

Efectos de un gradiente natural de CO₂ sobre las poblaciones litorales bentónicas

Effects of a natural CO₂ gradient on benthic coastal populations



Trabajo de Fin de Grado

CARLA PÉREZ ÁLVAREZ

Tutorizado por José Carlos Hernández y Sara González.

Grado en Biología. Septiembre 2017

ÍNDICE

Resumen	2
Abstract.....	2
Introducción.....	4
Objetivo	6
Material y métodos.....	7
Área de estudio.....	7
Química del agua.....	8
Estudio del bentos.....	8
Análisis estadístico	9
Resultados.....	10
Química del agua.....	10
Macroalgas.....	11
Invertebrados.....	16
Discusión	21
Conclusión.....	24
Conclusions	24
Agradecimientos	25
Referencias	26

RESUMEN

Los océanos son importantes sumideros del CO₂ atmosférico emitido por las actividades humanas. En las últimas décadas, y debido al aumento de la concentración de este gas en la atmósfera, la química del agua de mar se ha visto gravemente alterada produciendo un fenómeno conocido como la acidificación oceánica. Los efectos de este fenómeno se hacen especialmente notorios en los organismos calcáreos. Este estudio se centra en conocer los efectos de la disminución de pH, debida a un gradiente natural de concentración de CO₂, sobre las comunidades bentónicas marinas. Para ello se realizaron muestreo de macroalgas e invertebrados en las inmediaciones de un afloramiento de CO₂, al sur de la isla de la Palma, en la costa de Fuencaliente. Los muestreos se llevaron a cabo en 4 zonas diferentes en función de la cercanía a la fuente de CO₂. Se observaron diferencias significativas en el gradiente de afección del afloramiento, confirmándose la influencia de pHs bajos sobre las especies de macroalgas e invertebrados que viven cerca del afloramiento. Detectamos una clara disminución de las especies que calcifican, lo que genera una clara alteración de la composición en las comunidades bentónicas.

Palabras claves: acidificación oceánica, afloramiento de CO₂, organismos calcáreos, La Palma, Fuencaliente, islas Canarias, comunidades marinas.

ABSTRACT

The ocean are important sinks of atmospheric CO₂ emitted by human activities. In last decades and due to the increase concentration of this gas in the atmosphere, the chemistry of the sea water has been severely altered producing a phenomenon known as ocean acidification. This study focuses on the effects of the pH decrease, due to a natural CO₂ concentration gradient, on the marine benthic communities. For this purpose, macroalgae and invertebrates were sampled in the vicinity of a vent of CO₂, south of the island of La Palma, on the coast of Fuencaliente. Sampling was carried out in 4 different zones depending on the proximity to the CO₂ source. Significant differences were observed in the gradient affected by the outcrop, confirming the influence of low pHs on macroalgae and invertebrate species living near the vent. We

detected a clear decrease of the species that calcify, which generates a clear alteration of the composition in the benthic communities.

Key words: ocean acidification, CO₂ vent, calcareous organisms, La Palma, Fuencaliente, Canary Islands, marine communities

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la concentración de CO₂ atmosférico ha aumentado de manera exponencial, pasando de las 280 ppm que había antes de la revolución industrial a unos 400 ppm en la actualidad (Gattuso *et al.*, 2015). El aumento de CO₂ en la atmósfera es potencialmente peligroso, no sólo por ser uno de los gases más importantes que contribuyen al efecto invernadero, sino también por ser la causa de la acidificación en los océanos (Feely *et al.*, 2004).

Los océanos se han convertido en sumideros de este excedente de CO₂ atmosférico, ya que han sido capaces de captar aproximadamente un 25% del carbono generado por el ser humano desde 1800 (IPCC, 2014). Sin embargo, esta captación del exceso de CO₂ está produciendo cambios dramáticos en la química del agua de mar, causando lo que conocemos como acidificación oceánica (Sabine *et al.*, 2004). El término acidificación oceánica engloba distintos procesos que tienen lugar cuando el CO₂ reacciona con el agua de mar. Entre ellos está la formación de ácido carbónico (H₂CO₃) y la liberación de iones hidrógeno, lo que provoca un aumento de la acidez, reduciendo el pH. Posteriormente, se produce una segunda reacción entre los iones de carbonato (CO₃²⁻), el CO₂ y el agua, que produce los iones de bicarbonato (HCO₃⁻) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 2\text{HCO}_3^-$ (Artero *et al.*, 2012). Por tanto, con el aumento de CO₂, disminuye el pH del agua de mar y se produce un secuestro de los iones CO₃²⁻, impidiendo la formación de conchas con carbonato cálcico (CaCO₃) como son la calcita y el aragonito (Feely *et al.*, 2004).

Se estima que los valores de CO₂, seguirán aumentando en los próximos años, llegando a duplicarse para el año 2100 (IPCC, 2014). Si seguimos con la cantidad de emisiones que generamos actualmente, las concentraciones de CO₂ en los océanos aumentarán de 750 a 900 ppm, disminuyendo el pH del agua del mar de 0,2 a 0,4 unidades, dependiendo de los diferentes escenarios propuestos por el “Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC)” (Meinshausen *et al.*, 2011; IPCC, 2014). Por ello, conocer cómo afecta la disminución del pH al funcionamiento de los ecosistemas marinos, se ha convertido en uno de los temas de investigación más relevantes de las últimas décadas (Gattuso *et al.*, 2013). Se han

llevado a cabo numerosos estudios *in vitro* sobre un amplio rango de organismos marinos, con el principal objetivo de determinar la sensibilidad de las especies a estos futuros cambios. Los resultados hasta el momento son alarmantes, observándose pérdidas de biodiversidad marina debido al efecto negativo de la acidificación sobre organismos que poseen estructuras calcáreas como conchas, espículas o esqueletos (Kroeker *et al.*, 2011; Orr *et al.*, 2005). Sin embargo, estos estudios se ven limitados por el espacio y el corto periodo de tiempo en el que se puede realizar. Siendo imposible determinar las consecuencias de la acidificación a largo plazo, los diferentes grados de adaptación de los organismos e incluso las consecuencias indirectas que se pueden generar con la interacción entre las diferentes especies (McElhany & Busch, 2013). Otros problemas del enfoque experimental, son la imposibilidad de incorporar las variaciones de pH naturales (variaciones diurnas, estacionales, etc.), así como los cambios producidos en el flujo del carbono en la cadena trófica marina (McElhany & Busch, 2013; Hernández *et al.*, 2015). Por tanto, se hace necesario un nuevo enfoque que permita un mayor realismo ambiental, llevando a cabo estudios *in situ*.

En este sentido, los afloramientos naturales de CO₂ nos ofrecen esta oportunidad única para conocer la respuesta a la acidificación de los ecosistemas marinos *in situ*. Estos sistemas se caracterizan por tener un aporte constante de CO₂ natural capaz de acidificar las aguas someras de su alrededor (Hall-Spencer *et al.*, 2008). Disminuyen el pH del agua del mar y los estados de saturación del aragonito y la calcita como se esperaría, convirtiéndose en ventanas a los océanos del futuro (Hernández *et al.*, 2016). Ya se ha realizado varias investigaciones del efecto de la acidificación usando estos laboratorios naturales con éxito, tanto en el Mar Mediterráneo (Hall-Spencer *et al.*, 2008; Linares *et al.*, 2015), como en el Océano Pacífico (Fabricius *et al.*, 2011; Enochs *et al.*, 2015) y las islas Canarias (Viotti, 2017; González-Delgado *et al.*, 2017). Sabemos que la disminución del pH del agua del mar, genera un descenso en la biodiversidad, biomasa y en las asociaciones complejas de los ecosistemas bentónicos marinos, debido al efecto negativo de numerosos organismos calcáreos (equinodermos, moluscos, corales, etc.) (Hall-Spencer *et al.*, 2008; Fabricius *et al.*, 2011; Enochs *et al.*, 2015; Linares *et al.*, 2015). Por otro lado, se ha detectado un aumento de la abundancia de determinadas especies

de macroalgas (Porzio *et al.*, 2011), de fanerógamas marinas (Russell *et al.*, 2013) y de corales blandos (Fabricius *et al.*, 2011), entre otros. Sin embargo, estos lugares son escasos, afectando a áreas pequeñas y representan a un número insuficiente de hábitats. Hasta la fecha, pocos son los estudios realizados en estos ambientes, y menos aún los realizados en el Océano Atlántico. Por lo que el reciente descubrimiento de un nuevo afloramiento natural de CO₂ en el Atlántico, concretamente en la isla de La Palma, en la costa de Fuencaliente, es de gran importancia (Hernández *et al.*, 2016).

OBJETIVO

El objetivo de este estudio es conocer los efectos del gradiente natural de pH de la costa de Fuencaliente sobre las comunidades bentónicas mediante muestreos *in situ*, con el fin de predecir los cambios que se producirán en el futuro de los océanos afectados por la acidificación.

MATERIAL Y MÉTODOS

ÁREA DE ESTUDIO

La isla de La Palma pertenece al Archipiélago Canario, y destaca por presentar aún actividad volcánica, localizada en la zona centro-sur de la isla, denominada Cumbre Vieja (Padrón *et al.*, 2015). Se trata de un complejo volcánico con diversas aperturas y cráteres que prolonga la isla hacia el sur y ha experimentado un crecimiento extremadamente rápido en los últimos miles de años (Carracedo, 1994; Carracedo *et al.*, 2001). En años recientes se han observado y muestreado numerosos centros eruptivos, algunos de ellos aparentemente muy recientes como el Volcán de Teneguía, cuya erupción tuvo lugar en 1971 en Cumbre Vieja (Padrón *et al.*, 2007). La historia de la actividad volcánica de La Palma junto con numerosos estudios recientes, hace que esta zona del Atlántico sea un *hotspot* para los estudios de acidificación oceánica (Hernández *et al.*, 2016).



Figura 1: Mapa de la zona de muestreo donde se encuentra el afloramiento de CO₂; Fuencaliente, isla de La Palma.

El estudio se llevó a cabo en el afloramiento natural de CO₂ submarino descubierto recientemente al sur de la isla de La Palma, en el municipio de Fuencaliente (Hernández *et al.*, 2016). Se escogieron 4 zonas en función de la cercanía a la emisión natural de CO₂, siendo “Afloramiento de CO₂” la zona más afectada, “Transición” la que está a unos 25 m del afloramiento, “Control cercano” a unos 75 m de distancia y el “Control lejano” que se encuentra a unos 200 m del afloramiento de CO₂ (Figura 1). En agosto del 2016 se estudiaron las zonas de “Afloramiento de CO₂”, “Transición” y “Control cercano” y en abril del 2017 la del “Control lejano”, siempre entre 1 y 5 m de profundidad. En cada zona, se realizaron muestreos de aguas para el estudio de la química y de macroalgas e invertebrados.

QUÍMICA DEL AGUA

La salinidad y la temperatura de la superficie del mar se midieron *in situ* utilizando un medidor de conductividad portátil WTWCOND315i. Se tomaron tres muestras de agua, aproximadamente a 2 m de profundidad. Las muestras se almacenaron en botellas de borosilicato y se cerraron herméticamente. De cada réplica embotellada, se midió el pH justo después del muestreo con un medidor de pH Metrohm con un electrodo combinado: electrodo de pH Primatrode NTC IP y sensor de temperatura. El medidor de pH se calibró utilizando un programa de calibración de tres puntos contra soluciones tampón NIST (pH 4,7 y 9 ± 0,02). La alcalinidad total del agua de mar (TA) se midió utilizando una titriación potenciométrica de células abiertas con el titrador Metrohm Dosimat 665 usando HCl 0,1 N con una salinidad de aproximadamente 35 y siguiendo el Procedimiento de Operación Estándar 3b (Dickson *et al.*, 2007). Las mediciones de alcalinidad se realizaron 2-3 horas después del muestreo, por lo que no hubo necesidad de alterar las muestras. El resto de los parámetros de la química del carbonato (salinidad, temperatura, TA y pH) fueron calculados utilizando el paquete SEACARB 3.08 para software R.

ESTUDIO DEL BENTOS

Se realizaron muestreos al azar de macroalgas e invertebrados en cada una de las zonas. Se utilizaron 6 transectos de 10 x 2 m, donde se muestreó de manera visual y con ayuda de una tablilla todos los macroinvertebrados presentes. En el caso de las

comunidades de macroalgas, sobre los mismos transectos, se posicionaron 3 cuadrantes de 25 x 25 cm que fueron fotografiados para obtener información de las especies presentes y sus coberturas.

El cálculo de porcentajes de las coberturas de cada especie de alga por fotografía se llevó a cabo con el programa ImageJ 1.51j (Java 1.8.0_131). Las especies de algas presentes fueron identificadas con la ayuda del Dr. Carlos Sangjil. Todos los datos recopilados, tanto de invertebrados como de cobertura de algas, fueron incluidos en una base de datos para su posterior análisis estadístico.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con los datos obtenidos de ambas comunidades de macroalgas e invertebrados, se realizaron análisis de similitud no paramétricos (ANOSIMs) para evaluar de forma multivariante las diferencias existentes entre las comunidades de las diferentes zonas estudiadas. Para ello se utilizó un diseño con un factor fijo “Distancia del afloramiento” con cuatro niveles de variación “Afloramiento de CO₂”, “Transición”, “Control cercano” y “Control lejano”. Los datos de cobertura de macroalgas fueron transformados mediante raíz cuadrada, mientras que los datos de abundancia de invertebrados fueron transformados mediante raíz cuarta. En ambos casos, para obtener la matriz de similitudes se les aplicó la distancia de Bray Curtis. Para visualizar la ordenación de los muestreos, los datos obtenidos en las diferentes zonas se representaron mediante un gráfico MDS incluyendo los vectores de las especies que caracterizaron cada zona. El análisis ANOSIM fue apoyado por un análisis de porcentajes de similitud (SIMPER), para identificar las especies que más contribuyen a la diferenciación entre las zonas (hasta llegar a un máximo de 70%). Finalmente, se representaron con diagramas de sectores los cambios producidos entre las zonas según el porcentaje de organismos calcificadores y el porcentaje por *Phylum*, tanto en algas como en invertebrados. Para los análisis de datos se utilizó el paquete estadístico PRIMER 6 & PERMANOVA + v.1.0.1 (Anderson, 2001).

RESULTADOS

QUÍMICA DEL AGUA

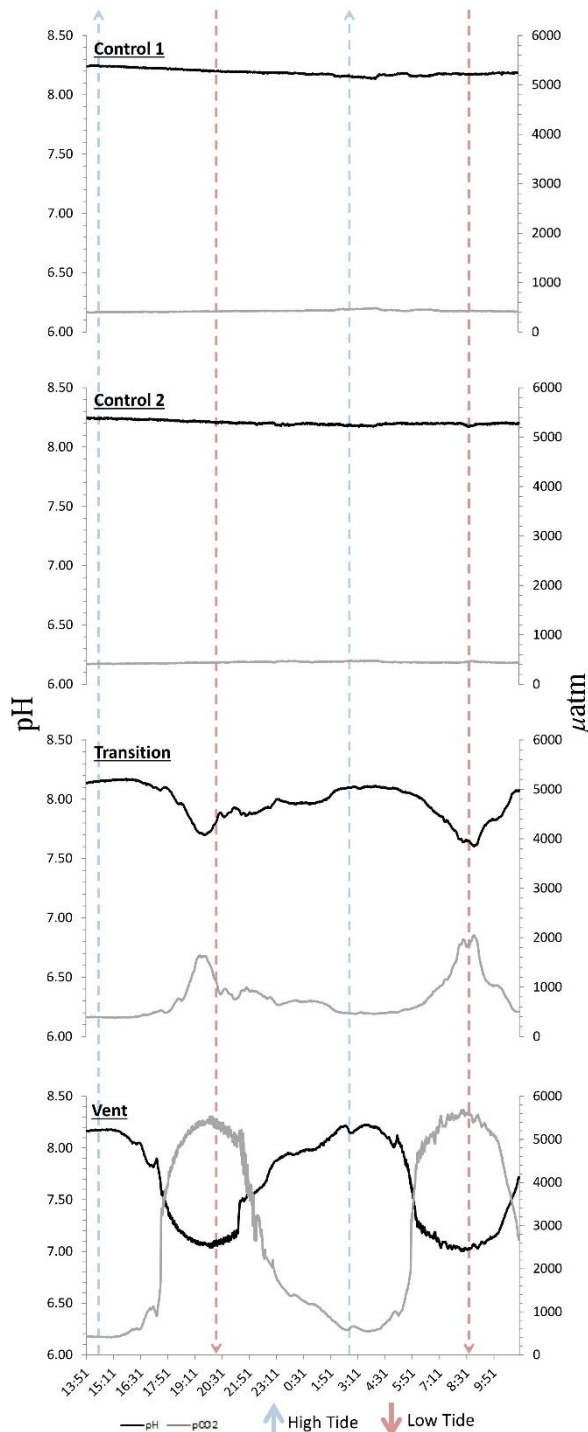


Figura 2. Variación de pH y pCO_2 durante 24 h en las cuatros zonas seleccionadas: “vent o afloramiento de CO_2 ”, “Transition o transición” control 1 o control cercano” y “control 2 o control lejano” durante la marea alta (High Tide) y baja (Low Tide). Fuente: J.C. Hernández *et al.*, *in prep.*

Se llevó a cabo una comparación de los valores obtenidos durante la marea alta y baja en las 4 zonas estudiadas (Tabla 1). Las diferencias fueron significativas en la química del agua de mar de las diferentes zonas, siendo más pronunciadas durante la marea baja. En primer lugar, observamos que la alcalinidad total (TA) es mayor en la zona del afloramiento ($3287,03 \pm 41 \mu\text{atm}$ en marea baja y $2754,53 \pm 11 \mu\text{atm}$ en marea alta) y a su vez la zona de transición se ve afectada por el mismo presentando valores que oscilan entre $2798,68 \pm 69$ y $2810,21 \pm 11 \mu\text{atm}$ en marea baja y $2626,33 \pm 7$ y $2524,96 \pm 8 \mu\text{atm}$ en marea alta. Los estados de saturación (Ω) de la calcita y el aragonito disminuyen en ambas zonas, aunque la diferencia es mayor en la zona del afloramiento durante la marea baja. Los valores de Ω calcita fueron inferiores a 5,42 durante la marea baja e inferiores a 6,26 durante la marea alta, siendo los más bajos los de la zona de afloramiento de CO_2 durante la marea baja (Ω calcita = $2,50 \pm 0,06$). El Ω aragonito no superó el valor de 3,54 durante la marea baja y 4,06 durante la

marea alta, presentando los valores más bajos en la zona del afloramiento de CO₂ durante la marea baja (Ω aragonito 1,63±0,04). Las mediciones de pH presentaron el mismo patrón anterior, siendo la zona del afloramiento durante la marea baja en la que encontramos los menores valores (Figura 2). En dicha zona los valores mínimos fueron de 7,56±0,02 durante la marea baja y máximos de 8,14±0,01 durante la marea alta, mientras que la zona de transición presenta valores mínimos de 7,81±0,01 durante la marea baja y máximos de 8,15±0,01 durante la marea alta. En comparación con la zona control cercano, donde se observan valores mínimos de 8,04±0,01 durante la marea baja y máximos de 8,16±0,01 durante la marea alta. Y el control lejano únicamente se llevó a cabo el muestreo durante la marea baja presentando un nivel de pH de 8,14±0,02 unidades (Tabla 1).

Tabla 1. Parámetros del sistema de carbono obtenidos durante las mareas baja y alta en el área de afloramiento de CO₂ en Fuencaliente. Fuente: J.C. Hernández *et al.*, *in prep.*

	Marea baja				Marea alta			
	pH	Ta	Ω_{calcita}	$\Omega_{\text{aragonito}}$	pH	Ta	Ω_{calcita}	$\Omega_{\text{aragonito}}$
Control lejano	8,14±0,02	2522,06±15	5,94±0,14	3,88±0,09	-	-	-	-
Control cercano 1	8,14	2598,25	6,17	4,02	8,11	2583,30	5,84	3,81
Control cercano 2	8,04±0,01	2607,26±12	5,13±0,16	3,38±0,06	8,16±0,01	2508,10±6	6,15±0,12	4,01±0,08
Transición 1	7,95±0,09	2798,68±69	4,73±0,69	3,09±0,45	8,08±0,01	2626,33±7	5,57±0,11	3,64±0,07
Transición 2	7,81±0,01	2810,21±11	3,58±0,06	2,34±0,04	8,15±0,01	2524,96±8	5,95±0,31	3,98±0,08
Afloramiento 1	7,56±0,02	3287,03±41	2,50±0,06	1,63±0,04	7,95±0,07	2754,53±11	4,66±0,49	3,04±0,32
Afloramiento 2	7,74±0,02	2889,84±7	3,21±0,13	2,09±0,09	8,14±0,01	2526,11±10	5,94±0,12	3,87±0,07

MACROALGAS

El análisis ANOSIM de los datos obtenidos para la comunidad de macroalgas mostró una diferencia significativa entre las diferentes zonas ($R= 0,523$, $p\text{-valor}= 0,1\%$; $p\text{-valor} < 5\%$). Este resultado demuestra que los pH bajos tienen influencia sobre las especies de macroalgas que se desarrollan en estos ambientes, limitando la presencia de algas calcáreas. Al observar las comparaciones por pares para determinar las diferencias entre los cuatro niveles del factor “Distancia del afloramiento”, se encontraron grandes diferencias significativas entre todos los grupos formados con un nivel de significancia de 0,1% ($p\text{-valor} < 5\%$) (Tabla 2).

Tabla 2. Resultados del análisis ANOSIM de comparaciones por pares de la cobertura de especies de macroalgas de los diferentes niveles del factor “Distancia al afloramiento”: “Afloramiento de CO₂”, “Transición”, “Control cercano” y “Control lejano”.

Grupos	Estadístico R	Nivel de significancia (%)
Afloramiento CO ₂ , Transición	0,471	0,1
Afloramiento CO ₂ , Control cercano	0,882	0,1
Afloramiento CO ₂ , Control lejano	0,762	0,1
Transición, Control cercano	0,32	0,1
Transición, Control lejano	0,334	0,1
Control cercano, Control lejano	0,336	0,1

El análisis MDS nos permite visualizar claramente estos resultados. La ordenación de las muestras en el gráfico presenta una dispersión clara que refleja la distinción entre las diferentes zonas, especialmente la zona del “Afloramiento de CO₂” con respecto a las demás. También, podemos observar que un tipo de alga cespitosa “Césped marrón”, junto al alga parda *Halopteris scoparia* y la especie de *Dictyota* cubiertas por epífitos caracterizan las zonas de “Afloramiento de CO₂” y “Transición”. Por otro lado, las especies de algas rojas calcáreas como *Jania* sp. y las algas costrosas caracterizaron ambas zonas de control, junto con las algas pardas del grupo de las Dictyotales (*Dictyota* spp., *Canistrocarpus cervicornis*) y *Colpomenia sinuosa* (Figura 3).

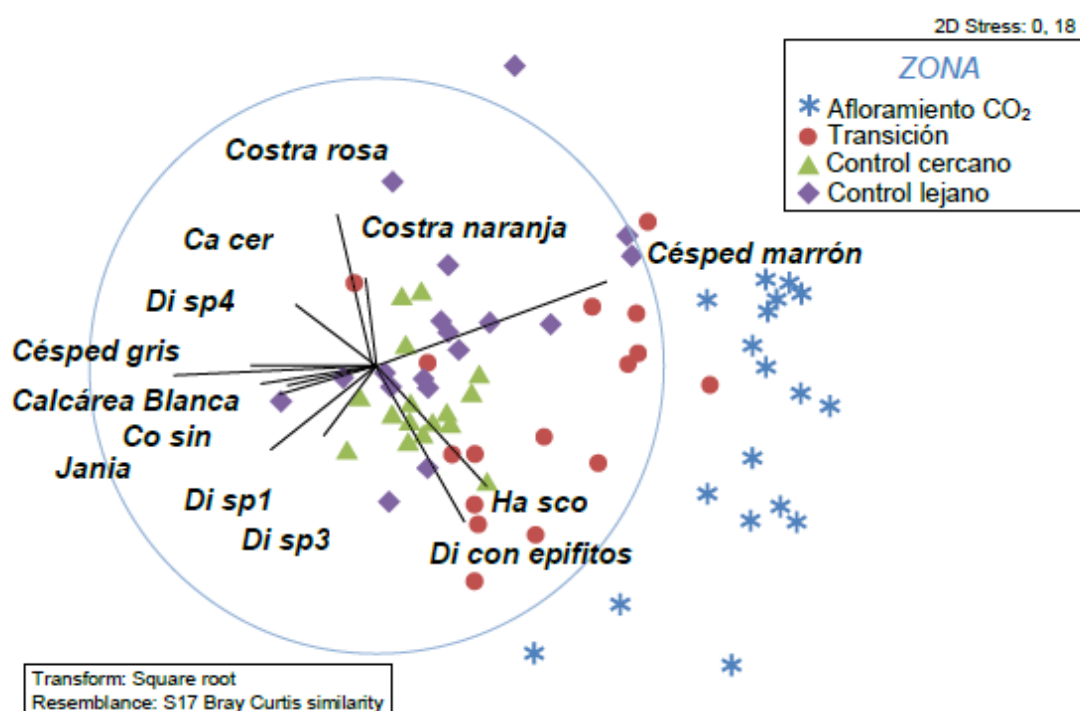


Figura 3. Gráfico de ordenación MDS que muestra las diferencias de abundancia según la “Distancia al afloramiento”: “Afloramiento de CO₂”, “Transición”, “Control cercano” y “Control lejano”, de las especies de macroalgas observadas: *Ca cer* (*Canistrocarpus cervicornis*), *Co sin* (*Colpomenia sinuosa*), *Di sp1* (*Dictyota sp1*), *Di sp3* (*Dictyota sp3*), *Di sp4* (*Dictyota sp4*), *Di con epifitos* (*Dictyota con epifitos*) y *Ha sco* (*Halopteris scoparia*).

Estos resultados fueron apoyados por el análisis SIMPER, mediante el cual se identificaron las especies que más contribuyeron a la diferenciación entre las zonas hasta un 70% de disimilaridad (Tabla 3). De tal manera que, entre la zona “Afloramiento CO₂” y el resto de las zonas existieron diferencias con respecto a la presencia del grupo de algas cespitosas denominadas “*Césped marrón*”, como se observó en el gráfico anterior, que son especialmente abundantes en esta zona, al igual que las algas pardas del género *Dictyota* cubiertas por epífitos y *Halopteris scoparia* (Tabla 3 A y B). En contraposición, las algas costrosas presentaron una abundancia inferior en la zona “Afloramiento CO₂” con respecto al resto de zonas, además de observarse la ausencia total de *Lobophora variegata* y de las algas calcáreas del género *Jania* (Tabla 3 A, B y C). Entre la zona “Transición” y los controles (“Control cercano” y “Control lejano”) las diferencias no son tan pronunciadas. Las algas cespitosas son menos abundantes en la zona “Transición”, se observa la presencia de algas calcáreas junto con otras especies como *Lobophora variegata* en esta zona, sin embargo, son más abundantes en las zonas control (Tabla 3 D y E). Del mismo modo, se observaron especies que diferenciaban ambos controles como es el caso de las algas pardas; una especie de *Dictyota* que era más frecuente en el control cercano y *Canistrocarpus cervicornis* cuya abundancia fue mayor en el control lejano (Tabla 3 F).

Tabla 3. Resultados del análisis SIMPER que muestra las diferencias en abundancia media (Abund.Med), la media de disimilaridad (Dis.Med), desviación estándar de la disimilaridad (Dis/SD), el porcentaje de contribución (Contrib%) y el porcentaje acumulado (Acum.%) de las especies de macroalgas entre las zonas de estudio: (A) “Afloramiento CO₂” y “Transición”; (B) “Afloramiento CO₂” y “Control cercano”; (C) “Afloramiento CO₂” y “Control lejano”; (D) “Transición” y “Control cercano”; (E) “Transición” y “Control lejano”; (F) “Control cercano” y “Control lejano”.

Especies	Abund,Med	Abund,Med	Dis,Med	Dis/SD	Contrib%	Acum,%
A. Afloramiento CO₂ y Transición						
Disimilaridad media= 74,37						
	Afloramiento CO ₂	Transición				
<i>Césped marrón</i>	14,52	6,73	10,7	1,45	14,38	14,38
<i>Dictyota</i> sp1	0,99	9,32	8,13	1,71	10,94	25,32
<i>Halopteris scoparia</i>	6,55	3,16	7,09	0,95	9,53	34,85
<i>Dictyota con epífitos</i>	6,46	4,8	6,18	1,2	8,31	43,17
<i>Jania</i>	0	5,47	5,19	1,52	6,98	50,15
<i>Costra rosa</i>	0,55	4,85	4,71	0,84	6,34	56,49
<i>Césped gris</i>	0,66	3,98	4,13	0,75	5,55	62,04

<i>Canistrocarpus cervicornis</i>	0,94	4,3	4,04	0,95	5,43	67,46
-----------------------------------	------	-----	------	------	------	-------

B. Afloramiento CO₂ y Control cercano

Disimilaridad media= 88,20

	Afloramiento CO ₂	Control cercano				
<i>Césped marrón</i>	14,52	0	13,89	1,79	15,75	15,75
<i>Césped gris</i>	0,66	13,53	12,36	2,87	14,02	29,77
<i>Dictyota sp1</i>	0,99	9,31	8,05	2	9,13	38,89
<i>Halopteris scoparia</i>	6,55	1,27	6,34	0,85	7,19	46,08
<i>Dictyota con epifitos</i>	6,46	1,26	5,92	0,99	6,72	52,8
<i>Jania</i>	0	5,96	5,6	1,93	6,35	59,15
<i>Costra rosa</i>	0,55	5,42	4,99	0,92	5,66	64,81
<i>Lobophora variegata</i>	0	4,76	4,47	1,05	5,07	69,88

C. Afloramiento CO₂ y Control lejano

Disimilaridad media= 85,45

	Afloramiento CO ₂	Control lejano				
<i>Césped marrón</i>	14,52	2,52	13,71	1,61	16,05	16,05
<i>Césped gris</i>	0,66	12,09	11,89	1,63	13,91	29,96
<i>Canistrocarpus cervicornis</i>	0,94	8,46	8,1	1,32	9,48	39,44
<i>Halopteris scoparia</i>	6,55	0,34	6,81	0,8	7,96	47,4
<i>Dictyota con epifitos</i>	6,46	1,23	6,64	0,97	7,77	55,17
<i>Costra rosa</i>	0,55	5,52	6,06	0,71	7,09	62,26
<i>Calcárea Blanca</i>	0,13	5,8	5,83	1,56	6,82	69,08

D. Transición y Control cercano

Disimilaridad media= 58,75

	Transición	Control cercano				
<i>Césped gris</i>	3,98	13,53	7,97	1,79	13,57	13,57
<i>Césped marrón</i>	6,73	0	5,45	0,87	9,28	22,85
<i>Costra rosa</i>	4,85	5,42	4,57	1,05	7,77	30,62
<i>Dictyota sp1</i>	9,32	9,31	3,9	1,33	6,63	37,25
<i>Lobophora variegata</i>	0,94	4,76	3,56	1,11	6,06	43,32
<i>Dictyota con epifitos</i>	4,8	1,26	3,47	1,21	5,91	49,23
<i>Canistrocarpus cervicornis</i>	4,3	2,38	3,26	1,05	5,54	54,77
<i>Dictyota sp5</i>	3,82	2,64	3,05	1,08	5,19	59,96
<i>Halopteris scoparia</i>	3,16	1,27	3,04	0,66	5,18	65,14

E. Transición y Control lejano

Disimilaridad media= 65,83						
	Transición	Control lejano				
<i>Césped gris</i>	3,98	12,09	8,3	1,46	12,61	12,61
<i>Dictyota sp1</i>	9,32	4,41	6,14	1,48	9,32	21,93
<i>Césped marrón</i>	6,73	2,52	6,11	0,97	9,29	31,22
<i>Canistrocarpus cervicornis</i>	4,3	8,46	5,67	1,22	8,62	39,84
<i>Costra rosa</i>	4,85	5,52	5,16	0,88	7,83	47,67
<i>Jania</i>	5,47	0,81	4,27	1,45	6,49	54,16
<i>Dictyota sp5</i>	3,82	4,36	4,15	1,11	6,3	60,46
<i>Calcárea Blanca</i>	2,28	5,8	4,14	1,41	6,29	66,75

F. Control cercano y Control lejano
Disimilaridad media= 57,58

	Control cercano	Control lejano				
<i>Dictyota sp1</i>	9,31	4,41	5,8	1,56	10,07	10,07
<i>Canistrocarpus cervicornis</i>	2,38	8,46	5,76	1,25	10	20,07
<i>Césped gris</i>	13,53	12,09	5,37	1,15	9,33	29,4
<i>Costra rosa</i>	5,42	5,52	5,08	0,89	8,82	38,21
<i>Jania</i>	5,96	0,81	4,52	1,69	7,85	46,06
<i>Lobophora variegata</i>	4,76	0,66	3,9	1,08	6,77	52,83
<i>Calcárea Blanca</i>	1,85	5,8	3,8	1,33	6,6	59,43
<i>Dictyota sp5</i>	2,64	4,36	3,5	1,1	6,08	65,51

Los diagramas de sectores nos permiten comprobar de una manera muy visual la influencia de la disminución del pH y el secuestro de carbonatos, sobre los organismos calcáreos. Nos muestran como aumenta el número de macroalgas calcáreas a medida que nos alejamos de la zona afectada por el afloramiento de CO₂ (Figuras 4). En esta zona, cercana al afloramiento de CO₂, se observa un aumento de la cobertura de algas rojas que sustituyen a las algas pardas, que son más abundantes en el resto de zonas (Figura 5).

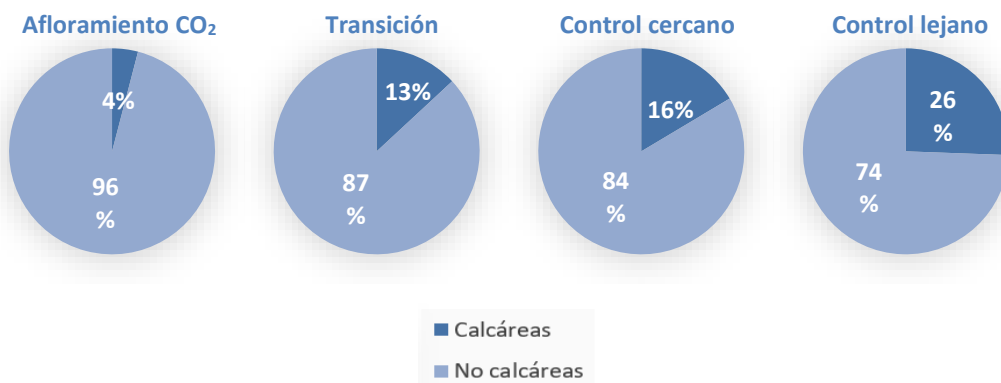


Figura 4. Diagrama de sectores que representa los porcentajes de macroalgas calcáreas y no calcáreas según la “Distancia al afloramiento”, “Afloramiento de CO₂”, “Transición”, “Control cercano” y “Control lejano”.

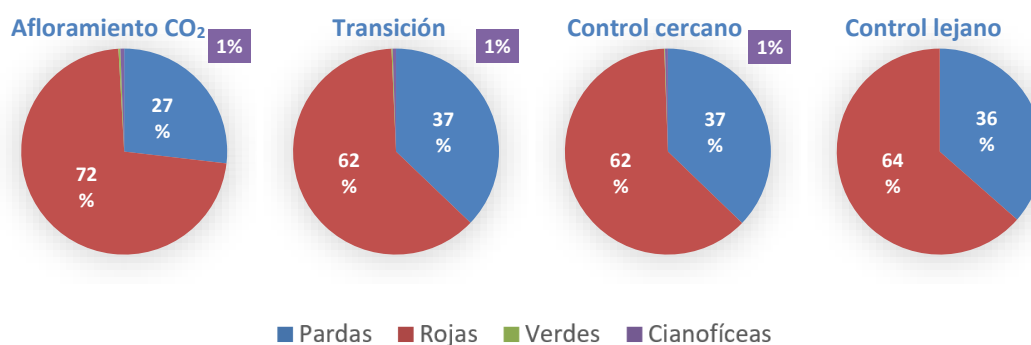


Figura 5. Diagrama de sectores que representa los porcentajes de grupos de macroalgas pardas (Ochrophyta), rojas (Rhodophyta), verdes (Chlorophyta) y cianofitas según la “Distancia al afloramiento”, “Afloramiento de CO₂”, “Transición”, “Control cercano” y “Control lejano”. La cobertura de algas verdes fue en todos los casos 0%.

INVERTEBRADOS

El análisis ANOSIM de los datos obtenidos para la abundancia de invertebrados mostró una diferencia significativa entre las diferentes zonas ($R= 0,767$, $p\text{-valor}= 0,1\%$; $p\text{-valor} < 5\%$). Este resultado demuestra que los niveles bajos de pH tienen influencia sobre las especies de invertebrados al igual que ocurre con las macroalgas. Al observar las comparaciones por pares para determinar las diferencias entre los cuatro niveles del factor “Distancia del afloramiento” se encontraron diferencias significativas en todos los grupos formados con un nivel de significación del 0,2 % (de $p\text{-valor} < 5\%$), a excepción de la comparación entre controles cuyo valor de significación fue superior 1,7 % (Tabla 9). Esto nos quiere decir que los grupos más similares entre sí son ambos controles, aquellos no afectados por las emisiones de CO₂.

Tabla 4. Resultados del análisis ANOSIM de comparaciones por pares de la abundancia de especies de invertebrados de los diferentes niveles del factor “Distancia del afloramiento”: “Afloramiento de CO₂”, “Transición”, “Control cercano” y “Control lejano”.

Grupos	Estadístico R	Nivel de significancia (%)
Afloramiento CO ₂ , Transición	0,778	0,2
Afloramiento CO ₂ , Control cercano	0,993	0,2
Afloramiento CO ₂ , Control lejano	0,969	0,2
Transición, Control cercano	0,806	0,2
Transición, Control lejano	0,761	0,2
Control cercano, Control lejano	0,419	1,7

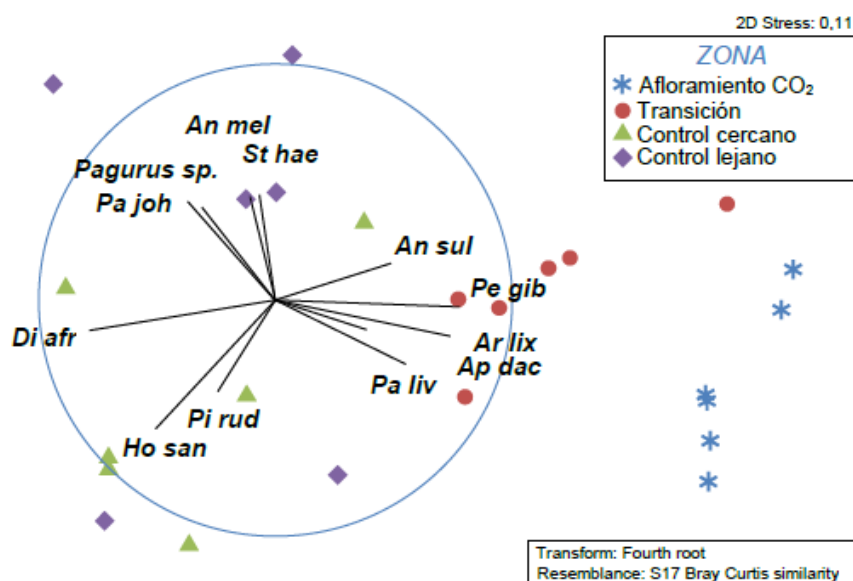


Figura 6. Ordenación MDS que muestra las diferencias de abundancia según la “Distancia al afloramiento”: “Afloramiento de CO₂”, “Transición”, “Control cercano” y “Control lejano”, de las especies de macroinvertebrados observadas: *An mel* (*Anemonia melanaster*), *An sul* (*Anemonia sulcata*), *Ap dac* (*Aplysia dactylomela*), *Ar lix* (*Arbacia lixula*), *Di afr* (*Diadema africanum*), *Ho san* (*Holothuria sanctori*), *Pa liv* (*Paracentrotus lividus*), *Pa joh* (*Pachymatisma johnstonia*), *Pe gib* (*Percnon gibbesi*), *Pi rud* (*Pinna rudi*), *St hae* (*Stramonita haemastoma*).

Como en el caso anterior, el análisis MDS permite visualizar estos resultados. La ordenación de las muestras en el gráfico presenta una dispersión clara que refleja la distinción entre las diferentes zonas, especialmente la zona del “Afloramiento de CO₂”. Podemos observar que las especies *Arbacia lixula*, *Paracentrotus lividus*, *Percnon gibbesi*, *Aplysia dactylomela* y *Anemonia sulcata* caracterizan más las zonas acidificadas (“Afloramiento de CO₂” y “Transición”). Por otro lado, los muestreos de las dos zonas control (“Control cercano” y “Control lejano”) destacan por una mayor dispersión, no observándose una distinción clara entre ambos. Las especies que caracterizan la zona “Control cercano” fueron *Pinna rudi*, *Holothuria sanctori* y *Diadema africanum*, mientras

que en la zona “Control lejano” fueron *Pachymatisma johnstonia*, *Pagurus* sp., *Stramonita haemastoma* y *Anemonia melanaster* (Figura 6).

Estos resultados fueron apoyados por el análisis SIMPER, mediante el cual se identificaron las especies que más contribuyen a la diferenciación entre las zonas (Tabla 5). De tal manera que entre la zona “Afloramiento CO₂” y el resto de las zonas existieron diferencias con respecto a la presencia de *Arbacia lixula* y *Paracentrotus lividus* además de la completa ausencia de especies como *Diadema africanum* y *Pagurus* sp. (Tabla 5 A, B y C). Entre la zona “Transición” y los controles (“Control cercano” y “Control lejano”), cabe destacar la presencia de *Arbacia lixula*, *Anemonia sulcata* y *Aplysia dactylomela* en la zona de “Transición”, además de una mayor abundancia de *Percnon gibbesi*. También, y a pesar de que esta zona presenta un pH mayor que la zona de “Afloramiento de CO₂”, *Diadema africanum* continua ausente (Tabla 5 D y E). Existieron especies que diferenciaron ambos controles, como es el caso de *Pagurus* sp. que únicamente fue observado en el “Control lejano”, junto con una mayor abundancia de *Percnon gibbesi*, mientras que *Holothuria sanctori* fue más abundante en el “Control cercano” (Tabla 5 F).

Tabla 5. Resultados del análisis SIMPER que muestra las diferencias de la abundancia media (Abund.Med), la media de disimilaridad (Dis.Med), desviación estándar de la disimilaridad (Dis/SD), el porcentaje de contribución (Contrib%) y el porcentaje acumulado (Acum.%) de las especies de invertebrados entre las zonas: (A) “Afloramiento CO₂” y “Transición”; (B) “Afloramiento CO₂” y “Control cercano”; (C) “Afloramiento CO₂” y “Control lejano”; (D) “Transición” y “Control cercano”; (E) “Transición” y “Control lejano”; (F) “Control cercano” y “Control lejano”.

Especies	Abund,Med,	Abund,Med	Dis,Med	Dis/SD	Contrib%	Acum,%
A. Afloramiento CO₂ y Transición						
Disimilaridad media = 43,99						
	Afloramiento CO ₂	Transición				
<i>Paracentrotus lividus</i>	1,28	0	12,05	7,85	27,38	27,38
<i>Diadema africanum</i>	0	1,1	10,39	2	23,62	51,01
B. Afloramiento CO₂ y Control cercano						
Disimilaridad media= 87,25						
	Afloramiento CO ₂	Control cercano				
<i>Arbacia lixula</i>	1,43	0	18,04	3,49	20,68	20,68
<i>Diadema africanum</i>	0	1,4	17,42	4,43	19,97	40,65
<i>Paracentrotus lividus</i>	1,28	0,17	13,85	2,54	15,88	56,52
C. Afloramiento CO₂ y Control lejano						

Disimilaridad media= 81,90						
	Afloramiento CO ₂	Control lejano				
<i>Diadema africanum</i>	0	1,51	14,75	4,28	18,01	18,01
<i>Arbacia lixula</i>	1,43	0	13,94	3,62	17,01	35,02
<i>Pagurus sp,</i>	0	1,24	11,68	1,91	14,26	49,28
<i>Paracentrotus lividus</i>	1,28	0,24	10,84	2,43	13,24	62,52
<i>Diadema africanum</i>	0	1,51	14,75	4,28	18,01	18,01

D. Transición y Control cercano						
Disimilaridad media= 62,84						
	Transición	Control cercano				
<i>Arbacia lixula</i>	1,29	0	16,37	6,37	26,05	26,05
<i>Percnon gibbesi</i>	1,34	0,36	12,39	1,65	19,72	45,77
<i>Holothuria sanctori</i>	0,17	0,91	10,2	1,34	16,23	62

E. Transición y Control lejano						
Disimilaridad media= 63,37						
	Transición	Control lejano				
<i>Arbacia lixula</i>	1,29	0	12,65	6,31	19,97	19,97
<i>Pagurus sp,</i>	0	1,24	11,79	1,92	18,61	38,57
<i>Anemonia sulcata</i>	0,68	0	6,49	0,94	10,25	48,82
<i>Aplysia dactylomela</i>	0,67	0	6,18	1,35	9,75	58,57
<i>Percnon gibbesi</i>	1,34	0,78	5,89	0,97	9,3	67,87

F. Control cercano y Control lejano						
Disimilaridad media= 62,84						
	Control lejano	Control cercano				
<i>Pagurus sp,</i>	0	1,24	15,44	1,84	28,47	28,47
<i>Holothuria sanctori</i>	0,91	0,33	9,9	1,31	18,26	46,73
<i>Percnon gibbesi</i>	0,36	0,78	8,44	1,14	15,58	62,31

Los diagramas de sectores nos permiten comprobar de una manera muy visual la influencia de la disminución del pH y el secuestro de carbonatos, sobre los organismos calcáreos. Al igual que en las macroalgas, el número de invertebrados calcáreos aumenta a medida que nos alejamos de la zona afectada por el afloramiento de CO₂ (Figura 7). Observando los diagramas de sectores, se hace evidente la disminución de equinodermos, crustáceos y moluscos, todos ellos organismos que poseen estructuras

calcáreas frente al aumento de cnidarios en la zona del afloramiento de CO₂ (Figura 8 A).

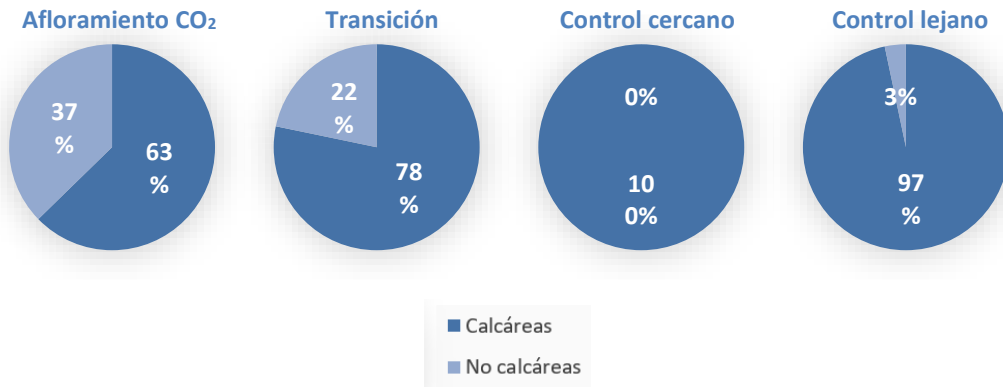


Figura 7. Diagrama de sectores que representa los porcentajes de macroinvertebrados calcáreos y no calcáreos presentes en las diferentes zonas. "Afloramiento de CO₂", "Transición", "Control cercano" y "Control lejano".

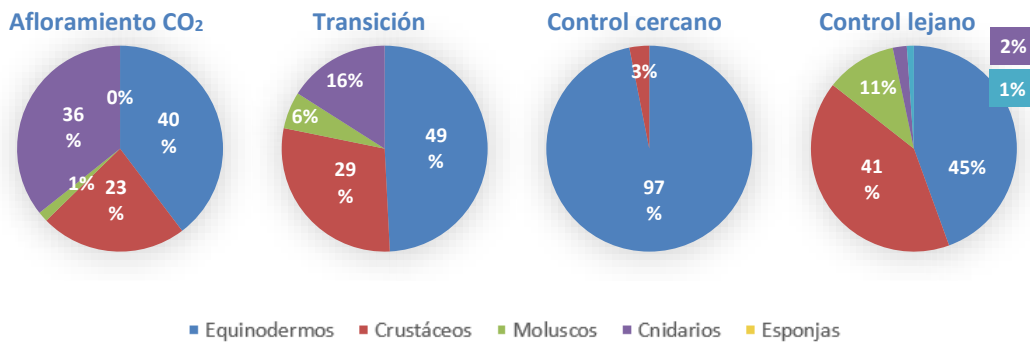


Figura 8. Diagrama de sectores que representa los porcentajes de grupos de macroinvertebrados presentes en las diferentes zonas. "Afloramiento de CO₂", "Transición", "Control cercano" y "Control lejano".

DISCUSIÓN

Con este estudio se pretende predecir las condiciones futuras de un océano acidificado como consecuencia del aumento del CO₂ antropogénico. Para ello se analizaron los cambios producidos sobre las comunidades bentónicas marinas según un gradiente de CO₂ creado por el afloramiento natural de la isla de la Palma. En aquellos ambientes donde la concentración de CO₂ fue más alta de lo habitual, se observó una disminución del pH del agua de mar, que afectó negativamente las comunidades marinas presentes en la zona, especialmente a aquellos organismos con estructuras calcáreas.

Las diferencias significativas en la abundancia tanto de macroalgas como de invertebrados, entre las zonas afectadas por el afloramiento de CO₂ y aquellas que consideramos controles se debe sobre todo a una disminución pronunciada de las especies calcificadoras (Figuras 4 y 7). Estos datos confirman los resultados obtenidos por otros autores tanto en las regiones templadas del Mar Mediterráneo (Hall-Spencer *et al.*, 2008; Linares *et al.*, 2015; Porzio *et al.*, 2011; Baggini *et al.*, 2014), como en el Pacífico tropical (Enochs *et al.*, 2015; Fabricus *et al.*, 2011; Inoue *et al.*, 2013). Los efectos producidos por la acidificación no son iguales para todos los organismos marinos, creándose diferencias que darán lugar a cambios, en algunos casos drásticos, en la estructura de la comunidad bentónica. Nuestros resultados mostraron estos cambios en ambas comunidades de macroalgas e invertebrados a medida que nos acercamos a las emisiones de CO₂.

En el caso de las macroalgas, existe una resistencia a la disminución del pH por parte de algunas especies de algas calcáreas tanto erectas como costrosas. Sin embargo, su cobertura fue mucho menor a medida que nos acercamos a la zona del afloramiento, siendo algunas completamente inexistentes como es el caso del género *Jania sp.*, y *Coralina caespitosa*. Mismos resultados han sido obtenidos por otros autores en otros afloramientos naturales de CO₂ como los estudios de Hall-Spencer *et al.*, 2008 y Porzio *et al.*, 2011 en Ischia, Italia, Baggini *et al.*, 2014 en Methana, Grecia y Linares *et al.*, 2015 en las islas Columbretes, España. La moderada resistencia por parte de algunas especies calcificadoras, a pesar de considerarse no tolerantes a la acidez del agua, puede

ser explicada debido a que los organismos que calcifican aragonito son más tolerantes a los niveles bajos de pH, que aquellos que tienen calcificación de calcita con magnesio (Linares *et al.*, 2015).

Nuestros resultados muestran como algas calcáreas que están presentes en las zonas control, han sido sustituidas por algas pardas erectas como *Halopteris scoparia*. Estos resultados están en consonancia con los estudios citados anteriormente, donde por ejemplo en el caso del afloramiento de las islas de Columbretes del Mediterráneo, las áreas que normalmente están caracterizadas por una dominación de organismos calcificadores como algas coralinas (*Spongites fruticulosa*, *Mesophyllum spp.*, *Lithothamnion spp.*, *Lithophyllum stictaeforme*) y briozoos (*Turbicellepora avicularis*, *Reteporella spp.*), son reemplazadas en las cercanías del afloramiento por bosques de *Laminaria rodriguezii* (Linares *et al.*, 2015). Algo parecido ocurre también en Ischia donde, tanto las especies calcáreas (*Jania rubens*, *Amphiroa rigida*, *Phymatolithon cf. lenormandii*) como las especies aragoníticas (*Peyssonnelia spp.*, *Padina pavonica* y *Halimeda tuna*) que abundan a pH medio 8,1, fueron en gran parte reemplazadas por algas no calcificadoras como *Sargassum vulgare*, *Cladostephus spongiosus*, *Osmundaea truncata* y *Chondracanthus acicularis* (Porzio *et al.*, 2011). En nuestro afloramiento también observamos un aumento de las algas con crecimiento cespitoso en las zonas acidificadas, además de una gran presencia de epifitos sobre las comunidades de *Dictyota sp.* en las zonas más ácidas. En este caso, otros autores han tenido resultados opuestos observándose por ejemplo en Ischia, una disminución de este tipo algas en las cercanías del afloramiento (Porzio *et al.*, 2011). Estos resultados opuestos posiblemente se deben a las características fisiológicas de cada una de las especies de *Dictyota*.

Como hemos señalado anteriormente, los invertebrados es otro grupo que también se ve claramente afectados por la acidificación del agua. En la zona del afloramiento, hemos observado como disminuye el número de ejemplares de equinodermos, esponjas, crustáceos y moluscos (Figura 8) que se caracterizan por presentar estructuras calcáreas; esqueleto interno, externo y concha respectivamente. Si bien los mayores efectos negativos se observaron en moluscos y crustáceos que desaparecen casi por completo de las zonas de afloramiento. A su vez, aumenta el

número de especies como el cnidario *Anemonia sulcata* (Figura 6) que no presenta ninguna estructura calcárea. Mismos resultados se han observado en el estudio de Hall-Spencer *et al.*, 2008, en el cual, el único cnidario observado en la zona afectada por el afloramiento de CO₂ fue *Anemonia viridis*. En este caso, estos corales blandos pueden verse favorecidos por una mayor producción de las zooxantelas debidas al aumento del CO₂ disuelto (Inoue *et al.*, 2013).

El caso de los equinodermos en las cercanías al afloramiento merece un poco más de atención. Nuestros resultados muestran una tolerancia a un pH de hasta 7,6 unidades en la especie de erizo de mar *Arbacia lixula* y en menor medida de *Paracentrotus lividus*. Estas especies han sido bien estudiadas al presentar respuestas opuestas en los afloramientos naturales de CO₂. Por ejemplo, Hall-Spencer y colaboradores, observaron que las especies de equinodermos *A. lixula* y *P. Lividus*, al contrario que en nuestro estudio, disminuyen a medida que el pH aumenta en Ischia, Italia (Hall-Spencer *et al.*, 2008). Estas diferencias en las observaciones posiblemente son debidas a los diferentes niveles de pH estudiados, por ejemplo, en nuestro caso el rango de pH fue de 7,8 a 7,6 unidades, mientras que en Ischia se ha reportado niveles de acidez de hasta 6,8 unidades (Hall-Spencer *et al.*, 2008). En otros afloramientos como en de la isla de Vulcano que también está en Italia (Calosi *et al.*, 2013) o en el afloramiento de Methana en Grecia (Bray *et al.*, 2014) si presentan el mismo patrón que hemos observado nosotros, y gracias al estudio de estructura calcárea y la fisiología de estas especies, se ha demostrado que *A. lixula* es capaz de adaptarse a la disminución del pH gracias a su alta capacidad de regulación metabólica (Calosi *et al.*, 2013; Bray *et al.*, 2014).

CONCLUSIÓN

En este trabajo se confirma que los niveles altos de CO₂ en los océanos producen una disminución del pH que afecta a las comunidades bentónicas marinas debido a los efectos negativos de la acidificación del agua de mar sobre las especies, tanto de macroalgas como invertebrados, especialmente a aquellas especies que poseen estructuras calcáreas (equinodermos y crustáceos), conchas (moluscos), espículas (esponjas) y paredes celulares (algas coralinas). Por otro lado, también se confirma que hay un cierto aumento de otras especies que se ven favorecidas por este fenómeno como las algas pardas *Halopteris scoparia* y *Dictyota spp.* o el cnidario *Anemonia sulcata*. Por lo tanto, la acidificación no afecta de la misma manera a los organismos marinos. Si bien es cierto que las especies calcificadoras se ven claramente afectadas también se ha visto como determinadas especies sobreviven, presentan una resistencia moderada o se ven favorecidas por la acidificación. Proponemos que se lleven a cabo nuevas investigaciones sobre la composición de carbonatos de estos organismos, así como de sus procesos fisiológicos que hacen que sean más o menos tolerantes a la acidificación oceánica, con el fin de conocer mejor como responderán los organismos marinos a la acidificación en los océanos del futuro.

CONCLUSION

This study confirms that high levels of CO₂ in the oceans produce a decrease in pH affecting marine benthic communities due to the negative effects of acidification of sea water on species of both macroalgae and invertebrates, those species that have calcareous structures (echinoderms and crustaceans), shells (mollusks), spicules (sponges) and cell walls (coral algae). On the other hand, it is also confirmed that there is a certain increase of other species that are favored by this phenomenon as the brown algae *Halopteris scoparia* and *Dictyota spp.* or the cnidarian *Anemonia sulcata*. Therefore, acidification does not affect marine organisms in the same way. While it is true that calcifying species are clearly affected, it has also been seen that certain species survive, present moderate resistance or are favored by acidification. We propose to carry out further research on the carbonate composition of these organisms as well as their physiological processes that make them more or less tolerant to ocean acidification

in order to better understand how marine organisms will respond to acidification in the oceans of the future.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mi tutor el Dr. José Carlos Hernández por toda la ayuda y guía a lo largo del desarrollo del trabajo, además quisiera dar un agradecimiento muy especial a la doctoranda Sara González Delgado por su gran implicación, apoyo y ayuda en el transcurso de las diferentes etapas del mismo. También agradecer a la doctoranda Beatriz Alfonso y al Dr. Carlos Sangil que colaboraron durante la realización de los muestreos *in situ*, además agradecer al Dr. Celso Hernández quien realizó todos los análisis de la química del agua.

REFERENCIAS

1. **Anderson, M.** (2001). A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. *Austral Ecology* 26, 32-46.
2. **Artero, C., Nogueras Cervera, M., & Manuel Lázaro, A.** (2012). PH sensor. *Instrumentation viewpoint* 13, 23-25.
3. **Baggini, C., Salomidi, M., Voutsinas, E., Bray, L., Krasakopoulou, E., et al.** (2014). Seasonality affects macroalgal community response to increases in pCO₂. *PloS one* 9(9), e106520.
4. **Bray, L., Pancucci-Papadopoulou, M. A., & Hall-Spencer, J. M.** (2014). Sea urchin response to rising pCO₂ shows ocean acidification may fundamentally alter the chemistry of marine skeletons. *Mediterranean Marine Science* 15(3), 510-519.
5. **Calosi, P., Rastrick, S. P. S., Graziano, M., Thomas, S. C., Baggini, C., et al.** (2013). Distribution of sea urchins living near shallow water CO₂ vents is dependent upon species acid–base and ion-regulatory abilities. *Marine Pollution Bulletin* 73(2), 470-484.
6. **Carracedo, J. C., Rodríguez-Badiola, E., Guillou, H., Nuez-Pestana, J. D. L., & Pérez-Torrado, F. J.** (2001). Geology and volcanology of La Palma and El Hierro, Western Canaries.
7. **Carracedo, J. C.** (1994). The Canary Islands: an example of structural control on the growth of large oceanic-island volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 60(3-4), 225-241.
8. **Dickson, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R.** (2007). Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. *PICES Special Publication* 3, 191.
9. **Enochs, I. C., Manzello, D. P., Donham, E. M., Kolodziej, G., Okano, R., et al.** (2015). Shift from coral to macroalgae dominance on a volcanically acidified reef. *Nature Climate Change* 5(12), 1083-1088.
10. **Fabricius, K. E., Langdon, C., Uthicke, S., Humphrey, C., Noonan, S., et al.** (2011). Losers and winners in coral reefs acclimatized to elevated carbon dioxide concentrations. *Nature Climate Change* 1(3), 165.

11. Feely, R. A., Sabine, C. L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., *et al.* (2004). Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science* 305(5682), 362-366.
12. Gattuso, J. P., Mach, K. J., & Morgan, G. (2013). Ocean acidification and its impacts: an expert survey. *Climatic Change* 117(4), 725-738.
13. Gattuso, J. P., Magnan, A., Billé, R., Cheung, W. W., Howes, E. L., *et al.* (2015). Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO₂ emissions scenarios. *Science* 349(6243), aac4722.
14. González-Delgado S., Hernández J. C., Wangensteen O., Alfonso B., Soto A., *et al.* (2017). Changes in macroalgae communities due to Natural CO₂ gradients. *Phycologia* 56(4), 65-66.
15. Hall-Spencer, J. M., Rodolfo-Metalpa, R., Martin, S., Ransome, E., Fine, M., *et al.* (2008). Volcanic carbon dioxide vents show ecosystem effects of ocean acidification. *Nature* 454(7200), 96-99.
16. Hernández, C. A., Clemente, S., Sangil, C., & Hernández, J. C. (2015). High-resolution ocean pH dynamics in four subtropical Atlantic benthic habitats. *Biogeosciences Discussions* 12(23).
17. Hernández, C. A., Sangil, C., & Hernández, J. C. (2016). A new CO₂ vent for the study of ocean acidification in the Atlantic. *Marine Pollution Bulletin* 109(1), 419-426.
18. Inoue, S., Kayanne, H., Yamamoto, S., & Kurihara, H. (2013). Spatial community shift from hard to soft corals in acidified water. *Nature Climate Change* 3(7), 683.
19. IPCC (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Core Writing Team, Pachauri, R. K. and Meyer, L. A. (eds.) pp. 151, Geneva (Switzerland).
20. Kroeker, K. J., Micheli, F., Gambi, M. C., & Martz, T. R. (2011). Divergent ecosystem responses within a benthic marine community to ocean acidification. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108(35), 14515-14520.

21. Linares, C., Vidal, M., Canals, M., Kersting, D. K., Amblas, D., *et al.* (2015). Persistent natural acidification drives major distribution shifts in marine benthic ecosystems. *The Royal Society* 282(1818), 20150587.
22. McElhany, P., & Busch, D. S. (2013). Appropriate pCO₂ treatments in ocean acidification experiments. *Marine Biology* 160(8), 1807-1812.
23. Meinshausen, M., Smith, S. J., Calvin, K., Daniel, J. S., Kainuma, M. L. T., *et al.* (2011). The RCP greenhouse gas concentrations and their extensions from 1765 to 2300. *Climatic change* 109(1-2), 213.
24. Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., *et al.* (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437(7059), 681-686.
25. Padrón, E., Triguero, M., Hernández, C., M., Dionis, S. M., Nolasco, D., *et al.* (2007). Dinámica de la emisión difusa de CO₂ en el volcán Cumbre Vieja, La Palma, Islas Canarias. Dynamics of CO₂ degassing from Cumbre Vieja volcano, La Palma, Canary Islands.
26. Padrón, E., Pérez, N. M., Rodríguez, F., Melián, G., Hernández, P. A., *et al.* (2015). Dynamics of diffuse carbon dioxide emissions from Cumbre Vieja volcano, La Palma, Canary Islands. *Bulletin of Volcanology* 77(4), 28.
27. Porzio, L., Buia, M. C., & Hall-Spencer, J. M. (2011). Effects of ocean acidification on macroalgal communities. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 400(1), 278-287.
28. Russell, B. D., Connell, S. D., Uthicke, S., Muehlehner, N., Fabricius, K. E., *et al.* (2013). Future seagrass beds: Can increased productivity lead to increased carbon storage? *Marine Pollution Bulletin* 73(2), 463-469.
29. Sabine, C. L., Feely, R.A., Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., *et al.* 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* 305, 367–371.
30. Viotti S. (2017). Efectos de la exposición prolongada a bajos pHs sobre la concha y supervivencia del gasterópodo intermareal *Phorcus sauciatatus* (Koch, 1845). Trabajo Fin de Master. Universidad de La Laguna. 39pp.