

BIOGEOQUÍMICA DE LAS AGUAS DE MONTAÑA: CONTROL HIDROLÓGICO Y EFECTOS POTENCIALES DEL CAMBIO CLIMÁTICO

LUIS CAMARERO¹, ANDREA BUTTURINI², JORDI CATALAN¹, FÉLIX FRANCÉS³,
MARTA BOIX², ISMAEL OROZCO³ Y MARC SALA¹

RESUMEN

El objetivo general del proyecto ACOPLA fue determinar las relaciones entre clima, hidrología y biogeoquímica en cuencas de alta montaña, utilizando para ello la cuenca piloto de Contraix en el Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici (España). Se ha prestado especial atención a dos aspectos: los episodios hidrológicos intensos (deshielo y crecidas), y los procesos que afectan al carbono (C) y el nitrógeno (N). Los dos pilares metodológicos de este proyecto son el modelado hidrológico y la determinación de tasas de diversos procesos biogeoquímicos a partir de las concentraciones de los solutos de interés en el agua, con frecuencia de muestreo alta (sub-horaria). En el apartado hidrológico, se han introducido mejoras en el modelo hidrológico distribuido TETIS para adaptarlo a las características de las cuencas de alta montaña. Desde el punto de vista biogeoquímico, se ha profundizado en el conocimiento de algunos procesos relacionados con los ciclos del C y N en estas cuencas: se han utilizado datos obtenidos a alta frecuencia y teniendo en cuenta la heterogeneidad espacial de la cuenca para mejorar las estimas de las tasas de secuestro de CO₂ en reacciones de meteorización, se han localizado las zonas donde tienen lugar las mayores tasas de meteorización y el mayor consumo de los aportes atmosféricos de C y N y se han obtenido unas primeras estimas de esta tasa de consumo, se han recabado nuevos datos sobre el posible control de la disponibilidad de carbono orgánico disuelto (DOC) sobre el procesado de N en la cuenca, y se ha determinado la evolución cuantitativa y cualitativa del DOC en el espacio y en el tiempo. Como trabajo de síntesis, se ha propuesto una metodología para proyectar los cambios en el funcionamiento biogeoquímico debidos a escenarios hipotéticos de cambio climático.

Palabras clave: ciclos biogeoquímicos; carbono y nitrógeno; episodios hidrológicos abruptos; cuencas de alta montaña; cambio climático.

SUMMARY

The overall objective of the project ACOPLA was to determine the relationship between climate, hydrology and biogeochemistry in high mountain catchments, using as a case study the Contraix catchment, located in the National Park of Aigüestortes i Estany de Sant Maurici (Spain). The focus has been in two main aspects: abrupt hydrological events (thaw and storms), and the processes affecting carbon

¹ Grupo de Biogeodinámica y Biodiversidad, Centro de Estudios Avanzados de Blanes - CSIC, C/ Accés Cala Sant Francesc 14, 17300 Blanes, Girona. camarero@ceab.csic.es; catalan@ceab.csic.es; msala@ceab.csic.es

² Departament d'Ecologia, Universitat de Barcelona, Avd. Diagonal 645, 08028 Barcelona. butturini@ub.edu; marta_baells@hotmail.com

³ Instituto de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46071 Valencia. ffrances@hma.upv.es; isorme@posgrado.upv.es

(C) and nitrogen (N) cycles. The two methodological keystones of the project have been the hydrological modelling and the determination of the rates of diverse biogeochemical processes based on the concentration of the solutes of interest in water sampled at high (sub-hourly) frequency. As for the hydrological part, the distributed hydrological model TETIS has been improved as to adapt it to the particular characteristics of high mountain catchments. Regarding biogeochemistry, we have gained insight into several processes related to C and N cycling in these catchments: the estimates of CO₂ consumption in weathering reactions have been improved using high frequency data and taking into account the heterogeneity within the catchment; we have located the zones where the weathering and the atmospheric C and N consumption rates are higher, and quantified these rates; we have obtained new data on the possible control of dissolved organic carbon (DOC) availability on the processing of N in the catchment, and we have determined the quantitative and qualitative evolution of DOC both in space and time. As a synthesizing task, we proposed a methodology to make projections of the changes in the biogeochemical functioning driven by hypothetical climate change scenarios

Key words: biogeochemical cycles; carbon and nitrogen; abrupt hydrological episodes; high mountain catchments, climate change.

INTRODUCCIÓN

El régimen hidrológico, esto es, la disponibilidad de agua y la manera en que ésta circula, ejerce un control primario sobre las reacciones biogeoquímicas que tienen lugar en las cuencas hidrológicas. A su vez, la hidrología depende fundamentalmente del clima, siendo la temperatura y la precipitación los dos factores climáticos con mayor peso. A través de la hidrología es posible por tanto establecer una conexión entre el clima y el funcionamiento biogeoquímico de los ecosistemas que albergan las cuencas hidrológicas.

El objetivo general del proyecto ACOPLA fue determinar las relaciones entre clima, hidrología y biogeoquímica en cuencas de alta montaña, utilizando para ello la cuenca piloto de Contraix en el Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici, en donde ya hay establecido un programa de seguimiento de la cantidad y calidad de las aguas de ríos y lagos (CAMARERO y ANIZ, 2010). En este proyecto se ha prestado especial atención a dos aspectos: 1) los episodios hidrológicos intensos (deshielo y crecidas), de gran peso en el balance hidrológico, pero que por su carácter abrupto a menudo tienden a estar poco representados en los muestreos de seguimiento habituales; y 2) los procesos que afectan al carbono (C) y al nitrógeno (N), como elementos fundamentales no sólo en las cuencas de montaña, sino a una escala global.

Los eventos pluviométricos y nivales intensos constituyen los mecanismos más importantes que favorecen el lavado de partículas, nutrientes y contaminantes desde la cuenca de drenaje hacia los sistemas fluviales. En consecuencia, la ocurrencia, frecuencia y magnitud de estos eventos tienen un papel fundamental en la biogeoquímica de estos ecosistemas y por tanto en la calidad química de las aguas continentales (McCLAIN *et al.*, 2003). Debido a las implicaciones directas en la calidad de los recursos hídricos y a raíz de las severas alteraciones climáticas que se prevén en la península Ibérica, como el incremento de las temperaturas y la evapotranspiración, disminución de las precipitaciones, disminución de los eventos nivales y de la duración de la cubierta de nieve estacional y períodos de sequías más acusados (MORENO-RODRÍGUEZ, 2005; IPCC, 2007), el estudio de los cambios químicos de las aguas fluviales durante las crecidas está adquiriendo cada vez una mayor importancia y repercusión social. De aquí que numerosos científicos estimulen a la comunidad de biogeoquímicos a instaurar programas de monitoreo hidrobiogeoquímico a largo plazo con una alta frecuencia de muestreo para poder capturar la variabilidad biogeoquímica real de los ecosistemas fluviales (SCHLESINGER, 2004; KIRCHNER *et al.*, 2004).

El carbono y el nitrógeno son dos elementos fundamentales para la biosfera como componentes mayoritarios de la materia viva. La dis-

ponibilidad de ambos en los ecosistemas naturales se ha visto muy alterada a raíz de la actividad humana a escala global (GALLOWAY, 1998) y, presuntamente, del cambio climático (FREEMAN *et al.*, 2004). Las emisiones humanas a la atmósfera de dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (debidas sobre todo a la quema de combustibles fósiles) y amoníaco (por prácticas de ganadería y agricultura intensivas) han acelerado la puesta en circulación de C y N en sus respectivos ciclos globales (SMIL, 1999; AARDEENNE *et al.*, 2001; MARLAND *et al.*, 2006). Unos de los principales efectos de esto son la acumulación de CO_2 atmosférico hasta niveles nunca antes alcanzados en los últimos 400.000 años (PETIT *et al.*, 1999; KEELING y WHORF, 2005) y la saturación de nitrógeno en los ecosistemas, causante de problemas de acidificación y eutrofización (EMMETT, 2007). La dinámica biogeoquímica temporal de ambos elementos en las aguas continentales integra tanto procesos hidrológicos como bióticos que ocurren en las cuencas de drenaje (MULHOLLAND y HILL, 1997). No obstante la abundancia de estudios biogeoquímicos centrados en el C y el N, apenas se ha estudiado el acoplamiento entre ambos, y se ignora en gran medida la magnitud de las influencias mutuas. El estudio de esta dinámica es por tanto importante para entender

los ciclos del C y del N, evaluar los cambios en dichos ciclos, y observar la respuesta de los ecosistemas a los cambios. Estos conocimientos son la base para prever las consecuencias futuras, tomar decisiones sobre las medidas de mitigación y para mejorar la gestión de la calidad de las aguas dulces, tanto para el consumo humano como para mantener su calidad ecológica (HOUGHTON, 2003; GALLOWAY, 2003).

La Figura 1 esquematiza los principales flujos de C y N que tienen lugar a través del agua que circula por una cuenca. De izquierda a derecha y en sentido vertical, se representa en primer lugar el secuestro de CO_2 atmosférico en las reacciones de meteorización de la roca y la exportación de cationes, carbonato y bicarbonato en que resulta. En segundo lugar, aparece la deposición de carbono orgánico disuelto (DOC) por vía atmosférica, que se une al DOC procedente de los suelos de la cuenca y sirve como sustrato para la respiración en suelos. El DOC que se exporta es el resultado de la mezcla de los aportes atmosféricos y del suelo y de la transformación que experimentan en la cuenca. En último lugar, aparecen en el esquema los flujos de N. La mayor parte del amonio (NH_4^+) depositado con la precipitación es nitrificado. El nitrato (NO_3^-) producido por este proceso, junto con el que es depositado por vía atmosférica puede ser incorporado y acumulado como biomasa, o puede ser desnitrificado y exhalado como nitrógeno molecular y óxido nitroso (N_2 y N_2O). El resto es lixiviado fuera de la cuenca. En este esquema no se incluyen otras vías en las que el agua no es el vector de los elementos, como la fijación de CO_2 por fotosíntesis, o la exhalación de CO_2 y metano (CH_4) desde el suelo. Junto a estas vías principales existen otras transversales que las interconectan. Las que han centrado este proyecto están representadas en el esquema con trazo discontinuo. Por un lado está la producción de CO_2 por respiración en los suelos, que participa en las

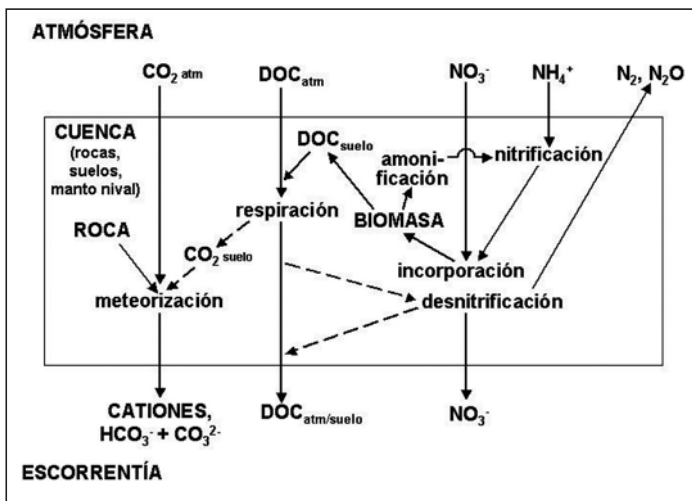


Figura 1. Flujos de C y N asociados al transporte hídrico en cuencas.

Figure 1. C and N fluxes associated to the hydrological transport in catchments.

reacciones de meteorización. Por otro lado la intervención del DOC como sustrato de la desnitificación.

Los resultados del proyecto se agrupan en dos líneas. Por un lado, se ha aumentado el conocimiento sobre una serie de aspectos concretos relativos a la hidrología y a los ciclos del C y el N y su acoplamiento. Por otro lado, se ha desarrollado una metodología para hacer proyecciones sobre los efectos potenciales del cambio climático en el funcionamiento biogeoquímico de las cuencas de montaña.

METODOLOGÍA

Los dos pilares metodológicos de este proyecto son el modelado hidrológico y la determinación de tasas de diversos procesos biogeoquímicos a partir de las concentraciones de los solutos de interés en el agua. Se han mejorado tres aspectos de los métodos aplicados en estudios anteriores: 1) mejor determinación de la heterogeneidad espacial del agua que circula por la cuenca; 2) mayor detalle temporal en el muestreo de episodios hidrológicos intensos; y 3) mejora en el modelado hidrológico.

Por lo que se refiere a los dos primeros puntos, ha sido crucial la utilización de sistemas automáticos de detección de las crecidas y de muestreo del agua de escorrentía con frecuencias sub-horarias, a menudo de pocos minutos. De esta manera se ha podido capturar con el máximo detalle los cambios químicos derivados de los eventos hidrológicos abruptos, y cuantificar la relevancia efectiva de estos eventos en el balance hidrobiogeoquímico anual de solutos. Los sistemas de muestreo automático constaban de sensores de precipitación (SBS500, Campbell Scientific) y de nivel del agua del río (PDCR1830, Druck) conectados a un registrador/procesador de datos (CR800, Campbell Scientific). El procesador estaba programado para anticipar y seguir la evolución de las crecidas a partir de las mediciones de precipitación y nivel del agua, y activar el muestreador de agua (3700FS, ISCO) en los momentos requeridos durante la crecida y la posterior recesión del nivel.

En cuanto al tercer aspecto, para el modelado hidrológico se ha utilizado el modelo distribuido TETIS, desarrollado por el Grupo de Investigación de Modelación Hidrológica y Ambiental de la Universitat Politècnica de Valencia. Para su aplicación en este proyecto se han realizado mejoras en el submodelo de fusión de nieve y en el algoritmo de calibración automática (FRANCÉS *et al.*, 2007), incluyendo tanto los factores correctores de los parámetros hidrológicos como los del submodelo de fusión. La calibración y validación del modelo ha requerido la toma de datos meteorológicos, nivológicos y de caudal, así como la estima de los mapas de parámetros necesarios (coeficiente de vegetación para la evapotranspiración, interceptación máxima, almacenamiento en depresión, capacidad de almacenamiento capilar, permeabilidad saturada vertical en superficie y permeabilidad saturada profunda), obtenidos a partir de la información espacial disponible y de prospecciones de campo.

Las mejoras introducidas en el modelo hidrológico distribuido TETIS para su adaptación a cuencas de alta montaña han sido sustanciales. Para poder ser utilizado con la información meteorológica habitualmente disponible (precipitación y temperatura atmosférica), el submodelo de fusión de nieve se ha basado en el método grado-día. Y las mejoras han consistido, en primer lugar, en la distribución espacial de los parámetros de fusión, utilizando para ello una estimación de la insolación en cada celda (a partir del MED) y el mapa de la cubierta vegetal. En segundo lugar, se ha desarrollado un algoritmo de calibración automática, basado en el método SCE de la Universidad de Arizona, que ha incluido conjuntamente los factores correctores de los mapas de parámetros hidrológicos y de nieve. De esta forma, el proceso de calibración del modelo es mucho más cómodo que mediante métodos tradicionales.

Como se ha mencionado en la introducción, los datos recogidos han servido para abordar dos tipos de aproximaciones de estudio. Por un lado, había una serie de preguntas concretas que responder sobre procesos específicos. En primer lugar, se trataba de mejorar las estimas de las tasas de secuestro de CO₂ en reacciones de meteorización. Las mejoras han consistido en refinar

los balances de masas de solutos en la cuenca de estudio, teniendo en cuenta los episodios de crecidas y de liberación de solutos durante el deshielo, y en cuantificar la tasa de meteorización de la roca, distinguiendo entre la meteorización de la roca expuesta y la que se produce en los horizontes minerales del suelo. En segundo lugar, se trataba de aclarar algunas de las conexiones entre los ciclos del C y el N. En concreto, se trataba de: localizar las zonas de la cuenca donde se produce el mayor consumo de DOC y amonio atmosféricos, y hacer unas primeras estimas de esta tasa de consumo; dilucidar las causas de la relación inversa frecuentemente observada entre las concentraciones de DOC y nitratos; y determinar la evolución cualitativa del DOC a lo largo del recorrido del agua a través de la cuenca hidrográfica y el efecto de los episodios de crecida sobre la cantidad y calidad del DOC.

La segunda gran línea de trabajo es de algún modo una labor de síntesis de todos los aspectos tratados en el proyecto. Consiste fundamentalmente en hacer proyecciones de los posibles efectos del cambio climático sobre el funcionamiento biogeoquímico general de las cuencas de montaña, y de los procesos que afectan al C y N en particular. Para ello se trabaja con escenarios climáticos futuros hipotéticos derivados de los modelos climáticos globales y regionales disponibles y se utilizan estos escenarios para simular la respuesta hidrológica con el modelo TETIS. Esta simulación hidrológica se utiliza a su vez, junto con las relaciones empíricas entre caudal y concentración de solutos observadas, para hacer proyecciones sobre la composición química de las aguas. La relación entre caudal y concentración se expresa como curvas Q-C. Los cambios de concentración (C) de un determinado soluto durante un evento hidrológico (crecida o deshielo) de aumento de caudal (Q) pueden

responder a modelos lineales y/o no-lineales que reflejan los complejos procesos hidroquímicos que ocurren en las cuencas (BUTTURINI *et al.*, 2005). Estas curvas Q-C constituyen un información crucial tanto para individualizar el número y magnitud de los diferentes componentes hidrológicos que contribuyen en la escorrentía fluvial como el origen y transformación posterior de determinados solutos (EVANS y DAVIES, 1998), y son la base de este ejercicio predictivo.

LOCALIDAD DE ESTUDIO

El proyecto se ha desarrollado en la cuenca de Contraix, que drena al valle de Sant Nicolau, en el sector de Aigüestortes del Parque Nacional (Figura 2). Tiene un área de 4.46 km², y un

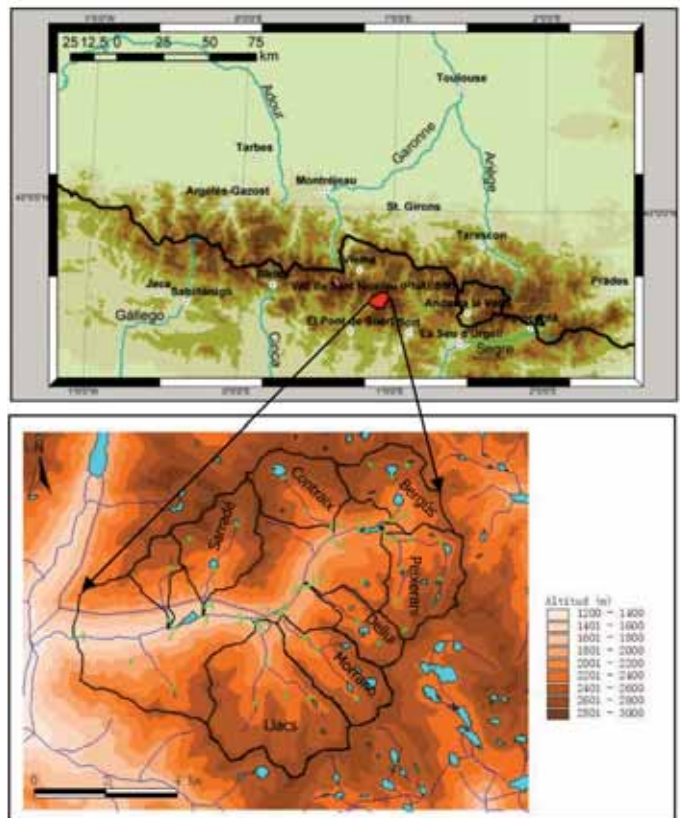


Figura 2. Mapa de situación del valle de Sant Nicolau y de la cuenca de Contraix.
Figure 2. Situation map of the Sant Nicolau valley and the Contraix catchment.

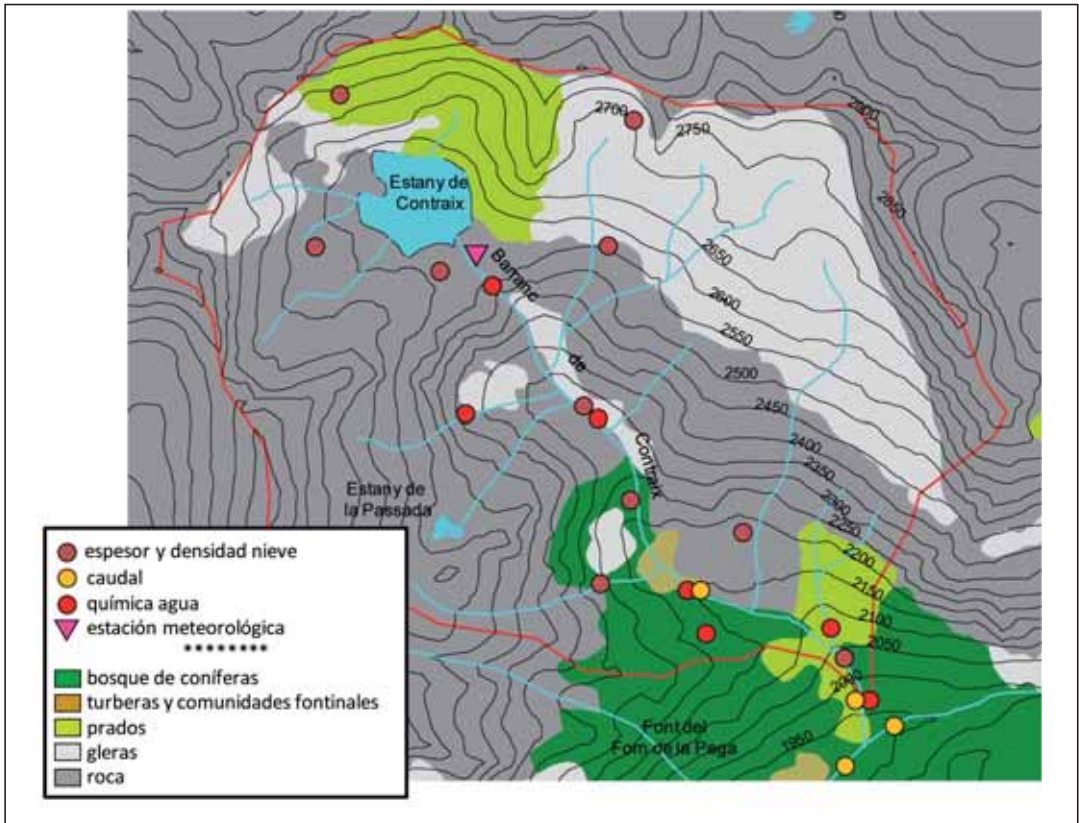


Figura 3. Mapa de recubrimiento de suelos de la cuenca de Contraix, con indicación de la situación de la estación meteorológica automática, y de los puntos de muestreo de agua y de medición de caudales y de espesores de nieve.

Figure 3. Land-cover map of the Contraix catchment, with indication of the location of the automatic weather station, water sampling points, discharge gauge stations, and snow depth measurement sites.

rango de altitudes entre 1.967 y 2.958 msnm. La mayor parte de la cuenca está ocupada por prados de alta montaña, canchales y roca expuesta. Tan sólo en las zonas más bajas se encuentran algunas zonas con bosque de *Pinus uncinata* (Figura 3).

En la desembocadura de la cuenca se instaló una estación de aforo automática, equipada con un registrador del nivel del agua (WL15, GlobalWater). El aforo se hizo estimando la curva nivel del agua/caudal en base a mediciones del caudal a diferentes niveles de agua. Los caudales se establecieron midiendo la velocidad media del agua con un correntímetro (GlobalWater) y multipli-

cándola por el área de la sección del tramo de río aforado. Del mismo modo se instalaron tres puntos complementarios de aforo más (Figura 3).

En la zona de mayor altitud de la cuenca, junto al lago de Contraix, se instaló una estación meteorológica automática equipada con sensores de temperatura y humedad relativa del aire (HMP45AC, Vaisala), radiación global (CMP6, Kipp & Zonen), radiación neta (NR Lite, Kipp & Zonen), PAR (SKP215S, Skye), velocidad y dirección del viento (Wind Monitor, Young), pluviómetro (T200B, Geonor) y sistema de adquisición y registro de datos (CR1000, Campbell Scientific).

Durante el invierno 2009-10, se realizaron mediciones de espesor y densidad del manto nival en diez puntos (Figura 3) de la cuenca para estimar el almacenamiento de agua en forma de nieve durante el invierno y la curva de fusión durante el deshielo.

Finalmente, se establecieron cuatro estaciones de muestreo de agua a lo largo del río principal, en un gradiente de altitud (1.967, 2.148, 2.273 y 2.517 msnm respectivamente) que se muestrearon quincenalmente. En el punto inferior (correspondiente a la salida de la cuenca) se instaló el sistema de muestreo automático de alta frecuencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tasas de secuestro de CO₂ en reacciones de meteorización

Las tasas netas de exportación de cationes derivados de la disolución de la roca equivalen en la práctica a las tasas de meteorización, ya que los procesos de intercambio catiónico en suelos tienen un papel menor en este tipo de cuencas. Las tasas netas de exportación de un soluto se calculan como la diferencia entre la exportación bruta y la deposición atmosférica:

$$\text{exp}_{\text{neta}} = \text{exp}_{\text{bruta}} - \text{deposición} \quad (\text{eq. 1})$$

siendo la exportación bruta ($\text{exp}_{\text{bruta}}$ en unidades de masa por m²)

$$\text{exp}_{\text{bruta}} = C_r \times d \quad (\text{eq. 2})$$

y la deposición (en unidades de masa por m²)

$$\text{deposición} = C_p \times \text{ppt} \quad (\text{eq. 3})$$

donde C_r = concentración media del agua del río a la salida de la cuenca expresada en unidades de masa por litro, d = descarga del río expresada en mm, C_p = concentración media en la precipitación en unidades de masa por litro, ppt = precipitación en mm.

Utilizando la relación estequiométrica entre la disolución de cationes y consumo de CO₂ en las reacciones de meteorización del tipo de granito que hay en Contraix (se consumen ~17.4 de C por cada equivalente de cationes puesto en disolución) se puede calcular la tasa de retirada de CO₂ por unidad de superficie en la cuenca.

A partir de los datos obtenidos durante el muestreo de alta frecuencia (Figura 4) se ha obtenido una curva Q-C (Figura 5) que se ajusta a la ecuación:

$$C_{\text{BC}} = 738.76 \times Q^{-0.319} \quad (r^2=0.7032) \quad (\text{eq. 4})$$

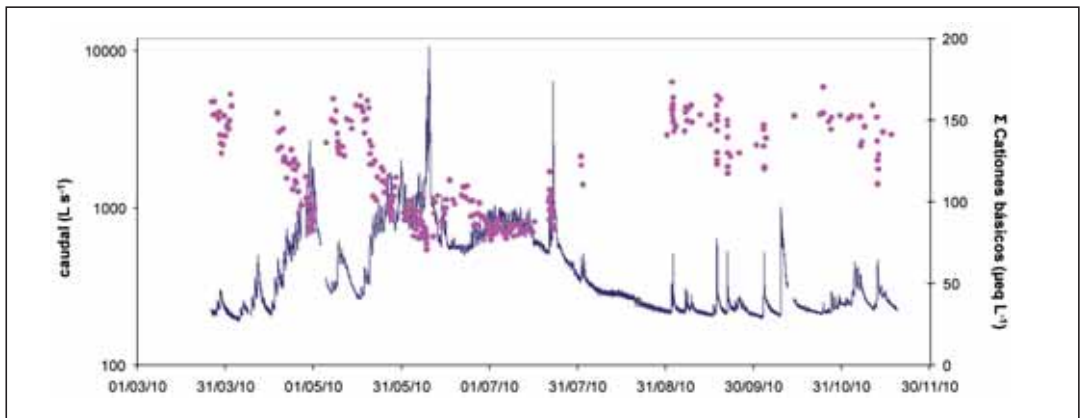


Figura 4. Concentración de cationes básicos (círculos) y caudales (línea) medidos durante el período de muestreo de alta frecuencia en la salida de la cuenca de Contraix.

Figure 4. Base cations concentration (circles) and discharge (line) measured during the high-frequency sampling at the outflow of the Contraix catchment.

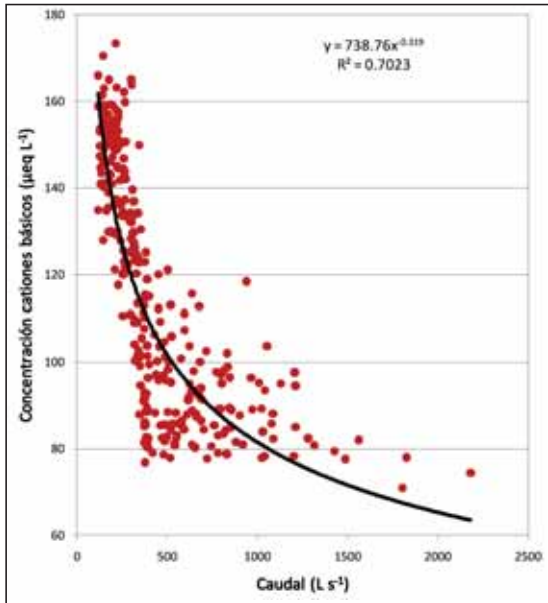


Figura 5. Curva Q-C para los cationes básicos en disolución en Contraix.

Figure 5. Q-C curve for dissolved base cations in Contraix.

donde C_{BC} es la concentración de cationes básicos (en $\mu\text{eq L}^{-1}$) y Q el caudal (en L s^{-1}). Los resultados que se obtienen al aplicar esta ecuación para estimar la concentración media de cationes durante el período de calibración son prácticamente coincidentes con las mediciones reales a

alta frecuencia. Las diferencias entre ambas estimas y las obtenidas siguiendo el protocolo habitual de seguimiento (muestreo quincenal) son mayores (Tabla 1), así como también en el caso de la descarga anual. Sin embargo, debido a la relación inversa que existe entre ambos parámetros (que se utilizan para calcular la exportación), estos errores se compensan y se minimiza la diferencia entre métodos cuando se compara la tasa de exportación. Utilizando las estimas a partir del caudal, se ha calculado un consumo de CO_2 atmosférico en las reacciones de meteorización en la cuenca de Contraix durante el año hidrológico 2010-11 de 828 kg C km^{-2} .

Para examinar el efecto que la presencia de suelo tiene sobre las tasas de meteorización se han analizado las tasas de meteorización por franjas de altitud, calculadas a partir de los datos obtenidos del muestreo en el gradiente altitudinal. El método consiste en hacer el cálculo primero para la cuenca que drena el punto más alto, utilizar este valor para las zonas de la misma altitud en la cuenca que drena el siguiente punto y ponderar por el área del rango de altitudes inferior para calcular la tasa de consumo correspondiente, y así sucesivamente. Este método de cálculo permite establecer diferencias entre tres zonas altitudinales: 1) la franja a mayor altitud, por encima de ~ 2.500 msnm, con fuertes pendientes y vegetación muy escasa; 2) la franja aproximadamente entre 2.500 y

Método	C_{BCr} ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	descarga (mm)	exp. bruta (meq m^{-2})	C_{BCp} ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	ppt (mm)	deposición (meq m^{-2})	exp. neta (meq m^{-2})	consumo C (kg km^{-2})
calibración (26/3/10 - 17/11/10)								
muestreo quincenal	117	1261	149					
muestreador automático	118							
estima Q-C	110	1489	163					
año 2010-11 (1/9/10 - 31/8/11)								
estima Q-C	136	1239	168	88	1369	121	48	828

Table 1. Comparación de los tres métodos de estima de la exportación bruta de cationes durante el período de calibración (panel superior) y cálculo de la exportación neta y consumo de C (como CO_2) en la reacción de meteorización para el año hidrológico 2010-11 (panel inferior). C_{BCr} : concentración de cationes básicos en el río; C_{BCp} : concentración de cationes en la precipitación, ppt: precipitación.

Table 1. Comparison of the three methods for estimation of the cation gross export during the calibration period (upper panel) and calculation of the net export and C consumption (as CO_2) during weathering reactions, for the water year 2010-11 (lower panel). C_{BCr} : base cations concentration in the stream; C_{BCp} : base cations concentration in precipitation, ppt: precipitation.

	Área acumulada (ha)	Altitud (msnm)	Σ cationes (µeq L ⁻¹)	Exportación neta	
				Por unidad de área (meq m ⁻²)	Toda la cuenca (eq)
Precipitación			51		
Ríos	102	2517	75	4.6	1306
	254	2273	115	53.3	5717
	446	1967	121	-20.9	-1136

Tabla 2. Cálculo de las tasas de exportación de cationes a partir de las concentraciones en la precipitación y en los ríos a tres altitudes diferentes, durante el período 20/7/10-14/9/10.

Table 2. Calculation of the cation export rates from their concentration in precipitation and in the stream at three altitudes, during the period 20/7/10-14/9/10.

2.250 msnm, con pendientes más suaves y mayor ocupación de praderas alpinas; 3) la zona por debajo de ~2.250 msnm, en el fondo del valle y por debajo del límite del bosque. Se ha observado que en las dos zonas a mayor altitud hay una exportación neta positiva de cationes, siendo las tasas de meteorización más altas en la zona intermedia, mientras que en la zona inferior se produce una retención de cationes (Tabla 2). La razón hipotética de estos resultados es que la meteorización está poco favorecida en la zona más alta debido al rápido drenaje del agua en la parte superior y la escasez de suelos en relación a la zona intermedia, en que el tiempo de retención del agua es mayor. En cuanto a la zona inferior, los factores que podrían explicar la retención de cationes son la absorción por la vegetación, una mayor capacidad de intercambio catiónico de los suelos, o la combinación de ambos.

Conexiones entre los ciclos del C y el N

Utilizando el mismo enfoque que para las tasas de meteorización, se han calculado tasas de consumo de N (amonio y nitratos) y DOC atmosférico para diferentes zonas altitudinales (Tabla 3). Los resultados muestran que las tasas de los procesos biogeoquímicos que afectan al C y el N no son significativamente menores (o incluso son mayores) en las zonas altas de la cuenca con respecto a las zonas bajas, a pesar de que a mayor altitud la vegetación es más escasa, los suelos menos desarrollados y la temperatura más baja, cosas que *a priori* harían pensar que la actividad biológica debería ser menor. Ello, unido al hecho de que las zonas a mayor altitud de la cuenca ocupan la mayor parte de su área (el 64% de la cuenca de Contraix está a más de 2.517 msnm), hace que, en términos totales, la mayor parte del DOC y N de-

Altitud (msnm)	Área (ha)	DOC		N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻	
		(mg m ⁻²)	(kg)	(mg m ⁻²)	(kg)	(mg m ⁻²)	(kg)
>2517	284	167	475	70	200	77	218
2517-2273	107	126	136	67	72	110	118
2273-2148	42	42	18	72	30	143	60
<2148	12	14	2	94	12	114	14
Consumo total			630		313		410
Deposición total			837		315		554*

Tabla 3. Consumo de DOC, amonio y nitrato en la cuenca de Contraix por rangos de altitud durante los meses de julio, agosto y septiembre. Los consumos se especifican por unidad de área (mg m⁻²) y para toda el área de la cuenca (kg) dentro de cada rango de altitudes. *La deposición total en la columna de nitrato corresponde al DIN de la precipitación.

Table 3. DOC, ammonium and nitrate consumption in the Contraix catchment by altitudinal zones during July, August and September. Consumption is expressed on a per unit area basis (mg m⁻²) and for the whole catchment (kg) within each altitudinal range. *Total deposition for nitrate corresponds to precipitation DIN.

positados por vía atmosférica sean procesados y consumidos en las zonas más altas de la cuenca.

Las concentraciones de DOC y nitratos muestran un patrón altitudinal inverso (Figura 6A). Esta relación inversa se describe frecuentemente en la literatura (KOPÁČEK *et al.*, 2000; KAMENIK *et al.*, 2001). Algunos autores la atribuyen a un mismo proceso que afecta de manera inversa a los dos solutos (GOODALE *et al.*, 2005). Sin embargo, existe también la posibilidad de que se trate de dos procesos distintos que actúan en sentido opuesto. En el primer caso, la hipótesis es que a mayor disponibilidad de DOC mayor es la tasa de desnitrificación, y por tanto las concentraciones de nitrato más bajas. Si un único proceso fuera la causa, podría esperarse que el mismo patrón inverso apareciera tanto en el espacio como en el tiempo. En cambio, dos procesos independientes pueden presentar patrones inversos en el espacio, pero no necesariamente tienen por qué estar acoplados en el tiempo en cada punto del espacio. Nuestros resultados apuntan a esta segunda posibilidad, ya que la relación inversa entre DOC y nitrato no se mantiene siempre en el tiempo (Figura. 6B). Este cambio en el tiempo se advierte durante los episodios de crecida que ocurren en verano y tiene un comportamiento complejo.

Para hacer la determinación cualitativa del DOC se han utilizado mediciones de fluorescencia y de absorbancia de la materia orgánica disuelta. Para la fluorescencia se han utilizado las matrices de excitación-emisión (EEM; COBLE *et al.*, 1993), que contienen los diferentes espectros de emisión de fluorescencia (en el rango de 270-650 nm) para el rango de longitudes de onda de excitación entre 230-410 nm. Para determinar las propiedades de absorbancia se han examinado diversos índices de absorbancia descritos en la literatura (DE HAAN y DE BOER, 1987; PEURAVUORI y PIHLAJA, 1997; CHIN *et al.*, 1994; McKNIGHT *et al.*, 2001; HELMS *et al.*, 2008; VIDON *et al.*, 2008; LOISELLE *et al.*, 2009; BRACHINNI *et al.*, 2010; FILELLA 2010; O'DONNELL *et al.*, 2010). Los que han resultado más informativos son el índice $Sl_{280-299}$ definido como la pendiente del espectro de absorción entre 280 y 299 nm, indicador del peso molecular promedio de la materia orgánica disuelta de la muestra, y el índice $SUVA_{254}$ definido como el cociente entre la absorbancia a 254 nm y la concentración de DOC, indicador de la aromaticidad de la materia orgánica. El examen de las EEMs de la precipitación y del agua del río muestra que hay cambios cualitativos en el DOC a lo largo del transecto altitudinal en Contraix (Figura 7). Pueden identificarse al menos cinco

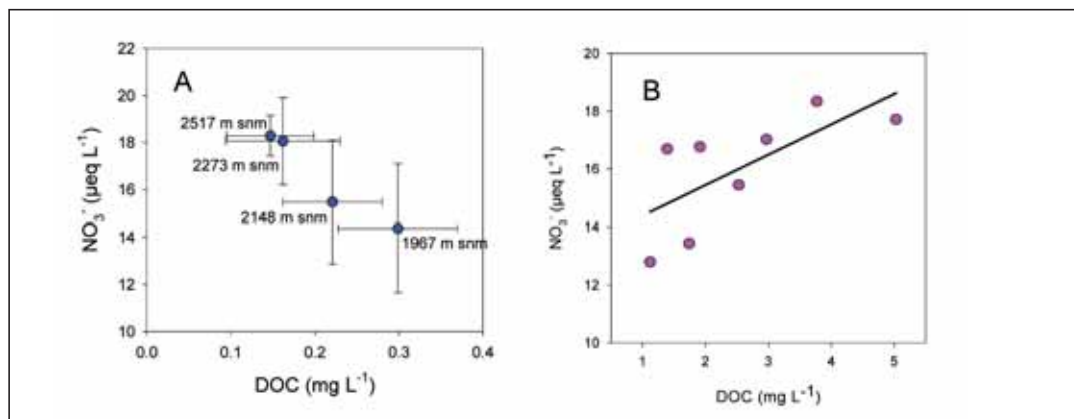


Figura 6. Relación entre nitrato y DOC. A: en los puntos de muestreo en el gradiente altitudinal de la cuenca de Contraix; los círculos indican la concentración media para cada punto de muestreo durante el período del 26/5/10 al 23/11/10, las barras de error indican la desviación estándar. B: concentración de DOC y nitratos en los picos de las crecidas registradas entre el 15/8/2010 y el 15/11/2010.

Figure 6. Relationship between nitrate and DOC. Left: in the sampling points of the altitudinal gradient in Contraix catchment; circles represent the mean concentration at each point during the period from 26/5/10 to 23/11/10, the error bars indicate the standard deviation. Right: DOC and nitrate concentration in the discharge peaks during storms between 15/8/2010 and 15/11/2010.

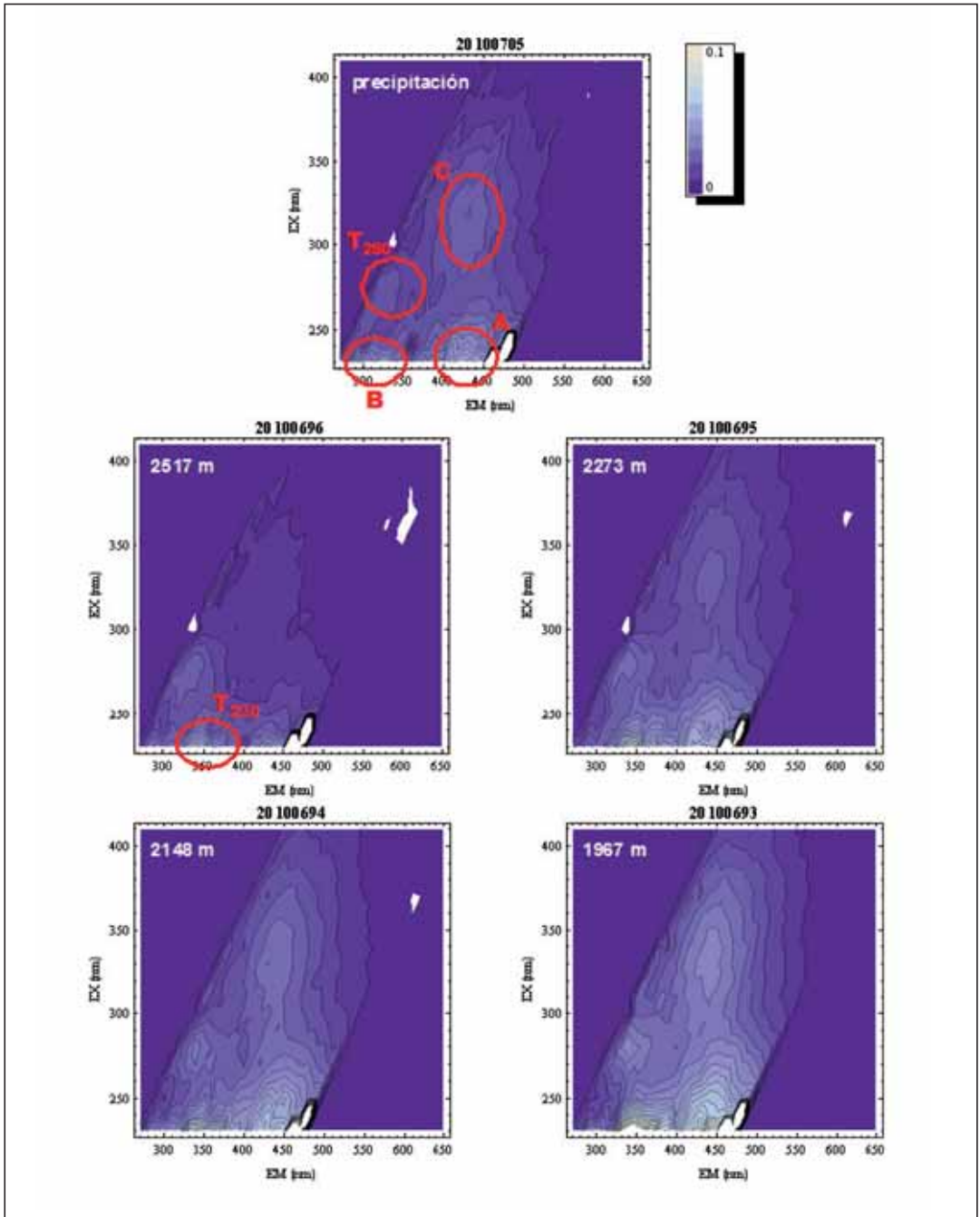


Figura 7. Matrices de excitación-emisión (EEM) de fluorescencia de las muestras de precipitación y del agua del río a lo largo del transecto altitudinal en Contrax del día 3/8/10.

Figure 7. Fluorescence excitation-emission matrices (EEM) for precipitation and stream water samples along the altitudinal transect in Contrax, in 3/8/10.

tipos de compuestos orgánicos fluorescentes: dos sustancias de tipo húmico (humic-like), los picos A y C, y tres de tipo proteico (protein-like), el pico B (tyrosine-like) y los picos T230 y T280 (del grupo tryptophan-like). En la precipitación aparecen compuestos tipo B y C que desaparecen en el agua del río a mayor altitud, y un compuesto tipo A cuya intensidad baja notablemente. Por el contrario, en el agua del río en el punto más alto aparece un compuesto tipo T230 que no está en el agua de lluvia, y aumenta el compuesto tipo T280 que tiene muy baja fluorescencia en la precipitación. Aguas abajo los compuestos A, C, T230 y T280 van aumentando de intensidad progresivamente. En la precipitación hay una alta proporción de DOC no fluorescente que desaparece en los ríos. En cuanto a los cambios cualitativos de DOC a lo largo del tiempo, se han observado diferencias estacionales en las propiedades de absorbancia. Durante los episodios de crecida de verano y otoño predominan moléculas orgánicas de menor tamaño y con menor capacidad de absorber radiación UV que las moléculas que se producen durante el período de deshielo, cómo indican valores más altos del índice $Sl_{280-299}$ durante el verano y otoño (Figura 8). Según esto, la materia orgánica producida durante el

deshielo es menos biodisponible para la microbiota fluvial, y potencialmente puede viajar más lejos aguas abajo que la que se produce durante el verano y otoño, que podría ser degradada más rápidamente por los microorganismos del río.

Proyecciones de los efectos del cambio climático sobre la biogeoquímica de las cuencas de alta montaña

En el año 2000, el IPCC publicó una serie de escenarios de emisiones posibles, para su uso en estudios de cambio climático, considerando distintos contextos de comportamiento socio-económico en los que variaba el grado de sensibilidad medio ambiental, la orientación en el uso de recursos y el grado de globalización de la gobernanza. Para nuestro ejercicio hemos escogido dos de los escenarios propuestos que últimamente parecen los más plausibles, aunque en ningún caso ha habido un pronunciamiento explícito y oficial al respecto. Se trata de los escenarios A1B y B2. Además hemos trabajado con el escenario más pesimista y extremo A2. Los cuales se resumen de esta forma:

A1B: contempla un mundo de crecimiento económico muy rápido, con una población mundial que alcanzará su máximo a mitad del siglo XXI y disminuirá a partir de entonces, y una rápida introducción de nuevas y más eficientes tecnologías de una forma bastante equitativa en las diversas fuentes de energía. Para el año 2050 se estima una concentración de CO_2 en la atmósfera de unos 536 ppm y para el 2100 de 711 ppm, con unos aumentos de temperatura media del planeta de 1.6 y 2.9 °C, respectivamente.

B2: contempla un mundo donde el énfasis es en las soluciones locales de la sostenibilidad económica, social y ambiental; con un aumento continuado de la población y un desarrollo intermedio de la economía global. Para el año 2050 se estima una concentración de CO_2 en la atmósfera de unos 478 ppm y para el 2100 de 615 ppm, con unos aumentos de temperatura media del planeta de 1.4 y 2.7 °C, respectivamente. No obstante, la población mundial tendría cerca de 1.000 millones más de habitantes que en el escenario A1B.

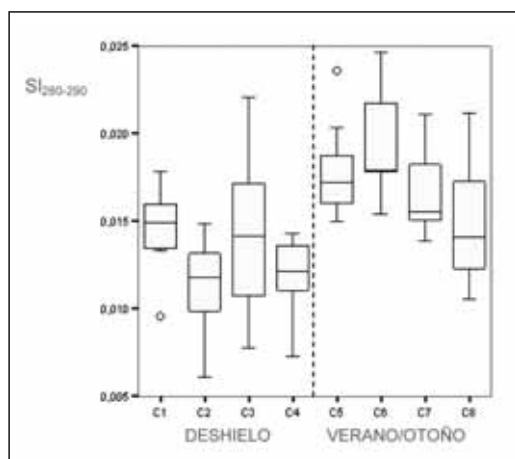


Figura 8. Diagramas de cajas (box-plot) mostrando las distribuciones del índice $Sl_{280-290}$ durante cuatro episodios de crecida durante el deshielo (C1 a C4) y cuatro episodios en verano y otoño (C5 a C8).

Figure 8. Box-plots showing the distribution of the $Sl_{280-290}$ index during four storm events during the thaw (C1 to C4) and four events during summer and autumn (C5 to C8).

A2: representa un mundo desequilibrado. Comparado con A1B, se caracteriza por menores flujos comerciales, una circulación más lenta de capitales y un cambio tecnológico más lento. En A2, el mundo se consolida en una serie de regiones económicas. Autoabastecimiento de recursos y un menor énfasis en las interacciones económicas, sociales y culturales entre regiones son las características de este futuro. El crecimiento económico es desigual y la diferencia de ingresos entre las partes del mundo ahora industrializadas y aquellas en desarrollo no se reduce.

De los GCM con los que se han realizado simulaciones de estos escenarios, hemos escogido aquellos en los que se simulaba las variables de entrada para nuestro modelo hidrológico; concretamente, la precipitación, la temperatura máxima y la temperatura mínima diaria. Estos modelos son el BCM2, MK3, CM3, GISS-AOM, MIROC3_2-HI y HadCM3 del Bjerknes Centre for Climate Research (BCCR, Noruega), Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO, Australia), Institute for Numerical Mathematics (INM, Rusia), Goddard Institute for Space Studies (NASA, Estados Unidos), National Institute for Environmental Studies (NIES, Japon) y Hadley Centre (Reino Unido), respectivamente.

Las proyecciones que dan estos modelos responden a anomalías respecto al período de referencia 1961-1990 y se consideran tres horizontes climáticos: a corto (2010-2039), medio (2040-2069) y largo plazo (2070-2099). Los datos de referencia para las simulaciones son los proporcionados para nuestras latitudes en CRU TS 2.1, que incluyen una representación de la variación mes a mes del pasado reciente para las simulaciones, con una interpolación para nuestra localidad. No se pretende una previsión de cambios futuros sino explorar el comportamiento de nuestro modelo hidrológico y las consecuencias biogeoquímicas en un contexto

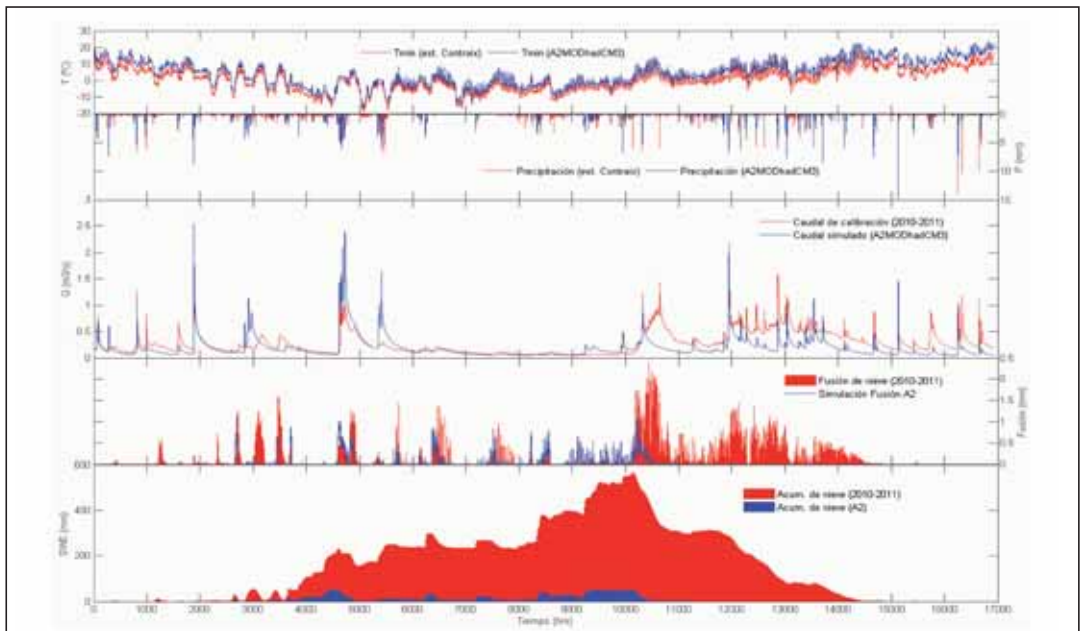


Figura 9. Variaciones de las temperaturas y precipitaciones en la estación Contraix, así como la reproducción por simulación de las variables del sistema, que interesan conocer y determinar los efectos al presentarse un incremento medio de 4°C en las temperaturas mínimas obtenido al comparar el período de control (1960-1990) y el período 2071-2090 del escenario A2 con el modelo hadCM3

Figure 9. Temperature and precipitation variation in the Contraix station, as well as the simulation of the system variables of interest to determine the effects of a mean increase of 4°C in the minimum temperatures, obtained from the comparison the control period (1960-1990) and the forecast period 2071-2090 under the A2 scenario, using the hadCM3 model.

suficientemente distinto de las condiciones actuales e hipotéticamente posibles.

A modo de ejemplo, se presentan aquí las simulaciones obtenidas considerando el escenario A2. Un efecto muy previsible es un acortamiento significativo del deshielo, del orden de uno o dos meses, y con caudales de menor magnitud (Figura 9). A la luz de los resultados de los análisis biogeoquímicos, esta reducción del deshielo podría favorecer un aumento de la concentración de DOC en circulación, pero consistente en moléculas de menor tamaño y más biodisponibles para la microbiota fluvial, como ocurre en verano y otoño. Ello implicaría que estas moléculas serían degradadas o respiradas más rápidamente y recorrerían por tanto distancias más cortas. El efecto general sobre la red fluvial sería una menor disponibilidad de carbono orgánico asimilable en los tramos inferiores de los ríos, con la consiguiente limitación para la actividad microbiana, singularmente para la desnitrificación. Además, hemos visto que el lixiviado de nitrato aumenta en estas condiciones más estivales. Hipotéticamente, estos dos efectos se sumarían para disminuir la capacidad de procesamiento de nitrógeno en estas cuencas.

CONCLUSIONES

Se ha mejorado un modelo hidrológico adaptado a cuencas de alta montaña, con el que se han obtenido resultados satisfactorios en la cuenca de Contraix.

Los muestreos a alta frecuencia han permitido estimar curvas Q-C para diferentes solutos a partir de las cuales se pueden predecir concentraciones en base al caudal. En el caso de la meteorización, la comparación de resultados de los muestreos a alta y baja frecuencia indica que: 1) los muestreos a baja frecuencia (quincenal) utilizados en el seguimiento regular ofrecen estimas aceptables de la meteorización; y 2) se obtienen estimas fiables de la tasa de meteorización a partir del caudal circulante medido en continuo.

Hay diferencias altitudinales en las tasas de meteorización: en zonas intermedias (entre 2.250-

2.500 msnm) las tasas de meteorización son más altas que a mayor altitud. Por debajo de esta franja, hay una retención neta de cationes. La distribución de suelos y vegetación en altitud puede explicar estas diferencias.

La mayor parte del consumo de N y DOC de origen atmosférico se produce en la zona a mayor altitud (>2.500 msnm), tanto en términos relativos como absolutos. La actividad microbiana a esta altitud es por tanto presumiblemente mayor de lo que cabría esperar.

Se han detectado situaciones en que la relación inversa entre DOC y NO_3^- descrita en la literatura y usualmente observada no se da. Este es un resultado novedoso, que indicaría que dicha relación inversa es el resultado de dos procesos independientes que generalmente pueden ser complementarios pero estar desacoplados en determinados momentos.

Hay un cambio cualitativo en la composición de la materia orgánica disuelta tanto a lo largo del discurrir del agua por la cuenca como en el tiempo. En el espacio, se observa en primer lugar la desaparición de la mayor parte de sustancias depositadas con la precipitación, y en particular la de la fracción de DOC no fluorescente, muy abundante en la precipitación y ausente en los ríos. Durante la circulación del agua, esta se va enriqueciendo en moléculas orgánicas, siendo distintivos los compuestos de tipo proteico T_{280} que no aparecen en la precipitación.

En el tiempo, la diferencia cualitativa más importante es entre la materia orgánica que circula durante el deshielo y la que se encuentra durante el verano y otoño. Durante el deshielo se producen compuestos de mayor peso molecular, con mayor capacidad de absorber radiación UV y presumiblemente más refractarios que los compuestos que circulan durante el verano.

En un escenario climático hipotético en el contexto del cambio global se contempla una disminución de la magnitud del deshielo. Una consecuencia de esto sería una menor disponibilidad de C fácilmente asimilable y una reducción de la capacidad microbiana de procesar el exceso de N.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto ha contado con la financiación del Organismo Autónomo Parques Nacionales (nº ref. 011/2008, *Acoplamiento de los ciclos hidrobiogeoquímicos del carbono y nitrógeno en cuencas lacustres de alta montaña durante episodios*

hidrológicos intensos, estima de su peso relativo en los balances de masa anuales y posibles implicaciones del cambio climático). Agradecemos a la dirección y personal del Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici las facilidades y colaboración prestadas durante la ejecución del proyecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARDENNE, J. VAN, J.F. DENTENER, J.G.J. OLIVIER, C.G.M. KLEIN GOLDEWIJK & J. LELIEVELD. 2001 A 10 x 10 resolution dataset of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890 - 1990. *Global Biogeochemical Cycles* 15(4): 909 - 928.
- BRACCHINI, L., A. M. DATTOLO, V. HULL, S. A. LOISELLE, L. NANNICINI, M. P. PICCHI, M. RICCI, C. SANTINELLI, A. SERITTI, A. TOGNAZZI, & C. ROSSI. 2010. Spatial and seasonal changes in optical properties of autochthonous and allochthonous chromophoric dissolved organic matter in a stratified mountain lake. *Photochemical and Photobiological Sciences* 9:304-314.
- BUTTURINI, A., BERNAL S. & SABATER, F. 2005. Modeling storm events to investigate the influence of the stream-catchment interface zone on stream biogeochemistry. *Water Resources Research*, 41, W08418, doi: 10.1029/2004WR003842.
- CAMARERO L. & ANIZ M. 2010 El sistema de seguimiento de las aguas en el nodo LTER-Aigüestortes: tendencias e indicadores de los impactos de la deposición atmosférica de N y S. *Ecosistemas* 19(2).
- CHIN, Y. P., G. ALKEN, & E. O'LOUGHLIN. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology* 28:1853-1858.
- COBLE P. G., SCHULTZ C.A. & MOPPER K. 1993 Fluorescence contouring analysis of DOC Intercalibration Experiment samples : a comparison of techniques. *Mar. Chem.* 41:173-178.
- DE HAAN, H. & T. DE BOER. 1987. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon un humic Laken Tjeukemeer. *Water Resources/Research* 21:731-734.
- EMMETT B.A. 2007 Nitrogen saturation of terrestrial ecosystems: some recent findings and their implications for our conceptual framework *Water Air Soil Pollut: Focus* 7:99-109.
- EVANS, C. & DAVIES, T.D. 1998. Causes of concentration / discharge relationship hysteresis and its potential as tool for analysis of episode hydrochemistry, *Water Resour. Res.*, 34, 129-137.
- FILELLA, M. 2010. Quantifying 'humics' in freshwaters: purpose and methods. *Chemistry and Ecology* 26:177-186.
- FRANCÉS, F., I. VÉLEZ & J. VÉLEZ. 2007. Split-parameter structure for the automatic calibration of distributed hydrological models. *Journal of Hydrology*, 332, 226-240.
- FREEMAN C, FENNER N, OSTLE NJ, *et al.* 2004. Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels. *Nature* 430 (6996): 195-198.
- GALLOWAY J.N. 2003 The global nitrogen cycle, pp 557-584. In *Biogeochemistry*, (ed. W.H. Schlesinger) Vol. 8 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- GALLOWAY, J.N. 1998 The global nitrogen cycle: changes and consequences. *Environmental pollution*, 102, S1: 15-24.
- GOODALE C.L., ABER J.D., VITOUSEK P.M., & MCDOWELL W.H. 2005 Long-term decreases in stream nitrate: successional causes unlikely; possible links to DOC? *Ecosystems* 8: 334-337.

- HELMS, J. R., A. STUBBINS, J. D. RITCHIE, E. C. MINOR, D. J. KIEBER, & K. MOPPER. 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 53(3):955-969.
- HOUGHTON R.A. 2003. The contemporary carbon cycle, pp 473-514. In *Biogeochemistry*, (ed. W.H. Schlesinger) Vol. 8 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Perгамon, Oxford.
- IPPC, 2007. *Climate Change 2007: Contribution of Working Group1 to the 4th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. De próxima aparición en sustitución de IPCC 2001.
- KAMENIK C., SCHMIDT R., KUM G. & PSENNER R. 2001 The influence of catchment characteristics on the water chemistry of mountain lakes. *Arctic, Antarctic and Alpine Research*, 33, 404-409.
- KEELING, C.D. & WHORF T.P. 2005. Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network.. En *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- KIRCHNER, J. W., FENG, X., NEAL, C. & ROBSON, A. J. 2004, The fine structure of water-quality dynamics: the (high-frequency) wave of the future. *Hydrol. Process.*, 18: 1353-1359.
- KOPÁČEK J., STUHLÍK E., STRAŠKRABOVÁ V. & PSENAKOVÁ P. 2000 Factors governing nutrient status of mountain lakes in the Tatra Mountains. *Freshwater Biology*, 43, 369-383.
- LOISELLE, S. A., L. BRACCHINI, A. M. DATTILO, M. RICCI, A. TOGNAZZI, A. CÓZAR, & C. ROSSI. 2009. Optical characterization of chromophoric dissolved organic matter using wavelength distribution of absorption spectral slopes. *Limnology and Oceanography* 54(2):590-597.
- MARLAND, G., T.A. BODEN, & R. J. ANDRES. 2006. Global, Regional, and National CO₂ Emissions. En *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- MCCLAIN ME, BOYER EW, DENT CL, GERGEL SE, GRIMM NB, GROFFMAN PM, HART SC, HARVEY JW, JOHNSTON CA, MAYORGA E, MCDOWELL WH. & PINAY G. 2003. Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems* 6: 301-312.
- MCKNIGHT, D. M., E. W. BOYER, P. K. WESTERHOFF, P. T. DORAN, T. KULBE, & D. T. ANDERSEN. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* 46(1): 38-48.
- MORENO RODRÍGUEZ J.M. *et al.* 2005. Principales Conclusiones de la Evaluación Preliminar de los Impactos en España por Efecto del Cambio Climático. A cargo de Moreno Rodríguez J.M. Ministerio de Medio Ambiente. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/cambio-climatico/publicaciones/documentacion/divulgacion/folletos.aspx>
- MULHOLLAND P.J. & HILL W.R. 1997. Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved organic carbon concentrations: Separating catchment flow path and in-stream effects. *Water Resources Research* 33 (6): 1297-1306.
- O'DONNELL, J. A., G. R. AIKEN, E. S. KANE, AND J. B. JONES. 2010. Source water controls on the character and origin of dissolved organic matter in streams of the Yukon River basin, Alaska. *Journal of Geophysical Research* 115, G03025, doi:10.1029/2009JG001153.
- PETIT J. R., J. JOUZEL, D. RAYNAUD, N. I. BARKOV, J.-M. BARNOLA, I. BASILE, M. BENDER, J. CHAPPELLAZ, M. DAVIS, G. DELAYGUE, M. DELMOTTE, V. M. KOTLYAKOV, M. LEGRAND, V. Y. LIPENKOV, C. LORIEUS, L. PÉPIN, C. RITZ, E. SALTZMANK, & M. STIEVENARD 1999 Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica *Nature* 399:429-436.
- PEURAVOURI, J. AND K. PIHLAJA. 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta* 337:133-149.
- SCHLESINGER, W. H. 2004, Better living through biogeochemistry, *Ecology* 85: 2402- 2407.
- SMIL, V. 1999 Detonator of the population explosion, *Nature* 400:415.
- VIDON, P., L. E. WAGNER, & E. SOYEUX. 2008. Changes in the character of DOC in streams during storms in two Midwestern watersheds with contrasting land uses. *Biogeochemistry* 88:257-270.