relación entre la concentración de sodio (Na^+) y la concentración de calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sulfatos (SO_4^{2-}) y potasio (K^+) en la deposición atmosférica seca (figuras de la izquierda) y húmeda (figuras de la derecha) en los colectores situados a 1000 m y a 2900 m (símbolos negros). Las líneas continuas en cada figura representan las razones molares entre Na^+ y el resto de los iones en el agua de mar. Los ejes están representados a escala logarítmica.

la figura 1.19 se observa que gran parte de los datos obtenidos de los dos colectores de deposición se sitúa ligeramente por encima de la línea que representa la razón Mg: Na de agua marina.

Las razones molares sulfatos: sodio (SO_4^{2-} : Na) y potasio: sodio (K: Na) en la deposición seca y húmeda indicaron un ligero enriquecimiento en estos iones tanto a 2900 m snm como a 1000 m snm (Tabla 1.9; Figura 1.19).

Deposición atmosférica de origen sahariano

Según los informes coordinados por el Dr. Querol y los análisis de retrotrayectorias específicos del área de estudio, en 2001 tuvieron lugar 34 eventos de intrusiones saharianas, mientras que en 2002 el número de este tipo de episodios fue de 28. Un 35% de los episodios de intrusión sahariana en 2001 y un 30% en 2002, tuvieron lugar entre los meses de julio a septiembre. En la figura 1.20 se ilustra un ejemplo de intrusión de origen africano sobre el área de estudio, ocurrida los días 30 y 31 de julio de 2001.

Como ya se ha mencionado, el índice de aerosoles TOMS es un indicador de la concentración de aerosoles en la atmósfera y se utiliza frecuentemente para identificar intrusiones de origen sahariano. Un análisis de regresión efectuado entre el índice de aerosoles TOMS como variable independiente y la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado (MP) como variable dependiente, durante todo el período de estudio, indicó que la cantidad de aerosoles en las capas altas de la atmósfera afecta lineal y significativamente a la cantidad de material particulado recogido a nivel del suelo ($R^2= 0,16$; $p < 0,001$ $n= 107$).

El muestreo de deposición atmosférica diseñado para este estudio tuvo lugar con una frecuencia semanal lo que implica que, durante los episodios de intrusión sahariana, las muestras recogidas no reflejan un origen únicamente sahariano. A pesar de esto, las muestras de deposición atmosférica recogidas durante episodios de intrusión sahariana mostraron diferencias respecto al resto de las muestras en algunos elementos (Figura 1.21). Estas diferencias no fueron evaluadas para la deposición atmosférica de hierro soluble, aluminio soluble y silicatos, componentes muy importantes de los aerosoles saharianos cuya solubilidad es muy baja (GUIEU & THOMAS,

FIGURA 1.20. Retro trayectorias, mapa TOMS e imagen SEAWIFS que ilustran una intrusión sahariana ocurrida los días 30 y 31 de julio de 2001

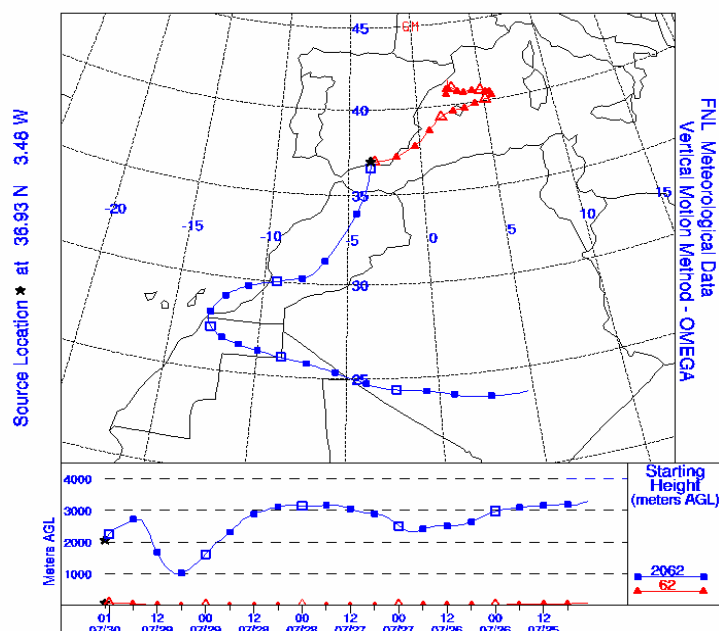
Durante la semana del 25 al 31 de julio de 2001, en el colector situado a 2900 m, se registró una deposición atmosférica de material particulado de 1421 mg m^{-2} , el valor más elevado registrado durante todos el período de estudio. Esta elevada deposición atmosférica fue consecuencia de una importante intrusión de origen sahariano sobre el área de estudio debida a la acción conjunta de un anticiclón situado sobre el Norte de África y una baja relativa sobre el Sur de Portugal.



NOAA Air Resources Laboratory

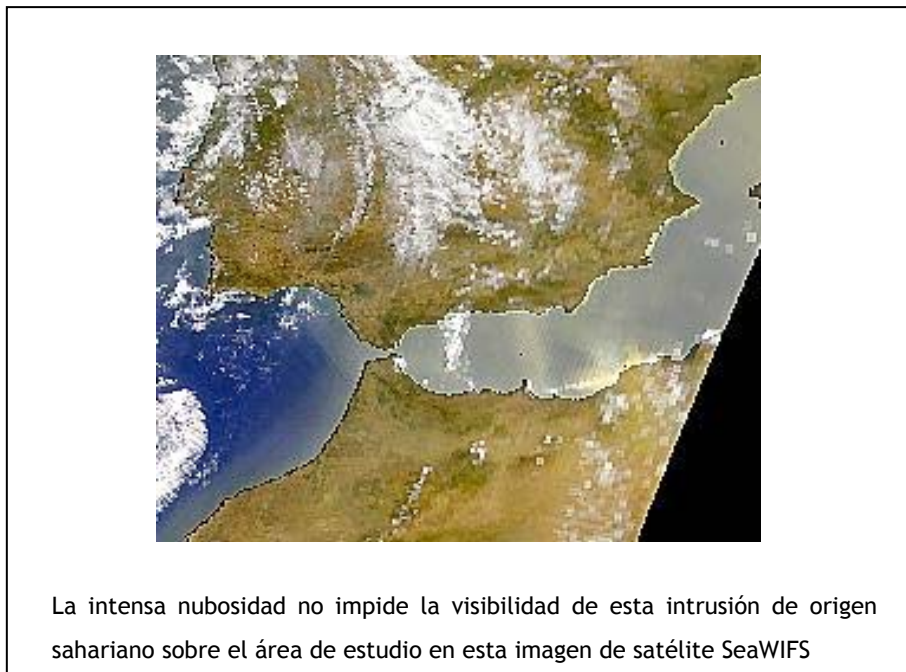
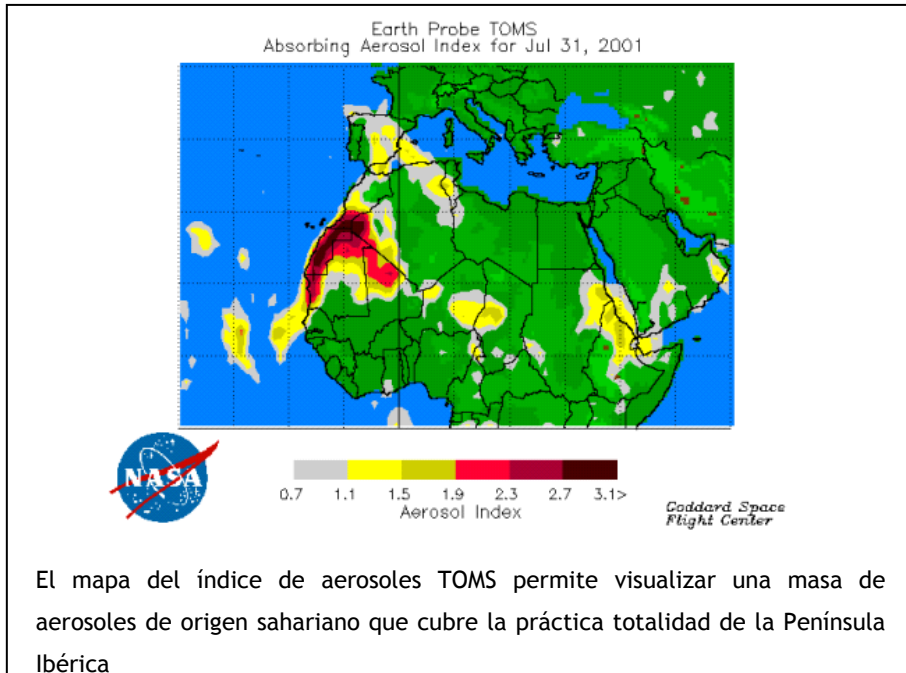
This product was produced by an Internet user on the NOAA Air Resources Laboratory's web site. See the disclaimer for further information (<http://www.arl.noaa.gov/ready/disclaim.html>).

NOAA AIR RESOURCES LABORATORY
Backward Trajectories Ending- 01 UTC 30 JUL 01



La línea azul muestra el origen y trayectoria de las masas de aire situadas a una altitud de 3000 m sobre el nivel del mar (en la figura, 2062 m sobre el nivel del suelo), entre el 25 y el 30 de julio de 2001. La línea roja muestra el origen y trayectoria durante el mismo período de las masas de aire a 1000 m snm (62 m sobre el nivel del suelo en la figura). Este análisis de retro trayectorias muestra un claro origen africano de la deposición atmosférica registrada en el colector situado a 2900 el 31 de julio de 2001.

FIGURA 1.20 (continuación).



1996), lo que implica que el dato disponible de fracción soluble es una subestima del valor real de deposición atmosférica de estos elementos.

La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado fue superior, en promedio, durante las semanas en las que tuvieron lugar eventos de intrusión sahariana (Figura 1.21). El mismo resultado se observó para la deposición

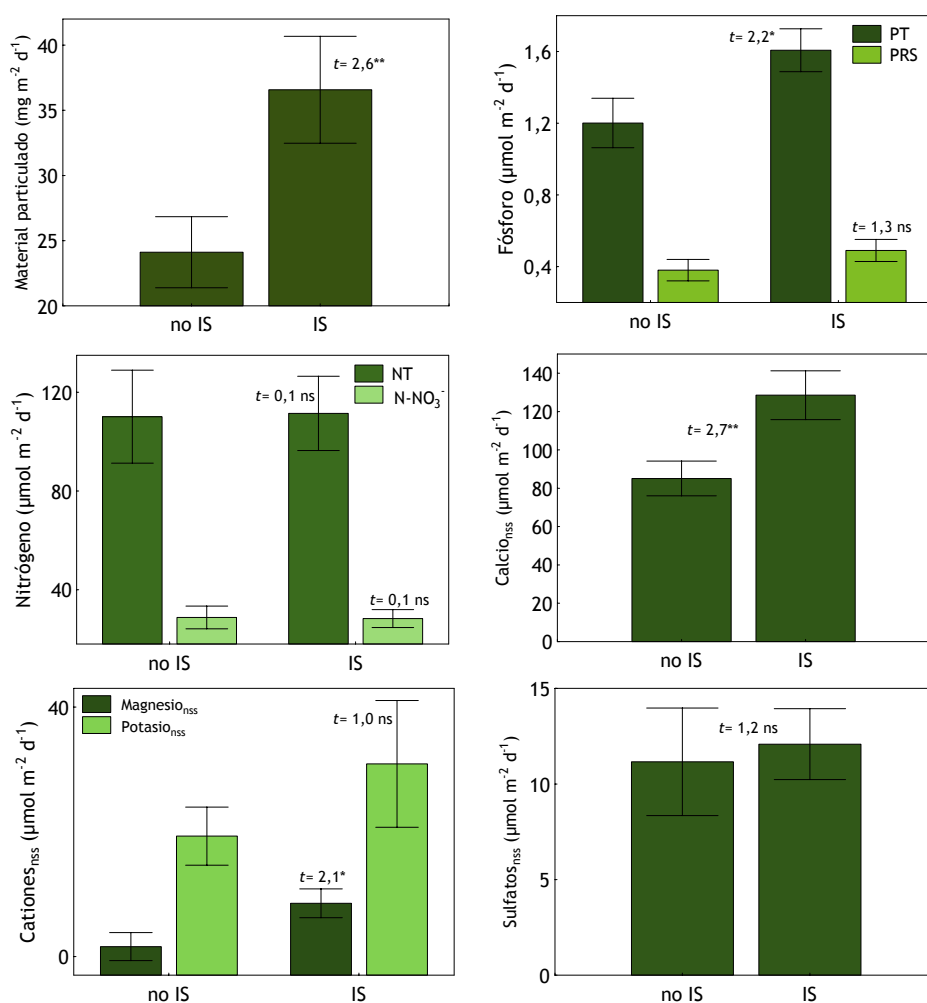


FIGURA 1.21. Media \pm error estándar de la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado, compuestos de fósforo, compuestos de nitrógeno, cationes no metálicos (*nss*, de origen no oceánico), y sulfatos (*nss*, de origen no oceánico), durante las semanas con episodios con intrusión de origen sahariano (IS) y sin este tipo de eventos (no IS) en el colector situado a 1000 m snm durante los años 2001 y 2002. Resultados de los análisis de la *t* de Student para evaluar las diferencias entre ambos tipos de muestras. ns= no significativo; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$.

atmosférica total (seca + húmeda) de fósforo total (PT), calcio de origen no oceánico (Ca_{nss}) y magnesio de origen no oceánico (Mg_{nss}). Por el contrario, la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de fósforo reactivo soluble (PRS), nitrógeno total (NT), nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-), potasio de origen no oceánico (K_{nss}) y sulfatos de origen no oceánico ($\text{SO}_4^{2-}_{\text{nss}}$) no mostró diferencias significativas entre los dos tipos de muestras (Figura 1.21).

1.3.3. Influencia de los patrones de circulación atmosférica sobre la deposición atmosférica sobre el área de estudio

En el colector situado a 1000 m snm, la deposición atmosférica seca de material particulado mostró una variación sincrónica significativa con la posición de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) durante 2001 y 2002 (períodos comprendidos entre los meses de abril y octubre) (Figura 1.22). La deposición total (seca + húmeda) de MP también mostró una variación sincrónica con la posición de la ZCIT, aunque el grado de significación fue más bajos que en el caso de la deposición atmosférica seca ($r= 0,40$; $p < 0,05$ $n= 42$).

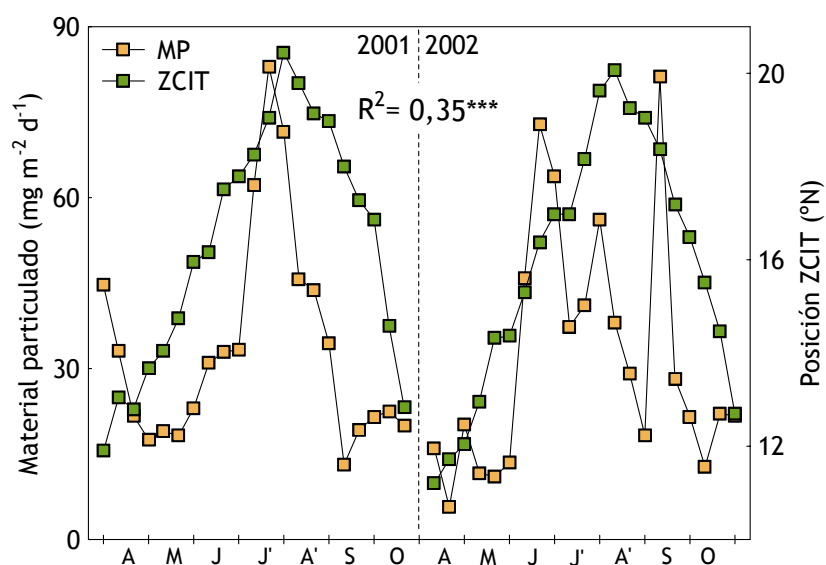


FIGURA 1.22. Variabilidad en la deposición atmosférica seca de material particulado (MP) sobre el colector situado a 1000 m y la posición de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) entre los meses de abril y octubre de 2001 y 2002. Resultado del análisis de regresión. *** $p < 0,001$. A= abril; M= mayo; J= junio; J'= julio; A'= agosto; S= septiembre; O=octubre.

Examinando sólo los meses de verano, la deposición atmosférica seca de material particulado (MP) también mostró una dependencia de la posición de la ZCIT, tanto a 1000 m snm como a 2900 m snm (Figura 1.23). La proporción de varianza explicada (R^2) fue ligeramente superior a 2900 m snm, y las pendientes de las dos rectas de regresión obtenidas no fueron significativamente diferentes ($F= 0,273$; $p= 0,605$). La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado no mostró una relación significativa con la posición de la ZCIT ni a 1000 m snm ($R^2= 0,07$; $p= 0,305$; $n= 18$) ni a 2900 m ($R^2= 0,03$; $p= 0,501$; $n= 18$).

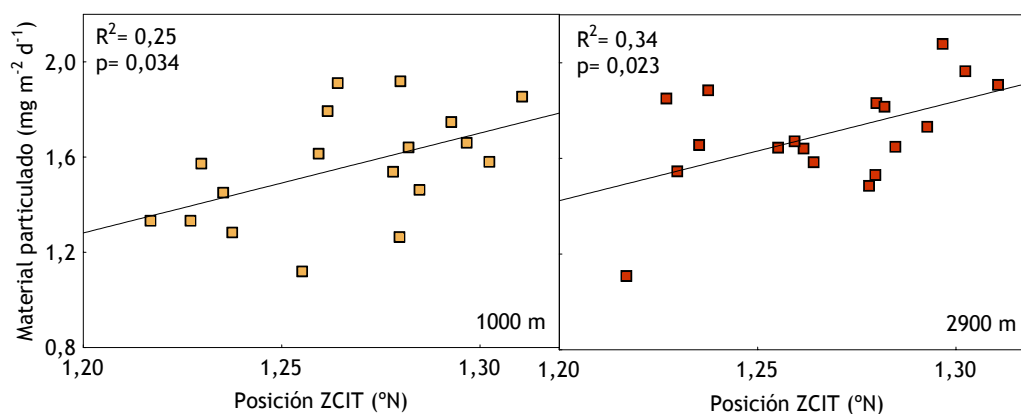


FIGURA 1.23. Relación entre la posición de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) y la deposición atmosférica seca de material particulado (MP) a 1000 y 2900 m snm durante los veranos de 2001 y 2002. Resultados de los análisis de regresión entre ambas variables. Todas las variables están transformadas logarítmicamente.

El índice NAO (del inglés *North Atlantic Oscillation*) mostró una relación positiva significativa con la deposición mensual total (seca + húmeda) de material particulado (MP) (Figura 1.24). La relación entre este índice y la deposición mensual seca de MP fue positiva aunque no significativa ($r= 0,36$; $p= 0,071$; $n= 26$).

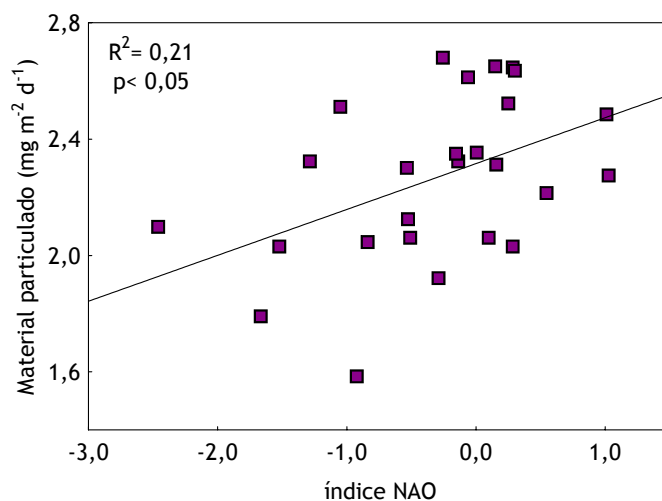


FIGURA 1.24. Relación entre el índice NAO mensual y la deposición atmosférica mensual total (seca + húmeda) de material particulado sobre el colector situado a 1000 m snm durante 2001 y 2002. Resultado del análisis de regresión.

* $p < 0,05$. La variable y está transformada logarítmicamente.

1.4. DISCUSIÓN

Como se mencionó en la sección “Introducción General” (pág. 15-16), el ciclo estacional de transporte de aerosoles saharianos hacia el Mediterráneo occidental se caracteriza por una concentración de aerosoles saharianos máxima en primavera y verano y mínima en otoño e invierno (MOULIN, 1997; MOULIN ET AL. 1997). En la Península Ibérica, la mayoría de los eventos de intrusión sahariana con impacto en los niveles de partículas en suspensión en la atmósfera ocurren de mayo a septiembre (RODRÍGUEZ ET AL. 2001). En este estudio, la deposición atmosférica seca de material particulado (MP) sobre el colector situado a 1000 m snm mostró un patrón estacional similar al del transporte de aerosoles saharianos, con máximos en primavera-verano y mínimos en otoño-invierno. Este primer resultado apoyaría la hipótesis establecida en la introducción de este capítulo de que la principal fuente de aerosoles al área de estudio es la región sahariana. Por el contrario, la deposición húmeda de MP no mostró el patrón estacional anteriormente mencionado. La deposición húmeda está considerada como un mecanismo muy efectivo de deposición de polvo caracterizado por cortos

eventos de gran magnitud (RIDAME & GUIEU, 2002). Estos episodios de lluvia podrían enmascarar, por un efecto de lavado, el ciclo estacional de transporte de aerosoles saharianos. Además, en el Sureste de la Península Ibérica, el período de máxima concentración de aerosoles saharianos en la atmósfera (verano) coincide con el período de mínimas lluvias, lo que explicaría que el patrón estacional mencionado no se observara en la deposición atmosférica húmeda de MP.

De acuerdo con los datos de deposición de polvo recogidos por GOUDIE & MIDDLETON (2001) para un conjunto de áreas situadas a distintas distancias desde el desierto del Sahara, la deposición atmosférica total (seca + húmeda) observada en este estudio ($10,9$ y $11,3 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ en 2001 y 2002, respectivamente) es muy superior a la registrada en los Alpes, en el centro de Francia y en el Noreste de la Península Ibérica. Los valores obtenidos en este estudio fueron similares a los observados en otras zonas del Mediterráneo occidental, como Córcega y el sur de Cerdeña. Por el contrario, el Mediterráneo oriental registra valores de deposición atmosférica de MP muy superiores a los observados en el área de estudio (Tabla 1.10).

La contribución relativa de la deposición atmosférica seca a la cantidad total de MP depositado fue muy superior a la de la deposición húmeda, alcanzando el 79% en los dos años de estudio. Estos resultados están de acuerdo con estudios realizados en la cuenca oriental mediterránea donde la deposición seca representa, en promedio, un 56% de la deposición atmosférica total de MP, y puede alcanzar el 93% durante los meses de verano (KUBILAY ET AL. 2000). Por el contrario, en la cuenca occidental del Mediterráneo, la deposición atmosférica seca parece tener una contribución mínima (LÖYE-PILOT & MARTIN, 1996) y la gran mayoría de los estudios sobre aerosoles saharianos se han basado en el transporte vía lluvia (AVILA ET AL. 1997, 1998; HERUT ET AL. 1999). Los resultados obtenidos en este estudio indican que las conclusiones que se desprenden de los estudios sobre deposición atmosférica húmeda no pueden extrapolarse a zonas, como la de estudio, donde la pluviometría es escasa.

TABLA 1.10. DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA TOTAL (SECA + HÚMEDA) DE MATERIAL PARTICULADO EN DISTINTAS ZONAS DEL PLANETA

Área geográfica	Fuente	MP ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$)
Alpes	WAGENBACH & GEIS (1989); DE ANGELIS & GAUDICHET (1991)	0,2-0,4
Francia	BÜCHER & LUCAS (1984)	1
NE Península Ibérica	ÁVILA ET AL. 1997	5,1
Mediterráneo Occidental (Córcega)	BERGAMETTI ET AL. 1989; LÖYE-PILOT ET AL. 1986	12-12,5
Mediterráneo Occidental (Cerdeña)	LE-BELLOCH ET AL. 1996	6-13
Mediterráneo Oriental	HERUT & KROM (1996)	36-72
SE Península Ibérica	este estudio (2001/2002)	10,9/11,3

De GOUDIE & MIDDLETON (2001)

El transporte a gran escala de aerosoles saharianos tiene lugar principalmente a altitudes comprendidas entre 1500 y 4000 m snm (TALBOT ET AL. 1986). El hecho de que, en este estudio, la deposición total (seca + húmeda) de MP fuera superior a 2900 m que a 1000 m en los dos períodos de estudio, constituye otra evidencia de la importancia de la región sahariana como fuente de aerosoles al área de estudio. A esta evidencia se une la relación positiva observada entre la deposición atmosférica seca de MP y el índice de aerosoles TOMS. El índice TOMS ha sido aplicado con éxito al estudio del transporte de polvo desértico (HERMAN ET AL. 1997; CHIAPELLO ET AL. 1999), de modo que la relación observada en este estudio indica una importante contribución de los aerosoles saharianos a la deposición atmosférica de MP.

La deposición atmosférica seca de fósforo total (PT) mostró un patrón estacional muy similar al observado para la deposición atmosférica de material particulado, lo que sugeriría un origen fundamentalmente sahariano de los aportes atmosféricos de fósforo al área de estudio. La deposición atmosférica de PT sobre el colector situado a 1000 m ($635,6 \mu\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$ en 2001 y $390,1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$ en 2002) fue inferior a la registrada en el sureste del Mediterráneo (HERUT ET AL. 1999; 2002) y en el noroeste del

Mediterráneo (BERGAMETTI ET AL. 1992). Sin embargo, la deposición atmosférica de fósforo sobre el área de estudio fue superior a la registrada en el Atlántico Norte y en el Pacífico (DUCE ET AL. 1991) (Tabla 1.11). Los valores de deposición atmosférica de fósforo reactivo soluble (PRS) también fueron inferiores a los registrados en zonas de la cuenca oriental mediterránea ($211,1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$, MARKAKI ET AL. 2003). Asumiendo un origen principalmente sahariano del fósforo atmosférico en el área de estudio, las diferencias en el aporte atmosférico de fósforo respecto al sureste del mediterráneo están de acuerdo con el mayor transporte de aerosoles saharianos hacia esa zona del Mediterráneo. Sin embargo, este argumento no explicaría las diferencias con el noroeste del mediterráneo ya que la entrada de aerosoles saharianos es similar para ambas zonas. Sin embargo, en el noroeste del mediterráneo las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera notable a la deposición atmosférica de fósforo. BERGAMETTI ET AL. (1992) estimaron en un 40% la contribución sahariana a la deposición atmosférica de fósforo en esta zona del mediterráneo, lo que resultaría en una deposición atmosférica de fósforo de origen sahariano del orden de $500 \mu\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$, valor muy similar al obtenido en este estudio.

TABLA 1.11. DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA TOTAL (SECA + HÚMEDA) DE FÓSFORO TOTAL EN DISTINTAS ZONAS DEL PLANETA

Área geográfica	Fuente	PT ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$)
SE Mediterráneo	HERUT ET AL. 1999, 2002	1300
NW Mediterráneo	BERGAMETTI ET AL. 1992	1295
N Atlántico y Pacífico	DUCE ET AL. 1991	200
SE Península Ibérica	este estudio (2001/2002)	635,6/390,1

La contribución de la deposición atmosférica seca a los aportes atmosféricos de fósforo en el área de estudio ($\approx 70\%$) fue similar a la registrada en zonas del mediterráneo oriental (HERUT ET AL. 2002; MARKAKI ET AL. 2003). A pesar de esta elevada contribución de la deposición seca, los resultados del análisis de regresión múltiple mostraron que tanto la deposición seca como la lluvia explicaron la variabilidad en la deposición atmosférica total de fósforo. Esta relación podría deberse, como ya ha sido

mencionado, al hecho de que la lluvia es un mecanismo altamente efectivo de deposición de polvo, incluso para cantidades mínimas de lluvia (RIDAME & GUIEU, 2002).

La proporción relativa de fósforo soluble en la deposición atmosférica está estrechamente ligada al origen (continental, antropogénico) de las masas de aire asociadas (MIGON & SANDRONI, 1999; HERUT ET AL. 1999; MARKAKI ET AL. 2003). En este estudio, la dispersión observada en la proporción de fósforo soluble respecto al total en la deposición atmosférica, podría estar asociada a diferencias en el origen de las masas de aire que alcanzan el área de estudio.

La ausencia de relación observada entre la deposición atmosférica de fósforo y la de sodio apunta a un origen no oceánico de este nutriente, al igual que se ha observado en la cuenca oriental mediterránea (HERUT ET AL. 1999). Por el contrario, la relación observada entre la deposición atmosférica de fósforo y la de calcio sugiere un origen fundamentalmente mineral del fósforo depositado sobre el área de estudio. Este tipo de relación ha sido también observada en zonas con elevada influencia de aerosoles saharianos (HERUT ET AL. 1999; MIGON & SANDRONI, 1999; MARKAKI ET AL. 2003).

Al contrario que el material particulado y el fósforo total, la deposición atmosférica de nitrógeno total no mostró el patrón estacional típico del ciclo anual de transporte de aerosoles saharianos sugiriendo un origen no sahariano de los aportes atmosféricos de nitrógeno al área de estudio. La cantidad total de nitrógeno depositada sobre el área de estudio (≈ 45000 y $34000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$ en 2001 y 2002, respectivamente) es muy inferior a la registrada en otras zonas de la cuenca mediterránea. En el noroeste del Mediterráneo, el flujo de nitrógeno inorgánico es del orden de $38000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$ (GUERZONI ET AL. 1999). En la cuenca oriental el flujo de nitrógeno, sólo en forma inorgánica, es aún mayor, con valores de aproximadamente $50000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$ (HERUT ET AL. 2002; MARKAKI ET AL. 2003). Considerando que, para comparar estos valores con los de este estudio, habría que añadir la fracción orgánica, las diferencias podrían llegar a ser mucho mayores.

A diferencia de lo observado para el PT, la contribución de la lluvia a la deposición total de nitrógeno fue ligeramente superior a la de la deposición seca (51% en 2001 y 61% en 2002). Contribuciones inferiores han sido observadas en la cuenca oriental del mediterráneo (30%, HERUT ET AL. 2002), mientras que en el oeste del mediterráneo y otras zonas oceánicas la contribución de la lluvia es más elevada ($\approx 75\%$, MARTIN ET AL. 1989; DUCE ET AL. 1991). La escasa contribución de la deposición seca

a los aportes atmosféricos de nitrógeno en el área de estudio implica que la climatología de esta zona, con alta escasez de lluvias, restringiría la entrada de nitrógeno vía atmósfera.

La deposición total (seca + húmeda) de nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-) registrada en este estudio ($10,7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, promedio de 2001 y 2002) y la contribución relativa del aporte seco (33%) son ligeramente inferiores que en el NE de la Península Ibérica ($21,3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ con un aporte seco del 45%; CHAVES, 2001). A pesar de que en el Mediterráneo oriental la contribución de la lluvia a los aportes atmosféricos de nitrógeno es de sólo el 30% (frente al 67% observado en este estudio), la deposición húmeda de N-NO_3^- registrada por HERUT ET AL. 1999 ($15666,7 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) es muy superior a la observada en este estudio ($7998,9$ y $5728,1 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ en 2001 y 2002, respectivamente). Estas notables diferencias son consecuencia, probablemente, de una menor influencia antropogénica directa sobre el área de estudio.

El nitrógeno en forma de nitrato depositados sobre el área de estudio pueden tener un origen tanto natural como antropogénico. Las fuentes naturales representan un 35% de las emisiones globales de nitratos a la atmósfera siendo el resto de origen antropogénico (JONAS ET AL. 1995 en SCHLESINGER, 1997). La relación observada en este estudio entre la deposición de N-NO_3^- y la de sodio sería indicativa, según HERUT ET AL. (1999), de un origen oceánico de estos nitratos. Sin embargo, es bien conocido que en la atmósfera tienen lugar procesos reactivos entre el cloruro sódico y el ácido nítrico para dar nitrato sódico y ácido clorhídrico gaseoso (ROBBINS ET AL. 1959). Estos procesos reactivos pueden ser la causa de la relación observada entre nitratos y sodio lo que implica que el origen de los nitratos depositados en el área de estudio son, necesariamente, de origen oceánico. En este contexto, varios estudios previos han mostrado que el ácido nítrico gaseoso contenido en la atmósfera puede adherirse a la superficie de los aerosoles minerales transformándose en nitratos (DENTENER ET AL. 1996). Una robusta correlación entre los niveles de nitratos en la deposición atmosférica y la cantidad de aerosoles ha sido observada por varios autores en los océanos Atlántico y Pacífico (SAVOIE ET AL. 1989; PROSPERO & SAVOIE, 1989; PROSPERO ET AL. 1995). Estas correlaciones, similares a la observada en este estudio entre la deposición atmosférica de N-NO_3^- y de MP, han sido propuestas como indicativas de la existencia de procesos reactivos entre los aerosoles minerales y los compuestos de

nitrógeno contenidos en la atmósfera (ARIMOTO, 2001). La razón entre los nitratos contenidos en los aerosoles minerales y los nitratos totales varía en función de la zona geográfica siendo máxima en áreas cercanas a las principales fuentes de aerosoles minerales. Así, esta razón toma valores de 0,20 (20% de los nitratos contenidos en los aerosoles) en zonas como el Norte de Europa, mientras que en el norte de África, esta razón alcanza valores próximos a la unidad (DENTENER ET AL. 1996). La formación de nitratos en la superficie de los aerosoles minerales puede tener importantes consecuencias. Por ejemplo, los nitratos presentes en aerosoles minerales serán retirados de la atmósfera a mayor velocidad que las fases gaseosas, mediante procesos de deposición; además, los nitratos asociados a partículas minerales serán susceptibles de ser transportados a grandes distancias (DENTENER ET AL. 1996). Estas implicaciones adquieren una especial relevancia en el área de estudio, donde la elevada deposición atmosférica de MP puede tener como efecto unos aportes atmosféricos de nitratos superiores a los esperados dada la ausencia de influencia antropogénica directa.

La menor contribución de la deposición seca a los aportes atmosféricos de NT, respecto a su elevada contribución a la deposición atmosférica de PT explica el patrón estacional observado en la razón NT:PT de la deposición atmosférica sobre el área de estudio, ya que los veranos son períodos de escasa lluvias. Esta estacionalidad no se observa en la cuenca oriental mediterránea, ya que los vientos predominantes durante la estación seca son de componente norte y durante la estación húmeda proceden fundamentalmente del Sahara. Ambas situaciones tienen como consecuencia un elevado aporte de nitrógeno, que mantiene prácticamente constante durante todo el año la razón NT:PT (MARKAKI ET AL. 2003).

En este estudio, la razón NT:PT fue muy diferente en función del modo de deposición mostrando valores superiores a la razón de Redfield (16:1) en la deposición húmeda (enriquecimiento relativo en N) e inferiores en el caso de la deposición seca (enriquecimiento relativo en P). La disminución de la razón NT:PT de la deposición atmosférica al aumentar la deposición seca de MP puede tener importantes consecuencias sobre los aportes atmosféricos de fósforo en el sureste de la Península Ibérica, donde la precipitación media anual es escasa.

La entrada de carbono orgánico soluble en agua (COS-A) vía lluvia registrada en este estudio ($\approx 400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en promedio) se encuentra dentro del rango de valores obtenidos en estudios previos ($137\text{-}1096 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; WILLEY ET AL. 2000). Hasta la

fecha, no se han publicado valores de COS-A en la deposición seca; sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio muestran una elevada contribución de este modo de deposición ($\approx 50\%$) a los aportes totales de COS-A, por lo que es necesario considerarlos para obtener una estima fiable de las entradas de COS-A vía atmósfera.

La escasa influencia antropogénica que reciben las altas cumbres de Sierra Nevada, lleva a pensar en un origen natural del COS-A registrado en la deposición atmosférica. Los aerosoles de origen sahariano contienen cantidades significativas de compuestos orgánicos, tipo CH_3COO^- o HCOO^- (TALBOT ET AL. 1986). Además, estudios previos han mostrado que los aerosoles poseen un elevado contenido en compuestos lipídicos derivados de plantas vasculares (CHESSELET ET AL. 1981; WAGNER, 1998; KAWAMURA & ISHIMURA, 2003). Investigaciones recientes han revelado que la troposfera es una fuente global muy importante de compuestos orgánicos procedentes de la oxidación de hidrocarburos en la atmósfera, la degradación fotoquímica de la materia orgánica en océanos y la emisión directa por la vegetación terrestre (ZHOU et al. 1997; SINGH ET AL. 2001). El análisis de la composición química de estos compuestos orgánicos ha revelado una elevada proporción de hidrocarburos de cadena corta (C2-C8), compuestos de fácil asimilación por parte de las bacterias (TRANVIK, 1998).

Los aerosoles de origen sahariano presentan un elevado contenido en calcio derivado de la disolución de calcita (AVILA ET AL. 1998). Este hecho, unido al patrón estacional que mostró la deposición seca de calcio en el área de estudio sugieren que una parte importante de los aportes atmosféricos de calcio al área de estudio proceden de la región sahariana. La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de calcio sobre el área de estudio ($40,8$ y $30,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ en 2001 y 2002, respectivamente) fue un orden de magnitud superior a la registrada en otras zonas del planeta como la costa pacífica de California (SCHLESINGER, 1982) (Tabla 1.12). A pesar de una pluviometría anual no muy elevada ($\approx 450 \text{ mm}$), la deposición atmosférica húmeda de calcio registrada sobre el área de estudio ($20,2$ y $9,4 \text{ mmol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) fue muy superior a la observada en el este de los Alpes donde reciben una precipitación anual media de 980 mm (TAIT & THALER, 2000), y en Turquía, con una precipitación anual media de 1200 mm (SIROIS ET AL. 2001) (Tabla 1.12). En el NE de la Península Ibérica, donde la influencia sahariana también es importante, los aportes atmosféricos de calcio muestran valores similares a los registrados en este estudio (AVILA ET AL. 1997; CHAVES, 2001) (Tabla 1.12).

TABLA 1.12. DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA SECA Y/O HÚMEDA DE CALCIO EN DISTINTAS ZONAS DEL PLANETA

Área geográfica	Fuente	Ca ($\text{mmol m}^{-2} \text{año}^{-1}$)
Costa pacífica de California	SCHLESINGER ET AL. 1982	5,5 (seca + húmeda)
Alpes	TAIT & THALER (2000)	6,5 (húmeda)
Turquía	SIROIS ET AL. 2001	5 (húmeda)
NE Península Ibérica	AVILA ET AL. 1997	24,8 (seca + húmeda)
NE Península Ibérica	CHAVES (2001)	46,4 (seca + húmeda)
SE Península Ibérica	este estudio (2001/2002)	48,2/30,2 (seca + húmeda)
SE Península Ibérica	este estudio (2001/2002)	20,2/9,4 (húmeda)

El enriquecimiento en magnesio y potasio respecto a la fracción oceánica en la deposición atmosférica fue importante, aunque no tan acusado como en el caso del calcio. Los aportes de ambos elementos en el colector situado a 1000 m fueron similares a los del colector situado a 2900 snm, donde la actividad antropogénica es casi inexistente, lo que sugiere un origen natural de estos elementos en la deposición atmosférica sobre el área de estudio. Potasio y magnesio forman parte de la estructura de la ilita (SCHLESINGER, 1997), mineral muy común en los aerosoles de origen sahariano (AVILA ET AL. 1997). En zonas alejadas de la influencia sahariana, como la costa pacífica de California, el magnesio no presenta ningún enriquecimiento respecto a la fracción oceánica y los aportes de potasio y magnesio son inferiores a los registrados en este estudio (SCHLESINGER ET AL. 1982) (Tabla 1.13). También en Turquía, la deposición húmeda de estos elementos es inferior a la registrada en este estudio, a pesar de contar con una precipitación anual media superior (SIROIS et al. 2001). Por el contrario, en otras zonas con notable influencia sahariana, como el NE de la Península Ibérica, los aportes atmosféricos de magnesio y potasio son similares a los registrados en el área de estudio (AVILA ET AL. 1997; CHAVES, 2001) (Tabla 1.13). La influencia sobre el área de estudio de los aerosoles de origen sahariano aparece, por tanto, como la principal

causa del enriquecimiento de magnesio y potasio en la deposición atmosférica respecto a la fracción marina, sin que el efecto sea tan acusado como en el caso del calcio.

TABLA 1.13. DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA SECA Y/O HÚMEDA DE MAGNESIO Y POTASIO EN DISTINTAS ZONAS DEL PLANETA

Área geográfica	Fuente	Mg (mmol m ⁻² año ⁻¹)	K (mmol m ⁻² año ⁻¹)
Costa pacífica de California	SCHLESINGER ET AL. 1982	5 (seca + húmeda)	1,8 (seca + húmeda)
Turquía	SIROIS ET AL. 2001	1,5 (húmeda)	0,8 (húmeda)
NE Península Ibérica	AVILA ET AL. 1997	4,3 (seca + húmeda)	1,8 (seca + húmeda)
NE Península Ibérica	CHAVES (2001)	4,1 (seca + húmeda)	9,2 (seca + húmeda)
SE Península Ibérica	este estudio (2001/2002)	6,8/6,0 (seca + húmeda)	6,9/14,3 (seca + húmeda)
SE Península Ibérica	este estudio (2001/2002)	3,7/1,8 (húmeda)	2,1/3,9 (húmeda)

Un elevado contenido en hierro y aluminio en la deposición atmosférica es indicativo de un origen mineral (JICKELLS, 1999; GUIEU ET AL. 2002). En este estudio, a pesar de que todos los resultados apuntan a una notable contribución de los aerosoles saharianos a la deposición atmosférica sobre Sierra Nevada, los aportes de hierro y aluminio solubles fueron muy bajos, encontrándose por debajo del límite de detección del método en múltiples ocasiones. Esta aparente contradicción es una clara consecuencia de la aproximación metodológica de este estudio, ya que se determinó el contenido en metales en disolución. La solubilidad de los metales es muy baja y está estrechamente relacionada con el pH del disolvente (GUIEU ET AL. 1991; JICKELLS ET AL. 1992, JICKELLS, 1999), siendo prácticamente nula a partir de pH 7. Debido a su elevado contenido en carbonato cálcico, los aerosoles saharianos producen un incremento significativo del pH del agua de lluvia, que puede alcanzar un pH de 7 (LÖYE-PILOT ET AL. 1986). En consecuencia, la disolución de hierro y aluminio es mínima en agua de lluvia de origen sahariano hasta el punto de que no afecta significativamente a la concentración total (GUIEU & THOMAS, 1996). Los datos registrados en este estudio de

deposición atmosférica de hierro y aluminio soluble constituyen una subestima de los aportes reales, sin embargo permiten conocer la fracción realmente disponible para las comunidades biológicas de las lagunas de estudio.

Los valores anuales de deposición atmosférica de sulfatos ($0,9$ y $1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$) son notablemente más bajos que los registrados en zonas con importante influencia antropogénica, como el centro de Europa ($27 \text{ mmol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$; TAIT & THALER, 2000) o la cercanía de una central térmica en el NE de la Península Ibérica ($21,3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ año}^{-1}$; CHAVES, 2001) lo que concuerda con la ausencia en el área de estudio de focos directos de emisión de origen antropogénico. Sin embargo, el enriquecimiento en sulfatos respecto a la fracción oceánica en la deposición atmosférica sobre el área de estudio indica la influencia de otras fuentes. El patrón estacional de la deposición atmosférica seca de sulfatos sobre el área de estudio sugiere que este compuesto está asociado a la deposición de material particulado. Los sulfatos sufren un proceso similar al descrito para los nitratos, mediante el cual el SO_2 contenido en la atmósfera es adsorbido sobre la superficie de los aerosoles formando sulfatos (DENTENER ET AL. 1996). La razón entre sulfatos sobre aerosoles y el total es máxima en área cercanas a focos de emisión de aerosoles minerales. En el Sur de la Península Ibérica esta razón es del orden de $0,3$, mientras que en el centro y norte de Europa es menor de $0,1$ (DENTENER et al. 1996). Al igual que fue discutido para el caso de los nitratos, los procesos reactivos entre el SO_2 y los aerosoles minerales pueden tener como efecto unos aportes atmosféricos de sulfatos al área de estudio superiores a los esperados dada la lejanía a focos industriales y urbanos de emisión.

Control climático de la deposición atmosférica

El ciclo anual de los eventos de aporte de aerosoles desde el Norte de África hacia la Península Ibérica tiene dos componentes principales: uno asociado a la inyección vertical de las partículas hacia la atmósfera y otro relativo al transporte horizontal de las mismas. El primero de estos componentes afecta a la estacionalidad de los focos emisores de partículas, y está controlado por la posición de la Zona de Convergencia Inter-tropical (ZCIT) y por las propiedades de la superficie. Por otro lado, el transporte horizontal de los aerosoles está controlado por las situaciones sinópticas, provocando variaciones estacionales en las áreas receptoras de partículas (QUEROL, 2001).

El transporte de aerosoles hacia el Mediterráneo occidental en general, y hacia la Península Ibérica en particular, tiene lugar fundamentalmente a finales de primavera y verano, época en la que tienen lugar los escenarios meteorológicos favorables a este transporte (MOULIN ET AL. 1997; RODRÍGUEZ ET AL. 2001). Durante estos meses, se desarrollan episodios de inyección vertical muy intensos sobre el desierto del Sahara debido, probablemente al desplazamiento hacia latitudes más septentrionales (sobre el Sahara) de la ZCIT. Además, en esta época del año, las altas temperaturas provocan un intenso calentamiento de la superficie terrestre sobre el Sahara; este calentamiento da lugar a la formación de la baja térmica norteafricana que genera también chimeneas cargadas de partículas (QUEROL, 2001; RODRÍGUEZ ET AL. 2001). El papel de la posición de la ZCIT, manifestación más evidente de la circulación atmosférica general, sobre el ciclo anual de transporte de aerosoles norteafricanos, se puso claramente de evidencia en este estudio donde ejerció una influencia significativa sobre la deposición atmosférica seca de material particulado. Este control se mantuvo a las dos altitudes consideradas en este estudio, y constituye la evidencia más robusta de la influencia de los eventos de intrusión sahariana sobre los aportes atmosféricos al área de estudio.

El índice NAO parece ejercer una importante influencia sobre las variaciones a gran escala de la circulación atmosférica general y del ciclo hidrológico en el hemisferio Norte (HURRELL, 1995). Un elevado índice NAO suele estar asociado a condiciones de sequía en el sur de Europa, el mar Mediterráneo y el norte de Europa. Por el contrario, durante los años de bajo índice NAO, las precipitaciones sobre estas áreas son más intensas (MOULIN ET AL. 1997). En consecuencia, los cambios anuales en el índice NAO provocan una variación sincrónica de la concentración de aerosoles en la atmósfera, tanto en el Mediterráneo como en el Atlántico (MOULIN ET AL. 1997). Un efecto similar fue observado en este estudio, donde el índice NAO mensual covarió significativamente con la deposición atmosférica de material particulado.

La importancia de estos resultados radica en el hecho de que, en comparación con la concentración de aerosoles en la atmósfera, la deposición sobre un área concreta puede estar más influenciada por factores a escala local y, por tanto, las relaciones observadas entre la deposición atmosférica y los patrones de circulación atmosférica señalan que, en el área de estudio, los aportes atmosféricos están controlados por factores que trascienden la escala local.

En resumen, el sureste de la Península Ibérica recibe importantes cantidades de material de origen atmosférico, no sólo a través de la lluvia sino también, y de forma muy significativa, mediante deposición seca. Múltiples evidencias apuntan a la región sahariana como principal origen de la deposición atmosférica sobre el área de estudio. La deposición atmosférica recogida durante episodios de intrusión de aerosoles saharianos mostró un alto contenido en elementos de gran importancia para los ciclos biogeoquímicos, como el fósforo o el calcio. El impacto de estos y otros compuestos sobre la biogeoquímica de las lagunas de Sierra Nevada será evaluado en los siguientes capítulos de la memoria de Tesis.

Capítulo 2

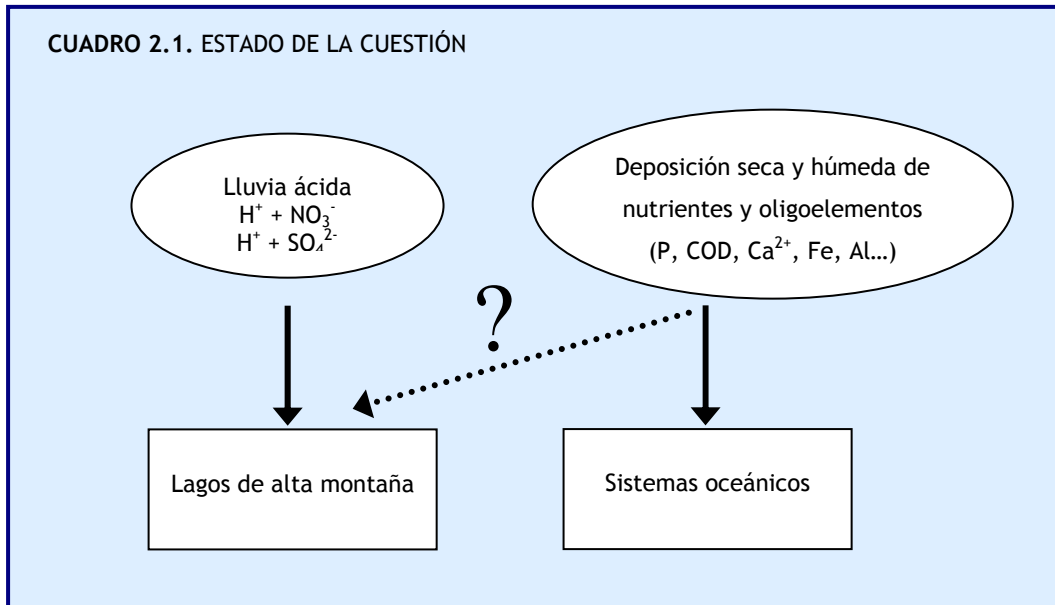
***Influencia de la deposición atmosférica sobre el
ambiente químico de las lagunas de estudio***

2.1. INTRODUCCIÓN

La deposición atmosférica afecta tanto al ambiente iónico como a la disponibilidad de nutrientes en zonas oceánicas oligotróficas y mares semicerrados como el Mediterráneo (DUCE ET AL. 1991; JICKELLS, 1995; MIGON & SANDRONI, 1999; RIDAME & GUIEU, 2002), así como en lagos remotos situados en zonas de montaña (PSENNER & CATALAN, 1994; KOPAČEK ET AL. 1995).

Durante las décadas de los 70 y 80, la acidificación de gran parte de las aguas superficiales de Europa debido al incremento en la deposición ácida de origen antropogénico despertó el interés en evaluar los efectos de los aportes atmosféricos sobre el ambiente químico de los ecosistemas acuáticos (CUADRO 2.1). Los trabajos realizados mostraron que gran parte de los lagos de Europa se encuentran sometidos a elevados aportes de nitrógeno inorgánico y sulfatos que afectan a su ambiente iónico (KOPAČEK ET AL. 1995; SULLIVAN ET AL. 1990; TAIT & THALER, 2000). Investigaciones recientes señalan una recuperación de algunos de estos ecosistemas perturbados tras la disminución de estas emisiones (KOPAČEK ET AL. 1998; STODDARD ET AL. 1999). Por el contrario, otros estudios han mostrado un incremento en la concentración de sulfatos de lagos alpinos a pesar del descenso de las emisiones ácidas. Un aumento de la temperatura, que incrementaría los procesos de meteorización y la actividad biológica, podría ser la causa de los cambios en la acidez de estos sistemas (SOMMARUGA-WÖGRATH ET AL. 1997).

Al margen de los estudios sobre lluvia ácida, el papel de la deposición atmosférica como fuente de nutrientes y oligoelementos a los ecosistemas acuáticos ha sido evaluado mayoritariamente en sistemas oceánicos (CUADRO 2.1). Varios trabajos han evidenciado que la atmósfera podría ser la única fuente de fósforo a zonas no costeras del Mediterráneo durante los períodos oligotróficos (MIGON & SANDRONI, 1999), y que el aporte atmosférico al océano de formas disueltas de metales es igual o superior al aporte fluvial (DUCE ET AL. 1991; GUERZONI ET AL. 1999). Los escasos trabajos que se han centrado en evaluar los aportes atmosféricos de nutrientes a los lagos han puesto de manifiesto que la deposición atmosférica podría jugar un papel relevante en la disponibilidad de fósforo de estos sistemas, con efectos notables sobre su estado trófico (PETERS, 1977; GIBSON ET AL. 1995; RIGLER & PETERS, 1995).



El principal cuello de botella del potencial impacto de la deposición atmosférica sobre el ambiente químico de ecosistemas acuáticos es la solubilidad del material atmosférico depositado (DESBOEUF ET AL. 1999; JICKELLS, 1999). Durante los episodios de deposición húmeda, una fracción de los elementos que llegan a la columna de agua lo hacen ya en forma disuelta, mientras que, por el contrario, los elementos que depositan en modo seco entran en contacto por primera vez con el agua al alcanzar la superficie del sistema acuático (GUERZONI ET AL. 1999). Por tanto, la importancia de la deposición atmosférica como fuente de nutrientes, metales y otros elementos químicos está estrechamente relacionada con el modo en que tiene lugar la deposición y con las características químicas de los sistemas acuáticos. En particular, el pH tiene una especial relevancia en la respuesta química a la deposición atmosférica ya que la solubilidad de la mayoría de las especies químicas depende de este parámetro (JICKELLS, 1995; DESBOEUF ET AL. 1999).

Las características químicas y biológicas de los lagos son producto de fuerzas intrínsecas y extrínsecas, y determinar su importancia relativa es fundamental para comprender la dinámica de estos ecosistemas. Las fuerzas extrínsecas están generalmente ligadas a factores climáticos y ejercen un efecto uniforme sobre extensas áreas (BAINES ET AL. 2000). El grado en que las dinámicas de una variable determinada

estén sincronizadas entre lagos vecinos indica la influencia relativa de fuerzas climáticas a escala regional (MAGNUSON ET AL. 1990; KRATZ ET AL. 1998). Como se comentó en el capítulo anterior, la deposición atmosférica sobre el área de estudio está controlada, en parte, por factores climáticos, por lo que la sincronía de variables entre las lagunas de Sierra Nevada, constituiría una primera aproximación a evaluar la influencia de los aportes atmosféricos sobre sus propiedades químicas. No obstante, es necesario considerar que las características propias de cada laguna y de su cuenca de captación pueden modular su respuesta a los factores climáticos (BAINES ET AL. 2000). Por otro lado, otras fuerzas climáticas como la temperatura o la radiación solar pueden ejercer una influencia uniforme sobre lagos vecinos (SCHINDLER ET AL. 1996; YAN ET AL. 1996).

Una segunda aproximación para evaluar la influencia de la deposición atmosférica sobre el ambiente químico de ecosistemas acuáticos se ha basado, principalmente, en experimentos de solubilidad (RIDAME & GUIEU, 2002; BONNET & GUIEU, 2004). Estos estudios han evaluado la solubilidad de los aerosoles saharianos en agua del mar Mediterráneo, utilizando una muestra de suelo procedente del Sahara como sustituto de aerosoles saharianos, y examinando la solubilización de algunos de sus componentes en agua marina.

Por último, una tercera aproximación a examinar la respuesta química de los ecosistemas acuáticos a la deposición atmosférica, consistiría en establecer una conexión directa entre los aportes atmosféricos y los parámetros químicos de los sistemas acuáticos. En esta aproximación metodológica, que permite establecer una relación causal entre la deposición atmosférica y la química del agua, se basa principalmente el presente capítulo de la memoria de Tesis.

Las lagunas de La Caldera y Río Seco están situadas en un área remota, alejadas de focos de emisión industriales y urbanos de importancia. Por tanto, a diferencia del resto de lagos de alta montaña europeos, no se encuentran sometidas a procesos intensos de deposición ácida. Las características químicas de las lagunas de Sierra Nevada presentan rasgos diferenciados respecto al resto de lagos de alta montaña europeos. En particular, la concentración de calcio y la capacidad para neutralizar ácidos (CNA) de estos sistemas son más elevadas que en otros sistemas similares (MOLAR, 1999). El tipo de roca sobre el que se asientan estas lagunas, de naturaleza fundamentalmente silíceas, descartaría una influencia de procesos de meteorización

química sobre estas diferencias. Como se ha visto en el capítulo anterior, la deposición atmosférica sobre el área de estudio tiene una importante influencia sahariana y presenta un alto contenido en fósforo y calcio, entre otras especies químicas. Las características de la deposición atmosférica podrían ser las responsables de las diferencias observadas entre las lagunas de Sierra Nevada y el resto de lagos de alta montaña europeos.

La percepción del efecto que los aportes atmosféricos puedan ejercer sobre el ambiente químico de las lagunas de estudio dependerá principalmente de dos factores: (1) la existencia de otros procesos más relevantes que enmascaren o contrarresten el efecto de la deposición atmosférica, y (2) las características químicas del agua de las lagunas que favorezcan o restrinjan la solubilidad de los elementos químicos de origen atmosférico. Las marcadas diferencias que presentan las lagunas de estudio podrían tener notables consecuencias en su respuesta a los aportes atmosféricos. La presencia de vegetación terrestre y arroyos de entrada en la cuenca de Río Seco, y la existencia de un lecho rocoso sin vegetación en La Caldera, pueden ser factores determinantes en la respuesta química de estas lagunas a los aportes atmosféricos. Asimismo, las lagunas de estudio presentan diferencias notables en características iónicas como el pH (datos de este estudio), que pueden afectar a la solubilidad de las especies químicas de origen atmosférico.

En el marco del objetivo general de esta memoria de Tesis Doctoral, en este capítulo se explora la influencia de los aportes atmosféricos sobre el ambiente iónico y la disponibilidad de nutrientes de las lagunas de estudio. Esta cuestión se abordó mediante una aproximación observacional y una aproximación experimental. En el primer caso, se exploró la variación sincrónica entre las dos lagunas de distintas variables químicas como una primera aproximación a examinar la influencia de la deposición atmosférica. Además, se llevó a cabo un seguimiento simultáneo de la deposición atmosférica y de las características químicas de las lagunas permitiendo establecer una conexión directa entre ambas dinámicas. Por otro lado, la aproximación experimental consistió en examinar la solubilización de suelo procedente del Sahara (sustituto de aerosoles saharianos) en agua procedente de las dos lagunas de estudio.

Más concretamente, en este capítulo se plantean los siguientes objetivos específicos:

(1) Examinar la influencia de los aportes atmosféricos sobre la CNA y la conductividad

(2) Evaluar el efecto de la deposición atmosférica sobre la concentración de cationes y aniones en las lagunas de estudio

(3) Evaluar si la deposición atmosférica afecta a la disponibilidad de nutrientes inorgánicos y de carbono orgánico disuelto

(4) Explorar si existen diferencias en la solubilización de los aerosoles saharianos en la columna de agua entre las dos lagunas de estudio

2.2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.2.1. Aproximación observacional

Para evaluar la influencia de la deposición atmosférica sobre el ambiente químico de las lagunas de estudio, se utilizaron los datos de deposición atmosférica seca y húmeda recogidos en el colector situado en el Observatorio de Sierra Nevada durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Simultáneamente, se llevó a cabo un seguimiento de los siguientes parámetros relacionados con el ambiente químico de las lagunas de estudio:

- Capacidad para neutralizar ácidos (CNA)
- Conductividad
- Concentración de cationes no metálicos: calcio, magnesio, sodio y potasio
- Concentración de metales disueltos: hierro y aluminio
- Concentración de aniones: sulfatos, cloruros y sílice en forma de silicato
- Compuestos de fósforo: fósforo total (PT) y fósforo reactivo soluble (PRS)
- Compuestos de nitrógeno: nitrógeno total (NT) y nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-)
- Razón molar NT: PT
- Carbono orgánico disuelto (COD)

Todos los detalles acerca del protocolo de muestreo de la deposición atmosférica y de las lagunas de estudio y posterior análisis químico de las muestras se describen en la sección “Material y Métodos” (pág. 31-40).

2.2.2. Aproximación experimental

Con el objeto de examinar posibles diferencias en la solubilización de los aerosoles saharianos en agua ultrapura y en agua de las lagunas de estudio, se siguió el diseño experimental esquematizado en la figura 2.1. En este experimento se utilizó agua ultrapura milliQ® y agua de cada laguna de estudio filtrada por filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F ($\approx 0,7 \mu\text{m}$) para eliminar la mayor parte del bacterioplancton y todo el fitoplancton y zooplancton. Una muestra de suelo procedente del desierto del Sahara (fracción $< 40 \mu\text{m}$) fue utilizada como sustituta de aerosoles atmosféricos de origen sahariano. La muestra de suelo utilizada no es representativa de los aerosoles de origen sahariano, ni por su origen ni por su granulometría, por lo que no fue utilizada para evaluar el efecto neto de la deposición de aerosoles sobre la química del agua sino las posibles diferencias en la solubilidad de las partículas entre distintos tipos de agua. El experimento constó de seis tratamientos con tres réplicas cada uno. Para los tratamientos control (milliQ® control (Mq), Caldera control (Ca), y Río Seco control (Rs)) se añadió un volumen de 300 ml de cada tipo de agua a frascos de borosilicato. Para los tratamientos enriquecidos (milliQ® enriquecida con suelo sahariano (Mq+), Caldera enriquecida (Ca+), y Río Seco enriquecida (Rs+)) se procedió de igual modo y a cada frasco experimental se añadió una cantidad equivalente de partículas de suelo sahariano. De cada una de las réplicas de los distintos tratamientos se tomaron submuestras a tiempo inicial (inmediatamente después de la adición), tras una hora, y tras dos horas, que fueron filtradas por $0,45 \mu\text{m}$ para la determinación de conductividad (K), nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-), fósforo reactivo soluble, calcio, sodio, hierro, aluminio y magnesio.

2.2.3. Tratamiento de los datos

Aproximación observacional. La sincronía entre las lagunas estudiadas de los patrones de variación de las distintas variables químicas fue evaluada mediante análisis de correlación de Pearson tal y como ha sido realizado en estudios previos (BAINES ET AL.

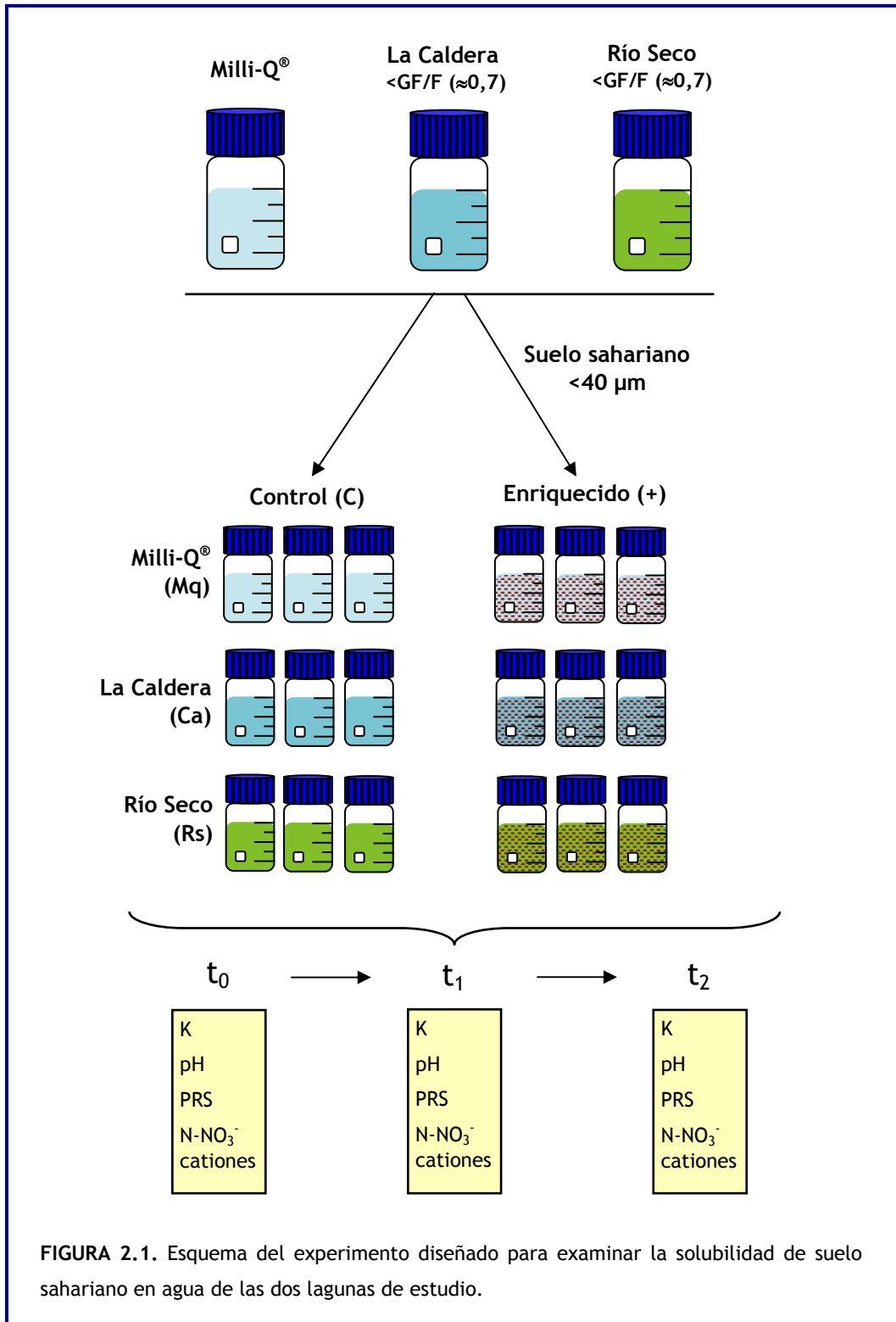


FIGURA 2.1. Esquema del experimento diseñado para examinar la solubilidad de suelo sahariano en agua de las dos lagunas de estudio.

2000; BARON & CAINES, 2000). El siguiente paso para evaluar el control de los aportes atmosféricos sobre el ambiente químico de las lagunas de estudio consistió en realizar análisis de regresión en los que se seleccionó como variable independiente la deposición atmosférica, y como variables dependientes las características químicas de las lagunas. La normalidad y la homogeneidad de varianzas se examinaron con los análisis de Shapiro y de Barlett, respectivamente (SOKAL & ROHLF, 1994). Para cumplir las condiciones de normalidad de las variables, éstas fueron transformadas logarítmicamente.

Aproximación experimental. Para cada tipo de agua se calculó, a tiempo inicial y transcurridas 1 y 2 horas, la variación de la conductividad, pH, PRS, NO_3^- y concentración de cationes como consecuencia de la adición de suelo sahariano, mediante la siguiente expresión:

$$\text{Variación de } X = X_{\text{enriquecido}} - X_{\text{control}} \quad (2.1)$$

donde X es cada una de las variables químicas determinados en los frascos experimentales.

Para evaluar si el tipo de agua ejerció un efecto sobre la solubilización del suelo sahariano se realizaron ANOVAs de una vía para medidas repetidas (SOKAL & ROHLF, 1994; UNDERWOOD, 1997) con las variaciones calculadas en la ecuación 2.1. como variables dependientes. El tipo de agua (ultrapura, La Caldera y Río Seco) se utilizó como factor y el tiempo de contacto entre el suelo sahariano y el agua como efecto dentro de cada tratamiento. Este tipo de análisis es idóneo para aquellos experimentos en los que puede existir un efecto dentro de cada tratamiento (tiempo de contacto con la fase acuosa) y un efecto entre tratamientos (tipo de agua). Este análisis examina tres tipos de efectos permitiendo establecer tres hipótesis: efecto dentro un mismo tratamiento (¿varía la solubilización del suelo sahariano a lo largo del tiempo de contacto con la fase acuosa?), efecto entre tratamientos (¿es diferente la solubilización del suelo sahariano entre los distintos tipos de agua en todos los tiempos de contacto), y la interacción entre el efecto dentro de un mismo tratamiento y el efecto entre tratamientos (¿varía la diferencia en la solubilización del suelo sahariano entre los distintos tipos de agua a lo largo del tiempo de contacto?).

2.3. RESULTADOS

2.3.1. Influencia de los aportes atmosféricos sobre el ambiente iónico de las lagunas de estudio

Capacidad para neutralizar ácidos (CNA)

En los tres años de estudio, los patrones de variación de la CNA, expresada en meq l^{-1} , fueron similares en las dos lagunas de estudio, estando caracterizados por un incremento progresivo a lo largo del período libre de hielo, aunque en 2002 la variabilidad fue más elevada (Figura 2.2). En los tres años, la CNA en la laguna de La Caldera fue superior que en Río Seco. En promedio, la CNA en Río Seco fue más baja en 2001 ($0,09 \text{ meq l}^{-1}$) que en 2000 ($0,15 \text{ meq l}^{-1}$) y 2002 ($0,13 \text{ meq l}^{-1}$). Igualmente, la CNA de La Caldera fue, en promedio, más baja en 2001 ($0,26 \text{ meq l}^{-1}$) que en 2000 ($0,35 \text{ meq l}^{-1}$) y 2002 ($0,32 \text{ meq l}^{-1}$). En 2000 y 2001, se observó una variación sincrónica significativa de la CNA entre las lagunas de estudio (Figura 2.2).

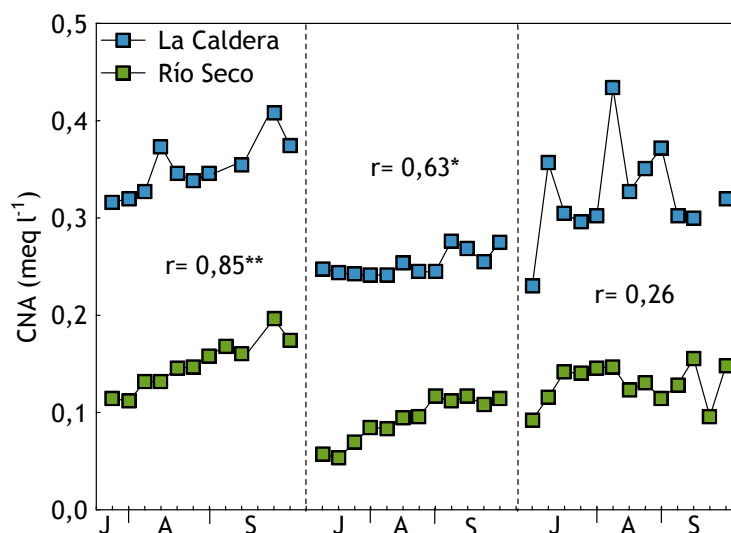


FIGURA 2.2. Variabilidad estacional de la capacidad para neutralizar ácidos (CNA) en las lagunas de La Caldera y Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$. J: julio; A: agosto; S: septiembre.

Los análisis de regresión realizados entre la deposición atmosférica de material particulado y la CNA en las lagunas de estudio mostraron resultados significativos para la laguna de La Caldera sólo durante el período libre de hielo de 2002. En cuanto a la

laguna de Río Seco, en ningún año se observó un control de la CNA por parte de la deposición atmosférica (Tabla 2.1).

TABLA 2.1. Resultados de los análisis de regresión efectuados entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado (MP, $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la capacidad para neutralizar ácidos (CNA, meq l^{-1}) en las lagunas de estudio en los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002, y agrupando los tres períodos estudiados. n.s. no significativo

	CNA La Caldera				CNA Río Seco			
	2000	2001	2002	2000-02	2000	2001	2002	2000-02
	N= 10	n= 10	n= 10	n= 30	n= 11	n= 10	n= 11	n= 32
MP	$R^2= 0,10$	$R^2= 0,09$	$R^2= 0,81$	$R^2= 0,03$	$R^2= 0,28$	$R^2= 0,02$	$R^2= 0,00$	$R^2= 0,11$
	n.s.	n.s.	$p < 0,001$	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Conductividad

En 2000 y 2001, la conductividad en ambas lagunas de estudio experimentó un leve incremento progresivo a lo largo del período libre de hielo (Figura 2.3). En estos dos años, los valores de conductividad fueron ligeramente superiores en La Caldera que

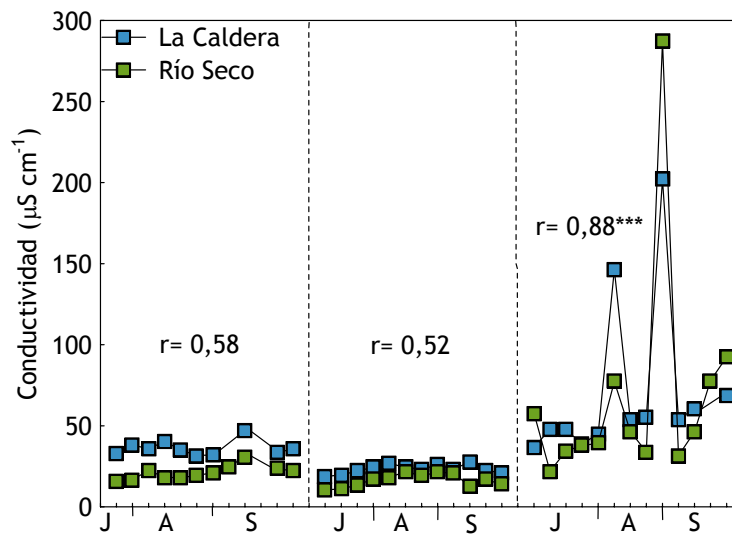


FIGURA 2.3. Variabilidad estacional de la conductividad de las lagunas de La Caldera y Río Seco a lo largo de los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación. *** $p < 0,001$. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

en Río Seco. En 2002, a pesar de que la tendencia general fue también de incremento desde el principio hasta el final del verano, la variabilidad fue mucho más elevada y los valores fueron similares entre ambas lagunas (Figura 2.3). En este último año, los valores de conductividad fueron, en promedio, tres veces más elevados que los observados en los años anteriores, y variaron sincrónicamente entre las lagunas.

Al igual que lo observado para la alcalinidad, en 2002 se observó una relación positiva significativa entre la deposición atmosférica de material particulado y la conductividad en la laguna de La Caldera. En Río Seco, por el contrario, no se observó ninguna relación significativa entre la deposición atmosférica y la conductividad en ninguno de los períodos estudiados (Tabla 2.2).

TABLA 2.2. Resultados de los análisis de regresión efectuados entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado (MP, $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la conductividad en las lagunas de estudio ($\mu\text{S cm}^{-1}$) en los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002, y agrupando los tres períodos estudiados. n.s. no significativo

	Conductividad La Caldera				Conductividad Río Seco			
	2000	2001	2002	2000-02	2000	2001	2002	2000-02
MP	n= 10 $R^2= 0,02$ n.s.	n= 10 $R^2= 0,03$ n.s.	N= 10 $R^2= 0,43$ $p < 0,05$	n= 30 $R^2= 0,05$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,17$ n.s.	n= 10 $R^2= 0,04$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,08$ n.s.	n= 32 $R^2= 0,02$ n.s.

Concentración de cationes no metálicos

Los patrones de variabilidad estacional de la concentración de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , y K^+ en la laguna de La Caldera fueron similares en los tres períodos de estudio. La concentración de cationes no metálicos incrementó a medida que avanzaba el período libre de hielo produciéndose ocasionales variaciones drásticas. En esta laguna, en los tres años de estudio, el catión dominante fue el calcio, seguido del magnesio y sodio, y por último del potasio, cuya representación fue casi despreciable (Figura 2.4). La concentración de todos estos cationes fue ligeramente superior en 2001 que en 2000 y 2002.

En la laguna de Río Seco, el patrón de variación estacional de la concentración de cationes no metálicos en los tres años de estudio fue similar al observado en la laguna de La Caldera aunque, en este caso, el incremento de la concentración de Ca^{2+} ,

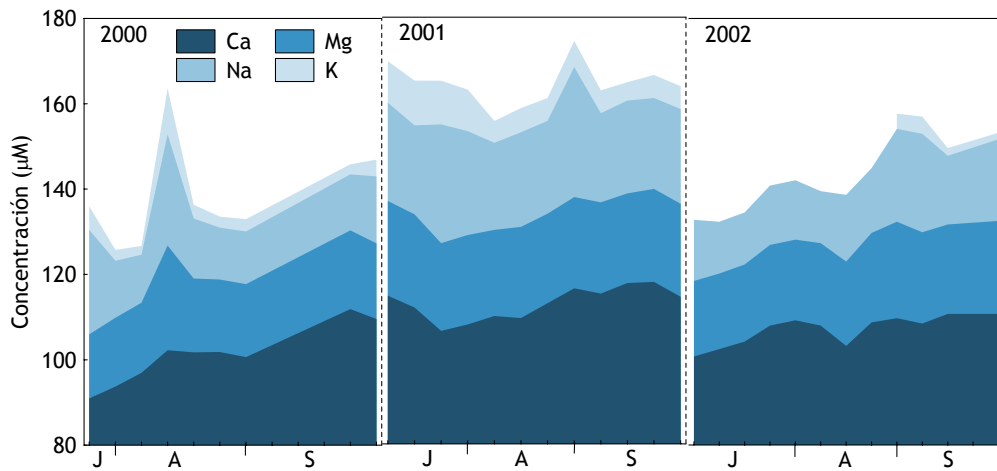


FIGURA 2.4. Variabilidad estacional de la concentración de los principales cationes no metálicos (calcio, sodio, magnesio y potasio) durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002 en la laguna de La Caldera. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

Mg^{2+} , Na^+ , y K^+ a lo largo del período libre de hielo fue más acusado (Figura 2.5). En esta laguna el catión dominante fue el sodio, seguido del calcio y magnesio. Al igual que en La Caldera la concentración de potasio fue siempre muy baja, estando por debajo del límite de detección del método en varias ocasiones. En promedio, la concentración de cationes no metálicos fue inferior en Río Seco que en La Caldera en todos los años de estudio.

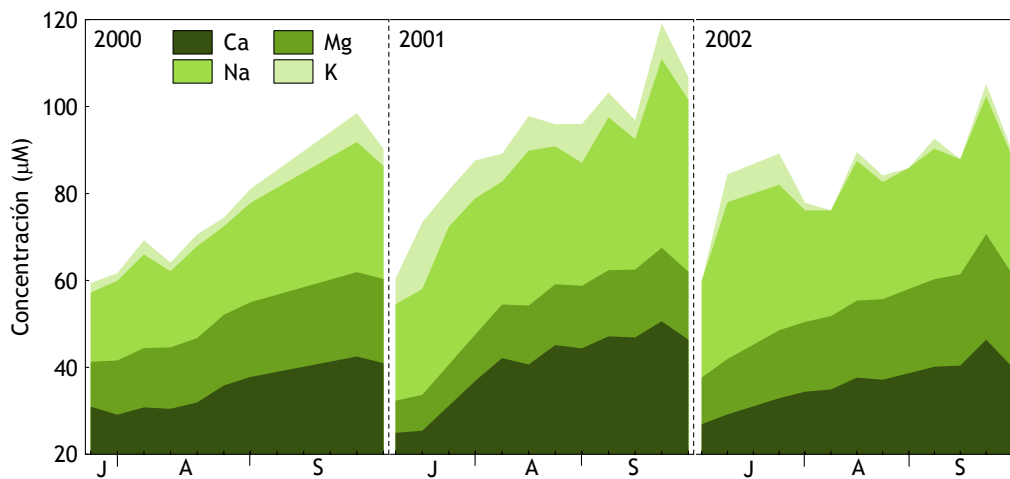


FIGURA 2.5. Variabilidad estacional de la concentración (μM) de los principales cationes no metálicos (calcio, sodio, magnesio, potasio) durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002 en la laguna de Río Seco. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de los cationes no metálicos examinados no explicó significativamente la variabilidad en la concentración de estos elementos en ninguno de los períodos libres de hielo estudiados, ni en La Caldera ni en Río Seco (Tabla 2.3). Los análisis de regresión efectuados agrupando los datos de los tres períodos de estudio mostraron que la variabilidad de concentración de calcio de las dos lagunas de estudio estuvo parcialmente explicada por la deposición atmosférica (seca + húmeda) de este elemento. Tanto la proporción de varianza explicada como el grado de significación de la relación observada fueron más elevados en la laguna de La Caldera (Tabla 2.3, Figura 2.6).

TABLA 2.3. Resultados de los análisis de regresión efectuados entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de calcio, magnesio, sodio y potasio ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la concentración en las lagunas de estudio de estos elementos (μM) en los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002, y agrupando los tres períodos estudiados. n.s. no significativo.

	La Caldera				Río Seco			
	2000	2001	2002	2000-02	2000	2001	2002	2000-02
Ca	n= 9	n= 9	N= 10	n= 28	n= 9	n= 9	n= 10	n= 28
	R ² = 0,09	R ² = 0,30	R ² = 0,03	R ² = 0,26	R ² = 0,02	R ² = 0,23	R ² = 0,04	R ² = 0,19
	n.s.	n.s.	n.s.	p< 0,01	n.s.	n.s.	n.s.	p< 0,05
Mg	n= 9	n= 9	n= 9	n= 27	n= 9	n= 9	n= 9	n= 27
	R ² = 0,27	R ² = 0,27	R ² = 0,07	R ² = 0,01	R ² = 0,20	R ² = 0,12	R ² = 0,38	R ² = 0,05
	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Na	n= 9	n= 9	n= 9	n= 27	n= 9	n= 9	n= 9	n= 27
	R ² = 0,00	R ² = 0,02	R ² = 0,09	R ² = 0,02	R ² = 0,05	R ² = 0,00	R ² = 0,06	R ² = 0,09
	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
K	n= 9	n= 8	n= 5	n= 22	n= 9	n= 8	n= 6	n= 23
	R ² = 0,00	R ² = 0,02	R ² = 0,09	R ² = 0,00	R ² = 0,12	R ² = 0,41	R ² = 0,02	R ² = 0,00
	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Concentración de metales

La concentración de hierro disuelto en la laguna de La Caldera mostró valores extremadamente bajos durante los tres períodos de estudio, estando por debajo del límite de detección del método durante prácticamente todo el verano de 2001. El patrón de variación estacional de este elemento en La Caldera se caracterizó, en el año 2000, por un incremento progresivo a medida que avanzaba el período libre de hielo.

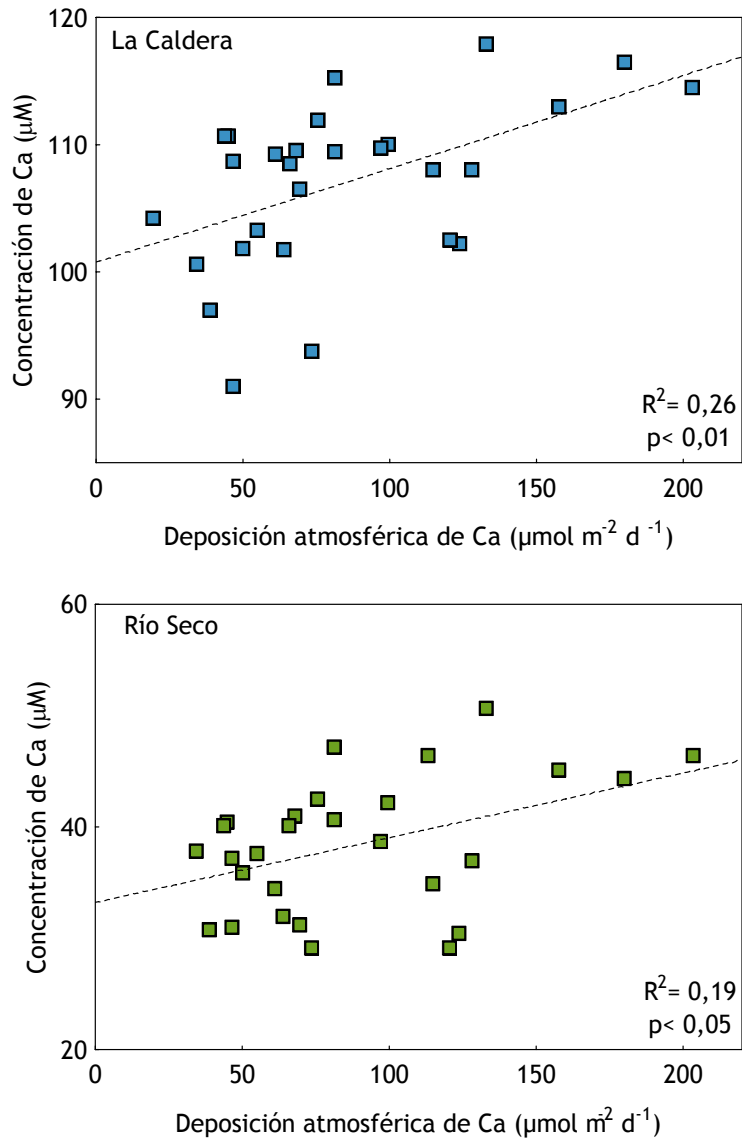


FIGURA 2.6. Relación entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de calcio y la concentración de este elemento en las lagunas de estudio durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002. Resultados de los análisis de regresión.

Durante 2002, la concentración de hierro disuelto se mantuvo prácticamente constante durante todo el verano con valores que en ningún momento alcanzaron los $0,1 \mu\text{M}$ (Figura 2.7).

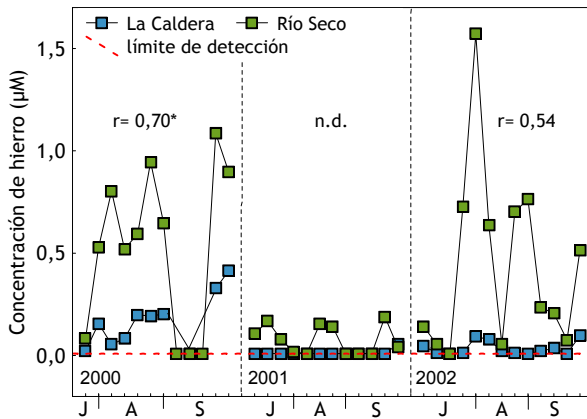


FIGURA 2.7. Variabilidad estacional de la concentración de hierro disuelto en La Caldera y Río Seco durante los periodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación. * $p < 0,05$. n.d. no disponible. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

En la laguna de Río Seco, la concentración de hierro disuelto fue superior que en La Caldera durante los tres periodos de estudio. En 2000, el patrón de variación estacional fue similar al observado en la laguna de La Caldera aunque la variabilidad fue bastante más elevada. En 2001, la concentración de hierro disuelto descendió hasta valores que nunca superaron los $0,2 \mu\text{M}$ y la variabilidad fue menor que la observada el año anterior. Por último en 2002, los valores de hierro disuelto fueron similares a los de 2000 y la variabilidad volvió a ser muy elevada (Figura 2.7). Considerando los tres periodos de estudio en conjunto, la concentración de hierro disuelto de las dos lagunas de estudio mostró una variación sincrónica ($r = 0,52$; $p < 0,05$; $n = 20$).

En cuanto a la concentración de aluminio disuelto, los valores observados fueron similares entre las dos lagunas en los tres periodos de estudio. En 2000 y 2001, ambas lagunas mostraron un incremento progresivo en la concentración de aluminio a medida que avanzaba el periodo libre de hielo. En 2002, por el contrario, a pesar de que la tendencia general fue también de incremento progresivo, la variabilidad fue mucho más elevada (Figura 2.8). Al igual que se observó con el hierro disuelto, la concentración de aluminio disuelto mostró una variación sincrónica entre las dos lagunas considerando los tres periodos estudio en conjunto ($r = 0,55$; $p < 0,001$; $n = 31$).

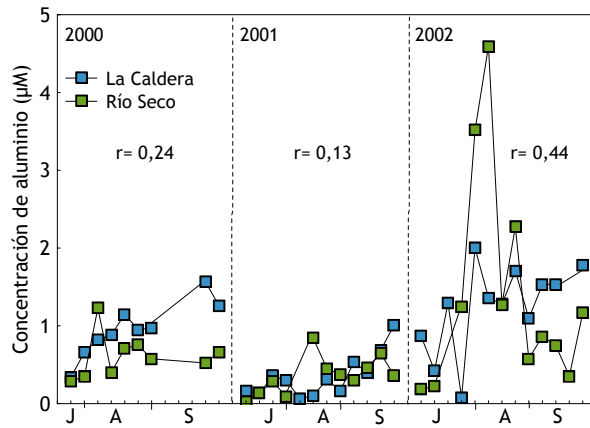


FIGURA 2.8. Variabilidad estacional de la concentración de aluminio disuelto en La Caldera y Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002. Resultados de los análisis de correlación. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

La concentración de hierro y aluminio en las lagunas de estudio no dependió significativamente de la deposición atmosférica de estos metales en ninguno de los períodos libres de hielo estudiados. Considerando los tres períodos en conjunto, la concentración de hierro disuelto en La Caldera mostró una relación significativa con la deposición atmosférica de este metal. En Río Seco, no se observó ninguna relación significativa entre la concentración de hierro y la deposición atmosférica de este elemento. Por último, en ninguna de las dos lagunas la concentración de aluminio dependió significativamente de la deposición atmosférica (Tabla 2.4).

TABLA 2.4. Resultados de los análisis de regresión entre la deposición atmosférica de hierro y aluminio soluble ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la concentración de estos metales (μM) en las lagunas de estudio en los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002, y agrupando los tres períodos estudiados. n.s. no significativo. n.d. no disponible.

	La Caldera				Río Seco			
	2000	2001	2002	2000-02	2000	2001	2002	2000-02
Fe-S	n= 4 $R^2= 0,95$ $p < 0,05$	n.d.	n= 7 $R^2= 0,02$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,38$ $p < 0,05$	n= 4 $R^2= 0,88$ n.s.	n.d.	n= 9 $R^2= 0,02$ n.s.	n= 13 $R^2= 0,04$ n.s.
Al-S	n= 9 $R^2= 0,15$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,01$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,02$ n.s.	n= 27 $R^2= 0,39$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,01$ n.s.	n= 8 $R^2= 0,19$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,02$ n.s.	n= 26 $R^2= 0,01$ n.s.

Concentración de aniones

La concentración de sulfatos fue superior en la laguna de Río Seco que en La Caldera en los tres períodos de estudio. En cuanto al patrón de variación estacional, en Río Seco se caracterizó por un incremento progresivo a medida que avanzaba el período libre de hielo, mientras que en La Caldera, la concentración de este anión se mantuvo prácticamente constante durante todo el verano (Figura 2.9). Considerando los tres períodos en conjunto, la concentración de sulfatos mostró una variación sincrónica entre las lagunas de estudio ($r = 0,66$; $p < 0,001$; $n = 29$).

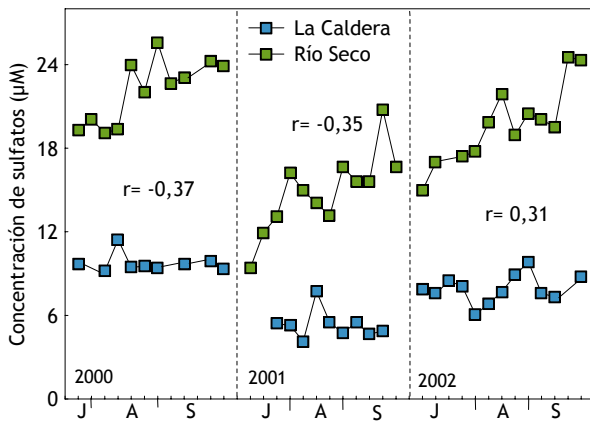


FIGURA 2.9. Variabilidad estacional de la concentración de sulfatos en La Caldera y Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

En cuanto a la concentración de cloruros, ésta mostró valores similares entre las lagunas durante los tres períodos de estudio. Ningún año se observó un patrón definido de variación estacional, ni en La Caldera ni en Río Seco (Figura 2.10). Al contrario de lo observado para los sulfatos, la concentración de cloruros no mostró un patrón de variación sincrónica entre lagunas ($r = 0,28$; $p = 0,116$; $n = 32$).

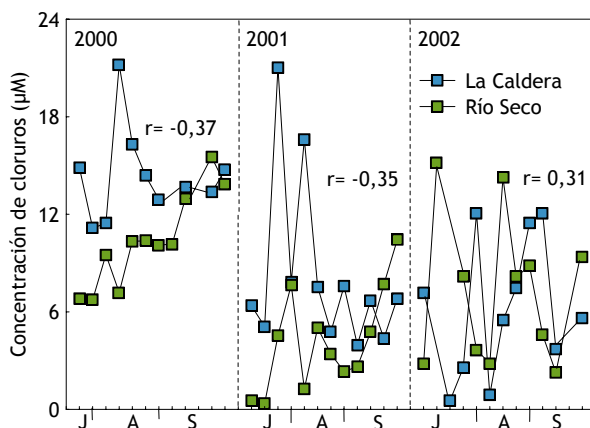


FIGURA 2.10. Variabilidad estacional de la concentración de cloruros en las lagunas de estudio durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002. Resultados de los análisis de correlación. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

La concentración de sílice en forma de silicato (Si-SiO_4^-) mostró valores superiores en la laguna de Río Seco que en La Caldera, excepto durante el período libre de hielo de 2000, año en el que la concentración de Si-SiO_4^- fue similar en las dos lagunas. Durante los tres años estudiados, la concentración de Si-SiO_4^- mostró un patrón estacional similar en las dos lagunas, caracterizado por un progresivo descenso a lo largo del período libre de hielo (Figura 2.11).

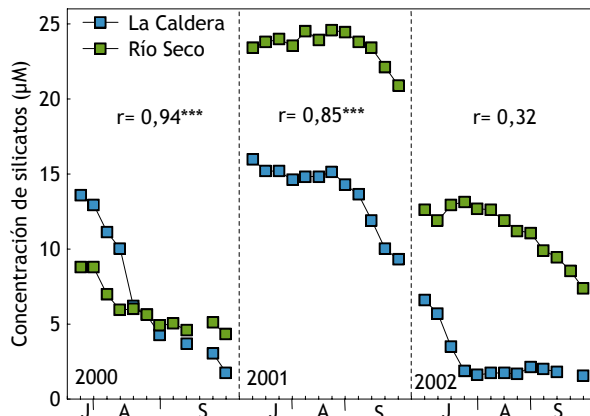


FIGURA 2.11. Variabilidad estacional en la concentración de sílice en forma de silicato (Si-SiO_4^-) en las lagunas de estudio durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002. Resultados de los análisis de correlación. *** $p < 0,001$. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

Los análisis de regresión efectuados no mostraron ninguna relación significativa entre la deposición atmosférica de SO_4^{2-} , Cl^- y Si-SiO_4^- y la concentración de estos aniones en las lagunas de estudio (Tabla 2.5).

TABLA 2.5. Resultados de los análisis de regresión entre la deposición atmosférica de sulfatos, cloruros y silicatos ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la concentración de estos aniones (μM) en las lagunas de estudio en los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002, y agrupando los tres períodos estudiados. n.s. no significativo.

	La Caldera				Río Seco			
	2000	2001	2002	2000-02	2000	2001	2002	2000-02
SO_4^{2-}	n= 9 $R^2= 0,03$ n.s.	n= 8 $R^2= 0,13$ n.s.	n= 24 $R^2= 0,00$ n.s.	n= 7 $R^2= 0,01$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,13$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,00$ n.s.	n= 7 $R^2= 0,35$ n.s.	n= 27 $R^2= 0,01$ n.s.
Cl^-	n= 10 $R^2= 0,06$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,16$ n.s.	n= 7 $R^2= 0,09$ n.s.	n= 26 $R^2= 0,02$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,01$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,06$ n.s.	n= 8 $R^2= 0,00$ n.s.	n= 27 $R^2= 0,04$ n.s.
SiO_4^-	n= 8 $R^2= 0,05$ n.s.	n= 10 $R^2= 0,31$ n.s.	n= 10 $R^2= 0,01$ n.s.	n= 28 $R^2= 0,00$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,01$ n.s.	n= 10 $R^2= 0,39$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,00$ n.s.	n= 30 $R^2= 0,01$ n.s.

2.3.2. El papel de la deposición atmosférica en la disponibilidad de nutrientes inorgánicos y sustrato orgánico en las lagunas de estudio

Fósforo y nitrógeno

Durante los tres períodos de estudio, las lagunas de La Caldera y Río Seco mostraron marcadas diferencias en la concentración de compuestos de nitrógeno y fósforo. La concentración de fósforo total (PT) fue siempre superior en Río Seco que en La Caldera, aunque sus patrones de variación estacional fueron similares en los tres años de estudio (Figura 2.12). Considerando los tres años en conjunto, la concentración de PT mostró una variación sincrónica entre las dos lagunas altamente significativa ($r=0,54$; $p<0,001$; $n=33$).

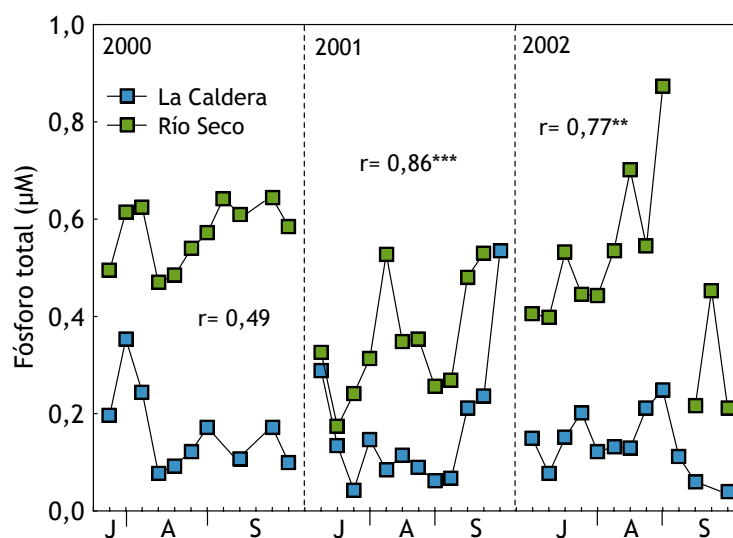


FIGURA 2.12. Variabilidad estacional en la concentración de fósforo total (PT) en La Caldera y Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación entre ambas lagunas. * $p<0,05$; ** $p<0,01$; *** $p<0,001$. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

De manera similar, la concentración de fósforo reactivo soluble (PRS) mostró valores superiores en Río Seco que en La Caldera. En ambas lagunas la concentración de este compuesto fue muy baja, encontrándose en La Caldera por debajo del límite de detección del método en un 50% de los casos. Sólo en el período libre de hielo de 2001 se observó una variación sincrónica significativa, aunque débil, de la concentración de PRS entre las lagunas de estudio (Figura 2.13).

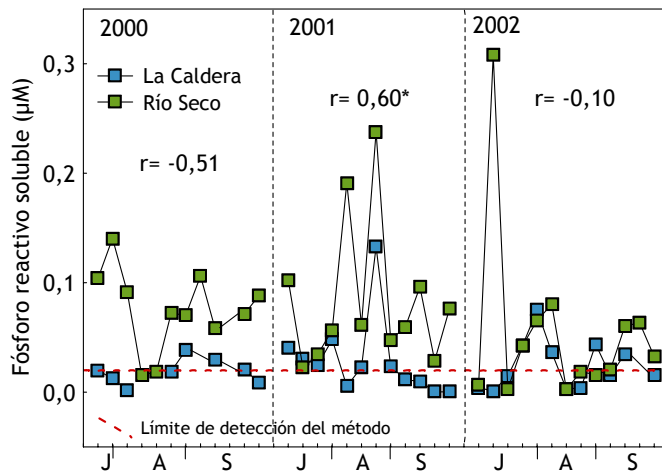


FIGURA 2.13. Variabilidad estacional en la concentración fósforo reactivo soluble (PRS) en La Caldera y Río Seco durante los periodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación entre ambas lagunas. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

Al contrario de lo observado para el PT, la concentración de nitrógeno total (NT) fue similar entre las dos lagunas de estudio y no mostró ningún patrón de variación sincrónica (Figura 2.14).

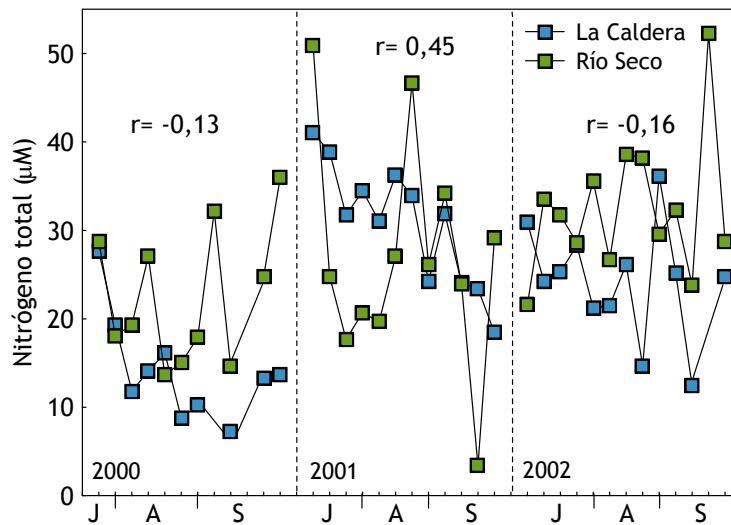


FIGURA 2.14. Variabilidad estacional en la concentración de nitrógeno total (NT) en La Caldera y Río Seco durante los periodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

La concentración de nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-) fue superior en La Caldera respecto a Río Seco y mostró patrones de variación estacional diferentes entre las lagunas de estudio. Así, en La Caldera, la concentración de N-NO_3^- experimentó un progresivo descenso a lo largo del período libre de hielo en los tres años de estudio, y en Río Seco, sin embargo, no se observó esta tendencia, excepto en 2002 (Figura 2.15).

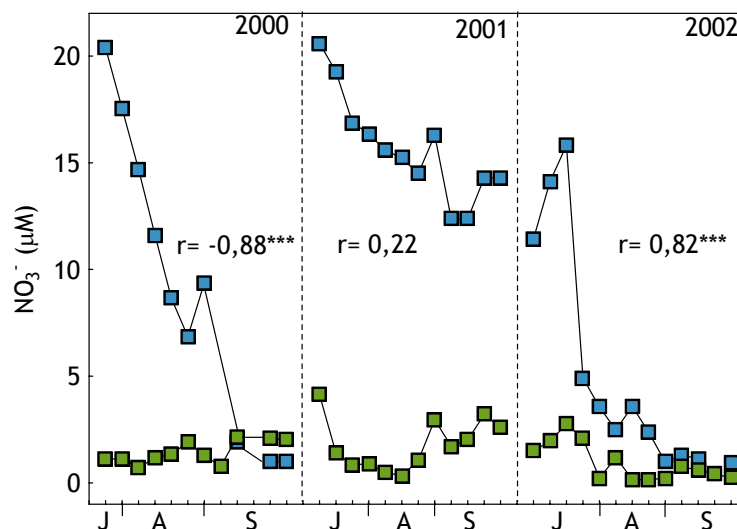


FIGURA 2.15. Variabilidad estacional en la concentración de nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-) en La Caldera y Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación. *** $p < 0,001$. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

La razón molar NT: PT fue superior en la laguna de La Caldera que en Río Seco en los tres períodos estudiados. Tal y como se mencionó en el párrafo anterior, la concentración de NT fue similar, generalmente, entre La Caldera y Río Seco lo que implica que las diferencias en la razón NT: PT entre lagunas se debieron, en la mayoría de los casos, a diferencias en la concentración de PT. La razón NT: PT de la laguna de La Caldera se encontró por encima de 100 en la mayoría de los casos, mientras que en la laguna de Río Seco la mayor parte de los valores estuvieron comprendidos entre 16 y 100 (Figura 2.16). A lo largo de los tres años de estudio se observó una variación sincrónica de este parámetro entre las lagunas de estudio ($r = 0,57$; $p < 0,01$; $n = 33$).

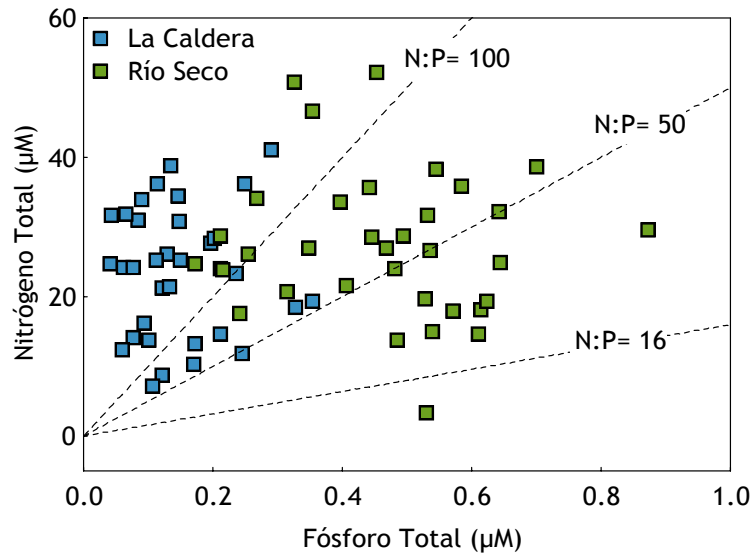


FIGURA 2.16. Concentración de PT representada frente a la concentración de NT en las lagunas de estudio durante los tres períodos de estudio. Las líneas discontinuas representan tres razones molares N:P seleccionadas.

La concentración de nutrientes medida en los aportes a las lagunas de estudio procedentes de sus cuencas de captación mostró una elevada variabilidad. En la cuenca de captación de Río Seco, la concentración de nutrientes fue similar entre el arroyo de entrada y el de salida. En ambos casos, las razones NT: PT mostraron una elevada variabilidad con valores siempre por encima de la razón de Redfield (Tabla 2.6). La nieve invernal acumulada en la cuenca de captación de la laguna de La Caldera, mostró elevadas concentraciones de PT, y la razón NT: PT mostró valores inferiores a la razón de Redfield en la mayor parte de las ocasiones (Tabla 2.6).

Para evaluar de forma directa la influencia de los aportes atmosféricos de nitrógeno y fósforo sobre la disponibilidad de estos nutrientes en las lagunas de estudio, se llevaron a cabo análisis de regresión con la deposición atmosférica como variable independiente y la concentración de nutrientes de cada laguna como variable dependiente. La deposición atmosférica total (seca + húmeda) de nitrógeno y fósforo no explicó la variabilidad en la concentración de estos nutrientes en la laguna de La Caldera en ninguno de los años de estudio. En 2002, se observó una relación altamente significativa entre la razón NT: PT en la deposición atmosférica y en la laguna de La Caldera (Tabla 2.7). En la laguna de Río Seco, sólo se observó una relación significativa

aunque débil entre la deposición atmosférica de NT y la concentración de NT en 2000 (Tabla 2.7).

TABLA 2.6. Concentración (μM) de fósforo total (PT) y nitrógeno total (NT) y razón molar NT:PT en los aportes a las lagunas de estudio (arroyos de entrada y salida en Río Seco y nieve invernal acumulada en la cuenca de captación de La Caldera) en los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002

	Arroyo de entrada Río seco			Arroyo de salida Río Seco			Nieve La Caldera		
	PT	NT	NT:PT	PT	NT	NT:PT	PT	NT	NT:PT
18/07/00	0,96	46,66	48,52				10,50	67,14	6,39
25/07/00	3,59	173,21	48,23				6,52	68,71	10,54
10/07/01	1,20	27,57	22,92	0,25	26,96	107,64	1,80	27,62	15,37
17/07/01	0,62	36,27	58,82	0,74	28,54	38,57	0,73	17,56	24,08
24/07/01	2,89	28,21	97,82	0,35	25,89	73,52	0,93	9,19	9,91
31/07/01	0,32	23,17	72,87	0,40	34,47	86,01	11,31	34,49	3,05
07/08/01				0,48	12,14	25,08	0,35	29,16	83,83
14/08/01				1,32	51,94	39,20	11,50	52,30	4,55
02/07/02	0,64	23,87	37,17	0,48	18,12	37,92	7,17	19,28	2,69
09/07/02	1,11	61,11	55,27	0,95	39,00	41,10	5,65	18,03	3,19
16/07/02	0,35	20,98	59,92	0,59	24,08	40,70	7,36	37,19	5,06

TABLA 2.7. Resultados de los análisis de regresión efectuados entre la deposición atmosférica de PT y NT ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y su razón molar NT: PT y la concentración en las lagunas de estudio de PT, NT (μM) y razón molar NT: PT en los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002, y agrupando los tres períodos estudiados. n.s. no significativo.

	La Caldera (μM)				Río Seco (μM)			
	2000	2001	2002	2000-02	2000	2001	2002	2000-02
PT	n= 10	n= 10	n= 10	n= 30	n= 11	n= 10	n= 10	n= 31
	$R^2= 0,02$	$R^2= 0,02$	$R^2= 0,22$	$R^2= 0,08$	$R^2= 0,00$	$R^2= 0,01$	$R^2= 0,33$	$R^2= 0,09$
	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
NT	n= 10	n= 10	n= 10	n= 30	n= 11	n= 10	n= 11	n= 32
	$R^2= 0,00$	$R^2= 0,00$	$R^2= 0,00$	$R^2= 0,12$	$R^2= 0,42$	$R^2= 0,14$	$R^2= 0,03$	$R^2= 0,12$
	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0,05$	n.s.	n.s.	n.s.
NT:PT	n= 10	n= 10	n= 10	n= 30	n= 11	n= 10	n= 10	n= 31
	$R^2= 0,11$	$R^2= 0,16$	$R^2= 0,86$	$R^2= 0,29$	$R^2= 0,10$	$R^2= 0,02$	$R^2= 0,27$	$R^2= 0,18$
	n.s.	n.s.	$p < 0,001$	$p < 0,001$	n.s.	n.s.	n.s.	$p < 0,05$

Considerando los tres períodos de estudio en su conjunto, se observó una estrecha relación entre la razón molar NT: PT en la deposición atmosférica y en las dos lagunas estudiadas (Tabla 2.7). Las rectas de regresión obtenidas mostraron una pendiente significativamente superior en el caso de La Caldera ($1,3 \pm 0,4$) que en Río Seco ($0,2 \pm 0,1$) ($F_{1,57} = 7,3$; $p < 0,001$).

Carbono orgánico disuelto

La concentración de carbono orgánico disuelto (COD) fue superior en la laguna de Río Seco que en La Caldera en los tres períodos de estudio. En 2000, la concentración de COD en La Caldera osciló entre 30,4 y 113,1 $\mu\text{mol C l}^{-1}$, mientras que en Río Seco lo hizo entre 74,0 y 221,3 $\mu\text{mol C l}^{-1}$. En 2001, la concentración de COD varió entre 23,3 y 89,7 $\mu\text{mol C l}^{-1}$ en La Caldera, y entre 62,1 y 204,9 $\mu\text{mol C l}^{-1}$ en Río Seco. Por último, durante el período libre de hielo de 2002, los valores de COD oscilaron entre 37,8 y 145,7 $\mu\text{mol C l}^{-1}$ en La Caldera y entre 142,2 y 283,5 $\mu\text{mol C l}^{-1}$ en Río Seco. En ninguno de los períodos estudiados se observó una variación sincrónica de la concentración de COD entre las lagunas de estudio (Figura 2.17).

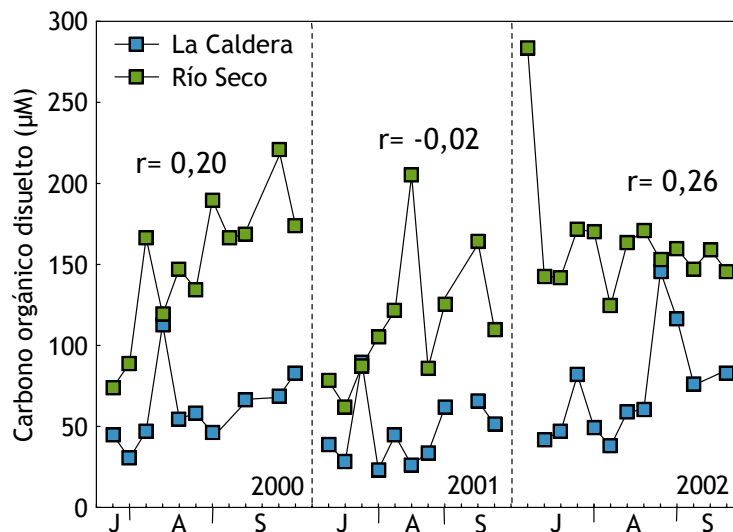


FIGURA 2.17. Variabilidad estacional de la concentración de carbono orgánico disuelto en las lagunas de La Caldera y Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. Resultados de los análisis de correlación. J: julio; A: agosto; S: septiembre.

Los análisis de regresión efectuados entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de carbono orgánico soluble (COS) y la concentración de COD en las lagunas no mostraron resultados significativos en ninguno de los períodos libres de hielo estudiados (Tabla 2.8).

TABLA 2.8. Resultados de los análisis de regresión efectuados entre la deposición atmosférica de carbono orgánico soluble (COS, $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la concentración en las lagunas de estudio de carbono orgánico disuelto (COD, $\mu\text{mol C l}^{-1}$) en los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002, y agrupando los tres períodos estudiados. n.s. no significativo

	COD La Caldera				COD Río Seco			
	2000	2001	2002	2000-02	2000	2001	2002	2000-02
	N= 10	n= 9	n= 10	n= 29	n= 11	n= 9	n= 11	n= 31
COS-A	$R^2= 0,29$	$R^2= 0,42$	$R^2= 0,11$	$R^2= 0,01$	$R^2= 0,11$	$R^2= 0,10$	$R^2= 0,25$	$R^2= 0,02$
	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

2.3.3. Aproximación experimental: solubilización de los aerosoles saharianos en la columna de agua

Para determinar si las características químicas de las lagunas de estudio afectaban a la solubilización de aerosoles saharianos en la columna de agua se llevó a cabo el experimento explicado anteriormente. La tabla 2.9. muestra los resultados de los ANOVAs de una vía para medidas repetidas realizados para cada una de las variables químicas analizadas en los frascos experimentales y la figura 2.18 muestra la variación de algunas de estas variables químicas como consecuencia de la adición de suelo. La solubilización de metales sólo pudo evaluarse para el aluminio, ya que la concentración de hierro estuvo por debajo del límite de detección del método en numerosos casos, haciendo imposible realizar el tratamiento estadístico.

Sólo las variaciones en pH y en la concentración de aluminio y sodio mostraron diferencias significativas entre los distintos tipos de agua tras la adición del suelo sahariano. En ningún caso la interacción con el tiempo de contacto fue significativa. El pH del agua ultrapura descendió una unidad aproximadamente como consecuencia de la adición de suelo sahariano, mientras que el agua de las dos lagunas de estudio no experimentó cambios en pH como consecuencia de esta adición (Figura 2.18).

TABLA 2.9. Resultados de los ANOVAs de una vía para medidas repetidas para evaluar el efecto del tipo de agua en la solubilidad de suelo sahariano. A= tipo de agua; t= tiempo de contacto. g.l.: grados de libertad; MS: media de cuadrados.

	g.l.	MS	F	p		g.l.	MS	F	p
Conduct.					Ca				
A	2	38,2	2,6	0,152	A	2	51,1	2,3	0,183
Error	6	14,6			Error	6	22,3		
T	2	94,7	4,7	< 0,05	t	2	18,7	2,3	0,090
t x A	4	47,5	2,3	0,114	t x A	4	12,4	2,0	0,163
Error	12	20,3			Error	12	6,3		
pH					Mg				
A	2	3,2	31,6	<0,001	A	2	75,0	1,9	0,231
Error	6	0,1			Error	6	39,6		
T	2	0,1	0,5	0,612	t	2	33,4	1,0	0,408
t x A	4	0,1	0,3	0,851	t x A	4	8,4	0,2	0,908
Error	12	0,2			Error	12	34,6		
PRS					Na				
A	2	1,4	0,3	0,765	A	2	2128,8	14,2	< 0,01
Error	5	5,0			Error	6	150,2		
T	2	0,7	0,3	0,743	t	2	620,6	1,1	0,369
t x A	4	3,8	1,8	0,210	t x A	4	618,7	1,1	0,409
Error	10	2,1			Error	12	572,5		
NO₃⁻					Al				
A	2	518,7	1,6	0,271	A	2	0,2	19,7	< 0,01
Error	6	317,6			Error	6	0,0		
T	2	301,1	1,1	0,374	t	2	0,0	4,3	< 0,05
t x A	4	308,2	1,1	0,403	t x A	4	0,0	2,6	0,093
Error	12	281,4			Error	12	0,0		

El tipo de agua no mostró un efecto neto sobre la variación en conductividad consecuencia de la adición de suelo sahariano. La interacción entre el tipo de agua y el tiempo de contacto tampoco fue significativa. Sin embargo, transcurridas 2 horas de contacto, el agua ultrapura mostró un incremento en conductividad superior al observado en el agua de las lagunas de estudio (Figura 2.18).

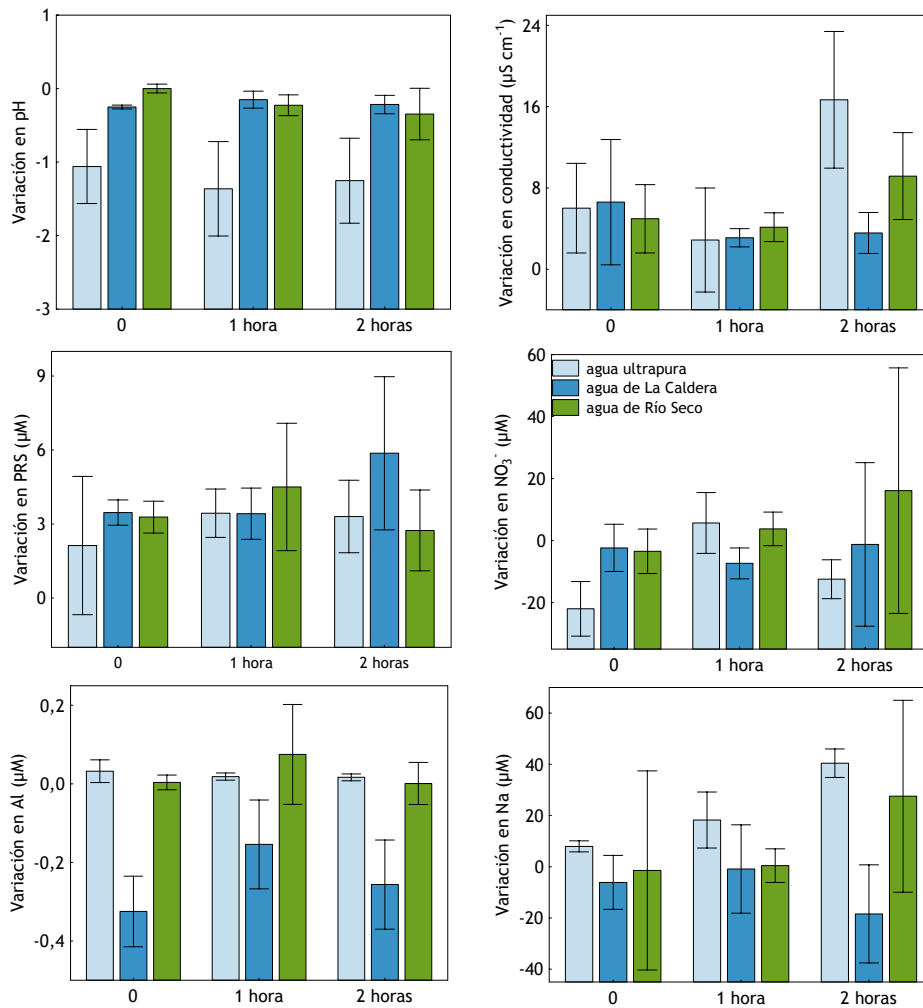


FIGURA 2.18. Variación en conductividad, pH, PRS, N-NO₃⁻, aluminio disuelto y sodio disuelto en los frascos experimentales como consecuencia de la adición de suelo sahariano a agua ultrapura, agua de La Caldera y agua de Río Seco.

El incremento en fósforo reactivo soluble (PRS), indicativo de la solubilización del fósforo contenido en el suelo sahariano, no mostró diferencias significativas en función del tipo de agua durante las dos horas de contacto (Figura 2.18). Por otro lado, la adición de suelo sahariano no produjo variaciones en la concentración de nitrógeno en forma de nitrato en ninguno de los tipos de agua (Figura 2.18). En cuanto a los cationes no metálicos, sólo la solubilización de sodio mostró diferencias significativas entre los tipos de agua, siendo superior en el agua ultrapura que en la de las lagunas. La solubilización del aluminio mostró diferencias significativas entre los tipos de agua,

siendo máxima en agua ultrapura y mínima en agua de La Caldera. En las condiciones experimentales, la solubilización del Al descendió de manera exponencial al aumentar el pH del agua, observándose un descenso en la concentración de Al como consecuencia de la adición de suelo sahariano para valores de pH superiores a 7 (Figura 2.19).

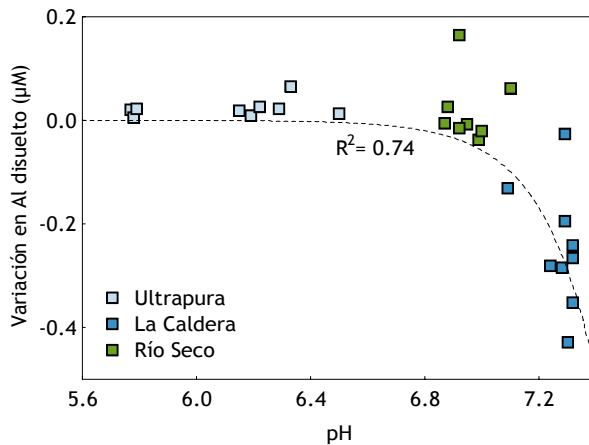


FIGURA 2.19. Relación entre la solubilidad del Al (variación en la concentración de Al disuelto como consecuencia de la adición de suelo sahariano) y el pH de los distintos tipos de agua en las condiciones experimentales. La línea discontinua representa el ajuste de la relación a una función exponencial negativa

2.4. DISCUSIÓN

Ambiente iónico de las lagunas de estudio

La mayoría de los lagos de alta montaña de Europa, tienen baja capacidad para neutralizar ácidos (CNA) y son, por tanto, especialmente sensibles a la acidificación (THALER ET AL. 1991). Las lagunas de La Caldera y Río Seco están localizadas en una zona remota sobre suelos pobres con escasa vegetación; además, el lecho sobre el que se asientan está compuesto fundamentalmente por rocas silíceas del tipo micaesquistos con granitos y micaesquistos con feldespatos. La CNA de estas lagunas, alrededor de $300 \mu\text{eq l}^{-1}$ en La Caldera y de $120 \mu\text{eq l}^{-1}$ en Río Seco, se encuentran por encima de los observados en lagunas de alta montaña de los Alpes ($\approx 35 \mu\text{eq l}^{-1}$), los Pirineos ($\approx 47 \mu\text{eq l}^{-1}$) y las montañas Tatra ($\approx 78 \mu\text{eq l}^{-1}$) (MOLAR, 1999), a pesar de que estas lagunas se localizan a altitudes inferiores. Como ya ha sido mencionado, la localización de las lagunas de Sierra Nevada las hace especialmente sensibles a la entrada de aerosoles de origen sahariano, los cuales se caracterizan por presentar una elevada concentración de calcio (ÁVILA ET AL. 1997; capítulo 1 de la presente Memoria). Este estudio constituye la primera evidencia directa de que la deposición atmosférica es responsable, en parte,

de estos relativamente elevados valores de alcalinidad. Por otro lado, los valores de alcalinidad en Río Seco fueron siempre inferiores que en La Caldera y no existió una relación con los aportes atmosféricos como la observada en La Caldera. Parte de las entradas atmosféricas que reciben las lagunas de estudio depositará, en primer lugar, sobre la superficie de la cuenca de captación para, finalmente, alcanzar las lagunas. Es posible, por tanto, que en Río Seco se produzca una retención de una fracción de los cationes de origen atmosférico por parte de la vegetación terrestre de su cuenca de captación.

Si bien la deposición atmosférica parece ejercer una influencia sobre la CNA en la laguna de La Caldera, quedan ciertas cuestiones sin resolver. En primer lugar, la relación entre la deposición atmosférica de calcio y la alcalinidad en La Caldera sólo se observó en 2002, mientras que en 2000 y 2001, se observó un incremento progresivo de la alcalinidad, consecuencia probablemente de una progresiva disminución del volumen de la laguna. Este hecho sugiere que en 2000 y 2001 existieron otros factores que tuvieron un efecto sobre la alcalinidad de La Caldera más importante que la deposición atmosférica. En segundo lugar, resulta paradójico que, en 2001, año en el que las entradas atmosféricas de calcio fueron significativamente superiores a las de 2000 y 2002, la alcalinidad mostrara un valor promedio significativamente inferior que en los otros dos períodos de estudio. Estas aparentes contradicciones sugieren que, a pesar de que la deposición atmosférica podría tener un papel importante en el control de la alcalinidad en las lagunas de estudio, no es el único factor controlador y que deben existir otros procesos que modulen o incluso enmascaren el efecto de la deposición atmosférica.

Debido a la naturaleza del terreno rocoso sobre el que se asientan las lagunas de Sierra Nevada, es esperable que el aporte de calcio a las lagunas asociado a la meteorización sea despreciable. Sin embargo, la concentración media de calcio de estas lagunas fue de aproximadamente $100 \mu\text{mol l}^{-1}$ en La Caldera y $40 \mu\text{mol l}^{-1}$ en Río Seco, valores muy superiores, en el caso de La Caldera, a los observados en lagos de alta montaña de los Alpes italianos ($\approx 45 \mu\text{mol l}^{-1}$; TAIT & THALER, 2000) o los Pirineos ($\approx 36 \mu\text{mol l}^{-1}$; MOLAR, 1999). Considerando que los aportes atmosféricos de calcio sobre el área de estudio son muy superiores a los de otras zonas de montaña de Europa, es muy probable que exista una importante contribución atmosférica a las elevadas concentraciones de calcio medidas en las lagunas de estudio. En efecto, en ambas

lagunas se observó una relación significativa entre la concentración de calcio y los aportes atmosféricos de este elemento. Tanto la proporción de varianza explicada como el grado de significación de la relación obtenida fueron superiores en La Caldera. De manera similar a lo observado para la alcalinidad, es posible que, en Río Seco, la cantidad de calcio atmosférico que deposita sobre la cuenca de captación se vea reducida al llegar a la laguna debido a una retención por parte de la vegetación.

La influencia de los aportes atmosféricos sobre el ambiente iónico de las lagunas de La Caldera y Río Seco, se desprende también de la relación observada entre la deposición atmosférica y la conductividad en La Caldera. De manera similar a lo observado para la alcalinidad y la concentración de calcio, es posible que la retención de una fracción de los iones contenidos en la deposición atmosférica por parte de la vegetación de la cuenca de captación de la laguna de Río Seco minimizara el efecto de los aportes atmosféricos sobre la conductividad en esta laguna.

Estudios previos han mostrado que la deposición atmosférica es responsable de un aporte de aluminio al Mediterráneo Occidental hasta 20 veces superior al aporte fluvial (CHOU & WOLLAST, 1997), y representa el principal aporte de hierro a los sistemas oceánicos (DUCE & TINDALE, 1991). En este estudio, sin embargo, la concentración de hierro y aluminio en las lagunas de estudio no pareció depender de la deposición atmosférica en ninguno de los períodos de estudio. La solubilidad de los metales contenidos en la deposición atmosférica constituye el principal cuello de botella para su influencia sobre el ambiente químico de los ecosistemas acuáticos (DESBOEUF ET AL. 1999; GUERZONI ET AL. 1999). Este cuello de botella se pone fundamentalmente de evidencia durante los episodios de deposición seca ya que las partículas atmosféricas entran en contacto con el agua por primera vez al depositar sobre la superficie de las lagunas, mientras que en los episodios de deposición húmeda, una fracción de los metales se encuentra en forma disuelta antes de alcanzar la superficie del sistema acuático. De este modo, la solubilidad de los metales procedentes de deposición seca depende directamente del pH de la columna de agua (GUERZONI ET AL. 1999). La solubilidad de la mayoría de los metales disminuye al aumentar el pH, siendo prácticamente nula a partir de pH= 7 (GUIEU ET AL. 1991; LIM ET AL. 1994). Los valores de pH de las lagunas de estudio (≈ 7 en Río Seco y ≈ 8 en La Caldera) podrían limitar la solubilidad de los metales contenidos en la deposición seca, de manera que sólo los episodios de deposición húmeda supondrían un aporte de

metales a las lagunas de estudio. Durante los tres períodos de estudio, los episodios de deposición seca fueron más frecuentes que los de deposición húmeda lo que explicaría la ausencia de relación entre la concentración de metales en las lagunas y los aportes atmosféricos.

Las partículas minerales de origen atmosférico (fundamentalmente de tipo arcilla) pueden actuar como eficaces superficies de adsorción de cationes disueltos en la columna de agua (JICKELLS, 1995; ZHUANG & DUCE, 1993). Cuando los aerosoles penetran en la columna de agua, tienen lugar dos procesos fisicoquímicos simultáneos: disolución de los metales contenidos en las partículas atmosféricas y adsorción de los metales disueltos en la columna de agua sobre la superficie de las partículas (BONNET & GUIEU, 2004). Si los procesos de adsorción son más importantes que los de disolución, la deposición atmosférica puede jugar un papel importante en la retirada de metales disueltos en la columna de agua. En las lagunas de estudio, debido a la elevada frecuencia de episodios de deposición seca y a la limitada solubilidad en la columna de agua de los metales contenidos en ella, se dan las condiciones óptimas para que tenga lugar este fenómeno.

Disponibilidad de sustrato orgánico y nutrientes inorgánicos

Las lagunas de estudio mostraron un contenido en carbono orgánico disuelto (COD) similar al observado en otros sistemas de alta montaña (SOMMARUGA ET AL. 1999; LAURION ET AL. 2000) (Tabla 2.10). Estudios previos sobre las lagunas de Sierra Nevada han mostrado un mayor contenido en aquellas lagunas rodeadas por vegetación terrestre respecto a las situadas sobre terreno rocoso (RECHE ET AL. 2001). El suelo es una de las principales fuentes de carbono orgánico a los ecosistemas acuáticos (COLE ET AL. 1984; MCDOWELL & LIKENS, 1988; SCHIFF ET AL. 1990; DAVID & VANCE, 1991). BARON ET AL. (1991) observaron que la contribución del suelo al contenido de COD era muy elevada en un lago subalpino, rodeado de vegetación, y casi despreciable para un lago alpino sin aportes por escorrentía. La cuenca de captación de La Caldera, rocosa y con suelos poco desarrollados, debe representar un aporte despreciable de COD lo que explicaría el menor contenido en COD observado en esta laguna en relación a Río Seco. La concentración de COD de la laguna de La Caldera es similar a la observada en sistemas alpinos situados sobre cuencas de captación rocosas (LAURION ET AL. 2000) (Tabla 2.10). Río Seco, sin embargo, presenta valores de COD superiores a los

registrados en lagos alpinos rodeados de prados de alta montaña y similares a los observados en lagos alpinos situados en sobre cuencas arboladas (LAURION ET AL. 2000) (Tabla 2.10).

TABLA 2.10. CONCENTRACIÓN DE COD EN DIVERSOS SISTEMAS DE ALTA MONTAÑA

Lago	Cuenca de captación	COD (μM)	Fuente
Varios (Alpes)	rocosa	45	LAURION ET AL. 2000
Varios (Alpes)	prados alta montaña	90	LAURION ET AL. 2000
Varios (Alpes)	árboles	111	LAURION ET AL. 2000
La Caldera (Sierra Nevada)	rocosa	60*	Este estudio
Río Seco (Sierra Nevada)	prados alta montaña	145*	Este estudio

* valor medio de los tres períodos libres de hielo estudiados

La cantidad de COD depositada en modo seco y húmedo durante un período libre de hielo fue, en promedio, de aproximadamente $18000 \mu\text{mol m}^{-2}$. En la laguna de La Caldera, con una concentración media de COD de aproximadamente $60 \mu\text{M}$ y una profundidad media en torno a los 3 m, la deposición atmosférica tendría una contribución del 10% al contenido total de COD. En la laguna de Río Seco, la contribución de la deposición atmosférica al concentración de COD sería de aproximadamente 12%, considerando una profundidad media de 1 m y una concentración media de COD de $145 \mu\text{M}$. La ausencia de relación entre los aportes atmosféricos de COD y su concentración en las lagunas de estudio podría deberse a la asimilación por parte de la biota de este sustrato orgánico.

La disponibilidad de nutrientes inorgánicos en lagos de alta montaña puede verse muy afectada por las características de la cuenca de captación, de modo que estudios previos han observado un descenso en la concentración de PT y un incremento en la concentración de nitratos en un gradiente desde lagos boscosos hasta lagos sobre terreno rocoso (KOPÁČEK ET AL. 2000). Análogamente, en este estudio la concentración de PT fue superior en la laguna cuya cuenca de captación aparece parcialmente rodeada de vegetación terrestre, mientras que la concentración de nitratos fue muy

superior en la laguna situada sobre terreno rocoso. En cuencas de captación como la de la laguna de La Caldera, la escasa potencia de los suelos, la ausencia de vegetación y el bajo tiempo de retención del agua sobre terreno rocoso determinan una ínfima capacidad de la cuenca para retener nitrógeno lo que se traduce en elevadas concentraciones de nitratos en la columna de agua (KOPAČEK ET AL. 2000). La diferencia en concentración de PT entre las lagunas de estudio se tradujo en diferencias en la razón NT:PT, ya que la concentración de NT fue similar en ambas lagunas. La razón NT:PT es un indicador del estado trófico de un sistema acuático de modo que, generalmente, las razones NT:PT son bajas en lagos eutróficos y altas en lagos oligotróficos (DOWNING & MCCAULEY, 1992). Las razones NT:PT observadas en las lagunas de estudio sugieren que ambas lagunas son oligotróficas y que el grado de limitación por fósforo es más acusado en la laguna de La Caldera.

Aún cuando cada una de las lagunas de estudio mantuvo una razón NT:PT característica probablemente derivada de las características de su cuenca de captación, el alto grado de sincronía observado en sus patrones de variación sugiere una influencia de procesos externos a ambas lagunas (BARON & CAINES, 2000; BAINES ET AL. 2000). La deposición atmosférica aparece como uno de los factores externos a las lagunas de estudio que podría controlar, en parte, la variabilidad en la razón NT:PT y, por tanto, parece tener un impacto directo sobre la variabilidad en la disponibilidad de nutrientes de las dos lagunas de estudio.

Las pendientes de las relaciones lineales entre la razón NT: PT de la deposición atmosférica y la de las lagunas de estudio indican que las variaciones en la razón NT:PT como consecuencia de cambios en la deposición atmosférica son proporcionalmente mayores en la laguna de La Caldera que en Río Seco. Dos causas, no excluyentes entre sí, pueden proponerse para explicar este diferente comportamiento de las lagunas. Por un lado, asumiendo que la biota de las lagunas mantiene una razón NT:PT constante, las variaciones en esta razón se deberán fundamentalmente a cambios en la disponibilidad de las formas disueltas de nitrógeno y fósforo. Tras una entrada de nitrógeno y fósforo de origen atmosférico, el fósforo será rápidamente consumido en La Caldera debido a la gran deficiencia en este nutriente, mientras que el nitrógeno se acumulará. Por tanto, al incrementarse la razón NT:PT de la deposición atmosférica, el aumento de la razón en esta laguna será proporcionalmente mayor. Por el contrario, en Río Seco, parte del P procedente de la deposición atmosférica no será consumido y

quedará en forma disuelta, por lo que al aumentar la razón NT:PT de la deposición atmosférica, el incremento proporcional en Río Seco será menor. Una segunda explicación estaría estrechamente relacionada con las características de las cuencas de captación de las lagunas. Las cuencas de captación situadas sobre terreno rocoso, con suelos pobres poseen una escasa capacidad de retener nitrógeno (KOPAČEK ET AL. 2000). Por el contrario, GIBSON ET AL. (1995) observaron que una cuenca parcialmente cubierta de vegetación retenía hasta un 90% de nitratos y amonio, y sólo un 20% de fósforo reactivo soluble. En consecuencia, en el caso de la laguna de La Caldera, la razón NT:PT de la fracción de la deposición atmosférica que pasa por la cuenca será similar a la de la fracción que deposita directamente sobre la laguna. En Río Seco, por el contrario, la vegetación terrestre retendrá gran parte del nitrógeno de origen atmosférico por lo que, al llegar a la columna de agua, la razón NT:PT de la deposición atmosférica será más baja y, en consecuencia, el impacto sobre la columna de agua será menos acusado que en la laguna de La Caldera. Por lo tanto, las características de las cuencas de captación, podrían modular el comportamiento de las lagunas de estudio ante los aportes atmosféricos.

El efecto de los aportes atmosféricos sobre la disponibilidad de nutrientes de las lagunas de estudio podría tener importantes implicaciones derivadas de cambios en las características de la deposición atmosférica. Así, por ejemplo, un incremento en la deposición atmosférica de nitrógeno sobre el área de estudio como consecuencia, por ejemplo, de una mayor actividad industrial en zonas adyacentes, produciría un incremento en la razón NT:PT de la deposición atmosférica que, según los resultados obtenidos en este estudio, desembocaría en un aumento en la razón NT:PT de las lagunas de estudio. Un incremento de las precipitaciones asociado al cambio climático tendría el mismo efecto ya que, como se comentó en el capítulo anterior, la deposición de N tiene lugar fundamentalmente durante episodios de lluvia. Un aumento en la razón NT:PT de las lagunas derivado de los dos procesos mencionados no sería resultado de un cambio en el estado trófico sino de un desproporcionado aumento del NT respecto a la concentración de PT (STODDARD, 1994). En sentido contrario, un aumento de la sequía en el continente africano incrementaría el transporte de material desértico (PROSPERO & LAMB, 2003). Debido al elevado contenido en fósforo de estos aerosoles (Capítulo 1 de la presente memoria), este hecho originaría una disminución de la razón NT:PT en la deposición atmosférica sobre el área de estudio y, en consecuencia, de la de las lagunas de estudio. En este caso, la disminución en la razón

NT:PT sí tendría como consecuencia un cambio en el estado trófico de estas lagunas, ya que supondría un aumento en la disponibilidad de fósforo.

Aproximación experimental

Los resultados obtenidos en el experimento de solubilidad de suelo sahariano en función del tipo de agua revelaron que para ciertos parámetros químicos, el tipo de agua condiciona el efecto de la deposición atmosférica sobre el ambiente químico. Así lo sugiere el mayor descenso en pH y aumento de la conductividad y concentración de sodio en agua ultrapura respecto a las lagunas de estudio tras la adición de suelo sahariano. Estos resultados sugieren que las características químicas del agua de las lagunas de estudio tendrían una capacidad amortiguadora del efecto de la deposición atmosférica sobre el ambiente químico de las lagunas de estudio.

El resultado más relevante obtenido en este experimento es, quizás, el relacionado con la solubilidad de fósforo. Considerando que en este estudio la concentración de PRS se determinó tras disolver las partículas de origen atmosférico en agua ultrapura, era necesario determinar si, en la columna de agua de las lagunas de estudio, la solubilización del fósforo sería diferente. Los resultados obtenidos indican que no existen diferencias en la solubilidad del fósforo en agua ultrapura y agua de las lagunas. Por tanto, el fósforo reactivo soluble medido en la deposición atmosférica en este estudio es perfectamente aplicable a lo que se observaría en la columna de agua de las lagunas de estudio. Por otro lado, asumiendo que la solubilidad del fósforo atmosférico es similar en agua ultrapura y en agua de lluvia, estos resultados indican que, cuando tienen lugar episodios de deposición húmeda, no se produce una disolución adicional de fósforo en las lagunas. Estos resultados coinciden con los obtenidos por RIDAME & GUIEU (2002), que obtuvieron un porcentaje de disolución de fósforo procedente de suelo sahariano del 21% en agua ultra pura y del 12% en agua de mar.

Como ya ha sido mencionado, los resultados obtenidos de las observaciones de campo indicaron que los elevados pH de las lagunas de estudio (especialmente de La Caldera), pueden limitar la solubilidad de los metales de origen atmosférico. Además, los procesos de adsorción de los metales disueltos sobre la superficie de las partículas minerales pueden tener como consecuencia la retirada de estos metales disueltos. Los resultados obtenidos en este experimento confirman estas observaciones, ya que la

concentración de aluminio disuelto fue máxima en agua ultrapura (la de menor pH) y mínima en la laguna de La Caldera. La adición de suelo sahariano a agua de la laguna de La Caldera ocasionó un descenso en la concentración de aluminio disuelto, consecuencia probablemente de los citados procesos de adsorción. Estos resultados, unidos a los derivados de la aproximación observacional, sugieren que, los elevados pH de las lagunas de estudio y la alta frecuencia de episodios de deposición seca, impiden que la atmósfera sea una fuente importante de metales a las lagunas de estudio.

La deposición atmosférica sobre las lagunas de La Caldera y Río Seco ejerció, durante ciertos momentos del período de estudio, una influencia sobre el ambiente iónico y la disponibilidad de nutrientes. Los aportes atmosféricos aparecen como responsables de los elevados valores de CNA y concentración de calcio que muestran las lagunas de Sierra Nevada en relación a otros sistemas de alta montaña de características similares. La respuesta química de la laguna de La Caldera fue más evidente que en el caso de Río Seco lo que sugiere que el efecto de la deposición atmosférica sobre el ambiente químico de las lagunas de estudio podría estar modulado por las características de sus cuencas de captación.

Capítulo 3

***Respuesta biológica de las lagunas de estudio a la
deposición atmosférica de nutrientes***

3.1. INTRODUCCIÓN

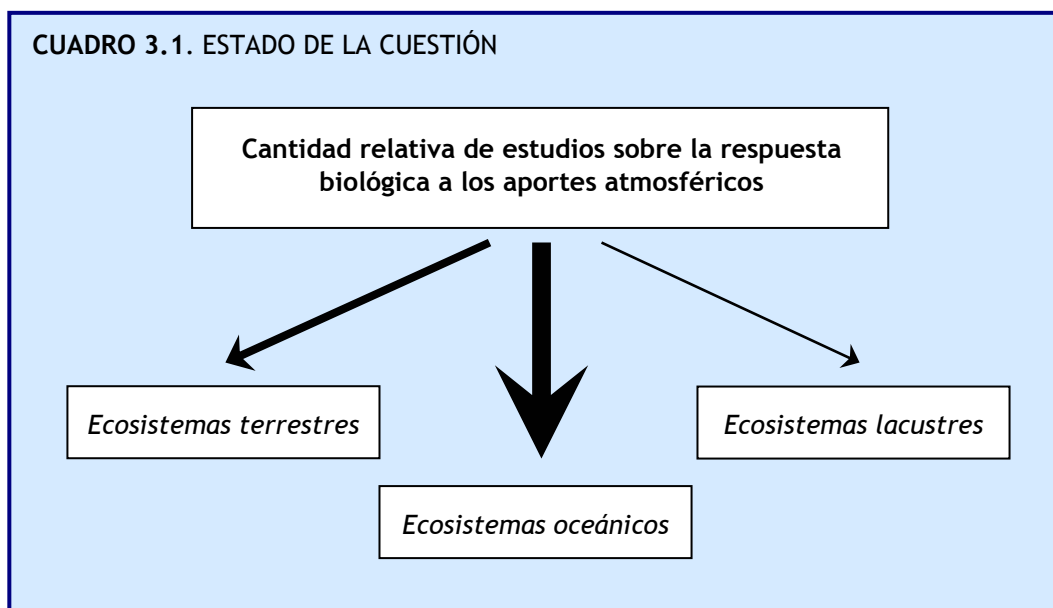
En los últimos 20 años, la atmósfera ha sido reconocida como una vía fundamental de transporte a gran escala de nutrientes como el nitrógeno, el fósforo o el hierro (DUCE ET AL. 1991; SWAP ET AL. 1992; JICKELLS, 1995; PROSPERO ET AL. 1996). El papel de estos aportes atmosféricos de nutrientes sobre las comunidades biológicas ha sido examinado con gran interés tanto en ecosistemas terrestres como acuáticos (Cuadro 3.1).

Varios estudios han mostrado que existe una clara respuesta de ciertos ecosistemas terrestres a la deposición atmosférica de nutrientes, procedentes principalmente de aerosoles de origen sahariano (CUADRO 3.1). El efecto de estos aportes atmosféricos sobre ecosistemas terrestres ha sido observado en zonas del planeta muy distantes entre sí, como por ejemplo el noreste de la Península Ibérica (AVILA ET AL. 1997), el sur de California (SCHLESINGER ET AL. 1982) o la cuenca del Amazonas (SWAP ET AL. 1992).

La respuesta biológica de los sistemas oceánicos a los aportes atmosféricos de nutrientes ha sido, sin duda, la más estudiada por parte de la comunidad científica (CUADRO 3.1). El impacto de la deposición de partículas de origen sahariano sobre las comunidades biológicas ha sido examinado especialmente en el mar Mediterráneo (MIGON & SANDRONI, 1999; HERUT ET AL. 1999, 2002; RIDAME & GUIEU, 2002; MARKAKI ET AL. 2003), aunque sus efectos han sido también observados en el océano Atlántico (DUCE, 1986; PROSPERO ET AL. 1996; LENES ET AL. 2001). La gran mayoría de estos trabajos se ha centrado en estimar la contribución teórica de los aportes atmosféricos de nutrientes a la producción de los sistemas oceánicos. Sin embargo, no existen, hasta la fecha, estudios que relacionen de manera directa la deposición atmosférica de nutrientes y la dinámica de las comunidades biológicas.

La importancia de los aportes atmosféricos de nutrientes, especialmente de fósforo, para los sistemas acuáticos continentales fue sugerida por primera vez hace décadas (PETERS, 1977). Los estudios sobre el efecto de la deposición atmosférica en las comunidades biológicas de lagos se han centrado en evaluar el impacto de la lluvia ácida en aquellos sistemas sometidos a la influencia de emisiones de origen antropogénico (INTERLANDI & KILHAM, 1998; BARON ET AL. 2000; NYDICK ET AL. 2003). Menor atención ha recibido el posible impacto de la deposición de aerosoles saharianos

sobre las comunidades biológicas de lagos (PSENNER, 1999; CAMACHO ET AL. 2003) (CUADRO 3.1).



Como ya ha sido mencionado, las lagunas de Sierra Nevada presentan determinadas características que las hacen, a priori, especialmente sensibles a la deposición atmosférica de aerosoles procedentes, fundamentalmente, del desierto del Sahara. A su situación geográfica y la escasa actividad humana existente en la zona, se une un marcado carácter oligotrófico, debido a los escasos aportes de nutrientes que reciben desde sus cuencas de captación. Estas lagunas de alta montaña se presumen, por tanto, ecosistemas idóneos para evaluar la respuesta biológica de los ecosistemas acuáticos continentales a los aportes atmosféricos de nutrientes.

Las diferencias en las características de las cuencas de captación de las lagunas de La Caldera y Río Seco tienen importantes implicaciones desde el punto de vista de los aportes de nutrientes. Así, mientras que Río Seco recibe nutrientes por escorrentía procedentes de su cuenca de captación durante casi todo el período libre de hielo, los aportes de nutrientes a La Caldera procedentes de su cuenca se encuentran restringidos al período de deshielo. En consecuencia, la laguna de La Caldera es la más oligotrófica de las dos lagunas de estudio por lo que sus comunidades biológicas se encuentran extremadamente limitadas por nutrientes.

En el marco del objetivo general de esta Tesis Doctoral de evaluar el papel de la deposición atmosférica sobre la biogeoquímica de dos lagunas de Sierra Nevada, en este capítulo se evaluó la respuesta de la comunidad bacteriana y fitoplanctónica a los aportes atmosféricos de nutrientes. Esta cuestión se abordó mediante una aproximación observacional y una aproximación experimental. En el primer caso se siguió el mismo método de estudio explicado en el capítulo anterior, esto es, una exploración de la variación sincrónica entre las dos lagunas de distintas variables biológicas y un seguimiento simultáneo de la deposición atmosférica de nutrientes y de las dinámicas del bacterioplancton y del fitoplancton. Además de esta aproximación observacional, se llevó a cabo un experimento de disponibilidad para el bacterioplancton de los nutrientes contenidos en la deposición atmosférica.

Los objetivos específicos del capítulo que se presenta a continuación fueron los siguientes:

(1) Evaluar la respuesta del bacterioplancton de las lagunas de estudio a la deposición atmosférica de nutrientes.

(2) Evaluar la respuesta de la comunidad fitoplanctónica de las lagunas de estudio a la deposición atmosférica de nutrientes

(3) Comparar la respuesta biológica de las dos lagunas de estudio a los aportes atmosféricos de nutrientes

3.2. MATERIAL Y MÉTODOS

3.2.1. Aproximación observacional

Para evaluar la respuesta biológica de las lagunas de estudio a los aportes atmosféricos de nutrientes, se utilizaron los datos de deposición atmosférica seca y húmeda recogidos en el colector situado en el Observatorio de Sierra Nevada durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002. De entre los parámetros determinados en la deposición atmosférica, se seleccionaron las siguientes variables como potenciales inductoras de una respuesta biológica: compuestos de fósforo (fósforo total (PT) y fósforo reactivo soluble (PRS)), compuestos de nitrógeno (nitrógeno total (NT) y nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-)), carbono orgánico soluble en agua (COS-A), hierro soluble (Fe-S) y sílice en forma de silicato (Si-SiO_4^-). Simultáneamente, se

llevó a cabo un seguimiento de los siguientes parámetros biológicos de las lagunas de estudio:

- Abundancia bacteriana
- Concentración de clorofila a
- Abundancia y biomasa de fitoplancton
- Diversidad de especies de fitoplancton y similaridad

Las variables relacionadas con el fitoplancton fueron determinadas sólo durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002.

Abundancia bacteriana

La abundancia bacteriana (AB) se determinó por conteo directo mediante microscopía de epifluorescencia. La tinción de las muestras se realizó según el protocolo, detallado a continuación, propuesto por PORTER & FEIG (1980):

- Adición a 4 ml de muestra del fluorocromo 4'-6-diamino-2-fenilindol (DAPI) hasta una concentración final mínima de 0,2%. Incubación durante 15 minutos.

- Filtración completa en colector múltiple Millipore (presión inferior a 100 mm Hg) a través de un filtro negro de policarbonato (Millipore) de 0,2 μm .

- Montaje del filtro en un portaobjetos, utilizando aceite de inmersión para epifluorescencia.

Se contaron un mínimo de 400 células de bacterias en 30 campos seleccionados al azar. Cada campo estaba dividido en 10x10 cuadrículas, denominadas retículas. La abundancia de bacterias se obtuvo según la siguiente expresión (JONES, 1979):

$$N = \frac{Y \cdot A}{a \cdot V}$$

donde N es el número de células ml^{-1} ; Y , el número medio de células por retícula; A , el área efectiva de filtración (mm^2); a es el área de la retícula (mm^2) y V , el volumen de muestra filtrado (ml).

Sobre las preparaciones de abundancia bacteriana se realizó, además, el conteo de nanoflagelados heterotróficos (NHF). Se seleccionaron 30 campos al azar y, en caso de que existieran, se contaron los NHF presentes en cada campo completo (10x10 retículas).

Concentración de clorofila a

La determinación de la concentración de clorofila *a* se realizó espectrofotométricamente sobre extractos de este pigmento. La extracción de los pigmentos se realizó siguiendo el siguiente protocolo (APHA, 1992): un volumen variable de agua de las lagunas (1,5-2 l) era filtrado a través de filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/C el cual retenía las células fitoplanctónicas. Este filtro era introducido en un tubo de ensayo de vidrio con 5 ml de metanol al 90%. La extracción de los pigmentos en el metanol tenía lugar en frío (2°C) durante 24 h. Una vez concluida la extracción, se recuperaba el metanol con los pigmentos clorofílicos y se volvía a filtrar a través de filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/C para eliminar los posibles restos de filtro. Se realizaron lecturas en el espectrofotómetro a 665 nm para obtener la absorbancia debida a la clorofila-*a* y a 750 nm para la absorbancia debida a posibles materiales en suspensión presentes en el extracto. La corrección de la absorbancia debida a la turbidez (*C*) se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$C = F \cdot (E_{750} - 0.002)$$

donde *F* es un factor que depende de las distintas longitudes de onda (*F*= 1 para 665 nm), y *E*₇₅₀ es la absorbancia del extracto a 750 nm.

La concentración de clorofila *a* expresada en µg l⁻¹ se calculó según la siguiente expresión:

$$[Chl - a] = A \cdot {}^uE_{665} \cdot \frac{V}{(B \cdot L)}$$

donde *A* es el coeficiente de absorción de la clorofila *a* que tiene un valor de 13,9 cuando la extracción se lleva a cabo con metanol (TALLING & DRIVER, 1963); ^u*E*₆₆₅, es la

absorbancia del extracto después de haber introducido la corrección por turbidez; V es el volumen del extracto en ml; B es el volumen de muestra filtrado en l; y L es el recorrido de la cubeta en cm (1 cm en este caso).

Abundancia y biomasa de fitoplancton

La abundancia de fitoplancton fue determinada sedimentando una alícuota de 50 ml de las muestras de fitoplancton en una cámara compuesta de 2 cm de diámetro. El conteo de células se realizó en 50 campos seleccionados al azar en un microscopio invertido a 1000 aumentos (SANDGREN & ROBINSON, 1984). La abundancia de cada especie de fitoplancton se determinó según la siguiente expresión:

$$Abundancia \ (cel \ ml^{-1}) = \frac{n^{\circ} \text{ células} \cdot S_{\text{cámara}}}{n^{\circ} \text{ campos} \cdot S_{\text{campo}} \cdot V}$$

donde S es la superficie en mm^2 y V es el volumen de muestra sedimentado (ml).

El volumen celular se estimó a partir de medidas realizadas sobre al menos 20 células de cada especie por muestra y aproximando cada una de las especies a su forma geométrica ideal. El volumen celular fue convertido a biomasa utilizando un factor de conversión de $150 \text{ fg C } \mu\text{m}^{-3}$ (VADSTEIN, 1988).

Diversidad de especies de fitoplancton y similaridad

La diversidad de fitoplancton fue calculada utilizando el índice de Shannon (H') en términos de biomasa (SOMMER et al. 1993):

$$H' = - \sum_{i=1}^S P_i \cdot \log_2 P_i$$

donde P_i es la proporción de biomasa de la especie i respecto al total y S es el número total de especies.

La similaridad entre muestras consecutivas de fitoplancton fue calculada mediante el número de Renkonen, RN (MÜLLER, 1984):

$$RN = \sum_{i=1}^S \min(p_{it}, p_{it-1})$$

donde p_{it} es la proporción de biomasa de la especie i a tiempo t , p_{it-1} es el valor correspondiente al tiempo $t-1$ y S , el número total de especies. Los valores de similaridad oscilan entre 0 (disimilaridad total de las muestras) y 1 (muestras idénticas).

En la sección “Material y Métodos” (pág. 31-40) se realiza una descripción detallada de la toma de muestras de la deposición atmosférica y análisis de su composición y del protocolo de muestreo de las lagunas de estudio.

3.2.2. Aproximación experimental

Para examinar la disponibilidad de los nutrientes inorgánicos y el sustrato orgánico contenidos en la deposición atmosférica para el bacterioplancton se llevó a cabo un experimento cuyo diseño se esquematiza en la figura 3.1. Agua de cada laguna de estudio se filtró inicialmente a través de filtros Whatman® GF/F ($\approx 0,7 \mu\text{m}$ de tamaño de poro). Esta filtración eliminó un 85% y un 49% de la abundancia bacteriana natural de La Caldera y Río Seco, respectivamente. Además redujo notablemente la abundancia de bacterívoros y eliminó el fitoplancton (comprobación visual). Se llevó a cabo un experimento por cada laguna de estudio que consistió en un tratamiento control y un tratamiento enriquecido con polvo atmosférico, con tres réplicas cada uno. Para el tratamiento control (C) tres muestras de 500 ml de agua prefiltrada de cada laguna se añadieron a tres frascos de borosilicato previamente esterilizados en autoclave (121°C, 30'). El tratamiento enriquecido (E) se realizó utilizando el agua prefiltrada de cada laguna para enjuagar un recipiente de plástico que contenía deposición atmosférica total (seca + húmeda) recolectada en el área de estudio durante la semana del 21 al 28 de agosto de 2001. Después del enjuague, tres muestras de 500 ml fueron añadidas a tres frascos de borosilicato previamente esterilizados en autoclave (121°C, 30'). La concentración de partículas que se alcanzó en los frascos experimentales fue de $9,6 \text{ mg l}^{-1}$. Todos los frascos experimentales se incubaron en oscuridad a 15°C. Submuestras de cada uno de los frascos experimentales fueron tomadas al inicio y al final de las incubaciones para el análisis de fósforo total (PT),

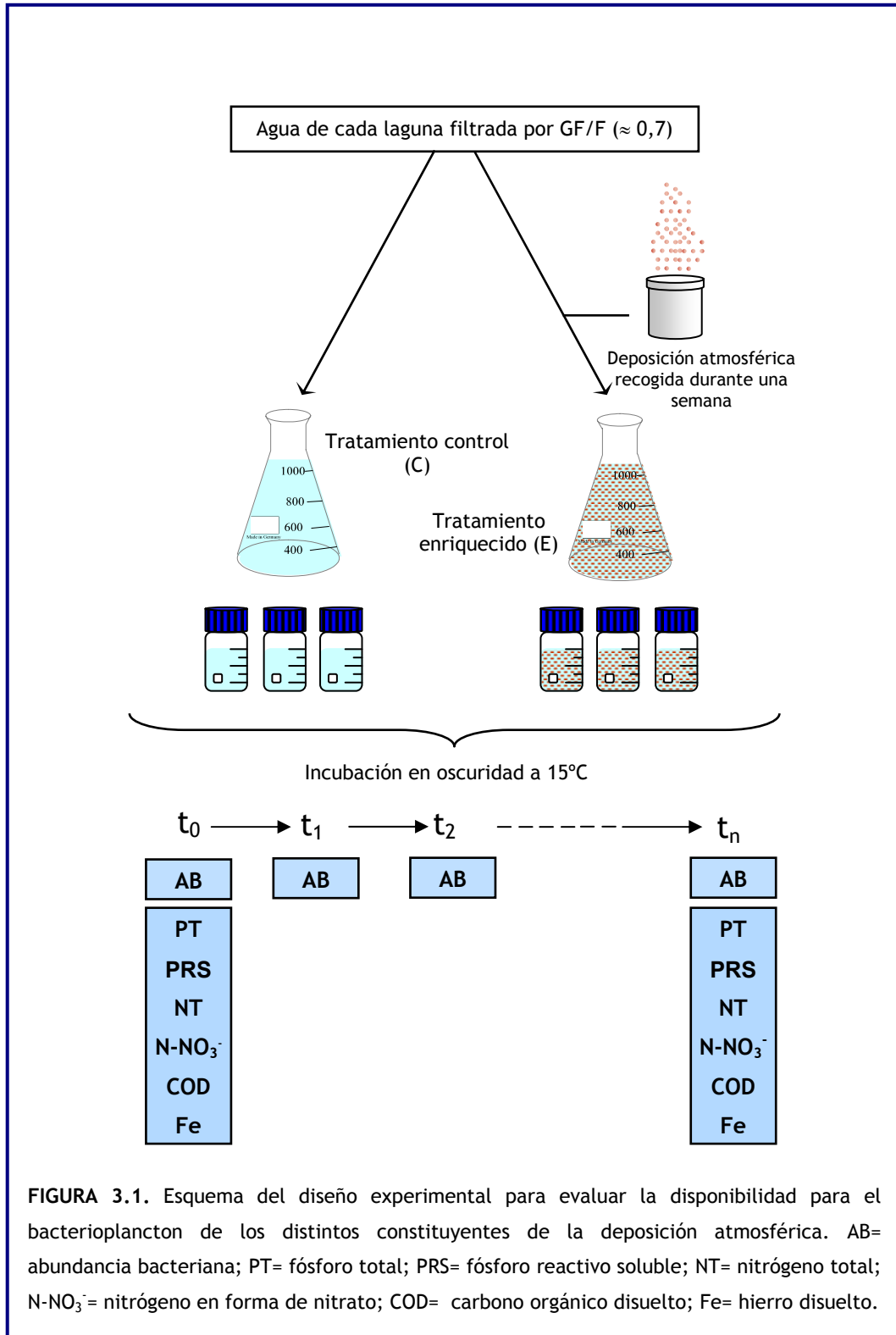


FIGURA 3.1. Esquema del diseño experimental para evaluar la disponibilidad para el bacterioplancton de los distintos constituyentes de la deposición atmosférica. AB= abundancia bacteriana; PT= fósforo total; PRS= fósforo reactivo soluble; NT= nitrógeno total; N-NO₃⁻= nitrógeno en forma de nitrato; COD= carbono orgánico disuelto; Fe= hierro disuelto.

fósforo reactivo soluble (PRS), nitrógeno total (TN), nitrógeno en forma de nitrato (NO_3^-), hierro disuelto (Fe) y carbono orgánico disuelto (COD). Varias alícuotas de cada frasco experimental fueron tomadas secuencialmente durante las incubaciones para determinar la abundancia bacteriana (AB). Las incubaciones se mantuvieron durante 68 horas en el experimento de La Caldera y 67 horas en el de Río Seco.

3.2.3. Tratamiento de los datos

Aproximación observacional

La aproximación observacional a la evaluación de la influencia de la deposición atmosférica sobre el bacterioplancton y fitoplancton fue similar a la explicada en el capítulo anterior. La sincronía entre las lagunas de las dinámicas de las distintas variables biológicas se evaluó mediante análisis de correlación de Pearson. Posteriormente, se llevaron a cabo análisis de regresión con la deposición atmosférica como variable predictora, y como variables dependientes las variables biológicas examinadas en las lagunas el mismo día de muestreo de la deposición atmosférica. El método secuencial de Bonferroni fue aplicado para evitar relaciones debidas exclusivamente al azar consecuencia de realizar varios análisis simultáneos de regresión (RICE, 1989). La normalidad y la homogeneidad de varianzas fueron examinadas con los análisis de Shapiro y de Barlett, respectivamente (SOKAL & ROHLF, 1994). Para cumplir las condiciones de normalidad de las variables necesarias para este tipo de análisis estadístico, las variables fueron transformadas mediante logaritmo en base 10.

Por otro lado, se estimaron los requerimientos diarios de carbono y fósforo del bacterioplancton calculando en primer lugar la variación diaria en abundancia bacteriana entre dos días consecutivos de muestreo:

$$\text{Variación diaria AB} = \frac{AB_t - AB_{t-1}}{7(\text{días})}$$

donde $AB_t - AB_{t-1}$ es la variación de la abundancia bacteriana entre un día de muestreo y el inmediatamente anterior.

Asumiendo un volumen celular bacteriano constante, las variaciones en AB ($\text{cel ml}^{-1} \text{ día}^{-1}$) se transformaron a unidades de biomasa de C utilizando un factor de

conversión de 20 fg C cel⁻¹ (LEE & FUHRMAN, 1987), y a biomasa de P mediante un factor de conversión de 0,78 fg P cel⁻¹ (FAGERBAKKE et al. 1996). Por último, la conversión a unidades de producción diaria por unidad de superficie se realizó mediante la siguiente expresión:

$$\text{Producción C o P (fg m}^{-2} \text{ día}^{-1}) = \text{fg ml}^{-1} \cdot 10^6 \text{ (ml / m}^3 \text{)} \cdot z \text{ (m)}$$

donde z es la profundidad media de cada laguna de estudio (m).

Los requerimientos de C del bacterioplancton de las lagunas de estudio fueron estimados para eficiencias de crecimiento del 30% (KRISTIANSEN ET AL. 1992) y 50% (COLE ET AL. 1982).

Aproximación experimental

Tanto en el experimento de La Caldera como en el de Río Seco, se calculó la variación de la abundancia bacteriana debida a la adición de partículas atmosféricas (AB_{atm}) mediante la siguiente ecuación:

$$AB_{atm} = \Delta AB_E - \Delta AB_C$$

donde ΔAB_E y ΔAB_C son las variaciones en abundancia bacteriana entre el tiempo final y el tiempo inicial de las incubaciones en el tratamiento enriquecido y en el tratamiento control, respectivamente.

Para ambos experimentos se calculó, además, la eficiencia de crecimiento bacteriano (ECB) sobre COD procedente de partículas atmosféricas, mediante la siguiente ecuación:

$$ECB = \frac{\Delta BB_E - \Delta BB_C}{\Delta COD_E - \Delta COD_C} \cdot 100$$

donde $\Delta BB_E - \Delta BB_C$ es la diferencia entre la variación en biomasa bacteriana (BB) en el tratamiento enriquecido (E) y en el tratamiento control (C), es decir, la variación en biomasa bacteriana debida exclusivamente a la adición de partículas atmosféricas. El

denominador de la expresión, $\Delta COD_E - \Delta COD_C$, es la diferencia entre el consumo de COD en el tratamiento enriquecido y en el tratamiento control, es decir, el consumo de COD procedente exclusivamente de las partículas atmosféricas.

Por último, se calculó el porcentaje de asimilación por parte del bacterioplancton de fósforo reactivo soluble (PRS) procedente de partículas atmosféricas mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ asimilación } P_{atm} = \frac{P_{atm} \text{ asimilado}}{PRS_{atm} \text{ disponible}} \cdot 100$$

El fósforo procedente de partículas atmosféricas asimilado por las bacterias durante el período de incubación ($P_{atm} \text{ asimilado}$) se consideró igual al incremento en BB debido a la adición de partículas atmosféricas expresada en términos de fósforo, asumiendo que, en períodos cortos de incubación, las pérdidas por excreción y/o lisis celular son despreciables. La cantidad de PRS disponible procedente de partículas atmosféricas ($PRS_{atm} \text{ disponible}$) se calculó como la diferencia en la concentración de PRS a tiempo inicial entre el tratamiento enriquecido y el control.

El tratamiento estadístico de los resultados obtenidos en el experimento de biodisponibilidad de la deposición atmosférica, se realizó mediante ANOVAs de una vía de medidas repetidas (SOKAL & ROHLF, 1994; UNDERWOOD, 1997). Este análisis permitió examinar tres tipos de efectos: efecto dentro un mismo tratamiento (¿cambia la abundancia bacteriana a lo largo del tiempo de incubación?), efecto entre tratamientos (¿es diferente la abundancia bacteriana en el tratamiento control y en el tratamiento enriquecido en todos los tiempos de incubación?), y la interacción entre el efecto dentro de un mismo tratamiento y el efecto entre tratamientos (¿aumenta la diferencia en la abundancia bacteriana entre el tratamiento control y el tratamiento enriquecido a lo largo del tiempo de incubación?).

3.3. RESPUESTA DEL BACTERIOPLANCTON A LA DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA

3.3.1. Resultados

Aproximación observacional

La abundancia bacteriana (AB) en las lagunas de estudio mostró patrones de variación muy diferentes en cada uno de los años estudiados. En la laguna de La Caldera, en 2000, la mayor AB se observó durante las primeras semanas del período libre de hielo, alcanzándose a mediados del mes de agosto el máximo valor observado en este año, $1,5 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} . A partir del final del mes de Agosto, la AB comenzó a descender paulatinamente hasta valores por debajo de $0,5 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} (Figura 3.2). En 2001, el patrón de variación fue marcadamente distinto al observado el año anterior. La AB se mantuvo prácticamente constante a lo largo de todo el período libre de hielo con valores que oscilaron entre $0,8$ y $1 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} . En dos momentos del período de estudio, el 31 de julio y el 21 de agosto, se observaron dos acusados incrementos de la AB, que alcanzó valores en torno a $1,4 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} (Figura 3.2). Durante el período libre de hielo de 2002, la AB comenzó con valores de $0,8 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} y experimentó un fuerte incremento la última semana de julio. Durante el mes de agosto, la AB volvió a descender hasta valores por debajo de $1 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} . El mes septiembre se caracterizó por una notable subida de la AB hasta alcanzar valores superiores a $2 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} (Figura 3.2).

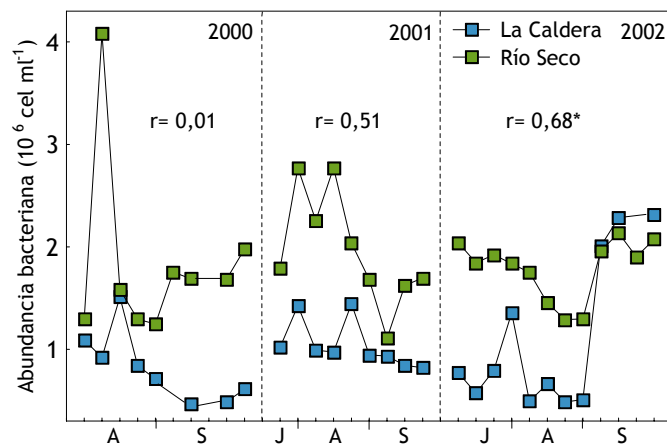


FIGURA 3.2. Variabilidad de la abundancia bacteriana (AB) en las lagunas de La Caldera y Río Seco durante los tres períodos libres de hielo estudiados. Resultados de los análisis de correlación de Pearson. * $p < 0,05$. J= julio, A= agosto, S= septiembre.

Durante 2000, la AB en la laguna de Río Seco mostró, en general, un incremento paulatino a lo largo de todo el período libre de hielo, a excepción de un notable aumento ocurrido la segunda semana del mes de agosto (Figura 3.2). En 2001, la AB mostró dos máximos en torno a $3 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} el 31 de Julio y el 14 de Agosto. El resto del período se caracterizó por un descenso paulatino de la AB y un leve incremento en las dos últimas semanas de Septiembre (Figura 3.2). La AB en Río Seco en 2002 disminuyó de manera continua desde el principio del período libre de hielo hasta el final del mes de Agosto. Al igual que en la laguna de La Caldera, el mes de septiembre de este año se caracterizó por un importante ascenso de la AB (Figura 3.2).

De los tres períodos estudiados, sólo en 2002 se observó una variación sincrónica de la abundancia bacteriana entre las dos lagunas de estudio. Los valores de AB fueron, en promedio, superiores en la laguna de Río Seco que en la laguna de La Caldera en los tres períodos estudiados (Figura 3.3).

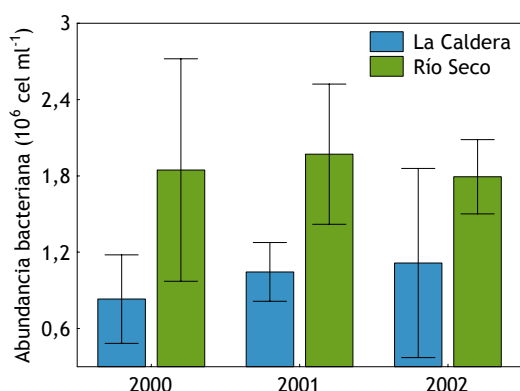


FIGURA 3.3. Abundancia bacteriana (media \pm desviación estándar) en las lagunas de estudio en los períodos libres de hielo de 2000, 2001, y 2002.

Durante el período libre de hielo de 2000, la deposición atmosférica de material particulado (MP) no explicó de manera significativa la variación de la abundancia bacteriana ni en la laguna de La Caldera ($R^2 = 0,09$; $p = 0,466$; $n = 8$) ni en Río Seco ($R^2 = 0,06$; $p = 0,540$; $n = 9$). Ninguna de las variables seleccionadas como potenciales inductoras de respuesta en el bacterioplancton explicó la variabilidad en la AB durante 2000 en la laguna de La Caldera. En el caso de la laguna de Río Seco, sólo la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de hierro disuelto explicó la variabilidad en la AB (Tabla 3.1).

A diferencia del año anterior, durante el período libre de hielo de 2001, se observó una relación positiva altamente significativa entre la deposición atmosférica

total (seca + húmeda) de material particulado y la abundancia bacteriana en la laguna de La Caldera (Figura 3.4). Sin embargo, esta relación no se observó en la laguna de Río Seco ($n= 9$; $R^2= 0,33$; $p= 0,109$). En cuanto a las variables seleccionadas como potenciales inductoras de respuesta en el bacterioplancton, en la laguna de La Caldera, sólo la deposición de PT explicó una proporción significativa de la varianza de la AB tras aplicar Bonferroni (Tabla 3.1). En el caso de la laguna de Río Seco, se observó una relación positiva entre la AB y la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de PRS aunque no significativa tras aplicar Bonferroni (Tabla 3.1).

TABLA 3.1. Resultados de los análisis de regresión con la abundancia bacteriana (cel ml^{-1}) de las lagunas de estudio, como variable dependiente, y la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de fósforo total, fósforo reactivo soluble, carbono orgánico soluble en agua (COS-A), nitrógeno total, nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-) y hierro soluble ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), como variables predictoras, durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002. Se destacan en color rojo las regresiones significativas tras aplicar el método secuencial de Bonferroni. Todas las variables están transformadas logarítmicamente (base 10). n.d. no disponible.

	2000		2001		2002	
	La Caldera	Río Seco	La Caldera	Río Seco	La Caldera	Río Seco
Fósforo total	$n= 8$ $R^2= 0,02$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,04$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,69$ $p< 0,01$	$n= 9$ $R^2= 0,36$ $p> 0,05$	$n= 10$ $R^2= 0,61(-)$ $p< 0,01$	$n= 11$ $R^2= 0,22$ $p> 0,05$
Fósforo reactivo soluble	$n= 8$ $R^2= 0,09$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,10$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,48$ $p< 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,61$ $p< 0,05$	$n= 10$ $R^2= 0,60(-)$ $p< 0,01$	$n= 11$ $R^2= 0,11$ $p> 0,05$
COS-A	$n= 8$ $R^2= 0,18$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,24$ $p> 0,05$	$n= 8$ $R^2= 0,64$ $p< 0,05$	$n= 8$ $R^2= 0,34$ $p> 0,05$	$n= 10$ $R^2= 0,20$ $p> 0,05$	$n= 11$ $R^2= 0,00$ $p> 0,05$
Nitrógeno total	$n= 8$ $R^2= 0,09$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,27$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,55$ $p< 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,01$ $p> 0,05$	$n= 10$ $R^2= 0,18$ $p> 0,05$	$n= 11$ $R^2= 0,00$ $p> 0,05$
N-NO_3^-	$n= 8$ $R^2= 0,30$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,12$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,07$ $p> 0,05$	$n= 9$ $R^2= 0,02$ $p> 0,05$	$n= 10$ $R^2= 0,00$ $p> 0,05$	$n= 11$ $R^2= 0,17$ $p> 0,05$
Hierro soluble	$n= 5$ $R^2= 0,60$ $p> 0,05$	$n= 6$ $R^2= 0,95$ $p< 0,01$	n.d.	n.d.	$n= 9$ $R^2= 0,32$ $p> 0,05$	$n= 10$ $R^2= 0,03$ $p> 0,05$

(-) relación negativa

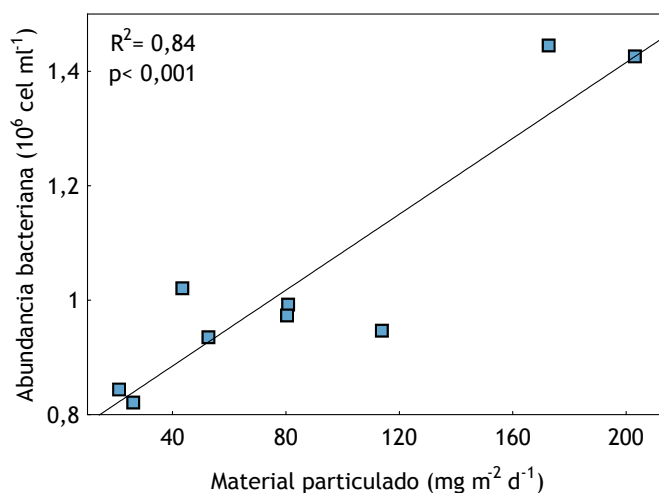


FIGURA 3.4. Relación entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado y la abundancia bacteriana en la laguna de La Caldera durante el período libre de hielo de 2001. Resultado del análisis de regresión.

En el período libre de hielo de 2002, la abundancia bacteriana no dependió significativamente de la deposición atmosférica de material particulado ni en La Caldera ($R^2 = 0,24$; $p = 0,149$; $n = 10$) ni en Río Seco ($R^2 = 0,05$; $p = 0,507$; $n = 11$). Entre las variables seleccionadas como potenciales inductoras de respuesta en el bacterioplancton, se observó una relación negativa entre la deposición de fósforo total y fósforo reactivo soluble y la abundancia bacteriana en la laguna de La Caldera, aunque no significativa tras aplicar Bonferroni (Tabla 3.1).

Considerando que la respuesta más clara del bacterioplancton a la deposición atmosférica se observó en la laguna de La Caldera durante el período libre de hielo de 2001, se seleccionó este año para realizar una estimación de la contribución atmosférica a los requerimientos de carbono y fósforo del bacterioplancton de esta laguna. Durante la última semana de julio tuvo lugar una intrusión de masas de aire con alto contenido en polvo atmosférico de origen sahariano sobre el área de estudio (ver Capítulo 1) que estuvo acompañada de un elevado incremento de la abundancia bacteriana de La Caldera (Figura 3.5). Durante esta semana, los requerimientos de C del bacterioplancton, tanto para una ECB del 30% como del 50%, fueron inferiores a los aportes atmosféricos de carbono orgánico soluble en agua (COS-A) (Tabla 3.2). Por otro

lado, los aportes atmosféricos de PRS durante esta semana podrían haber contribuido en un 15,8% a los requerimientos de P del bacterioplancton en La Caldera.

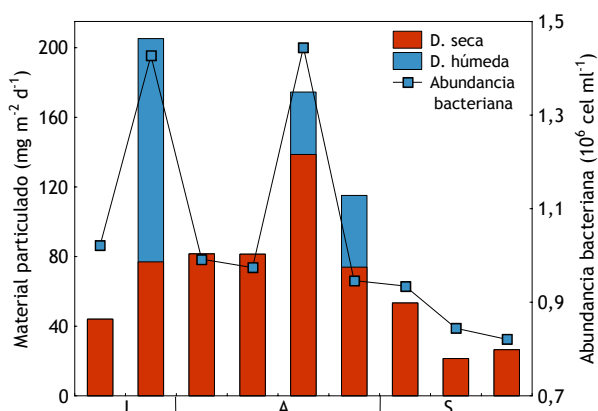


FIGURA 3.5. Variabilidad en la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado sobre el área de estudio y en la abundancia bacteriana en la laguna de La Caldera durante el período libre de hielo de 2001. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

TABLA 3.2. Contribución de los aportes atmosféricos de carbono orgánico soluble en agua (COS-A) y de fósforo reactivo soluble (PRS) a los requerimientos del bacterioplancton en la laguna de la Caldera en dos momentos del período libre de hielo de 2001. AB= abundancia bacteriana; BB= biomasa bacteriana; ECB= eficiencia de crecimiento bacteriano.

	31 de julio	21 de agosto
Incremento en AB (cel ml ⁻¹ día ⁻¹)	57970	67320
Incremento en BB por unidad de superficie en términos de C (μmol C m ⁻² día ⁻¹)	318,8	370,3
Requerimientos de C (μmol C m ⁻² día ⁻¹)	542,0 (ECB= 30%) 478,2 (ECB= 50%)	629,4 (ECB= 30%) 555,4 (ECB= 50%)
Deposición atmosférica de COS-A (μmol C m ⁻² día ⁻¹)	1013,1	303,2
Contribución del COS-A de origen atmosférico a los requerimientos del bacterioplancton (%)	> 100 (ECB= 30%) > 100 (ECB= 50%)	48 (ECB= 30%) 54 (ECB= 50%)
Incremento en BB por unidad de superficie en términos de P (μmol P m ⁻² día ⁻¹)	4,81	5,59
Deposición atmosférica de PRS (μmol P m ⁻² día ⁻¹)	0,76	0,39
Contribución del PRS de origen atmosférico a los requerimientos del bacterioplancton (%)	15,8	7,0

En la quinta semana del período libre de hielo se volvió a observar un incremento simultáneo de la abundancia bacteriana en La Caldera y la deposición atmosférica sobre el área de estudio (Figura 3.5). En este caso, la contribución atmosférica a los requerimientos de C del bacterioplancton sería de 48% para una eficiencia de crecimiento del 30% y de 54% suponiendo una eficiencia de crecimiento del 50%. Según las estimas realizadas, los aportes atmosféricos de PRS podrían haber contribuido en un 7,0% a los requerimientos de P del bacterioplancton (Tabla 3.2).

Aproximación experimental: biodisponibilidad de la deposición atmosférica

Para evaluar la disponibilidad para el bacterioplancton de los nutrientes contenidos en la deposición atmosférica se llevó a cabo el experimento descrito anteriormente. La tabla 3.3. muestra la concentración media (\pm error estándar) de fósforo reactivo soluble (PRS), fósforo total (PT), nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-), nitrógeno total (NT), carbono orgánico disuelto (COD) e hierro disuelto (Fe), en las condiciones iniciales y finales de cada tratamiento en el experimento de cada laguna de estudio.

En el experimento de la laguna de La Caldera, la concentración de todos los parámetros mencionados fue significativamente superior en el tratamiento enriquecido que en el tratamiento control. Al final de las incubaciones, la concentración de PRS y Fe alcanzaron valores por debajo del límite de detección del método, tanto en el tratamiento control como en el tratamiento enriquecido. No se observaron diferencias significativas en la concentración de N-NO_3^- entre las condiciones iniciales y finales en ninguno de los dos tratamientos.

En el experimento de la laguna de Río Seco, la concentración de todos los parámetros medidos excepto la de hierro disuelto fue significativamente mayor en el tratamiento enriquecido que en el control. Sólo la concentración de COD mostró diferencias significativas en su concentración entre las condiciones iniciales y finales en el tratamiento control. En el tratamiento enriquecido, la concentración de PRS y COD mostraron diferencias significativas entre las condiciones iniciales y finales. La concentración de PT y NT se mantuvo constante a lo largo del tiempo de incubación tanto en el tratamiento control como en el tratamiento enriquecido en ambos experimentos.

TABLA 3.3. Concentración (media \pm error estándar de las tres réplicas) de fósforo reactivo soluble (PRS), fósforo total (PT), nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-), nitrógeno total (TN), carbono orgánico disuelto (COD) y hierro disuelto (Fe) al principio (t_0) y al final (t_f) de las incubaciones para cada tratamiento (control (C) y enriquecido (E)). n.d. no detectable.

		LA CALDERA		RÍO SECO	
		Control	Enriquecido	Control	Enriquecido
PRS (μM)	t_0	0,03 \pm 0,00	0,07 \pm 0,00	0,02 \pm 0,00	0,05 \pm 0,00
	t_f	n.d.	n.d.	0,03 \pm 0,01	0,03 \pm 0,00
PT (μM)	t_0	0,47 \pm 0,04	2,25 \pm 0,36	0,68 \pm 0,02	1,89 \pm 0,23
	t_f	0,46 \pm 0,01	2,15 \pm 0,17	0,68 \pm 0,01	1,85 \pm 0,09
N-NO_3^- (μM)	t_0	7,53 \pm 0,05	13,21 \pm 0,32	0,35 \pm 0,02	5,93 \pm 0,09
	t_f	7,17 \pm 0,21	12,51 \pm 0,18	0,57	5,96 \pm 0,12
NT (μM)	t_0	28,63 \pm 1,72	41,11 \pm 1,16	49,65 \pm 0,48	55,51 \pm 0,34
	t_f	27,81 \pm 3,08	41,21 \pm 0,72	49,66 \pm 0,37	55,50 \pm 1,18
COD (μM)	t_0	46,8 \pm 8,7	72,2 \pm 1,3	204,4 \pm 4,4	257,1 \pm 23,8
	t_f	30,0 \pm 3,7	43,5 \pm 7,5	149,5 \pm 3,5	150,4 \pm 29,9
Fe (μM)	t_0	0,15 \pm 0,03	1,69 \pm 0,71	1,19 \pm 0,33	1,62 \pm 0,68
	t_f	n.d.	n.d.	0,33 \pm 0,03	0,05 \pm 0,03

En el experimento de la laguna de La Caldera, la abundancia bacteriana en el tratamiento control se mantuvo prácticamente constante en torno a $0,2 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} durante las primeras 21 horas de incubación. A partir de ese momento se observó un incremento de aproximadamente $0,4 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} hasta las 45 horas de incubación, momento en el que la AB descendió hasta $0,3 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} (Figura 3.6). Por el contrario, en el tratamiento enriquecido con partículas atmosféricas, la AB experimentó un incremento continuo durante todo el período de incubación, hasta alcanzar valores en torno a $1,2 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} (Figura 3.6). En el experimento de la laguna de Río Seco, se observó un rápido incremento de la abundancia bacteriana durante las primeras 32 horas de incubación, tanto en el tratamiento control como en el enriquecido con partículas atmosféricas. A partir de ese momento, la AB se estabilizó en torno a $1,8 \cdot 10^6$ cel ml^{-1} en el tratamiento enriquecido, mientras que en el control experimentó un fuerte descenso (Figura 3.6). En los dos últimos tiempos, correspondientes a 45 y 67 horas de incubación, se produjo un importante crecimiento de nanoflagelados heterotróficos (NFH) en el tratamiento control.

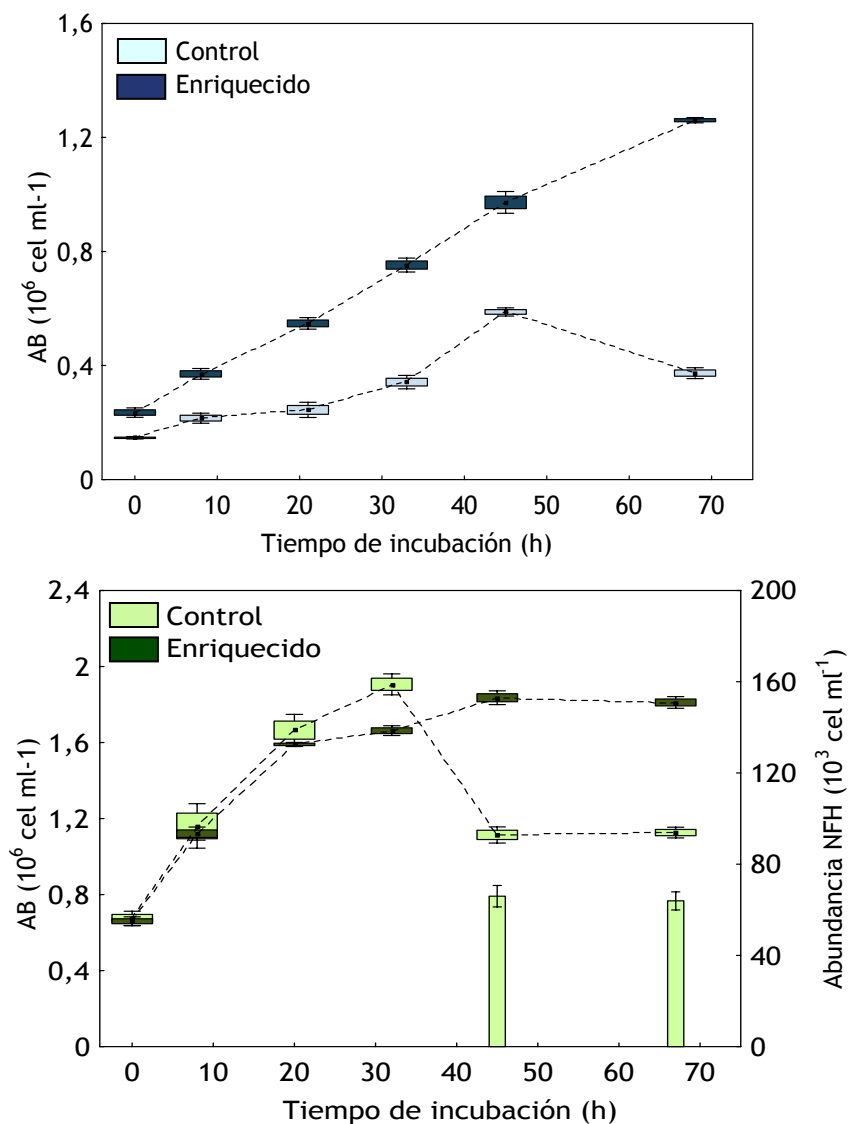


FIGURA 3.6. Abundancia bacteriana (media \pm error estándar \pm desviación estándar de las tres réplicas) a lo largo del tiempo de incubación en el tratamiento control y en el tratamiento enriquecido en los experimentos de biodisponibilidad de la deposición atmosférica de la Caldera (panel superior) y Río Seco (panel inferior). Las barras verticales en la figura correspondiente al experimento de la laguna de Río Seco representan la media \pm error estándar de la abundancia de nanoflagelados heterotróficos (NFH).

La tabla 3.4. muestra los resultados para cada experimento de los ANOVAs de una vía para medidas repetidas. En el experimento de La Caldera, el efecto del enriquecimiento en polvo atmosférico sobre la abundancia bacteriana fue significativo y positivo, es decir, la abundancia bacteriana en el experimento de La Caldera fue mayor en el tratamiento enriquecido que en el control en todos los tiempos de incubación. Además, la interacción entre el tiempo de incubación y la adición de polvo atmosférico fue significativa y positiva. Por tanto, el efecto de la adición de polvo atmosférico sobre la abundancia bacteriana se acentuó a lo largo del tiempo.

TABLA 3.4. Análisis de la varianza (ANOVA) de una vía para medidas repetidas evaluando el efecto de la adición de polvo atmosférico (PA) sobre la abundancia bacteriana a lo largo del período de incubación (tiempo). g.l.: grados de libertad. MS: media de cuadrados.

	gl	MS	F	p
La Caldera				
PA	1	$6,2 \cdot 10^{11}$	1284,70	< 0,05
Error	1	$4,8 \cdot 10^8$		
Tiempo	4	$1,4 \cdot 10^{11}$	362,79	< 0,001
PA x tiempo	4	$5,3 \cdot 10^{10}$	138,72	< 0,001
Error	4	$3,8 \cdot 10^8$		
Río Seco*				
PA	1	$5,9 \cdot 10^{10}$	12,71	< 0,05
Error	3	$4,6 \cdot 10^9$		
Tiempo	2	$5,6 \cdot 10^{11}$	96,81	< 0,001
PA x tiempo	2	$1,2 \cdot 10^{10}$	2,12	0,201
Error	6	$5,7 \cdot 10^9$		

* Resultados obtenidos incluyendo sólo las primeras 32 h de incubación

En el experimento de la laguna de Río Seco, las diferencias observadas en AB entre el tratamiento control y el enriquecido a partir de las 45 horas de incubación pueden deberse no sólo al efecto de la adición de polvo atmosférico sino también a la presión de depredación por nanoflagelados heterotróficos en el tratamiento control. Por lo tanto, el ANOVA para medidas repetidas correspondiente a este experimento se

realizó considerando sólo las primeras 32 horas de incubación. Los resultados de este análisis indican un efecto negativo ligeramente significativo de la adición de deposición atmosférica sobre la AB. No existió ningún efecto de la interacción entre la adición de partículas atmosféricas y el tiempo de incubación.

En el experimento de la laguna de La Caldera, la variación en la AB debida a la adición de deposición atmosférica (AB_{atm}) fue superior a 0 durante todo el período de incubación, observándose un incremento de AB_{atm} a lo largo del tiempo (Figura 3.7). En el experimento de Río Seco, sin embargo, los valores de AB_{atm} no fueron significativamente diferentes de 0 durante las primeras 20 horas de incubación y descendieron a valores negativos a las 32 horas de incubación. Por la razón ya mencionada, no se calculó la AB_{atm} en el experimento de Río Seco a partir del t_4 del período de incubación (Figura 3.7).

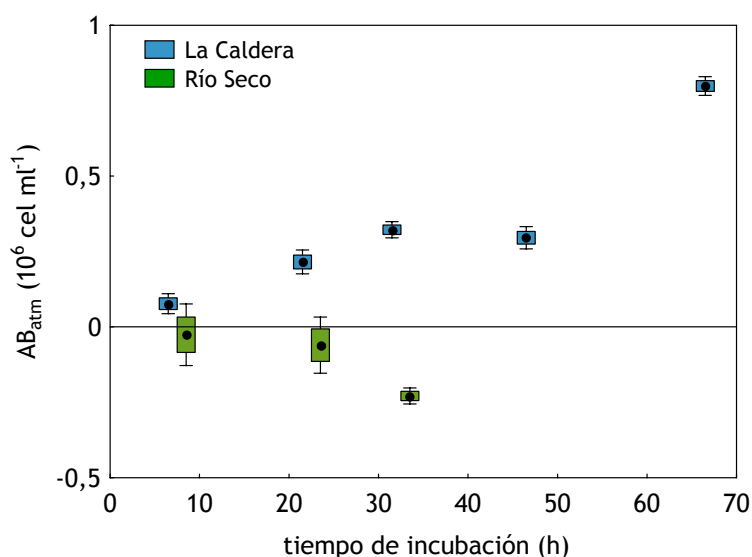


FIGURA 3.7. Variación de la abundancia bacteriana (media \pm error estándar \pm desviación estándar de las tres réplicas) debida a la adición de partículas atmosféricas (AB_{atm}) a lo largo del tiempo de incubación en los experimentos de biodisponibilidad de la deposición atmosférica de La Caldera y Río Seco. La recta $y=0$ representa la ausencia de efecto de la adición de partículas atmosféricas sobre la variación en la abundancia bacteriana.

En el experimento de la laguna de La Caldera, la eficiencia de crecimiento bacteriano (ECB) sobre COD en el tratamiento control (incremento en BB/ consumo de

COD) fue de 1,9%. En el caso del COD procedente de partículas atmosféricas, la ECB ascendió hasta un 18%. La asimilación de PRS procedente de partículas atmosféricas fue de un 48,8% (Tabla 3.5). Estos cálculos no se realizaron para el experimento de Río Seco debido a la escasa fiabilidad de los valores de AB en el tratamiento control a tiempo final.

TABLA 3.5. Eficiencia de crecimiento bacteriano sobre carbono orgánico disuelto procedente de partículas atmosféricas en el experimento de La Caldera. Porcentaje de PRS procedente de partículas atmosféricas asimilado por las bacterias respecto al total disponible. AB= abundancia bacteriana; BB= biomasa bacteriana; COS-A= carbono orgánico soluble en agua; PRS= fósforo reactivo soluble.

	La Caldera
Incremento en AB debido a la adición de partículas atmosféricas (cel ml ⁻¹)	8 10 ⁵
Incremento en BM debido a la adición de partículas atmosféricas (μmol C l ⁻¹)	1,3
Consumo de COS-A procedente de partículas atmosféricas (μmol C l ⁻¹)	7,4
Eficiencia de crecimiento bacteriano sobre COS-A procedente de partículas atmosféricas (%)	17,9
Fósforo asimilado procedente de partículas atmosféricas (μmol P l ⁻¹)	0,020
PRS disponible procedente de partículas atmosféricas (μmol P l ⁻¹)	0,041
Porcentaje de P atmosférico asimilado (%)	48,8

3.3.2. DISCUSIÓN

Durante el período libre de hielo de 2001, la deposición atmosférica desencadenó una respuesta en el bacterioplancton de las lagunas de estudio, mientras que en 2000 y 2002 no se observó ningún efecto de los aportes atmosféricos de nutrientes. La elevada frecuencia de intrusiones de masas de aire con alto contenido en aerosoles saharianos sobre el área de estudio durante 2001 (QUEROL, 2003), podría ser la causa de esta diferencia entre años en la respuesta del bacterioplancton a la deposición atmosférica. Durante 2001, los aportes atmosféricos de nutrientes tuvieron lugar en forma de episódicas entradas masivas de aerosoles que dieron lugar a una elevada variabilidad en la cantidad de material particulado depositado cada semana. Esto habría originado una mayor variabilidad en el estímulo del bacterioplancton en 2001, haciendo la respuesta más evidente que en 2000 o 2002.

La respuesta del bacterioplancton a la deposición atmosférica fue especialmente llamativa en la laguna de La Caldera, donde en 2001 se observó una relación altamente significativa entre la abundancia bacteriana (AB) y la deposición atmosférica de material particulado (MP). De entre las variables seleccionadas como potenciales inductoras de respuesta en el bacterioplancton, la deposición de fósforo total (PT) fue la única que mostró una relación positiva significativa con la AB tras aplicar el método secuencial de Bonferroni. Estudios previos sobre la laguna de La Caldera, han mostrado una fuerte limitación por P del bacterioplancton de esta laguna (RECHE ET AL. 1997; PULIDO-VILLENA ET AL. 2003). Resulta lógico pensar, por tanto, que el P contenido en la deposición atmosférica sea el principal desencadenante de la respuesta del bacterioplancton a la entrada de aerosoles. Sin embargo, los resultados de los análisis de regresión sugieren que también el fósforo reactivo soluble (PRS), el carbono orgánico disuelto (COD) y el nitrógeno total (NT) podrían haber ejercido un efecto positivo sobre la AB en la laguna de La Caldera. La producción bacteriana en sistemas acuáticos puede ser estimulada por la adición de N y P inorgánicos, carbono orgánico biodisponible, o por la combinación de estos factores (COVENEY & WETZEL, 1992). RECHE ET AL. (1998), observaron una interacción positiva sobre la abundancia bacteriana de la adición de COD biodisponible y nutrientes inorgánicos. Procesos como el cometabolismo de diferentes compuestos, o la limitación recíproca por C, P o N, podrían ser la causa de este efecto interactivo (MORRIS & LEWIS, 1992). La respuesta del bacterioplancton de la laguna de La Caldera a la deposición atmosférica podría deberse a una acción

conjunta de los nutrientes inorgánicos y el sustrato orgánico contenidos en los aerosoles.

En oposición a los resultados obtenidos en la laguna de La Caldera, el grado de respuesta a la deposición atmosférica de nutrientes del bacterioplancton de la laguna de Río Seco fue mucho menor. El área de la cuenca de captación de Río Seco es mucho menor que la de La Caldera, por lo que cabría esperar que la influencia de la deposición atmosférica fuera más importante en Río Seco (MORALES-BAQUERO ET AL. 1999). No obstante, al contrario de lo que ocurre en la laguna de La Caldera, la cuenca de captación de Río Seco se encuentra cubierta de vegetación terrestre y presenta arroyos que drenan agua a la laguna. Esto implica que, a pesar de tener un menor tamaño, la cuenca de captación de Río Seco ejerce una fuerte influencia sobre la laguna, lo que supone, probablemente, un menor impacto de la deposición atmosférica. Por otro lado, las comunidades biológicas de esta laguna se encuentran, probablemente, menos limitadas por P, como sugiere su razón NID:PT, por lo que es esperable que la respuesta ante un aporte de fósforo sea menos acusada que en La Caldera.

Durante el período libre de hielo de 2001, tuvieron lugar dos importantes episodios de deposición atmosférica de origen sahariano sobre el área de estudio, que estuvieron acompañados de incrementos simultáneos de la abundancia bacteriana en la laguna de La Caldera. Este fenómeno constituyó un excelente experimento natural de fertilización y permitió estimar la contribución de la deposición atmosférica a los requerimientos del bacterioplancton. La cantidad de carbono orgánico soluble en agua (COS-A) depositada durante el primer evento fue superior a los requerimientos de C del bacterioplancton, por lo que los aportes atmosféricos podrían haber sido suficientes para satisfacer las necesidades del bacterioplancton. Sin embargo, es necesario recordar que los requerimientos de C del bacterioplancton en la laguna de La Caldera fueron calculados en base al incremento en abundancia bacteriana sin considerar variaciones en biomasa. Esto implica que, posiblemente, los requerimientos reales de C del bacterioplancton en esta laguna sean superiores a los calculados lo que implica que la contribución de la deposición atmosférica habría sido sobreestimada. RECHE ET AL. (1997) calcularon, en cuatro momentos del período libre de hielo de 1993, los requerimientos de C del bacterioplancton en la laguna de La Caldera en función de la producción bacteriana. El valor medio de esos cuatro momentos fue de $1800 \mu\text{mol C m}^{-2}$

día⁻¹, para una eficiencia de crecimiento del 30%. Este valor de requerimientos de C del bacterioplancton es muy superior a los 542,0 $\mu\text{mol C m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ estimados en este estudio para la misma eficiencia de crecimiento. Si bien la contribución del COS-A de origen atmosférico a los requerimientos del bacterioplancton ha sido probablemente sobrestimada, los resultados obtenidos sugieren que la deposición atmosférica podría ser una fuente importante de carbono orgánico para el bacterioplancton de la laguna de La Caldera.

La excreción de COD por parte del fitoplancton es la principal fuente de sustrato orgánico para las bacterias (COLE ET AL. 1988). Estudios previos sobre las lagunas de estudio han mostrado una excreción fitoplanctónica de COD de 0,03 $\mu\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ en La Caldera y de 0,17 $\mu\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ en Río Seco (datos no publicados). La deposición atmosférica de COD sobre las lagunas de estudio (225,6 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, promedio de los tres períodos) representaría, por tanto, una décima parte de la cantidad de COD suministrada por el fitoplancton (0,003 $\mu\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ en La Caldera y 0,01 $\mu\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ en Río Seco).

En el caso del P, si sólo el fósforo reactivo soluble (PRS) es considerado como biodisponible, la contribución de los aportes atmosféricos a los requerimientos de fósforo del bacterioplancton en la laguna de La Caldera, habría sido de un 15,8%. No obstante, esta estima constituye un valor mínimo, ya que también el fósforo soluble no reactivo y parte del P particulado pueden ser biodisponibles (MIGON & SANDRONI, 1999). De hecho, en la laguna de La Caldera en 2001, la deposición atmosférica de fósforo total (PT) explicó una proporción de la varianza de la abundancia bacteriana mayor que los aportes atmosféricos de PRS (70% frente a 48%), lo que sugiere que el PRS no es la única fracción de P de origen atmosférico disponible para el bacterioplancton.

Si bien tradicionalmente el COD y el P han sido destacados como los principales recursos controladores del bacterioplancton (COLE ET AL. 1988; CURRIE, 1990; DUCKLOW, 1992), recientemente se ha explorado también el papel del hierro en la limitación del crecimiento bacteriano (TORTELL ET AL. 1996; CHURCH ET AL. 2000; KIRCHMAN ET AL. 2000). Los aerosoles de origen sahariano presentan un elevado contenido en hierro (DUCE ET AL. 1991; GUIEU ET AL. 2002) y su deposición sobre los sistemas oceánicos puede desencadenar respuestas en las comunidades biológicas (DUCE, 1986; LENES ET AL. 2001). En este estudio, sólo en la laguna de Río Seco durante el período libre de hielo de 2000 se observó una relación positiva entre la deposición de hierro soluble y la abundancia

bacteriana. Como fue discutido en el capítulo anterior, el elevado pH de las lagunas de estudio, unido a la escasa frecuencia de episodios de deposición húmeda, pueden restringir la solubilidad del hierro de origen atmosférico limitando su disponibilidad para el bacterioplancton. Por otro lado, la ausencia de relación entre la deposición atmosférica de hierro soluble y la abundancia bacteriana puede deberse a que en estas lagunas el bacterioplancton no esté limitado por hierro, tal y como ha sido sugerido en estudios anteriores (PULIDO-VILLENA ET AL. 2003).

En el marco de la investigación acerca del transporte atmosférico de aerosoles, recientes estudios apuntan a un posible transporte atmosférico no sólo de nutrientes sino también de microorganismos viables. Bacterias, hongos y virus podrían ser transportados a largas distancias asociados a partículas atmosféricas. Los primeros resultados que se desprenden de estas investigaciones estiman que los aerosoles saharianos podrían contener aproximadamente 10^4 microorganismos por gramo (GRIFFIN, 2003). En este estudio, el incremento en abundancia bacteriana observado en 2001 en la laguna de La Caldera inmediatamente después de las entradas de aerosoles podría deberse, como ya ha sido discutido, a un efecto fertilizador de la deposición atmosférica y/o a una colonización de poblaciones bacterianas alóctonas transportadas por la deposición atmosférica. Una precisa caracterización genética de las poblaciones bacterianas de las lagunas de estudio, así como un análisis exhaustivo de los microorganismos transportados por la deposición atmosférica, permitiría confirmar o rechazar la hipótesis de colonización de las lagunas de estudio por parte de poblaciones alóctonas.

En el experimento de disponibilidad para el bacterioplancton de la deposición atmosférica, la adición de partículas atmosféricas a los frascos experimentales ejerció un efecto fertilizador del agua de las lagunas de estudio. Tanto en el experimento de La Caldera como en el de Río Seco, se observó un enriquecimiento significativo en compuestos de P (PT y PRS), compuestos de nitrógeno (NT y $N-NO_3^-$), carbono orgánico disuelto (COD) y hierro disuelto (Fe) (este último sólo en La Caldera). El incremento en la concentración de Fe como consecuencia de la adición de deposición atmosférica contrasta con los resultados obtenidos en el experimento del capítulo anterior en el que la concentración de Fe se mantuvo por debajo de los límites de detección del método antes y después de la adición de suelo sahariano. Varias razones pueden proponerse para explicar estas diferencias entre los dos experimentos: en primer lugar,

en el experimento de solubilidad de suelo sahariano (Capítulo 2) se añadieron partículas de suelo a los frascos experimentales, mientras que en el experimento que se discute en este capítulo, se añadió material procedente de la deposición atmosférica. Las partículas de suelo sufren importantes modificaciones durante su transporte por la atmósfera que afectan a sus características químicas, físicas y granulométricas, y por tanto a su solubilidad (SPOKES & JICKELLS, 1996; JICKELLS, 1999). En segundo lugar, y como ya fue discutido en el capítulo anterior, la química del agua es el principal factor que controla la solubilidad de las especies químicas, fundamentalmente de los metales (JICKELLS, 1995; DESBOEUF, 1999). La concentración de Fe en el agua de las lagunas en el tratamiento control fue muy superior en el experimento de disponibilidad que en el experimento explicado en el capítulo anterior. Es posible que las características químicas del agua de las lagunas de estudio fueran diferentes en los momentos en los que se realizó cada uno de los experimentos, originando diferencias en la solubilidad del Fe.

El experimento de disponibilidad para el bacterioplancton de la deposición atmosférica confirmó los resultados obtenidos mediante la aproximación observacional. La respuesta del bacterioplancton a la adición de material de origen atmosférico fue más acusada en la laguna de La Caldera. En esta laguna, la abundancia bacteriana experimentó un incremento en el tratamiento enriquecido de aproximadamente 200% respecto al observado en el tratamiento control. La respuesta del bacterioplancton a la adición de deposición atmosférica en los frascos experimentales de esta laguna fue inmediata, observándose una mayor abundancia en los frascos enriquecidos desde los primeros momentos de la incubación. Pasadas 32 horas, antes de que se produjera en los frascos experimentales de Río Seco un crecimiento de nanoflagelados heterotróficos, la AB en el tratamiento enriquecido del experimento de La Caldera era casi un 40% superior que en el tratamiento control, mientras que en la laguna de Río Seco no se había producido ningún incremento de la AB debido a la adición de partículas atmosféricas. En un experimento similar, RIDAME (2001), enriqueció agua marina con partículas de suelo sahariano, con el objeto de evaluar la respuesta de la comunidad biológica. La concentración de partículas en los frascos experimentales (10 mg l^{-1}) fue similar a la utilizada en este estudio ($9,6 \text{ mg l}^{-1}$). Tras 48 horas de incubación, la AB en los frascos enriquecidos era sólo un 15% superior a la de los frascos control. Debido a que el agua utilizada para llevar a cabo este experimento no fue previamente filtrada, es probable que el bacterioplancton estuviera controlado por

nanoflagelados heterotróficos, y que compitiera con el fitoplancton por el fósforo contenido en las partículas de suelo. Sin embargo, sí se observó un incremento en la producción bacteriana como consecuencia de la adición de suelo sahariano y, de manera análoga a lo observado en nuestro estudio, el efecto de la adición de suelo sahariano fue mayor al aumentar el grado de oligotrofia de la región oceánica considerada (RIDAME, 2001). Resulta necesario destacar que la respuesta del bacterioplancton de La Caldera a la adición de aerosoles obtenida en este experimento no sería extrapolable a condiciones reales, ya que la concentración de partículas utilizada es 10 veces superior a la que se alcanzaría tras un episodio típico de deposición atmosférica. Sin embargo, estos resultados revelan que los nutrientes contenidos en los aerosoles son disponibles para el bacterioplancton y, junto con los resultados obtenidos mediante aproximación observacional, indican que los aportes atmosféricos provocan una respuesta positiva sobre la abundancia bacteriana en la laguna de La Caldera.

Tanto en el experimento de La Caldera como en el de Río Seco se observó, en el tratamiento enriquecido, una disminución en la concentración de los nutrientes contenidos en la deposición atmosférica al final del período de incubación, lo que sugiere que a lo largo del tiempo de incubación tuvo lugar un consumo de esos nutrientes de origen atmosférico. Como ha sido discutido anteriormente, la producción bacteriana en sistemas acuáticos puede ser estimulada por la combinación de nutrientes inorgánicos y orgánicos (COVENEY & WETZEL, 1992). El hecho de que se produjera un consumo de varios nutrientes confirma la hipótesis de una respuesta del bacterioplancton a una combinación de nutrientes inorgánicos y orgánicos contenidos en la deposición atmosférica.

La fertilización con nutrientes inorgánicos puede incrementar la capacidad del bacterioplancton de transformar carbono orgánico en biomasa (RECHE ET AL. 1998). En este estudio, la eficiencia de crecimiento bacteriano (ECB) sobre carbono orgánico disuelto (COD) en el experimento de la laguna de La Caldera fue muy superior en el tratamiento enriquecido (18%) que en el control (2%). A pesar de que, como ya ha sido comentado, los resultados obtenidos en el experimento no son extrapolables a condiciones reales, la fertilización por parte de la deposición atmosférica de nutrientes podría producir un incremento en la ECB sobre COD en la laguna de La Caldera.

Por último, resulta interesante que, en ambos experimentos, la asimilación de PRS disponible por parte del bacterioplancton fuera inferior al 50%, a pesar de que en ambos casos se observara un descenso de la concentración de PRS de más del 75% (100% en el caso de La Caldera). Estudios previos han mostrado que las partículas minerales que componen la deposición atmosférica de origen sahariano tienen una gran afinidad por los fosfatos los cuales se adsorben sobre su superficie (WHEAT ET AL. 1996; BJERRUM & CANFIELD, 2002; RIDAME ET AL. 2003). Este hecho podría ser la causa de que parte del PRS medido en condiciones iniciales, dejara de ser disponible para el bacterioplancton durante el período de incubación. El porcentaje de asimilación por parte del bacterioplancton de P disponible en el experimento de la laguna de La Caldera (48,8%) fue muy superior al obtenido en el ya comentado estudio de RIDAME (2001) correspondiente a un período de incubación de 48 horas (3-22%). La mayor duración del período de incubación, unida a la ausencia de competencia con el fitoplancton en nuestro experimento, podría explicar estas diferencias en el porcentaje de fósforo asimilado.

En resumen, los resultados obtenidos en los experimentos de disponibilidad para el bacterioplancton de la deposición atmosférica sugieren que:

(1) La adición de partículas atmosféricas supone una fertilización del agua de las lagunas de estudio

(2) la respuesta del bacterioplancton a la adición de partículas atmosféricas es especialmente evidente en la laguna con mayor grado de oligotrofia.

3.4. RESPUESTA DEL FITOPLANCTON A LA DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA

3.4.1. Resultados

Concentración de clorofila a

Durante el período libre de hielo de 2001, la concentración de clorofila *a* en la laguna de La Caldera mostró una elevada variabilidad, con valores que oscilaron entre 0,2 y 1,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Figura 3.8). En 2002, la concentración de clorofila *a* en esta laguna fue, en promedio, similar al año anterior (Figura 3.9), aunque el rango de variación, entre 0,56 y 1 $\mu\text{g l}^{-1}$, fue mucho (Figura 3.8). En la laguna de Río Seco, la variabilidad en la

concentración de clorofila *a*, durante 2001, mostró un elevado grado de sincronización con la variabilidad de clorofila *a* en La Caldera (Figura 3.8). En 2002, la clorofila *a* en la laguna de Río Seco mostró una elevada variabilidad, observándose los valores más altos al final del período libre de hielo (Figura 3.8). En este año, la concentración de clorofila *a* fue superior a la observada en 2001 (Figura 3.9).

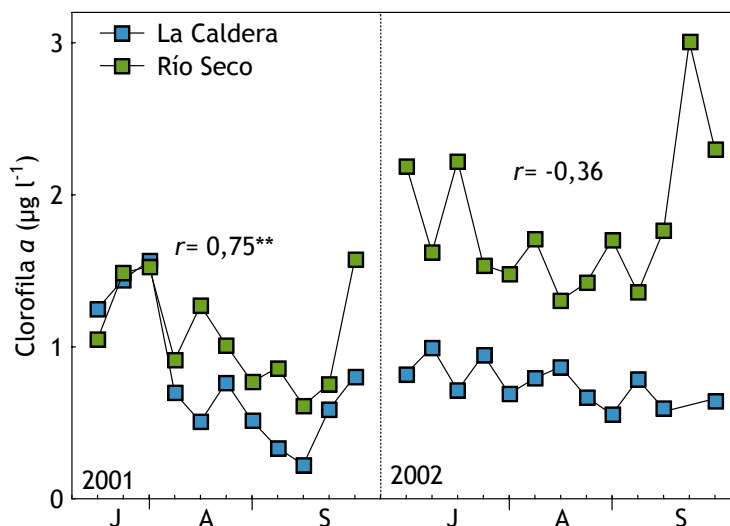


FIGURA 3.8. Variabilidad en la concentración de clorofila *a* en las lagunas de estudio durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002. Resultados de los análisis de correlación de Pearson. ** $p < 0,01$. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

La concentración de clorofila *a* en 2001 fue, en promedio, ligeramente superior en Río Seco que en La Caldera. En 2002, la concentración de clorofila *a* fue muy superior en la laguna de Río Seco que en La Caldera (Figura 3.9).

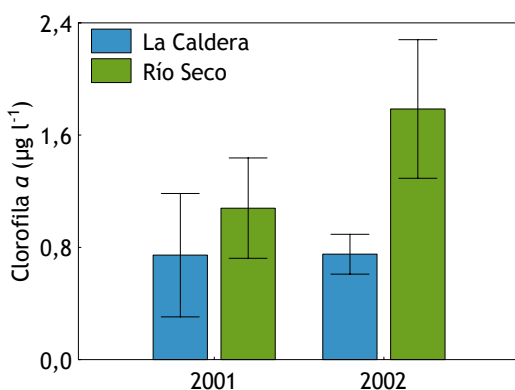


FIGURA 3.9. Concentración de clorofila *a* (media \pm desviación estándar) en las lagunas de estudio en los períodos libres de hielo de 2001 y 2002.

Los análisis de regresión efectuados no mostraron ninguna relación significativa entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado y la concentración de clorofila *a* de las lagunas de estudio, ni en 2001 ni en 2002 (Tabla 3.6).

TABLA 3.6. Resultados de los análisis de regresión entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado y la concentración de clorofila *a* ($\mu\text{g l}^{-1}$) en las lagunas de estudio en los periodos libres de hielo de 2001 y 2002. Todas las variables están transformadas logarítmicamente (base 10). n.s. no significativo

	2001		2002	
	La Caldera	Río Seco	La Caldera	Río Seco
Material particulado ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	n= 10 $R^2= 0,30$ n.s.	n= 10 $R^2= 0,35$ n.s.	n= 10 $R^2= 0,30$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,00$ n.s.

En cuanto a las variables seleccionadas como potenciales inductoras de respuesta en el fitoplancton, se observó, en 2001, una relación positiva significativa entre la concentración de clorofila *a* en la laguna de La Caldera y la deposición de fósforo reactivo soluble (PRS). En este año, la variabilidad en la concentración de clorofila de la laguna de Río Seco no estuvo explicada por ninguna de las variables seleccionadas como potenciales inductoras de respuesta en el fitoplancton (Tabla 3.7).

En el año 2001, el deshielo se prolongó hasta la primera semana de muestreo y durante este período las lagunas de estudio reciben aportes importantes de nutrientes (Capítulo 2; VILLAR-ARGÁIZ, 2001). Estos aportes por deshielo podrían enmascarar el efecto de la deposición atmosférica, por lo que se repitieron los análisis de regresión eliminando la primera semana de muestreo. En la laguna de La Caldera la proporción de varianza explicada por la deposición de PRS aumentó de forma importante, y el efecto de la deposición de PT sobre la concentración de clorofila pasó a ser significativo. En la laguna de Río Seco, se observó una relación significativa entre la concentración de clorofila y la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de PT y PRS (Tabla 3.7). Durante el período libre de hielo de 2002, no se observó ninguna relación significativa entre la concentración de clorofila en las lagunas de estudio y las

variables seleccionadas como potenciales inductoras de respuesta en el fitoplancton (Tabla 3.7).

TABLA 3.7. Resultados de los análisis de regresión entre la concentración de clorofila-a ($\mu\text{g l}^{-1}$) de las lagunas de estudio y la deposición atmosférica de fósforo total, fósforo reactivo soluble, nitrógeno total, nitrógeno en forma de nitrato (N-NO_3^-), sílice en forma de silicato (Si-SiO_4^-) e hierro disuelto ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$) durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002. Se destacan en color rojo las regresiones significativas tras aplicar Bonferroni. Todas las variables están transformadas logarítmicamente (base 10). n.d. no disponible.

	2001		2001 (eliminando deshielo)		2002	
	La Caldera	Río Seco	La Caldera	Río Seco	La Caldera	Río Seco
Fósforo total	n= 10 $R^2= 0,37$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,29$ $p> 0,05$	n= 9 $R^2= 0,72$ $p< 0,01$	n= 9 $R^2= 0,51$ $p< 0,05$	n= 10 $R^2= 0,14$ $p> 0,05$	n= 11 $R^2= 0,03$ $p> 0,05$
Fósforo reactivo soluble	n= 10 $R^2= 0,70$ $p< 0,01$	n= 10 $R^2= 0,29$ $p> 0,05$	n= 9 $R^2= 0,79$ $p< 0,001$	n= 9 $R^2= 0,59$ $p< 0,05$	n= 10 $R^2= 0,13$ $p> 0,05$	n= 11 $R^2= 0,00$ $p> 0,05$
Nitrógeno total	n= 10 $R^2= 0,23$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,10$ $p> 0,05$	n= 9 $R^2= 0,38$ $p> 0,05$	n= 9 $R^2= 0,15$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,20$ $p> 0,05$	n= 11 $R^2= 0,00$ $p> 0,05$
Nitratos	n= 10 $R^2= 0,01$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,00$ $p> 0,05$	n= 9 $R^2= 0,22$ $p> 0,05$	n= 9 $R^2= 0,05$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,19$ $p> 0,05$	n= 11 $R^2= 0,11$ $p> 0,05$
Silicatos	n= 10 $R^2= 0,00$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,03$ $p> 0,05$	n= 9 $R^2= 0,43$ $p> 0,05$	n= 9 $R^2= 0,44$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,00$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,00$ $p> 0,05$
Hierro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n= 9 $R^2= 0,14$ $p> 0,05$	n= 10 $R^2= 0,00$ $p> 0,05$

Considerando los dos períodos de estudio en conjunto, en la laguna de La Caldera, la concentración de clorofila mostró una dependencia significativa de la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de fósforo reactivo soluble (PRS) y fósforo total (PT) (Figura 3.10). Tanto la proporción de varianza explicada como el grado de significación fueron más elevados en la relación entre la concentración de clorofila-a y la deposición atmosférica de PT.

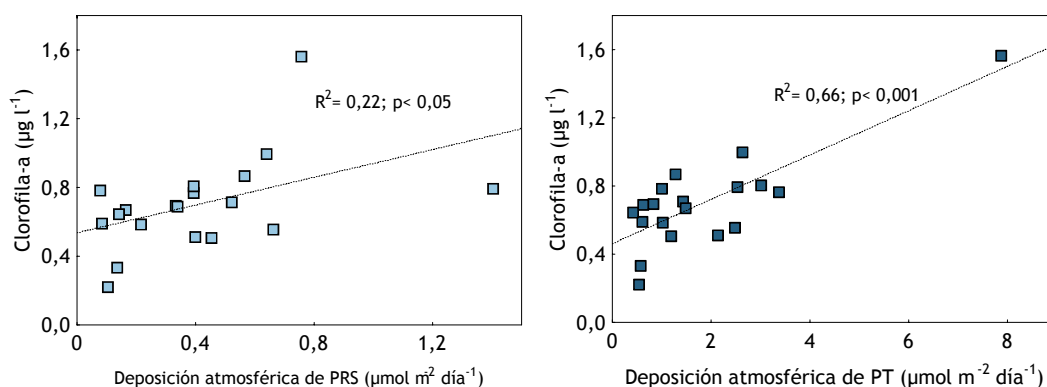


FIGURA 3.10. Relación entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de fósforo reactivo soluble (PRS) y fósforo total (PT) ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$) y la concentración de clorofila-a ($\mu\text{g l}^{-1}$) en la laguna de La Caldera en los períodos libres de hielo de 2001 y 2002. Resultados de los análisis de regresión.

Abundancia y biomasa de fitoplancton

La abundancia total de fitoplancton mostró una elevada variabilidad tanto en la laguna de La Caldera como en Río Seco durante los dos períodos libres de hielo estudiados. Por el contrario, la biomasa total de fitoplancton se mantuvo más constante, a excepción de un acusado ascenso observado en La Caldera a finales de julio del período libre de hielo de 2002 (Figura 3.11).

Ni la abundancia ni la biomasa de fitoplancton mostraron una relación significativa con la deposición atmosférica de material particulado en ninguna de las lagunas de estudio, ni en 2001 ni en 2002 (Tabla 3.8). Tampoco las variables seleccionadas como posibles inductoras de respuesta en el fitoplancton explicaron la variabilidad de estos parámetros, a excepción de una débil relación observada entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de fósforo total y silicatos y la biomasa de fitoplancton en la laguna de Río Seco en el período libre de hielo de 2001 (Tabla 3.9).

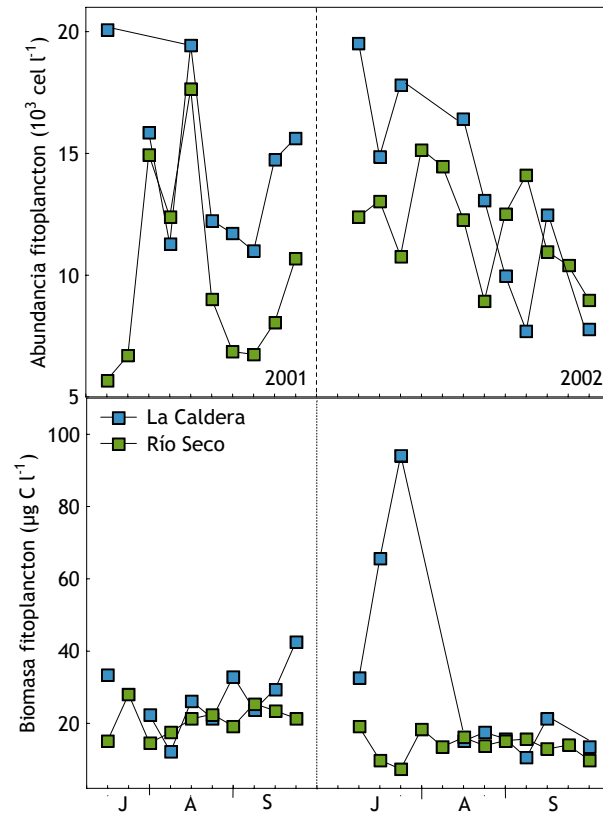


FIGURA 3.11. Variabilidad en la abundancia y biomasa de fitoplancton en las lagunas de estudio durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

TABLA 3.8. Resultados de los análisis de regresión entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de material particulado ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y la abundancia (AF) y biomasa (BF) de fitoplancton en las lagunas de estudio en los períodos libres de hielo de 2001 y 2002. n.s. no significativo. Todas las variables están transformadas logarítmicamente (base 10).

	2001		2002	
	La Caldera	Río Seco	La Caldera	Río Seco
AF	n= 8 $R^2= 0,02$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,11$ n.s.	n= 8 $R^2= 0,11$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,13$ n.s.
BF	n= 8 $R^2= 0,19$ n.s.	n= 9 $R^2= 0,35$ n.s.	n= 8 $R^2= 0,00$ n.s.	n= 11 $R^2= 0,02$ n.s.

TABLA 3.9. Resultados de los análisis de regresión entre la abundancia de fitoplancton (cél l⁻¹) y la biomasa de fitoplancton (µg C l⁻¹) de las lagunas de estudio y la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de fósforo total (PT), fósforo reactivo soluble (PRS), nitrógeno total (NT), nitrógeno en forma de nitrato (N-NO₃⁻), sílice en forma de silicato (Si-SiO₄⁻) e hierro soluble (Fe-S) (µmol m⁻² d⁻¹) durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002. Todas las variables están transformadas logarítmicamente (base 10). n.d. no disponible. n.s. no significativo.

	2001				2002			
	La Caldera		Río Seco		La Caldera		Río Seco	
	AF	BF	AF	BF	AF	BF	AF	BF
PT	n= 8 R ² = 0,03 n.s.	n= 8 R ² = 0,00 n.s.	n= 9 R ² = 0,15 n.s.	n= 9 R ² = 0,48 n.s.	n= 8 R ² = 0,30 n.s.	n= 8 R ² = 0,11 n.s.	n= 11 R ² = 0,01 n.s.	n= 11 R ² = 0,11 n.s.
PRS	n= 8 R ² = 0,07 n.s.	n= 8 R ² = 0,07 n.s.	n= 9 R ² = 0,25 n.s.	n= 9 R ² = 0,31 n.s.	n= 8 R ² = 0,23 n.s.	n= 8 R ² = 0,23 n.s.	n= 11 R ² = 0,19 n.s.	n= 11 R ² = 0,04 n.s.
NT	n= 8 R ² = 0,25 n.s.	n= 8 R ² = 0,12 n.s.	n= 9 R ² = 0,03 n.s.	n= 9 R ² = 0,24 n.s.	n= 8 R ² = 0,13 n.s.	n= 8 R ² = 0,16 n.s.	n= 11 R ² = 0,03 n.s.	n= 11 R ² = 0,00 n.s.
NO ₃ ⁻	n= 8 R ² = 0,27 n.s.	n= 8 R ² = 0,00 n.s.	n= 9 R ² = 0,00 n.s.	n= 9 R ² = 0,37 n.s.	n= 8 R ² = 0,03 n.s.	n= 8 R ² = 0,10 n.s.	n= 11 R ² = 0,01 n.s.	n= 11 R ² = 0,00 n.s.
SiO ₂	n= 8 R ² = 0,01 n.s.	n= 8 R ² = 0,03 n.s.	n= 9 R ² = 0,15 n.s.	n= 9 R ² = 0,58 n.s.	n= 8 R ² = 0,00 n.s.	n= 8 R ² = 0,24 n.s.	n= 11 R ² = 0,00 n.s.	n= 11 R ² = 0,27 n.s.
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n= 8 R ² = 0,05 n.s.	n= 8 R ² = 0,00 n.s.	n= 11 R ² = 0,14 n.s.	n= 11 R ² = 0,24 n.s.

Estructura de la comunidad fitoplanctónica

La comunidad fitoplanctónica de la laguna de La Caldera en 2001 estuvo dominada durante la mayor parte del período libre de hielo por la crisofícea *Chromulina nevadensis* (>80% de la biomasa total). La última semana de agosto, esta especie fue sustituida por la clorofícea *Chlorella sp.* y la diatomea *Cyclotella sp.* que llegaron a ser las especies dominantes desde inicios del mes de septiembre y hasta el final del período libre de hielo. Menor representación tuvieron especies como *Fragilaria sp.*, *Rhodomonas sp.* y *Amphidinium sp.*; este dinoflagelado tuvo su máxima representación la última semana de agosto, momento en el que representó cerca del 20% de la biomasa total de fitoplancton (Figura 3.12). En 2002, la sucesión estacional de la comunidad fitoplanctónica de La Caldera se caracterizó por una clara dominancia

de *Cyclotella* sp. durante las primeras semanas del mes de julio. Desafortunadamente, no existen datos de composición de la comunidad fitoplanctónica de La Caldera ni de la última semana de julio ni de la primera de agosto; a partir de la segunda semana de agosto, las especies con mayor representación fueron *Chromulina nevadensis*, *Amphydinium* sp. y, en menor medida, *Chlorella* sp. (Figura 3.12).

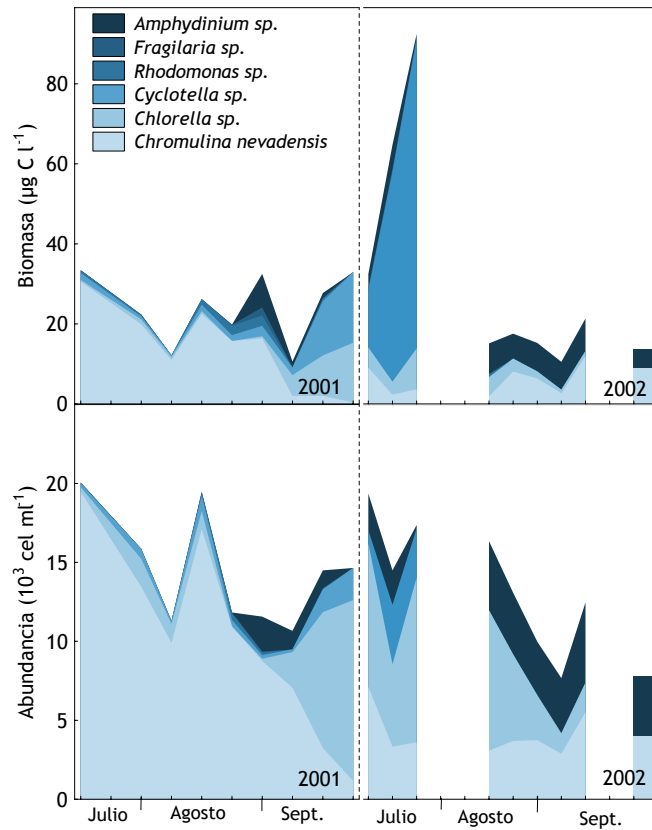


FIGURA 3.12. Variabilidad en la biomasa y abundancia de las principales especies de fitoplancton en la laguna de La Caldera durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002.

En la laguna de Río Seco, el período libre de hielo de 2001 comenzó con una dominancia de la clorofícea *Chlorella* sp. que representó alrededor de un 50% de la biomasa total durante el mes de Julio. A partir de la primera semana de agosto, *Chlorella* sp. fue sustituida por la crisofícea *Chromulina nevadensis* que dominó la comunidad fitoplanctónica hasta el final del período. Desde mediados del período libre de hielo y hasta el final, la clorofícea epizoica *Korshikoviella gracilipes* tuvo una importante representación tanto en forma de zoosporas como de individuos adultos (ankiroides) (Figura 3.13). En 2002, durante las primeras semanas del período libre de hielo, la comunidad fitoplanctónica de la laguna de Río Seco estuvo dominada por las crisofíceas *Chromulina nevadensis* y *Ochromonas* sp. (>50% de la biomasa total), seguidas por la clorofícea *Chlorella* sp. y el dinoflagelado *Amphydinium* sp. Desde

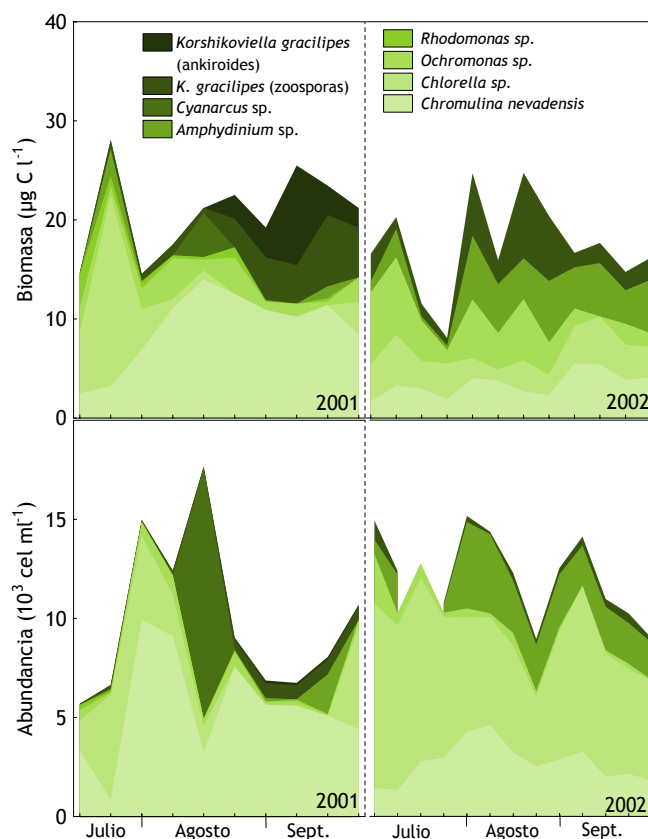


FIGURA 3.13. Variabilidad en la biomasa y abundancia de las principales especies de fitoplancton en la laguna de Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002.

principios del mes de agosto y hasta el final del período, se observó un incremento en la biomasa de *Amphydinium* sp. y de la clorofícea epizoica *Korshikoviella gracilipes*, que este año apareció sólo en forma de zoospora (Figura 3.13).

En el período libre de hielo de 2001 en la laguna de La Caldera, la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de PRS desencadenó una respuesta positiva en la biomasa de una de las especies dominantes en esta laguna, *Chromulina nevadensis* (Figura 3.14). Durante el período libre de hielo de 2002, por el contrario, la deposición atmosférica no ejerció ningún efecto sobre ninguna de las especies de fitoplancton presentes en la laguna de La Caldera. Agrupando los dos períodos de estudio, se observó una relación positiva significativa entre la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de PT y la biomasa de *Ch. nevadensis* en la laguna de La Caldera ($R^2 = 0,41$; $p < 0,01$; $n = 16$). En la laguna de Río Seco, no se observó una respuesta específica a la deposición atmosférica en ninguno de los dos períodos libres de hielo estudiados.

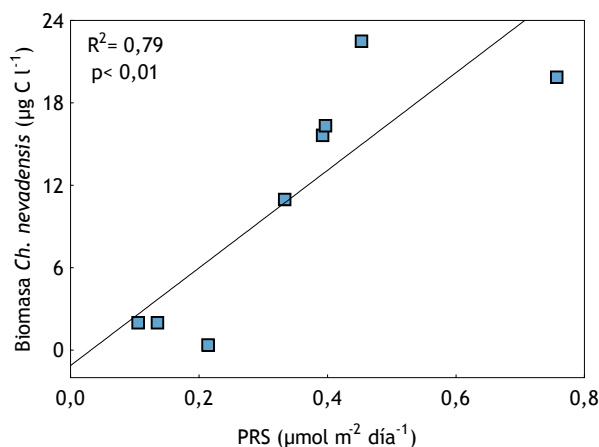


FIGURA 3.14. Relación entre la biomasa de la crisofícea *Chromulina nevadensis* y la deposición de fósforo reactivo soluble (PRS) en la laguna de La Caldera en el período libre de hielo de 2001. Resultado del análisis de regresión.

Diversidad y similitud de especies de fitoplancton

En la laguna de La Caldera, la diversidad de especies de fitoplancton, expresada según el índice de Shannon (H'), mostró una elevada variabilidad durante los dos períodos de hielo estudiados. En Río Seco, por el contrario, el índice de Shannon mostró valores muy constantes tanto durante el período libre de hielo de 2001 como en el de

2002 (Figura 3.15). La diversidad de especies de fitoplancton fue superior en Río Seco que en La Caldera en los dos periodos de estudio, aunque la diferencia sólo fue significativa en 2002 ($t= 3,7$; $df= 19$; $p< 0,01$).

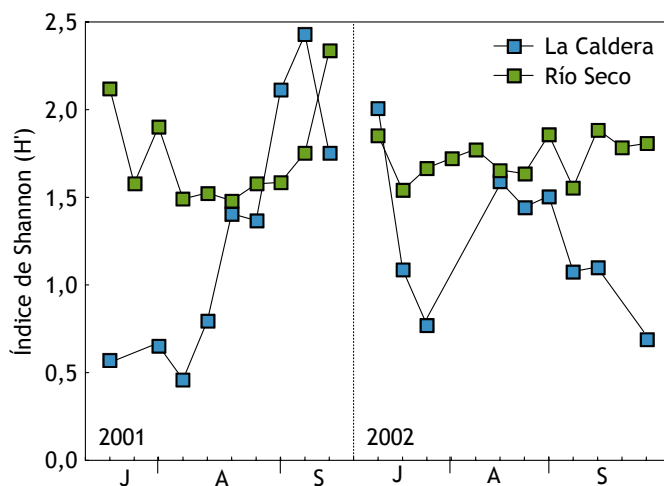


FIGURA 3.15. Variabilidad en la diversidad de especies de fitoplancton, expresada mediante el índice de Shannon-Weaver (H'), en las lagunas de estudio durante los periodos libres de hielo de 2001 y 2002. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

La similitud de especies de fitoplancton entre muestras consecutivas, expresada como el número de Renkonen (RN), mostró, generalmente, valores muy elevados en las dos lagunas de estudio (Figura 3.16). A excepción de La Caldera, donde se observaron dos valores por debajo de 0,5 durante el período libre de hielo de 2002,

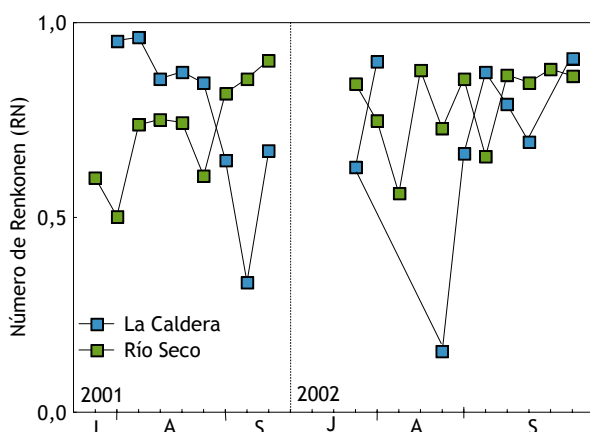


FIGURA 3.16. Variabilidad en la similitud entre muestras consecutivas expresada mediante el número de Renkonen (RN), en las lagunas de estudio durante los periodos libres de hielo de 2001 y 2002. J= julio; A= agosto; S= septiembre.

los valores de RN de ambas lagunas de estudio oscilaron entre 0,5 y 1 (Figura 3.16). En la laguna de La Caldera, durante el período libre de hielo de 2001, la diversidad de especies de fitoplancton y la similaridad mostraron una relación negativa significativa ($r = -0,91$; $p < 0,01$; $n = 8$). Por el contrario, no se observó ningún patrón de variación sincrónica entre ambas variables en La Caldera en 2002, ni en Río Seco durante los dos períodos libres de hielo examinados.

Durante el período libre de hielo de 2001, los incrementos en la biomasa de *Chromulina nevadensis* en la laguna de La Caldera en respuesta a la deposición atmosférica de PRS, se reflejaron en descensos de la diversidad de especies de fitoplancton, estableciéndose entre ambas variables (biomasa de *Ch. nevadensis* y diversidad de especies) una relación negativa significativa ($r = 0,74$; $p < 0,05$; $n = 8$). En consecuencia, durante este período libre de hielo, la diversidad de especies de fitoplancton en la laguna de La Caldera mostró una relación negativa significativa con los aportes atmosféricos de PRS (Figura 3.17).

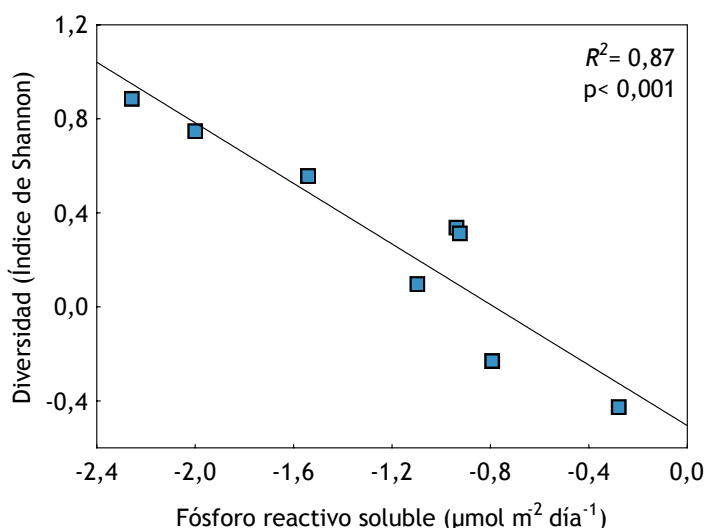


FIGURA 3.17. Relación entre la diversidad de fitoplancton (índice de Shannon) y la deposición atmosférica total (seca + húmeda) de fósforo reactivo soluble (PRS) en la laguna de La Caldera en el período libre de hielo de 2001. Resultado del análisis de regresión. Las variables están transformadas logarítmicamente (base 10).

3.4.2. DISCUSIÓN

DUCE ET AL. (1996), en un estudio basado en imágenes del satélite Meteosat, observaron que, tras una entrada masiva de fósforo atmosférico, se producía un incremento en la biomasa de fitoplancton estimada a partir de datos procedentes del CZCS (*Coastal Zone Colour Scanner*). Estas observaciones sugerían que los aportes atmosféricos de fósforo podrían ejercer un importante efecto estimulante de la producción fitoplanctónica. No obstante, para confirmar la relación entre estos factores atmosféricos y la respuesta biológica, era necesario el establecimiento de una relación causal entre ambas variables (GUERZONI ET AL. 1999). Los resultados presentados en este capítulo de la memoria de Tesis, muestran indicios de esta relación causal entre la deposición atmosférica de nutrientes y la respuesta del fitoplancton. En ambas lagunas de estudio se observó, tras un muestreo simultáneo, una relación positiva entre la cantidad de fósforo depositada y la concentración de clorofila. El efecto de la deposición atmosférica de fósforo sobre la concentración de clorofila fue significativo tras aplicar Bonferroni sólo en La Caldera, laguna en la que el fitoplancton se encuentra fuertemente limitada por este nutriente (CARRILLO ET AL. 1996, 2002). Al igual que se observó para el bacterioplancton, la respuesta del fitoplancton a los aportes atmosféricos de nutrientes se manifestó durante el período libre de hielo de 2001. Tal y como se discutió anteriormente, la elevada frecuencia de intrusiones de origen sahariense durante este año aparece como la causa más probable de el mayor grado de respuesta del fitoplancton a la deposición atmosférica. Por otro lado, y dado que no se poseen datos de biomasa de zooplancton, no se puede descartar un efecto de la presión por herbivoría sobre la ausencia de respuesta del fitoplancton a los aportes atmosféricos de fósforo en 2002. Sin embargo, y a pesar de que en 2002 no se observó un efecto de los aportes atmosféricos sobre el fitoplancton, la relación observada al combinar los datos de los dos períodos libres de hielo estudiados puso de manifiesto que la dependencia del fitoplancton de La Caldera de los aportes atmosféricos de fósforo es un fenómeno independiente del período estudiado.

El papel del fósforo de origen atmosférico en la producción primaria del mar Mediterráneo ha recibido una especial atención debido a la fuerte deficiencia en este nutriente que presentan determinadas zonas mediterráneas (HERUT ET AL. 1999; MIGON & SANDRONI, 1999; RIDAME & GUIEU, 2002; MARKAKI ET AL. 2002). El objetivo de la mayoría de estos trabajos ha sido determinar el aporte atmosférico de fósforo soluble,

considerado biodisponible, y transformarlo en unidades de carbono o clorofila, utilizando factores de conversión estándar. Los resultados presentados en este capítulo ofrecen la posibilidad de calcular la fracción real de fósforo atmosférico que se transforma en clorofila. La pendiente de la recta de regresión obtenida entre la deposición atmosférica de fósforo total (PT) y la concentración de clorofila en La Caldera ($y = 0,46 + 0,13x$), indica que cada $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ de PT se transformó en $0,13 \mu\text{g l}^{-1}$ de clorofila. Considerando una columna de agua de 1 m^2 de superficie y de altura, la profundidad media de la laguna de La Caldera, la concentración de clorofila puede expresarse en $\mu\text{mol P m}^{-2}$ utilizando la siguiente expresión:

$$\text{Clorofila } (\mu\text{mol P m}^{-2}) = \frac{\text{Clorofila } (\mu\text{g l}^{-1}) \cdot 10^3 (\text{l/m}^3) \cdot 3,3 (\text{m})}{3,85 \cdot 31 (\mu\text{g} / \mu\text{mol})}$$

donde 3,3 es la profundidad media, en metros, de la laguna de La Caldera; 3,85 es la razón *Clorofila: Fósforo* propuesta por REYNOLDS (1995) y 31, el peso molecular del P.

Con estas nuevas unidades, la pendiente de la recta de regresión entre la deposición atmosférica de PT y la concentración de clorofila (expresada en términos de fósforo) ($y = 396 + 0,51x$) indicaría que aproximadamente un 50% del PT atmosférico se transforma en biomasa algal. Esta fracción de fósforo disponible para el fitoplancton se encuentra dentro del rango de fracciones de fósforo reactivo soluble (PRS) respecto a PT obtenido por MIGON & SANDRONI (1999) (4-84%). No obstante, estos autores especifican que un evento típico de intrusión sahariana contiene un 19% de PRS, mientras que las fracciones más elevadas estarían asociadas a un origen antropogénico. Nuestra estima de disponibilidad del P para el fitoplancton ($\approx 51\%$ del total) es también más elevada que el porcentaje medio de fósforo disuelto obtenido en experimentos de disolución de suelo sahariano (hasta 21%) (RIDAME & GUIEU, 2002). Considerando la incertidumbre asociada a esta estimación, y asumiendo que el desierto del Sahara es la principal fuente de partículas atmosféricas al área de estudio, estos resultados sugieren que existe una disponibilidad de fósforo atmosférico mayor de la estimada a partir de la fracción de PRS.

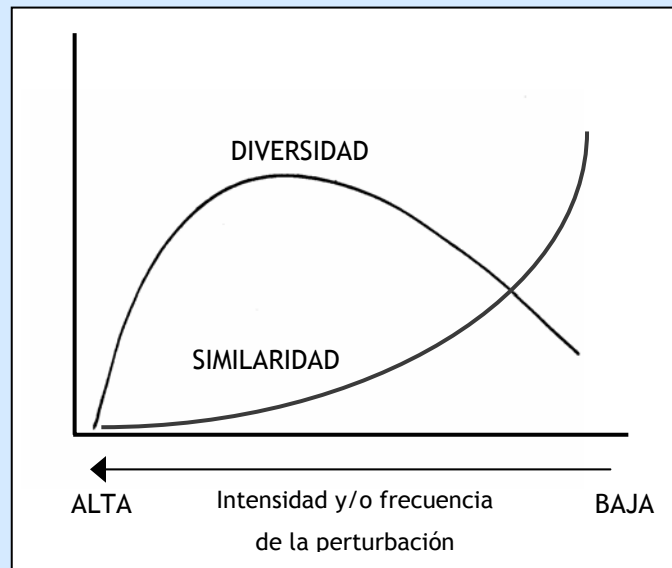
La respuesta de una comunidad de fitoplancton a un aporte de nutrientes tipo “pulse” puede ser diferente para cada especie (YAMAMOTO ET AL. 2004). En este estudio, sólo la biomasa de una de las especies dominantes de esta laguna, la crisofícea

Chromulina nevadensis, mostró una clara respuesta a los aportes atmosféricos de PRS. RIDAME (2001), en el estudio mencionado anteriormente, observó que, tras una fertilización con fósforo de origen atmosférico, se producía un notable incremento en la concentración de ficoxantina, pigmento típico de crisofíceas, como es *Chromulina nevadensis*. El incremento observado en la biomasa de *Ch. nevadensis* sugiere que esta especie de fitoplancton compite con éxito en la utilización de estos recursos y puede llegar a desplazar al resto de las especies de fitoplancton de la laguna de La Caldera, alterando la composición de la comunidad. La evaluación, bajo condiciones experimentales, de la respuesta de cada una de las especies de fitoplancton de esta laguna a aportes atmosféricos de fósforo, contribuiría a confirmar el posible papel de la deposición atmosférica en la regulación de la estructura de la comunidad fitoplanctónica de estos ecosistemas acuáticos.

Como consecuencia de la respuesta de una sola especie a la deposición atmosférica de fósforo, se produjo, en la laguna de La Caldera, una reducción de la diversidad de especies al aumentar los aportes atmosféricos de este nutriente. La **hipótesis de la perturbación intermedia** (IDH, del inglés *intermediate disturbance hypothesis*) establece que la frecuencia y/o la intensidad de las perturbaciones originadas por fuerzas externas ejerce un efecto sobre la diversidad de las comunidades biológicas (CONNELL, 1978; PADISÁK, 1993). De acuerdo con la IDH, cuando la frecuencia e intensidad de la perturbación es elevada, la diversidad se mantiene baja; el mismo resultado se obtiene cuando las perturbaciones son poco intensas o ocurren con escasa frecuencia. Por el contrario, la diversidad es elevada cuando las perturbaciones tienen lugar con una frecuencia o intensidad intermedia. Los índices de diversidad, sin embargo, no siempre reflejan adecuadamente el efecto de una perturbación, siendo necesarios índices, como el de similaridad, que comparen la composición de la comunidad antes y después de la perturbación (LINDENSCHMIDT & CHORUS, 1998). Perturbaciones frecuentes o muy intensas originarán similaridades muy bajas, mientras que una elevada similaridad indica condiciones estables o de equilibrio. Ambos valores de similaridad (máximo y mínimo) estarán caracterizados por valores bajos de diversidad. Cuando la diversidad es elevada, la similaridad debería mostrar valores intermedios (WEITHOFF ET AL. 2001) (CUADRO 3.2). Las entradas masivas de material de origen atmosférico sobre las lagunas de estudio pueden considerarse como una perturbación ya que alteran de manera drástica la disponibilidad de nutrientes. En el contexto de la IDH, evaluada a través de la relación entre diversidad y similaridad, los

aportes atmosféricos de fósforo sobre la laguna de La Caldera en 2001, podrían considerarse como una perturbación de escasa frecuencia o intensidad ya que dieron lugar a una baja diversidad y una elevada similaridad. No obstante, en este estudio, el muestreo de la deposición atmosférica y de las lagunas de estudio se realizó a escala semanal, al margen de la ocurrencia en tiempo real de las entradas masivas de fósforo atmosférico. Sería necesaria una concordancia temporal entre la ocurrencia de la perturbación y la determinación de la composición de la comunidad fitoplanctónica para poder enmarcar dentro del contexto teórico de la IDH los cambios en diversidad de especies de fitoplancton.

CUADRO 3.2. Diversidad de especies y la similaridad en función de la intensidad y/o frecuencia de la perturbación de acuerdo con la *Hipótesis de la Perturbación Intermedia*



a partir de LINDENSCHMIDT & CHORUS (1998)

La producción y la disponibilidad de recursos como factores reguladores de la diversidad de especies ha sido una cuestión ampliamente estudiada (HUTCHINSON, 1961; TILMAN, 1982; TILMAN ET AL. 1982). Si una mayor producción está relacionada con un rango mayor de recursos disponibles, entonces es probable que conduzca a una mayor

diversidad de especies. Por otro lado, un incremento en la producción puede deberse a un aporte mayor de recursos pero no a una mayor variedad de recursos, originando un aumento del número de individuos por especies, en lugar de un aumento del número de especies. En general, es esperable que un incremento en producción ocasione un aumento en la diversidad de especies (TOWNSEND ET AL. 2003). Sin embargo, en este estudio, los episodios de elevada deposición atmosférica durante 2001 ocasionaron incrementos en la producción del sistema (aumento de la concentración de clorofila-a) y un descenso en la diversidad de especies. El descenso en la diversidad de especies al aumentar la producción del sistema ha sido observado desde hace décadas y dio lugar a la formulación de la **paradoja del enriquecimiento** (ROSENZWEIG, 1971). Una posible solución a esta paradoja es que un aumento de la producción podría originar un incremento en las tasas de crecimiento de una población concreta ocasionando la extinción del resto por exclusión competitiva (TOWNSEND ET AL. 2003). Frente a un aporte de fósforo de origen atmosférico, *Chromulina nevadensis* podría haber incrementado su tasa de crecimiento, desplazando al resto de las especies y originando el observado descenso en la diversidad de especies de fitoplancton de la laguna de La Caldera.

En resumen, los aportes atmosféricos de fósforo desencadenaron una respuesta en el fitoplancton de las dos lagunas de estudio, especialmente en La Caldera. En esta laguna la deposición atmosférica de fósforo ejerció un efecto sobre el fitoplancton tanto cuantitativo, actuando sobre la concentración de clorofila a, como cualitativo, afectando a la estructura de la comunidad.

Capítulo 4

***Uso de isótopos estables para examinar aportes
alóctonos de carbono a las lagunas de estudio***

4.1. INTRODUCCIÓN

El uso del análisis de isótopos estables en Ecología se ha incrementado notablemente en las últimas dos décadas, ya que ofrece una potente herramienta para trazar las fuentes y los flujos de materia orgánica a través de las redes tróficas (FRY & SHERR, 1984; PETERSON & FRY, 1987). El análisis de isótopos estables es útil, también, para analizar la estructura de las redes tróficas, dando mejores resultados que otros métodos como el análisis del contenido digestivo (FRY, 1991; KLING ET AL. 1992).

Cada vez hay más evidencias de que las fuentes alóctonas de carbono y nutrientes soportan el metabolismo planctónico de los lagos (RAU, 1980; MEILI ET AL. 1996; JONES ET AL. 1998; PACE ET AL. 2004). Es esperable que la dependencia de las redes tróficas de los lagos de materia orgánica procedente de la cuenca de captación sea más importante en sistemas que reciben cantidades importantes de material de su cuenca. Por el contrario, lagos con aportes despreciables de su cuenca, dependerán casi exclusivamente de materia orgánica derivada de la producción algal. Dentro de un mismo sistema, la importancia de la fuente de materia orgánica puede variar a lo largo del tiempo (GREY ET AL. 2001), de modo que las redes tróficas dependerán principalmente de materia orgánica autóctona durante períodos muy productivos, o cuando los aportes desde la cuenca están restringidos debido a cambios en las características de la cuenca de captación. El análisis de isótopos estables del carbono de los distintos componentes de las redes tróficas puede utilizarse para evaluar la dependencia relativa de las redes tróficas de distintas fuentes de materia orgánica (MEILI ET AL. 1996; JONES ET AL. 1998; GREY ET AL. 2001).

De manera similar, la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto (CID) puede proporcionar información útil acerca de las fuentes de carbono inorgánico y de los mecanismos que controlan las variaciones en el reservorio de CID (JONES ET AL. 2001). Existen tres fuentes principales de CID a los lagos: intercambio con CO₂ atmosférico, mineralización de materia orgánica del suelo, y meteorización de rocas carbonatadas (AMIOTTE-SUCHET ET AL. 1999). Estas fuentes de CID tienen diferentes firmas isotópicas; por tanto, el análisis de isótopos estables en CID puede esclarecer la contribución relativa de cada una de ellas. Por otro lado, entre los mecanismos que controlan el reservorio de CID se encuentran procesos biológicos como la fotosíntesis y la respiración, y variables químicas asociadas al sistema carbónico-carbonatos (LEGGETT

ET AL. 1999). Estos procesos producen cambios en la firma isotópica del CID que puede ser utilizada para evaluar la importancia relativa de cada uno de ellos.

Como ya fue explicado en la Sección “Introducción General” (pág. 22-23), las lagunas de La Caldera y Río Seco muestran notables diferencias en sus cuencas de captación relacionadas con su tamaño y con la presencia de vegetación terrestre y arroyos de entrada y/o salida. La Caldera está situada sobre terreno rocoso, no posee arroyos de entrada o salida y, por tanto, no recibe aportes por escorrentía. En consecuencia, es esperable que una elevada proporción de la materia orgánica de esta laguna sea de origen autóctono (procedente de producción algal), mientras que los aportes alóctonos estarían restringidos al deshielo y la deposición atmosférica. Por el contrario, Río Seco se sitúa en una cuenca parcialmente cubierta de vegetación y posee arroyos temporales que drenan agua desde la cuenca. Es esperable, por tanto, que la materia orgánica de esta laguna proceda de fuentes tanto autóctonas como terrestres. Estas diferencias en las características de la cuenca de captación podrían, por lo tanto, originar diferencias en la dependencia relativa de sus redes tróficas de diferentes fuentes de materia orgánica. Dentro de cada una de las lagunas, variaciones estacionales o interanuales en la productividad y/o en las características de la cuenca de captación podría también implicar diferencias en la importancia relativa de las distintas fuentes de materia orgánica a las redes tróficas de las lagunas. Por otro lado, las diferencias entre las características de las cuencas de captación de las lagunas de estudio, pueden originar diferencias en la fuente de CID a las lagunas y en la importancia relativa de los procesos que afectan al pool de CID. El análisis de isótopos estables del CID y de los distintos componentes de las redes tróficas puede proporcionar una información muy útil acerca de estas diferencias dentro de cada laguna y entre las dos lagunas.

Los estudios sobre las redes tróficas de las lagunas de Sierra Nevada comenzaron hace aproximadamente tres décadas (MARTÍNEZ, 1975); desde ese momento, la comprensión de la estructura y función de sus redes tróficas se ha incrementado gradualmente. Hasta la fecha, la estructura trófica de las lagunas de estudio ha sido investigada mediante métodos convencionales. Además, repetidas observaciones de la localización de distintas especies de zooplancton en las lagunas, han sugerido ciertos vínculos tróficos que aún no han sido confirmados o rechazados. Por ejemplo, el copépodo calanoide *Mixodiaptomus laciniatus*, una de las especies más abundante en

las lagunas de estudio, ha sido observado frecuentemente en la zona litoral, lo que sugiere que el epilíton podría ser una importante fuente de carbono para este organismo. El análisis de isótopos estables puede ayudar a comprender mejor las relaciones tróficas que tienen lugar en las lagunas de estudio, contribuyendo al avance de la investigación limnológica en estos ecosistemas únicos.

Este capítulo presenta los primeros datos de composición isotópica del carbono inorgánico disuelto (CID), epilíton, materia orgánica particulada (MOP), y zooplancton de las lagunas de La Caldera y Río Seco. Estos datos fueron tomados con los siguientes objetivos:

(1) Examinar la variabilidad estacional e interanual en la composición isotópica del CID y de los diferentes componentes de las redes tróficas

(2) Utilizar las firmas isotópicas para evaluar las diferencias entre las lagunas de estudio en la importancia relativa de los aportes autóctonos y alóctonos de materia orgánica

(3) Dibujar la estructura trófica de las lagunas de estudio mediante la aproximación del análisis de isótopos estables

4.2. MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras para el análisis de isótopos estables fueron tomadas semanalmente durante los períodos libres de hielo de 2000 (sólo las muestras para CID en la laguna de La Caldera), 2001 y 2002. En la sección “Material y Métodos” (pág. 32-34) se ofrece una explicación detallada del procedimiento de muestreo.

4.2.1. Preparación de las muestras

Carbono inorgánico disuelto (CID)

Una alícuota de 2 ml de agua de cada laguna era añadida en el campo a un vial de vidrio sellado previamente lleno de He que contenía 100 µl de ácido fosfórico ultrapuro. Este método se basa en la reacción del CID con el ácido fosfórico para liberar CO₂, el cual puede ser analizado para su composición isotópica (BRAND, 1996).

Materia orgánica particulada (MOP)

Una alícuota de 1500 a 2000 ml de agua de cada laguna era filtrada a través de un filtro de fibra de vidrio Whatman® GF/C ($\approx 1,2 \mu\text{m}$) previamente sometido a combustión (400°C, 2 horas). Antes de filtrar, las muestras de agua se filtraban a través de una malla de 40 μm para eliminar el zooplancton y se acidificaban con ácido clorhídrico concentrado hasta $\text{pH} < 2$ para eliminar todo el carbono inorgánico. Finalmente, antes del análisis, los filtros se secaban en una estufa (60°C, 24 horas).

Epilíton

Las muestras de epilíton eran extraídas de rocas superficiales de la zona litoral de las lagunas. Con el objeto de retirar posibles insectos o crustáceos bentónicos, las muestras eran prefiltradas a través de una malla de 40 μm . El filtrado se recogía sobre filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/C previamente sometidos a combustión (400°C, dos horas), después de acidificarlo con ácido clorhídrico concentrado hasta $\text{pH} < 2$. Finalmente, antes del análisis, los filtros se secaban en una estufa (60°C, 24 horas).

Zooplancton

Muestras mixtas de zooplancton recolectadas con una red de 40 μm se trasladaban al laboratorio inmediatamente después del muestreo, y eran almacenadas hasta el día siguiente en agua destilada para permitir la evacuación del contenido digestivo de los organismos del zooplancton. Los crustáceos planctónicos se cogían a mano utilizando una pipeta. Individuos adultos de las especies más abundantes, el cladóceros *Daphnia pulex* y el copépodo calanoide *Mixodiaptomus laciniatus*, eran separados. En 2001, *D. pulex* en Río Seco apareció infectada por la clorofícea epibionte, *Korshikoviella gracilipes*. Como no fue posible separarlos, el cladóceros y su epibionte fueron considerados como una sola muestra. Sin embargo, medidas previas han mostrado valores similares de $\delta^{13}\text{C}$ entre individuos de *D. pulex* infectados ($-26,2 \pm 0,5$; $n=2$) y no infectados ($-24,5 \pm 1,6$; $n=2$). Si había abundancia suficiente se distinguían también otros taxones (el calanoide *Diaptomus cyaneus* y el ciclópido *Acanthocyclops vernalis*). Una vez separadas, las muestras de cada especie de zooplancton eran recogidas en cuencos de porcelana previamente sometidos a combustión (400°C, dos horas) y secadas a 60°C.

Vegetación terrestre

Ocasionalmente, se tomaron muestras mixtas de vegetación terrestre de la cuenca de captación de Río Seco. Las muestras se trituraban y se acidificaban con ácido clorhídrico concentrado hasta $\text{pH} < 2$. Finalmente se recogían en cuencos de porcelana previamente sometidos a combustión (400°C , dos horas) y se secaban en una estufa (60°C , 24 horas).

4.2.2. Análisis de la composición isotópica de carbono

El análisis de las razones isotópicas de carbono y nitrógeno se llevó a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Granada). El carbono contenido en las muestras biológicas (MOP, epilíton, zooplancton y vegetación terrestre) fue convertido a CO_2 gaseoso mediante un analizador elemental basado en el método Micro-Dumas (Fison® NA1500 NC). Después de eliminar todo el agua y de separar el CO_2 cromatográficamente, el análisis de composición isotópica se realizó en un espectrómetro de masas con triple colector de gas Finnigan® MAT 251, en el que también se analizó el CO_2 procedentes de las muestras de CID. En 2001, se analizó la composición isotópica de carbono de réplicas de las muestras de zooplancton en el NERC Stable Isotope Facility (CEH Merlewood, Reino Unido). Las muestras fueron sometidas a combustión mediante un analizador elemental automático Carlo Erba NA1500 acoplado a un espectrómetro de masas Dennis Leigh Technology®. La composición isotópica de las réplicas medida con ambos espectrómetros de masas mostraron una relación lineal cuya pendiente no fue significativamente diferente de 1 ($F_{1,48} = 0,25$; $p = 0,617$) (Figura 4.1.)

Los materiales de referencia utilizados fueron estándares secundarios de relación conocida con el estándar internacional, *belemnita PeeDee*. Los resultados se expresan en términos de desviación en partes por mil (‰) de los estándares (δ):

$$\delta = \left[\left(R_{\text{muestra}} / R_{\text{referencia}} \right) - 1 \right] \cdot 1000$$

donde, R es la razón $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

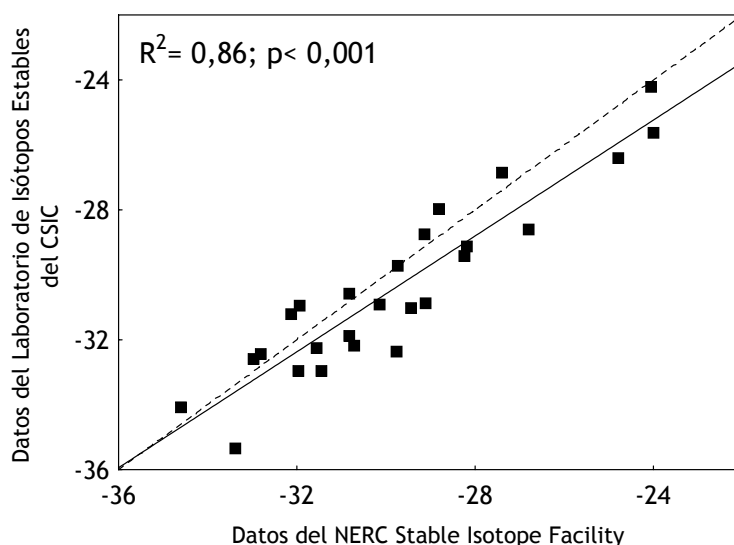


FIGURA 4.1. Relación entre la composición isotópica del zooplancton medida en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Granada) y en el NERC Stable Isotope Facility (CEH Merlewood, Reino Unido). Resultado del análisis de regresión. La línea discontinua representa una relación 1: 1.

4.2.3. Estima de la composición isotópica de carbono del fitoplancton

Uno de los principales problemas de la aplicación del análisis de isótopos estables a la ecología acuática es la dificultad de medir la firma isotópica de fitoplancton, ya que es difícil separarlo del resto de material particulado.

En este estudio, la composición isotópica de carbono del fitoplancton fue estimada aplicando un modelo de fraccionamiento algal desarrollado por KARLSSON ET AL. (2003). En este modelo, el $\delta^{13}\text{C}$ del fitoplancton se estima utilizando los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 y un factor de fraccionamiento (ε_p) que depende de la tasa de crecimiento del fitoplancton (μ) y de la concentración de CO_2 en los lagos. Este modelo estima el factor de fraccionamiento asumiendo una dependencia lineal sobre la razón entre μ y la concentración de CO_2 (LAWS ET AL. 1995, POPP ET AL. 1998). El valor máximo de ε_p durante la fijación de CO_2 por la Rubisco y la carboxilación por la β -carboxilasa se obtendría cuando la razón $\mu/[\text{CO}_2]$ se aproxima a 0 y estaría alrededor de 25,4 a 28,3‰ (GOERICKE ET AL. 1994). Se adoptó un valor medio de 26,85‰. El valor mínimo de ε_p se estableció como el ε_p necesario para obtener el mínimo valor de $\delta^{13}\text{C}$ del zooplancton correspondiente al día de muestreo con la mayor $\mu/[\text{CO}_2]$ observada.

Este modelo se basa en dos asunciones: primera, el fraccionamiento debe depender de μ teniendo en cuenta que las lagunas de estudio están limitadas por fósforo y, segunda, la única fuente de carbono utilizada por el fitoplancton es CO_2 .

Algunos de los parámetros necesarios para aplicar este modelo fueron estimados. La μ se calculó utilizando estimas de producción primaria (PP) y datos de biomasa de fitoplancton de este estudio. La PP fue estimada a partir de la concentración de clorofila-a mediante la siguiente ecuación (DEL GIORGIO & PETERS, 1993):

$$PP = 10,3 \cdot (\text{Chl} - a)^{1,19}$$

La concentración de CO_2 fue estimada a partir del pH y la alcalinidad utilizando las siguientes ecuaciones (APHA, 1992):

$$\text{alcalinidad } \text{HCO}_3^- \text{ (mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}\text{)} = \frac{T - (5,0 \cdot 10^{(pH-10)})}{1 + (0,94 \cdot 10^{(pH-10)})} \quad (1)$$

donde T es la alcalinidad total expresada en $\text{mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$.

$$\text{CO}_2 \text{ libre (mg l}^{-1}\text{)} = 2,0 \cdot 0,44 \cdot 2 \cdot B \quad (2)$$

donde B es la alcalinidad debida a los bicarbonatos calculada a partir de la ecuación 1.

$$\text{CO}_2 \text{ total (mg l}^{-1}\text{)} = A + (0,44 \cdot 2 \cdot B) \quad (3)$$

donde A es la concentración de CO_2 libre calculada mediante la ecuación 2 y B es la alcalinidad debida a los bicarbonatos calculada a partir de la ecuación 1.

El valor de $\delta^{13}\text{C}$ de CO_2 fue calculado a partir de las medidas de $\delta^{13}\text{C}$ del CID, utilizando las concentraciones calculadas de CO_2 y HCO_3^- , y aplicando un factor de fraccionamiento del 9‰ (MOOK ET AL. 1974).

4.3. RESULTADOS

4.3.1. Composición isotópica del carbono inorgánico disuelto

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto (CID) en las lagunas de La Caldera y Río Seco, respectivamente, durante los períodos libres de hielo estudiados. En 2000, el $\delta^{13}\text{C}$ del carbono inorgánico disuelto (CID) en la laguna de La Caldera mostró un descenso de aproximadamente 3‰ entre la primera semana del período libre de hielo y mediados de agosto. A partir de ese momento, se mantuvo prácticamente constante entre -5 y -6‰. En 2001, el $\delta^{13}\text{C}$ del CID en La Caldera alcanzó los valores mínimos al principio y al final del período libre de hielo y se observaron dos máximos el 31 de julio y el 28 de agosto. En 2002, desde el principio del período libre de hielo, el $\delta^{13}\text{C}$ del CID descendió un 2‰ aproximadamente y, después de alcanzar un valor mínimo de -7,9‰, aumentó ligeramente al final del período libre de hielo (Figura 4.2). La razón isotópica del CID fue en promedio, inferior durante el período libre de hielo de 2002 que en 2000 y 2001 ($F= 13,5$; $p < 0,001$) (Figura 4.4).

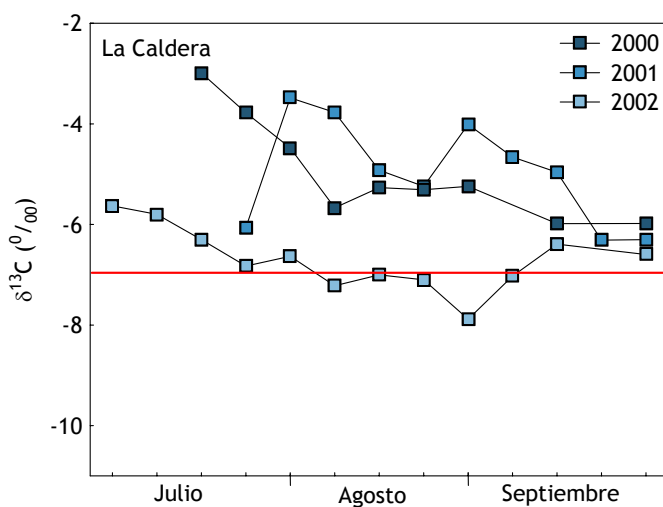


FIGURA 4.2. Variabilidad estacional en la $\delta^{13}\text{C}$ del carbono inorgánico disuelto en la laguna de La Caldera durante los períodos libres de hielo de 2000, 2001 y 2002. La línea roja representa la $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico.

En la laguna de Río Seco, en 2001, el valor mínimo de $\delta^{13}\text{C}$ del CID se observó al principio del período libre de hielo y, tras un fuerte incremento, se mantuvo prácticamente constante en torno a -5‰. En 2002, el patrón estacional fue diferente que en 2001, y se caracterizó por un progresivo enriquecimiento en ^{13}C a lo largo del

período libre de hielo (Figura 4.3). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CID fueron, en promedio, ligeramente inferiores en 2002 que en 2001, aunque la variabilidad fue muy elevada y no se observaron diferencias significativas ($F_{(1,18)} = 1,5$; $p = 0,232$) (Figura 4.4).

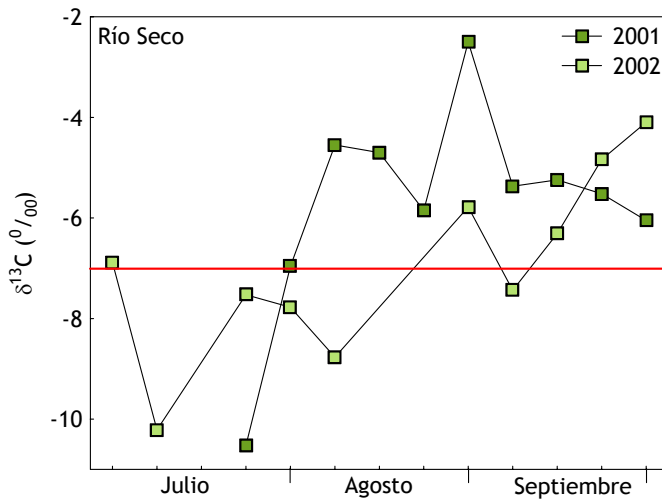


FIGURA 4.3. Variabilidad estacional en la $\delta^{13}\text{C}$ del carbono inorgánico disuelto en la laguna de Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002. La línea roja representa la $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico.

En cuanto a la variabilidad entre las lagunas, no se observaron diferencias significativas en la composición isotópica del CID entre las lagunas de estudio ni en 2001 ($t = 1,6$; $p = 0,139$) ni en 2002 ($t = 0,5$; $p = 0,642$) (Figura 4.4).

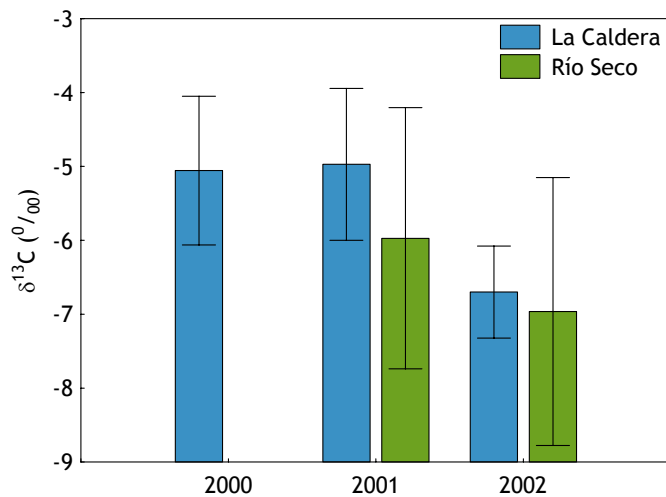


FIGURA 4.4. $\delta^{13}\text{C}$ del carbono inorgánico disuelto (media \pm desviación estándar) en las lagunas de La Caldera y Río Seco en 2000 (sólo La Caldera), 2001 y 2002.

Para evaluar qué procesos podrían controlar la composición isotópica del CID en las lagunas de estudio, se realizaron análisis de regresión con la $\delta^{13}\text{C}$ del CID como variable dependiente y las siguientes variables predictoras: concentración de clorofila-a y abundancia bacteriana como indicadores de fotosíntesis y respiración, respectivamente, y capacidad para neutralizar ácidos (CNA) y pH como variables asociadas al sistema carbónico-carbonatos (Tabla 4.1). Para evitar relaciones debidas exclusivamente al azar, se aplicó el método secuencial de Bonferroni (RICE, 1989). En 2000, la abundancia bacteriana no explicó la variabilidad en la razón isotópica del CID en la laguna de La Caldera. Entre las variables químicas, se observó una relación negativa entre el $\delta^{13}\text{C}$ del CID y la CNA, aunque no significativa tras aplicar Bonferroni. En 2001, el $\delta^{13}\text{C}$ del CID en La Caldera no se relacionó con ninguno de los parámetros relacionados con la actividad biológica. Tampoco la CNA y el pH explicaron la variabilidad estacional del $\delta^{13}\text{C}$ del CID (Tabla 4.1).

TABLA 4.1. Resultados de los análisis de regresión entre la $\delta^{13}\text{C}$ del carbono inorgánico disuelto (CID) como variable dependiente y variables predictoras biológicas (concentración de clorofila a y abundancia bacteriana) y químicas (alcalinidad y pH) variables. n.d. no disponible. Los resultados significativos tras aplicar Bonferroni se resaltan en color rojo. (-) Relación negativa.

	2000		2001		2002	
	La Caldera	La Caldera	Río Seco	La Caldera	Río Seco	
<i>VARIABLES BIOLÓGICAS</i>						
Clorofila-a	n.d.	n= 9 R ² = 0,00 p> 0,05	n= 10 R ² = 0,37 (-) p> 0,05	n= 12 R ² = 0,18 p> 0,05	n= 10 R ² = 0,42 p< 0,05	
		n= 8 R ² = 0,41 p> 0,05	n= 9 R ² = 0,11 p> 0,05	N= 10 R ² = 0,00 p> 0,05	n= 12 R ² = 0,03 p> 0,05	n= 10 R ² = 0,00 p> 0,05
Abundancia bacteriana						
<i>VARIABLES QUÍMICAS</i>						
CNA	n= 10 R ² = 0,48 (-) p< 0,05	n= 10 R ² = 0,14 (-) p> 0,05	n= 10 R ² = 0,45 p< 0,05	n= 12 R ² = 0,51 (-) p< 0,01	n= 10 R ² = 0,00 p> 0,05	
		n= 10 R ² = 0,34 p> 0,05	n= 10 R ² = 0,00 p> 0,05	n= 10 R ² = 0,16 p> 0,05	n= 12 R ² = 0,02 p> 0,05	n= 10 R ² = 0,06 p> 0,05
pH						

En 2002, al igual que en los años anteriores, las variables relacionadas con la actividad biológica no explicaron la variabilidad del $\delta^{13}\text{C}$ del CID en esta laguna. Sin embargo, al igual que en 2000, existió una relación negativa significativa entre el $\delta^{13}\text{C}$ del CID y la CNA (Tabla 4.1).

En la laguna de Río Seco, en 2001, el $\delta^{13}\text{C}$ del CID no mostró ninguna relación con las variables biológicas y tampoco los parámetros químicos explicaron su variabilidad estacional (Tabla 4.1). Por el contrario, en 2002, se observó una relación positiva entre el $\delta^{13}\text{C}$ del CID y la concentración de clorofila-a. Las variables químicas no explicaron la variabilidad estacional del $\delta^{13}\text{C}$ del CID durante este año (Tabla 4.1).

4.3.2. Composición isotópica de los componentes de la red trófica

Las variaciones estacionales del $\delta^{13}\text{C}$ de los diferentes componentes de la red trófica de La Caldera y Río Seco durante 2001 y 2002 se muestran en las figuras 4.5 y 4.6, respectivamente. En La Caldera en 2001, el $\delta^{13}\text{C}$ del epilithon se mantuvo bastante constante en torno a -16‰ hasta finales del mes de agosto cuando mostró un enriquecimiento de alrededor del 4‰ . Después de este incremento, el $\delta^{13}\text{C}$ del epilithon se mantuvo en torno a -12‰ hasta el final del periodo libre de hielo. La materia orgánica particulada (MOP) tuvo valores de $\delta^{13}\text{C}$ en torno a -28‰ hasta las últimas semanas del periodo libre de hielo, momento en el que mostró un enriquecimiento de aproximadamente 5‰ . Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de una de las principales especies de zooplancton, el cladóceros *Daphnia pulicaria*, están disponibles sólo para el mes de septiembre. Durante ese mes, la razón isotópica de este cladóceros fue muy similar a la de la MOP (entre $-26,1$ y $-24,1$) y mostró un patrón de variación parecido. Por el contrario, el copépodo calanoide *Mixodiaptomus laciniatus* estaba muy empobrecido en ^{13}C respecto al resto de los componentes de la red trófica, con valores que oscilaron entre $-34,3$ y $-28,7\text{‰}$ (Figura 4.5). En 2002, el epilithon mostró de nuevo valores muy elevados de $\delta^{13}\text{C}$ (entre $-14,9$ y $-11,7\text{‰}$) sin que se apreciara ningún patrón claro de ascenso o descenso durante el período libre de hielo. La MOP estuvo, en promedio, un 3‰ más enriquecida en ^{13}C que en 2001 ($t= 3,6$; $gl= 17$; $p< 0,01$) (Figura 4.7) y, como el epilithon, se mantuvo bastante constante durante el período de estudio. La composición isotópica de *D. pulicaria* fue otra vez similar a la de la MOP (entre $-23,2$ y $-21,6\text{‰}$) y superior, en promedio, que el año anterior ($t= 5,4$; $gl= 6$; $p< 0,01$) (Figura

4.7). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *M. laciniatus* fueron similares a los observados el año anterior (entre -33,2 y -29,0‰) (Figura 4.7) y mostraron un progresivo incremento a lo largo del período libre de hielo.

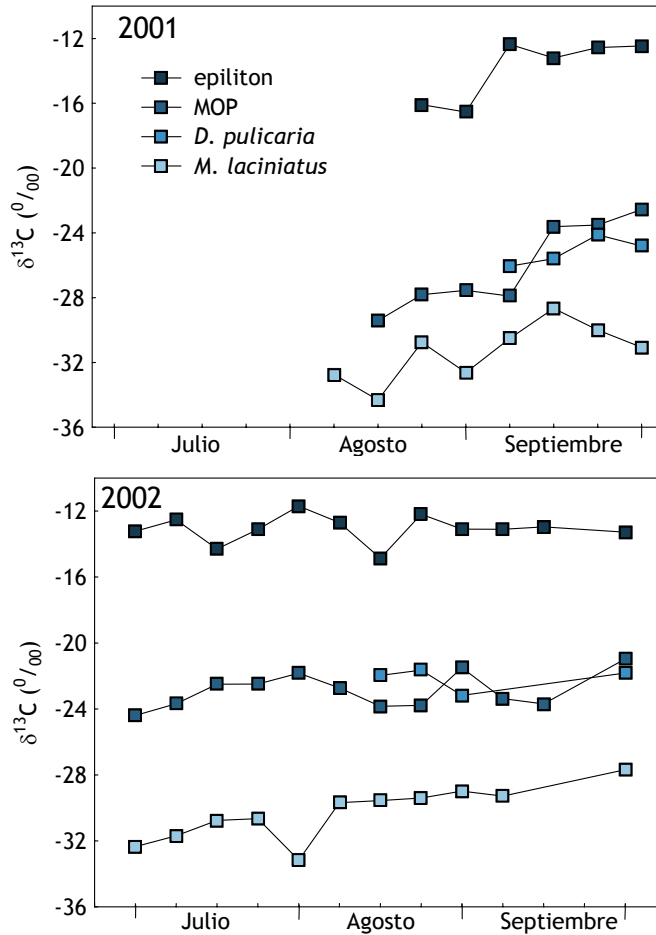


FIGURA 4.5. Variabilidad estacional en la $\delta^{13}\text{C}$ del epilithon, materia orgánica particulada (MOP), y zooplancton (*Daphnia pulicaria* y *Mixodiatomus laciniatus*) en la laguna de La Caldera durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002.

En Río Seco en 2001, el $\delta^{13}\text{C}$ del epilithon fue bastante variable durante el período libre de hielo con valores que oscilaron entre -15.3‰ y -21.5‰ (Figura 4.6). La composición isotópica de la MOP se mantuvo bastante constante en torno a -26‰, a excepción de un llamativo descenso hasta -34‰ a mediados de septiembre. El cladócer *Daphnia pulicaria* estuvo, por lo general, ligeramente empobrecido en ^{13}C respecto a la MOP y se mantuvo prácticamente constante alrededor de -29‰ a lo largo

del período de estudio. El copépodo *Mixodiaptomus laciniatus* mostró valores muy bajos de $\delta^{13}\text{C}$, oscilando entre -29.2 y -34.4‰ (Figura 4.6). En 2002, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del epilíton fueron similares a los observados en 2001 (Figura 4.7) y mostraron un incremento progresivo a lo largo del período libre de hielo. La composición isotópica de la MOP se mantuvo muy constante y mostró valores similares a los observados en 2001. El $\delta^{13}\text{C}$ de *D. pulicaria* mostró un notable descenso en 2002 respecto al año anterior ($t=8,3$; $gl=17$; $p<0,001$) (Figura 4.7), con valores que se mantuvieron alrededor de -33‰ durante todo el período libre de hielo. *M. laciniatus* mostró valores de $\delta^{13}\text{C}$ similares a los del año anterior (Figura 4.7) y se mantuvo prácticamente constante a lo largo del período libre de hielo.

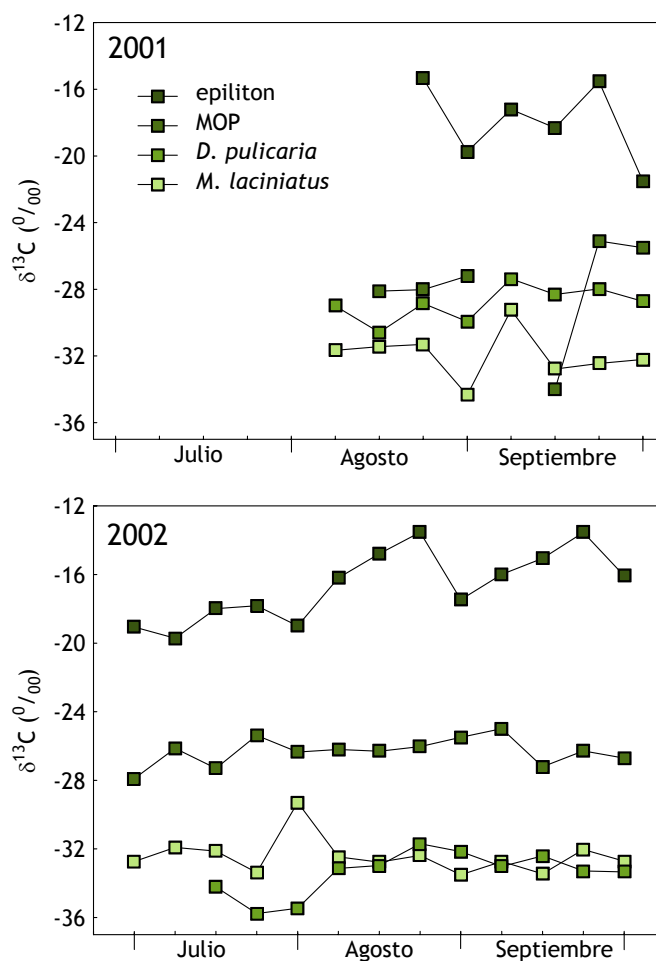


FIGURA 4.6. Variabilidad estacional en la $\delta^{13}\text{C}$ del epilíton, materia orgánica particulada (MOP), y zooplancton (*Daphnia pulicaria* y *Mixodiaptomus laciniatus*) en la laguna de Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002.

Los distintos componentes de la red trófica de las lagunas de estudio estuvieron, en general, más enriquecidos en ^{13}C en La Caldera que en Río Seco en los dos años de estudio. Estas diferencias entre lagunas fueron mayores en 2002. La razón isotópica del epilíton fue mayor en La Caldera que en Río Seco tanto en 2001 ($t= 3,2$; $gl= 10$; $p < 0,01$) como en 2002 ($t= 5,5$; $gl= 23$; $p < 0,001$) (Figura 4.7). No se observaron diferencias significativas entre las lagunas en el $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica particulada (MOP) en 2001 ($t= 1,2$; $gl= 13$; $p= 0,262$). Sin embargo, en 2002, el $\delta^{13}\text{C}$ de la MOP fue mayor en La Caldera que en Río Seco ($t= 9,1$; $gl= 23$; $p < 0,001$) (Figura 4.7). En cuanto al zooplancton, el cladócer *D.pulicaria* mostró una mayor razón isotópica en La Caldera que en Río Seco en 2001 ($t= 6,1$; $gl= 11$; $p < 0,001$). La diferencia entre lagunas en el $\delta^{13}\text{C}$ de este organismo fue espectacular en 2002 ($t= 16,5$; $gl= 13$; $p < 0,001$), con un valor medio en La Caldera 11‰ superior que en Río Seco (Figura 4.7). El copépodo calanoide *M. laciniatus* mostró valores similares de $\delta^{13}\text{C}$ en las dos lagunas de estudio en 2001 ($t= 0,7$; $gl= 16$; $p = 0,480$). Por el contrario, en 2002, la razón isotópica media de este copépodo fue mayor en La Caldera que en Río Seco ($t= 3,9$; $gl= 22$; $p < 0,001$) (Figura 4.7).

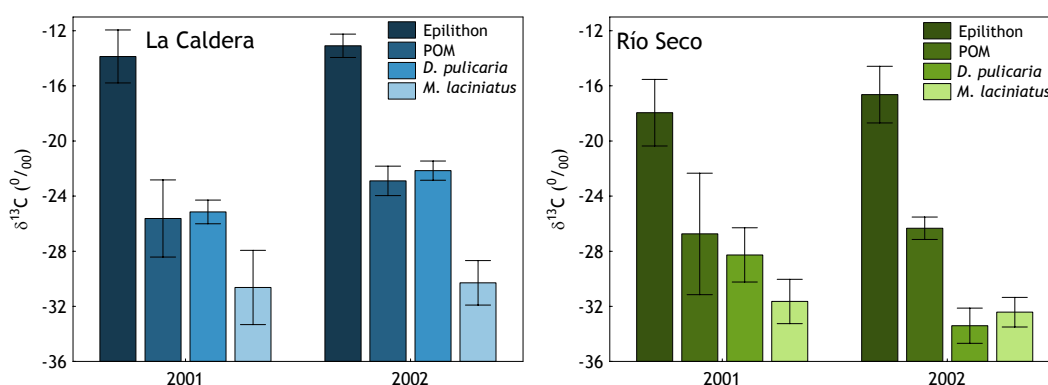


FIGURA 4.7. Media \pm desviación estándar de la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) del epilíton, materia orgánica particulada (*Daphnia pulicaria* y *Mixodiaptomus laciniatus*) en 2001 y 2002 en las lagunas de La Caldera y Río Seco.

Del resto de las especies de zooplancton existen muy pocos datos debido a su escasa abundancia en las lagunas de estudio. Por esta razón, sólo se presentarán los valores medios para los dos años de estudio (Tabla 4.2). El copépodo calanoide *Diaptomus cyaneus* mostró un valor medio de $\delta^{13}\text{C}$ de $-12,8\text{‰}$ en La Caldera y $-22,2\text{‰}$ en

Río Seco. Otro copépodo, el ciclópido *Acanthocyclops vernalis* fue encontrado sólo una vez en Río Seco en 2002 y mostró una razón isotópica de $-25,3\text{‰}$ (Tabla 4.2).

TABLA 4.2. $\delta^{13}\text{C}$ (‰) de otras especies de zooplancton en las lagunas de estudio.
n= número de muestras analizadas.

	Taxon	$\delta^{13}\text{C}$	n
La Caldera	<i>Diaptomus cyaneus</i>	$-12,8 \pm 1,2$	3
Río Seco	<i>Acanthocyclops vernalis</i>	-25,3	1
	<i>Diaptomus cyaneus</i>	$-22,2 \pm 0,6$	2

Las muestras mixtas de vegetación terrestre de la cuenca de captación de Río Seco tomadas durante los dos años de estudio mostraron un valor medio de $\delta^{13}\text{C}$ de $-26\text{‰} \pm 0,4$ (n= 5).

4.3.3. Estimaciones de la razón isotópica del fitoplancton

La figura 4.8 muestra las relaciones lineales entre la razón $\mu/[\text{CO}_2]$ y los factores de fraccionamiento obtenidos para las lagunas de La Caldera y Río Seco. En la Caldera, el valor máximo de $\mu/[\text{CO}_2]$ se observó el 03/09/02, fecha en la que el mínimo $\delta^{13}\text{C}$ del zooplancton fue de $-27,3\text{‰}$. Dado que el $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 correspondiente a esa fecha fue $-15,9\text{‰}$, el mínimo factor de fraccionamiento se estableció en $11,3\text{‰}$. En Río Seco, el valor máximo de $\mu/[\text{CO}_2]$ se observó el 02/07/02, fecha en la que el mínimo $\delta^{13}\text{C}$ del

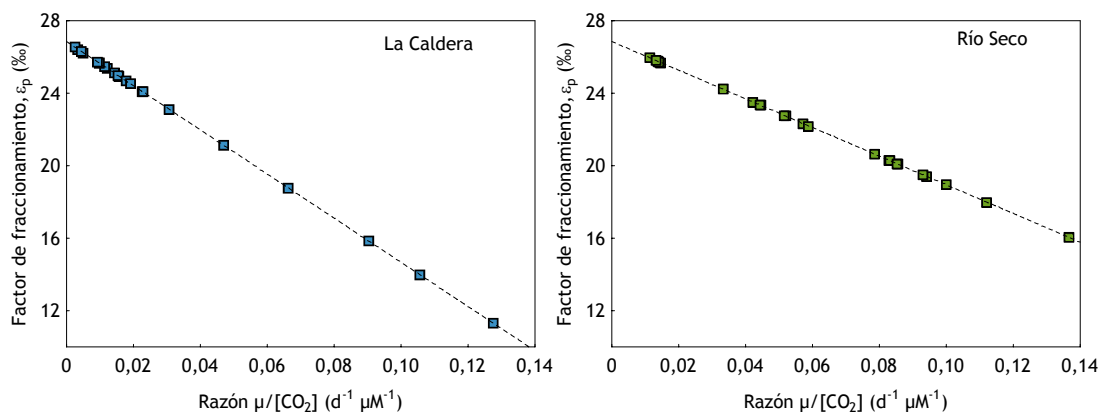


FIGURA 4.8. Relación lineal entre la razón $\mu/[\text{CO}_2]$ y los factores de fraccionamiento (ϵ_p) obtenidos en las lagunas de La Caldera y Río Seco.

zooplancton fue de -30,7‰ (02/07/01). En aquella fecha, el $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 era de 14,6‰; por tanto el mínimo factor de fraccionamiento se estableció en 16,1‰.

Después de estimar los distintos valores de factor de fraccionamiento, la razón isotópica del fitoplancton se obtuvo restando el factor de fraccionamiento a el $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 . La $\delta^{13}\text{C}$ del fitoplancton estimada con el modelo de fraccionamiento osciló entre -27,30 ‰ y -41,31 ‰ en La Caldera y entre -30,43 ‰ y -40,79 ‰ en Río Seco (Tabla 4.3).

TABLA 4.3. Razón isotópica del fitoplancton en las lagunas de La Caldera y Río Seco durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002 estimada según un modelo de fraccionamiento algal (Karlsson et al. 2003).

Fecha	La Caldera			Río Seco		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	ϵ_p	$\delta^{13}\text{C}_{\text{fito}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	ϵ_p	$\delta^{13}\text{C}_{\text{fito}}$
24/07/01				-12,72	24,23	-36,95
31/07/01	-11,33	21,15	-32,48	-11,37	19,41	-30,79
07/08/01	-11,13	24,11	-35,24	-11,48	23,52	-35,01
14/08/01	-11,10	26,44	-37,55	-13,72	18,95	-32,68
21/08/01	-12,73	25,49	-38,21	-10,21	25,77	-35,99
28/08/01	-12,22	25,12	-37,34	-11,95	25,76	-37,71
04/09/01	-12,18	26,25	-38,43	-12,06	25,74	-37,80
11/09/01	-12,01	26,57	-38,58	-12,18	25,97	-38,15
18/09/01	-14,66	24,09	-38,75	-12,41	25,82	-38,23
24/09/01	-14,07	24,96	-39,03	-7,09	23,34	-30,43
02/07/02	-13,12	24,98	-38,10	-14,60	16,06	-30,66
09/07/02	-14,54	18,79	-33,33	-17,44	23,35	-40,79
16/07/02	-14,57	25,69	-40,26		19,50	
23/07/02	-15,40	24,71	-40,12	-15,24	20,65	-35,89
30/07/02	-14,88	25,66	-40,55	-15,60	22,34	-37,94
06/08/02	-15,58	25,73	-41,31	-16,29	22,21	-38,49
13/08/02	-13,36	26,31	-39,68		20,31	
20/08/02	-16,03	15,87	-31,90		20,11	
27/08/02	-16,51	24,53	-41,04	-14,41	20,29	-34,70
03/09/02	-15,97	11,33	-27,30	-15,80	20,11	-35,92
10/09/02	-15,33	14,00	-29,34	-15,23	22,75	-37,98
18/09/02				-12,44	18,01	-30,45
25/09/02	-15,22	23,13	-38,35	-11,55	22,79	-34,34

En las dos lagunas estudiadas, la composición isotópica del fitoplancton estimada fue inferior a la de la MOP durante los dos períodos libres de hielo (Figura 4.9).

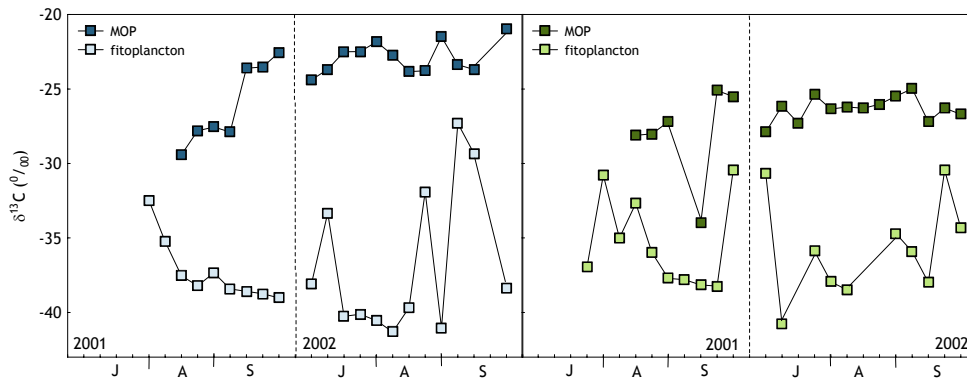


FIGURA 4.9. Variabilidad de la $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica particulada y de la $\delta^{13}\text{C}$ estimada del fitoplancton en las lagunas de La Caldera (figura de la izquierda) y Río Seco (figura de la derecha) durante los períodos libres de hielo de 2001 y 2002.

4.4. DISCUSIÓN

La razón isotópica del carbono inorgánico disuelto (CID) en lagos puede estar influenciada por la importancia relativa de las distintas fuentes ya que tienen diferentes firmas isotópicas. Como se mencionó anteriormente, las principales fuentes de CID a los lagos son: intercambio con CO_2 atmosférico, mineralización de material orgánico del suelo, y meteorización de rocas carbonatadas (AMIOTTE-SUCHET ET AL. 1999). Además, múltiples procesos que tienen lugar dentro de los lagos pueden afectar a la composición isotópica del CID. Estos procesos incluyen el balance entre fotosíntesis y respiración, y el equilibrio entre las diferentes especies del sistema carbonato (LEGGETT ET AL. 1999). Este complejo conjunto de fuentes y procesos puede resultar en una elevada variabilidad en el $\delta^{13}\text{C}$ del CID entre sistemas y, dentro de un mismo sistema, a escala temporal.

Las lagunas de estudio están situadas sobre una cuenca de rocas principalmente silíceas. En consecuencia, el aporte de CID a las lagunas procedente de la meteorización de rocas carbonatadas debe ser despreciable. Por otro lado, la cuenca de captación de la laguna de La Caldera no está cubierta de vegetación terrestre, por

lo que el aporte de CID procedente de la mineralización de materia orgánica del suelo no será muy significativo. De acuerdo con esto, la principal fuente de CID a La Caldera debe ser el intercambio con CO₂ atmosférico, mientras que en Río Seco, las fuentes de CID podrían ser el intercambio con CO₂ atmosférico y la mineralización de materia orgánica del suelo. La razón isotópica del CO₂ atmosférico es aproximadamente -7‰ (PETERSON & FRY, 1987) y la del CO₂ derivado de la materia orgánica del suelo depende de la razón isotópica de la materia orgánica del suelo. Las medidas de δ¹³C de la vegetación terrestre de la cuenca de Río Seco dieron un valor medio de -26‰. Teniendo en cuenta el fraccionamiento isotópico durante la descomposición y mineralización, el δ¹³C del CO₂ del suelo en la cuenca de Río Seco podría estar en torno a -21‰ (AMIOTTE-SUCHET ET AL. 1999). Por tanto, sería esperable que el CID tuviera una composición isotópica más ligera en Río Seco que en La Caldera. Sin embargo, el valor medio de δ¹³C del CID en Río Seco fue de aproximadamente -6‰, y no era significativamente diferente del de La Caldera. Esto sugiere que, a contrario de lo que se esperaba, la mineralización de materia orgánica del suelo no es una fuente importante de CID a la laguna de Río Seco y, por lo tanto, las diferentes características de las cuencas de captación de las lagunas de estudio no implican importantes diferencias en las fuentes de CID.

La influencia de la fotosíntesis en el δ¹³C del CID se basa en el hecho de que el isótopo más ligero del carbono es utilizado preferentemente durante la fijación de C, por lo que el CID que queda se enriquece en ¹³C progresivamente. El impacto de la fotosíntesis en el δ¹³C del CID dependerá de la productividad y de la capacidad amortiguadora del sistema. De este modo, altas tasas de fotosíntesis en relación a la alcalinidad tendrán un fuerte efecto sobre el δ¹³C del CID, y viceversa. Por otro lado, los procesos de respiración discriminan en contra del isótopo ¹³C. Por tanto, altas tasas de respiración llevarán a un empobrecimiento del δ¹³C del CID.

La Caldera es una laguna muy poco productiva con una concentración de clorofila-a por debajo de 1 µg l⁻¹ durante la mayor parte del tiempo. Por tanto, es esperable que los procesos biológicos no tengan un efecto importante sobre el δ¹³C del CID. De hecho, no se observó ninguna relación significativa entre el δ¹³C del CID y la concentración de clorofila en ninguno de los años de estudio. La abundancia bacteriana fue utilizada como indicador de los procesos de respiración en las lagunas de estudio. No hubo ninguna relación entre el δ¹³C del CID y la abundancia bacteriana en la laguna

de La Caldera. Estos resultados apoyan la hipótesis de que la actividad biológica por sí sola no controla la razón isotópica del CID en la laguna de La Caldera. El $\delta^{13}\text{C}$ del CID en la laguna de La Caldera mostró patrones temporales parecidos durante los períodos libres de hielo de 2000 y 2002, aunque el valor medio fue significativamente superior en 2000. Durante estos dos años, hubo un progresivo empobrecimiento en ^{13}C del CID desde las primeras semanas hasta mediados del período libre de hielo, a partir de cuando se mantuvo bastante constante. En estos dos años el $\delta^{13}\text{C}$ del CID mostró una relación inversa con la CNA, aunque la correlación fue bastante débil en 2000. Esta relación entre CNA y $\delta^{13}\text{C}$ del CID puede estar asociada a cambios en el equilibrio entre las diferentes especies del sistema carbónico-carbonatos. Un incremento en la alcalinidad puede ocurrir como consecuencia de un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de bicarbonatos. Este desplazamiento podría ocasionar un incremento en la transferencia de CO_2 desde la atmósfera hacia la laguna, lo que podría afectar a la razón isotópica del CID.

A pesar de que las dos lagunas de estudio son oligotróficas, Río Seco es más productiva que La Caldera con una concentración media de clorofila-a en torno a $2 \mu\text{g l}^{-1}$. Por otro lado, la alcalinidad de Río Seco es mucho más baja que la de La Caldera, lo que resulta en una capacidad amortiguadora más débil. Es esperable, por tanto, que en Río Seco la actividad biológica tenga un mayor impacto sobre el $\delta^{13}\text{C}$ del CID que en La Caldera. Sin embargo, ni la concentración de clorofila-a ni la abundancia bacteriana explicaron la variabilidad de $\delta^{13}\text{C}$ del CID en 2001. Por el contrario, en 2002 se observó una relación positiva entre $\delta^{13}\text{C}$ del CID y la concentración de clorofila-a, lo que indica un control de la actividad biológica sobre la razón isotópica del CID. La concentración de clorofila-a fue, en promedio, significativamente superior en 2002 que en 2001 en la laguna de Río Seco (Capítulo 3). Es posible, por tanto, que en 2001 la concentración de clorofila-a no fuera suficientemente alta respecto a la alcalinidad como para ejercer un efecto sobre $\delta^{13}\text{C}$ del CID.

Los resultados obtenidos sugieren que las diferentes características de las cuencas de captación de las lagunas de estudio no se reflejan en el valor medio de razón isotópica del CID, aunque podrían originar diferencias en la importancia relativa de los procesos biológicos y químicos como controladores de $\delta^{13}\text{C}$ del CID.

La razón isotópica del epilíton fue muy elevada en las dos lagunas de estudio durante 2001 y 2002. Este resultado está de acuerdo con estudios previos que han

mostrado un enriquecimiento en ^{13}C en algas bentónicas con respecto a planctónicas (FRANCE, 1995a, 1995b). La explicación más probable a esta diferencia es que la fijación de C en algas con capas límite más gruesas resultará en valores más positivos de $\delta^{13}\text{C}$, debido a una mayor resistencia a la difusión y, por tanto, una reducida discriminación en contra del ^{13}C . Las algas bentónicas tienen capas de difusión superiores a 1 mm de espesor (RIBER & WETZEL, 1987), mientras que el fitoplancton, expuesto a una mayor turbulencia, tienen capas de difusión de aproximadamente 10 μm de espesor (SMITH & WALKER, 1980). Sin embargo, la razón isotópica del epilíton, no depende exclusivamente de la resistencia a la difusión sino también de la razón isotópica de su fuente de carbono. La firma isotópica del epilíton de La Caldera fue significativamente mayor que la de Río Seco en los dos años de estudio. Una explicación posible sería que el epilíton en Río Seco utilice una fuente de C más empobrecido en ^{13}C que en La Caldera. Como se mencionó previamente, el $\delta^{13}\text{C}$ del CID en Río Seco no era significativamente diferente que en La Caldera. Sin embargo, la contribución de CO_2 procedente de la mineralización de materia orgánica del suelo a la razón isotópica del CID en Río Seco debe ser más importante en la zona litoral que en la parte central de la laguna. Es esperable, por tanto, que el CID en la zona litoral de Río Seco esté más empobrecido en ^{13}C que en La Caldera, lo que explicaría el menor $\delta^{13}\text{C}$ del epilíton de Río Seco.

Uno de los marcos teóricos del análisis isotópico en redes tróficas pelágicas es que la razón isotópica de un animal refleja la de su dieta, con un ligero enriquecimiento del 0.5-1‰ (DENIRO & EPSTEIN, 1978; FRY & SHERR, 1984). Excepto en Río Seco en 2002, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *Daphnia pulicaria* siempre reflejaron el $\delta^{13}\text{C}$ del MOP, con ligero empobrecimiento en ^{13}C en ciertas ocasiones. Esto sugiere firmemente una dependencia trófica de este cladóceros sobre materia orgánica particulada bruta en las dos lagunas de estudio. Por el contrario, el copépodo calanoide *Mixodiaptomus laciniatus* estaba, en promedio, empobrecido en un 6‰ respecto al MOP en las dos lagunas de estudio. Estudios previos han mostrado este empobrecimiento en ^{13}C del zooplancton respecto a la MOP (DEL GIORGIO & FRANCE, 1996; GREY & JONES, 1999). Para explicar esta discrepancia entre la razón isotópica del zooplancton y la MOP se han propuesto varias causas. En primer lugar, los lípidos están empobrecidos en ^{13}C respecto al organismo al completo (MCCONNAUGHEY & MCROY, 1979), por tanto, parte de este empobrecimiento puede deberse a la acumulación de lípidos (KLING et al. 1992).

Varios estudios han mostrado un valor medio de $\delta^{13}\text{C}$ normalizado por el contenido en lípidos 1-2‰ más positivo que sin corregir (KLING ET AL. 1992, DEL GIORGIO & FRANCE, 1996). Esta diferencia podría explicar el ligero empobrecimiento en ^{13}C de *Daphnia pulicaria* respecto a la MOP observado en algunos momentos. Sin embargo, esta causa no puede explicar por sí sola la diferencia de 6‰ entre el $\delta^{13}\text{C}$ de *M. laciniatus* y el $\delta^{13}\text{C}$ de la MOP.

Otra explicación propuesta para el empobrecimiento en ^{13}C del zooplancton respecto a la MOP está asociada a la migración vertical de los organismos zooplanctónicos. El fitoplancton metalimnético debe tener valores de $\delta^{13}\text{C}$ menores que su homólogo epilimnético ya que utilizan una fuente de C empobrecida en ^{13}C procedente sobretodo de la respiración (RAU, 1978; CAMACHO ET AL. 2001). Si el zooplancton se alimenta de este fitoplancton empobrecido en ^{13}C , esto podría explicar la diferencia entre sus valores de $\delta^{13}\text{C}$ y los de la MOP epilimnética (DEL GIORGIO & FRANCE, 1996). Sin embargo, considerando que La Caldera y Río Seco no estratifican nunca, esta causa no puede explicar los bajos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *M. laciniatus*.

La explicación más probable es que la MOP en las lagunas de estudio no esté compuesta sólo de fitoplancton sino también de materia orgánica de origen terrestre que, normalmente, está enriquecida en ^{13}C respecto al fitoplancton (DEL GIORGIO & FRANCE, 1996; JONES et al. 1998). De acuerdo con esta hipótesis, los bajos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *M. laciniatus* indicarían una alimentación selectiva sobre fitoplancton, lo que descartaría la hipótesis del epilíton como fuente de carbono para este copépodo.

Uno de los principales problemas de la aplicación del análisis de isótopos estables a la investigación en ecología acuática es la dificultad de medir la firma isotópica del fitoplancton, ya que es difícil separarlo del resto de material particulado. En este estudio, los factores de fraccionamiento estimados dieron un valor medio de $\delta^{13}\text{C}$ de fitoplancton en 2001 de -37,3‰ en La Caldera y de -35,4‰ en Río Seco, y de -36,8‰ en La Caldera y -35,7‰ en Río Seco en 2002. Este modelo se basa en muchas asunciones, por lo que estas estimas deben ser utilizadas con cuidado. Por ejemplo, es probable que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del fitoplancton se hayan subestimado ya que se asumió que el CO_2 era la única fuente de C para el fitoplancton de estas lagunas. Con valores de pH por encima de 7 durante la mayor parte del tiempo, la concentración de CO_2 libre en estas lagunas debe ser bastante baja. Por tanto, no está claro si, en estas lagunas, el fitoplancton utiliza sólo CO_2 o una mezcla de CO_2 y bicarbonatos. Dado que los

bicarbonatos están enriquecidos en un 9% aproximadamente respecto al CO₂ (Mook et al. 1974), la utilización de bicarbonatos en lugar de CO₂ libre originaría razones isotópicas del fitoplancton superiores a las estimadas por el modelo. A pesar de toda esta incertidumbre, las estimas realizadas sugieren que el fitoplancton de las lagunas de estudio tiene probablemente valores de $\delta^{13}\text{C}$ marcadamente inferiores que los medidos en la MOP, la cual estaría formada no sólo por fitoplancton sino también por detritus terrestre y litoral.

La razón isotópica del cladóceros *D. pulicaria* reflejó la de la MOP en La Caldera durante los dos años de estudio y en Río Seco en 2001, lo que sugiere un dependencia trófica de este cladóceros sobre la MOP bruta. Sorprendentemente, en 2002, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *D. pulicaria* de Río Seco estaban empobrecidos en un 7% respecto a la MOP bruta y eran similares a los del copépodo *M. laciniatus*. Estudios anteriores han demostrado que el zooplancton puede pasar de depender tróficamente de la MOP bruta a una dependencia del fitoplancton durante períodos más productivos (GREY ET AL. 2001). En particular, se ha observado en cladóceros un cambio en la actividad alimentaria desde detritívora hasta herbívora dependiendo de la concentración de fitoplancton (ECHEVARRÍA ET AL. 1994). La concentración de clorofila a en la laguna de Río Seco en 2002 fue significativamente superior que en 2001 (véase Capítulo 3). Es posible, por tanto, que en 2001, la biomasa de fitoplancton fuera insuficiente para cubrir los requerimientos de *D. pulicaria*, originando la observada dependencia de la MOP bruta. En 2002, por el contrario, la mayor concentración de clorofila a en Río Seco, pudo haber sido suficiente para cubrir los requerimientos de *D. pulicaria*, lo que explicaría el observado empobrecimiento en ^{13}C . La diferencia entre estos dos años en el porcentaje de carbono de origen alóctono en *D. pulicaria* fue determinado aplicando un balance simple de masas (GREY ET AL. 2001):

$$\% \text{ carbono alóctono} = \frac{(\delta^{13}\text{C}_{daphnia} - F - \delta^{13}\text{C}_{fito})}{(\delta^{13}\text{C}_{terrestre} - \delta^{13}\text{C}_{fito})} \cdot 100$$

donde $\delta^{13}\text{C}_{daphnia}$, $\delta^{13}\text{C}_{terrestre}$, y $\delta^{13}\text{C}_{fito}$ son los valores medios de cada año de estudio de la composición isotópica de *D. pulicaria* y la vegetación terrestre de la cuenca de captación de Río Seco, y la razón isotópica estimada del fitoplancton, y F es el

fraccionamiento isotópico entre un consumidor y su dieta. Considerando que los consumidores están enriquecidos en ^{13}C en un 0,5-1‰ respecto a su alimento (MICHENER & SCHELL, 1994), se adoptó un valor medio de 0,75‰. De acuerdo con estos cálculos, el carbono de origen alóctono representó un 78% del C total en *D. pulicaria* en 2001, y sólo un 17% en 2002.

Por el contrario, en la laguna de La Caldera, la concentración de clorofila fue muy baja tanto en 2001 como en 2002 y no mostró diferencias significativas entre años. Es posible que la biomasa de fitoplancton en esta laguna fuera insuficiente para cubrir los requerimientos de *D. pulicaria* en ambos años de estudio, originando una dependencia de este cladóceros sobre MOP bruta.

Las razones isotópicas del resto de las especies de zooplancton presentes en las lagunas de estudio fueron medidas en muy pocas ocasiones debido a que son muy poco abundantes. La composición isotópica del copépodo ciclópido *Acanthocyclops vernalis* en la laguna de Río Seco (-25,3‰) sugiere que este organismo se alimenta de MOP bruta. Sin embargo, considerando que sólo existe una medida de la $\delta^{13}\text{C}$ de este organismo, es imposible asegurarlo. En la laguna de La Caldera, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del copépodo calanoide *Diaptomus cyaneus* mostraron una media de -13‰, aproximadamente. Este valor es mucho más elevado que los del resto de copépodos y sugiere que este organismo, en lugar de alimentarse de MOP bruta o fitoplancton, depende del epilíton para satisfacer sus requerimientos de carbono. La $\delta^{13}\text{C}$ de *D. cyaneus* en la laguna de Río Seco fue también bastante elevada con un valor medio de -22‰. Este valor sugiere que *D. cyaneus* en Río Seco no se alimenta de MOP bruta o fitoplancton, aunque el epilíton tampoco puede ser su única fuente de carbono. Es posible que este organismo se alimente de materia orgánica de la zona litoral compuesta tanto de epilíton (valor medio -17‰) y detritus terrestre (valor medio -26‰).

El análisis de la composición isotópica de la comunidad zooplanctónica de las lagunas de estudio reveló diferencias específicas en las fuentes de carbono. El cladóceros *D. pulicaria* dependió principalmente de MOP bruta, cambiando hacia un comportamiento más herbívoro en Río Seco durante el período libre de hielo más productivo. Los dos copépodos calanoideos, *M. laciniatus* y *D. cyaneus*, mostraron notables diferencias en sus fuentes de carbono, el primero dependiendo de fitoplancton y el último explotando la zona litoral. Por tanto, en estos sencillos ecosistemas, parece

que las diferentes especies de zooplancton coexisten gracias a una segregación de sus fuentes de alimento.

De acuerdo con lo expuesto hasta el momento, puede asumirse que la MOP de las dos lagunas de estudio está compuesta no sólo de fitoplancton sino también de materia orgánica más enriquecida en ^{13}C . Típicamente, la materia orgánica de origen terrestre tiene valores de $\delta^{13}\text{C}$ más elevados que la de origen fitoplanctónico (FRY & SHERR, 1984). Los lagos que reciben importantes aportes de materia orgánica procedente de la vegetación terrestre de la cuenca de captación suelen mostrar valores de $\delta^{13}\text{C}$ típicos de detritus terrestre que pueden enmascarar completamente la composición isotópica del fitoplancton (JONES ET AL. 1998; GU ET AL. 1994; MEILI ET AL. 1996). La laguna de Río Seco está rodeada de vegetación terrestre y tiene arroyos temporales que drenan agua desde la cuenca de captación. La composición isotópica de la vegetación de la cuenca de Río Seco mostró valores en torno a -26‰. Por lo tanto, los valores medios de $\delta^{13}\text{C}$ de la MOP en esta laguna (-28‰ en 2001 y -26‰ en 2002), reflejan claramente la razón isotópica de la materia orgánica procedente de la cuenca de captación. Esto indica que, en esta laguna, la MOP no está compuesta sólo de fitoplancton sino también de detritus terrestre. La razón isotópica de *Daphnia pulicaria* en 2001 indica que, en este año, existió una dependencia de la red trófica pelágica de Río Seco de fuentes alóctonas de carbono orgánico derivadas de la vegetación terrestre.

Por el contrario, en la laguna de La Caldera, los aportes de materia orgánica terrestre procedentes de la cuenca de captación deben ser despreciables debido a la ausencia de vegetación terrestre y arroyos de entrada a la laguna. Por lo tanto, sería esperable que la MOP en esta laguna mostrara valores de $\delta^{13}\text{C}$ típicos materia orgánica derivada del fitoplancton. Sin embargo, los valores medios de $\delta^{13}\text{C}$ de la MOP en esta laguna (-26‰ en 2001 y -23‰ en 2002) reflejan la composición isotópica de materia orgánica de origen terrestre, lo que sugiere que La Caldera recibe aportes de detritus terrestre procedente de fuentes diferentes a la cuenca de captación. En este estudio y en trabajos anteriores se ha mostrado que el deshielo supone un aporte importante de nutrientes a la laguna de La Caldera (VILLAR-ARGÁIZ et al. 2001). Por tanto, sería esperable que el deshielo también supusiera un aporte notable de materia orgánica de origen terrestre. En ambas lagunas de estudio, el deshielo tuvo lugar durante las primeras una o dos semanas del período libre de hielo. Por tanto, si el deshielo hubiera sido la única fuente de detritus terrestre a La Caldera, la $\delta^{13}\text{C}$ de la MOP debería haber

descendido hasta valores típicos de fitoplancton durante el resto del período libre de hielo. Sin embargo, la composición isotópica de la MOP en La Caldera se mantuvo bastante estable a lo largo del período libre de hielo en ambos años de estudio, y reflejó una razón isotópica de materia orgánica terrestre durante todo el período. Esto sugiere que debe existir otra fuente de materia orgánica terrestre a la laguna de La Caldera. Varios trabajos han mostrado que el polvo atmosférico contiene cantidades importantes de compuestos lipídicos derivados de plantas vasculares (CHESSELET ET AL. 1981; WAGNER, 1998, KAWAMURA & ISHIMURA, 2003). La composición isotópica de estos lípidos vegetales se encuentra alrededor de -36‰ para las plantas C₃ y -21,5‰ para las plantas C₄ (COLLISTER ET AL. 1994, RIELEY ET AL. 1993), y un estudio reciente ha mostrado valores de $\delta^{13}\text{C}$ de lípidos vegetales contenidos en el polvo atmosférico que oscilaron entre -25‰ y -33‰ (SCHEFUß ET AL. 2003). Estos últimos autores observaron un elevado contenido en compuestos lipídicos procedentes de plantas C₄ en muestras de aerosoles procedentes del Sahara y Sahel (SCHEFUß ET AL. 2003). Los análisis de la composición de la deposición atmosférica sobre las lagunas de este estudio revelaron que contenía una importante cantidad de carbono orgánico disuelto durante los dos años de estudio. Por tanto, sería posible que la laguna de La Caldera recibiera aportes atmosféricos de materia vegetal y detritus terrestre, conduciendo a los elevados valores de $\delta^{13}\text{C}$ de la MOP. La composición isotópica del cladóceros *Daphnia pulicaria* durante los dos años de estudio sugiere que parte de la red trófica pelágica de La Caldera depende de fuentes alóctonas de carbono orgánico que podría proceder de la deposición atmosférica. En cualquier caso, sería necesario analizar la composición isotópica de la deposición atmosférica para confirmar o rechazar esta hipótesis.

En resumen, la composición isotópica de los componentes de la red trófica sugiere que, a pesar de las contrastadas características de sus cuencas, la red trófica de ambas lagunas de estudio está parcialmente sostenida por carbono alóctono que podría proceder de la deposición atmosférica en la laguna que no recibe aportes por escorrentía (La Caldera).

Chapter 4 (English version)

***Using stable isotopes to assess allochthonous
inputs of carbon to the study lakes***

4.1. INTRODUCTION

The use of stable isotope analysis in ecological research has increased significantly during the last two decades as it offers a potentially powerful tool for tracing sources and fluxes of organic matter through food webs (FRY & SHERR, 1984; PETERSON & FRY, 1987). Stable isotope analysis is also useful for analyzing food web structure, being simpler and faster than other approaches such as gut content analysis (FRY, 1991; KLING ET AL. 1992).

There are growing evidences that allochthonous sources of carbon and nutrients support plankton lake metabolism (RAU, 1980; MEILI ET AL. 1996; JONES ET AL. 1998; PACE ET AL. 2004). The dependence of lake food webs upon organic matter derived from the catchment might be expected to be more important in systems receiving significant amounts of material from their watershed. By contrast, lakes with negligible inputs of organic matter from their catchments might be supposed to depend almost exclusively on organic carbon derived from algae production. Within lakes, the importance of the source of organic matter to the food web can also change markedly through time (GREY ET AL. 2001). Lake food webs might be expected to rely mainly on autochthonous organic matter during more productive periods, or when external inputs are restricted due to changes in their catchment characteristics. Carbon stable isotope analysis of the different components of the food webs can be used to assess the relative dependence of food webs on different organic matter sources (MEILI ET AL. 1996; JONES ET AL. 1998; GREY ET AL. 2001).

Similarly, the carbon stable isotope analysis of dissolved inorganic carbon (DIC) can provide useful information on the sources of inorganic carbon and the mechanisms that control the variations in the DIC pool (JONES ET AL. 2001). There are three main sources of DIC to lake systems: atmospheric gas exchange, mineralisation of soil organic matter, and carbonate rock weathering (AMIOTTE-SUCHET ET AL. 1999). The different sources of DIC have distinct isotopic signatures; therefore, stable isotope analysis of DIC can elucidate the relative contribution of each one. On the other hand, the controlling mechanisms of the DIC pool include biological processes such as photosynthesis and respiration, and chemical variables associated with the lake carbonate system (LEGGETT ET AL. 1999). These processes lead to changes in the isotopic signature of DIC which can be used to evaluate the relative importance of each one.

As was explained previously (Introducción General, pp. 22-23), La Caldera and

Río Seco lakes show marked differences in their catchment characteristics related to the presence of terrestrial vegetation and inlets. La Caldera Lake is located on rocky terrain, has no inlets or outlets and, hence, does not receive any inputs from stream runoff. Therefore, a high proportion of the organic matter is expected to have an autochthonous origin (from algae production), while allochthonous organic matter inputs might be restricted to those associated with ice thaw and atmospheric deposition. In contrast, Río Seco Lake is located in a catchment covered by alpine meadows and has temporary inlets that drain water from the catchment. It is expected, then, that organic matter in this lake will be derived from both autochthonous and terrestrial sources. These contrasting catchment characteristics of the study lakes may, therefore, lead to differences in the relative dependence of their food webs on different sources of organic matter. Within lakes, seasonal and/or interannual changes in productivity and/or catchment characteristics can also involve differences in the relative importance of the source of organic matter to the food webs. On the other hand, the differences between the study lake catchments might also lead to differences in the source of DIC to the lakes and in the relative importance of the processes affecting the DIC pool. Carbon stable isotope analysis of DIC and the different components of the study lake food webs might provide useful information concerning these between- and within-lake differences.

Food web studies on Sierra Nevada lakes began about three decades ago (MARTINEZ, 1975), since when the understanding of the function and structure of their food webs has increased gradually. To date, the trophic structure of the study lakes has been investigated using conventional methods. Moreover, year-to-year observations of the location of zooplankters in the lakes have led to a depiction of trophic linkages that have not been confirmed or rejected yet. For example, the calanoid copepod *Mixodiaptomus laciniatus*, the most abundant species in the study lakes, has been observed frequently in the littoral zone suggesting that epilithon could be an important carbon source for this zooplankter. Natural abundance stable isotope measurements might help to further understanding of the trophic relationships occurring in the study lakes and, hence, contribute to the advance of limnological research on these unique ecosystems.

This chapter presents the first data on the isotopic composition of dissolved inorganic carbon (DIC), epilithon, particulate organic matter (POM), and zooplankton in

La Caldera and Río Seco lakes. These data were collected with the following aims:

(1) To examine the seasonal and interannual variability in the isotopic signature of DIC and the different components of food webs.

(2) To use the carbon isotopic signatures to assess differences between the study lakes in the relative importance of allochthonous vs. autochthonous sources of organic matter.

(3) To depict the trophic structure of the study lakes using the stable isotope analysis approach.

4.2. MATERIAL AND METHODS

Samples for the stable isotope analyses were collected weekly during the ice-free periods of 2000 (only samples for DIC of La Caldera lake), 2001, and 2002. For further details of the general sampling procedure, see “Material y Métodos” (pp. 32-35).

4.2.1. Sample preparation

Dissolved inorganic carbon (DIC)

A 2-ml subsample of lake water was added in the field to a sealed glass vial filled with He and containing ultrapure phosphoric acid. The basis of this method is that DIC reacts with phosphoric acid to release CO₂ which can then be analysed for isotopic composition (BRAND, 1996).

Particulate organic matter (POM)

A 1500 to 2000-ml subsample of lake water was filtered through precombusted (400°C, 2 hours) Whatman GF/C glass fiber filters (effective pore size ca. 1.2 µm). Prior to filtration, water samples were filtered through a 40 µm to remove zooplankton and acidified to pH < 2 with concentrated hydrochloric acid to remove all inorganic carbon. Finally, prior to analysis, filters were dried in an oven (60°C, 24 hours).

Epilithon

Composite samples of epilithon were scraped from shallow rocks in the littoral

zone of the study lakes. In an effort to remove possible aquatic insects or benthic crustaceans, the samples were filtered through a 40 μm mesh size net. The filtrate was, then, collected on precombusted (400°C, 2 hours) Whatman® GF/C glass fiber filters, after acidifying it to $\text{pH} < 2$ with concentrated hydrochloric acid. Finally, prior to analysis, filters were dried in an oven (60°C, 24 hours).

Zooplankton

Composite samples of plankton collected with a 40 μm mesh size net were taken to the laboratory immediately after sampling, and stored until the following day in distilled water to allow gut evacuation of zooplankters. Crustacean zooplankton were picked by hand using a fine pipette. The most abundant species, the cladoceran *Daphnia pulicaria* and the calanoid copepod *Mixodiaptomus laciniatus*, were separated. In 2001, *D. pulicaria* in Río Seco lake was infected by epibiont chlorophyte *Korshikoviella gracilipes*. Since it was not possible to separate them, the cladoceran and its epibiont were considered as a single sample. However, previous measurements have revealed similar $\delta^{13}\text{C}$ values between infected (-26.2 ± 0.5 , $n = 2$) and uninfected (-24.5 ± 1.6 , $n = 2$) samples (unpublished data). When numbers permitted, other minor taxa (the calanoid *Diaptomus cyaneus* and the cyclopid *Acanthocyclops vernalis*) were also distinguished. The single-species zooplankton samples were collected in precombusted (400°C, 2 hours) porcelain bowls and dried at 60°C.

Terrestrial vegetation

Composite samples of terrestrial vegetation from Río Seco lake catchment were taken occasionally. Samples were acidified to $\text{pH} < 2$ with concentrated hydrochloric acid, collected in precombusted (400°C, 2 hours) porcelain bowls and dried at 60°C.

4.2.2. Carbon isotopic composition analysis

The analysis of the stable isotope ratios of carbon was conducted by the Stable Isotope Laboratory at the Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Spain). Carbon in biological samples (POM, epilithon, zooplankton and terrestrial vegetation) was converted to CO_2 gas phase using an elemental analyzer based on the Micro-Dumas method (Fison® NA1500 NC). After water removal and chromatographic separation of

CO₂, isotopic composition analysis was carried out in a Finnigan® MAT 251 triple-collector gas source mass spectrometer, where the isotopic signature of CO₂ from DIC samples was also analysed. In addition, in 2001, carbon isotopic composition of replicate samples of zooplankton were analysed in the NERC Stable Isotope Facility (CEH Merlewood, United Kingdom). Samples were combusted using an automated Carlo Erba NA1500 elemental analyser coupled to a Dennis Leigh Technology® isotope ratio mass spectrometer.

NERC data plotted against CSIC data showed a linear relation ($R^2 = 0.86$; $p < 0.001$; Figure 4.1) which slope was not significantly different than 1 ($F_{(1,48)} = 0.25$; $p = 0.617$). Zooplankton isotopic composition during 2001 is given as the mean value of both measurements.

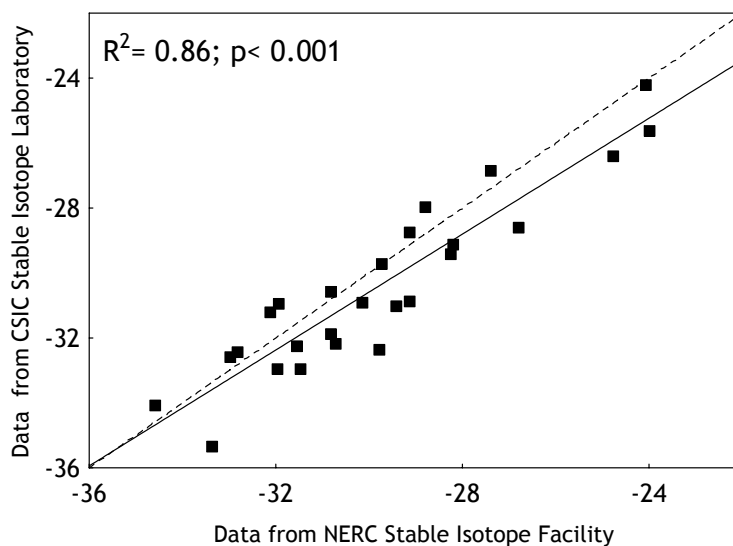


FIGURE 4.1. Scatterplot and regression line between carbon isotope ratios of zooplankton measured by the Stable Isotope Laboratory at the Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Spain) and by the NERC Stable Isotope Facility (CEH Merlewood, United Kingdom). Dotted line represents the 1:1 ratio.

The reference materials used were secondary standards of known relation to the international standard, Pee Dee belemnite, and results are expressed as parts per thousand (‰) deviation from the standards (δ):

$$\delta = \left[\left(R_{\text{sample}} / R_{\text{reference}} \right) - 1 \right] \cdot 1000$$

where, R is $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

4.2.3. Estimation of the carbon isotopic signature of phytoplankton

One of the main problems of the application of stable isotope analysis to aquatic ecology research is the difficulty to measure the isotopic signature of autotrophic phytoplankton, because it is difficult to separate them from the other particulate organic matter. In this study, carbon isotopic composition of phytoplankton was estimated using an algal fractionation model developed by KARLSSON ET AL. (2003). In this model, the $\delta^{13}\text{C}$ of autotrophic phytoplankton is estimated by using the $\delta^{13}\text{C}$ values of CO_2 and a fractionation factor (ε_p) dependent on phytoplankton growth rate (μ) and CO_2 concentration in the lakes. This model estimates the fractionation factor (ε_p) by assuming a linear dependence on the ratio between μ and CO_2 concentration (LAWS et al. 1995, POPP et al. 1998). The maximum ε_p during CO_2 fixation by Rubisco and β -carboxylase carboxylation may be obtained when $\mu/[\text{CO}_2]$ approaches zero and is likely to be about 25.4 to 28.3 ‰ (GOERICKE ET AL. 1994). A mid-range value of 26.85‰ was adopted. The minimum ε_p was set equal to the ε_p necessary to obtain the lowest zooplankton $\delta^{13}\text{C}$ value corresponding to the sampling date with the highest $\mu/[\text{CO}_2]$ observed (KARLSSON ET AL. 2003).

Two assumptions are involved in this model: first, the fractionation should depend on μ considering that the study lakes are nutrient limited and, second, CO_2 is the only carbon source used by phytoplankton.

Some of the parameters required to apply this algal fractionation model were estimated. The μ was calculated using estimates of primary production (PP) and data on phytoplankton biomass from this study. PP was estimated from chlorophyll-*a* concentration using the following equation (DEL GIORGIO & PETERS, 1993):

$$PP = 10.3 \cdot (\text{Chl} - a)^{1.19}$$

CO_2 concentration in the study lakes was estimated from pH and alkalinity using the following equations (APHA, 1992):

$$\text{HCO}_3^- \text{ alkalinity (mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}) = \frac{T - (5.0 \cdot 10^{(pH-10)})}{1 + (0.94 \cdot 10^{(pH-10)})} \quad (1)$$

where T is the total alkalinity in mg CaCO₃ l⁻¹.

$$\text{Free CO}_2 \text{ (mg l}^{-1}) = 2.0 \cdot 0.44 \cdot 2 \cdot B \quad (2)$$

where B is bicarbonate alkalinity calculated by equation 1.

$$\text{Total CO}_2 \text{ (mg l}^{-1}) = A + (0.44 \cdot 2 \cdot B) \quad (3)$$

where A is free CO₂ calculated from equation 2 and, B is bicarbonate alkalinity calculated by equation 1.

The δ¹³C value of CO₂ was calculated from the measured δ¹³C value of DIC, using the calculated concentrations of CO₂ and HCO₃⁻, and applying a chemical fractionation factor (ε) of 9‰ (MOOK ET AL. 1974).

4.3. RESULTS

4.3.1. Carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon

Within-lakes variability

Carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon (DIC) in La Caldera Lake and Río Seco Lake during the study ice-free periods is shown in Figure 4.2. and Figure 4.3., respectively. In 2000, δ¹³C of DIC in La Caldera Lake showed a decrease of around 3‰ from the first week of the ice-free period until mid August, after which it remained rather constant between -5 and -6‰. In 2001, δ¹³C of DIC in La Caldera Lake had the lowest values at the beginning and at the end of the ice-free period and two maxima were observed on 31 July and 28 August. In 2002, δ¹³C of DIC followed a seasonal pattern rather similar to that observed during 2000. From the beginning of the ice-free period, the δ¹³C of DIC decreased by about 2‰ and, after reaching a minimum value of -7.9‰, it increased slightly at the end of the ice-free period (Figure 4.2). Carbon isotope ratio of DIC in La Caldera Lake was, in average, lower in 2002 than in 2000 and 2001 ($F_{(2,29)} = 13.5$; $p < 0.001$).

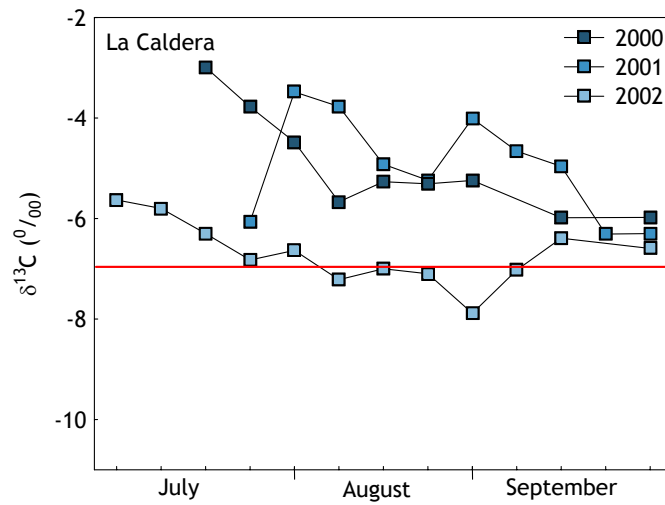


FIGURE 4.2. Seasonal variability in $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in La Caldera lake during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Red line represents $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CO_2 .

In Río Seco Lake, in 2001, the minimum value of $\delta^{13}\text{C}$ of DIC was observed at the beginning of the ice-free period and, after a sharp increase, it remained rather stable at around -5‰ (Figure 4.3). In 2002, $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC appeared slightly lower than those observed during 2001, although the variation was high and there was no

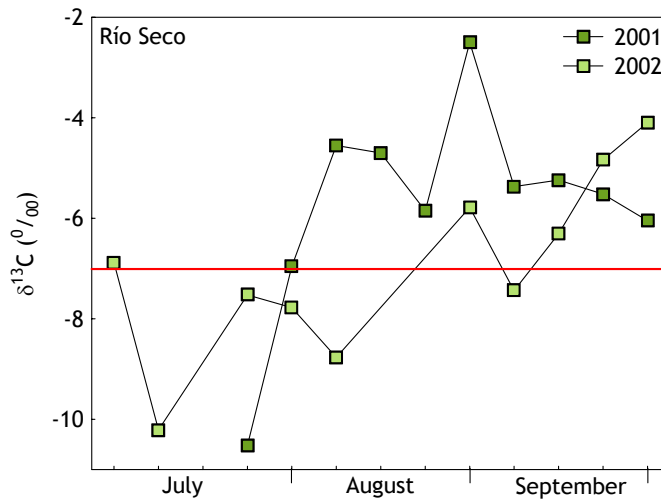


FIGURE 4.3. Seasonal variability in $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Río Seco lake during the ice-free periods of 2001 and 2002. Red line represents $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CO_2 .

significant difference between years ($F_{(1,18)} = 1.5$; $p = 0.232$) (Figure 4.4). The seasonal pattern was different from 2001, being characterised by a progressive ^{13}C enrichment of DIC throughout the ice-free period (Figure 4.3).

To assess which processes might influence the isotopic signature of DIC in the study lakes, regression analyses were made between $\delta^{13}\text{C}$ of DIC, as dependent variable, and the following predictive variables: chlorophyll-a concentration and bacterial abundance as photosynthesis and respiration surrogates, respectively, and acid neutralizing capacity (ANC; surrogate of alkalinity) and pH as chemical variables associated with the lake carbonate system (Table 4.1). Bonferroni sequential method was applied to avoid random relationships (RICE, 1989). In 2000, bacterial abundance did not explain the seasonal variability in the carbon isotope ratios of DIC in La Caldera Lake. Among chemical variables, there was a negative relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of DIC and ANC, although not significant after applying Bonferroni test. In 2001, $\delta^{13}\text{C}$ of DIC in La Caldera Lake was not related to any parameter related to biological activity. Nor did ANC or pH explain seasonal $\delta^{13}\text{C}$ variability (Table 4.1).

TABLE 4.1. Results of regression analyses between $\delta^{13}\text{C}$ of DIC and biological (chlorophyll-a concentration and bacterial abundance) and chemical (ANC and pH) variables. n.a. not available. Significant results after Bonferroni sequential method are marked in red.

	2000		2001		2002	
	La Caldera	La Caldera	Río Seco	La Caldera	Río Seco	
Biological variables						
Chlorophyll-a concentration	n.a.	n= 9 $R^2 = 0.00$ $p > 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.37 (-)$ $p > 0.05$	n= 12 $R^2 = 0.18$ $p > 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.42$ $p < 0.05$	
	n= 8 $R^2 = 0.41$ $p > 0.05$	n= 9 $R^2 = 0.11$ $p > 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.00$ $p > 0.05$	n= 12 $R^2 = 0.03$ $p > 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.00$ $p > 0.05$	
Chemical variables						
ANC	n= 10 $R^2 = 0.48 (-)$ $p < 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.14 (-)$ $p > 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.45$ $p < 0.05$	n= 12 $R^2 = 0.51 (-)$ $p = 0.009$	n= 10 $R^2 = 0.00$ $p > 0.05$	
	n= 10 $R^2 = 0.34$ $p > 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.00$ $p > 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.16$ $p > 0.05$	n= 12 $R^2 = 0.02$ $p > 0.05$	n= 10 $R^2 = 0.06$ $p > 0.05$	

In 2002, like in the previous years, the parameters related to biological activity did not explain the seasonal variability in $\delta^{13}\text{C}$ of DIC in La Caldera Lake. However, like in 2000, in 2002 there was a significant negative relationship between alkalinity and $\delta^{13}\text{C}$ of DIC (Table 4.1).

In Río Seco lake, in 2001, $\delta^{13}\text{C}$ of DIC was not related to any biological parameter and nor did chemical variables explain the seasonal variability of $\delta^{13}\text{C}$ of DIC, except for a weak relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of DIC and alkalinity (Table 4.1). In contrast to the previous year, in 2002, there was a positive relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of DIC and chlorophyll-a concentration, although not significant after applying Bonferroni. Chemical variables did not explain the seasonal variability of $\delta^{13}\text{C}$ of DIC during this year (Table 4.1).

Between-lakes variability

There were no significant differences in $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon between the study lakes either in 2001 ($t = 1.55$; $df = 18$; $p = 0.139$) or 2002 ($t = 0.47$; $df = 20$; $p = 0.642$) (Figure 4.4).

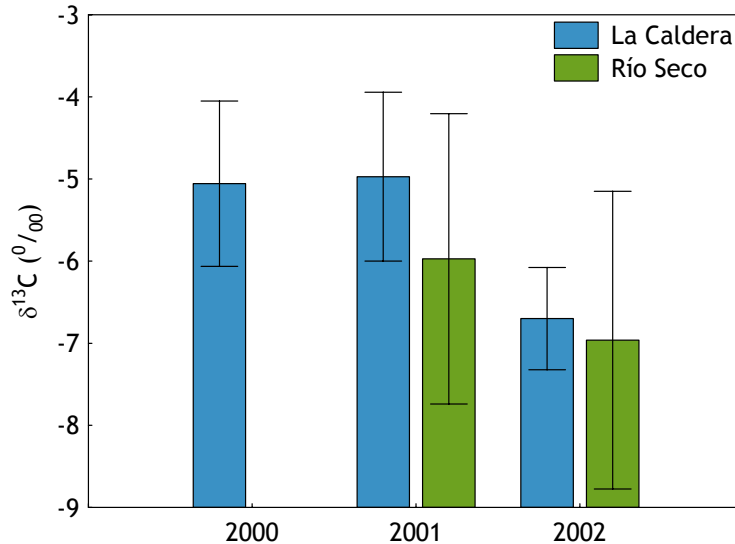


FIGURE 4.4. $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon (average \pm SD) in Caldera lake and Río Seco lake in 2000 (only La Caldera lake), 2001 and 2002.

4.3.2. Carbon isotopic composition of food web components

Within-lakes variability

Seasonal fluctuations of the $\delta^{13}\text{C}$ of the different components of La Caldera and Río Seco lake food webs during 2001 and 2002 are shown in figures 4.5 and 4.6, respectively. In La Caldera Lake in 2001, $\delta^{13}\text{C}$ of epilithon remained rather constant around -16‰ until the end of August when it showed a ^{13}C enrichment of around 4‰ . After that increase, $\delta^{13}\text{C}$ of epilithon remained around -12‰ until the end of the ice-free period. Particulate organic matter (POM) had values of $\delta^{13}\text{C}$ around -28‰ until the last weeks of the ice-free period when it showed an enrichment of about 5‰ . $\delta^{13}\text{C}$

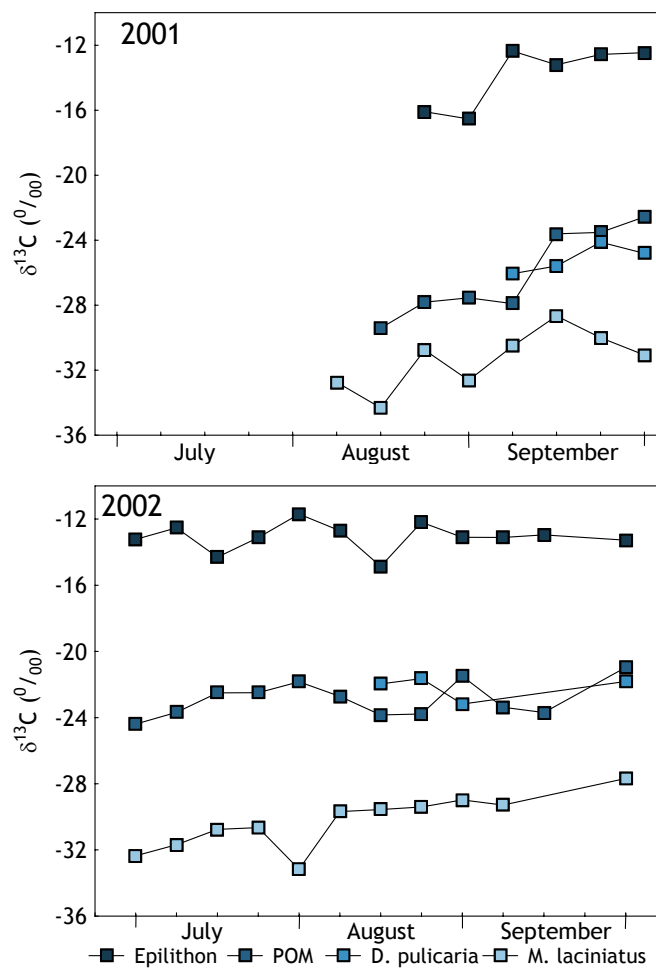


FIGURE 4.5. Seasonal variability in $\delta^{13}\text{C}$ of epilithon, particulate organic matter, and zooplankton (*Daphnia pulicaria* and *Mixodiaptomus laciniatus*) in La Caldera Lake during the ice-free periods of 2001 and 2002.

values for one of the two main zooplankton species, the cladoceran *Daphnia pulicaria*, are available only for September. During that month, carbon isotope ratios of this cladoceran were very similar to POM (from -26.1 to -24.1‰) and showed a similar temporal trend. In contrast, the calanoid copepod *Mixodiaptomus laciniatus* was very depleted in ^{13}C relative to the other components of the food web, with $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -34.3 to -28.7‰. During 2002, epilithon had again very high values of $\delta^{13}\text{C}$ (from -14.9 to -11.7‰) with no clear increasing or decreasing trend over the ice-free period. POM was, on average, 3‰ more enriched than in 2001 ($t= 3.6$; $df= 17$; $p< 0.01$) (Figure 4.7) and, like epilithon, it remained rather stable during the ice-free period. Carbon isotope ratios of *Daphnia pulicaria* were again similar to POM in this year (from -23.2 to -21.6‰) and higher, on average, than in 2001 ($t= 5.4$; $df= 6$; $p< 0.01$) (Figure 4.7). $\delta^{13}\text{C}$ values of *Mixodiaptomus laciniatus* were similar to the previous year (from -33.2 to -29.0‰) (Figure 4.7) and showed a progressive increase over the ice-free period.

In Río Seco in 2001, $\delta^{13}\text{C}$ of epilithon was rather variable over the ice-free period with values ranging from -15.3‰ to -21.5‰. Carbon isotope ratios of POM remained quite stable around -26‰ over the ice-free period, except for a striking decrease to -34‰ in mid September. The cladoceran *Daphnia pulicaria* was generally slightly depleted relative to POM and remained rather stable over the period of study, with $\delta^{13}\text{C}$ values around -29‰. The calanoid copepod *Mixodiaptomus laciniatus* had very low values of $\delta^{13}\text{C}$, ranging between -29.2 and -34.4‰ (Figure 4.6). In 2002, $\delta^{13}\text{C}$ values of epilithon were similar to those measured in 2001 (Figure 4.7) and they showed a progressive increase over the ice-free period. Carbon isotope ratios of POM were very stable throughout the period of study, with values similar to those in 2001. $\delta^{13}\text{C}$ of *Daphnia pulicaria* showed a decrease in 2002 relative to the previous year ($t= 8.3$; $df= 17$; $p< 0.001$) (Figure 4.7) with values that remained around -33‰ over the whole ice-free period. *Mixodiaptomus laciniatus* showed similar $\delta^{13}\text{C}$ values than in 2001 (Figure 4.7) and remained quite stable over the ice-free period.

Between lakes variability

The different components of the study lake food webs were, in general, more ^{13}C enriched in La Caldera Lake than in Río Seco Lake in both study years. These between

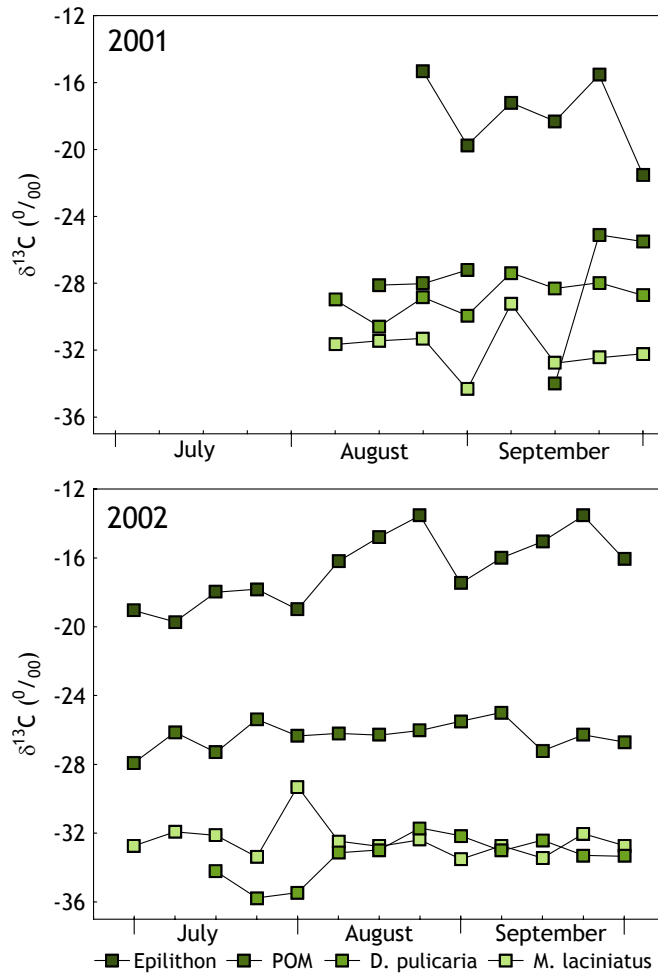


FIGURE 4.6. Seasonal variability in $\delta^{13}\text{C}$ of epilithon, particulate organic matter, and zooplankton (*Daphnia pulicaria* and *Mixodiaptomus laciniatus*) in Río Seco Lake during the ice-free periods of 2001 and 2002.

lake differences were greater in 2002. Carbon isotope ratios of epilithon were higher in La Caldera Lake than in Río Seco Lake both in 2001 ($t = 3.2$; $df = 10$; $p < 0.01$) and in 2002 ($t = 5.6$; $df = 23$; $p < 0.001$) (Figure 4.7). There was no significant difference between the study lakes in $\delta^{13}\text{C}$ of particulate organic matter (POM) in 2001 ($t = 1.2$; $df = 13$; $p = 0.262$). However, in 2002, $\delta^{13}\text{C}$ of POM was higher in La Caldera Lake than in Río Seco Lake ($t = 9.1$; $df = 23$; $p < 0.001$) (Figure 4.6). The cladoceran *Daphnia pulicaria* showed higher $\delta^{13}\text{C}$ values in La Caldera Lake than in Río Seco Lake in 2001 ($t = 6.1$; $df = 11$; $p < 0.001$). The difference between lakes in the $\delta^{13}\text{C}$ of this zooplankton was

noticeably great in 2002 ($t = 16.5$; $df = 13$; $p < 0.001$) with an average value in La Caldera lake 11‰ higher than in Río Seco Lake (Figure 4.7). The calanoid copepod *Mixodiaptomus laciniatus* had similar $\delta^{13}\text{C}$ values in both study lakes in 2001 ($t = 0.7$; $df = 16$; $p = 0.480$). By contrast, in 2002, the average carbon isotope ratio of this copepod was higher in La Caldera lake than in Río Seco Lake ($t = 3.9$; $df = 22$; $p < 0.001$) (Figure 4.7).

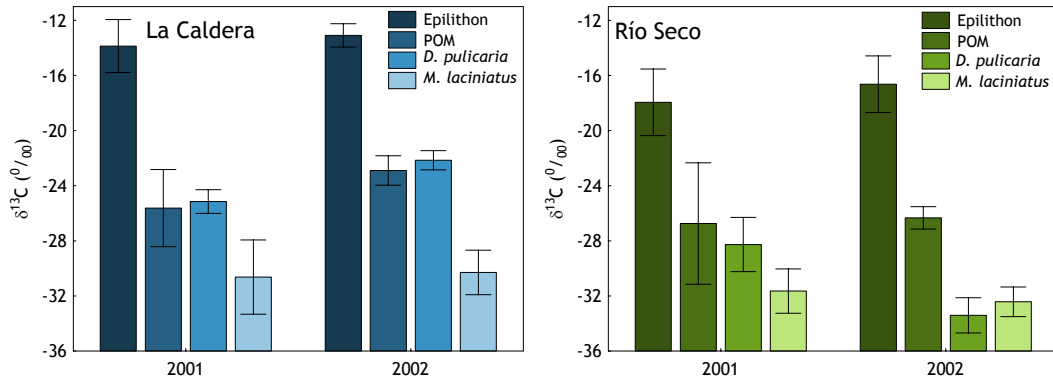


FIGURE 4.7. $\delta^{13}\text{C}$ values (average \pm SD) of epilithon, particulate organic matter, and zooplankton (*Daphnia pulicaria* and *Mixodiaptomus laciniatus*) in 2001 and 2002 in La Caldera Lake and Río Seco Lake.

Very few data on other zooplankton species are available due to their low abundances in the study lakes. Therefore, only mean values for both years are presented (Table 4.2). The calanoid copepod *Diaptomus cyaneus* had mean values of $\delta^{13}\text{C}$ of -12.8‰ in La Caldera Lake and -22.2‰ in Río Seco Lake. Another copepod, the cyclopoid *Acanthocyclops vernalis* was found only once in Río Seco Lake in 2002, and it showed a $\delta^{13}\text{C}$ of -25.3‰ (Table 4.2).

TABLE 4.2. $\delta^{13}\text{C}$ (‰) of minor zooplankton species in the study lakes. n= number of samples analysed

Lake	Taxon	$\delta^{13}\text{C}$	n
La Caldera Lake	<i>Diaptomus cyaneus</i>	-12.8 \pm 1.2	3
Río Seco Lake	<i>Acanthocyclops vernalis</i>	-25.3	1
	<i>Diaptomus cyaneus</i>	-22.2 \pm 0.6	2

Composite samples of terrestrial vegetation from Río Seco lake catchment collected during both study years yielded an average value of $\delta^{13}\text{C}$ of $-26\text{‰} \pm 0.4$ ($n=5$).

4.3.3. Estimates of the carbon isotopic signature of phytoplankton

Figure 4.8 shows the linear relationships between $\mu/[\text{CO}_2]$ ratio and fractionation factor obtained for La Caldera and Río Seco lakes. In La Caldera Lake, the highest $\mu/[\text{CO}_2]$ ratio was observed on 03/09/02, when the minimum $\delta^{13}\text{C}$ of zooplankton was -27.3‰ . Provided that $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 on that date was -16.0‰ , the minimum fractionation factor (ϵ_p) was set equal to 11.3‰ (Figure 4.8). In Río Seco Lake, the highest $\mu/[\text{CO}_2]$ ratio was observed on 02/07/02, when the minimum zooplankton $\delta^{13}\text{C}$ value was -30.7‰ . On that date, $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 was -14.6‰ ; therefore, the minimum ϵ_p was set equal to 16.1‰ (Figure 4.8).

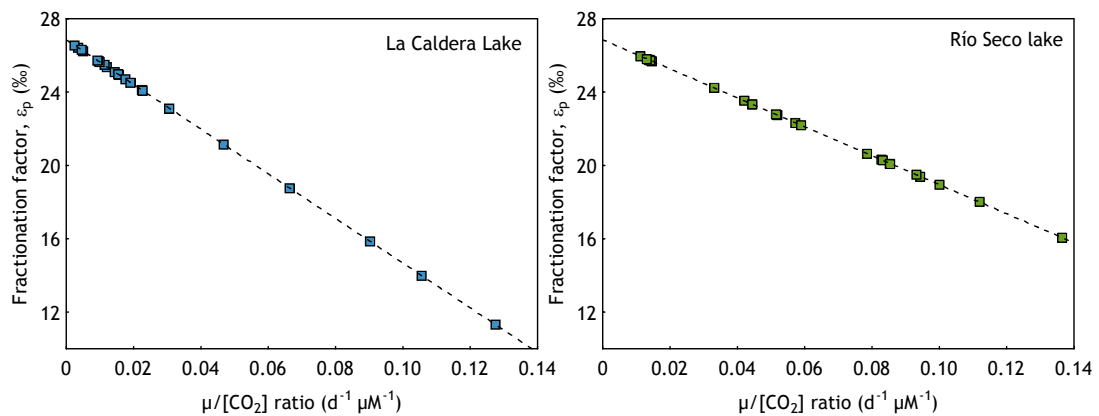


FIGURE 4.8. Linear relationship between $\mu/[\text{CO}_2]$ and fractionation factor (ϵ_p) obtained for La Caldera and Río Seco lakes using KARLSSON ET AL. (2003) fractionation model.

After estimating the fractionation factors, the carbon isotope ratios of phytoplankton were calculated by subtracting them to the $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 of each sampling date. $\delta^{13}\text{C}$ of phytoplankton estimated by the fractionation model ranged from -27.30 to -41.31 ‰ in La Caldera Lake and from -30.43 to -40.79 ‰ in Río Seco Lake (Table 4.3). In both lakes, estimated $\delta^{13}\text{C}$ of phytoplankton was considerably lower than measured $\delta^{13}\text{C}$ of POM during both study ice-free periods (Figure 4.9).

TABLE 4.3. Carbon isotopic signature of phytoplankton in La Caldera and Río Seco lakes as estimated by an algal fractionation model (KARLSSON ET AL. 2003).

Date	La Caldera Lake			Río Seco Lake		
	$\delta^{13}\text{C CO}_2$	ϵ_p	$\delta^{13}\text{C}_{\text{phyto}}$	$\delta^{13}\text{C CO}_2$	ϵ_p	$\delta^{13}\text{C}_{\text{phyto}}$
24/07/01				-12.72	24.23	-36.95
31/07/01	-11.33	21.15	-32.48	-11.37	19.41	-30.79
07/08/01	-11.13	24.11	-35.24	-11.48	23.52	-35.01
14/08/01	-11.10	26.44	-37.55	-13.72	18.95	-32.68
21/08/01	-12.73	25.49	-38.21	-10.21	25.77	-35.99
28/08/01	-12.22	25.12	-37.34	-11.95	25.76	-37.71
04/09/01	-12.18	26.25	-38.43	-12.06	25.74	-37.80
11/09/01	-12.01	26.57	-38.58	-12.18	25.97	-38.15
18/09/01	-14.66	24.09	-38.75	-12.41	25.82	-38.23
24/09/01	-14.07	24.96	-39.03	-7.09	23.34	-30.43
02/07/02	-13.12	24.98	-38.10	-14.60	16.06	-30.66
09/07/02	-14.54	18.79	-33.33	-17.44	23.35	-40.79
16/07/02	-14.57	25.69	-40.26		19.50	
23/07/02	-15.40	24.71	-40.12	-15.24	20.65	-35.89
30/07/02	-14.88	25.66	-40.55	-15.60	22.34	-37.94
06/08/02	-15.58	25.73	-41.31	-16.29	22.21	-38.49
13/08/02	-13.36	26.31	-39.68		20.31	
20/08/02	-16.03	15.87	-31.90		20.11	
27/08/02	-16.51	24.53	-41.04	-14.41	20.29	-34.70
03/09/02	-15.97	11.33	-27.30	-15.80	20.11	-35.92
10/09/02	-15.33	14.00	-29.34	-15.23	22.75	-37.98
18/09/02				-12.44	18.01	-30.45
25/09/02	-15.22	23.13	-38.35	-11.55	22.79	-34.34

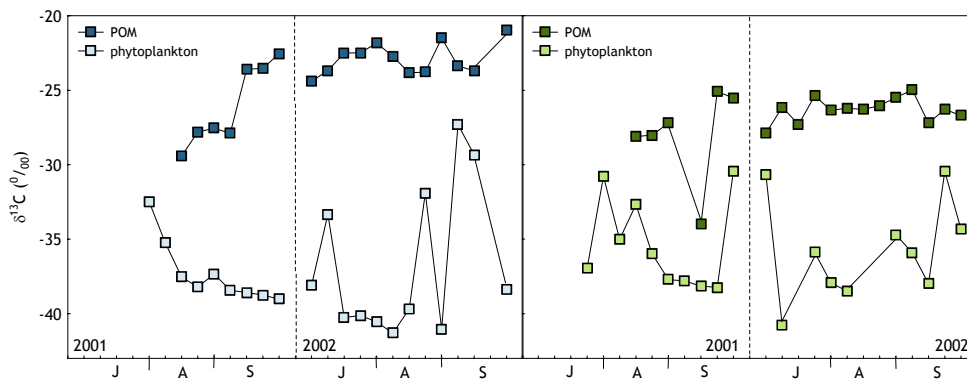


FIGURE 4.9. Seasonal variability of measured $\delta^{13}\text{C}$ of particulate organic matter (POM) and estimated $\delta^{13}\text{C}$ of phytoplankton in 2001 and 2002 in La Caldera Lake (left panel) and Río Seco Lake (right panel).

4.4. DISCUSSION

The isotopic signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in lakes can be influenced by the relative contribution of the different sources that have distinct carbon isotope ratios. As mentioned before, there are three main sources of DIC to lake systems: atmospheric gas exchange, mineralisation of soil organic matter, and carbonate rock weathering (AMIOTTE-SUCHET ET AL. 1999). Moreover, multiple processes occurring within lake systems can affect the isotopic signature of DIC. These processes include the balance between photosynthesis and respiration, and the equilibrium between the different species of the lake carbonate system (LEGGETT ET AL. 1999). This complex set of sources and processes can lead to high variability of the $\delta^{13}\text{C}$ of DIC among systems, and within systems, on a temporal basis.

The study lakes are located on a catchment of mainly siliceous rocks. Accordingly, the input of DIC to the lakes from carbonate rocks weathering must be presumed negligible. On the other hand, La Caldera lake catchment is not covered by terrestrial vegetation; therefore, the input of DIC to this lake from mineralisation of soil organic matter should not be very significant. Consequently, the atmospheric gas exchange might be the most important source of DIC to La Caldera Lake, whereas in Río Seco Lake, sources of DIC might be atmospheric gas exchange and mineralisation of soil organic matter. The isotopic signature of atmospheric CO_2 is around -7‰ (PETERSON &

FRY, 1987) and that of soil derived CO₂ is dependent on the carbon isotope ratios of the soil organic matter. Measurements of $\delta^{13}\text{C}$ of terrestrial vegetation in Río Seco Lake catchment yielded a mean value of -26‰. Considering the isotopic fractionation during mineralisation and decay, the $\delta^{13}\text{C}$ of soil CO₂ in Río Seco lake catchment can be expected to be around -21‰ (AMIOTTE-SUCHET ET AL. 1999). Thus, it might be expected that DIC is more ¹³C depleted in Río Seco Lake than in La Caldera Lake. However, average $\delta^{13}\text{C}$ of DIC in Río Seco Lake was around -6‰, and it was not significantly different to that of La Caldera Lake. This suggests that, contrary to what it was expected, mineralisation of soil organic matter is not a significant source of DIC to Río Seco Lake and, therefore, the contrasting catchments of the study lakes do not involve important differences in the sources of DIC.

The influence of photosynthesis on $\delta^{13}\text{C}$ of DIC is based on the fact that the lighter isotope of carbon is used preferentially during C fixation, leading to a remaining DIC pool enriched in ¹³C. The impact of photosynthesis on the $\delta^{13}\text{C}$ of DIC will depend on the productivity and on the buffering capacity of the system. Thus, high photosynthesis rates relative to the alkalinity will result in a strong effect on $\delta^{13}\text{C}$ of DIC, and vice versa. On the other hand, respiration processes discriminate against ¹³C isotope of carbon. Therefore, high respiration rates will lead to a ¹³C depletion of the DIC pool. La Caldera Lake is a very unproductive lake with chlorophyll-a concentration below 1 µg l⁻¹ during most part of the time. Thus it can be expected that biological processes will not have a significant effect on the $\delta^{13}\text{C}$ of DIC. Indeed, there was no significant relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of DIC and chlorophyll-a concentration in any of the study years. Bacterial abundance was used as a surrogate of respiration processes in the study lakes. There was not any relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of DIC and bacterial abundance in La Caldera Lake. These results support the hypothesis that biological activity does not by itself control the isotopic composition of DIC in La Caldera Lake. $\delta^{13}\text{C}$ of DIC in La Caldera Lake followed rather similar temporal patterns during the ice-free periods of 2000 and 2002, although the average value was significantly higher in 2000 than in 2002. During both years, there was progressive ¹³C depletion of DIC from the first weeks to the middle of the ice-free period, since when $\delta^{13}\text{C}$ of DIC remained rather stable until the end of the period. In these two years $\delta^{13}\text{C}$ of DIC was inversely related to acid neutralizing capacity (surrogate of alkalinity), although the relation was not significant after Bonferroni correction in 2000. This relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of

DIC and alkalinity might be related to changes in the equilibrium between the different species of the lake carbonate system. Increases in alkalinity might have occurred as consequence of the displacement of the lake carbonate system towards the formation of bicarbonates. This displacement would involve an increase in the transfer of CO₂ from the atmosphere to the lake, which might affect the isotopic signature of DIC.

Although both study lakes are oligotrophic, Río Seco Lake is more productive than La Caldera Lake and has an average concentration of chlorophyll-a of around 2 µg l⁻¹. On the other hand, alkalinity in this lake is much lower than in La Caldera Lake leading to a weaker buffering capacity. It might be expected, therefore, that, in Río Seco Lake, biological activity has a stronger impact on δ¹³C of DIC than in La Caldera Lake. However, neither chlorophyll-a concentration nor bacterial abundance explained the seasonal variability of the carbon isotope ratios of DIC during 2001. By contrast, in 2002, there was a positive relationship between the concentration of chlorophyll-a and the δ¹³C of DIC, indicating a control by biological activity of the isotopic composition of DIC. Chlorophyll-a concentration was, on average, significantly higher in 2002 than in 2001 in Río Seco Lake (Chapter 3). It is possible, therefore, that in 2001, chlorophyll-a concentration was not high enough relative to alkalinity to have an effect on the isotopic signature of DIC.

The results obtained suggest that the contrasting catchment characteristics the study lakes are not reflected in the mean value of δ¹³C of DIC, although they might involve differences in the relative importance of biological and chemical mechanisms affecting the isotopic signature of DIC.

Carbon isotope ratios of epilithon showed very high values in both study lakes during 2001 and 2002. This result agrees with previous studies that have shown a ¹³C enrichment in benthic compared to planktonic algae (FRANCE, 1995a, 1995b). The most plausible explanation given to this difference is that carbon fixation in algae having thicker boundary layers will result in more positive δ¹³C values, due to greater diffusion resistance and subsequent reduced discrimination against the ¹³C. Benthic algae are known to have diffusive boundary layers of over 1 mm in thickness (RIBER & WETZEL, 1987), whereas phytoplankton, exposed to higher turbulent conditions, are expected to have diffusive boundary layers of about 10 µm thickness (SMITH & WALKER, 1980). δ¹³C of epilithon, however, will be affected not only by C diffusion resistance but also by the isotopic signature of the C source. Carbon isotope ratios of epilithon were significantly

higher in La Caldera Lake than in Río Seco Lake in both study years. One possible explanation for this difference is that epilithon in Río Seco lake is using a C source more depleted in ^{13}C than in La Caldera lake. Despite the $\delta^{13}\text{C}$ of DIC in Río Seco Lake was not significantly different to that of La Caldera Lake, it was slightly lower during most part of the time. On the other hand, the contribution of soil organic matter derived CO_2 relative to atmospheric CO_2 to the DIC pool in Río Seco Lake should be more significant in the littoral zone than in the pelagic part of the lake. Therefore, it can be expected that DIC in the littoral zone of Río Seco lake is more depleted in ^{13}C than in La Caldera Lake, contributing to the observed lower $\delta^{13}\text{C}$ of epilithon in Río Seco Lake.

One of the frameworks of isotopic analyses of pelagic food webs is that the carbon isotope ratio of an animal reflects closely that of its diet (DENIRO & EPSTEIN, 1978; FRY & SHERR, 1984). Except for Río Seco Lake in 2002, $\delta^{13}\text{C}$ values of the cladoceran *Daphnia pulicaria* always reflected the $\delta^{13}\text{C}$ of POM, being slightly lower in some occasions. This suggests strongly a trophic reliance of this zooplankter on bulk POM in both study lakes. By contrast, the calanoid copepod *Mixodiaptomus laciniatus* was, on average, 6‰ depleted in ^{13}C relative to POM in both study lakes. A depletion in ^{13}C of zooplankton relative to POM has been reported in previous studies (DEL GIORGIO & FRANCE, 1996; GREY & JONES, 1999). Several causes have been proposed to explain this discrepancy between carbon isotope ratios of zooplankton and POM. First, lipids are ^{13}C depleted relative to whole organisms (MCCONNAUGHEY & MCROY, 1979), hence, part of this depletion can be due to lipid storage (KLING ET AL. 1992). Several studies have reported an average value of lipid-normalized $\delta^{13}\text{C}$ around 1-2‰ more positive than the uncorrected $\delta^{13}\text{C}$ (KLING ET AL. 1992, DEL GIORGIO & FRANCE, 1996). This difference might explain the slight depletion in ^{13}C of *D. pulicaria* relative to POM observed in several occasions. However, this mechanism by itself cannot explain the 6‰ difference between $\delta^{13}\text{C}$ of *M. laciniatus* and $\delta^{13}\text{C}$ of POM.

Another explanation given to ^{13}C depletion of zooplankton relative to POM is associated to vertical migration of zooplankton. Metalimnetic phytoplankton is expected to have $\delta^{13}\text{C}$ values lower than their epilimnetic counterparts as they use a ^{13}C depleted C source mainly derived from respiration (RAU, 1978; CAMACHO ET AL. 2001). If zooplankton is feeding on this ^{13}C depleted phytoplankton, this could explain the difference between their $\delta^{13}\text{C}$ values and those from epilimnetic POM (DEL GIORGIO &

FRANCE, 1996). However, since neither La Caldera Lake nor Río Seco Lake stratify, this mechanism can be ruled out to explain the observed low $\delta^{13}\text{C}$ values of *M. laciniatus*.

The most probable explanation is that POM in the study lakes is not only composed of phytoplankton but also of terrestrial and littoral detritus which are usually enriched in ^{13}C relative to phytoplankton (DEL GIORGIO & FRANCE, 1996; JONES ET AL. 1998). According to this hypothesis, the low $\delta^{13}\text{C}$ values of *M. laciniatus* would reflect selective feeding on phytoplankton. This result would rule out previous hypothesis about this copepod feeding on epilithon.

One of the main problems of the application of stable isotopes analysis to aquatic ecology research is the difficulty of measuring the isotopic signature of autotrophic phytoplankton, because it is difficult to separate them from the other particulate organic matter. In this study, the estimated fractionation factors yielded an average value of $\delta^{13}\text{C}$ of phytoplankton in 2001 of -37.3‰ for La Caldera Lake and -35.4‰ for Río Seco Lake, and of -36.8‰ for La Caldera Lake and -35.7‰ for Río Seco Lake in 2002. Many assumptions were involved in this model, so these estimates must be used very carefully. For instance, it is rather likely that these $\delta^{13}\text{C}$ values of phytoplankton were underestimated because it was assumed that CO_2 was the only carbon source for phytoplankton in the study lakes. With pH values in the study lakes above 7 most of the time, free CO_2 concentration in the study lakes is expected to be rather low. Therefore, it is not clear whether phytoplankton use only CO_2 or a mixture of CO_2 and bicarbonates. Provided that bicarbonates are around 9‰ ^{13}C enriched relative to CO_2 (MOOK et al. 1974), the use of bicarbonates instead of free CO_2 will result in carbon isotope ratios of phytoplankton higher than those estimated from the model. Despite such uncertainty, the estimates suggest that phytoplankton in the study lakes probably have $\delta^{13}\text{C}$ values markedly lower than those measured for POM, which might be composed not only of phytoplankton but also of littoral and terrestrial detritus.

Carbon isotope ratios of the cladoceran *Daphnia pulicaria* reflected those of bulk POM in La Caldera Lake in both study years and in Río Seco Lake in 2001, suggesting a trophic reliance of this cladoceran on bulk POM. Surprisingly, during 2002, $\delta^{13}\text{C}$ values of *D. pulicaria* in Río Seco Lake were 7‰ depleted relative to bulk POM. The most plausible explanation for this depletion would be a dietary shift of the cladoceran in 2002 relative to 2001. Previous studies have reported that zooplankton might change from a trophic reliance on bulk POM to a main dependence on phytoplankton during

more productive periods (GREY ET AL. 2001). In particular, cladocerans have been observed to change feeding activity from detritivorous to herbivorous depending on phytoplankton concentration (ECHEVARRÍA ET AL. 1994). The concentration of chlorophyll-a in Río Seco Lake in 2002 was significantly higher than in 2001 (see Chapter 3). It is possible, therefore, that in 2001, phytoplankton was insufficient to support *D. pulicaria* requirements, leading to the observed reliance on bulk POM. In 2002, by contrast, higher chlorophyll-a concentrations might have been enough to support *D. pulicaria* requirements, explaining the observed ^{13}C depletion. The difference between years in the percentage of carbon of allochthonous origin in *D. pulicaria* was determined applying a simple mass balance equation (GREY ET AL. 2001):

$$\% \text{ allochthonous carbon} = \frac{(\delta^{13}\text{C}_{daphnia} - F - \delta^{13}\text{C}_{phyto})}{(\delta^{13}\text{C}_{terrestrial} - \delta^{13}\text{C}_{phyto})} \cdot 100$$

where $\delta^{13}\text{C}_{daphnia}$, $\delta^{13}\text{C}_{terrestrial}$, and $\delta^{13}\text{C}_{phyto}$ are the mean values for each study year of the measured isotopic signature of *D. pulicaria* and terrestrial vegetation of Río Seco Lake catchment and the estimated isotopic signature of phytoplankton, and F is the isotopic fractionation between a consumer and its diet. Since consumers are usually 0.5-1‰ enriched in ^{13}C relative to their food source (MICHENER & SCHELL, 1994), a mean value of 0.75‰ was adopted. According to these calculations, allochthonous carbon would have accounted for 78% of *D. pulicaria* in 2001, while its contribution would have decreased to 17% in 2002.

In La Caldera Lake, by contrast, chlorophyll-a concentration was very low in both 2001 and 2002 and showed no significant differences between the study years. It is possible, and then, that phytoplankton was insufficient to support *D. pulicaria* requirements in both study years, leading to a dependence on bulk POM of this zooplankter.

Carbon isotope ratios of other zooplankton species present in the study lakes were measured only on very few occasions due to their low abundances. $\delta^{13}\text{C}$ of the cyclopoid copepod *Acanthocyclops vernalis* in Río Seco Lake (-25.3‰) suggests a trophic reliance of this zooplankter on bulk POM. However, since there is only one measurement of the carbon isotope ratio of this copepod it is impossible to make any

firm conclusion. In La Caldera Lake, $\delta^{13}\text{C}$ values of the calanoid copepod *Diaptomus cyaneus* yielded an average value of around -13‰. This value is much higher than the ones measured for the other copepods and suggests that rather than feeding on bulk POM or phytoplankton, this zooplankter is dependent upon epilithon for its carbon requirements. $\delta^{13}\text{C}$ of *D. cyaneus* in Río Seco Lake was also rather high with an average value around -22‰. This value suggests that *D. cyaneus* in Río Seco lake is not feeding on bulk POM or phytoplankton, although epilithon can not be the only carbon source either. It is possible that this copepod is feeding on organic matter from the littoral zone composed of both epilithon (average value -17‰) and terrestrial detritus (average value -26‰).

The analysis of carbon isotopic signature of zooplanktonic community in the study lakes revealed species-specific differences in the carbon sources. The cladoceran *D. pulicaria* relied mainly on bulk POM, shifting to a more herbivorous behavior in Río Seco Lake during the most productive ice-free period. The two calanoid copepods, *M. laciniatus* and *D. cyaneus*, showed marked differences in their carbon source, the first depending on pelagic algae and the latter exploiting the littoral zone. Therefore, in these simple lake ecosystems, it seems that the different zooplankton species might coexist due to a segregation of their food sources.

According to the results obtained, it can be assumed that POM of both study lakes is composed not only of phytoplankton but also of more ^{13}C enriched organic matter. Typically, terrestrially derived organic matter has higher $\delta^{13}\text{C}$ values than that derived from phytoplankton (FRY & SHERR, 1984). Lakes with important inputs of organic matter from terrestrial vegetation of the catchment would show $\delta^{13}\text{C}$ values of POM typical of terrestrial detritus, which could mask completely the isotopic signature of phytoplankton (JONES ET AL. 1998; GU ET AL. 1994; MEILI ET AL. 1996). Río Seco Lake is surrounded by terrestrial vegetation and it has temporal inlets that drain water from the catchment. Measurements of the carbon isotope ratios of Río Seco catchment vegetation yielded an average value of 26‰. Therefore, mean $\delta^{13}\text{C}$ values of POM in Río Seco Lake (-28‰ in 2001, and -26‰ in 2002) clearly reflect the isotopic signature of the organic matter derived from its catchment vegetation. This indicates that, in this lake, POM is not only composed by phytoplankton but also by terrestrial detritus. $\delta^{13}\text{C}$ of *Daphnia pulicaria* in 2001 indicates that there was a dependence of the pelagic food web of Río Seco Lake on allochthonous sources of organic carbon derived from

terrestrial vegetation.

By contrast, in La Caldera Lake, inputs of terrestrial organic matter from the catchment are expected to be negligible due to lacking terrestrial vegetation and stream inflows to the lake. Therefore, it would be expected that POM in this lake showed $\delta^{13}\text{C}$ values typical of phytoplankton derived organic matter. However, the average $\delta^{13}\text{C}$ values of POM in this lake (-26‰ in 2001 and -23‰ in 2002) reflect the isotopic signature of terrestrially derived organic matter, suggesting that La Caldera Lake receives inputs of terrestrial detritus from sources different than the catchment. Previous studies have reported that ice thaw accounts for significant inputs of nutrients to La Caldera lake, probably derived from accumulated atmospheric deposition over the winter (VILLAR-ARGÁIZ ET AL. 2001). Therefore, it might be expected that ice melting also accounts for a significant input of terrestrial detritus to the lake. In both study years, ice thaw took place only during the first two or three weeks of the sampling period. Therefore, if ice melting was the only source of terrestrial detritus, $\delta^{13}\text{C}$ of POM should have decreased to typical phytoplanktonic values during the rest of the ice-free period. However, carbon isotope ratios of POM in La Caldera Lake were rather stable over the ice-free period in both study years, and reflected the isotopic signature of terrestrially derived organic matter during the whole period of study. This suggests that there might be another source of terrestrial detritus to La Caldera Lake. It has been reported that atmospheric dust contains significant amounts of lipid class compounds derived from vascular plants (CHESSELET ET AL. 1981; WAGNER, 1998, KAWAMURA & ISHIMURA, 2003). The isotopic composition of these plant-derived lipids is around -36‰ for C_3 plants and -21.5‰ for C_4 plants (COLLISTER ET AL. 1994, RIELEY ET AL. 1993), and a recent study reported values of $\delta^{13}\text{C}$ of plant-derived lipids contained in atmospheric dust that ranged between -25‰ and -33‰ (SCHEFUß ET AL. 2003). These authors observed a high content in C_4 plant-derived lipids in Saharan dust samples (SCHEFUß ET AL. 2003). Analysis of the dust deposition over the study lakes revealed that it contained significant amounts of dissolved organic carbon during both study years. Hence, it might be possible that La Caldera Lake receives atmospheric inputs of plant-derived material and terrestrial detritus, leading to the observed high $\delta^{13}\text{C}$ values of POM. $\delta^{13}\text{C}$ values of the cladoceran *Daphnia pulicaria* during both study years suggest that the pelagic food web of La Caldera Lake depends upon allochthonous sources of organic carbon that might be derived from atmospheric deposition. Nevertheless,

carbon isotope ratio measurements of atmospheric deposition would be required to confirm or reject this hypothesis. Finally, it would be possible that, similarly to La Caldera Lake, isotopic signature of POM in Río Seco Lake reflects inputs of terrestrial organic matter from atmospheric deposition instead of from its catchment. However, given the characteristics of Río Seco Lake catchment, even if atmospheric inputs of terrestrial organic matter are entering the lake, the relative contribution of inputs from the watershed would be expected to be noticeably higher.

In conclusion, carbon stable isotope ratios of food web components suggest that, despite contrasting catchments, the food web of both study lakes is partially supported by allochthonous carbon which might be derived from atmospheric deposition in the lake with no inputs from runoff (La Caldera Lake).

EPÍLOGO

*“... the dynamics of long term soil and ecosystem development
cannot be evaluated as a local phenomenon in isolation:
nowhere on Earth is that isolated”*

Chadwick et al. (1999)

Hoy en día, la Limnología y la Biogeoquímica se enfrentan a nuevos retos que constituyen una excelente oportunidad para la investigación y el pensamiento creativo. LIKENS (2004) presenta, como ejemplo de estos retos, los factores que controlan los flujos de nutrientes (con especial atención a la deposición atmosférica), el efecto del cambio climático sobre los ciclos biogeoquímicos, y las interacciones de los elementos entre el aire, la tierra, y el agua. En la misma línea, la National Science Foundation, considera como una de las prioridades del desarrollo actual de la investigación en Ciencias Ambientales, la identificación de las fuentes y los sumideros de nutrientes y la comprensión de los factores químicos, físicos y climáticos que los controlan (PFIRMAN & AC-ERE, 2003).

La comunidad científica coincide a la hora de establecer las herramientas necesarias para alcanzar los retos que se plantean en el marco de las ciencias acuáticas y la biogeoquímica. En primer lugar, la creciente complejidad de las cuestiones que se plantean, en las que existe una conjunción de factores biológicos, químicos y climáticos, requiere una aproximación interdisciplinar para alcanzar un conocimiento no parcelado de los procesos que tienen lugar en los ecosistemas. Esta llamada a la interdisciplinariedad ha sido realizada durante los últimos años desde múltiples foros de discusión científica (LIKENS, 1998; DUARTE & PIRO, 2001; PFIRMAN & AC-ERE, 2003; LIKENS, 2004). Por otro lado, esta unión de disciplinas para resolver problemas debe combinarse con el uso de nuevas tecnologías sofisticadas como el análisis de isótopos estables o la información derivada de satélites (LIKENS, 2004).

Con esta Tesis Doctoral he pretendido que mi trabajo se enmarcara dentro de las principales líneas de investigación propuestas por la comunidad científica como retos actuales de la limnología y la biogeoquímica. La principal novedad de este estudio reside, a mi juicio, en el establecimiento de un vínculo entre procesos climáticos globales, representados por la deposición de aerosoles, y la biogeoquímica de dos lagunas de alta montaña. Para llevar a cabo este estudio ha sido necesaria una aproximación interdisciplinar, poco empleada hasta el momento en estudios de limnología. Además, desde el uso de datos procedentes de satélites hasta el análisis de isótopos estables, un amplio gradiente de sofisticadas herramientas ha sido utilizado para abordar la cuestión planteada en esta memoria de Tesis Doctoral.

La aproximación interdisciplinar utilizada para realizar esta Tesis Doctoral se refleja, principalmente, en el primer capítulo de la memoria en el que se lleva a cabo

un análisis exhaustivo de la deposición atmosférica alejado de un enfoque ecológico. Además, en esta primera parte de la memoria se introduce el uso de herramientas sofisticadas como las imágenes y datos numéricos procedentes de satélites y el análisis de retrotrayectorias.

El estudio realizado sobre la deposición atmosférica sobre Sierra Nevada ha permitido enriquecer nuestro conocimiento acerca de la magnitud y composición de los aportes atmosféricos sobre este extremo del Mediterráneo occidental, menos estudiado que otras zonas de la cuenca (HERUT ET AL. 1999; MARKAKI ET AL. 2003). Los resultados presentados en esta memoria representan la serie de datos más completa de deposición atmosférica seca y húmeda, tanto por su extensión temporal como en cuanto a la cantidad de parámetros cuantificados, existente hasta la fecha sobre esta zona, y una de las más exhaustivas realizadas sobre la cuenca mediterránea. Los datos presentados en este estudio de aportes atmosféricos de elementos como el fósforo, el calcio o el carbono orgánico pueden constituir un herramienta de gran utilidad para investigadores de otras disciplinas científicas. Por otro lado, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la importancia de distinguir entre deposición seca y húmeda. La contribución relativa de cada una de ellas al aporte total es altamente variable entre zonas geográficas lo que imposibilita la extrapolación de resultados entre regiones con diferentes regímenes de precipitación.

También en el primer capítulo de la memoria se introduce una de las novedosas líneas propuestas por la comunidad científica internacional: el efecto de factores climáticos sobre procesos que tienen lugar a una escala local. La deposición atmosférica está muy influenciada por factores locales como la cercanía a zonas de actividad humana. Gracias a la existencia de datos semanales tomados durante dos años completos se pudo apreciar un claro patrón estacional en la deposición atmosférica sobre Sierra Nevada, con máximos en primavera y verano. Este patrón apareció controlado, en parte, por la posición de la zona de Convergencia Intertropical y la oscilación Noratlántica. Este hecho constituye un resultado de gran interés ya que demuestra que, en Sierra Nevada, la deposición atmosférica está afectada por factores que trascienden la escala local.

Los resultados obtenidos en el segundo y tercer capítulo de esta memoria de Tesis presentan robustas evidencias de la existencia de un vínculo entre factores climáticos y la biogeoquímica de las lagunas de Sierra Nevada. Al contrario de lo observado en el resto de lagos de alta montaña europeos, las lagunas de Sierra Nevada

no se encuentran sometidas a procesos intensos de deposición ácida sino a aportes atmosféricos procedentes principalmente de la región sahariana. El muestreo simultáneo de deposición de aerosoles y de las lagunas seleccionadas para llevar a cabo este estudio permitió percibir la existencia de una conexión directa entre estas entradas atmosféricas y variables químicas y biológicas de las lagunas. La deposición de aerosoles sobre la superficie de las lagunas explica parte de la variabilidad del ambiente iónico y de la disponibilidad de nutrientes. Además, los nutrientes inorgánicos y orgánicos contenidos en estos aerosoles son asimilables por el bacterioplancton y el fitoplancton y, en consecuencia, las entradas atmosféricas de nutrientes tienen la capacidad de inducir en estas lagunas producción nueva o no regenerada (Cuadro E.1).

CUADRO E.1. PRODUCCIÓN NUEVA Y PRODUCCIÓN REGENERADA

Un aspecto fundamental de la relación entre producción y nutrientes en ecosistemas acuáticos es la distinción entre *producción nueva* y *producción regenerada*. En los casos en los que los nutrientes producto de la remineralización de la materia orgánica son la única forma disponible, hablamos de producción regenerada. Por el contrario, cualquier entrada de nutrientes externos al sistema provoca que al menos una parte de la producción sea considerada como producción nueva o no regenerada.

De RODRÍGUEZ (1999).

Por último, en el capítulo final de esta memoria de Tesis se incorpora una sofisticada herramienta que en los últimos años ha demostrado ser de gran utilidad para resolver cuestiones relacionadas con las fuentes y flujos de los elementos a través de los ecosistemas: el análisis de isótopos estables. La hipótesis de partida era que, en la laguna de La Caldera, la red trófica mostraría una firma isotópica basada en materia orgánica de origen fitoplanctónico, ya que esta laguna no recibe aportes alóctonos por escorrentía. Sin embargo, el análisis de isótopos estables reveló un origen de vegetación terrestre en la materia orgánica particulada de esta laguna. La incorporación de este material de origen terrestre a la red trófica tuvo lugar a través del cladóceros *Daphnia pulicaria*. Futuros estudios que incluyan el análisis de la composición isotópica del carbono orgánico contenido en la deposición atmosférica ayudarían a esclarecer si los aportes atmosféricos son responsables de este inesperado

marcaje típicamente terrestre de la materia orgánica particulada de la laguna de La Caldera.

Por otro lado, el análisis de isótopos estables de los organismos del zooplancton puso de manifiesto la complejidad asociada a las formas de alimentación de los organismos filtradores. En la conferencia inaugural del XII Congreso de la Asociación Española de Limnología (Valencia, 2000), el profesor Ramón Margalef exponía varias cuestiones que, a su juicio, no habían sido aún resueltas en la investigación limnológica. Entre ellas destacaba las formas de alimentación de los organismos filtradores y exponía que “(...) sus mecanismos implican un dominio y control prodigiosos de las propiedades de un fluido turbulento, que parece que, por arte de magia, conduce las partículas hasta la misma boca (...)” (MARGALEF, 2001). Ciertamente, en este estudio el análisis de isótopos estables reveló que en la laguna de Río Seco, *Daphnia pulicaria* cambiaba su comportamiento alimenticio de detritívoro a herbívoro bajo condiciones de mayor concentración de fitoplancton. Estos resultados revelan la capacidad de estos organismos, tradicionalmente considerados filtradores indiscriminados, de seleccionar su alimento entre una amalgama de sustratos orgánicos de diferentes calidades.

A la luz de los resultados obtenidos en esta memoria de Tesis Doctoral, las características químicas y biológicas de ecosistemas remotos como las lagunas de Sierra Nevada podrían modificarse sustancialmente como consecuencia de cambios en los patrones climáticos globales ya que éstos controlan, en parte, la magnitud y composición de la deposición atmosférica. El hecho de abordar una cuestión, en mi opinión tan novedosa y en la que están implicadas múltiples disciplinas lleva inevitablemente asociado el riesgo de dejar numerosos cabos sueltos. Todas las cuestiones que dejo sin resolver una vez finalizada esta memoria de Tesis Doctoral se me presentan como la base de nuevos retos y espero que futuras investigaciones desvelen, poco a poco, los factores que controlan los flujos de nutrientes a los ecosistemas y el papel de factores climáticos en la biogeoquímica de ecosistemas. A lo largo de esta memoria de Tesis Doctoral he mostrado evidencias de que no es posible alcanzar un pleno conocimiento del funcionamiento de los ecosistemas acuáticos limitándose al análisis de sus dinámicas internas. Ningún lugar de la Tierra está tan aislado.

CONCLUSIONES

1. La deposición atmosférica anual de material particulado sobre Sierra Nevada es superior a la registrada en el noroeste del Mediterráneo e inferior a la del este de esta cuenca.
2. La deposición atmosférica de material particulado en el sureste de la Península Ibérica está controlada por factores que trascienden la escala local, como indica su dependencia de la posición de la zona de convergencia Inter-tropical y la oscilación Nor-Atlántica.
3. La deposición atmosférica sobre Sierra Nevada se ve afectada de manera notable por las intrusiones de origen sahariano que incrementan la cantidad depositada de material particulado, fósforo total, calcio y magnesio.
4. La deposición seca es la principal vía de entrada al sureste de la Península Ibérica de material particulado y de elementos como el fósforo y el calcio. Por el contrario, la cantidad de compuestos de nitrógeno depositada por la precipitación húmeda es mayor que por la deposición seca.
5. La deposición seca representa la mitad de los aportes atmosféricos de carbono orgánico soluble en agua al sureste de la Península Ibérica.
6. La deposición atmosférica de calcio explica parte de la variabilidad de la concentración de este elemento de las lagunas estudiadas. Este hecho señala a la deposición atmosférica como causa del elevado contenido en calcio de los lagos de Sierra Nevada en relación a otros lagos de montaña europeos.
7. La deposición atmosférica modula el estado de limitación por nutrientes inorgánicos (razón nitrógeno total: fósforo total) de las lagunas estudiadas.
8. Los aportes atmosféricos tanto de nutrientes inorgánicos como de sustrato orgánico inducen un incremento de la abundancia bacteriana en la laguna de La Caldera. Esta respuesta del bacterioplancton a la deposición atmosférica es menos evidente en la laguna de Río Seco.

9. Los aportes atmosféricos de fósforo inducen un incremento en la concentración de clorofila de las dos lagunas estudiadas.
10. Los aportes atmosféricos de fósforo pueden modificar la estructura de la comunidad fitoplanctónica de la laguna de La Caldera.
11. La composición isotópica de la materia orgánica particulada de las dos lagunas de estudio refleja un origen de vegetación terrestre. Los aportes atmosféricos podrían explicar este origen en la laguna de La Caldera, que no recibe aportes por escorrentía.
12. La composición isotópica del cladóceros *Daphnia pulicaria* indica que la red trófica de ambas lagunas de estudio se encuentra parcialmente sustentada por carbono orgánico de origen terrestre.
13. Las relaciones encontradas entre los aportes atmosféricos y las características químicas y biológicas de las lagunas estudiadas ponen de manifiesto la existencia de un vínculo entre fenómenos climáticos a escala global y la biogeoquímica de estos sistemas, demostrando que no es posible alcanzar un pleno conocimiento del funcionamiento de estos ecosistemas limitándose al estudio de sus dinámicas internas.

1. Annual atmospheric deposition of particulate matter over Sierra Nevada is higher than that registered in Northwestern Mediterranean and lower than in the Eastern basin.
2. Atmospheric deposition of particulate matter in Southeastern Iberian Peninsula is controlled by factors that transcend local scale, as indicated by its dependence of Inter-tropical Convergence Zone position and North Atlantic Oscillation.
3. Atmospheric deposition over Sierra Nevada is affected noticeably by Saharan dust outbreaks which enhance the amount deposited of particulate matter, total phosphorus, calcium and magnesium.
4. Dry deposition is the main way of entrance to Southeastern Iberian Peninsula of particulate matter and elements such as phosphorus and calcium. By contrast, the amount of nitrogen compounds deposited through wet deposition is higher than through dry deposition.
5. Dry deposition represents half the total atmospheric inputs of soluble organic carbon at Southeastern Iberian Peninsula.
6. Calcium atmospheric deposition explains part of the variability in calcium concentration in the study lakes. This fact points out atmospheric deposition as the cause of high calcium content in Sierra Nevada lakes in relation to other mountain lakes in Europe.
7. Atmospheric deposition modulates inorganic nutrient limitation status (total nitrogen: total phosphorus ratio) of the study lakes.
8. Atmospheric inputs of both inorganic nutrients and organic substrate induce an increase of bacterial abundance in La Caldera Lake. This response of bacterioplankton to atmospheric deposition is less evident in Río Seco Lake.

9. Atmospheric inputs of phosphorus induce an increase in chlorophyll concentration in both study lakes.
10. Atmospheric inputs of phosphorus can modify phytoplankton community structure in La Caldera Lake.
11. Carbon isotopic composition of particulate organic matter in both study lakes reflects a terrestrial vegetation origin. Atmospheric inputs might explain this origin in La Caldera Lake, which does not receive inputs from runoff.
12. Isotopic composition of the cladoceran *Daphnia pulicaria* indicates that the food web of both study lakes is partially sustained by organic carbon of terrestrial origin.
13. The relationships found between atmospheric inputs and chemical and biological characteristics of the study lakes evidence the existence of a link between global climatic processes and lake biogeochemistry, indicating that it is not possible to totally understand the functioning of these ecosystems studying just their internal dynamics.

Referencias bibliográficas

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th ed. American Public Health Association, Washington DC.
- AMIOTTE-SUCHET, P., AUBERT, D., PROBST, J.L., GAUTHIER-LAFAYE, F., PROBST, A., ANDREX, F., VIVILLE, D. 1999. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France). *Chemical Geology* 159: 129-145.
- ARIMOTO, R. 2001. Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Reviews* 54: 29-42.
- ARTIÑANO, B., QUEROL, X., SALVADOR, P., RODRÍGUEZ, S., ALASTUEY, A. 2001. Assessment of airborne particulate matter in Spain in response to the new EU-directive. *Atmospheric Environment* 35: S43-S53.
- AVILA, A., QUERALT-MITJANS, I., ALARCÓN, M. 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 102 (D18): 21977-21996.
- AVILA, A., ALARCÓN, M., QUERALT, I. 1998. The chemical composition of dust transported in red rains -its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32: 179-191.
- BAINES, S., WEBSTER, K.E., KRATZ, T.K., CARPENTER, S.R., MAGNUSON, J.J. 2000. Synchronous behavior of temperature, calcium, and chlorophyll in lakes of northern Wisconsin. *Ecology* 81: 815-825.
- BAREA-ARCO, J., PÉREZ-MARTÍNEZ, C., MORALES-BAQUERO, R. 2001. Evidence of a mutualistic relationship between an algal epibiont and its host, *Daphnia pulex*. *Limnology & Oceanography* 46: 871-881.
- BARON, J., McKNIGHT D., DENNING, A.S. 1991. Sources of dissolved and particulate organic material in Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado, USA. *Biogeochemistry* 15: 89-110.
- BARON, J.S., CAINE, N. 2000. Temporal coherence of two alpine lake basins of the Colorado Front Range, USA. *Freshwater Biology* 43: 463-476.

- BARON, J.S., RUETH, H.M., WOLFE, A.M., NYDICK, A.R., MINEAR, J.T., MORASKA, B. 2000. Ecosystem responses to nitrogen deposition in the Colorado Front Range. *Ecosystems* 3: 352-368.
- BENNER, R., STROM, M. 1993. A critical-evaluation of the analytical blank associated with doc measurements by high-temperature catalytic-oxidation. *Marine Chemistry* 41: 153-160.
- BERGAMETTI, G., GOMES, L., COUDEGAUSSEN, G., ROGNON, P., LECOUSTUMER, M.N. 1989. African dust observed over Canary Islands - source-regions identification and transport pattern for some summer situations. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere* 94(D12): 14855-14864.
- BERGAMETTI, G., REMOUDAKI, E., LOSNO, R., STEINER, E., CHATENET, B., BUAT-MÉNARD, P. 1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14: 501-513.
- BJERRUM, C.J., CANFIELD, D.E. 2002. Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides. *Nature* 417 : 159-162.
- BONNET, S., GUIEU, C. 2004. Dissolution of atmospheric iron in seawater. *Geophysical Research Letters* 31, L03303, doi : 10.1029/2003GL018423.
- BRAND, W.A. 1996. High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 31: 225-235.
- BÜCHER, A., LUCAS, G. 1984. Sédimentation éolienne intercontinentales, poussières sahariennes et géologie. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaines* 8 : 151-165.
- BURKE, I.C., LAUENROTH, W.K., WESSMAN, C.A. 1997. Progress in Understanding Biogeochemical Cycles at Regional to Global Scales. In PACE, M.L. & GROFFMAN, P.M. [eds.]. *Successes, Limitations, and Frontiers in Ecosystem Science*. 7th Cary Conference, Institute of Ecosystem Studies, Millbrook, New York. Springer-Verlag New York, Inc.
- CAMACHO, A., EREZ, J., CHICOTE, A., FLORIN, M., SQUIRES, M.M., LEHMANN, C., BACHOFEN, R. 2001. Microbial microstratification, inorganic carbon photoassimilation and dark carbon fixation at the chemocline of the meromictic

- Lake Cadagno (Switzerland) and its relevance to the food web. *Aquatic Sciences* 63: 91-106.
- CAMACHO, A., WURTSBAUGH, W.A., MIRACLE, M.R., ARMENGOL, X., VICENTE E. 2003. Nitrogen limitation of phytoplankton in a Spanish karst lake with a deep chlorophyll maximum: a nutrient enrichment bioassay approach. *Journal of Plankton Research* 25: 397-404.
- CARLSON, T.N., PROSPERO, J.M. 1972. The large scale movement of Saharan air outbreaks over the northern equatorial Atlantic. *Journal of Applied Meteorology* 11: 283-297.
- CARRILLO, P., CRUZ-PIZARRO, L., MORALES-BAQUERO, R. 1990. Effects of unpredictable atmospheric allochthonous input on the light climate of an oligotrophic lake. *Verhandlungen der internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie* 24: 97-101
- CARRILLO, P., RECHE, I., CRUZ-PIZARRO, L. 1996. Quantification of the phosphorus released by zooplankton in an oligotrophic lake (La Caldera, Spain) - Regulating factors and adjustment to theoretical models. *Journal of Plankton Research* 18: 1567-1586.
- CARRILLO, P., MEDINA-SÁNCHEZ, J.M., VILLAR-ARGÁIZ, M. 2002. Algae-bacteria interaction in a high mountain lake: importance of spectral solar radiation. *Limnology & Oceanography* 47: 1294-1306.
- CHADWICK, O.A., DERRY, L.A., VITOUSEK, P.M., HUEBERT, B.J., HEDIN, L.O. 1999. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* 397: 491-497.
- CHAVES, A. Deposition atmosférica alrededor de la Central Térmica Teruel (NE España). *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Cataluña.
- CHESELET, R., FONTUGNE, N., BUAT-MENARD, P., EZAT, U., LAMBERT, C.E. 1981. The origin of particulate organic carbon in the marine atmosphere as indicated by its stable isotope composition. *Geophysical Research Letters* 8: 345-348.
- CHIAPELLO, I., PROSPERO, J.M., HERMAN, J.R., HSU, N.C. 1999. Detection of mineral dust over the North Atlantic Ocean and Africa with the Nimbus 7 TOMS. *Journal of Geophysical Research* 104(D8): 9277-9291.

- CHOU, L., WOLLAST, R. 1997. Biogeochemical behaviour and mass balance of dissolved aluminium in the Western Mediterranean. *Deep-Sea Research II* 44: 741-768.
- CHURCH, M.J., HUTCHINS, D.A., DUCKLOW, H.W. 2000. Limitation of bacterial growth by dissolved organic matter and iron in the southern ocean. *Applied & Environmental Microbiology* 66: 455-466.
- COLE, J.J., LIKENS, G.E., STRAYER, D.L. 1982. Photosynthetically produced dissolved organic carbon: an important carbon source for planktonic bacteria. *Limnology & Oceanography* 27: 1080-1090.
- COLE, J.J., McDOWELL, W.H., LIKENS, G.E. 1984. Sources and molecular weight of dissolved organic carbon in an oligotrophic lake. *Oikos* 42: 1-9.
- COLE, J.J., FINDLAY, S., PACE, M.L. 1988. Bacterial production in fresh and saltwater ecosystems: a cross-system overview. *Marine Ecology Progress Series* 43: 1-10.
- COLLISTER, J.W., RIELEY, G., STERN, B., EGLINTON, G., FRY, B. 1994. Compound specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism. *Organic Geochemistry* 21: 619-627.
- CONNELL, J.H. 1978. Diversity of tropical rainforests and coral reefs. *Science* 199: 1304-1310.
- COVENEY, M.F., WETZEL, R.G. 1992. Effects of nutrients on specific growth rate of bacterioplankton in oligotrophic lake water cultures. *Applied & Environmental Microbiology* 58: 150-156.
- CURRIE, D.J. 1990. Large-scale variability and interactions among phytoplankton, bacterioplankton, and phosphorus. *Limnology & Oceanography* 35: 1437-1455.
- D'ALMEIDA, G.A. 1986. A model for Saharan dust transport. *Journal of Climate and Applied Meteorology* 24: 903-916.
- DAVID, M.D., VANCE, G.F. 1991. Chemical character and origin of organic acids in streams and seepage lakes of central Maine. *Biogeochemistry* 12: 17-41.
- DE ANGELIS, M., GAUDICHET, A. 1991. Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years. *Tellus* 43B: 61-67.

- DEL GIORGIO, P.A., PETERS, R.H. 1993. Balance between phytoplankton production and plankton respiration in lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50: 282-289.
- DEL GIORGIO, P.A., FRANCE, R.L. 1996. Ecosystem-specific patterns in the relationship between zooplankton and POM or microplankton $\delta^{13}\text{C}$. *Limnology & Oceanography* 41 (2): 359-365.
- DENIRO, M.J., EPSTEIN, S. 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 495-506.
- DENIRO, M.J., EPSTEIN, S. 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45: 341-351.
- DENTENER, F.J., CARMICHAEL, G.R., ZHANG, Y., LELIEVELD, J., CRUTZEN, P.J. 1996. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *Journal of Geophysical research* 101(D17): 22869-22889.
- DESBOEUF K.V., LOSNO, R., VIMEUX, F., CHOLBI, S. 1999. The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust. *Journal of Geophysical Research* 104(D17): 21287-21299.
- DOWNING, J.A., McCAULEY, E. 1992. The nitrogen: phosphorus relationship in lakes. *Limnology & Oceanography* 37: 936-945.
- DRAXLER, R.R., ROLPH, G.D. 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- DUARTE, C.M., PIRO, O. 2001. Interdisciplinary Challenges and Bottlenecks in the Aquatic Sciences. *Limnology & Oceanography Bulletin* 10: 57-61.
- DUCE, R.A. 1986. The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus, and iron species on marine biological productivity, p. 497-529. In P. Buat-Ménard [ed]. *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. Kluwer.
- DUCE, R.A., TINDALE, N.W. 1991, Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology & Oceanography* 36: 1715-1726.

- DUCE, R.A., LISS, P.S., MERRILL, J.T., ATLAS, E.L., BUAT-MENARD, P., HICKS, B.B., MILLER, J.M., PROSPERO, J.M., ARIMOTO, R., CHURCH, T.M., ELLIS, W., GALLOWAY, J.N., HANSEN, L., JICKELLS, T.D., KNAP, A.H., REINHARDT, K.H., SCHENEIDER, B., SOUDINE, A., TOKOS, J.J., TSUNOGAU, S., WOLLAST, R., ZHOU, M. 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 5: 193-259.
- DUCKLOW, H.W. 1992. Factors regulating bottom-up control of bacteria biomass in open ocean plankton communities. *Archiv für Hydrobiologie* 37: 207-217.
- FAGGERBAKKE, K.M., HELDAL, M., NORLAND, S. 1996. Content of carbon, nitrogen, oxygen, sulfur, and phosphorus in native aquatic and cultured bacteria. *Aquatic Microbial Ecology* 10: 15-27.
- FRANCE, R.L. 1995a. Carbon-13 enrichment in benthic compared to planktonic algae: foodweb implications. *Marine Ecology Progress Series* 124: 307-312.
- FRANCE, R.L. 1995b. Differentiation between littoral and pelagic food webs in lakes using stable carbon isotopes. *Limnology & Oceanography* 40: 1310-1313.
- FRY, B., SHERR, E.B. 1984. $\delta^{13}\text{C}$ measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contributions to Marine Science* 27: 13-47.
- FRY, B. 1991. Stable isotope diagrams of freshwater food webs. *Ecology* 72: 2293-2297.
- GANOR, E., BRENNER, S., NEEMAN, E., LAVI, N. 1991. The chemical composition of aerosols settling in Israel following dust storms. *Atmospheric Environment* 25: 2665-2670.
- GIBSON, C.E., WU, Y., PINKERTON, D. 1995. Substance budgets of an upland catchment: the significance of atmospheric phosphorus inputs. *Freshwater Biology* 33: 385-392.
- GOERICKE, R., MONTOYA, J.P., FRY, B. 1994. Physiology of isotopic fractionation in algae and cyanobacteria. In K. Lajtha and R.H. Michener (eds). *Stable isotopes in ecology and environmental science*, pp. 187-221. Blackwell.
- GOUDIE, A.S., MIDDLETON, N.J. 2001. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews* 56: 179-204.

- GRAEDEL, T.E., CRUTZEN, P.J. 1993. Atmospheric change: an Earth system perspective. Freeman, W.H. and Company. New York.
- GREY, J., JONES, R.I. 1999. Carbon stable isotopes reveal complex trophic interactions in lake plankton. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 13: 1311-1314.
- GREY, J., JONES, R.I., SLEEP, D. 2001. Seasonal changes in the importance of the source of organic matter to the diet of zooplankton in Loch Ness, as indicated by stable isotope analysis. *Limnology & Oceanography* 46: 505-513.
- GRIFFIN, D.W., KELLOGG, C.A., GARRISON, V.H., SHINN, E.A. 2003. The global transport of dust - An intercontinental river of dust, microorganisms and toxic chemicals flows through the Earth's atmosphere. *American Scientist* 90: 228-235.
- GU, B., SCHELL, D.M., ALEXANDER, V. 1994. Stable carbon and nitrogen isotopic analysis of the plankton food web in a subarctic lake. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 51: 1338-1344.
- GUERZONI, S., CHESTER, R., DULAC, F., HERUT, B., LÖYE-PILOT, M.D., MEASURES, C., MIGON, C., MOLINAROLI, E., MOULIN, C., ROSSINI, P., SAYDAM, C., SOUDINE, A., ZIVERI, P. 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography* 44: 147-190.
- GUIEU, C., MARTIN, J.M., THOMAS, A.J., ELBAZ-POULICHET, F. 1991. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions: total concentrations, partitioning and fluxes. *Marine Pollution Bulletin* 22: 176-183.
- GUIEU, C., THOMAS, A. 1996. Saharan aerosol : from the soil to the Ocean. In The impact of desert dust across the Mediterranean. S. Guerzoni, R. Chester [eds.] *Kluwer Academic Publishers*, 207-216.
- GUIEU, C., LÖYE-PILOT, M.D., RIDAME, C., THOMAS, C. 2002. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: some biogeochemical implications for the Western Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research* 107 (D15), 10.1029/2001JD000582.
- HEINTZENBERG, J. 1989. Fine particles in the global troposphere: a review. *Tellus* 41B: 149-160

- HERMAN, J.R., BHARTIA, P.K., TORRES, O., HSU, N.C., SEFTOR, C., CELARIER, E. 1997. Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data. *Journal of Geophysical Research* 102(D14): 911-922.
- HERUT, B., KROM, M.D. 1996. Atmospheric inputs of nutrients and dust to the SE Mediterranean. In Guerzoni, S., Chester, R. [eds.]. *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer.
- HERUT, B., KROM, M.D., PAN, G., MORTIMER, R. 1999. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: sources, fluxes and possible impact. *Limnology & Oceanography* 44: 1683-1692.
- HERUT, B., COLLIER, R., KROM, M.D. 2002. The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean. *Limnology & Oceanography* 47: 870-878.
- HURRELL, J.W. 1995. Decadal trend in the North Atlantic Oscillation: regional temperatures and precipitations. *Science* 269: 676-679.
- HUTCHINSON, G.E. 1961. The paradox of plankton. *American Naturalist* 95: 137-147.
- INTERLANDI, S.J., KILHAM, S.S. 1998. Assessing the effects of nitrogen deposition on mountain waters: a study of phytoplankton community dynamics. *Water Science and Technology* 38: 139-146.
- JICKELLS, T., DAVIES, T.D., TRANTER, M., LANDSBERGER, S., JARVIS, K., ABRAHAMS, P. 1992. Trace-elements in snow samples from the scottish highlands - sources and dissolved particulate distributions. *Atmospheric Environment Part A-general Topics* 26: 393-401.
- JICKELLS, T. 1995. Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Marine Chemistry* 48: 199-214.
- JICKELLS, T. 1999. The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea: a synthesis. *Marine Chemistry* 68: 5-14.
- JONAS, P.R., CHARLSON, R.J., RODHE, H. 1995. Aerosols. In J.T. HOUGHTON, L.G. MEIRA FILHO, J. BRUCE, H. LEE, B.A., CALLANDER, E. HAITES, N. HARRIS, K. MASKELL [eds.]. *Climate Change 1994*. Cambridge University Press, Cambridge. Pp 127-162.

- JONES, J.C. 1979. A guide to methods for estimating microbial numbers and biomass in freshwater. *FBA Scientific Publication* n°39.
- JONES, R.I., GREY, J., SLEEP, D., QUARMBY, C. 1998. An assessment, using stable isotopes, of the importance of allochthonous organic carbon sources to the pelagic food web in Loch Ness. *Proceedings of the Royal Society of London B* 265 : 103-111.
- JONES, R.I., GREY, J., QUARMBY, C., SLEEP, D. 2001. Sources and fluxes of inorganic carbon in a deep, oligotrophic lake (Loch Ness, Scotland). *Global Biogeochemical Cycles* 15 (4): 863- 870.
- KARLSSON, J., JONSSON, A., MEILI, M., JANSSON, M. 2003. Control of zooplankton dependence on allochthonous organic carbon in humic and clear-water lakes in northern Sweden. *Limnology & Oceanography* 48: 269-276
- KAWAMURA, K., ISHIMURA, I. 2003. Four year's observations of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the Western North Pacific. *Global Biogeochemical Cycles* 17, pp.3.
- KIRCHMAN, D.L., MEON, B., COTTRELL, M.T., HUTCHINS, D.A., 2000. Carbon versus iron limitation of bacterial growth in the California upwelling regime. *Limnology & Oceanography* 45: 1681-1688.
- KLING, G.W., FRY, B., O'BRIEN, W.J. 1992. Stable isotopes and planktonic trophic structure in arctic lakes. *Ecology* 73: 561-566.
- KOPÁČEK, J., PROCHÁZKOVÁ L., STUHLÍK E., BLAŽKA, P. 1995. The nitrogen-phosphorus relationship in mountain lakes: Influence of atmospheric input, watershed, and pH. *Limnology & Oceanography* 40: 930-937.
- KOPÁČEK, J., JEJZLAR, J., STUHLÍK E., FOTT, J., VESELÝ, J. 1998. Reversibility of acidification of mountain lakes after reduction in nitrogen and sulphur emissions in Central Europe. *Limnology & Oceanography* 43: 357-361.
- KOPÁČEK, J., STUHLÍK E., STRAŠKRABOVÁ, V., PŠENÁKOVÁ, P. 2000. Factors governing nutrient status of mountain lakes in the Tatra Mountains. *Freshwater Biology* 43: 369-383.

- KRATZ, T.K., SORANNO, P.A., BAINES, S.B., BENSON, B.J., MAGNUSON, J.J., FROST, T.M., LATHROP, R.L. 1998. Interannual synchronous dynamics in north temperate lakes in Northern Wisconsin, USA. In D.G. GEORGE [ed.]. *Management of lakes and reservoirs during global climate change*. pp. 273-287. Kluwer Academics. Amsterdam.
- KRISTIANSEN, K., RIEMANN, B., FUHRMAN, J.A. 1992. Measurements of growth efficiency of freshwater phytoplankton. *Microbial Ecology* 24: 145-161.
- KUBILAY, N., NICKOVIC, S., MOULIN, C., DULAC, F. 2000. An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 34: 1293-1303.
- LAJTHA, K., MICHENER, R.H. 1994. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Methods in Ecology. Blackwell.
- LAURION, I., VENTURA, M., CATALAN, J., PSENNER, R., SOMMARUGA, R. 2000. Attenuation of ultraviolet radiation in mountain lakes: Factors controlling the among- and within-lake variability. *Limnology & Oceanography* 45: 1274-1288.
- LAWS, E.A., POPP, B.N., BIDIGARE, R.R., KENNICUTT, M.C., MACKO, S.A. 1995. Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and $[CO_2]_{aq}$: theoretical considerations and experimental results. *Geochimica & Cosmochimica Acta* 50: 1131-1138.
- LE-BELLOCH, O., GUERZONI, S., MOLINAROLI, E. 1996. Atmosphere-ocean mass fluxes at two coastal sites in sardinia 39-41 degrees N, 8-10 degrees E. In Guerzoni, S., Chester, R. [eds.]. *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishing, pp 217-222.
- LEE, S., FUHRMAN, J. 1987. Relationships between biovolume and biomass of naturally derived marine bacterioplankton. *Applied & Environmental Microbiology* 53: 1298-1303.
- LEGGETT, M.F., SERVOS, M.R., HESSLEIN, R., JOHANNSSON, O., MILLARD, E.S., DIXON, D.G. 1999. Biogeochemical influences on the carbon isotope signatures of Lake Ontario biota. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 56: 2211-2218.
- LENES, J.M., DARROW, B.P., CATTRALL, C., HEIL C.A. CALLAHAN M., VARGO, G.A., BYRNE, R.H., PROSPERO, J.M., BATES, D.E., FANNING, K.A., WALSH, J.J. 2001.

- Iron fertilization and the *Trichodesmium* response on the West Florida shelf. *Limnology & Oceanography* 46: 1261-1277.
- LI, X., MARING, H., SAVOIE, D., VOSS, K., PROSPERO, J.M. 1996. Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds. *Nature* 380: 416-419.
- LIKENS, G.E. 1998. Limitations to intellectual progress in ecosystem science. pp 247-271. In Pace, M.L., Groffman, P.M. [eds.]. *Successes, Limitations and Frontiers in Ecosystem Science*. 7th Cary Conference, Institute of Ecosystem Studies, Millbrook, New York. Springer-Verlag New York, Inc.
- LIKENS G.E. 2004. Biogeochemistry: some opportunities and challenges for the future. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 4: 5-24.
- LIM, B., JICKELLS, T.D., COLIN, J.D., LOSNO, R. 1994. Solubilities of Al, Pb, Cu and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 8: 349-362.
- LINDENSCHMIDT, K.E., CHORUS, I. 1998. The effect of water column mixing on phytoplankton succession, diversity and similarity. *Journal of Plankton Research* 20: 1927-1951.
- LITTMANN, T. 1991. Rainfall, temperature and dust storm anomalies in the African Sahel. *Geographical Journal* 157: 136-160.
- LÖYE-PILOT, M.D., MARTIN, J.M., MORELLI, J. 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321: 427-428.
- LÖYE-PILOT, M.D., MARTIN, J.M. 1996. Saharan dust input to the western Mediterranean: An eleven year record in Corsica. In Guerzoni, S., Chester, R. [eds.]. *The impact of desert dust across the Mediterranean*, pp. 191-199. Kluwer.
- MAGNUSON, J.J., BENSON, B.J., KRATZ, T.K. 1990. Temporal coherence in the limnology of a suite of lakes in Wisconsin, U.S.A. *Freshwater Biology* 23: 145-159.
- MALEY, J. 1982. Dust, clouds, rain types and climatic variations in tropical north Atlantic. *Quaternary Research* 18: 1-16.

- MARGALEF, R. 1997. Our Biosphere. KINNE, O. [ed.]. *Excellence in Ecology* 10. Ecology Institute. Germany.
- MARGALEF, 2001. Cabos sueltos. *Limnetica* 20: 1-2.
- MARKAKI, Z., OIKONOMOU, K., KOCAK, M., KOUVARAKIS, G., CHANIOTAKI, A., KUBILAY, N., MIHALOPOULOS, N. 2003. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine basin, eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in sea water productivity. *Limnology & Oceanography* 48: 1557-1568.
- MARTIN, J.H., ELBAZ-POULICHET, F., GUIEU, C., LÖYE-PILOT, M.D., HAN, G. 1989. River versus atmospheric input of material to the Mediterranean: An overview. *Marine Chemistry* 28: 159-182.
- MARTINEZ, R. 1975. First report on the limnology of the alpine lake La Caldera in the Penibetic Mountains (Sierra Nevada, Granada, Spain). *Verhandlungen der internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie* 19: 1133-1139.
- McCONNAUGHEY, T., MCROY, C.P. 1979. Food-web structure and the fractionation of carbon isotopes in the Bering Sea. *Marine Biology* 53: 257-262.
- MCDOWELL, W.H., LIKENS, G.E. 1988. Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley. *Ecological Monographs* 58: 177-195.
- MEDINA-SÁNCHEZ, J. 2002. El eslabón fitoplancton-bacteria en un ecosistema de alta montaña: estructura, función y regulación. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- MEILI, M., KLING, G.W., FRY, B., BELL, R.T., AHLGREN, I. 1996. Sources and partitioning of organic matter in a pelagic food web inferred from the isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of zooplankton species. *Archiv für Hydrobiologie Special Issues in Advanced Limnology* 48: 53-61.
- MICHENER, R.H., SCHELL, D.M. 1994. Stable isotope ratios as tracers in marine aquatic food webs. In K Lajtha and RH Michener [eds.]. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, pp. 138-157. Blackwell.
- MIDDLETON, N.J. 1985. Effect of drought on dust production in the Sahel. *Nature* 316: 431-434.

- MIDDLETON, N.J., GOUDIE, A.S. 2001. Saharan dust: sources and trajectories. *Transactions of the Institute of British Geographers* 26: 165-181.
- MIGON, C., SANDRONI, V. 1999. Phosphorus in rainwater: partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean. *Limnology & Oceanography* 44: 1160-1165.
- MINAGAWA, M., WADA, E. 1984. Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains: further evidence and the relation between ^{15}N and animal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 1135-1140.
- MOLAR Water Chemistry Group 1999. The MOLAR Project: atmospheric deposition and lake water chemistry. In STRAŠKRABOVÁ, V., CALLIERI C., FOTT J. (Guest editors). Pelagic food web in mountain lakes. Mountain Lakes Research Program. *Journal of Limnology* 58: 88-106.
- MONTOYA, J.P., MCCARTHY, J.J. 1995. Isotopic fractionation during nitrate uptake by phytoplankton grown in continuous culture. *Journal of Plankton Research* 17: 439-464.
- MOOK, W.G., BOMMERSON, J.C., STAVERMAN, W.H. 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters* 22: 169-176.
- MOORE, B. III, GILDEA, M.P., VOROSMARTY, C.J., SKOLE, D.L., MELILLO, J.M., PETERSON, B.J., RATETTER, E.B., STEUDLER, P.A. 1989. Biogeochemical cycles. In RAMBLER, M.B., MARGULIS, L., FESTER, R. [eds.] *Global Ecology: towards a science of the Biosphere*. Academic Press.
- MORALES-BAQUERO, R., CARRILLO, P., RECHE, I., SÁNCHEZ-CASTILLO, P. 1999. Nitrogen-phosphorus relationship in high mountain lakes: effects of the size of catchment basins. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 56: 1809-1817.
- MORRIS, D.P., LEWIS, W.M. 1988. Phytoplankton nutrient limitation in Colorado mountain lakes. *Freshwater Biology* 20: 315-327.
- MORRIS, D.P., LEWIS, W.M. 1992. Nutrient limitation of bacterioplankton growth in Lake Dillon, Colorado. *Limnology & Oceanography* 37: 1179-1192.

- MOULIN, C. 1997. Transport atmosphérique de poussières africaines sur la Méditerranée et l'Atlantique : climatologie satellitale à partir des images Météosat VIS (1983-1994) et relations avec le climat. Thèse de Doctorat. Université Paris 6.
- MOULIN, C., LAMBERT, E.C., DULAC, F., DAYAN, U. 1997. Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation. *Nature* 387: 691-694.
- MÜLLER, H.J. 1984. *Ökologie*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena.
- MURPHY, J., RILEY, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36.
- PFIRMAN, S., AC-ERE. 2003. Complex Environmental Systems: Synthesis for Earth, Life, and Society in the 21st Century, A report summarizing a 10-year outlook in environmental research and education for the National Science Foundation, 68 pp.
- NYDICK, K.R., LAFRANCOIS B.M., BARON, J.S., JOHNSON B.M. 2003. Lake-specific responses to elevated atmospheric nitrogen deposition in the Colorado Rocky Mountains, U.S.A. *Hydrobiologia* 510: 103-114.
- PADISÁK, J. 1993. The influence of different disturbance frequencies on the species richness, diversity and equitability of phytoplankton in shallow lakes. *Hydrobiologia* 249: 135-156.
- PETERS, H.R. 1977. Availability of atmospheric orthophosphate. *Journal of Fisheries of the Research Board of Canada* 34: 918-924.
- PETERSON, B.J., FRY, B. 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review of Ecology and Systematics* 18: 293-320.
- POPP, B.N., LAWS, E.A., BIDIGARE, R.R., DORE, J.E., HANSON, K.L., WAKEHAM, S.G. 1998. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 69-77.
- PORTER, K.G., FEIG, Y.S. 1980. The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora. *Limnology & Oceanography* 25: 943-948.
- PROSPERO, J.M. SAVOIE, D.L. 1989. Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean. *Nature* 339: 687-689.

- PROSPERO, J.M., SCHMITT, R., CUEVAS, E., SAVOIE, D., GRAUSTEIN, W., TURKENIAN, A., VOLZ-THOMAS, S., OLTMANS, H., LEVY, H., DIAZ, A. 1995. Temporal variability of ozone and aerosols in the free troposphere over the eastern North Atlantic. *Geophysical Research Letters* 22: 2925-2928.
- PROSPERO, J.M., BARRETT, K., CHURCH, T., DENTENER, F., DUCE, R.A., GALLOWAY, J.N., LEVY II, H., MOODY, J., QUINN, P. 1996. Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic basin. *Biogeochemistry* 35: 27-73.
- PROSPERO, J.M., LAMB, P.J. 2003. African droughts and dust transport to the Caribbean: climate change implications. *Science* 302: 1024-1027.
- PSENNER, R., CATALAN, J. 1994. Chemical composition of water in crystalline basins: a compromise between atmospheric deposition, geologic background, biological activity, and human action. In R. Margalef [ed.]. *Limnology now -a paradigm of planetary problems*. Elsevier.
- PSENNER, R. 1999. Living in a dusty world: Airborne dust as a key factor for alpine lakes. *Water Air & Soil Pollution* 112: 217-227.
- PUGA, E. 1971. Investigaciones petrológicas en Sierra Nevada Occidental (Cordilleras Béticas, España). Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- PULIDO-VILLENA, E., ORTEGA-RETUERTA, E., MORALES-BAQUERO, R., RECHE, I. 2003. El papel de la escala en los patrones de variación del bacterioplancton en lagunas de alta montaña. *Limnetica* 22: 183-193.
- QUEROL, X. [coord.]. 2001. Estudio y Evaluación de la Contaminación Atmosférica por Material Particulado en España. Primer informe. Desarrollo metodológico para estudio de series temporales de partículas. Elaborado por Instituto de Ciencias de la Tierra, CSIC, CIEMAT, CEAM, Instituto de Salud Carlos III. Ministerio de Medio Ambiente.
- QUEROL, X., ALASTUEY, A., RODRÍGUEZ, S., VIANA, M.M., ARTIÑANO, B., SALVADOR, P., MANTILLA, E., SANTOS, S.G.D., PATIER, R.F., ROSA, J.D.L., CAMPA, A.S.D.L. 2002. Interpretación de series temporales (1996-2000) de niveles de partículas en suspensión en España. Ministerio de Medio Ambiente. pp 555.
- QUEROL, X., ALASTUEY, A., RODRÍGUEZ, S., VIANA, M.M., ARTIÑANO, B., SALVADOR, P., MANTILLA, E., SANTOS, S.G.D., PATIER, R.F., ROSA, J.D.L., CAMPA, A.S.D.L.,

- MENEDEZ, M. 2003. Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España. Informes finales. IJA-CSIC, ISCIII, CIEMAT, Universidad de Huelva, Universidad del País Vasco. Ministerio de Medio Ambiente.
- RAU, G.H. 1978. Carbon-13 depletion in a subalpine lake: carbon flow implications. *Science* 201: 901-902.
- RECHE, I., PUGNETTI, A., CRUZ-PIZARRO, L., CARRILLO, P. 1996. Relationship between bacteria and phytoplankton in a high mountain lake: Importance of the organic carbon released by pelagic algae for bacterioplankton. *Archiv für Hydrobiologie* 48: 31-38.
- RECHE, I., CARRILLO, P., CRUZ-PIZARRO, L. 1997. Influence of metazooplankton on interactions of bacteria and phytoplankton in an oligotrophic lake. *Journal of Plankton Research* 19: 631-646.
- RECHE, I., PACE, M.L., COLE, J.J. 1998. Interactions of photobleaching and inorganic nutrients in determining bacterial growth on colored dissolved organic carbon. *Microbial Ecology* 36: 270-280.
- RECHE, I., PULIDO-VILLENA, E., CONDE-PORCUNA, J.M., CARRILLO, P. 2001. Photoreactivity of dissolved organic matter from high mountain lakes of Sierra Nevada (Spain). *Arctic, Antarctic and Alpine Research* 33: 426-434.
- REYNOLDS, C.S. 1984. *The Ecology of Freshwater Phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge.
- RIBER, H.H., WETZEL, R.G. 1987. Boundary-layer and internal diffusion effects on phosphorus fluxes in lake periphyton. *Limnology & Oceanography* 32: 1181-1194.
- RICE, W.R. 1989. Analyzing tables of statistical tests. *Evolution* 43: 223-225.
- RIDAME, C. 2001. Rôle des apports atmosphériques d'origine continentale dans la biogéochimie marine: Impact des apports sahariens sur la production primaire en Méditerranée. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie.
- RIDAME, C., GUIEU, C. 2002. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. *Limnology & Oceanography* 47: 856-869.

- RIDAME, C., MOUTIN, T., GUIEU, C. 2003. Does phosphate adsorption onto Saharan dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea? *Oceanologica Acta* 26: 629-634.
- RIELEY, G., COLLISTER, J.W., STERN, B., EGLINTON, G. 1993. Gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry of leaf wax n-alkanes from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 7: 488-491.
- RIGLER, F.H., PETERS, R.H. 1995. Science and Limnology. O. KINNE [ed.]. Ecology Institute. Germany.
- ROBBINS, R.C., CADLE, R.D., ECKHARDT, D.L. 1959. The conversion of sodium chloride to hydrogen chloride in the atmosphere. *Journal of Meteorology* 16: 53-56.
- RODRÍGUEZ, J. 1999. Ecología. Ed. Pirámide.
- RODRÍGUEZ, S., QUEROL, X., ALASTUEY, A., KALLOS, G., KAKALIAGOU, O. 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35: 2433-2447.
- ROLPH, G.D. 2003. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- ROSENZWEIG, M.L. 1971. Paradox of enrichment: destabilization of exploitation ecosystems in ecological time. *Science* 171: 385-387.
- SANDGREN, C.D., ROBINSON, J.V. 1984. A stratified sampling approach to compensating for non-random sedimentation of phytoplankton cells in inverted microscope settling chamber. *British Phycological Journal* 19: 67-72.
- SAVOIE, D.L., PROSPERO, J.M., SALTZMAN, E.S. 1989. Non-sea-salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados: Evidence for long range transport. *Journal of Geophysical Research* 94: 5069-5080.
- SCHEFUß E., RATMEYER, V., STUUT, J.B.W., JANSEN, J.H.F., DAMSTÉ, J.S.S. 2003. Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 1757-1767.

- SCHIFF, S.L., ARAVENA, R., TRUMBORE, S.E., DILLON, P.J. 1990. Dissolved organic carbon cycling in forested watersheds: a carbon isotope approach. *Water Resources Research* 26: 2949-2957.
- SCHINDLER, D.W., CURTIS, P.J., PARKER, B.R., STANTON, M.P. 1996. Consequences of climate warming and lake acidification for UV-B penetration in North American boreal lakes. *Nature* 379: 705-708.
- SCHLESINGER, W.H., GRAY, J.T., GILLIAM, F.S. 1982. Atmospheric deposition processes and their importance as sources of nutrients in a chaparral ecosystem of Southern California. *Water Resources Research* 18: 623-629.
- SCHLESINGER, W.H. 1997. *Biogeochemistry*. Academic Press.
- SCHÜTZ, L., JAENICKE, R., PIETREK, H. 1981. Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean. In Péwé, T.L. [ed.]. *Desert dust*. Geological Society of America Special Paper 186: 87-100.
- SINGH, H., CHEN, Y., STAUDT, A., JACOB, D., BLAKE, D., HEIKES, B., SNOW, J. 2001. Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. *Nature* 410: 1078-1081.
- SIROIS, A., VET, R., MACTAVISH, D. 2001. Atmospheric deposition to the Turkey Lakes watershed: temporal variations and characteristics. *Ecosystems* 4: 503-513.
- SMITH, F.R., WALKER, N.A. 1980. Photosynthesis by aquatic plants: effects of unstirred layers in relation to assimilation of CO₂ and HCO₃⁻ and to carbon isotopic discrimination. *New Phytology* 86: 245-259.
- SOKAL, R.R., ROHLF, F.J. 1994. *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research*. W.H. Freeman & Co. 3rd Edition.
- SOKOLIK, I.N., WINKER, D.M., BERGAMETTI, G., GILLETTE, D.A., CARMICHAEL, G., KAUFMAN, Y.J., GOMES, L., SCHUETZ, L., PENNER, J.E. 2001. Introduction to special section: Outstanding problems in quantifying the radiative impacts of mineral dust. *Journal of Geophysical Research* 106(D16): 18015-18027.
- SOMMARUGA, R., PSENNER, R., SCHAFFERER, E., KOINIG, K.A., SOMMARUGA-WOGRATH, S. 1999. Dissolved organic carbon concentration and phytoplankton biomass in high-mountain lakes of the Austrian Alps: Potential effect of climatic warming on UV underwater attenuation. *Arctic, Antarctic and Alpine Research* 31: 247-253.

- SOMMARUGA-WÖGRATH, S., KOINIG, K.A., SCHMIDT, R., SOMMARUGA, R., TESSADRI, R., PSENNER, R. 1997. Temperature effects on the acidity of remote alpine lakes. *Nature* 387: 64-67.
- SOMMER, U., PADISÁK, J., REYNOLDS, C.S., JUHÁSZ-NAGY, P. 1993. Hutchinson's heritage: the diversity-disturbance relationship in phytoplankton. *Hydrobiologia* 249: 1-7.
- SPOKES, L.J., JICKELLS, T.D. 1996. Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere on mixing into seawater. *Aquatic Geochemistry* 1: 355-374.
- STODDARD, J.L. 1994. Long-term changes in watershed retention of nitrogen, pp. 223-284. In L.A. Baker [ed.]. *Environmental chemistry of lakes and reservoirs*. Advanced Chemistry 237. ACS:
- STODDARD, J.L., JEFFRIES, D.S., LUKEWILLE, A., CLAIR, T.A., DILLON, P.J., DRISCOLL, C.T., FORSIUS, M., JOHANNESSEN, M., KAHL, J.S., KELLOGG, J.H., KEMP, A., MANNIO, J., MONTEITH, D.T., MURDOCH, P.S., PATRICK, S., REBSDORF, A., SKJELKVALE, B.L., STANTON, M.P., TRAAEN, T., VAN, DAM, H., WEBSTER, K.E., WIETING, J., WILANDER, A. 1999. Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe. *Nature* 401: 575-578.
- SULLIVAN, T.J., CHARLES, D.F., SMOL, J.P., CUMMING, B.F., SELLE, A.R., THOMAS, D.R., BERNERT, J.A., DIXIT, S.S. 1990. Quantification of changes in lakewater chemistry and response to acidic deposition. *Nature* 345: 54-58.
- SWAP, R., GARSTANG, M., GRECO, S., TALBOT, R., KÅLLBERG, P. 1992. Saharan dust in the Amazon basin. *Tellus* 44B: 133-149.
- SWAP, R., ULANSKI, S., COBBETT, M., GARSTANG, M. 1996. Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks. *Journal of Geophysical Research* 101: 4205-4220.
- TAIT, D., THALER, B. 2000. Atmospheric deposition and lake chemistry trends at a high mountain site in the eastern Alps. *Journal of Limnology* 59: 61-71.
- TALBOT, R.W., HARRISS, R.C., BROWELL, E.V., GREGORY, G.L., SEBACHER, D.I., BECK, S.M. 1986. Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical north atlantic

- troposphere: relationship to Saharan dust. *Journal of Geophysical Research* 91(D4): 5173-5182.
- TALLING, J.F., DRIVER, D. 1963. Some problems in the estimation of chlorophyll-a in phytoplankton. In Doty, M. [ed.]. *Primary Productivity, Marine and Freshwater*. UD Atomic Energy Commission, Washington DC.
- THALER, B., TAIT, D., BENDETTA, G. 1991. Effects of acidification on remote alpine lakes in the province of Bolzano (South Tyrol, Italy). Final Report. *Biologisches Labor. Aut. Prov. BZ*: 72 p.
- TILMAN, D. 1982. *Resource competition and community structure*. Princenton University Press.
- TILMAN, D., KILHAM, S.S., KILHAM, P. 1982. Phytoplankton community ecology - the role of limiting nutrients. *Annual Review of Ecology and Systematics* 13: 349-372.
- TOON, O.B. 2003. African dust in Florida clouds. *Nature* 424: 623-624.
- TORRES O., BHARTIA, P.K., HERMAN, J.R., AHMAD, Z. 1998. Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation. Theoretical Basis. *Journal of Geophysical Research* 103, 17099-17110.
- TORRES, O., BHARTIA, P.K., HERMAN, J.R., SINYUK, A., HOLBEN, B. 2003. A long term record of aerosol optical thickness from TOMS observations and comparison to AERONET measurements. *Journal of Atmospheric Science* 59: 398-413.
- TORTELL, P.D., MALDONADO, M.T., PRICE, N.M. 1996. The role of heterotrophic bacteria in iron-limited ocean ecosystems. *Nature* 383: 330-332.
- TOWNSEND C.R., BEGON, M., HARPER, J.L. 2003. *Essentials of Ecology*. 2nd edition. Blackwell.
- TRANVIK, L.J. 1998. Degradation of dissolved organic matter in humic waters by bacteria. In HESSEN, D.O., TRANVIK, L.J. [eds.] *Aquatic Humic Substances*. Springer-Verlag.
- UNDERWOOD, A.J. 1997. *Experiments in Ecology*. Cambridge University Press.

- VADSTEIN, O., JENSEN, A., OLSEN, Y., REINERTSEN, H. 1988. Growth and phosphorus status of limnetic phytoplankton and bacteria. *Limnology & Oceanography* 33: 489-503.
- VILLAR-ARGÁIZ, M., MEDINA-SÁNCHEZ, J.M., CRUZ-PIZARRO, L., CARRILLO, P. 2001. Inter- and intra-annual variability in the phytoplankton community of a high mountain lake: the influence of external (atmospheric) and internal (recycled) sources of phosphorus. *Freshwater Biology* 46: 1017-1034.
- VITOUSEK, P.M., HEDIN, L.O., MATSON, P.A., FOWNES, J.H., NEFF, J. 1997. Within-system element cycles, input-output budgets, and nutrient limitation. In PACE, M.L., GROFFMAN, P.M. [eds.]. *Successes, limitations and frontiers in ecosystem science*. 7th Cary Conference, Institute of Ecosystem Studies, Millbrook, New York. Springer-Verlag New York, Inc.
- WADA, E., MIZUTANI, H., MINAGAWA, M. 1991. The use of stable isotopes for food web analysis. *Critical Reviews of Food Science and Nutrition* 30: 361-371.
- WAGENBACH, D. GEIS, K. 1989. The mineral dust record in a high alpine glacier (Colle Gniffet, Swiss Alps). In LEINEN, M., SARNTHEIN, M. [eds.]. *Paleoclimatology and paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport*. Kluwer Academic Publishing pp. 543-564.
- WAGNER, T. 1998. Pliocene-Pleistocene deposition of carbonate and organic carbon at site 959: paleoenvironmental implications for the Eastern Equatorial Atlantic off the Ivory Coast/Ghana. *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific results*. 159: 557-574.
- WEITHOFF, G., WALZ, N., GAEDKE, U. 2001. The intermediate disturbance hypothesis-species diversity or functional diversity. *Journal of Plankton Research*. 23: 1147-1155.
- WHEAT, C.G., FEELY, R.A., MOTTTL, M.J. 1996. Phosphate removal by oceanic hydrothermal processes: an update of the phosphorus budget in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 3593: 3608.
- WILLEY, J.D., KIEBER, R.J., EYMAN, M.S., AVERY, G.B. 2000. Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux. *Global Biogeochemical Cycles* 14: 139-148.

- YAMAMOTO T., HATTA, G. 2004. Pulsed nutrient supply as a factor inducing phytoplankton diversity. *Ecological Modelling* 171: 247-270.
- YAN, N.D., KELLER, W., SCULLY, N.M., LEAN, D.R.S., DILLON, P.J. 1996. Increased UV-B penetration in a lake owing to drought-induced acidification. *Nature* 381: 141-143.
- YANG, H., LI, Q.F., YU, J.Z. 2003. Comparison of two methods for the determination of water-soluble organic carbon in atmospheric particles. *Atmospheric environment* 37: 865-870.
- ZHOU, X., MOPPER, K. 1997. Photochemical production of low-molecular-weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange. *Marine Chemistry* 56: 201-213.
- ZHUANG, G., DUCE, R.A. 1993. The adsorption of dissolved iron on marine aerosols particles in surface waters of the open ocean. *Deep-Sea Research* 40: 1413-1429.

SITIOS DE INTERNET

- Índice de aerosoles TOMS: <http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols.html>
- Análisis de retrotrayectorias: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>
- Posición de la Zona de Convergencia Intertropical:
<http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/fews/data.html>
- Índice NAO: <http://www.cpc.ncep.noaa.gov/data/teledoc/nao.html>
- Imágenes del satélite SeaWiFS: <http://seawifs.gsfc.nasa.gov/SEAWIFS.html>
- Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía:
<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente>
- Confederación Hidrográfica del Sur de España: <http://www.chse.es>

Lista de abreviaturas

- ZCIT: Zona de Convergencia Intertropical
- TOMS: del inglés *Total Ozone Mapping Spectrometer*
- NAO: oscilación Noratlántica (del inglés *North Atlantic Oscillation*)
- PET: Polietileno
- MP: Material Particulado
- COS-A: Carbono Orgánico Soluble en Agua
- nss: de origen no oceánico (del inglés *non sea spray*)
- Fe-S: Hierro soluble
- Al-S: Aluminio soluble
- NID: Nitrógeno Inorgánico Disuelto
- PT: Fósforo Total
- PRS: Fósforo Reactivo Soluble
- NT: Nitrógeno Total
- N-NO₃⁻: Nitrógeno en forma de nitrato
- SS: Sólidos en Suspensión
- K: Conductividad
- CNA: Capacidad para Neutralizar Ácidos
- Si-SiO₄⁻: Sílice en forma de silicato
- COD: Carbono Orgánico Disuelto
- AB: Abundancia Bacteriana
- ECB: Eficiencia de Crecimiento Bacteriano
- BB: Biomasa Bacteriana
- AB_{atm}: Variación de la abundancia bacteriana debida a la adición de partículas atmosféricas
- Chl-a: Clorofila a
- AF: Abundancia de Fitoplancton
- BF: Biomasa de Fitoplancton
- IDH: Hipótesis de la Perturbación Intermedia (del inglés *Intermediate Disturbance Hypothesis*)
- MOP: Materia Orgánica Particulada
- CID: Carbono Inorgánico Disuelto
- PP: producción primaria
- m snm: metros sobre el nivel del mar
- MOLAR: MOuntain LAke Research
- ANOVA: Análisis de la Varianza

Figure and box captions

INTRODUCTION

BOX I.1. Seasonal pattern of desert dust transport towards Western Mediterranean basin (after MOULIN, 1997).

BOX I.2. Meteorological scenarios favouring Saharan dust transport to Iberian Peninsula (after RODRÍGUEZ ET AL. 2001).

BOX I.3. Definitions of isotopic signature and fractionation (after LAJTHA & MICHENER, 1994).

BOX I.4. Relative contribution of two different sources to a sample as inferred by their isotopic composition (after FRY & SHERR, 1994).

FIGURE I.1. Image of automated dry/wet deposition collectors located in Lanjarón (left image) and in Observatorio de Sierra Nevada (right figure).

FIGURE I.2. Relationship between dissolved inorganic nitrogen concentration (NID) and total phosphorus concentration (PT) in high mountain lakes of Sierra Nevada including those selected for this study. Dotted line represents NID:PT molar ratio proposed by MORRIS & LEWIS (1988), as representative of N or P limitation. Values above dotted line represent probable P-limited lakes and values under dotted line represent probable N-limited lakes. Data obtained from MORALES-BAQUERO ET AL. 1999.

FIGURE I.3. La Caldera Lake.

FIGURE I.4. Río Seco Lake.

BOX I.5. Scheme of the main issues addressed in this PhD dissertation.

MATERIAL AND METHODS

FIGURE M.1. Details of the automated dry and wet atmospheric deposition collector used in this study.

FIGURE M.2. Sampling procedure in Río Seco Lake and detail of column sampler used.

FIGURE M.3. Values of N-NO_3^- concentration (μM) obtained with ionic chromatography technique plotted against those obtained with UV-spectrophotometric method in

lake and atmospheric deposition samples during the ice-free period of 2000. Result of regression analysis. Dotted line represents 1:1 ratio.

CHAPTER 1. Atmospheric deposition over the study area: quantification and characterization

BOX 1.1. Main aerosol sources to the Mediterranean basin: anthropogenic (North of Europe), desert (Sahara and Sahel) and oceanic sources (Atlantic Ocean).

FIGURE 1.1. Relationship between particulate matter concentration (mg l^{-1}) in atmospheric deposition and espectrophotometric absorbance at 885 nm before adding total phosphorus (PT) analysis reagents. Result of the regression analysis and regression line obtained. $***p < 0,001$.

FIGURE 1.2. Seasonal variability of dry and wet atmospheric deposition of particulate matter (MP) recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. Otoño= fall; invierno= winter; primavera= spring; verano= summer.

FIGURE 1.3. Variability of dry and wet atmospheric deposition of particulate matter (MP) recorded in the collector located at 2900 m asl during the three study ice-free periods. Atmospheric deposition recorded during september of 2000 represents bulk (dry + wet) deposition. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 1.4. Total dry (left pannel) and wet (right pannel) deposition of particulate matter (MP, g m^{-2}) during summer periods of 2001 and 2002 recorded in the collectors located at 1000 and 2900 m asl.

FIGURE 1.5. Seasonal variability of dry and wet atmospheric deposition of total phosphorus (PT) recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. Otoño= fall; invierno= winter; primavera= spring; verano= summer.

FIGURE 1.6. Variability of dry and wet atmospheric deposition of total phosphorus (PT) recorded in the collector located at 2900 m asl during the three study ice-free periods. Atmospheric deposition recorded during september of 2000 represents bulk (dry + wet) deposition. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 1.7. Total dry (left pannel) and wet (right pannel) deposition of total phosphorus (PT, $\mu\text{mol m}^{-2}$) during summer of 2001 and 2002 recorded in the collectors located at 1000 and 2900 m asl.

FIGURE 1.8. Relationship between dry deposition of soluble reactive phosphorus (PRS) and of total phosphorus (PT) recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. Result of the regression analysis and regression line obtained. Dotted lines represent selected percentages of PRS relative to PT.

FIGURE 1.9. Relationship between wet deposition of soluble reactive phosphorus (PRS) and of total phosphorus (PT) recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. Dotted lines represent selected percentages of PRS relative to PT.

FIGURE 1.10. Seasonal variability of dry and wet atmospheric deposition of total nitrogen (NT) recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. Otoño= fall; invierno= winter; primavera= spring; verano= summer.

FIGURE 1.11. Variability of dry and wet atmospheric deposition of total nitrogen (NT) recorded in the collector located at 2900 m a.s.l. during the three study ice-free periods. Atmospheric deposition recorded during september of 2000 represents bulk (dry + wet) deposition. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 1.12. Total dry (left pannel) and wet (right pannel) deposition of total nitrogen (NT, $\mu\text{mol m}^{-2}$) during summer of 2001 and 2002 recorded in the collectors located at 1000 and 2900 m asl.

FIGURE 1.13. Seasonal variability of dry deposition of N-NO_3^- recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. P= spring; V= summer; O=fall; I= winter.

FIGURE 1.14. Seasonal variability of total nitrogen: total phosphorus (NT: PT) molar ratio in total (dry + wet) atmospheric deposition recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. P= spring; V= summer; O=fall; I= winter.

FIGURE 1.15. Relationship between dry (left pannel) and wet (right pannel) atmospheric deposition of total phosphorus (PT) and total nitrogen (NT) recorded in both collectors examined (1000 m asl, colored symbol; 2900 m asl, black

symbol) during the study period. Results of the regression analyses and regression lines derived from data of the collector located at 1000 m asl. *** $p < 0.001$.

FIGURE 1.16. Variability of dry and wet atmospheric deposition of soluble organic carbon (COS) during ice-free periods of 2000 (bulk deposition), 2001 and 2002 recorded in the collector located at 2900 m asl. J= July; A= August; S= September; O= October.

FIGURE 1.17. Seasonal variability of dry deposition of calcium ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. P= spring; V= summer; O= autumn; I= winter.

FIGURE 1.18. Seasonal variability of dry deposition of sulphate (SO_4^{2-}), silicates (Si-SiO_4^-) and chloride (Cl^-) recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. Otoño= fall; invierno= winter; primavera= spring; verano= summer.

FIGURE 1.19. Relationship between sodium (Na^+) concentration and calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sulphates (SO_4^{2-}) and potassium (K^+) concentration in dry (left pannel) and wet (right pannel) deposition recorded in the collectors located at 1000 m asl (coloured symbols) and 2900 m asl (black symbols). Lines on each figure represent molar ratios between Na^+ and the other ions in seawater. Note log-scale.

FIGURE 1.20. Backward trajectories, TOMS aerosol index map and SEAWIFS image to illustrate a Saharan dust outbreak over the study area during 30 and 31 July 2001.

FIGURE 1.21. Mean \pm standard error of total (dry + wet) atmospheric deposition of particulate matter, phosphorus compounds, nitrogen compounds, non-metallic cations (*nss*, non sea salt), and sulphates (*nss*, non sea salt), during weeks with (IS) and without (no IS) Saharan dust outbreaks recorded in the collector located at 1000 m asl Results of Student's t-tests to examine the differences between both types of samples. ns= non significant; * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$.

FIGURE 1.22. Variability of the dry deposition of particulate matter (MP) recorded in the collector located at 1000 m asl and the position of the Inter-tropical Convergence Zone (ZCIT) from April to October of 2001 and 2002. Result of the regression analysis. A= April; M= May; J= June; J'= July; A'= August; S= September; O= October.

FIGURE 1.23. Relationship between the position of the Inter-tropical Convergence Zone (ZCIT) and dry deposition of particulate material (MP) recorded in the collectors located at 1000 m and 2900 m asl during ice-free periods of 2001 and 2002. Results of regression analyses and regression lines obtained. All variables are \log_{10} -transformed.

FIGURE 1.24. Relationship between NAO index and total (dry + wet) deposition of particulate matter (MP) recorded in the collector located at 1000 m asl during the study period. Result of the regression analysis and regression line obtained. Y-variable is \log_{10} -transformed.

CHAPTER 2. Influence of atmospheric deposition on lake chemistry

BOX 2.1. State of the art in atmospheric deposition influence on aquatic ecosystem chemistry.

FIGURE 2.1. Scheme of the experimental design to assess the solubility of Saharan soil on lake water.

FIGURE 2.2. Variability of acid neutralizing capacity (CNA) in La Caldera and Río Seco lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses between the study lakes. * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.3. Variability of conductivity in La Caldera and Río Seco lakes during the ice-free periods of 2000, 2001, and 2002. Results of correlation analyses. *** $p < 0.001$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.4. Seasonal variability of the concentration of major non-metallic cations (calcium, sodium, magnesium and potassium) in La Caldera Lake during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.5. Variability of the concentration of major non-metallic cations (calcium, sodium, magnesium and potassium) in Río Seco Lake the during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. J= july; A= august; S= september.

FIGURE 2.6. Relationship between total (dry + wet) atmospheric deposition of calcium and concentration of this cation in La Caldera (upper panel) and Río Seco (lower

panel) Lakes the during ice-free periods of 2000, 2001, and 2002. Results of regression analyses.

FIGURE 2.7. Variability of the concentration of dissolved iron in La Caldera and Río Seco lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses. * $p < 0.05$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.8. Variability of the concentration of dissolved aluminium in La Caldera and Río Seco lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.9. Variability of the concentration of sulphates in La Caldera and Río Seco lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.10. Variability of the concentration of chloride in La Caldera and Río Seco lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.11. Variability of the concentration of silicate in La Caldera and Río Seco lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses. *** $p < 0,001$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.12. Variability of the concentration of total phosphorus (PT) in La Caldera and Río Seco Lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses between lakes. ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.13. Variability of the concentration of soluble reactive phosphorus (PRS) in La Caldera and Río Seco Lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses between lakes. * $p < 0.05$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.14. Variability in the concentration of total nitrogen (NT) in La Caldera and Río Seco lakes during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of correlation analyses between lakes. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.15. Seasonal variability of the concentration of nitrate (N-NO_3^-) in La Caldera and Río Seco lakes during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Results of

correlation analyses between lakes. *** $p < 0.001$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.16. Total phosphorus (PT) concentration plotted against total nitrogen (NT) concentration in La Caldera and Río Seco lakes. Dotted lines represent selected molar NT:PT ratios.

FIGURE 2.17. Variability of dissolved organic carbon concentration in the study lakes during the ice-free periods of 2000, 2001, and 2002. Results of correlation analyses between the study lakes. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 2.18. Variation of pH, conductivity, soluble reactive phosphorus (PRS), nitrate (N-NO_3^-), dissolved sodium and dissolved aluminium after Saharan soil additions to ultrapure water and lake water.

FIGURE 2.19. Relationship between aluminium solubility (variation of dissolved aluminium after Saharan soil addition) and pH in different types of water under experimental conditions. Dotted line represents adjustment of the relationship to a negative exponential function.

CHAPTER 3. Biological response of the study lakes to atmospheric deposition

BOX 3.1. State of the art. Relative amount of studies on the biological response to atmospheric deposition in different types of ecosystems.

FIGURE 3.1. Experimental design carried out to assess the availability for bacterioplankton of the different constituents of atmospheric deposition. AB= bacterial abundance; PT= total phosphorus; PRS= soluble reactive phosphorus; NT= total nitrogen; N-NO_3^- = nitrate; COD= dissolved organic carbon; Fe= dissolved iron.

FIGURE 3.2. Variability of bacterial abundance (AB) in La Caldera and Río Seco Lakes during the three ice-free periods of study. Results of correlation analyses. * $p < 0.05$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 3.3. Bacterial abundance (average \pm standard deviation) in the study lakes during the ice-free periods of 2000, 2001, and 2002.

FIGURE 3.4. Relationship between total (dry + wet) atmospheric deposition of particulate matter and bacterial abundance in La Caldera Lake during the ice-free period of 2001. Result of regression analysis.

FIGURE 3.5. Variability in dry and wet atmospheric deposition of particulate matter and in bacterial abundance in La Caldera Lake during the ice-free period of 2001. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 3.6. Bacterial abundance (average \pm standard error \pm standard deviation of three replicates) over incubation time in control and enriched treatments of atmospheric dust bioavailability experiments using water from La Caldera Lake (upper panel) and Río Seco Lake (lower panel). Vertical bars in the figure of Río Seco Lake experiment represent heterotrophic nanoflagellates (NFH) abundance (average \pm standard error of the three replicates).

FIGURE 3.7. Variation of bacterial abundance (average \pm standard error \pm standard deviation of the three replicates) due to atmospheric dust addition (AB_{atm}) in the experiments performed to assess the availability for bacterioplankton of atmospheric deposition in La Caldera and Río Seco Lakes. In Río Seco Lake experiment, only results for the first 32 hours of incubation are presented. The line $y=0$ represents the lack of effect of atmospheric dust addition on bacterial abundance variation.

FIGURE 3.8. Variability of chlorophyll-a concentration in the study lakes during the ice-free periods of 2001 and 2002. Pearson correlation coefficient (r) between chlorophyll-a concentration in La Caldera and Río Seco Lakes. $**p < 0.01$. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 3.9. Chlorophyll-a concentration (average \pm standard deviation) in the study lakes during the ice-free periods of 2001 and 2002.

FIGURE 3.10. Relationship between total (dry + wet) atmospheric deposition of soluble reactive phosphorus (PRS) and total phosphorus (PT) ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and chlorophyll-a concentration ($\mu\text{g l}^{-1}$) in La Caldera Lake during the ice-free periods of 2001 and 2002.

FIGURE 3.11. Variability of phytoplankton biomass and abundance in La Caldera Lake and Río Seco Lake during the ice-free periods of 2001 and 2002.

FIGURE 3.12. Variability of biomass and abundance of major phytoplankton species in La Caldera Lake during the ice-free periods of 2001 and 2002.

FIGURE 3.13. Variability of biomass and abundance of major phytoplankton species in Río Seco Lake during ice-free periods of 2001 and 2002.

FIGURE 3.14. Relationship between the biomass of the chrysophyte *Chromulina nevadensis* and total (dry + wet) atmospheric deposition of soluble reactive phosphorus (PRS) in La Caldera Lake during the ice-free period of 2001. Result of regression analysis.

FIGURE 3.15. Variability of phytoplankton species diversity, expressed as Shannon-Weaver index (H'), in the study lakes during the ice-free periods of 2001 and 2002. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 3.16. Variability of similarity between consecutive samples, expressed as Renkonen Number (RN), in the study lakes during the ice-free periods of 2001 and 2002. J= July; A= August; S= September.

FIGURE 3.17. Relationship between phytoplankton species diversity (Shannon index) and total (dry + wet) atmospheric deposition of soluble reactive phosphorus (PRS) in La Caldera Lake during the ice-free period of 2001. Result of regression analysis. All variables are \log_{10} -transformed.

BOX 3.2. Species diversity and similarity plotted as a function of intensity and/or frequency of disturbance according to *Intermediate Disturbance Hypothesis*. After LINDENSCHMIDT & CHORUS (1998).

CHAPTER 4. Using stable isotopes to assess allochthonous inputs of carbon to the study lakes

FIGURE 4.1. Intercomparison (scatterplot and regression line) between carbon isotope ratios of zooplankton measured by the Stable Isotope Laboratory at the Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Spain) and by the NERC Stable Isotope Facility (CEH Merlewood, United Kingdom). Dotted line represents the 1:1 ratio.

FIGURE 4.2. Variability of the $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in La Caldera Lake during the ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Red line represents $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CO_2 .

FIGURE 4.3. Variability of the $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Río Seco Lake during the ice-free periods of 2001 and 2002. Red line represents $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CO_2 .

FIGURE 4.4. $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon (average \pm SD) in Caldera lake and Río Seco lake in 2000 (only La Caldera lake), 2001 and 2002.

FIGURE 4.5. Variability of $\delta^{13}\text{C}$ of epilithon, particulate organic matter, and zooplankton (*Daphnia pulicaria* and *Mixodiatomus laciniatus*) in La Caldera Lake during the ice-free periods of 2001 and 2002.

FIGURE 4.6. Variability of $\delta^{13}\text{C}$ of epilithon, particulate organic matter, and zooplankton (*Daphnia pulicaria* and *Mixodiatomus laciniatus*) in Río Seco Lake during the ice-free periods of 2001 and 2002.

FIGURE 4.7. $\delta^{13}\text{C}$ values (average \pm SD) of epilithon, particulate organic matter, and zooplankton (*Daphnia pulicaria* and *Mixodiatomus laciniatus*) in 2001 and 2002 in La Caldera Lake and Río Seco Lake.

FIGURE 4.8. Linear relationship between $\mu/[\text{CO}_2]$ and fractionation factors (ϵ_p) obtained for La Caldera and Río Seco lakes using KARLSSON et al. (2003) fractionation model.

FIGURE 4.9. Variability of measured $\delta^{13}\text{C}$ of particulate organic matter and estimated $\delta^{13}\text{C}$ of phytoplankton during ice-free periods of 2001 and 2002 in La Caldera Lake (left pannel) and Río Seco Lake (right pannel).

EPILOGUE

BOX E.1. New production and regenerated production

List of tables

INTRODUCTION

TABLE I.1. Global aerosol emissions (from JONAS (1995) in SCHLESINGER (1997)).

TABLE I.2. Rainfall (mm) registered in Posturas meteorological station (Lanjarón, Granada) between november 2000 and december 2002, and in Sierra Nevada high altitude area during hydrologic years of 1999-2000, 2000-2001, and 2001-2002. Source: CIFA and Cetursa Sierra Nevada S.A.

MATERIAL AND METHODS

TABLE M.1. Detection limits of analytical methods used to determine concentration of dissolved cations and anions.

CHAPTER 1. Atmospheric deposition in the study area: quantification and characterization

TABLE 1.1. Estimate of the amount of particulate matter (MP) deposited over the study area during 10-day periods coincident with available data of Inter-Tropical Convergence Zone (ZCIT) position. To illustrate the estimation method, we use the period between 11st and 20th April 2001, which includes sampling dates of 09/04/01 and 16/04/01.

TABLE 1.2. Result of multiple regression analysis performed to assess the dependence of total (dry + wet) atmospheric total phosphorus (PT) inputs ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) recorded in the collector located at 1000 m asl of the type of deposition (dry or wet). B= standarized regression coefficient; non-standarized regression coefficient; R^2 = determination coefficient.

TABLE 1.3. Result of multiple regression analysis performed to assess the dependence of total (dry + wet) atmospheric total nitrogen (NT) inputs ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) recorded in the collector located at 1000 m asl of the type of deposition (dry or wet). B= standarized regression coefficient; non-standarized regression coefficient; R^2 = determination coefficient. N.S.= non significant.

TABLE 1.4. Total dry and wet input (annual and during summer periods) recorded in the collectors located at 1000 m and 2900 m asl during 2001 and 2002.

TABLE 1.5. Result of multiple regression analysis performed to assess the dependence of total nitrogen: total phosphorus molar ratio in total (dry + wet) atmospheric deposition recorded in the collector located at 1000 m asl of the type of deposition (dry or wet). B= standarized regression coefficient; non-standarized regression coefficient; R^2 = determination coefficient.

TABLE 1.6. Annual dry and wet deposition (mmol m^{-2}) of non-metallic cations recorded in the collector located at 1000 m asl and dry and wet deposition (mmol m^{-2}) during summer periods of non-metallic cations in the collectors located at 1000 m and 2900 m asl during 2001 and 2002.

TABLE 1.7. Annual dry and wet deposition ($\mu\text{mol m}^{-2}$) of soluble metals recorded in the collector located at 1000 m asl and dry and wet deposition ($\mu\text{mol m}^{-2}$) during summer periods of soluble metals in the collectors located at 1000 m and 2900 m asl during 2001 and 2002.

TABLE 1.8. Annual dry and wet deposition ($\mu\text{mol m}^{-2}$) of sulphate, silicate and chloride recorded in the collector located at 1000 m asl and dry and wet deposition ($\mu\text{mol m}^{-2}$) during summer periods of sulphate, silicate, and chloride in the collectors located at 1000 m and 2900 m asl during 2001 and 2002. n.d. not available.

TABLE 1.9. Annual and summer-period average (\pm standard deviation) of molar ratio between sodium and several ions in dry and wet atmospheric deposition recorded in the collector located at 1000 m asl. Summer period average (\pm standard deviation) of these molar rations in atmospheric deposition recorded in the collector located at 2900 m asl. Numbers in brackets represent molar ratios between sodium and the other ions in seawater. n.d. not available.

TABLE 1.10. Total (dry + wet) atmospheric deposition of particulate matter recorded in different areas of the world.

TABLE 1.11. Total (dry + wet) atmospheric deposition of total phosphorus recorded in different areas of the world.

TABLE 1.12. Dry and/or wet atmospheric deposition of calcium recorded in different areas of the world.

TABLE 1.13. Dry and/or wet atmospheric deposition of magnesium and potassium recorded in different areas of the world.

CHAPTER 2. Influence of atmospheric deposition on lake chemistry

TABLE 2.1. Results of regression analyses performed between total (dry + wet) atmospheric deposition of particulate matter (MP, $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and acid neutralizing capacity (CNA, meq l^{-1}) in study lakes during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002, and grouping all study periods. n.s. non significant.

TABLE 2.2. Results of regression analyses performed between total (dry + wet) atmospheric deposition of particulate matter (MP, $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$) in study lakes during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002, and grouping all study periods. n.s. non significant.

TABLE 2.3. Results of regression analyses performed between total (dry + wet) atmospheric deposition of calcium, magnesium, sodium and potassium ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and concentration of these elements in study lakes (μM) during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002, and grouping all study periods. n.s. non significant.

TABLE 2.4. Results of regression analyses performed between total (dry + wet) atmospheric deposition of soluble iron and aluminium ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and concentration of these metals in study lakes (μM) during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002, and grouping all study periods. n.s. non significant. n.d. non available.

TABLE 2.5. Results of regression analyses performed between total (dry + wet) atmospheric deposition of sulphate, chloride and silicate ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and concentration of these anions in study lakes (μM) during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002, and grouping all study periods. n.s. non significant.

TABLE 2.6. Concentration (μM) of total phosphorus (PT) and total nitrogen (NT) and NT:PT molar ratio in inputs to study lakes (inlets and outlets in Río Seco Lake and snow stored in La Caldera Lake catchment) during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002.

TABLE 2.7. Results of regression analyses performed between total (dry + wet) atmospheric deposition of total phosphorus and total nitrogen ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and its NT:PT molar ratio and concentration of these nutrients and NT:PT molar ratio in study lakes (μM) during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002, and grouping all study periods (variables are log-transformed for these last analyses). n.s. non significant.

TABLE 2.8. Results of regression analyses performed between total (dry + wet) atmospheric deposition of water-soluble organic carbon (COS-A, $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and concentration of dissolved organic carbon (COD, μM) in study lakes during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002, and grouping all study periods. n.s. non significant. n.d. non available.

TABLE 2.9. Results of one-way repeated measures ANOVAs to assess the effect of type of water on Saharan soil solubility. A= type of water; t= contact time; g.l. degrees of freedom. MS. mean squares.

Table 2.10. Dissolved organic carbon concentration in several high mountain lakes.
*Average of the three study ice-free periods.

CHAPTER 3. Biological response of the study lakes to atmospheric deposition

TABLE 3.1. Results of regression analyses performed with bacterial abundance (cell ml^{-1}) in study lakes as dependent variable, and total (dry + wet) atmospheric deposition of total phosphorus (PT), soluble reactive phosphorus (PRS), water-soluble organic carbon (COS-A), total nitrogen (NT), nitrate (N-NO_3^-) and soluble iron ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) as predictor variables, during ice-free periods of 2000, 2001 and 2002. Significant results after Bonferroni correction are marked in red. All variables are \log_{10} -transformed. n.d. not available. (-) negative relationship.

TABLE 3.2. Contribution of atmospheric inputs of water-soluble organic carbon (COS-A) and soluble reactive phosphorus (PRS) to bacterioplankton requirements in La Caldera Lake in two moments of the ice-free period of 2001. AB= bacterial abundance; BB= bacterial biomass; ECB= bacterial growth efficiency.

TABLE 3.3. Concentration (mean \pm standard error of the three replicates) of soluble reactive phosphorus (PRS), total phosphorus (PT), nitrate (N-NO_3^-), total nitrogen

(NT), dissolved organic carbon (COD) and dissolved iron (Fe) at the beginning (t_0) and at the end (t_n) of incubations for each treatment (control (C) and enriched (E)). n.d. non detectable.

TABLE 3.4. Results of one-way repeated measures ANOVAs of the experiment to assess the effect of atmospheric dust addition (PA) on bacterial abundance during incubation time (tiempo). g.l.: degrees of freedom; MS: mean squares. *Results obtained considering only the first 32 hours of incubation.

TABLE 3.5. Bacterial growth efficiency on water-soluble organic carbon derived from atmospheric dust in La Caldera lake experiment. Percentage of soluble reactive phosphorus (PRS) derive from atmospheric dust assimilated by bacterial in relation to total PRS available. AB= bacterial abundance; BB= bacterial biomass; COS-A= water-soluble organic carbon.

TABLE 3.6. Results of regression analyses between total (dry + wet) atmospheric deposition of particulate matter and chlorophyll-a concentration ($\mu\text{g l}^{-1}$) in study lakes during ice-free periods of 2001 and 2002. All variables are log-transformed. n.s. not significant.

TABLE 3.7. Results of regression analyses between chlorophyll-a concentration ($\mu\text{g l}^{-1}$) in study lakes and total (dry + wet) atmospheric deposition ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) of total phosphorus, soluble reactive phosphorus, total nitrogen, nitrate, silicate and soluble iron during ice-free periods of 2001 and 2002. Significant results after Bonferroni correction are marked in red. All variables are log-transformed. n.s. not significant. n.d. not available

TABLE 3.8. Results of regression analyses between total (dry + wet) atmospheric deposition of particulate matter ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) and phytoplankton abundance (AF) and biomass (BF) in the study lakes during ice-free periods of 2001 and 2002. All variables are log-transformed.

TABLE 3.9. Results of regression analyses between phytoplankton abundance (AF, cell l^{-1}) and biomass (BF, $\mu\text{g C l}^{-1}$) in study lakes and total (dry + wet) atmospheric deposition of total phosphorus, soluble reactive phosphorus, total nitrogen, nitrates, silicates and dissolved iron ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) during ice-free periods of 2001 and 2002. All variables are log-transformed. n.d. not available.

CHAPTER 4. Using stable isotopes to assess allochthonous inputs of carbon to the study lakes

TABLE 4.1. Results of regression analyses between $\delta^{13}\text{C}$ of DIC and biological (chlorophyll-a concentration and bacterial abundance) and chemical (CNA and pH) variables. n.a. not available.

TABLE 4.2. $\delta^{13}\text{C}$ (‰) of minor zooplankton species in the study lakes. n= number of samples analysed

TABLE 4.3. Carbon isotopic signature of phytoplankton in La Caldera and Río Seco lakes as estimated by an algal fractionation model (KARLSSON ET AL. 2003).