

MÁSTER OFICIAL INGENIERÍA HIDRÁULICA Y MEDIO AMBIENTE

Dpto. Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

Universidad Politécnica de Valencia

Transferencia de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento bajo condiciones anaerobias en el embalse de Beniarrés (Alicante).

Valencia, Diciembre 2008.

Autora: Maya Jiménez Sales
Tutor: Miguel Martín Moneris

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. NORMATIVA MARCO DEL AGUA	1
1.2. CALENDARIO DE APLICACIÓN DE LA DIRECTIVA MARCO DEL AGUA.	1
1.3. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS SEDIMENTOS	3
1.3.1. <i>Introducción</i>	3
1.3.2. <i>Problemática debida a la cantidad de sedimentos:</i>	3
1.3.3. <i>Problemática debida a la calidad del sedimento:</i>	5
1.3.4. <i>Relación eutrofización-sedimentos en embalses.</i>	6
1.4. REACCIONES EN LOS SEDIMENTOS	8
1.4.1. <i>Ciclo del Nitrógeno</i>	8
1.4.2. <i>Reacciones del Nitrógeno en los sedimentos</i>	12
1.4.3. <i>Ciclo del Fósforo</i>	14
1.4.4. <i>Reacciones del Fósforo en los sedimentos.</i>	16
2. ÁREA DE ESTUDIO	19
2.1. DESCRIPCIÓN CUENCA DRENANTE.	20
2.2. ELEMENTOS NATURALES DE LA CUENCA DRENANTE.	20
2.3. CLIMATOLOGÍA DE LA ZONA.	21
2.4. USOS DEL SUELO.	21
2.5. EROSIÓN.....	22
2.6. DEMOGRAFÍA.....	22
2.7. VERTIDOS.....	23
2.8. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL EMBALSE.....	26
2.8. DIAGNÓSTICO DE CALIDAD.....	27
3. OBJETIVOS	31
4. ANTECEDENTES	33
4.1. EVOLUCIÓN EN EL ESTUDIO DE LOS SEDIMENTOS	33
4.2. ESTADO DEL ARTE: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
4.3. MODELO DE EVOLUCIÓN DEL FÓSFORO EN LOS SEDIMENTOS	40
4.3.1. <i>Introducción</i>	40
4.3.2. <i>Modelos de evolución del fósforo en sedimentos.</i>	40
5. MATERIAL Y MÉTODOS.....	45
5.1. JUSTIFICACIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA	45
5.2. ENSAYOS PREVIOS	49
5.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	56
5.3.1. <i>Descripción del muestreo</i>	56
5.3.2. <i>Descripción del método de incubación.</i>	58
5.4. DETERMINACIONES ANALÍTICAS	64
5.4.1. <i>Determinación de la humedad y materia orgánica del sedimento</i>	64
5.4.2. <i>Determinación de la densidad del sedimento.</i>	65
5.4.3. <i>Determinación del contenido en SS y SSV del agua</i>	65
5.4.4. <i>Determinación de la Materia orgánica total y soluble (DQO)</i>	66
5.4.5. <i>Determinación del Nitrógeno Total</i>	67
5.4.6. <i>Determinación del amonio</i>	68
5.4.7. <i>Determinación de los Nitritos</i>	68
5.4.8. <i>Determinación de Nitratos</i>	69
5.4.9. <i>Determinación del Fósforo Total</i>	70
5.4.10. <i>Determinación de los Fosfatos</i>	70
5.4.11. <i>Determinación de los Sulfatos</i>	71
5.5. CÁLCULOS REALIZADOS	72
5.5.1. <i>Cálculo de la materia orgánica, humedad y densidad del sedimento.</i>	72
5.5.2. <i>Cálculo de la concentración de Sólidos Suspendidos y Sólidos Suspendidos Volátiles.</i>	73
5.5.3. <i>Cálculo de la masa liberada de compuesto desde el sedimento a la columna de agua.</i>	73

6. RESULTADOS OBTENIDOS DE TRASFERENCIA DE NUTRIENTES	77
6.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DEL EMBALSE	77
6.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL SEDIMENTO.....	78
6.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	82
6.4. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA LIBERACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS ANALIZADOS	85
6.4.1 <i>Resultados de Nitrógeno</i>	88
6.4.2 <i>Resultados de Fósforo</i>	97
6.4.3 <i>Resultados de Sulfatos</i>	102
7. DESARROLLO Y CALIBRACIÓN DE UN MODELO MATEMÁTICO DE EVOLUCIÓN DEL FÓSFORO INORGÁNICO DISUELTO.....	111
7.1. INTRODUCCIÓN A LOS MODELOS MATEMÁTICOS:	111
7.2. INTRODUCCIÓN AL MODELO DE INTERCAMBIO ENTRE EL SEDIMENTO Y LA COLUMNA DE AGUA:.....	111
7.3. EVOLUCIÓN DEL MODELO:	113
7.4. MODELO DE EVOLUCIÓN DEL FÓSFORO PARTICULADO Y DISUELTO:	126
7.4.1. <i>Desarrollo teórico del modelo:</i>	126
7.4.2. <i>Desarrollo matemático del modelo:</i>	127
7.4.3. <i>Nomenclatura de los modelos matemáticos planteados y su implementación:</i>	128
7.5. CALIBRACIÓN DEL MODELO:	129
7.5.1. <i>Introducción:</i>	129
7.5.2. <i>Identificación de los parámetros a calibrar:</i>	130
7.5.3. <i>Análisis de sensibilidad</i>	130
7.5.4. <i>Resultados de la calibración:</i>	131
7.6. AFECCIÓN AL ECOSISTEMA:	135
8. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	139
8.1 CONCLUSIONES REFERIDAS A LA FASE EXPERIMENTAL:.....	139
8.2 CONCLUSIONES REFERIDAS AL ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN:	140
8.3 CONCLUSIONES REFERIDAS AL MODELO MATEMÁTICO:	145
9. BIBLIOGRAFÍA.....	147

1.INTRODUCCIÓN

1.1. Normativa Marco del Agua

La Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, la denominada Directiva Marco del Agua (DMA) constituye una reforma profunda y sustancial de la legislación europea en materia de aguas.

La DMA en su artículo 1, establece el marco de actuación en el ámbito de la política de aguas, entendiendo por aguas todas las aguas continentales tanto superficiales como subterráneas, las aguas de transición y las aguas costeras. En el mismo artículo se fijan los objetivos a alcanzar en la presente Directiva como fecha tope en el año 2015.

Su objetivo es doble, por un lado, prevenir el deterioro y mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos y, por otro, promover el uso sostenible del agua. Para alcanzar dicho objetivo, la directiva introduce dos nuevos enfoques fundamentales en la política de aguas de la Unión Europea: uno medioambiental (prevención del deterioro adicional y consecución del “buen estado ecológico” de las aguas continentales y costeras) y otro de gestión (nuevo modelo de gestión hídrica a nivel de las cuencas hidrográficas basado en una nueva política de precios que permita la recuperación de costes de los servicios relacionados con el agua y que proporcione incentivos para el uso eficiente de los recursos hídricos).

La DMA ha sido transpuesta a la legislación española mediante la Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social, que en su artículo 129 modifica el Texto Refundido de la Ley de Aguas (TRLA), aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio. El TRLA establece como instrumento principal para alcanzar los objetivos establecidos los denominados planes hidrológicos de cuenca. Se trata de un proceso cíclico de largo plazo cuyo primer ciclo termina con la publicación del Plan Hidrológico de cuenca.

1.2. Calendario de aplicación de la Directiva Marco del Agua

Para la consecución de los objetivos establecidos en la Directiva 2000/60/CE, se han de realizar un gran número de tareas con un calendario cronológico muy exigente, el cual queda reflejado en el “Informe para la Comisión Europea sobre los artículos 5 y 6 de la Directiva Marco del Agua. CHJ”, el cual incluye las siguientes tareas:

La primera tarea, cuya fecha límite fue diciembre 2003, consiste en la trasposición de la Directiva al ordenamiento jurídico de los Estados Miembros, que en el caso de España ha

significado una modificación de su legislación sobre aguas. También en esa fecha deberían haberse identificado la Demarcación Hidrográfica y la Autoridad competente. (Anexo I)

En diciembre de 2004 los Estados Miembros tienen que haber desarrollado los contenidos especificados en el Art. 5 y Anexo II sobre la descripción de la Demarcación Hidrográfica y de sus principales impactos. Un aspecto novedoso de las tareas a realizar en ese plazo de tiempo es el análisis económico del uso del agua (Art.5 y A-III). También en diciembre de 2004 se deben haber identificado y cartografiado las áreas protegidas (Art.6 y A-IV), que incluyen las aguas destinadas al consumo humano (Art. 7), las de uso recreativo, baño y pesca, las zonas vulnerables y sensibles y las de alto valor ambiental (red Natura 2000).

La implantación de la red de medida (Art. 8 y A-V) debe finalizar en diciembre de 2006, con el objeto de que los Estados Miembros puedan realizar el seguimiento del estado ecológico y químico de las aguas superficiales, el seguimiento del estado cuantitativo y químico de las aguas subterráneas y el seguimiento del estado de las áreas protegidas. También en esa fecha debe haberse definido el Programa de participación pública (Art. 14).

Las tareas relacionadas con el Plan Hidrológico de cuenca tienen las siguientes fechas límites: en diciembre de 2007 debe haberse procedido a la identificación de la problemática esencial de la cuenca para la elaboración del Plan, en diciembre de 2008 se dispondría de un borrador de Plan y en diciembre de 2009 debería haberse elaborado el Plan (Art. 13), cuyo contenido detallado viene reflejado en el Anexo VII de la DMA.

Este Plan, una vez publicado, será objeto de revisión posterior cada 6 años, estando prevista la primera revisión en el año 2015.

En diciembre 2009 los Estados Miembros deben haber elaborado los Programas de medidas para alcanzar los objetivos ambientales (Art. 11 y A-VI), tras un análisis de la brecha entre la situación existente y los objetivos medioambientales definidos. Estos programas deben incluir medidas para: conseguir el cumplimiento de la legislación comunitaria, aplicar la recuperación de costes (Art. 9), la protección de masas de agua destinadas a abastecimiento (Art.7), el control de los impactos: contadores, autorización de vertidos, ... (Art.11), la reducción de las sustancias prioritarias (Art. 16), prevenir los impactos de accidentes, etc. También en diciembre de 2009 debe haberse definido la lista de objetivos ambientales a cumplir en diciembre de 2015 (Art. 4 y A-V).

La política de precios del agua debe ser capaz, en diciembre de 2010, de proporcionar un incentivo adecuado para que los usuarios utilicen de forma eficiente los recursos y contribuyan a los objetivos medioambientales de la DMA (Art. 9). El Programa de medidas tendría que estar operativo (Art. 11) en Diciembre 2012 y, finalmente, deben alcanzarse los objetivos medioambientales en diciembre de 2015 (Art. 4).

1.3. Problemática Ambiental de los sedimentos

1.3.1. Introducción

La corriente de agua es capaz de transformar los paisajes y transportar en ella grandes cantidades de suelo y materiales de grano fino en forma de sedimentos. El sedimento es, por tanto, el resultado de la erosión del paisaje que transportado por los sistemas fluviales se va depositando en el lecho, humedales, lagos, reservorios u océanos.

La erosión del suelo se produce de manera natural (geológica), por el agua y el viento, lentamente. Sin embargo, la acción del ser humano puede aumentar la erosión de los suelos en función de las actividades agrarias, usos del suelo, extracción de áridos, construcción de infraestructuras, etc.

Los sedimentos forman una gran variedad de hábitats en los ecosistemas, muchas especies acuáticas viven en ellos ó de ellos, desde la cabecera de los ríos hasta las zonas costeras. De esta forma, se hace necesario destacar que la problemática derivada de la acumulación de sedimentos no es debida únicamente a la cantidad de los mismos, sino también a la calidad de los mismos.

1.3.2. Problemática debida a la cantidad de sedimentos

En cuanto a la problemática derivada de la acumulación de sedimentos, ésta puede ser debida tanto a la acumulación excesiva de sedimentos como a la falta de ellos. La excesiva acumulación de sedimentos puede causar problemas tanto de tipo ambiental como la pérdida de hábitats, desplazamiento de la vegetación, afecciones en la reproducción de peces, etc... como sobre infraestructuras de ingeniería civil, los cuales son muy diversos, pérdida de calado en los puertos ó canales de navegación, pérdida de capacidad de almacenamiento en los embalses, afección en la instalaciones hidroeléctricas, etc.

De hecho, la acumulación de sedimentos tanto en canales de navegación como puertos es un problema muy importante para los organismos encargados del mantenimiento de este tipo de infraestructuras (Autoridades portuarias, Confederaciones Hidrográficas, etc.). Se ha estimado que el volumen de material dragado en la Unión Europea es de 200 millones de metros cúbicos por año (Sednet, 2004) y en España se ha estimado que el volumen medio dragado por año durante los últimos 20 años ha sido de 7 millones de metros cúbicos, con una punta de 20 millones en el año 1995 (Intersed, 2006), con el consiguiente costo derivado tanto de la operación de dragado como de la gestión de los material y su deposición ó reutilización.

Debido al volumen tan elevado de materiales dragados anualmente, se están estudiando diferentes aprovechamientos para ellos. Dado el fuerte impacto que provoca su deposición en mares u océanos (deposición sobre arrecifes, afección a los peces, pérdida de hábitats, etc...) se están llevando a cabo diferentes investigaciones con el fin de poder reutilizar el material dragado. A continuación se muestra una tabla en la que se enumeran los principales usos que pueden darse a este tipo de materiales:

Tabla 1: Usos provechosos del material dragado

Usos en obras Públicas: <ul style="list-style-type: none">- Creación de tierra firme y mejoras de terrenos- Rellenos, sustituciones y recubrimientos- Regeneración y creación de playas. Trasvases- Construcción de bermas sumergidas- Construcción de diques y presas de tierra- Empleo como materiales de construcción
Usos en Agricultura y Pesca: <ul style="list-style-type: none">- Creación y mejora de tierra vegetal- Acuicultura- Mejora de recursos pesqueros
Usos en Medio Ambiente <ul style="list-style-type: none">- Regeneración y creación de zonas húmedas- Creación de islas de nidificación.

Fuente: Intersed.

En cuanto a la problemática derivada de la escasez de sedimentos, ésta puede provocar erosión de las riberas de los ríos, de las playas, de los deltas de ríos, la degradación de los perfiles de los ríos, pérdida de hábitats, pérdida de humedales, etc.

En la siguiente tabla se resumen las principales causas de la aparición de excesivos depósitos sedimentarios y se identifican las principales consecuencias que ello puede tener sobre los sistemas acuáticos y sobre los servicios que proporcionan los recursos hídricos.

Tabla 2: Principales consecuencias de excesivos depósitos sedimentarios

Relevancia	Sector	Acción ó mecanismo	Consecuencias
FUENTES			
Zonas agrícolas, cuencas fluviales bajas	Agricultura	- escasos cultivos, pérdida excesiva de suelo.	- aumenta la erosión del suelo - libera productos químicos tóxicos al medio ambiente - se vierten sedimentos y contaminantes a los arroyos - aumento del coste de mantenimiento de los sistemas de irrigación.
Bosques y desarrollo de áreas de acceso, cuencas aguas abajo	Industria forestal. Construcción de carreteras, construcción, minería.	- Tala de árboles a gran escala - ausencia de reforestación del terreno - ausencia de control de la escorrentía en terrenos en pendiente	- aumento de la escorrentía natural del agua - aumento de la erosión del suelo, creando más sedimentos.
PRINCIPALES CONSECUENCIAS			
Principales ríos y vías de navegación	Navegación	- deposición en ríos y lagos - dragado (arroyos, reservorios, lagos o puertos)	- reduce la profundidad del agua, por lo que la navegación resulta difícil o imposible - libera productos químicos tóxicos en el medio acuático o terrestre.
Ecosistemas acuáticos	Pesca / hábitat acuático	- descenso del nivel de penetración de la luz - mayores concentraciones de sólidos en suspensión - la absorción de energía solar aumenta la temperatura del agua. - transportan compuestos tóxicos agrícolas e industriales. - sedimentos en proceso de asentamiento y asentados.	- afecta a la alimentación y a la formación de bancos peces; puede afectar a la supervivencia de los peces. - irrita las branquias de los peces, puede causarles la muerte, destruye la mucosa protectora que cubre los ojos de los peces - desplaza a plantas, invertebrados e insectos de los lechos de los ríos, afectando a las fuentes de alimento de los peces, por lo que se produce una disminución en el tamaño y número de los peces, más infecciones y propensión a las enfermedades - causa estrés a algunas especies de peces - su presencia en el hábitat causa malformaciones o muerte en los peces, entierra y ahoga a las huevas, reduce la reproducción.
Lagos, ríos, embalses como fuentes de abastecimiento	Abastecimiento de agua	- aumenta el desgaste de bombas y turbinas. - reduce el aprovechamiento de la fuente de agua para otros usos - se necesita un tratamiento adicional para poder aprovecharlos.	- afecta a la distribución de agua, aumenta los costes de mantenimiento - reduce el valor del agua como recurso y su volumen. - costes mayores
Instalaciones hidroeléctricas	Energía hidroeléctrica	- las presas atrapan los sedimentos transportados por los ríos - aumento del desgaste de bombas/turbinas	- disminución de la capacidad de reserva - ciclo de vida más corto de la generación de electricidad, mayor mantenimiento, altos costes
Todas las vías de agua y sus ecosistemas	Productos químicos tóxicos	- se mezclan y absorben con las partículas del sedimento.	- transportados hacia otras zonas y depositados en otros lugares posterior liberación en el medio ambiente

Fuente: UNESCO

1.3.3. Problemática debida a la calidad del sedimento

El sedimento actúa como fuente/sumidero de las sustancias que se han ido vertiendo en él, como pueden ser, metales pesados, pesticidas, fertilizantes, compuestos orgánicos, los cuales pueden convertirse en una fuente secundaria de contaminación de las aguas. Por contaminación puede entenderse, la contaminación debida a productos tóxicos para los

organismos o contaminación debida al exceso de nutrientes, que por sí mismos no resultan tóxicos para los ecosistemas y la vida asociada a ellos.

Los sedimentos constituyen un almacén de productos como materia orgánica, nutrientes, metales pesados, etc...que llega a los lugares de sedimentación a través de ríos, vertidos y escorrentía superficial, representando un depósito que recicla compuestos incluyendo procesos biológicos (bioturbación, acción de las bacterias, depredación), físico-químicos (adsorción/desorción), químicos (precipitación, oxidación, reducción, formación de complejos...) y procesos de transporte (difusión, advección).

El estudio de los sedimentos para conocer la contaminación debida a materiales tóxicos ha sido ampliamente abordado, sobre todo en el caso de metales pesados, ya que afecta de manera significativa en la gestión de los materiales dragados, los cuales ya hemos visto que suponen una cantidad anual muy importante.

También ha sido ampliamente estudiado el destino, distribución y comportamiento de los contaminantes en ecosistemas naturales como estuarios, deltas, humedales, etc, mediante la caracterización de sedimentos, los flujos de los mismos o mediante bioensayos para conocer el efecto sobre la fauna.

Sin embargo, el estudio del exceso de nutrientes contenido en los sedimentos, su interacción con la columna de agua así como la búsqueda de herramientas que permitan predecir el efecto de los mismos, no ha sido tan ampliamente abordado, en especial en el caso de infraestructuras hidráulicas como embalses.

1.3.4. Relación eutrofización-sedimentos en embalses

La capacidad de embalse existente en el mundo estimada es de 6.464.730 hm³ reunida en un total de 25.432 presas. El sur de Europa tiene un volumen de embalse de 145.162 hm³, lo que supone un 2.2% del volumen mundial, con un total de 3.220 presas. España es el país del sur de Europa que tiene mayor número de presas y capacidad de embalse, 56.477 hm³ (0.9% del valor mundial) con más de 1.187 presas. (Sánchez, V. 2006). En cuanto a la capacidad de almacenamiento, en el ámbito de la Demarcación Hidrográfica del Júcar, ésta es de aproximadamente 3.300 hm³, distribuidos en 43 presas, aunque es entre los 27 “grandes” embalses donde se almacenan los mayores volúmenes hídricos.(www.chj.es)

Aunque no existen datos de aterramiento de la totalidad de los embalses españoles, a nivel parcial puede reseñarse que los datos volumétricos de 91 embalses distribuidos por la geografía española y cuya capacidad de almacenamiento conjunta es 23.323 hm³, presentan

un volumen de aterramiento total de 859 hm³, lo que implica una tasa de aterramiento o pérdida de capacidad total de 3.7%, un volumen de aterramiento anual de 32.4 hm³/año y una tasa de aterramiento anual de 0.14%. (Sánchez, V. 2006)

De lo comentado hasta el momento, puede deducirse la importancia que adquieren los sedimentos en la gestión de los embalses, especialmente debido a la cantidad depositada (importantes costos de dragado, pérdida de volumen embalsado, recrecimiento de presas, etc...). Sin embargo, la contaminación de los mismos y la interrelación con la columna de agua, es un aspecto que no debe descuidarse ya que el uso que pueda darse a los recursos embalsados depende de la calidad de los mismos. De hecho la eutrofización de las aguas provoca:

- Aumento de la turbidez del agua, es decir, aumento de los sólidos suspendidos.
- Incremento del pH.
- Generación de sustancias tóxicas por parte de algunos microorganismos.
- Fluctuaciones del nivel de oxígeno disuelto importantes entre los periodos de máxima y mínima producción fitoplanctónica diaria.
- Disminución puntual del oxígeno disuelto por debajo de los niveles aptos para el mantenimiento de la vida.

En relación al uso de agua, los principales problemas derivados del estado de eutrofización son la alteración del olor, sabor y color del agua así como el incremento de sólidos afectan negativamente en el uso paisajístico y recreativo del ecosistema o, en los usos de abastecimiento y riego, provocan la obstrucción de filtros y sistemas de riego por goteo o la corrosión de tuberías, produciendo pérdidas económicas y materiales. En algunos casos puede afectar incluso a la capacidad de desagüe del embalse.

En los sedimentos, principalmente a partir de la subsuperficie las condiciones reductoras son más frecuentes e intensas que en la columna de agua. En estos ambientes reductores del sedimento se ve favorecida la redisolución de muchos iones, que pasan a formar parte del agua intersticial. Los sedimentos, en este caso funcionan como un reservorio de especies disueltas para la columna de agua, básicamente a través de la difusión molecular vía agua intersticial, que va en el sentido de mayor a menor concentración. De esta forma, los procesos biogeoquímicos que ocurren en los sedimentos pueden alterar la calidad del agua sobrenadante, principalmente cuando factores como la turbulencia e hidrodinámica aumentan los intercambios químicos entre el agua y el sedimento. (Martínez, R. 2004).

Todos estos aspectos pueden hacer que aunque se implanten medidas para mejorar los parámetros físico-químicos y biológicos de las aguas, el estado de eutrofia pueda mantenerse debido al efecto que el sedimento ejerce sobre la columna de agua en ecosistemas altamente

degradados. En áreas del territorio con déficit hídrico puede suponer un problema muy importante en la gestión de los recursos.

1.4. Reacciones en los sedimentos

Los nutrientes son esenciales para el desarrollo de las distintas formas de vida en los ecosistemas. Los principales nutrientes son, carbono, nitrógeno, fósforo y sílice. Además de estos, existen también los denominados micronutrientes como pueden ser: hierro, manganeso, azufre, etc.

De forma general, el carbono se asume que suele estar disponible en exceso, ya que dada la alta solubilidad del CO_2 en agua, y su garantizada difusión desde la atmósfera, éste se encuentra normalmente en cantidades suficientes en la columna de agua y también en los sedimentos debido a que forma parte de infinidad de compuestos como la materia orgánica, rocas, minerales, aunque esto no significa que sea biosimilable en todas sus formas.

Los denominados micronutrientes, se suele considerar que existe en cantidad suficiente en el entorno natural para el desarrollo de la vida.

Quedan pues, el nitrógeno y el fósforo como nutrientes limitantes del crecimiento de las comunidades de fitoplancton (incluyendo el sílice si se hace referencia a las algas diatomeas), por lo que los diferentes estudios, referentes a la calidad de las agua, suelen centrarse en éstos.

1.4.1. Ciclo del Nitrógeno

El nitrógeno puede encontrarse en una gran variedad de compuestos con diferentes estados de oxidación, que van desde +5 a -3, a continuación se muestra una tabla resumen con los diferentes compuestos y su estado de oxidación:

Tabla 3: Estados de oxidación del Nitrógeno

Estados de oxidación	Compuesto
+5	NO_3^- , N_2O_5
+4	NO_2
+3	HONO , NO_2^- , N_2O_3
+2	HONNOH , HO_2N_2^- , $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$, NO
+1	N_2O
0	N_2
-1	H_2NOH , HN_3 , N_3^- , NH_2OH
-2	H_2NNH_2
-3	RNH_4 , NH_3 , NH_4^+

Fuente: Martínez, R.

Sin embargo, desde el punto de vista de la calidad de las aguas los compuestos nitrogenados más importantes son nitrógeno orgánico, amonio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), y nitrógeno gas (N_2), por lo que son sobre estos compuestos en los que se centrará el desarrollo del ciclo del nitrógeno.

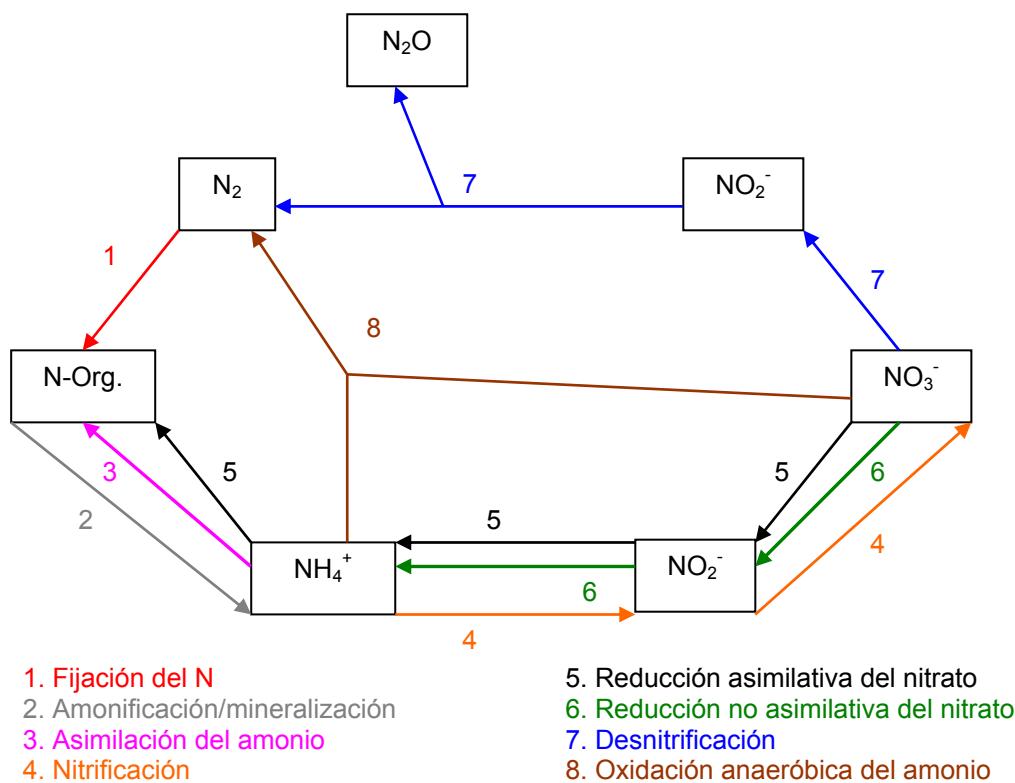
Cabe destacar que, en el caso del nitrógeno, existen compuestos que se encuentran en forma disuelta o particulada, y son las fracciones disueltas las que pueden ser empleadas por los microorganismos.

De forma general se asume que únicamente el nitrógeno orgánico se encuentra en forma particulada el cual debe sufrir una hidrólisis previa para poder ser utilizado por los microorganismos. Mientras que el resto de compuestos, es decir, el amonio, nitrato y nitrito se encuentran en forma disuelta o soluble, aunque también existe cierta cantidad de nitrógeno orgánico en forma soluble.

Las distintas formas del nitrógeno existentes en el agua pueden agruparse en:

- Nitrógeno Inorgánico Disuelto (NID), que incluye los nitratos, nitritos y amonio.
- Nitrógeno Orgánico (NO), el cual puede estar en forma disuelta o particulada.

A continuación se muestra un esquema con las principales transformaciones biogeoquímicas del nitrógeno.



Esquema 1: Transformaciones biogeoquímicas del Nitrógeno. Fuente: Falco, 2003.

El nitrógeno gaseoso (N_2) puede ser fijado por diversos microorganismos formando parte de la materia orgánica como Nitrógeno Orgánico (N-Org.) y por tanto incorporado al agua (1). Los organismos capaces de realizar esta función son bacterias y cianofíceas. Éstos pueden estar en forma libre, que bien pueden ser autótrofos o heterótrofos, pero también formando asociaciones simbióticas.

Cabe destacar que la fijación de nitrógeno gas representa un gasto energético. Las cianofíceas utilizan la energía de la luz, pero las bacterias deben utilizar de 40 a 1000 mg de hidratos de carbono para reducir y fijar 1 mg de nitrógeno (Margalef. R, 1983).

En los ecosistemas acuáticos, la mayor parte de la fijación de nitrógeno la realizan las cianofíceas (bacterias libres autótrofas), de hecho, se considera que el 78% del nitrógeno atmosférico fijado es realizado por éstas. Aunque también existen bacterias fijadoras bien caracterizadas, como *Azotobacter* y *Clostridium*, que se han identificado en el agua y sedimento de los lagos. Sin embargo, en condiciones normales los fijadores de nitrógeno quedan relegados a una biomasa mínima, ya que si existen compuestos inorgánicos de nitrógeno, éstos son empleados de forma preferencial (Margalef. R, 1983).

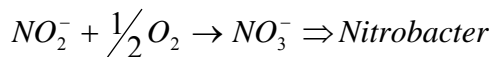
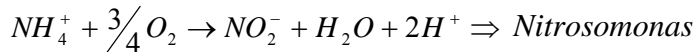
Como se ha comentado, el nitrógeno fijado pasa a formar parte de los microorganismos, en forma de compuestos orgánicos, es decir, pasa a formar parte de la materia orgánica del agua. Cuando se produce la muerte celular de esta materia orgánica, se produce la descomposición de la misma, produciendo una liberación de amonio. Los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica son las bacterias heterótrofas, las cuales emplean como fuente de carbono la materia orgánica y en el proceso de descomposición de la misma liberan Nitrógeno amoniacal. Este proceso se conoce como amonificación o mineralización (2). A continuación se muestra una simplificación de la formulación de la mineralización de la materia orgánica empleando como compuesto mineralizable la celulosa:



Destacar que el amonio que se produce en las primeras etapas de la descomposición orgánica en el sedimento, originariamente no es oxidado en el mismo sino que fluye hacia la columna de agua (Margalef. R, 1983).

El proceso contrario se conoce como asimilación de amonio (3), es decir, es el proceso por el cual los organismos consumen amonio como nutriente necesario para su desarrollo y pasa a convertirse en parte de su biomasa en forma de nitrógeno orgánico.

Un proceso altamente importante es la nitrificación (4), el cual se trata de la oxidación del amonio produciendo nitratos, previo paso por nitrito. Este proceso se lleva a cabo por bacterias autótrofas quimiosintéticos, especialmente el género *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*. Como se ha comentado este proceso se realiza en dos fases, la primera de ella es la oxidación del amonio a nitrito realizada principalmente por el género *Nitrosomonas* y una segunda fase que consiste en la oxidación del nitrito produciéndose nitratos, la cual es llevada a cabo principalmente por el género *Nitrobacter*. El proceso descrito se lleva a cabo a través de las siguientes reacciones:

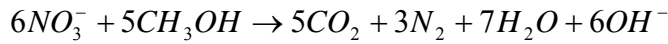


Tal y como puede observarse en las reacciones, para producirse la nitrificación del amonio es necesaria la presencia de oxígeno, es decir, se trata de bacterias aerobias.

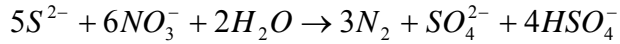
Los nitratos pueden sufrir varias transformaciones, una de ellas es la reducción asimilativa del mismo (5), donde el nitrato es adsorbido y reducido a amonio antes de pasar a formar parte de la biomasa. Esta es la entrada primaria de nitrógeno para la mayoría de las plantas y muchos microorganismos (Falco. S, 2003).

Otro de las transformaciones que pueden sufrir los nitratos es la reducción no asimilativa del nitrato (6), donde el nitrato es reducido en condiciones anaerobias a amonio, este proceso lo llevan a cabo bacterias heterótrofas. Destacar que a través de este proceso el nitrógeno se conserva dentro del medio, lo que no ocurre en el caso de la desnitrificación el cual se desarrollará a continuación. Cabe comentar, que las comunidades bacterianas amonificadoras serán más competitivas a bajas concentraciones de nitrato que a altas, mientras que con las desnitrificantes ocurrirá lo contrario (Falco. S, 2003).

El proceso de desnitrificación (7) es un proceso anóxico, es decir, ausencia de oxígeno, aunque pueden existir otros aceptores de electrones como pueden ser los nitratos. El proceso consiste en la reducción del NO_3^- a cualquier especie de nitrógeno gas, generalmente N_2 o N_2O . Las principales bacterias que llevan a cabo este proceso son bacterias heterótrofas facultativas del género *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter* y *Bacillus*. Estas bacterias emplean como fuente de carbono la materia orgánica y como aceptor final de electrones el nitrato en ausencia de oxígeno o el oxígeno cuando existen los dos, es decir, si existen ambos compuestos no se producirá la desnitrificación. A continuación se muestra a modo de ejemplo, la reacción de reducción del nitrato a nitrógeno gas empleando como fuente de carbono el metanol:

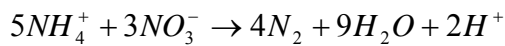


También existen algunas bacterias autótrofas que también son capaces de realizar la desnitrificación, como puede ser el caso de la *Thiobacillus desulfuricans* que en presencia de nitrato y sulfhídrico son capaces de reducir el nitrógeno a través de la siguiente reacción:



La desnitrificación es un proceso clave en el ciclo del nitrógeno, puesto que es una salida del sistema y hace disminuir la cantidad disponible para los productores primarios, ya que los productos finales gaseosos (N_2 o N_2O) no son utilizables y además se difunden fácilmente a la atmósfera (Martínez. R, 2004).

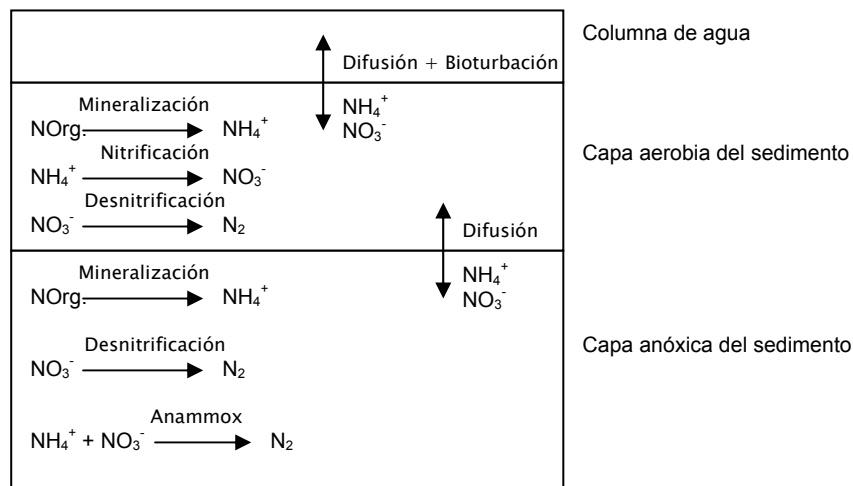
Otro proceso que no fue documentado hasta el año 1995 por Mülder *et al.* es la oxidación anaeróbica del amonio (8). El proceso es realizado por un grupo de bacterias especializadas, Planctomycetes (Dalsgaard. T, *et al.*, 2006), las cuales son capaces de desnitrificar nitrato utilizando amonio como dador de electrones, se conoce también el proceso como Anammox,



Este proceso fue descubierto hace pocos años en ecosistemas naturales y se observó que podía constituir una fuente importante de eliminación de nitrógeno en sedimentos continentales y en algunos casos incluso podía exceder a la desnitrificación clásica (Dalsgaard. T, *et al.*, 2006).

1.4.2. Reacciones del Nitrógeno en los sedimentos

A continuación se muestra un esquema donde se representan las principales reacciones que se producen en los sedimentos:



Esquema 2: Reacciones del Nitrógeno en los sedimentos.

El sedimento normalmente suele subdividirse en dos capas, una superficial la cual esta en contacto con la columna de agua y suele encontrarse en condiciones aerobias y normalmente es de unos pocos milímetros de espesor. Y otra debajo donde no llega a difundirse el oxígeno por lo que se encuentra en condiciones anóxicas ó anaerobias. Cabe destacar que únicamente los primeros 10 cm de sedimentos son los que se encuentran activos, es decir, todos los procesos se producen únicamente en los primeros 10 cm de sedimentos.

Las interacciones entre el sedimento y la columna de agua, derivada por distintos procesos entre compuestos contaminantes, producen gradientes de concentración entre ambos compartimentos. La diferencia de concentración crea un flujo desde el compartimento con mayor concentración de contaminante al de menor concentración (Pérez, L. 2008).

Este intercambio suele ser de compuestos disueltos en el agua intersticial del sedimento que mediante difusión molecular migran de capas. La difusión molecular del agua intersticial se sitúa entre $1,5 \cdot 10^{-5}$ y $2 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s , pero estos valores pueden aumentar del orden de 2 a 200 veces si existe bioturbación (Margalef, R. 1983). La bioturbación consiste en la mezcla de las capas superiores del sedimento por la acción de los organismos contenidos en el mismo. Otro factor que puede aumentar la velocidad con que se produce el intercambio entre las diferentes capas es la acción del viento, ya que en aguas someras aumenta la resuspensión del sedimento y por tanto el intercambio de partículas y compuestos disueltos.

En cuanto a los procesos que se producen en los sedimentos, hay que destacar que en ambas capas se produce la mineralización de la materia orgánica aunque a diferente velocidad, con la consecuente liberación de amonio, el cual puede difundirse hacia capas superiores o inferiores en función del gradiente de concentraciones. El amonio en la capa superficial aerobia puede sufrir procesos de nitrificación produciéndose nitratos, previo paso por nitritos. Parte de este nitrato puede difundirse hasta la capa anaerobia donde se transformará en nitrógeno gas, escapando este posteriormente a la atmósfera o difundirse hacia la columna de agua. Por otra parte, se ha observado que la nitrificación/desnitrificación puede ocurrir de manera muy rápida en el tiempo, por lo que podría suceder que en el interior de agregados de partículas orgánica se de una situación de anaerobiosis que permita la existencia de desnitrificación, aún cuando las condiciones exteriores sean aerobias. Es por esto que, nitrificación y desnitrificación pueden existir al mismo tiempo en el sedimento (Pérez, L. 2008).

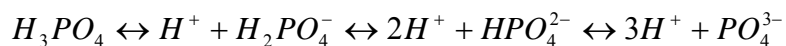
Otro de los procesos que pueden ocurrir, es la oxidación anaerobia del amonio produciéndose nitrógeno gas. Como se ha comentado anteriormente, este proceso se ha descubierto hace relativamente poco tiempo por lo que aún se desconocen todos aspectos del mismo.

1.4.3. Ciclo del Fósforo

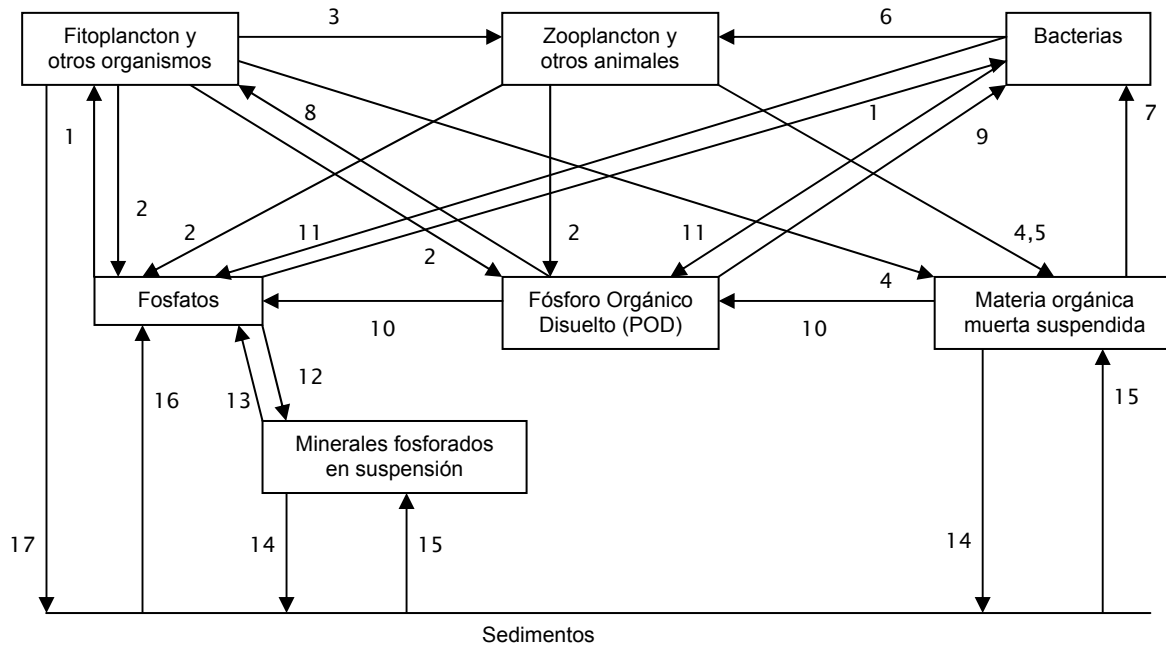
El fósforo es un componente esencial para el desarrollo de los organismos, ya que forma parte del ADN, ARN, fosfolípidos, ATP y c-AMP (Martínez. R, 2004). El ciclo del fósforo difiere al del nitrógeno en varios aspectos, el primero de ellos es que mientras la principal reserva de nitrógeno es de tipo atmosférico la de fósforo es de tipo sedimentario. El fósforo forma parte de numerosas rocas y minerales que por disgregación y lavado, pueden alcanzar las masas de agua, de hecho el 95% del fósforo particulado se encuentra en forma de apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$) (Falco. S, 2003).

Otra de las diferencias significativas es relativa a los estados de oxidación. En los ecosistemas naturales el fósforo aparece casi exclusivamente en forma pentavalente, en estado de oxidación +5, encontrándose como fosfato (PO_4^{3-}). Prácticamente todas las formas disueltas y particuladas de fósforo son combinaciones, acomplejamientos o modificaciones de este ión, por lo que en este caso no tienen lugar cambios en el estado de oxidación y en general el ciclo biogeoquímico del fósforo es similar al del fosfato.

El fósforo suele encontrarse en diferentes formas, particulada o disuelta, orgánica e inorgánica. Dentro del fósforo particulado se incluye la mayor parte del fósforo orgánico, fosfatos de hierro y calcio, y el fósforo retenido en arcillas o formando parte de minerales y rocas. Dentro del fósforo disuelto se puede encontrar el fósforo orgánico disuelto y el fósforo inorgánico disuelto. Éste último puede encontrarse bajo distintas formas de disociación del ácido fosfórico según la siguiente reacción (Falco. S, 2003):



A continuación se muestra una figura con el ciclo del fósforo en ecosistemas acuáticos:



Esquema 3: Ciclo del fósforo en ecosistemas acuáticos. Fuente: Martínez, R

El fósforo es erosionado de la tierra y transportado a los ecosistemas acuáticos continentales y posteriormente al océano como una mezcla de formas particuladas y disueltas (materia orgánica muerta suspendida, fósforo orgánico particulado, fosfatos, minerales fosforados en suspensión). Además existe un intercambio con el mar abierto de fosfatos, fósforo orgánico particulado y materia orgánica suspendida.

El fitoplancton absorbe fosfatos (1) y consume POD (monoésteres) (8), pudiendo también liberar ambos tipo de compuestos al medio (2). Con su muerte aumenta la materia orgánica muerta suspendida (4) en el medio, bien de esta forma o como fitoplancton vivo o senescente que sedimenta hasta el fondo (17).

El zooplancton consume fitoplancton (3) y bacterias (6). Con sus excreciones se liberan fosfatos y POD (2), y con su muerte y heces aumenta la cantidad de materia orgánica muerta suspendida en el agua (4 y 5 respectivamente).

Las bacterias absorben fosfatos (1), utilizan el POD (9) y degradan la materia orgánica muerta suspendida (7). En la autólisis bacteriana se libera fosfatos y POD (11).

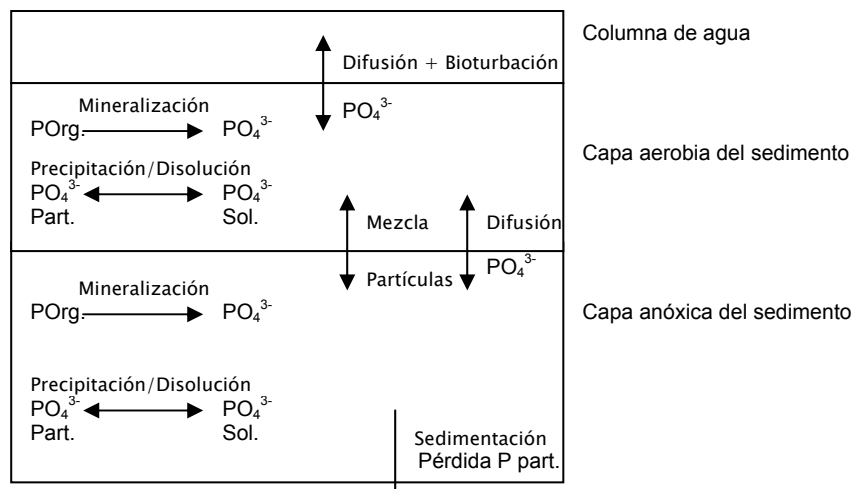
La materia orgánica muerta suspendida puede llegar a sedimentar (14) o degradarse abióticamente a POD (10) y posteriormente a fosfatos (10).

Los fosfatos pueden formar partículas minerales al combinarse con cationes (Ca, Fe, etc.) o ser adsorbidas en ellas (12), partículas que pueden llegar a sedimentar (14) o producirse una desorción y disolución liberando de nuevo fosfatos (13).

Por último se puede producir una resuspensión de los sedimentos (15) o una liberación de fosfatos desde éstos (16) (Martínez. R, 2004)

1.4.4. Reacciones del Fósforo en los sedimentos

A continuación se muestra un esquema donde se representan las principales reacciones que se producen en los sedimentos:



Esquema 4: Reacciones del Fósforo en los sedimentos.

Tal y como se comentó en el apartado correspondiente a las reacciones en el sedimento del nitrógeno, en el sedimento suelen distinguirse dos capas, una más superficial y normalmente oxidada y otra más profunda en condiciones anóxicas/anaerobias. Cabe recordar que únicamente una parte del sedimento depositado, normalmente de 10cm, es la que presenta actividad.

Como se ha comentado anteriormente, es la diferencia de concentraciones entre el agua intersticial y la columna de agua, la que crea un flujo desde el compartimento de mayor concentración al de menor. Aunque tal y como se comentó, el efecto de los organismos puede aumentar importantemente el intercambio entre la columna de agua y los sedimentos.

Como puede observarse, en el caso del fósforo se incluye un proceso de mezcla de partículas entre las dos capas, la cual suele ser debida a la bioturbación. En el caso del nitrógeno no se tiene en cuenta ya que los compuestos suelen estar en forma soluble, únicamente el Nitrógeno orgánico es el que se encuentra en forma particulada y los procesos

que puede sufrir en ambas capas son los mismo aunque a distinta velocidad. Sin embargo, en el caso del fósforo este hecho tiene importancia ya que el fósforo puede encontrarse en forma particulada formando parte de multitud de compuestos, los cuales, dependiendo de su naturaleza sufrirán unos procesos u otros.

Otro aspecto que difiere, es el proceso de sedimentación a capas profundas del sedimento las cuales no permanecen activas, es decir, se produce una pérdida de fósforo del sistema mientras no cambien las condiciones del sedimento, esto es, si se mantienen los espesores de sedimento este fósforo no entrará al sistema. En el caso del nitrógeno esta pérdida se daba en estado gaseoso (desnitrificación) mientras que en el caso del fósforo se realiza en forma particulada.

El fósforo orgánico, al igual que ocurría en caso del nitrógeno, sufre procesos de mineralización en ambas capas liberando fosfatos aunque a diferente velocidad, el cual puede difundirse hacia capas superiores o inferiores en función del gradiente de concentraciones. Si el fósforo orgánico se encuentra en forma particulada es necesaria una hidrólisis previa a su mineralización, al igual que en el caso del nitrógeno orgánico.

Otro proceso que se produce en los sedimentos es la precipitación/disolución del fósforo inorgánico, el cual sí depende de las condiciones redox del sedimento.

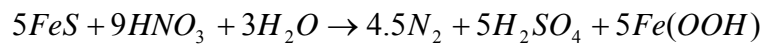
Como se ha comentado anteriormente, el fósforo inorgánico puede encontrarse formando multitud de compuestos, aunque esto no significa que todos ellos puedan sufrir procesos de precipitación/disolución. De hecho, los modelos limnológicos clásicos asumen que la acumulación/liberación de fósforo desde los sedimentos está relacionada con el ciclo del hierro, donde bajo condiciones oxidantes el hierro (III) se combina con fosfato para dar fosfato férrico, el cual es un compuesto particulado e insoluble. Mientras que bajo condiciones reductoras, el Fe (III) pasa a Fe (II) con la consecuente liberación de fosfatos. Aunque, normalmente se asume que es el fósforo ligado al hierro el que puede pasar a la columna de agua o formar precipitados, existen otros metales que pueden actuar de igual modo que el hierro. Así el fósforo ligado al Aluminio, o al manganeso puede sufrir los mismos procesos de oxidación/reducción que el Fe(III). La reducción de sales inorgánicas como la apatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$, también puede dar lugar a la liberación de fósforo, así como en condiciones oxidantes el calcio puede combinarse con el fosfato, provocando su precipitación.

Como se ha comentado, estos procesos dependen de las condiciones de potencial redox del medio, así en la capa profunda del sedimento (anóxica) se produce una disolución del fósforo inorgánico particulado. Éste se difunde hacia las capas superiores, ya que en ellas la concentración es menor, y si existen iones Fe(III) o Al (III) o Ca se combinaran con los

fosfatos provocando la precipitación de los mismos en las capas superiores. Sin embargo, puede llegar un momento que todos los iones libres de la capa superior se hayan combinado y por tanto el fosfato que difunde desde la capa anóxica se libera a la columna de agua.

De forma general en la capa anóxica del sedimento predominan los procesos de disolución del fósforo mientras que en la capa superior predominan los de precipitación y en ambas capas se producen procesos de mineralización de la materia orgánica aunque a diferente velocidad. Lo que no queda muy claro es cuál de estos procesos influye en mayor medida en la liberación de fosfatos desde el sedimento hacia la columna de agua.

Otro aspecto que puede influir en la liberación de fosfatos según Golterman, H. L, es la desnitrificación empleando sulfuros de hierro a través de la siguiente reacción,



Según el autor la consecuencia de esta reacción es doble, por un lado aumentas la capacidad de fijación de los fosfatos formando precipitados con los hidróxidos de hierro y por otro, eliminas sulfuro de hierro, ya que una ligera capa de FeS alrededor de los hidróxidos puede inhibir la formación de fosfato férrico.

Lee, G.F *et al* observaron que a largo plazo la liberación desde los sedimentos no dependía tanto de las condiciones óxicas de la columna de agua, ya que obtuvieron concentraciones similares al finalizar las experiencias realizadas. Lo que sí difería es que la liberación inicial sí era superior en condiciones anaerobias que en condiciones aerobias, de hecho, en condiciones anóxicas se alcanzaba el equilibrio a los 8.33 días mientras que en condiciones aerobias entre 50-60 días. Por lo que según los autores, la formación de hidróxidos de hierro no era el proceso principal que controlaba la liberación de fosfatos. Aunque si observaron que para periodos breves en los que cambian las condiciones, sí es el mecanismo del Fe el que determina la liberación.

2. ÁREA DE ESTUDIO

El embalse de Beniarrés se encuentra en la provincia de Alicante, concretamente situado entre los términos municipales de Beniarrés, Muro de Alcoy y Planes, provincia de Alicante. El embalse de Beniarrés recoge las aguas del tramo alto-medio del río Serpis y está gestionado por la Confederación Hidrográfica del Júcar.

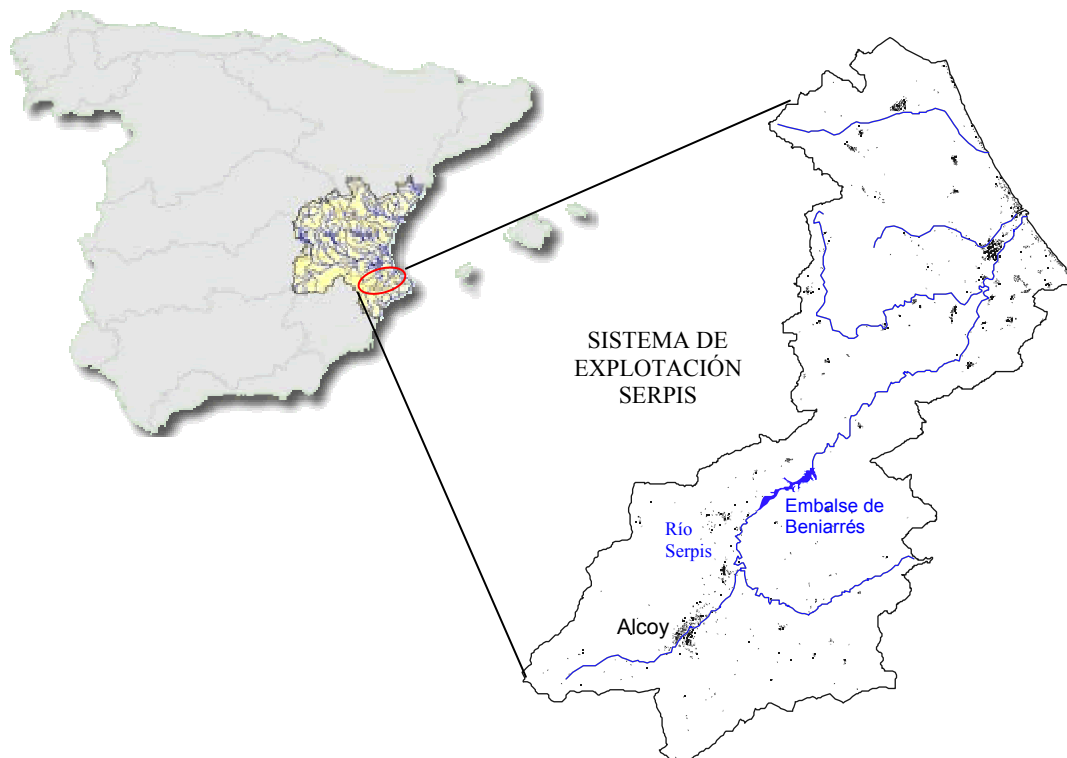


Figura 1. Localización del área de estudio. Fuente: Hernández, C

A su vez, el embalse de Beniarrés, se extiende por las comarcas de L'Alcoià y El Comtat, principalmente por la segunda, enmarcándose en el Sistema de Explotación Serpis. Este sistema de explotación comprende la totalidad de la cuenca de los ríos Serpis, Jaraco y Beniopa y las subcuencas litorales comprendidas entre el límite sur del término municipal de Cullera y el límite norte del término municipal de Oliva. Ocupa una superficie de 990 km². La altitud máxima se alcanza en el nacimiento del río Vallaseta, a cota 1462 m.s.n.m.

El embalse de Beniarrés actúa como medio receptor de las aguas residuales, previamente depuradas, de una zona de fuerte asentamiento humano e industrial. Si ha esto unimos su bajo caudal, dada la importante explotación a la que se encuentra sometido aguas arriba de la cuenca drenante (tanto de manera superficial como del acuífero subterráneo), pueden aparecer episodios en los que se ponga en peligro la calidad del uso al que se encuentra destinado; éste es, el riego. Además, con este tipo de explotación las posibilidades de ampliar su uso para otro tipo de dotaciones quedan también considerablemente limitadas.

A continuación se realizará una descripción general de algunos aspectos físicos y demográficos del embalse y de la cuenca drenante donde se ubica.

2.1. Descripción Cuenca Drenante

La cuenca drenante del embalse de Beniarrés la constituyen las aguas del río Serpis y sus afluentes. El área total de la cuenca es de 470 km² y está limitada por las siguientes elevaciones:

- Norte: Sierra de Benicadell (1105 m).
- Noroeste: Sierra de Mariola (1086 m).
- Suroeste: Sierra de Biscoy.
- Sur-suroeste: Sierra de los Barrancones (1255 m).
- Sur: Sierra de la Carrasqueta (1132 m); Sierra del Plans (1331 m); Sierra del Rentonar (1200 m).
- Sureste: Sierra de Aitana (1400 m).
- Este: Sierra de Serrella (1379 m).
- Sierra de Alfaro.
- Noreste: Sierra de Cantacuo.
- Sierra Cantalar.

Se dan pendientes superiores al 35% en una estrecha franja que circunda toda la cuenca, en las laderas de las sierras que le marcan el límite occidental: Benicadell, Mariola, Biscoy, Dels Plans y Aitana. A partir de ahí, las pendientes se suavizan a medida que el río se acerca al embalse, en el tramo medio del río, donde son inferiores al 10%.

2.2. Elementos naturales de la Cuenca Drenante

El principal cauce y unidad hidrogeológica que se encuentra en la cuenca drenante del embalse de Beniarrés es el río Serpis.

El río Serpis tiene su origen en la base de la Sierra de Biscoy, en el extremo Oeste de su cuenca de escorrentía y recorre cerca de 30 km hasta su regulación en el embalse. En su primer tramo se denomina Barranco del Troncal y río Polop y lleva agua sólo en épocas lluviosas. Antes de llegar a Alcoy recibe el aporte del río Barchel, de corriente continua, que drena el acuífero de la Sierra de Mariola, situada al noroeste. Una vez llega al pueblo de Alcoy se le une un nuevo afluente importante por la derecha: el río Molinar, que desciende de la zona de la Hoya de Castilla, al sur de la cuenca. Aguas abajo, en Cocentaina, recoge las aguas del río Vallaseta por la derecha, el cual, a su vez, recoge las aguas de escorrentía de las

Sierras de Serrella y Alfaro, al este de la cuenca, y del río Penáguila, que drena las sierras localizadas al sur-sureste: Sierra dels Plans, Sierra del Rentonar y Sierra de Aitana.

Ya casi en el mismo embalse, se le une el río Agres, por la margen izquierda, que aporta el agua recogida en la vertiente meridional de la Sierra de Mariola, en el noroeste de la cuenca.

2.3. Climatología de la zona

El clima predominante en la zona es el litoral mediterráneo, aunque en la cuenca vertiente al embalse de Beniarrés se puede apreciar un ligero efecto de continentalidad.

Las precipitaciones aumentan progresivamente del interior hacia la costa. Así, en Alcoy se registra una media anual cercana a los 500 mm., mientras que en Gandía se aproxima a los 700 mm. La precipitación media de la cuenca se estima en 630 mm. Las temperaturas adoptan un gradiente semejante, pasando de medias anuales de 14 °C en el interior, a 17.5 °C en el litoral. La temperatura media asignada al sistema es de 16.3 °C. (*Datos referidos al Sistema de Explotación Serpis; fuente www.chj.es*).

2.4. Usos del suelo

En las siguientes tablas, extraídas del Instituto Valenciano de Estadística, se muestra la distribución de los usos del suelo y distribución de cultivos en las dos principales comarcas por donde se extiende la cuenca de escorrentía del embalse de Beniarrés.

Tabla 4: Distribución general de usos de suelo en las comarcas del Comtat y L'Alcoià. Datos referidos a superficie en km².

	Especies arbóreas forestales	Otras tierras no forestales	Tierras labradas	Tierras para pastos permanentes	Total
El Comtat	4.47	10.24	11.18	0.61	26.50
L'Alcoià	17.12	6.85	15.31	0.18	39.47

Tabla 5: Distribución de cultivos en las comarcas del Comtat i L'Alcoià. Datos referidos a superficie en km².

	Frutales solos o asociados	Herbáceos solos o asociados	Olivar sólo o asociado	Otros cultivos	Viña sola o asociada
El Comtat	3.38	0.91	6.81	23	64
L'Alcoià	5.31	4.32	5.19	0	0.497

Destaca en los cuadros la relevancia del cultivo del olivo, llegando éste hasta la orilla del embalse y para el que se han adoptado técnicas de cultivo que intentan reducir la erosión del suelo. También son importantes los frutales y la viña, así como los cereales en grano.

2.5. Erosión

Según la cartografía temática de la Comunidad Valenciana (1992) la erosión actual es alta (40-100 Tm/ha/año) en toda la cuenca de esorrentía del embalse excepto en la parte de la cola por la que desemboca el río Agres, donde la erosión actual es muy baja (0-7 Tm/ha/año).

En general, casi toda la superficie de la cuenca de esorrentía del embalse de Beniarrés se encuentra ubicada en una zona con unos altísimos niveles de erosionabilidad, los mayores del todo el ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar. La confluencia de varios factores como son unas precipitaciones escasas pero puntualmente fuertes y una progresiva pérdida de cubierta vegetal, en una parte importante debida a incendios forestales, origina la movilización anual de ingentes cantidades de sedimento que, en distinta proporción alcanzan finalmente el embalse. Todo esto origina, por un lado la progresiva pérdida de capacidad del embalse, y por otro el empeoramiento de las condiciones tróficas del agua. Sin embargo, cabe destacar las acciones que durante los últimos años se están llevando a cabo para reducir a erosión mediante técnicas de cultivo en las laderas del embalse, principalmente mediante el cultivo del olivo.

2.6. Demografía

La cuenca del embalse de Beniarrés alberga a municipios pertenecientes a la comarca de La Marina Baixa, La Vall d'Albaida, L'Alcoià y en especial a la comarca de El Comtat. Entre estos municipios cabe destacar, tanto por su elevada población como por su actividad industrial, los municipios de Alcoi, Muro de Alcoi y Cocentaina.

A continuación, se expone una tabla con todos los municipios que se ubican total o parcialmente en el territorio que corresponde a la cuenca de drenaje del embalse de Beniarrés.

Tabla 6: Poblaciones incluidas en la cuenca de escorrentía del embalse de Beniarrés.

Municipio	Población (nº de habitantes) ¹	% Superficie en cuenca ²	Núcleo en cuenca ²
El Comtat			
Beniarrés	1.324	<50	Si
Gaianes	340	100	Si
Alcocer de Planes	179	100	Si
Muro de Alcoy	8.446	100	Si
Agrés	653	>75	Si
Planes	799	>50	Si
Benimarfull	433	100	Si
Alquería de Aznar	453	100	Si
Almudaina	119	100	Si
Benillup	98	100	Si
Cocentaina	11.143	100	Si
Balones	160	100	Si
Millena	178	100	Si
Gorga	250	100	Si
Tollos	43	<25	Si
Benimasot	137	100	Si
Facheca	9.893	>75	Si
Quatretondeta	145	>95	Si
Benilloba	874	100	Si
Benasau	210	100	Si
Alcoleja	213	>90	Si
La Marina Baixa			
Confrides	256	<25	No
L'Alcoià			
Alcoi	60.590	>95	Si
Panàguila	334	>50	Si
Benifallim	127	>75	Si
La Vall d'Albaida			
Bocairent	4.376	<25	No
Jijona	7.596	<20	No

¹ Fuente: Instituto Valenciano de Estadística. Los datos hacen referencia al 1 de enero de 2006. ² Fuente: estudio "Estado de Eutrofización de los Embalses de Alarcón, Arquillo de San Blas, Guadalest, Amadorio, Loriguilla y Beniarrés en el Ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar". Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio ambiente. D. Gral de Calidad de aguas. Confederación Hidrográfica del Júcar. Asistencia Técnica: TMConsult, Consultora de Técnicas Medioambientales, S.A. (1995).

2.7. Vertidos

En la tabla anterior se observa que existe un gran número de poblaciones que poseen su núcleo urbano dentro de la cuenca de escorrentía del embalse de Beniarrés, este hecho sumado al fuerte asentamiento industrial de la zona contribuyen al regular estado de las aguas del embalse.

En la siguiente tabla se puede contemplar, los municipios incluidos en la cuenca de escorrentía del embalse que disponen de estación depuradora de aguas residuales (EDAR), se describe también, de forma general, el sistema de depuración.

De esta tabla se puede extraer que de los 24 núcleos urbanos ubicados dentro de la cuenca de escorrentía del embalse de Beniarrés, quince poseen estación depuradora de aguas residuales, (EDAR). Además de estos quince municipios, únicamente cuatro realizan tratamiento de nutrientes, es decir de nitrógeno y fósforo. Entre ellos se incluye Alcoi que es el municipio más poblado y posee un importante entramado industrial, aunque cabe destacar que la eliminación de nutrientes se limita únicamente al fósforo en este caso.

Tabla 7: Descripción de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales de municipios de la cuenca vertiente al embalse de Beniarrés.

EDAR	Municipio	Funcionamiento					Descripción Línea de agua	Empresa	
		Q (m ³ /d)	Poblac. (h-e)	Rendimientos				Explot.	Control.
				SS	DBO ₅	DQO			
ALCOI	Alcoi	20.580	146.602	89	93	90	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistema convencional y tratamiento físico-químico. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, físico-químico, decantación primaria, cuba de aireación y decantador secundario. Elimina P	AQUALIA GESTIÓN INTEGRAL DEL AGUA, S.A.	CONSOMAR, SA
FONT DE LA PEDRA	Alqueria de Aznar Muro de Alcoi Cocentina	12.830	72.971	98	95	93	Tratamiento biológico de aireación prolongada mediante sistema "Orbal". Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, tanque de homogeneización, reactor de aireación, decantación secundaria, filtración y desinfección mediante ultravioletas. Elimina N y P.	UTE SAV-DAM	CONSOMAR, SA
BENIMASSOT	Benimassot	75	381	87	97	92	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistema de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. Cloración.	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
BALONES	Balones	75	341	84	94	89	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistema de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. Cloración.	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
MILLENA	Millena	75	384	83	91	83	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistema de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. Cloración.	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
BENIMARFULL	Benimarfull	121	611	93	98	94	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistemas de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación, decantación secundaria. Cloración	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
ALCOCER DE PLANES	Alcocer de Planes	97	461	95	97	93	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistema de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. Cloración. Elimina N y P.	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
PLANES	Planes	64	410	96	99	96	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistemas de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación, decantación secundaria. Cloración	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
BENIALFAQUI	Benialfaqui, Planes	20	33	77	81	78	Tratamiento biológico mediante tanque compacto de aireación-decantación	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
CATAMARUCH	Catamaruch, Planes	20	126	54	59	54	Tratamiento biológico mediante tanque compacto de aireación-decantación	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
GAIANES	Gaianes	96	353	96	99	96	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistemas de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. Cloración.	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
BENIARRÉS	Beniarrés	192	1.872	96	98	95	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistemas de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: Pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. Cloración. Elimina N y P.	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS
AGRES	Agres	102	502	89	96	91	Tratamiento biológico mediante fangos activados, sistemas de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. Cloración	UTE aguas de valencia-EGEVASA	PROAGUAS

Además de las aguas residuales urbanas, el embalse de Beniarrés recibe también las aguas residuales pertenecientes al destacable asentamiento industrial que se encuentra en la zona. En este caso el sector industrial más representado es el textil. Los efluentes generados en la industria textil se caracterizan por contaminación en forma soluble, una fuerte coloración, DBO media y DQO muy alta, ésta puede llegar a triplicar la DBO, deficiencia en nutrientes y pH elevado.

Seguidamente, se adjunta también una tabla resumen de los efluentes a la salida de las dos principales estaciones depuradoras que vierten al río Serpis, aguas arriba del embalse, del resto solamente se conoce el caudal medio diario de funcionamiento para el 2006.

Tabla 8: Características de los efluentes de las EDAR de Alcoy y Font de la Pedra. Valores medios.

Año	EDAR Alcoy				EDAR Font de la Pedra			
	Nitrógeno total (mg N/l)	Fósforo total (mg P/l)	DBO ₅ (mg O ₂ /l)	DQO (mg O ₂ /l)	Nitrógeno total (mg N/l)	Fósforo total (mg P/l)	DBO ₅ (mg O ₂ /l)	DQO (mg O ₂ /l)
1999	28.4	3.3	22	104	29.7	1.8	83	418
2000	29.7	2.7	20	96	20.5	1.8	112	486
2001	30.5	3.4	26.9	95.3	26.3	3.2	127.5	438.8
2002	35.4	3.3	34.6	104.9	26.4	2.6	80.7	234.6
2003	28.2	2.7	32.4	95.3	17.2	1.8	33.5	108.7

2.8. Descripción general del embalse

A continuación se expone una tabla resumen con las principales características del embalse de Beniarrés.

Tabla 9: Descripción general embalse Beniarrés

Datos administrativos	Datos geográficos
Nombre de la presa: BENIARRÉS Otro Nombre: Fase según RTSPYE: Explotación Titular de la presa: ESTADO Proyectista: J. ELIO (1º FASE) / R. DONAT(2ª FASE) Categoría en función del riesgo potencial: A Fecha de finalización de las obras: 01-04-1958 Coordenadas en UTM 30: 729605 - 4299796 Fecha de recrecimiento:	Río en el que se encuentra la presa: SERPIS Municipio: BENIARRÉS Cuenca hidrográfica: JÚCAR Provincia: ALICANTE
	Datos Hidrológicos
	Superficie de la cuenca hidrográfica (km²): 470 Aportación media anual (hm³): 80 Precipitación media anual (mm): 650 Caudal punta avenida de proyecto (m³/s): 1.000
Usos del embalse	Datos de la Presa
Usuarios: C-R. CANALES ALTOS DEL SERPIS- C-R. RIEGOS RIO ALCOY Tipos: Riego	Tipo de presa: Gravedad Cota coronación (m): 321 Altura desde cimientos (m): 53 Longitud de coronación (m): 395 Cota cimentación (m): 268 Cota del cauce en la presa (m): 282 Volumen del cuerpo presa (1000 m³): 99 Cota tomas para riego: Margen derecha: 288 Margen izquierda: 291.97
Datos del embalse	
Superficie del embalse a NMN (ha): 268 Capacidad a NMN (hm³): 27 Cota del NMN (m): 318	
Datos del aliviadero	Datos del desagüe
Número total de aliviaderos en la presa: 1 Capacidad (m³/s): 1.050 Regulación: Compuerta segmento.	Número total de desagües en la presa: 1 Capacidad (m³/s): 56 Cota de desagüe (m): 283

Fuente: Inventario de presas y embalses, instrumento de gestión configurado dentro del conjunto de actuaciones sobre Gestión de Seguridad de las presas, Ministerio de Medio Ambiente.

2.8. Diagnóstico de calidad

En el estudio realizado por Hernández, C. llamado “Estudio de la calidad de las aguas en el embalse de Beniarrés (Beniarrés, Alicante) mediante el desarrollo de un modelo de calidad de aguas superficiales” se realizó un diagnóstico completo tanto de la calidad del agua en el propio embalse como en sus efluentes. A continuación se detallarán los principales resultados obtenidos en dicho diagnóstico.

En cuanto a la calidad aguas arriba del embalse, cabe destacar, tal y como se ha comentado anteriormente, que se trata de una zona con importantes núcleos urbanos y una industria, principalmente textil, ampliamente desarrollada.

Resulta importante destacar que gran parte de los aportes que recibe el embalse de Beniarrés procede de las estaciones depuradoras situadas aguas arriba del embalse, de hecho, se obtuvo que durante los meses estivales un porcentaje medio del 90% del caudal total que entra al embalse procedía de estas EDAR's y en invierno en torno al 50%.

Los caudales de entrada al embalse se caracterizan por:

- En cuanto a materia orgánica. DBO₅ superiores a los límites fijados en el Plan Hidrológico para tramos ciprinícolas (6 mgO/l). Una DQO superior que triplica o cuadruplica la DBO₅, debido a los efluentes de la zona industrial.
- En cuanto al Oxígeno Disuelto. No cumple con el contenido necesario para la vida piscícola (100% > 5 mgO/l y 50% ≥ 7 mgO/l).
- En cuanto al Nitrógeno. La contaminación por Nitratos es elevada aunque en ninguno de los puntos donde se sitúan las estaciones sobrepasa la concentración máxima admisible para consumo humano (50 mgNO₃/l). Las concentraciones de amonio son muy superiores a las máximas admisibles para la vida piscícola (1 mgNH₄/l) y los nitritos superan también el valor límite establecido (0.03 mgNO₂/l)
- En cuanto al Fósforo, éste supera el valor límite establecido para vida piscícola (0.4 mgP/l)
- La calidad del agua, según las recomendaciones para riego, son normalmente mejores en Cocentaina, considerándose desde buena hasta mediocre según los diferentes parámetros. En Alcocer de Planes el río presenta peor calidad, siendo mediocre para todos los parámetros.

A continuación se muestran dos tablas con los límites fijados en el Plan Hidrológico.

Tabla 10. Umbrales de parámetros da calidad de aguas para tipo ciprinícolas (RAPAPH).

Parámetros	Aguas Ciprinícolas	Observaciones
Oxígeno disuelto (mg O/L)	$50\% \geq 7$	Cuando el contenido de oxígeno descienda por debajo de 4 la autoridad competente deberá probar que esta situación no tendrá consecuencias perjudiciales para el desarrollo equilibrado de las poblaciones de peces.
Materia en suspensión (mg/L)	≤ 25	Se podrán superar los límites fijados en circunstancias meteorológicas o geográficas excepcionales y cuando las aguas experimenten un enriquecimiento natural en determinadas sustancias, entendiéndose por tal el proceso mediante el cual una masa de agua determinada recibe del suelo ciertas sustancias contenidas en él sin intervención del hombre.
DBO (mgO/L)	≤ 6	
Fósforo total (mg P/L)	0.4	
Nitritos (mg NO ₂ /L)	≤ 0.03	
Amonio total (mg NH ₄ /L)	≤ 1	En condiciones geográficas o climatológicas particulares y especialmente en el caso de bajas temperaturas del agua y reducida nitrificación o cuando la autoridad competente pueda probar que no hay consecuencias perjudiciales para el desarrollo equilibrado de las poblaciones de peces, se podrán fijar valores superiores a 1 mg/l.

Tabla 11. Características de la aptitud de las aguas destinadas a uso agrícola (Normativa del Plan Hidrológico del Júcar).

Parámetros	Calidad			
	Buena	Admisible	Mediocre	Mala
Conductividad (μS/cm)	250	750	2250	>2250
Cloruros (mg Cl/L)	50	200	500	>1100
Sólidos suspendidos (mg SS/L)	20	60	120	>120
DBO ₅ (mg O/L)	20	40	60	>60

En cuanto al agua embalsada, destacar que observando los perfiles de temperatura y oxígeno disuelto principalmente se puede extraer que existe un periodo de estratificación térmica anual. El embalse empieza a estratificarse en Mayo, mes en el que el embalse presenta un gradiente descendente de temperatura. A partir de junio hasta agosto el embalse permanece estratificado, dando lugar a tres capas verticales diferenciadas: *epilimnion* con una temperatura que oscila entre 18 y 28°C a lo largo del verano, *metalimnion* con un gradiente lineal descendente de temperatura e *hipolimnion* con una menor temperatura comprendida entre 11 y 19°C. El espesor de cada una de dichas capas varía a lo largo del verano; el epilimnion alcanza su máximo espesor en agosto al calentarse más cantidad de agua, mientras que en el hipolimnion sucede lo contrario. En septiembre, con el enfriamiento de la capa superficial se inicia el periodo de mezcla, que se alarga hasta mayo del año siguiente.

Respecto al estado trófico del embalse, comentar que éste se encuentra, según los criterios de la OCDE, en condiciones hipereutróficas ($[Chla]_{media} > 25 \text{ mg/m}^3$ y $[Chla]_{max} > 75 \text{ mg/m}^3$)

atendiendo al índice basado en Clorofila a. Si observamos el estado trófico empleando el índice de Carlson, éste también se encuentra en estado hipereutrófico.

A continuación se muestran dos tablas con la clasificación trófica de la OCDE y con el índice de Carlson:

Tabla 12. Clasificación trófica establecida por la OCDE (1982).

Categoría trófica	Clorofila media	Clorofila máxima
Ultraoligotrófico	<1	<25
Oligotrófico	<2.5	<8
Mesotrófico	2.5-8	8-25
Eutrófico	8-25	25-75
Hiperutrófico	>25	>75

Clorofila media = media anual de la concentración de clorofila a en aguas superficiales (mg/m³).
 Clorofila máxima = pico anual de la concentración de clorofila a en aguas superficiales (mg/m³).

Tabla 13. Índice de Carlson

$TSI (Chl) = 30.6 + 9.81 \ln(Chl)$ $TSI (SD) = 60 - 14.4 \ln (SD)$	
Carlson Trophic Status Index (TSI)	Clasificación lago
< 40	Ultraoligotrófico
35 – 45	Mesotrófico
> 45	Eutrófico
> 60	hipereutrófico

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente Tesina de Máster consiste en determinar la transferencia de nutrientes (nitrógeno y fósforo inorgánicos) en condiciones anaerobias entre la columna de agua y los sedimentos, así como el efecto de la temperatura sobre la misma.

La importancia de conocer la transferencia de nutrientes reside en el hecho de que los sedimentos constituyen un almacén de multitud de compuestos que pueden ser liberados hacia la columna de agua. En el caso de los nutrientes, su liberación paulatina y, sobre todo, la velocidad con que ésta se produce, puede promover o mantener procesos de eutrofización en la columna de agua, incluso cuando se hayan adoptado medidas para mejorar la calidad de la misma, por lo que se hace necesario mejorar el conocimiento que de los procesos que intervienen en la transferencia de nutrientes se posee.

Una vez conocida la transferencia se plantea un segundo objetivo, el cual consiste en la realización de un modelo matemático capaz de reproducir la transferencia de fósforo inorgánico desde los sedimentos hacia la columna de agua.

Otro objetivo planteado complementario a los anteriores, consiste en la determinación de la Demanda de Oxígeno desde los Sedimentos (DOS) debida a la oxidación de los sulfuros contenidos en los mismos.

Para la consecución de los diferentes objetivos planteados en la presente Tesina, se realizaron diferentes trabajos:

1. Revisión bibliográfica de las diferentes metodologías empleadas en la determinación de la transferencia de nutrientes desde los sedimentos. Selección de la época y zona de muestreo.
2. Revisión bibliográfica de los diferentes procesos que influyen en la transferencia de nutrientes.
3. Campaña de muestreo para la obtención de los sedimentos a emplear.
4. Caracterización físico-química de los sedimentos y del agua embalsada.
5. Determinación experimental en laboratorio de la transferencia de nutrientes.
6. Experiencia de agitación y oxigenación de los sedimentos con el fin de determinar la DOS debida a la oxidación de los sulfuros.
7. Cálculo de las cantidades transferidas y análisis de la información obtenida.
8. Revisión bibliográfica de los diferentes modelos matemáticos sobre flujo de nutrientes.
9. Desarrollo y calibración del modelo matemático.

4. ANTECEDENTES

4.1. Evolución en el estudio de los sedimentos

Los primeros estudios referidos al intercambio entre los sedimentos y la columna de agua que se realizaron fueron los de Mortimer, C. H (1971) y Lee, G. F (1977) en los cuales se estudiaron los diferentes aspectos que influyen en los procesos de intercambio. Lee observó que los modelos limnológicos clásicos, elaborados en los años 30 y 40 (Einsele 1936, Mortimer, 1942), los cuales consideraban que la transferencia de fósforo era debida al ciclo del hierro, no representaban todos los procesos que en el sedimentos se producían.

Sin embargo fue a partir de los años 80 cuando empezaron a desarrollarse una mayor cantidad de estudios sobre sedimentos y desde entonces éstos se han abordado de distintas formas en función del ecosistema estudiado, el uso que de él se realiza y las diferentes legislaciones que se han ido aplicando en el transcurso de los años.

A grandes rasgos pueden clasificarse los diferentes estudios en si se trata de ecosistemas “naturales” o “artificiales” (embalses) o si versan sobre las entradas volumétricas al sistema o la calidad de las mismas.

De forma general, en los ecosistemas artificiales los principales estudios están referidos al efecto que tiene sobre el sistema la deposición de los sedimentos, ya que éstos generan una pérdida de almacenamiento en los embalses. Mientras que en ecosistemas “naturales”, las investigaciones históricamente también han incluido estudios encaminados a conocer los mecanismos de intercambio que se producen entre la columna de agua y el sedimento.

Debido a la importancia que poseen los sedimentos en el tipo de ecosistemas “artificiales” se creó dentro de la Comisión Internacional de Grandes Presas (ICOLD) un Comité de Sedimentación de Embalses.

La mayoría de estudios realizados en embalses (Maurandi, 2003. Espinós, 2006. Huraut *et al*, 2003. Osman *et al*, 2003. Bravo, 1996. Romeo *et al*, 1996) se centran en buscar soluciones a los problemas que suponen los aportes de sedimentos en la pérdida de capacidad de los embalses, ya sea mediante dragado, mediante la reducción de entradas al sistema, la minimización de su depósito o compensando esa pérdida de capacidad.

Sin embargo debido a los avances en la legislación, en especial la entrada en vigor en el año 2000 de la Directiva Marco de Aguas (Directiva 2000/60/CE), que aunque no aborda específicamente la gestión de los sedimentos, sí resulta muy exigente en cuanto a criterios de

calidad de las aguas y los ecosistemas, se han ido introduciendo en los estudios aspectos relacionados tanto con la calidad de las aguas como con la afección que los sedimentos pueden ocasionar en la columna de agua (Martín, 2003. Hernández, 2003).

Debido a la importancia que la acumulación de sedimentos supone en ecosistemas naturales como bahías, estuarios, deltas, etc. y el importante impacto económico que supone en vías de navegación, embalses, puertos, etc. dentro de la Unión Europea se ha creado una red llamada SedNet (2002) cuya finalidad reside en aumentar el conocimiento, tanto técnico como científico, sobre los sedimentos con el fin de poder desarrollar nuevas herramientas de gestión y tratamiento de los mismos con el fin último de conseguir el buen estado ecológico de los ecosistemas, tal y como marca la Directiva Marco de Aguas.

La Red SedNet está compuesta por científicos, administración y el sector industrial. En el 2004 publicaron el primer informe: “Contaminated Sediments in European River Basin”, en el que, como su título indica, se centraron en aspectos más relacionados con la problemática de la contaminación del sedimento y no tanto en los aportes volumétricos al sistema o su procedencia. Sin embargo, el estudio de la contaminación de sedimentos se realizó desde un punto de vista de manejo y gestión de sedimentos contaminados que se depositan en infraestructuras hidráulicas, en especial canales de navegación y puertos y no tanto en la posible interacción con la columna de agua en estas infraestructuras. El estudio estimó que la cantidad de sedimentos dragados en la Unión Europea asciende a unos 200 millones de metros cúbicos al año, tal y como se comentó anteriormente, lo que supone un coste económico muy elevado para autoridades portuarias, confederaciones hidrográficas, etc. de ahí la necesidad de mejorar los conocimientos sobre descontaminación de sedimentos, reutilización o zonas de vertido y como afecta ese vertido al ecosistema, en especial el marino, ya que es donde suelen verterse los sedimentos dragados de puertos.

También se creó en el 2002 dentro de la UNESCO una Iniciativa Internacional sobre Sedimentación (ISI). Así como la red Sednet se centraba en conocer el impacto que sobre las infraestructuras hidráulicas, la Iniciativa sobre Sedimentación, trata de obtener información sobre los procesos de erosión del suelo, y su posterior sedimentación en los ecosistemas acuáticos y como puede afectar especialmente, en los ecosistemas naturales y sus efectos sociales, con el fin de intentar mejorar el conocimiento de los fenómenos acuáticos y terrestres y poder proporcionarles una mayor protección.

A nivel nacional, la importancia que ha adquirido el estudio de los sedimentos se ha traducido en la creación por parte del Ministerio de Educación y Ciencia en el año 2004 de la Red de Intercambio de Conocimiento sobre Sedimentos “Intersed”. Los objetivos planteados por la Intersed pueden dividirse en tres grandes grupos:

- Intercambio y difusión de información y conocimiento a través de su Web.
- Mejorar la participación efectiva de los diferentes grupos y personas que se dedican a estudiar los sedimentos para mejorar la coordinación y preparación de acciones futuras.
- Obtención de información específica, como bases de datos, o la elaboración de un Catálogo de técnicas y metodologías de caracterización y gestión de sedimentos, creación de indicadores de calidad, etc.

El Ministerio de Fomentos a través del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Publicas “CEDEX” ha realizado multitud de estudios encaminados a mejorar el conocimiento que actualmente se tiene sobre los sedimentos, en especial el impacto sobre las obras hidráulicas. El CEDEX se ha encargado principalmente de realizar estudios encaminados a conocer las diferentes metodologías de dragados, de caracterización del material dragado, su manejo, técnicas para su reutilización así como el estudio de los efectos producidos por su vertido a los diferentes ecosistemas, en especial al marino, prestando especial atención a la caracterización y efecto de los contaminantes en los sedimentos.

Todo lo anteriormente expuesto, muestra la importancia que desde hace unos años están adquiriendo los estudios encaminados a conocer los procesos de erosión, transporte y sedimentación, así como los efectos que producen en los diferentes ecosistemas e infraestructuras y en especial el manejo y gestión de los sedimentos.

A continuación se muestran unos gráficos resúmenes a modo orientativo con los diferentes objetivos y origen de los sedimentos que se están estudiando a nivel Nacional en el periodo comprendido entre 1994 y 2005 de un total de 80 publicaciones.

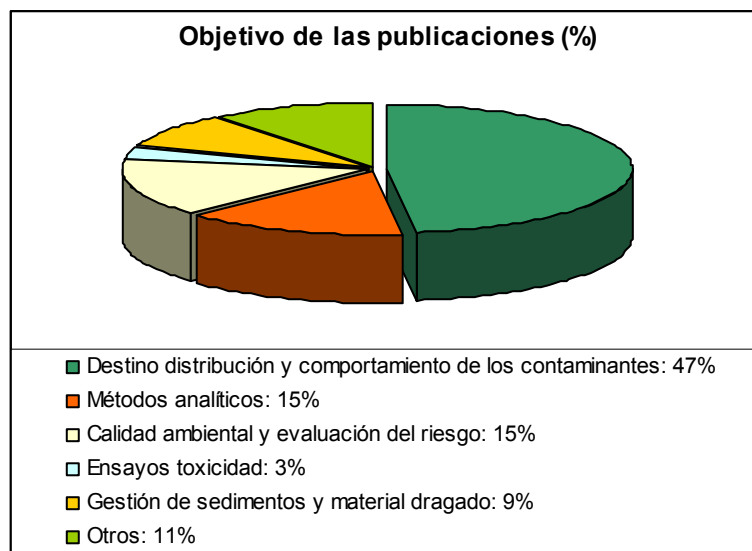


Figura 2: Publicaciones Nacionales. Fuente: Intersed

4.2. Estado del arte: Desarrollo experimental

Para obtener la transferencia de nutrientes entre los sedimentos y el agua sobrenadante existen diversas metodologías, aunque a grandes rasgos puede dividirse en dos grandes grupos.

En el primero de ellos, se trata de determinar la concentración de la sustancia en el gradiente vertical de la columna de sedimento con el fin de calcular la cantidad que fluye por difusión debido a la diferencia de concentraciones entre el sedimento y la columna de agua a través de la primera ley de Fick (Navas *et al*, 2002). Esta metodología consiste principalmente en la caracterización físico-química del perfil de sedimento y la medición periódica de la concentración de la sustancia a analizar en el agua intersticial. El sedimento es extraído mediante una especie de pistón construido de tal manera que sea capaz de enterrar unos 20 cm de profundidad en el sedimento un “testigo” cilíndrico, normalmente de PVC y extraer una cantidad determinada manteniendo la estructura del mismo. La concentración de la sustancia en el agua intersticial puede obtenerse a través del análisis periódico de sedimentos o bien mediante la introducción en el sedimento de una especie de cámaras clavadas verticalmente que mediante una especie de bomba se puede extraer el agua intersticial y analizar su contenido. (Mesnage, V. *et al*. 2006, Novak, J.M *et al*. 2004). Esta metodología tiene la ventaja de que la sustancia analizada se encuentra en condiciones naturales, es decir, tiene un significado ecológico más realista. En el caso de ecosistemas someros esta metodología resultaría adecuada, ya que se puede acceder fácilmente a la zona de muestreo. Sin embargo en el caso de ecosistemas que posean una profundidad considerable el uso de esta metodología se complica, ya que es necesario el uso de buzos que extraigan las muestras con la periodicidad deseada y en el caso de las cámaras los mecanismos de extracción del agua de las mismas resulta mucho más complejo.

Un segundo grupo, consiste en determinar la transferencia de nutrientes a partir del cambio de concentración de la sustancia en el agua sobrenadante. Este cambio en la concentración de la sustancia a analizar puede realizarse bien *in situ* o bien mediante la incubación del sedimento en el laboratorio.

Dentro de la estimación *in situ* existen varias metodologías a emplear. Una de ellas es la obtención de la cantidad de sustancia transferida a partir de balances de materia en la zona hipolimnética del embalse (Nowlin, W. H. *et al*, 2005) o mediante cámaras similares a las empleadas en la metodología anteriormente descrita donde se pueda extraer el agua sobrenadante y posteriormente analizar su contenido (Navas *et al*, 2002). En el caso de los balances de materia, para poder aplicar esta metodología es necesario conocer exactamente todas las entradas y salidas del sistema así como conocer todos los procesos que se producen

en el mismo, lo cual resulta complicado ya que se necesita mucha información para poder implementar el balance. En el caso de las cámaras, al igual que ocurría en la metodología anterior, las concentraciones obtenidas se corresponden con las del ecosistema en condiciones naturales, por lo que son las más realistas. Sin embargo, al igual que en el otro método, si se trata de ecosistemas con elevada profundidad, estos métodos resultan altamente costosos.

Otro de los métodos para determinar el gradiente de nutrientes consiste en medir los cambios de concentración que se producen en la columna de agua mediante la incubación de sedimentos en el laboratorio (Moore *et al.*, 1998; Malecki *et al.*, 2004; Navas *et al.*, 2003; Nowlin *et al.*, 2005).

El método de incubación de los sedimentos consiste en extraer un perfil de sedimentos y el agua sobrenadante, mediante una especie de pistón construido de tal manera que sea capaz de enterrar unos 20 cm de profundidad en el sedimento un “testigo” cilíndrico, normalmente de PVC, con el fin de transportarlo al laboratorio y mantenerlo en las mismas condiciones ambientales que se darían en el ecosistema de forma natural (Navas *et al.*, 2003). Durante el proceso de incubación suelen compensarse los volúmenes extraídos para el análisis de los compuestos mediante agua del propio embalse, previamente filtrada. Este método resulta más sencillo que los métodos *in situ* ya que es más fácil trabajar a escala de laboratorio que en el propio ecosistema, aunque puede que se lleven a cabo procesos en el ecosistema natural que no puedan reproducirse en el laboratorio, como pueden ser la resuspensión del sedimento y la sedimentación desde capas superiores de la columna de agua.

De todas formas, la metodología a emplear así como las condiciones ambientales o la duración del estudio vienen determinadas por el tipo de ecosistema del que se trate y la variación estacional del entorno.

En cuanto a la temperatura experimental comentar que en ecosistemas naturales en los que la temperatura de la columna de agua se mantiene más o menos constante durante todo el año, como pueden ser lagunas situadas en zonas tropicales, no resulta necesario llevar a cabo el estudio simulando diferentes temperaturas. Tal y como ocurre en el estudio realizado por Navas *et al* sobre la Ciénaga Grande de Santa Marta (Colombia) donde uno de los experimentos consistió en la incubación de sedimentos a temperatura constante de $29 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Sin embargo en zonas donde existen marcadas diferencias térmicas estacionales resulta muy importante conocer el efecto de la misma (Nowlin *et al*). La temperatura del agua puede modificar la composición físico-química de la misma, ya que por ejemplo, puede modificar la concentración de oxígeno disuelto que es capaz de contener. Otro aspecto muy importante es que la temperatura aumenta las velocidades de reacción de los diferentes procesos que se producen en la columna de agua, de esta forma, a mayor temperatura mayor velocidad en las

reacciones, por lo que mayores cantidades de compuesto se pueden liberar. Otro de los aspectos en los que la temperatura adquiere un papel destacado es en la estratificación térmica del ecosistema, principalmente en ecosistemas profundos. Este aspecto adquiere gran relevancia ya que durante la estratificación térmica se crean dos “capas” separadas, una superficial más caliente y otra profunda en la que la temperatura resulta inferior, en el caso de la estratificación estival y al contrario en el caso de la estratificación térmica invernal. La capa profunda al estar aislada de las capas superiores se encuentra en condiciones anóxicas, ya que el oxígeno no llega a difundirse y no existen corrientes que mezclen el agua entre capas, de ahí la importancia del efecto de la temperatura.

Resumiendo, resulta necesario conocer el efecto de la temperatura ya que ésta modifica la velocidad con la que se producen las reacciones de forma directa y de forma indirecta influye significativamente en la concentración de oxígeno disuelto en el agua.

Otro aspecto que determina las características y la metodología a emplear en los estudios experimentales, es la profundidad de la columna de agua. Tal y como se ha explicado anteriormente, en ecosistemas profundos los métodos *in situ* resultan mucho más costosos que la incubación de sedimentos en el laboratorio, así de forma general, en ecosistemas profundos suele emplearse el método de la incubación de sedimentos mientras que en aguas someras existe mayor diversidad metodológica.

En cuanto al diseño de los ensayos experimentales, tal y como se ha comentado en lagos profundos la estratificación térmica juega un papel muy importante en el intercambio entre los sedimentos y la columna de agua. Sin embargo, en ecosistemas someros es la acción del viento la que cobra una importancia vital, ya que puede alcanzar fácilmente las capas más bajas del lago provocando la resuspensión del sedimento (Chen X. y Sheng Y. P., 2005). De hecho, según obtuvieron Navas *et al* en su estudio, el sistema resuspendió en promedio un 31% de las partículas que sedimentaban.

Otro de los aspectos que determina las características del ensayo experimental a realizar, es la ubicación del propio ecosistema. De esta forma, en ecosistemas costeros resulta muy importante conocer el efecto de la salinidad, la entrada de agua dulce desde el río así como la distribución y características de la materia orgánica presente en los sedimentos (Navas *et al*, Malecki *et al*, Mesagne *et al*). En el caso de ecosistemas continentales el efecto de la salinidad no es tan acusado, aunque sí el contenido en materia orgánica.

Se ha comprobado que el flujo de nutrientes, en concreto amonio y fosfatos, en condiciones anóxicas es superior que en condiciones óxicas (Malecki *et al.*, 2004; Nowlin *et al.*, 2005; Moore *et al.*, 2005). Tal y como se ha comentado anteriormente, en condiciones

anóxicas la materia orgánica presente en el sedimento se degrada de forma anaerobia, produciendo una liberación de amonio (Navas *et al.*, 2003; Malecki *et al.*, 2004), el cual no sufre procesos de nitrificación, o se dan de forma más lenta, es decir, la tasa de mineralización excede a la de nitrificación en condiciones anóxicas (Malecki *et al.*, 2004). No se ha encontrado una relación positiva clara entre el porcentaje de materia orgánica y la liberación de amonio, por lo que existen otros factores que influyen independientes de las características generales del sedimento (Navas *et al.*, 2003).

En cuanto al fósforo, la mayor liberación en condiciones anaerobias se atribuye a la reducción del Fe (III), el cual forma compuestos insolubles junto con el fósforo, a Fe (II) liberando fosfatos (Malecki *et al.*, 2004; Navas *et al.*, 2003; Nowlin *et al.*, 2005), aunque la liberación del fósforo no se explica únicamente por los mecanismos de reducción del Fe (III). La liberación del fósforo es el resultado de la compleja interacción entre los procesos bióticos y abióticos que se dan entre el agua y el sedimento. Las variables ambientales que influyen en la regulación son la temperatura, el oxígeno disuelto, pH y potencial Redox. Mientras que los procesos que influyen en la liberación son numerosos y pueden incluir procesos de desorción y disolución del fósforo retenido en fase sólida, procesos de mineralización de la materia orgánica y procesos de disolución del fósforo desde los sedimentos al agua intersticial (Nowlin *et al.*, 2005).

Por lo tanto resulta necesario conocer la tasa de liberación tanto en condiciones anóxicas como en condiciones óxicas.

En cuanto al efecto de las características del ecosistema estudio sobre su desarrollo experimental, éstas influyen en gran medida sobre la duración de la “incubación” de los sedimentos en laboratorio. De esta forma, en lagos someros, sólo pueden reproducirse las condiciones ambientales para periodos pequeños de tiempo (24 horas) ya que tal y cómo obtuvieron en el estudio realizado por Gabriel R. Navas *et al.*, el método de incubación en el laboratorio subestimó el flujo ya que en él no se dan los episodios de resuspensión del sedimento que se producen de forma natural.

En lagos profundos este efecto es menos importante por lo que la duración de la incubación del sedimento puede ser superior a la diaria. Sin embargo, no existe homogeneidad de criterios para definir la duración temporal en la que pueden mantenerse las condiciones del medio natural. De esta forma, en el realizado por Nowlin *et al.* en el año 2005, la duración del proceso de incubación de los sedimentos fue de 2 a 5 días, ya que según sus autores, en el laboratorio no se reproducen los procesos que ocurren en el ecosistema natural a largo plazo (1 semana), como pueden ser los relativos a los procesos de precipitación

lenta ó la difusión a través de la termoclina. Sin embargo, en el estudio llevado a cabo Malecky *et al.* en el año 2004, la duración del ensayo fue de 25 días.

4.3. Modelo de evolución del Fósforo en los sedimentos

4.3.1. Introducción

Un modelo es una abstracción de la realidad, es decir, una representación de la realidad física, química y biológica de un sistema natural. *Debido a la dificultad que conlleva la representación exacta de los sistemas naturales, los modelos simplifican esta realidad hasta alcanzar la aproximación que mejor se ajuste a la dinámica del sistema.*

La modelación tiene por objetivo último la creación de un medio ficticio en el que poder experimentar situaciones sin que sea necesario llevarlas a la realidad para poder observarlas, pueden servir como herramienta para gestionar los recursos hídricos o para obtener medidas correctoras en sistemas naturales degradados, a la vez que mejorar el conocimiento que se tiene de los ecosistemas.

El desarrollo de un modelo matemático incluye diferentes fases, como pueden ser la especificación del problema, el desarrollo teórico del modelo, su aplicación numérica, la calibración de las diferentes variables y una ultima fase que consiste en la validación del mismo.

4.3.2 Modelos de evolución del fósforo en sedimentos

Con el fin de obtener el intercambio de nutrientes entre el sedimento y la columna de agua existen diferentes tipologías de modelos a emplear. De un lado, existen los modelos empíricos los cuales carecen de sentido físico, se trata de relaciones matemáticas independientes del proceso que desee modelarse. Estos modelos son difícilmente extrapolables.

Por otro lado, existen los modelos semiempíricos (grey box), los cuales son una mezcla entre los modelos empíricos y mecanicistas (describen físicamente todos los procesos tanto físicos como químicos y biológicos). Este tipo de modelos reproduce de forma simplificada los procesos que se desean modelar por lo que son necesarios un menor número de parámetros que en los mecanicistas. Estos modelos ya ofrecen un significado físico de los procesos pero exigen una calibración en mayor profundidad.

La modelación del intercambio de nutrientes entre la columna de agua y el sedimento suele abordarse mediante los dos tipos de modelos anteriormente descritos. Si bien, la mayor

parte de la bibliografía consultada emplea modelos empíricos para la determinación del flujo de nutrientes (Navas *et al.*, 2003, Malecki *et al.*, 2004, Haggard *et al.*, 2005, Nowlin *et al.*, 2005).

A través de los diferentes métodos experimentales se obtienen concentraciones del compuesto a analizar liberado desde el sedimento hacia la columna de agua durante un tiempo experimental determinado. La representación gráfica de las diferentes concentraciones obtenidas muestra si la liberación se produce siguiendo alguna tendencia, ya sea lineal, logarítmica, etc. De forma general en la bibliografía consultada, el flujo se suele determinar a partir de un modelo lineal entre las concentraciones obtenidas experimentalmente, el tiempo transcurrido y la superficie de intercambio entre el sedimento y la columna de agua.

A continuación se muestra una tabla resumen con diferentes flujos obtenidos mediante modelos empíricos lineales para la determinación del fósforo transferido:

Tabla 14: Comparación flujos Fósforo Inorgánico soluble.

Ecosistema	Condiciones	Flujo	Unidades	Autor
Somero	Aerobias	-5,518 ± 2,39	mg P/m ² d	Navas <i>et al.</i>
Profundo	Aerobias	0,13	mg P/m ² d	Malecki <i>et al.</i>
	Anaerobio	4,77	mg P/m ² d	
Profundo	Aerobias	1,03	mg P/m ² d	Haggard <i>et al.</i>
	Anaerobio	4,40	mg P/m ² d	
Profundo	Anaerobias	9,10	mg P/m ² d	Nowlin <i>et al.</i>
	Aerobias	0,98	mg P/m ² d	

Dentro de los diferentes modelos semiempíricos existen diferentes tipos para abordar la transferencia de nutrientes desde el sedimento hacia la columna de agua. Todos ellos asumen que la transferencia se produce vía difusión molecular basándose en la primera Ley de Fick. La cual, estima el flujo de nutrientes a partir de los gradientes obtenidos en el agua intersticial, con intervalos determinados de tiempo (Mesnage *et al.*, 2006. Song *et al.*, 2004). Calibrando las diferentes variables que incluye el modelo pero sin reproducir los procesos tanto químicos como biológicos que ocurren en el seno del sedimento.

Existen otros modelos empleados para obtener la transferencia, así el método de regresión de Nürnberg es empleado en la bibliografía consultada (Nowlin *et al.*, 2004). La ecuación de regresión de Nürnberg se publicó en el año 1988 y a través del fósforo total contenido en los primeros 5 cm del sedimento puede obtenerse los rangos de liberación, RR(release reates) a través de la siguiente ecuación. Cabe destacar que se obtiene la liberación de fósforo total, es decir, tanto orgánico como inorgánico.

$$\log_{10} RR\left(\frac{mgP_r}{m^2d}\right) = 0.80 + 0.76\log_{10}(P_{TS})$$

También existe la posibilidad de abordar la transferencia de nutrientes entre el sedimento y la columna de agua en un ecosistema dado a través de modelos matemáticos de balance de materia donde conocidas las entradas y salidas del sistema se puede obtener la transferencia desde el sedimento (Hernández, C, 2006. Lee *et al*, 1977. Novak *et al*, 2004). Sin embargo para la implementación de estos modelos es necesario disponer de elevada información sobre el ecosistema así como de sus entradas y salidas, lo cual resulta muy costoso. Además de lo anteriormente descrito, este tipo de modelos normalmente obtienen la transferencia como un valor constante, es decir, no reproducen los procesos que ocurren en el seno del sedimento sino que obtienen su valor.

Sin embargo los modelos más ampliamente utilizados corresponden con un modelo diagenético unidimensional (profundidad) (Ditoro, 2001. Park *et al*, 2000). Este tipo de modelos tienen en cuenta las reacciones que se llevan cabo en el interior del sedimento como nitrificación, oxidación-reducción, degradación de la materia orgánica, etc, modelado en profundidad. Un modelo de difusión unidimensional vertical asume que los procesos microbiológicos se llevan a cabo de forma uniforme en el eje horizontal (American Society of Limnology and Oceanography, 1998).

De forma general, estos modelos subdividen el sedimento en dos capas, una capa exterior en condiciones aerobias y una más profunda en condiciones anaerobias. Cabe destacar que no toda la columna de sedimentos interviene en los mecanismos de transformación e intercambio con el sedimento, de hecho, únicamente los primeros 10 cm se consideran activos.

En el caso de la transferencia de fósforo desde los sedimento hacia la columna de agua, los procesos suelen modelarse son (ver esquema 4. Página16):

- La difusión de los compuestos solubles desde el sedimento hacia la columna de agua, empleando la primera Ley de Fick.
- La mineralización del fósforo orgánico, mediante cinéticas de primer orden
- La difusión de los compuestos solubles entre capas, mediante coeficientes.
- La mezcla de los compuestos particulados entre capas, mediante coeficientes.
- La sedimentación hacia las capas inferiores del sedimento que no están activas, a través de un coeficiente de sedimentación.
- Los procesos de precipitación-solubilización del fósforo inorgánico ligado al hierro y al aluminio.

En los procesos de precipitación-solubilización del fósforo inorgánico cabe destacar que se aborda suponiendo un equilibrio entre la fracción disuelta y particulada, es decir, existe siempre una cantidad en forma soluble y otra en forma particulada. Esta fracción soluble y

particulada se obtiene a través de la concentración de sólidos del sedimento y su porosidad a través de la siguiente expresión:

$$f_D = \frac{\phi}{1 + m^* \pi / \phi} \quad f_P = \frac{m^* \pi}{1 + m^* \pi / \phi} \quad \text{Donde, } 1 = f_D + f_P$$

Sin embargo, este tipo de modelos de partición, no son capaces de reproducir que ocurriría si el sedimento cambia de condiciones o no se encuentran en equilibrio las diferentes fracciones, por ejemplo al inicio de la estratificación térmica donde las condiciones tanto del sedimento como de la columna de agua varían.

5. MATERIAL Y MÉTODOS

5.1. Justificación de la metodología empleada

En el presente apartado se desarrollará el proceso experimental que se ha empleado para la obtención de la transferencia de nutrientes entre los sedimentos y la columna de agua.

Como se ha comentado anteriormente, existen dos formas de obtener las concentraciones del agua sobrenadante del sedimento, es decir, los gradientes de concentración necesarios para obtener los flujos. Uno de ellos consiste en el método *in situ*, el cual ya se ha explicado anteriormente en qué consiste y el método de incubación de sedimentos en el laboratorio. Debido a que nuestro ecosistema de estudio tiene una profundidad en la zona media de 10 metros, la medición *in situ* resultaría muy complicada y costosa. Sería necesario el uso de buzos capaces de insertar las cámaras de sedimentos, una bomba capaz de extraer el agua de las cámaras, si se trata del método de cámaras de sedimentos. En el caso de tratarse de extracción de muestras durante un periodo de tiempo también sería necesario que fueran buzos los que recolectaran las muestras con la periodicidad determinada en el desarrollo experimental. En cualquiera de los casos, la complicación en la toma de muestras así como el coste de las mismas sería muy superior al del método de incubación de sedimentos en el laboratorio, ya que se trata de un ecosistema profundo, por este motivo se ha seleccionado esta metodología.

Para la obtención de muestras de sedimento pueden emplearse diversos aparatos. Uno de ellos son las dragas de saco, que penetran parcialmente en el sedimento. Hay diversos modelos de aparatos con cucharas que recogen el material hasta cierta profundidad bajo una superficie determinada, los más conocidos son los de Birge y Juday y de Van Veen, que muestrean bien el sedimento superficial, aunque deforman las capas inferiores. Los aparatos que mejor conservan la estructura son cilindros o tubos de 2.5 a 5 cm de diámetro, que se clavan en el fondo en dirección aproximadamente vertical. Si son de poco diámetro y la consistencia del sedimento es apropiada, basta una válvula en la parte superior y el material no se desprende; para diámetros mayores o material arenoso, hace falta un aparato de retención en la parte inferior, en forma de una válvula de lengüetas triangulares o de un dispositivo de cierre más complicado (Margalef, 1983). Éstos cilindros son capaces de extraer tanto sedimento como el agua sobrenadante, en función de cómo se diseñen.

Aunque el método de extracción de las muestras mediante los cilindros de PVC, resulte más adecuado para el estudio del intercambio de nutrientes, ya que modifica en menor medida las características del sedimento, éste supone un coste muy superior al empleo de dragas de

saco, ya que es necesario el uso de algún contrapeso o válvula debido a la profundidad del embalse o bien que las muestras fueran recolectadas por buceadores.

A parte de lo anteriormente mencionado, normalmente se asume que únicamente la capa superficial de sedimento es la que presenta actividad, es decir, es la capa que interacciona con la columna de agua (Di toro, 2001), entendiendo por capa superficial hasta los 10 cm de profundidad. Por lo que el empleo de dragas, las cuales como se ha comentado anteriormente únicamente extraen sedimento superficial, resulta correcto y más económico, ya que no es necesario que sea un buzo el que extraiga las muestras ni ningún tipo de contrapeso (ya que es la propia draga) o válvula.

Por todo ello la toma de muestras se realizó mediante una draga manual de tipo Van Veen de 0.5 litros de capacidad.

Tal y como se ha comentado, numerosos estudios muestran que el flujo de nutrientes en condiciones anóxicas/anaerobias es muy superior que en condiciones aerobias (Navas *et al*, Malecki *et al*, Nowlin *et al*, Mortimer C, Lee *et al*), por lo que la presente tesina se ha diseñado para las condiciones más desfavorables, es decir, en condiciones anaerobias.

Para conseguir dichas condiciones se eliminó el oxígeno del agua del embalse con la que se rellenó cada vaso de incubación mediante el burbujeo de nitrógeno. El “vaso” en el que se realizaron las incubaciones se seleccionó mediante unos ensayos previos para observar si se mantenían las condiciones durante el proceso experimental. Estos ensayos previos se explicarán más adelante.

Una vez decidida la metodología de muestreo y las condiciones óxicas del experimento, se planteó la importancia de observar el efecto de la temperatura en la transferencia de nutrientes. Tal y como se ha comentado, la temperatura juega un papel muy importante ya que afecta a la velocidad con la que se producen los procesos biológicos, como la degradación de la materia orgánica ó la hidrólisis del material particulado. También es un aspecto clave en los procesos de estratificación térmica que se producen en las masas de aguas, principalmente, profundas. Dado que nos encontramos en un clima mediterráneo con variaciones térmicas entre las diferentes épocas del año, el estudio se ha diseñado para cuatro temperaturas que se mantuvieron estables, estas son: 10°C, 15°C, 20°C y 25°C. Las temperaturas se establecieron según las temperaturas máximas y mínimas alcanzadas en el embalse a partir de los parámetros obtenidos por las redes de calidad (Red ICA) de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Según los parámetros registrados desde el año 2002 hasta el 2007, las temperaturas máximas y mínimas del agua registradas en el embalse de Beniarrés fueron de 29.4°C y 6.8°C, respectivamente. Aunque las temperaturas se sitúen tanto por encima como por debajo de las

seleccionadas en el ensayo experimental, éstas hacen referencia a la capa superficial por lo que en las capas profundas del embalse no se alcanzaran valores tan elevados, de hecho, en las capas más profundas la temperatura alcanza un máximo de 26.72°C y un mínimo de 8.29°C.

En cuanto a la duración del ensayo, ésta se definió de 28 días por temperatura, ya que resulta importante conocer cómo se produce la interacción a largo plazo entre los sedimentos y la columna de agua, para observar si se llega a algún equilibrio entre ellos y cuando se alcanza. Otro de los motivos para seleccionar un periodo largo de tiempo fue que si tal y como asumen Nowlin *et al.* en su estudio, la incubación de sedimentos no es capaz de reproducir las condiciones ambientales a largo plazo, siempre es posible eliminar datos pero no siendo posible a la inversa. A parte de lo anteriormente comentado, la duración del ensayo también vino marcada por las experiencias previas realizadas, ya que tal y como se explicará más adelante se observó que la transferencia de nutrientes del sedimento a la columna de agua seguía aumentando tras 15 días de pruebas, por lo que se decidió que fuera superior el periodo de incubación de los sedimentos.

La periodicidad con la que se realizarán los análisis de los compuestos, también vino determinada por las experiencias previas, ya que se comprobó que la velocidad con la que se producía la transferencia de nutrientes era mayor inicialmente, lo que concuerda con lo obtenido por Malecki *et al.*, por lo que se decidió analizar con la siguiente periodicidad: 1 hora, 2 hora, 3 hora, 7 hora, 1 día, 2 día, 3 día, 7 día, 14 día, 21 día y 28 días.

Una vez decidida la duración del ensayo, la periodicidad de los análisis, las diferentes temperaturas y las condiciones óxicas del ensayo, falta por decidir la época y zona de muestreo.

Se decidió que la época de muestreo debía coincidir con las condiciones más desfavorables, las cuales se corresponden con la época estival en la que se produce la estratificación térmica del embalse (condiciones anóxicas en el fondo del embalse y elevada temperatura), por ello el muestreo se realizó en el mes de Junio.

La zona de muestreo se decidió en función de los resultados obtenidos en el documento “*Caracterización de los sedimentos de los embalses de Beniarrés, Amadorio y Guadalest, de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Análisis de la capacidad de consumo de oxígeno y aporte de nutrientes*” realizado por el IAMA para la CHJ.

En el citado informe se realizaron diferentes experimentos comparando las tres zonas representativas de un embalse, es decir, la zona de la cabecera o cola, la zona media y la zona

de la presa. Previamente a la realización de los diferentes ensayos se realizó la caracterización físico-química del sedimento en los tres puntos de muestreo, cuyos resultados fueron:

Tabla 15: Caracterización físico-química de los sedimentos

<u>Parámetro</u>	<u>Unidades</u>	<u>Cola</u>	<u>Medio</u>	<u>Presa</u>
Humedad	(%)	43.0	61.2	65.9
Densidad fango	(kg/m ³)	1594.39	1276.96	1297.93
Densidad sólido seco	(kg/m ³)	2718.57	2262.58	3296.28
Porosidad		0.65	0.78	0.87
Sólido seco/m ³	Kg ss/m ³	940.25	496.33	427.68
Materia Orgánica Total	(%, g/100 g ss)	5.50	7.24	7.41
Materia Orgánica Oxidable	(% C) (mg C/kg ss)	1.060 10600	1.248 12480	1.174 11740
Nitrógeno Total	(mg N/kg ss)	1509	2000	2123
Nitrógeno Total	(g N/m ³)	1418.84	992.66	907.96
Fósforo Total	(mg P/kg ss)	822	1008	859
Fósforo Total	(g P/m ³)	772.89	500.30	367.38
Relación C:N:P (en peso)		12.90 : 1.83 : 1 50.75 : 7.2 : 3.93	12.38 : 1.98 : 1 45.01 : 7.2 : 3.64	13.67 : 2.47 : 1 39.85 : 7.2 : 2.91

Fuente: “Caracterización de los sedimentos de los embalses de Beniarrés, Amadorio y Guadalest, de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Análisis de la capacidad de consumo de oxígeno y aporte de nutrientes”

De la caracterización puede observarse como la zona media es la que mayor cantidad de materia orgánica oxidable, así como la que mayor contenido en fósforo y un elevado contenido en nitrógeno posee, por lo que se seleccionó la zona media para la realización de la presente tesina.

En resumen, las principales características del estudio son:

- Selección del método de incubación del sedimento para obtener los gradientes de concentración a través de los cambios de concentración que se producen en la columna de agua.
- Selección de 4 rangos de temperatura: 10°C, 15°C, 20°C, 25°C
- Realizar la incubación en condiciones anóxicas.
- Selección de la época de muestreo: Verano
- Selección de la zona de muestreo: zona media
- Duración del ensayo experimental: 28 días.
- Periodicidad analíticas: 1h, 2 h, 3 h, 7 h, 1 d, 2 d, 3 d, 7 d, 14 d, 21 d, 28 d.

5.2. Ensayos previos

Como se ha comentado anteriormente, la selección del recipiente en el que realizar los ensayos, así como la duración de los mismos no se realizó de forma aleatoria si no que fue a través de experimentos realizados con anterioridad, los cuales se detallarán a continuación.

Para llevar a cabo el estudio de transferencia de nutrientes en condiciones anóxicas/anaerobias, se realizaron dos ensayos en diferentes “recipientes” para observar si se mantenían las condiciones deseadas así como observar de qué forma se produce la liberación de los nutrientes.

Se emplearon dos vasos de vidrio PYREX, uno de ellos con un volumen máximo de 2 litros y un diámetro de 13.2 cm y el otro con un volumen máximo de 1 litro y un diámetro de 8.8 cm. En ambos vasos se introdujo una determinada cantidad de sedimento y agua desionizada a la que se le eliminó el oxígeno disuelto mediante burbujeo de nitrógeno. El sedimento empleado fue una muestra del embalse de Beniarrés tomada para el estudio “Caracterización de los sedimentos de los embalses de Beniarrés, Amadorio y Guadalest, de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Análisis de la capacidad de consumo de oxígeno y aporte de nutrientes” el día 28 de marzo de 2006. La muestra se mantuvo congelada en una bolsa de plástico herméticamente cerrada desde su muestreo y se descongeló hasta temperatura ambiente para la realización de los ensayos.

La cantidad de sedimento introducida en cada vaso viene determinada por la capacidad de medición de la balanza empleada. En el caso que nos ocupa, la balanza empleada es una balanza de precisión PB602 con un peso máximo de 620 gramos y uno mínimo de 0.5 gramos, con error de medición de 0.1 gramos. Los vasos de 1 litro de capacidad tienen un peso estimado entre 235-245 gramos, por lo que la cantidad máxima que es posible emplear en este tipo de vasos oscila entre 375-385 gramos. Mientras que el peso de un vaso de 2 litros de capacidad oscila entre 392-402 gramos, por lo que la cantidad máxima de sedimento que es posible emplear es como máximo entre 218-228 gramos.

A continuación se muestra una tabla resumen con las principales características de los dos vasos empleados:

Tabla 16: Características vasos experimentales.

	Vaso 2 litro	Vaso 1 Litro	Unidades
Fecha puesta en marcha	22/03/2007	22/03/2007	
Sedimento	199,81	220,42	gr
Agua	750	750	ml
Diámetro	0,132	0,088	m
Altura columna agua	6,7	11,9	cm
Altura sedimento	1,1	2	cm
Sup. intercambio	0,013685	0,006082	m ²

Para evitar la reaireación de la columna de agua los vasos se mantuvieron cerrados con papel film y una goma durante todo el transcurso de los ensayos. Para mantener las condiciones constantes los vasos cerrados se colocaron en un armario termostático a 20°C y periódicamente se analizaron las concentraciones de amonio y fosfatos en la columna de agua. Al tratarse de agua desionizada la concentración inicial de los compuestos fue de 0 mg/l por lo que todo el aumento en las concentraciones únicamente será debido al flujo desde el sedimento.

A continuación se muestran unas gráficas con las concentraciones obtenidas en el transcurso de las pruebas realizadas:

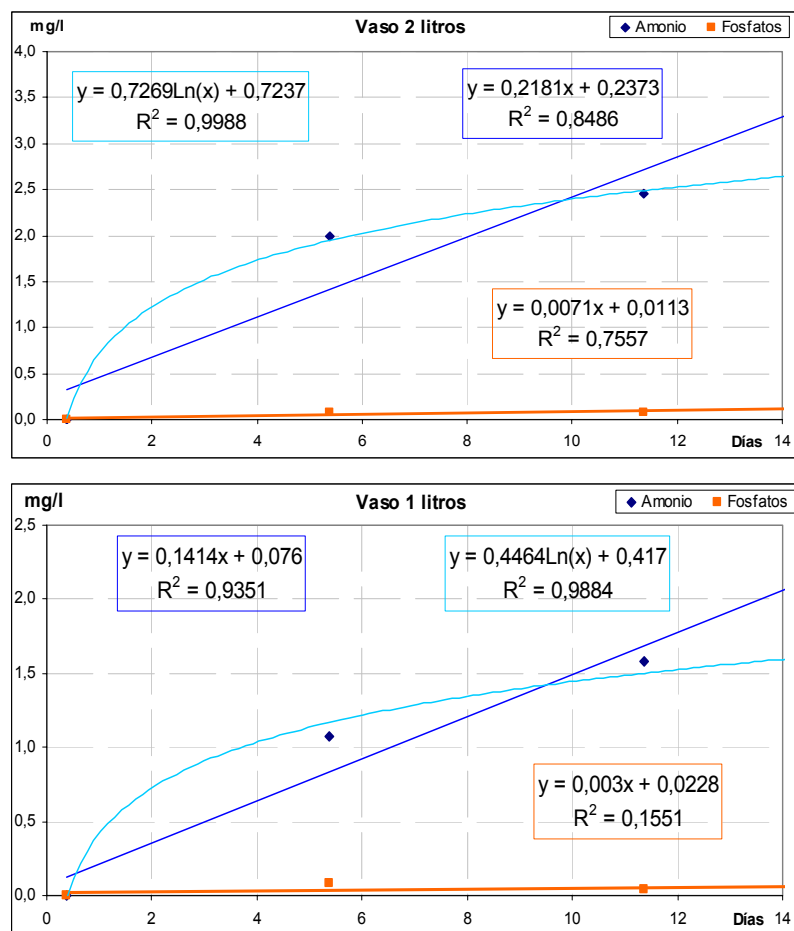


Figura 3: Resultados pruebas realizadas.

Como puede observarse en las gráficas, las pruebas tuvieron una duración de 12 días en las que se analizaron las concentraciones de amonio y fosfatos cada 5-6 días. Los rombos azules representan la concentración de amonio medida en miligramos de nitrógeno en forma de amonio por litro y los cuadrados naranjas representan la concentración de fosfatos medido como miligramos de fósforo en forma de fosfatos por litro, ambas en la columna de agua.

Como puede observarse las concentraciones de amonio alcanzadas en el vaso de 2 litros de capacidad son superiores a las del vaso de 1 litro, 2.45 mg N/l y 1.47 mg N/l respectivamente. Aunque eso no significa que el flujo tenga que ser superior ya que el vaso de 2 litros posee una superficie de intercambio mayor que el de 1 litro. También puede observarse como la concentración de amonio siempre aumenta en la columna de agua, lo que parece indicar que no se está produciendo la nitrificación del mismo por lo que teóricamente se están manteniendo las condiciones anóxicas/anaerobias en la columna de agua. Esto puede no resultar del todo cierto, puesto que puede estar produciéndose la nitrificación del amonio pero a una velocidad inferior a la de liberación. Para comprobar si se están manteniendo las condiciones diseñadas se midió la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua, cuyos resultados se mostraran más adelante.

La línea azul oscuro, representa la línea de tendencia que seguiría la concentración de amonio suponiendo que su liberación se produce de forma lineal, mientras que la azul claro representa la tendencia que seguiría si su liberación se produce de forma logarítmica. Como puede observarse en ambos casos la R^2 , la cual representa la bondad del ajuste del modelo, es superior a 0.84 para todos los casos, aunque resulta ligeramente superior si se ajusta a una liberación con forma logarítmica. También puede observarse como la pendiente de la recta resulta superior en el caso del vaso de 2 litros que en el de 1 litro de capacidad, lo cual resulta lógico ya que las concentraciones alcanzadas son superiores.

En cuanto a las concentraciones de fosfatos se puede observar como el orden de magnitud es muy inferior al del amonio y no se observan diferencias significativas entre los diferentes vasos, al menos en concentración, situándose en torno a 0.01 mg P/l. La línea continua naranja representa la línea de tendencia suponiendo que la liberación se produce de forma lineal. En este caso el ajuste es de menor magnitud, llegando a un R^2 de 0.15 en el vaso de 1 litro y la pendiente de la recta resulta ligeramente superior para el vaso de 2 litros.

Debido a que únicamente se dispone de dos valores no se puede confirmar de qué forma se produce la liberación de los compuestos desde los sedimentos hacia la columna de agua pero ya que se trata de una primera aproximación los flujos se han calculado suponiendo que se produce de forma lineal, que es la que bibliográficamente suele emplearse, aunque esto puede resultar no ser cierto.

El cálculo de los flujos se ha obtenido a partir de la diferencia de concentraciones en la columna de agua, a través de la siguiente expresión:

$$X(\text{mgX} / \text{m}^2 \text{d}) = \frac{([X]_t - [X]_{t-1}) * V}{\Delta t * S}$$

Donde:

X, es el compuesto analizado y su concentración en mg X/l.

V, el volumen de agua en litros

Δt , es el incremento de tiempo en días

S, es la superficie de intercambio en m^2

A continuación se muestra una tabla resumen con los flujos calculados en ambos vasos:

Tabla 17: Flujos pruebas realizadas

	Vaso 2 l.	Vaso 1 l.	Unidades
Flujo de amonio desde el día 0 - 5 d	29,156	35,267	mgN-NH ₄ ⁺ /m ² d
Flujo de amonio desde el día 5 - 11 d	6,394	15,003	mgN-NH ₄ ⁺ /m ² d
Flujo de fosfatos desde el día 0 - 5 d	1,096	2,713	mg P-PO ₄ ³⁻ /m ² d
Flujo de fosfatos desde el día 5 - 11 d	0,091	-1,233	mg P-PO ₄ ³⁻ /m ² d

Como puede observarse en la tabla, los flujos, tal y como se había comentado, son superiores en el vaso de 1 litro de capacidad. El flujo con signo negativo significa que el sentido del flujo es desde la columna de agua hacia el sedimento, aunque como se trata de cantidades muy pequeñas puede ser debido a los propios límites de detección del método de análisis.

Para comprobar si se mantienen las condiciones anóxicas/anaerobias en la columna se midieron las concentraciones de oxígeno disuelto en los vasos tanto en la superficie de la columna de agua como en el agua que está en contacto con el sedimento.

Para medir la concentración de oxígeno disuelto en el agua se empleó una sonda multiparamétrica Multi 340i.

A continuación se muestra una tabla resumen con las concentraciones registradas:

Tabla 18: Concentraciones OD en pruebas realizadas.

Fecha	Hora		Vaso 2 l. OD (mg/l)	Vaso 1 l. OD (mg/l)
22/03/2007	11:46	Superficie	0,56	0,28
		Fondo		
22/03/2007	14:00	Superficie	0,93	0,22
		Fondo		
23/03/2007	13:15	Superficie	1,76	0,63
		Fondo		
26/03/2007	17:30	Superficie	1,95	0,71
		Fondo		
27/03/2007	9:40	Superficie	1,3	1,94
		Fondo		
28/03/2007	13:00	Superficie	0,8	0,58
		Fondo	0,57	0,35
29/03/2007	11:00	Superficie	1,88	0,43
		Fondo	1,46	0,28
30/03/2007	11:00	Superficie	3,4	1,58
		Fondo	3,52	1,32

Como puede observarse en la tabla la columna de agua ha sufrido procesos de reaireación, aunque han resultado menores en el vaso de 1 litro que en el de mayor capacidad. Dado que la altura de la columna de agua es superior para un mismo volumen cuanto menor es el diámetro del vaso, menor reaireación sufrirá ya que queda un espacio menor de aire en el vaso y la difusión hacia las capas profundas se realizará de forma más lenta. De todas formas, podemos observar que aunque la columna de agua haya ganado oxígeno, éste no ha superado los 2 mg O/l en el vaso de 1 litro, que es la cantidad mínima necesaria para que se desarrollen los procesos biológicos aerobios. Es posible que la reaireación de la columna de agua se haya producido al abrir los vasos para medir la concentración tanto de oxígeno como de los diferentes compuestos analizados.

Analizados los resultados obtenidos en los dos vasos, se decidió que resultaba más correcta la incubación de sedimentos en el vaso de 1 litro.

Para confirmar que las condiciones planteadas se mantenían durante el ensayo y observar si las concentraciones continuaban aumentando, se decidió realizar otra experiencia en la que se midieron también los nitratos en la columna de agua, de esta forma se evitaba abrir el recipiente. La segunda experiencia se realizó únicamente para el vaso de 1 litro y se analizó con mayor periodicidad los compuestos, en especial durante las primeras horas, para comprobar si tal y como indica Malecki *et al* en su estudio, la liberación es superior durante las primeras horas.

En este caso, se introdujo una cantidad de 283.97 gramos de sedimento en el vaso, con una cantidad de 860 ml de agua desionizada a la que previamente se eliminó el oxígeno

mediante burbujeo de nitrógeno. En este caso el volumen añadido es superior al de la primera experiencia para evitar que se formara una capa de aire entre la capa superficial de agua y el cierre del vaso, de esta forma se podría reducir la reaireación de la columna de agua.

A continuación se muestran dos gráficas con las concentraciones analizadas. En la primera de las gráficas se muestra la evolución durante todo el periodo experimental, mientras que en la segunda gráfica se muestra la evolución durante el primer día del ensayo.

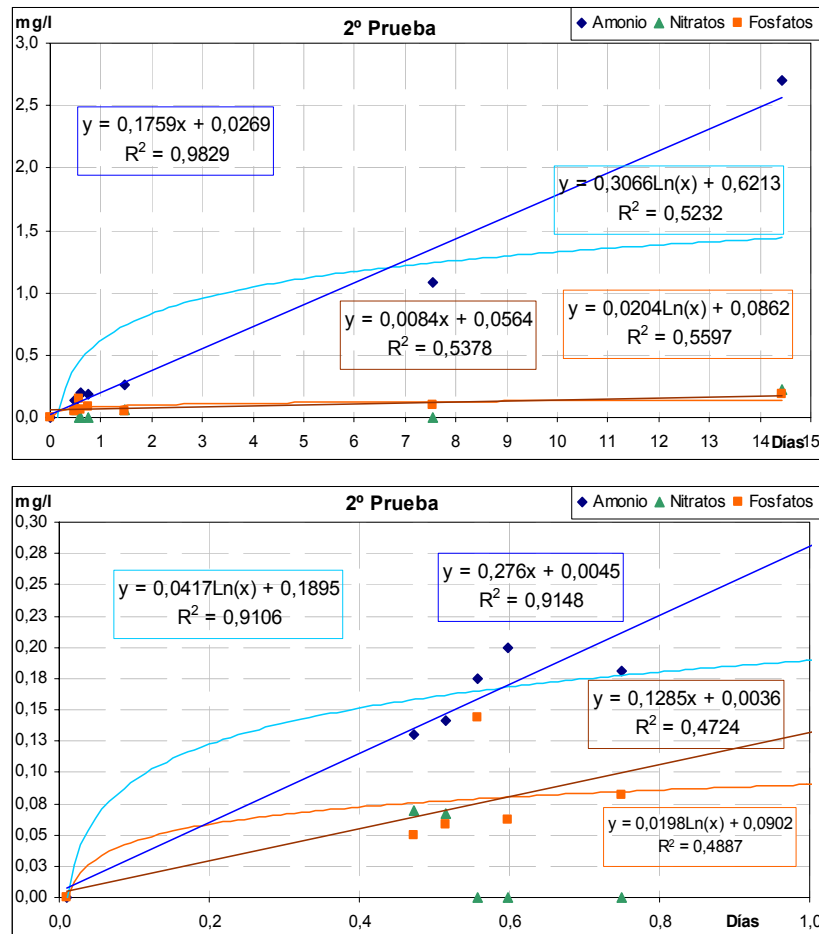


Figura 4: Resultados segundas pruebas realizadas.

Los rombos azules representan la evolución de la concentración de amonio en la columna de agua, en $\text{mg N-NH}_4^+/\text{l}$. Los triángulos verdes representan la evolución de la concentración de nitratos en $\text{mg N-NO}_3^-/\text{l}$, por último los cuadrados naranjas representan los fosfatos en $\text{mg P-PO}_4^{3-}/\text{l}$. La gráfica superior representa todo el periodo mientras que en la gráfica inferior se muestra la evolución durante el primer día.

Como puede observarse en las gráficas, la concentración de amonio aumenta durante todo el periodo experimental, llegando a una concentración máxima de $2,7 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{l}$ a los 14 días, la cual es superior a las alcanzadas en los ensayos previos. En cuanto al nitrato podemos observar como no aumenta durante el ensayo, manteniéndose en concentraciones próximas a

0 mg N-NO₃⁻/l, lo que parece indicar que se mantienen las condiciones anóxicas/anaerobias en la columna ya que no se está produciendo la nitrificación del amonio, aunque esto también podría deberse a que no se han desarrollado la población de bacterias nitrificantes.

Volviendo al amonio, al seguir aumentando la concentración en la columna de agua no es posible saber si la liberación seguiría produciéndose de forma indefinida ó llegará un momento en el que se equilibre con el agua, por ello el periodo de incubación podría aumentarse en experimentos posteriores.

Las líneas azul oscuro y azul claro representan las líneas de tendencia suponiendo que la liberación se realiza de forma lineal o logarítmica, respectivamente.

Como puede observarse en el caso de la duración completa, la liberación de amonio se ajusta en mayor medida a un línea recta, aunque puede que esto no sea real y si alargáramos el tiempo de ensayo podría llegar a un equilibrio con la columna de agua, mientras que durante el primer día la R² de ambas líneas de tendencias resulta muy similar. Por lo que por el momento, no es posible determinar si la liberación se produce de forma lineal o logarítmica en estos ensayos previos, pero sí que la velocidad con que se produce la liberación es superior durante el primer día. Si suponemos que la liberación se produce de forma lineal, vemos como la pendiente de la recta, la cual indica la velocidad de liberación, es superior durante el primer día que durante todo el periodo experimental, pasando de 0.276 mgN/l durante el primer día a 0.176 mgN/l en todo el periodo. Por lo que en el diseño final se decidió que la periodicidad en los análisis debía ser mayor durante los primeros días y en especial durante las primeras horas, pudiendo espaciarse a partir de la primera semana, realizando análisis semanales desde entonces.

En cuanto al fósforo, cabe destacar que la concentración obtenida en el segundo ensayo es superior a las obtenidas en los ensayos anteriores, llegando a una concentración de 0.1885 mg P-PO₄³⁻/l. Respecto a la forma de liberación, al igual que ocurría con el amonio, no es posible determinar de qué forma se realiza, aunque parece que en este caso la mayor R² corresponde a una forma logarítmica, tanto en todo el periodo experimental como durante el primer día. Lo que sí se observa claramente, al igual que ocurría con el amonio, es que la liberación se produce más rápidamente durante el primer día, pasando de una pendiente de 0.1285 para el primer día a una pendiente de 0.0084 durante todo el ensayo, suponiendo una liberación lineal.

Tras el análisis de los resultados obtenidos se decidió que:

1. La incubación de los sedimentos se realizaría en un vaso de vidrio PYREX de 1 litro de capacidad.

2. La cantidad de sedimento empleado en cada vaso durante la incubación debía ser como máximo de 385 gramos.
3. La cantidad de agua empleada debía ser la máxima posible para evitar una cámara de aire en la parte superior que pudiera afectar a las condiciones anóxicas/anaerobias planteadas.
4. El cierre de los vasos se realizaría mediante papel film y una goma de refuerzo. Para evitar la contaminación lumínica los vasos se cubrieron con plástico negro.
5. La incubación se realizaría en neveras termostáticas a temperatura constante
6. La duración del ensayo sería de 28 días
7. La periodicidad en el análisis de los diferentes compuestos sería: 1h, 2 h, 3 h, 7 h, 1 d, 2 d, 3 d, 7 d, 14 d, 21 d, 28 d.

5.3. Desarrollo experimental

5.3.1 Descripción del muestreo

La toma de muestras se realizó el día 5 de Junio de 2007. Las coordenadas UTM así como la profundidad a la que se tomaron las muestras son:

	Beniarrés
X	0727998
Y	4298238
Z	10

Las muestras se recolectaron mediante una draga de tipo Van Veen de 0.5 litros de capacidad. Como se ha comentado anteriormente, se trata de sedimento superficial.



Ilustración 1. Detalle muestreo.

Las muestras se guardaron en bolsas de plástico herméticamente cerradas, de tal forma que se evitara la formación de bolsas de aire. Las muestras se conservaron en frío hasta su

traslado al laboratorio. Una vez en el laboratorio, las bolsas se mezclaron en un recipiente para homogeneizar la muestra y se guardaron en botes de plástico con tapa y obturador, evitando la formación de bolsas de aire en las muestras.

Para evitar que el sedimento entrara en contacto con el oxígeno el proceso de homogenización de las muestras se realizó en una cámara de polietileno hinchable con cierre de cremallera y guantes internos en la cual se creó una atmósfera de nitrógeno aislada y controlada.



Ilustración 2: Aldrich AtmosBag

Una vez homogenizadas y guardadas en botes de plástico se guardaron en nevera cuya temperatura se sitúa entre 1-4°C hasta su caracterización físico-química y su uso en la incubación de sedimentos. El tiempo que se mantuvieron refrigerados antes de su uso, no superó en ningún caso las 4 semanas, el cual es menor que los tiempos recomendados para el almacenamiento de muestras en *“Methods for collection, storage, and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses”* y *“Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.”*

La caracterización físico-química del sedimento consistió en la determinación del contenido de materia orgánica y nutrientes (nitrógeno y fósforo) del sedimento. Dicho contenido se determinó en dos ámbitos: la matriz sólida y el agua intersticial.

La importancia de caracterizar el agua intersticial es debida al hecho de que teóricamente su composición está en equilibrio con el sedimento mediante procesos de adsorción/desorción y sus componentes son los que se pueden difundir en mayor medida hacia la columna de agua.

A la vez que se tomaron las muestras de sedimentos se determinaron algunos parámetros de calidad del agua como son:

- Temperatura
- pH
- Conductividad
- Profundidad disco de Secchi

También se tomaron muestras del agua del embalse, unos 20 litros, ya que es el agua del propio embalse la que se va a emplear para la incubación del sedimento. El agua se almacenó en garrafas de plástico y se procedió a su filtrado mediante filtros de 47 mm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro. Una vez filtrado se guardó en nevera hasta su uso en el proceso de incubación.

De la muestra de agua se determinaron algunos parámetros de calidad como son:

- Sólidos Suspendidos
- Sólidos Suspendidos Volátiles
- Materia Orgánica (DQO)
- Nutrientes (Fósforo y Nitrógeno)
- Sulfatos

5.3.2. Descripción del método de incubación

Como ya se comentó en el apartado de ensayos previos, la incubación del sedimento se realizará en vasos de vidrio PYREX de un 1 litro de capacidad (la capacidad real del vaso es superior, el litro es lo máximo que es capaz de medir) en los que se introducirá una cantidad conocida de sedimento y agua del embalse previamente filtrada y sin oxígeno. Una vez introducido el sedimento y el agua, se cerrará y se mantendrá en un armario termostático a temperatura constante (10°C, 15°C, 20°C, 25°C) durante 28 días. Periódicamente se extraerá una cantidad de agua, de la cual se analizarán determinados compuestos.

Para cada temperatura seleccionada se realiza la incubación de la muestra por triplicado. A continuación se va a detallar el proceso seguido para una repetición, el resto se realiza de la misma manera.

En primer lugar se introduce la cantidad de sedimento en el vaso, dado que el estudio se ha planteado en condiciones anóxicas/anaerobias es importante evitar que el sedimento entre en contacto con oxígeno, para ello la introducción de sedimento se realiza en la cámara de polietileno en la que se ha formado una atmósfera controlada de nitrógeno.



Ilustración 3: Detalle experimental

Cabe recordar que la cantidad de sedimento no puede exceder la capacidad máxima de la balanza de precisión, por lo que la cantidad se sitúa en un máximo de 385 gramos de sedimento dependiendo del peso del propio vaso, tal y como se ha comentado en los ensayos previos.

Una vez se ha pesado la cantidad de sedimento, se rellena con agua del embalse hasta la capacidad máxima del vaso, es decir, hasta que prácticamente rebose. Esto se hace para evitar que se forme una cámara de aire entre la columna de agua y el cierre del vaso. El agua empleada ha sido previamente desoxigenada a través de burbujeo de nitrógeno.

Para eliminar el oxígeno del agua se empleó una botella de vidrio PYREX de 5 l, para borboteo de nitrógeno, es decir, la parte superior tiene tapón de goma pre-perforado que cierra herméticamente pero que tiene dos orificios para la entrada y salida de gases, por uno de ellos entra el nitrógeno gas el cual por procesos físicos desplaza el oxígeno disuelto en el agua que sale por el otro orificio. Para que el proceso resulte eficaz, el gas se introdujo a través de un microcartucho de placa filtrante poro 1, y se mantuvo mezclada la columna de agua mediante un agitador magnético y una varilla agitadora de PTFE lisa. La duración aproximada de este proceso hasta alcanzar una concentración de oxígeno disuelto máxima de 0.5 mg/l fue de 2 horas.



Ilustración 4: Detalle experimental

El llenado de agua de los vasos (en los cuales ya está la cantidad de sedimento empleada en cada experiencia) se realizó fuera de la atmósfera de nitrógeno debido al tamaño reducido de la cámara de polietileno. Para ello se llenó una probeta graduada de vidrio PYREX de 1 litro de capacidad de agua desaireada y se introdujo la cantidad máxima que el vaso con el sedimento admitía y por diferencia de volúmenes se obtiene la cantidad de agua empleada. La mezcla se realizó de la forma más rápida posible para evitar la reaireación del agua pero de tal forma que se minimizará la resuspensión del sedimento. Una vez realizada la mezcla, se cerraron con papel film y una goma, para evitar la reaireación de la columna de agua, y se guardaron en armario termostático a temperatura constante. Para evitar la contaminación lumínica del sedimento, los vasos se cubrieron con plástico negro.

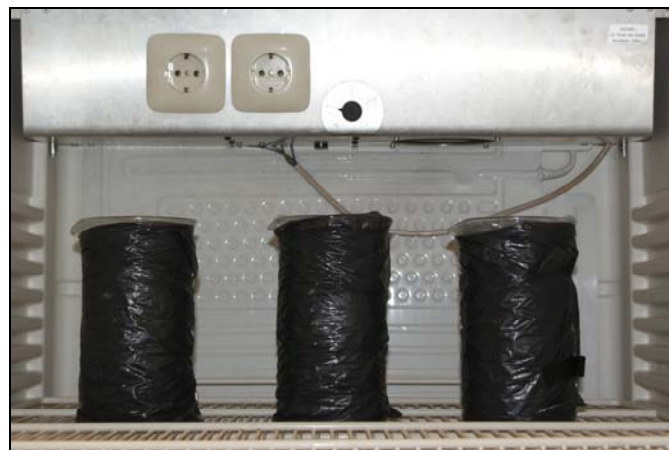


Ilustración 5: Vasos experimentales

Para observar la diferencia de concentración del compuesto en el agua durante el desarrollo experimental, se extrae periódicamente una cantidad conocida de agua y se analiza inmediatamente. Los análisis realizados a la muestra de agua extraída son: nitrógeno inorgánico, es decir, amonio, nitrito y nitrato, fosfatos y sulfatos. Cada dos semanas los análisis incluían también la materia orgánica total (DQO), el nitrógeno total y el fósforo total.

Para la determinación de los compuestos la cantidad de muestra se extrae mediante una pipeta aforada de vidrio con doble enrase de 20 ml de volumen, extrayendo un total de 40ml, para el análisis de los compuestos inorgánicos (fósforo, nitrógeno, azufre) y en el caso de incluir la cantidad total se extraen 50 ml mediante pipetas aforada de vidrio con doble enrase de 25 ml de volumen. La muestra de agua se extrae de la que está en contacto con el sedimento, pero teniendo la precaución de no arrastrar sedimentos con la pipeta, para evitar la resuspensión del mismo. También hay que tener cuidado en abrir únicamente lo necesario para introducir la pipeta en el vaso experimental para evitar la reaireación de la columna de agua. Para observar esta posible reaireación, se mide la concentración de oxígeno disuelto mediante un equipo de medición multiparamétrico 340i, como mínimo en tres ocasiones durante el periodo experimental.

A continuación se muestra una tabla con la periodicidad con la que se realizan los análisis y el volumen de muestra extraído:

Tabla 19: Periodicidad analíticas

Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	Día 8	Día 9	Día 10
Análisis Base (repetido)	Análisis Base	Análisis Base				Análisis Base			
160 ml	40 ml	40 ml				40 ml			
Día 11	Día 12	Día 13	Día 14	Día 15	Día 16	Día 17	Día 18	Día 19	Día 20
			Análisis Base (+DQO, Nt, Pt)						
			50 ml						
Día 21	Día 22	Día 23	Día 24	Día 25	Día 26	Día 27	Día 28		
Análisis Base							Análisis Base (+DQO, Nt, Pt)		
40 ml							50 ml		

Análisis Base= NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}

Durante el primer día se realizan varios ensayos con tal de determinar el flujo durante las primeras horas, tal y como se ha comentado. En la siguiente tabla se muestra la periodicidad del primer día:

Tabla 20: Análisis primer día

1 Hora	2 Hora	3 Hora	4 Hora	5 Hora	6 Hora	7 Hora	8 Hora	9 Hora	10 Hora
Análisis Base	Análisis Base	Análisis Base				Análisis Base			
40 ml	40 ml	40 ml				40 ml			

Análisis Base= NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}

Como puede observarse en las tablas, el volumen final extraído de agua es de 420 ml, por lo que es necesario compensar ese volumen extraído. Para ello se compensa únicamente una vez durante todo el periodo, para así abrir los vasos las menos veces posible, con agua desaireada del embalse previamente filtrada. El volumen compensado corresponde al volumen máximo que admite el vaso sin que rebose, el cual es conocido.

A continuación se muestra una tabla resumen con el calendario seguido durante todo el desarrollo experimental. En el día en que aparece medición completa hacer referencia a los análisis que se realizan durante el primer día, anteriormente comentados.

Tabla 21. Calendario ensayos experimentales

Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
Junio 4	Junio 5	Junio 6	Junio 7	Junio 8	Junio 9	Junio 10
	Muestreo Beniarrés	Poner 3 vasos a T°=15 Med. completa (*)	Medición 15°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Medición 15°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻		
Junio 11	Junio 12	Junio 13	Junio 14	Junio 15	Junio 16	Junio 17
Poner 3 vasos a T°=20 Med. completa (*)	Medición 20°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Medición 15° y 20°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻				
Junio 18	Junio 19	Junio 20	Junio 21	Junio 22	Junio 23	Junio 24
Medición 20°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Poner 3 vasos a T°=25 Med. completa (*)	Medición 15° y 25°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , DQO, Nt, Pt en 15°	Medición 25°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻			
Junio 25	Junio 26	Junio 27	Junio 28	Junio 29	Junio 30	Julio 1
Medición 20°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , DQO, Nt, Pt	Medición 25°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Medición 15°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻				
Julio 2	Julio 3	Julio 4	Julio 5	Julio 6	Julio 7	Julio 8
Medición 20°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Medición 25°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , DQO, Nt, Pt	Medición 15°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , DQO, Nt, Pt. Quitar vasos	Poner 3 vasos a T°=10 Med. completa (*)	Medición 10°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Medición 10°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	
Julio 9	Julio 10	Julio 11	Julio 12	Julio 13	Julio 14	Julio 15
Medición 20°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , DQO, Nt, Pt. Quitar vasos	Medición 25°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻		Medición 10°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻			
Julio 16	Julio 17	Julio 18	Julio 19	Julio 20	Julio 21	Julio 22
	Medición 25°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , DQO, Nt, Pt. Quitar vasos		Medición 10°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , DQO, Nt, Pt			
Julio 23	Julio 24	Julio 25	Julio 26	Julio 27	Julio 28	Julio 29
			Medición 10°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻			
Julio 30	Julio 31	Agosto 1	Agosto 2	Agosto 3	Agosto 4	Agosto 5
			Medición 10°: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , DQO, Nt, Pt. Quitar vasos			

5.4. Determinaciones analíticas

A continuación se va a desarrollar tanto el material como la metodología empleada en cada una de las determinaciones. Cabe destacar que la caracterización físico-química del sedimento tanto en su matriz sólida como en el agua intersticial se realizaron en Instituto de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente, por lo que en este apartado únicamente se describirán el resto de las determinaciones realizadas.

5.4.1. Determinación de la humedad y materia orgánica del sedimento

El material empleado para la determinación de la humedad y el contenido en materia orgánica del sedimento es el siguiente:

- Cápsulas de evaporación Haldenwanger de porcelana de 50 ml.
- Balanza analítica Mettler modelo AG 104, capacidad máxima 101 gr y precisión 0.1 mg.
- Desecador para vacío Duran con gel de sílice.
- Estufa Memmert a 105°C.
- Horno-Mufla Naberthrem Controller S27 a 600°C.

El procedimiento empleado es el siguiente:

- Se extrae la cápsula de porcelana de la estufa y se deja enfriar en el desecador para evitar que adquieran humedad del ambiente.
- Cuando se ha enfriado se pesa la cápsula de porcelana vacía y luego se introduce una masa de sedimento de aproximadamente 25 gramos, y se pesa.
- A continuación se introduce la cápsula en la estufa a 105°C y se deja secar por un tiempo mínimo de 4 horas.
- Transcurrido el tiempo necesario la cápsula se vuelve a extraer de la estufa y se deja enfriar en un desecador, cuando se haya enfriado se pesa y mediante diferencia de pesos se obtiene la masa de sedimento seco y por tanto la humedad.
- La cápsula de sedimento seco pesada, se introduce en el horno mufla y se somete a calcinación a 600°C durante 2 horas.
- Una vez finalizado el programa de calcinación y la temperatura del horno mufla ha descendido por debajo de los 250°C, se extrae la cápsula y se deja enfriar en un desecador.
- Una vez enfriada la cápsula a temperatura ambiente se pesa, obteniendo así el peso del sedimento calcinado. El contenido en materia orgánica, el cual corresponde con lo que se ha volatilizado, se obtiene por diferencia entre el sedimento seco y el sedimento calcinado.

5.4.2. Determinación de la densidad del sedimento

El material empleado para obtener la densidad del sedimento es:

- Balanza de precisión PB602, máximo 620 gramos y mínimo 0.5 gramos, error de medición 0.1 gramos.
- Probeta graduada de vidrio de 100ml de volumen.
- Varilla de vidrio simple.

Para calcular la densidad del sedimento se procedió de la siguiente manera:

- En primer lugar se pesó la probeta vacía, y después se pesó la probeta llena de agua hasta rebosar.
- La misma probeta una vez vaciada de agua y seca, se llenó de sedimento hasta rebosar y se pesó. Con la varilla de vidrio se movió el sedimento dentro de la probeta para evitar la formación de burbujas de aire.

5.4.3. Determinación del contenido en SS y SSV del agua

El material empleado para la determinación del contenido en Sólidos del agua del embalse es el siguiente:

- Cápsulas de evaporación Haldenwanger de porcelana de 50 ml.
- Papel de filtro de 47mm de diámetro y tamaño de poro de 0.45 μ m.
- Matraz KITASATO de 500 ml con ajuste intercambiable.
- Embudo cilíndrico con placa filtrante con junta de goma.
- Bomba de vacío Telstar modelo 2P-3.
- Balanza analítica Mettler modelo AG 104, capacidad máxima 101 gr y precisión 0.1 mg.
- Desecador para vacío Duran con gel de sílice.
- Estufa Memmert a 105°C.
- Horno-Mufla Naberthrem Controller S27 a 600°C.

El procedimiento empleado es el siguiente:

- Se extrae la cápsula de porcelana de la estufa y un papel de filtro y se deja enfriar en el desecador para evitar que adquiera humedad del ambiente.
- Cuando se ha enfriado se pesa la cápsula de porcelana vacía y el filtro.
- Se filtra mediante la bomba de vacío cierta cantidad de agua, la cual no resulta inferior a 100 ml, con el papel de filtro y se introduce el filtro en la cápsula de porcelana pesada.

- A continuación se introduce la cápsula con el filtro en la estufa a 105°C y se deja secar por un tiempo mínimo de 4 horas.
- Transcurrido el tiempo necesario la cápsula con el filtro se vuelve a extraer de la estufa y se deja enfriar en un desecador, cuando se haya enfriado se pesa y mediante el volumen filtrado y el peso de la cápsula con el filtro se obtiene la concentración de sólidos suspendidos en el agua.
- La cápsula con el filtro seco pesada, se introduce en el horno mufla y se somete a calcinación a 600°C durante 2 horas.
- Una vez finalizado el programa de calcinación y la temperatura del horno mufla ha descendido por debajo de los 250°C, se extrae la cápsula con el filtro y se deja enfriar en un desecador.
- Una vez enfriada la cápsula con el filtro a temperatura ambiente se pesa, obteniendo así el peso del filtro calcinado. El contenido en sólidos suspendidos volátiles, el cual corresponde con lo que se ha volatilizado, se obtiene por diferencia entre el filtro seco y el filtro calcinado.

5.4.4. Determinación de la Materia orgánica total y soluble (DQO)

La DQO (demanda química de oxígeno) indica la cantidad de oxígeno procedente de dicromato potásico que reacciona con las sustancias oxidables contenidas en el agua.

El material empleado para la determinación de la materia orgánica total y soluble, medida como DQO es:

- Papel de filtro de 47mm de diámetro y tamaño de poro de 0.45µm.
- Matraz Kitasato de 500 ml con ajuste intercambiable.
- Embudo cilíndrico con placa filtrante con junta de goma.
- Bomba de vacío Telstar modelo 2P-3.
- Pipeta repetidora Handystep Brand.
- Puntas PD Plastibrand para Handystep de 5 ml.
- Gradilla de alambre plastificado en PVC de 48 tubos de capacidad.
- Test en cubetas Merck DQO (10-150 mg/L).
- Termorreactor Spectroquant TR 420.
- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60.

El procedimiento empleado es análogo a EPA 410.4, US Standard Methods 5220D e ISO 15705 y es el siguiente:

- Poner en suspensión el sedimento del fondo de la cubeta de reacción mediante agitación por balanceo.

- Añadir 3.00 ml de la muestra con la pipeta en la cubeta de reacción, cerrar firmemente y mezclar intensamente.
- Calentar la cubeta de reacción en el termorreactor durante 2 horas a 148°C
- Sacar la cubeta del termorreactor y dejar enfriar en la gradilla
- Después de enfriar durante unos 10 minutos, agitar otra vez la cubeta por balanceo y volver a colocar en la gradilla hasta temperatura ambiente (tiempo mínimo 30').
- Colocar la cubeta en el espectrofotómetro e iniciar la lectura.

El método científico consiste en oxidar la muestra con una solución sulfúrica caliente de dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador. A continuación se determina fotométricamente la concentración de los iones Cr^{3+} , los cuales son de color verde.

La DQO soluble se determina mediante el mismo método y procedimiento, pero la muestra deberá haber sido filtrada previamente.

5.4.5. Determinación del Nitrógeno Total

El material empleado para la determinación del nitrógeno total contenido en el agua es el siguiente:

- Macropipetador Brand.
- Pipeta graduada de 10 ml.
- Test en cubetas Merck NT (0.5-15.0 mgN/l).
- Viales de vidrio con tapa roscada.
- Gradilla de alambre plastificado en PVC de 48 tubos de capacidad.
- Termorreactor Spectroquant TR 420.
- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60.

El procedimiento empleado en la disgregación es análogo a EN ISO 11905-1 y es el siguiente:

- Poner en 10 ml de la muestra en un vial de vidrio con tapa y añadir una microcuchara rasa del reactivo N-1K.
- Añadir 6 gotas del reactivo N-2K, cerrar y mezclar.
- Calentar el vial en el termorreactor durante 1 hora a 120°C.
- Sacar el vial del termorreactor y dejar enfriar en la gradilla hasta temperatura ambiente.
- Añadir en la cubeta de reacción 1 microcuchara del reactivo N-3K y agitar hasta disolver la sustancia completamente.
- Añadir 1.5 ml de la muestra disgregada a la cubeta de reacción, mezclar y dejar 10 minutos.

- Colocar la cubeta en el espectrofotómetro e iniciar la lectura.

El método consiste en que los compuestos orgánicos e inorgánicos del nitrógeno se transforman en nitratos por el método Koroleff por tratamiento con un oxidante en un termoreactor. Estos nitratos, en ácido sulfúrico concentrado, forman con un derivado del ácido benzoico un nitrocompuesto rojo que se determina fotométricamente.

5.4.6. Determinación del amonio

El material empleado para la determinación del amonio contenido en el agua es el siguiente:

- Macropipetador Brand.
- Pipeta graduada de 5 ml.
- Test con reactivos Merck NH_4^+ (0.010-3.00 mg N- NH_4^+ /l).
- Viales de vidrio con tapa roscada.
- Gradilla de alambre plastificado en PVC de 48 tubos de capacidad.
- Cubeta vidrio óptico de 10, 20, 50 mm de paso de luz.
- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60.

El procedimiento empleado es análogo a EPA 350.1, APHA 4500-NH₃D e ISO 7150/1 y es el siguiente:

- Pipetear 5 ml de la muestra en un vial de vidrio con tapa y añadir 0.6 ml del reactivo NH₄-1.
- Añadir 1 microcuchara rasa del reactivo NH₄-2, cerrar y mezclar. Dejar 5 minutos
- Añadir 4 gotas del reactivo NH₄-3 y mezclar. Dejar 5 minutos.
- Añadir la solución en la cubeta de vidrio óptico correspondiente en función de la concentración esperada.
- Seleccionar el método y colocar la cubeta de vidrio óptico en el espectrofotómetro e iniciar la lectura.

El nitrógeno amónico se presenta parte en forma de iones amonio y parte en forma de amoníaco. Entre ambas formas de aparición existe un equilibrio dependiente del pH.

En solución fuertemente alcalina, en la que prácticamente sólo existe amoníaco, tiene lugar con un agente clorante una transformación en monocloramina. Ésta forma con timol un derivado azul de indofenol que se determina fotométricamente.

5.4.7. Determinación de los Nitritos

El material empleado para la determinación del nitrito contenido en el agua es el siguiente:

- Macropipetador Brand.
- Pipeta graduada 5 ml.
- Test con reactivos Merck NO_2^- (0.002-1.00 mg N- NO_2^-/l).
- Gradilla de alambre plastificado en PVC de 48 tubos de capacidad.
- Viales de vidrio con tapa roscada.
- Cubeta vidrio óptico de 10, 20, 50 mm de paso de luz.
- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60.

El procedimiento empleado es análogo a EPA 354.1, US Standard Methods 4500- NO_2^- y EN 26 777 y es el siguiente:

- Pipetear 5 ml de la muestra en un vial de vidrio con tapa, agitar intensamente y dejar un tiempo de reacción de 10 minutos.
- Añadir la solución en la cubeta de vidrio óptico correspondiente en función de la concentración esperada.
- Seleccionar el método y colocar la cubeta de vidrio óptico en el espectrofotómetro e iniciar la lectura.

En solución ácida los iones nitrito forman con el ácido sulfanílico una sal de diazonio que reacciona con el diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina dando un azocolorante violeta rojizo, el cual se determina fotométricamente.

5.4.8. Determinación de Nitratos

El material empleado para la determinación de nitratos contenido en el agua es el siguiente:

- Macropipetador Brand.
- Pipeta graduada de 2 ml y 5 ml.
- Test con reactivos Merck NO_3^- (0.2-20.0 mg N- NO_3^-/l).
- Gradilla de alambre plastificado en PVC de 48 tubos de capacidad.
- Viales de vidrio con tapa roscada.
- Cubeta vidrio óptico de 10, 20, 50 mm de paso de luz .
- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60.

El procedimiento empleado es el siguiente:

- Verter 1 microcuchara rasa del reactivo NO_3-1 en un vial de vidrio con tapa y añadir 5 ml del reactivo NO_3-2 cerrar y agitar intensamente.

- Añadir 1.5 ml de la muestra con la pipeta muy lentamente en el vial de vidrio, cerrar y mezclar. Dejar reposar 10 minutos.
- Añadir la solución en la cubeta de vidrio óptico correspondiente en función de la concentración esperada.
- Seleccionar el método y colocar la cubeta de vidrio óptico en el espectrofotómetro e iniciar la lectura.

En ácido sulfúrico concentrado los iones de nitrato forman con un derivado del ácido benzoico un compuesto rojo que se determina fotométricamente.

5.4.9. Determinación del Fósforo Total

El material empleado para la determinación del fósforo total contenido en el agua es el siguiente:

- Macropipetador Brand.
- Pipeta graduada de 5 ml.
- Test en cubetas Merck P (0.05-5.00 mgP/l).
- Gradilla de alambre plastificado en PVC de 48 tubos de capacidad.
- Termoreactor Spectroquant TR 420.
- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60.

El procedimiento empleado es análogo a EPA 365.2+3, US Standard Methods 4500-P E e ISO 6878 y es el siguiente:

- Añadir 5.00 ml de la muestra con la pipeta en la cubeta de reacción, cerrar firmemente y mezclar.
- Añadir una dosis del reactivo P-1K a la cubeta de reacción y cerrar.
- Calentar la cubeta de reacción en el termoreactor durante 30 horas a 120°C.
- Sacar la cubeta del termoreactor y dejar enfriar en la gradilla.
- Añadir 5 gotas del reactivo P-2K a la cubeta de reacción y mezclar.
- Añadir 1 dosis del reactivo P-3K, mezclar intensamente y dejar 5 minutos en reposo.
- Colocar la cubeta en el espectrofotómetro e iniciar la lectura.

El método analítico es el mismo que se emplea para la determinación de fosfatos, el cual se explicará más adelante, aunque en la determinación de fósforo total es necesaria una disgregación de la muestra, la cual transforma todo el fósforo a fosfatos.

5.4.10. Determinación de los Fosfatos

El material empleado para la determinación de fosfatos contenido en el agua es el siguiente:

- Macropipetador Brand.
- Pipeta graduada de 5 ml.
- Test con reactivos Merck PO_4^{3-} (0.01-5.00 mg P- $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$).
- Gradilla de alambre plastificado en PVC de 48 tubos de capacidad.
- Viales de vidrio con tapa roscada.
- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60.

El procedimiento empleado es análogo a EPA 365.2+3, US Standard Methods 4500-P E e ISO 6878 y es el siguiente:

- Añadir 5.00 ml de la muestra con la pipeta en un vial de vidrio.
- Añadir 5 gotas del reactivo PO_4 -1 el vial y mezclar.
- Añadir 1 dosis del reactivo PO_4 -2, mezclar intensamente y dejar 5 minutos en reposo.
- Añadir la solución en la cubeta de vidrio óptico correspondiente en función de la concentración esperada.
- Seleccionar el método y colocar la cubeta de vidrio óptico en el espectrofotómetro e iniciar la lectura.

En solución sulfúrica los iones ortofosfato forman con los iones molibdato ácido molibdofosfórico. Este último, con ácido ascórbico, se reduce a azul de fosfomolibdeno (“PMB”) que se determina fotométricamente.

5.4.11. Determinación de los Sulfatos

El material empleado para la determinación de sulfatos contenido en el agua es el siguiente:

- Macropipetador Brand.
- Pipeta graduada de 5 ml.
- Test en cubetas Merck SO_4^{2-} (5-250 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$).
- Gradilla de alambre plastificado en PVC de 48 tubos de capacidad.
- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60.

El procedimiento empleado es análogo a EPA 375.4, US Standard Methods 4500- SO_4^{2-} E y es el siguiente:

- Pipetear 5 ml de la muestra la cubeta de reacción, cerrar y mezclar.
- Añadir 1 microcuchara del reactivo SO_4 -1K y agitar intensamente.
- Dejar reposar 2 minutos y realizar la medición inmediatamente.

- Colocar la cubeta de reacción en el espectrofotómetro e iniciar la lectura.

Los iones sulfato forman con los iones bario sulfato bórico difícilmente soluble. La turbidez que así se produce se mide en el fotómetro (procedimiento turbidimétrico).

5.5. Cálculos realizados

En el presente apartado se desarrollarán los cálculos realizados para la obtención de los resultados, los cuales se expondrán más adelante.

5.5.1. Cálculo de la materia orgánica, humedad y densidad del sedimento

El cálculo de la humedad del sedimento se obtiene a través de la diferencia de peso entre el sedimento húmedo y el sedimento seco mediante la siguiente ecuación:

$$\%humedad = \frac{P.sed.humedo - P.sed.seco}{P.sed.seco} * 100$$

Dado que se estima la cantidad de materia orgánica a través de la determinación de sólidos volátiles mediante calcinación a 600°C, el cálculo de la misma se realiza mediante la siguiente expresión:

$$\%M.O = \frac{P.sed.seco - P.sed.calcinado}{P.sed.humedo} * 100$$

Para obtener la densidad del fango partimos de un dato conocido, la densidad del agua es de 1000 gramos/litro, de esta forma mediante la siguiente expresión se puede obtener la densidad del sedimento:

$$Densidad_{sedimento} = \frac{P.sedimento(g)}{(P.Agua(g) / Densidad_{Agua}(g/l))} = g/l = kg/m^3$$

Donde el peso del sedimento, es el peso de la probeta llena de sedimento menos el peso de la propia probeta, y el peso del agua, es el peso de la misma probeta llena de agua menos el peso de la propia probeta.

Una vez conocida la densidad y la humedad del sedimento es posible obtener la porosidad del mismo a partir de la siguiente expresión:

$$Porosidad = \frac{P.se\ dim\ ento(g) * \%humedad / Densidad_{Agua} (g / l)}{P.agua(g) / Densidad_{Agua} (g / l)}$$

Donde el peso del sedimento, es el peso de la probeta llena de sedimento menos el peso de la propia probeta, y el peso del agua, es el peso de la misma probeta llena de agua menos el peso de la propia probeta.

5.5.2. Cálculo de la concentración de Sólidos Suspendedos y Sólidos Suspendedos Volátiles

La concentración de sólidos suspendedos en el agua se obtiene mediante al filtración de un determinado volumen de agua y el peso seco de los sólidos retenidos en el filtro a través de la siguiente ecuación:

$$SS(mg / l) = \frac{P.seco(mg) - P.cápsula(mg) - P.filtro(mg)}{Vol.filtrado(l)}$$

Donde el peso seco corresponde con el peso de la cápsula una vez pasadas las 4 horas mínimas en la estufa a 105°C, que incluye, la propia cápsula, el filtro y los sólidos retenidos en el filtro.

Para obtener cual es la concentración de sólidos suspendedos volátiles, la cápsula seca se calcina y mediante la siguiente expresión se obtiene la citada concentración:

$$SSV(mg / l) = \frac{P.seco(mg) - (P.cal(mg) + P.filtro.volat(mg))}{Vol.filtrado(l)}$$

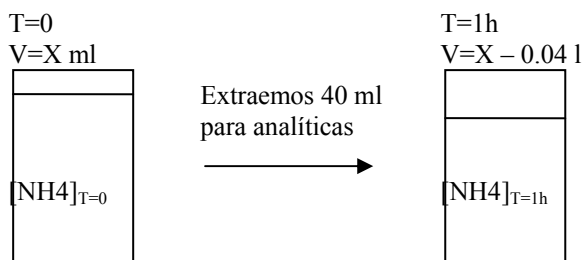
Donde el peso calcinado corresponde con el peso de la cápsula una vez calcinada a 600°C, que incluye, la propia cápsula, el filtro y los sólidos suspendedos no volátiles. Dado que el filtro empleado contiene una pequeña cantidad de sólidos volátiles, parte de la diferencia de peso corresponde con esos sólidos del filtro, por lo que hay que tenerlo en cuenta para no sobreestimar los sólidos volátiles. El cálculo de los sólidos suspendedos no volátiles se obtiene mediante la diferencia entre los sólidos suspendedos y los sólidos suspendedos volátiles (SSNV=SS-SSV)

5.5.3. Cálculo de la masa liberada de compuesto desde el sedimento a la columna de agua

Mediante el análisis de los diferentes compuestos en la columna de agua podemos obtener la concentración de la misma en contacto con el sedimento para cada instante y volumen presente en el vaso.

El volumen de agua presente en el vaso varía cada vez que se realiza un análisis de los compuestos, ya que en cada analítica se extrae un volumen de 40 o 50 ml de agua, además en cada uno de los vasos se compensa con un volumen determinado y un día concreto que puede ser variable en cada ensayo. Por este motivo la comparación de las concentraciones obtenidas no se puede realizar de forma directa, es necesario realizar una serie de cálculos con el fin de obtener la cantidad en peso (miligramos) del compuesto liberado desde el sedimento a la columna de agua. Una vez obtenida la cantidad liberada se puede conocer la concentración dividiendo por el volumen inicial.

A continuación se van a desarrollar los cálculos realizados para obtener la masa de compuesto liberado, en este caso emplearemos el ejemplo del amonio. Inicialmente tenemos un volumen X de agua con una concentración inicial de amonio ($[NH_4]_{T=0}$).

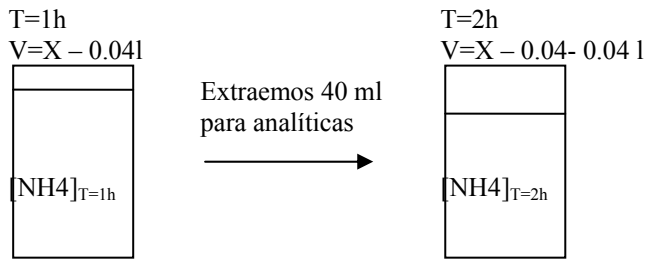


Tras una hora extraemos 40 ml de agua y tras analizarla obtenemos una concentración de cada uno de los compuestos analizados. Tal y como se ha comentado anteriormente, lo que nos interesa es conocer la masa liberada (mg), no la concentración existente en el agua. Esto se consigue mediante la siguiente expresión:

$$(mgN - NH_4)_{T=1h} = X * [NH_4]_{T=1h} - X * [NH_4]_{T=0}$$

Como lo que nos interesa es conocer la masa liberada durante esa hora desde los sedimentos, se resta la parte que corresponde al agua inicial del embalse.

Transcurrida otra hora, se extraen otros 40 ml para realizar las analíticas.



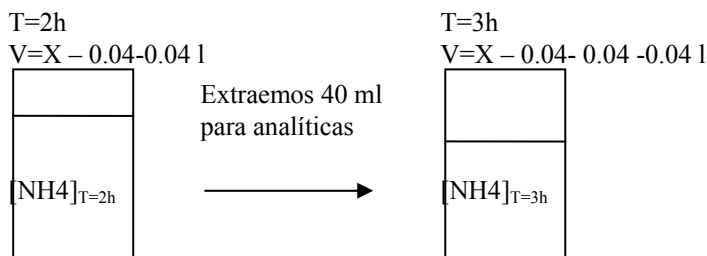
Mediante la siguiente expresión obtenemos la masa liberada durante el ensayo:

$$(mgN - NH_4)_{T=2h} = [NH_4]_{T=2h} * (X - 0.04) + 0.04 * [NH_4]_{T=1h} - X * [NH_4]_{T=0}$$

Dado que el volumen de muestra varía cada vez que analizamos (ya que extraemos 40 ml cada vez), hay que tener en cuenta la cantidad de compuesto (mg de N, por ejemplo) que eliminamos del sistema cada vez que analizamos para obtener la masa total liberada. Esto se consigue mediante el segundo término de la ecuación arriba planteada.

Únicamente se restan 40 ml al volumen inicial, ya que la concentración obtenida a través de las analíticas corresponde a un volumen de X-40 ml.

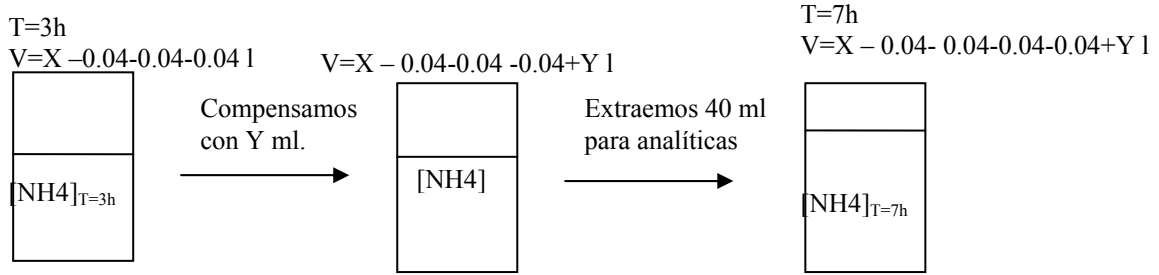
Tras otra hora se vuelve a extraer 40 ml para analizar los compuestos:



Mediante la misma expresión obtenemos la cantidad liberada en el transcurso del ensayo.

$$(mgN - NH_4)_{T=3h} = [NH_4]_{T=3h} * (X - 0.04 - 0.04) + 0.04 * [NH_4]_{T=2h} + 0.04 * [NH_4]_{T=1h} - X * [NH_4]_{T=0}$$

Debido a que cada vez que analizamos extraemos un volumen de muestra, pasado un periodo de tiempo, el cual puede no ser el mismo en cada temperatura, compensamos el volumen introduciendo agua del embalse previamente filtrada.



Para poder obtener la cantidad de compuesto liberado por los sedimentos durante el ensayo, hay que saber la cantidad que hemos añadido al compensar el volumen,

$$(mgN - NH_4)_{compensada} = Y * [NH_4]_{T=0}$$

La concentración del agua compensada es la misma que la inicial, ya que se trata de la misma agua, por lo que una vez conocida la masa introducida en la compensación se obtiene la correspondiente a la liberación desde los sedimentos mediante la siguiente expresión:

$$(mgN - NH_4)_{T=7h} = [NH_4]_{T=h} * (X - 0.04 - 0.04 - 0.04) - Y * [NH_4]_{T=0} + 0.04 * [NH_4]_{T=3} + 0.04 * [NH_4]_{T=2} + 0.04 * [NH_4]_{T=1} - X * [NH_4]_{T=0}$$

Debido a que únicamente compensamos el volumen una vez durante el ensayo, el resto de cantidad de compuesto liberado se calcula de la misma manera que las anteriores.

6. RESULTADOS OBTENIDOS DE TRASFERENCIA DE NUTRIENTES

6.1. Caracterización del agua del embalse

Durante el día de muestreo el embalse de Beniarrés contenía 15.11 Hm³ de agua almacenada, lo que supone un 55.96 % de su capacidad.

Las características del agua superficial del embalse durante el muestreo fueron:

Tabla 22: Características del agua superficial del embalse.

Parámetro	Unidades	Superficie	1 metro prof.
Temperatura	°C	22,7	22,7
pH		8,46	8,48
Conductividad	µsm/cm	1132	1132
Oxígeno Disuelto	mg/l	12,5	12,62
Oxígeno Disuelto	% Sat	144,89	146,28
Sólidos Suspendidos	mg/l	28,20	
Sólidos Suspendidos Volátiles	mg/l	12,80	
Sólidos Suspendidos Volátiles	%SS	45,41%	
Profundidad Disco de Secchi		0,45 m	

Llama la atención la baja transparencia del agua y la elevada concentración de oxígeno disuelto en el agua, ambos son claros indicadores del estado de eutrofia en el que se encuentra el embalse en estas fechas. Cabe destacar que las concentraciones de oxígeno disuelto han llegado a ser muy superiores, llegando a concentraciones del orden de 25.3 mg/l en marzo del 2006 (Martín, M *et al*) lo que supone un porcentaje de saturación del 255 %. Esto parece indicar que en el mes de muestreo (Junio) ya se ha producido el boom fitoplanctónico y se está produciendo el incremento de materia orgánica en la columna de agua debido a la muerte del exceso de fitoplancton, de ahí que las concentraciones de OD no sean tan elevadas.

Las elevadas concentraciones de sólidos suspendidos y en especial el elevado porcentaje de volátiles, parece reforzar esta conclusión.

A continuación se muestra una tabla resumen con la caracterización de los compuestos más importantes del agua embalsada a nivel superficial así como de la forma en la que se encuentran. Hay que recordar que los compuestos que se encuentran en forma inorgánica, como pueden ser el amonio, los nitratos, los nitritos, los fosfatos o los sulfatos, únicamente se encuentran en forma disuelta. Cabe destacar que la toma de muestras de agua del embalse no se corresponde con la zona media del embalse, sino con uno de los laterales exteriores del embalse, ya que el objetivo de la presente tesina no es determinar el estado de la calidad del agua del embalse, para ello existen mediciones periódicas por parte de la Confederación Hidrográfica del Júcar que pueden consultarse a través de su página web, www.chj.es.

Tabla 23: Caracterización química del agua del Beniarrés.

Compuesto	Forma	Valor	Unidades
DQO	Total	61	mg O ₂ /l
	Soluble	43	mg O ₂ /l
	Particulada	18	mg O ₂ /l
Nitrógeno	Total	3,9	mg N/l
	Soluble	2,7	mg N/l
	Particulado	1,2	mg N/l
Nitrógeno soluble	NKT	1,72	mg N/l
	Orgánico	1,654	mg N/l
	Amonio	0,0	mg N/l
	Nitratos	0,98	mg N/l
Fósforo	Nitritos	0,066	mg N/l
	Total	0,18	mg P/l
	Soluble	0,09	mg P/l
	Particulado	0,09	mg P/l
Fósforo soluble	Orgánico	0,084	mg P/l
	Fosfatos	0,006	mg P/l
Azufre	Sulfatos	152	mg SO ₄ ²⁻ /l

Como puede observarse en la tabla, la mayor parte de los compuestos se encuentra en forma disuelta. Cabe destacar que el contenido en nutrientes, en especial, el contenido en amonio y fosfatos, son prácticamente cero, los cuales son los principales nutrientes que van a analizarse durante la incubación.

A continuación se muestra una tabla resumen con las concentraciones medias registradas durante los años 2006, 2007 y 2008 por parte de la Confederación Hidrográfica del Júcar durante los meses de Abril y Mayo, aguas abajo del embalse.

Tabla 24: Concentraciones medias 2006-2008, meses Abril y Mayo.

Promedio 06-08	Aguas abajo presa	Unidades
DQO	9,00	mg/l
PTot.	0,14	mg/l
PO ₄ ³⁻	0,27	mg/l
NO ₃ ⁻	5,25	mg/l
NO ₂ ⁻	0,05	mg/l
NH ₄ ⁺	0,05	mg/l

6.2. Caracterización físico-química del sedimento

A continuación se muestran los resultados de la caracterización físico-química del sedimento:

Tabla 25: Caracterización físico-química del sedimento.

Parámetro	Unidades	Valor
Humedad	%	60.60
Densidad fango	Kg/m ³	1318,29
Densidad sólido seco	Kg/m ³	2582,03
Porosidad		0,80
Sólido seco/m ³	Kg ss/m ³	519,47
M.O Total	%, g /100g ss	7,25
M.O Oxidable	% C	1,15
	mg C/Kg ss	11500
Nitrógeno Total	mg/Kg ss	2312
Nitrógeno Total	g N/m ³	1201,02
Fósforo Total	mg/Kg ss	797,5
Fósforo Total	g P/m ³	414,28
Relación C:N:P (en peso)		14.42 : 2.90 : 1
		35.81 : 7.2 : 2.48

Los resultados de la caracterización físico-química del sedimento muestran unos elevados contenidos en materia orgánica y nutrientes, tanto de nitrógeno como de fósforo, por lo que a primera vista podría pensarse que existe una elevada capacidad de fertilización interna, aunque no es posible determinar si toda la cantidad de materia orgánica o nutrientes está en forma disponible o resulta retenido de forma estable en el sedimento mientras no cambien las condiciones en la columna de agua y el sedimento.

Por otro lado, podemos observar como la proporción de fósforo con respecto al carbono y nitrógeno es alta. Si la proporción C:N:P típica en la materia orgánica (en peso) es 42:7.2:1, se observa que el fósforo está en exceso, y el carbono resulta deficitario. Cabe destacar que la relación se ha calculado a partir del porcentaje de carbono biodegradable y no por la cantidad de carbono total, de hecho si empleamos la cantidad de carbono total la relación sería: 225.78:7.2:2.48. Por lo que parece claro que el carbono contenido en la materia orgánica presente en el sedimento resulta poco biodegradable.

Si comparamos los resultados obtenidos en la caracterización físico-química con los obtenidos en el estudio “*Caracterización de los sedimentos de los embalses de Beniarrés, Amadorio y Guadalest, de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Análisis de la capacidad de consumo de oxígeno y aporte de nutrientes*” se puede observar como parece que el sedimento está sufriendo procesos de compactación, con la consiguiente disminución de la humedad y el aumento de la densidad del sedimento, tanto del fango (materia seca+agua) como del sólido seco.

También puede observarse como aunque la cantidad total de materia orgánica es prácticamente igual, 7.24 y 7.25, la cantidad oxidable ha disminuido pasando de un porcentaje de 1.248 a 1.15, por lo que parece tal y como se había comentado anteriormente, que está

aumentando la proporción de materia orgánica no biodegradable, o muy lentamente biodegradable.

En cuanto a los nutrientes, exceptuando el carbono, se puede observar como la cantidad de nitrógeno ha aumentado, esto puede deberse al aumento del nitrógeno asociado a la materia orgánica lentamente biodegradable, el cual queda retenido en él. Otra explicación podría deberse a la sedimentación desde la columna de agua, ya que como se ha comentado, el muestreo se realizó al inicio de la termoclina.

En cuanto al fósforo, cabe destacar que éste ha disminuido de forma significativa, pasando de 1008 mg P/kg ss en el año 2006 a 797.5 mg P/Kg ss en el 2007. Este hecho puede deberse a dos motivos, el primero de ellos es debido a la migración hacia capas profundas de fósforo retenido en forma de hidróxidos poco solubles y otra posible causa puede ser que el fósforo, debido a las condiciones anóxicas de la columna de agua en contacto con el sedimento, haya pasado a ésta en forma de fosfatos solubles. Aunque realmente podría deberse a una combinación de los dos procesos, sedimentación hacia capas profundas y liberación hacia la columna de agua.

En cuanto a la caracterización del agua intersticial del sedimento, en la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 26: Caracterización del agua intersticial del sedimento.

Parámetro	Unidades	Valor
DQO	mgO ₂ /l	64,5
Nitrógeno Total	mgN/l	20,8
Nitrógeno Orgánico	mgN/l	6,51
N-Amoniacal	mgN/l	14,1
N-Nitratos	mgN/l	0,17
N-Nitritos	mgN/l	0,03
Fósforo Total	mgP/l	2,95
P-Soluble	mgP/l	0,67

Como puede observarse en la tabla, el agua intersticial presenta un elevado contenido en materia orgánica disuelta, de 64.5 mg O₂/l. Pero lo más destacable son los elevados contenidos de nitrógeno en el agua intersticial, el cual se encuentra principalmente en forma orgánica y amoniacal, de hecho, el amonio representa un 68.8% del nitrógeno intersticial y el orgánico un 31.3, lo que indica que en el momento del muestreo el sedimento se encontraba en condiciones anóxicas/anaerobias.

En cuanto al fósforo, aunque las concentraciones no alcanzan el nivel del nitrógeno, una concentración cercana a 3 mgP/l, resulta muy elevada, aunque en este caso cabe destacar que

el mayor porcentaje de fósforo se encuentra en forma orgánica, de hecho, el fósforo en forma inorgánica (fosfatos) únicamente representa el 22.54% del fósforo total. El resto del fósforo se encuentra asociado a la materia orgánica.

A continuación se muestra una tabla con la caracterización físico-química del agua intersticial del estudio “*Caracterización de los sedimentos de los embalses de Beniarrés, Amadorio y Guadalest, de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Análisis de la capacidad de consumo de oxígeno y aporte de nutrientes*” con el fin de poder comparar los resultados, y observar si existen diferencias anuales en las características.

Tabla 27: Caracterización del agua intersticial del sedimento año 2006.

Parámetro	Unidades	Cola	Medio	Presa
DQO	mgO ₂ /l	59.0	69.0	39.0
NT	mgN/l	-----	6.6	7.4
NOrg.	mgN/l	-----	2.25	4.6
N-Amoniacal	mgN/l	0.93	4.35	2.80
N-Nitratos	mgN/l	0.27	0.26	0.17
N-Nitritos	mgN/l	0.018	0.018	0.015
PT	mgP/l	0.2	0.1	0.1
P-soluble	mgP/l	0.1	< 0.1	< 0.1

Fuente: “*Caracterización de los sedimentos de los embalses de Beniarrés, Amadorio y Guadalest, de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Análisis de la capacidad de consumo de oxígeno y aporte de nutrientes*”

Si comparamos ambas tablas, podemos observar como la materia orgánica es prácticamente similar en la zona media, 69.0 mg O₂/l y 64.5 mg O₂/l en el 2006 y 2007, respectivamente. Sin embargo sí se observan diferencias significativas en el contenido en nutrientes, de hecho en el 2006 la concentración de nitrógeno total es de 6.6 mg N/l en la zona media y en el 2007 de 20.8 mg N/l, es decir ha aumentado un 315%. Si a este hecho le unimos que la concentración de la matriz sólida en Nitrógeno total es superior en el año 2007 que en el 2006, todo esto parece indicar que durante este periodo el sedimento ha actuado como un almacén de nitrógeno.

En cuanto a la forma en la que se encuentra el nitrógeno, podemos observar como se mantienen las mismas proporciones, de hecho el amonio representa prácticamente un 66% del nitrógeno y el orgánico un 34%. Por lo que parece indicar que aunque las concentraciones del agua intersticial puedan aumentar, el reparto de la misma entre las diferentes formas se mantiene.

De manera general, se asume que las concentraciones entre el agua intersticial y la matriz sólida se encuentran en equilibrio, sin embargo según los resultados obtenidos en el 2006 y

2007 muestran como el porcentaje de nitrógeno total que se encuentra en la matriz sólida y en el agua intersticial varía en el año transcurrido, de hecho, la cantidad que se encuentra en el agua intersticial en el año 2006 representa un 0.33% del nitrógeno contenido en la matriz sólida. Sin embargo el porcentaje en el 2007 es del 0.90%. Esto parece indicar que las condiciones de equilibrio no dependen tanto de las cantidades de nitrógeno sino de las condiciones de pH, potencial redox, etc. del sedimento, pero dado que carecemos de información sobre estos aspectos no se puede concluir nada. O puede indicar que las propiedades físico-químicas del sedimento han variado.

En cuanto al fósforo podemos observar como la concentración de fósforo total ha aumentado en casi un 3000%, pasando de una concentración de 0.1 mg P/l a 2.95 mg P/l. Este caso difiere del de nitrógeno, ya que el fósforo ha disminuido en la matriz sólida del sedimento del año 2006 al 2007.

Si observamos la proporción que se encuentra en el agua intersticial y en la matriz sólida vemos como, en el 2006 la cantidad de fósforo en el agua intersticial suponía un 0.010% del fósforo retenido en la matriz sólida, mientras que en el 2007 este porcentaje es del 0.37%.

Lo que parece claro pues, es que las características del sedimento han variado de la muestra referida al año 2006 a la del 2007. Probablemente estos cambios sean debidos a la época de muestreo ya que el del año 2006 se realizó el 28 de marzo cuando la columna de agua estaba completamente aireada, mientras que en el 2007 la toma de muestras se realizó cuando la termoclina ya estaba formada. La formación de la termoclina influye en las concentraciones de oxígeno disuelto en la columna de agua, de forma que las capas profundas se encuentran en condiciones anóxicas, lo que hace que el sedimento también se encuentre en condiciones anóxicas, lo que provoca una disminución del pH y en consecuencia del potencial Redox, lo que puede modificar el equilibrio entre la cantidad disuelta en el agua intersticial y la matriz sólida.

En cuanto a la forma en la que se encuentra el fósforo no se puede comparar si se mantienen las proporciones obtenidas en el 2007 con las del 2006 ya que la concentración de fosfatos se encuentra por debajo del límite de detección del método empleado en su determinación.

6.3. Análisis estadístico de los resultados experimentales

Una vez acabado el periodo experimental obtenemos 10 mediciones por triplicado para cada temperatura y para cada compuesto (N y P), pero no todos ellos resultan válidos, se

pueden haber cometido errores de medición, errores experimentales, contaminación de la muestra, etc, para ello hay que eliminar los valores erróneos.

Para decidir que valores han resultado erróneos durante el desarrollo se va a realizar la media aritmética, la desviación estándar y el coeficiente de variación ó desviación relativa estándar (RSD) de las tres repeticiones realizadas por temperatura.

La media aritmética es la media de todos los datos obtenidos, incluidos los valores extremos y se obtiene de la siguiente manera:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Donde

\bar{X} es la media aritmética

x_i es el valor observado

N el número de valores observados

La desviación estándar es la medida de dispersión de los valores respecto a la media y se obtiene a través de la siguiente expresión:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Donde

σ es la desviación estándar

\bar{X} es la media aritmética

x_i es el valor observado

n el número de valores observados

El coeficiente de variación o desviación relativa estándar (RSD) es otra medida de dispersión respecto a la media pero en este caso en porcentaje, y se calcula a partir de la

siguiente expresión: $RSD = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100$

Una vez calculadas la media aritmética, la desviación estándar y el coeficiente de variación, se ha fijado como criterio para eliminar valores aquellos que su coeficiente de variación sea superior al 25% respecto a la media. Y si no es posible que la variación sea

inferior al 25% el objetivo plateando es alcanzar el mínimo valor posible del coeficiente de variación eliminando únicamente un valor de las tres repeticiones.

A continuación se muestra una tabla a modo de ejemplo con las cantidades de compuesto liberadas (en masa), la media de las tres réplicas así como la desviación estándar y el coeficiente de variación para cada una de las réplicas una vez eliminados los valores considerados erróneos según los criterios fijados. Únicamente se muestran en la tabla los resultados obtenidos para la temperatura 10°C y los compuestos de amonio y fosfatos, ya que más adelante se expondrán los resultados de cada uno de los compuestos analizados para cada una de las temperaturas:

Tabla 28: Resumen amonio y fosfato liberado a 10°C.

Repetición	1	2	3	1	2	3
	Amonio	Amonio	Amonio	Fosfatos	Fosfatos	Fosfatos
Días	mg N	mg N	mg N	mg P	mg P	mg P
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,04	0,938	0,641	0,476	0,081	0,088	0,050
0,08	0,764	0,544	0,437	0,073	0,080	0,043
0,17	0,817	0,621	0,518	0,081	0,090	0,043
0,29	0,980	0,794	0,609	0,086	0,091	0,049
1,00	1,603	1,245	1,130	0,132	0,096	0,081
1,92	2,573	2,238	2,288	0,298	0,310	0,235
6,98	4,397	4,449	4,247	0,367	0,461	0,320
14,18	4,534	4,665	4,757	0,412	0,453	0,395
21,02	2,901	3,306	3,525	0,375	0,417	0,374
27,95	1,174	1,814	1,611	0,396	0,417	0,364
Días	Media	Desv.est	RSD	Media	Desv.est	RSD
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,04	0,558	0,117	20,914	0,085	0,004	5,298
0,08	0,490	0,076	15,530	0,076	0,005	6,493
0,17	0,652	0,152	23,278	0,085	0,006	7,186
0,29	0,794	0,185	23,346	0,088	0,004	4,107
1,00	1,326	0,247	18,591	0,089	0,011	12,380
1,92	2,366	0,181	7,648	0,281	0,040	14,389
6,98	4,364	0,105	2,401	0,382	0,072	18,812
14,18	4,652	0,112	2,411	0,420	0,030	7,148
21,02	3,244	0,317	9,762	0,389	0,025	6,306
27,95	1,533	0,327	21,357	0,392	0,027	6,849

Una vez eliminados los valores de las réplicas que causaban dispersión, se obtuvo el promedio de los mismos para obtener la cantidad de compuesto liberado en cada temperatura. De los valores obtenidos para la serie completa, es decir, de cada uno de los promedios obtenidos para cada réplica durante los 28 días de estudio, se han eliminado los valores que se desvían de la tendencia de cada compuesto.

En concreto únicamente se han eliminado valores de la serie del compuesto de azufre, de los sulfatos, pues debido a la rapidez en la reacción los resultados obtenidos pueden ocasionar mayor dispersión en la serie. Se han eliminado los resultados correspondientes a:

- En 10°C, el resultado del día 1 y 14
- En 15°C, el resultado del día 1 y 14
- En 20°C, el resultado del día 2 y 28
- En 25°C, el resultado del día 7.

6.4. Resultados obtenidos en la liberación de los diferentes compuestos analizados

En el siguiente apartado se van a desarrollar los resultados de compuesto liberado (en miligramos) obtenidos a partir del método de incubación del sedimento.

Como se ha comentado anteriormente, la cantidad de compuesto liberado se ha obtenido restando la cantidad inicial de compuesto contenida en el agua del vaso experimental, la cual procedía del propio embalse. Sin embargo, para mostrar los resultados gráficamente no se ha eliminado esa cantidad inicial ya que de esta manera resulta más comprensible puesto que no existen valores negativos de los compuestos.

Tal y como se ha comentado, uno de los objetivos de la presente tesina es obtener la transferencia de nutrientes desde el sedimento hacia la columna de agua bajo condiciones anóxicas/anaerobias. Para comprobar si se han mantenido las condiciones planteadas en el estudio se ha medido la concentración de oxígeno disuelto en los vasos de incubación, tal y como se comentó anteriormente. Comentar que el oxígeno disuelto se midió lo más cerca posible del sedimento sin llegar a tocar el mismo. A continuación se muestran gráficamente las concentraciones registradas:

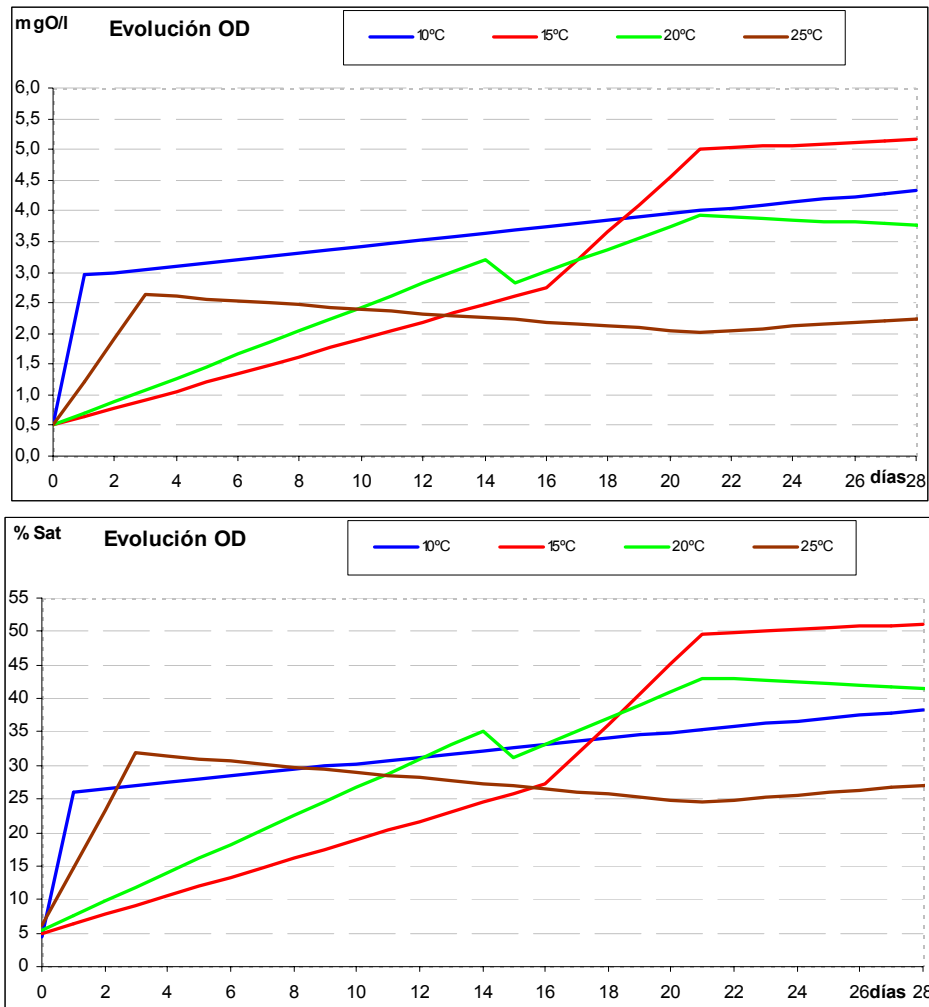


Figura 5: Resultados Oxígeno Disuelto.

En la gráfica superior se muestra la concentración en miligramos de oxígeno por litro, mientras que en el gráfico inferior se observa el porcentaje de saturación que representa esa concentración para cada temperatura. Cabe comentar, que aunque en las gráficas se haya representado la evolución del oxígeno disuelto como una línea, en realidad se trata de mediciones puntuales realizadas en los vasos como mínimo en 3 ocasiones durante el desarrollo experimental. Sin embargo se decidió representar el oxígeno disuelto mediante líneas con el fin de mejorar su visualización. Destacar que estas líneas se obtuvieron mediante la interpolación lineal de las mediciones realizadas.

Observando las gráficas, se ve que todos los vasos han ganado oxígeno durante el ensayo experimental, es decir, no se ha logrado mantener las condiciones anóxicas en la columna de agua, aunque ello no significa que en el sedimento no se hayan mantenido las condiciones anóxicas. De hecho, una vez finalizado el periodo experimental únicamente presentaba aspecto oxidado una ligera capa superficial del sedimento, que en ningún caso excedió de 1-2 milímetros, la cual comparada con la altura media de la columna de sedimento (4 cm) únicamente representa entre un 2.5 y un 5 % del sedimento.

Las mayores concentraciones de oxígeno disuelto se alcanzan en las temperaturas 10°C (4.33 mg O₂/l) y 15°C (5.16 mg O₂/l), sin embargo los porcentajes más elevados de saturación se dan para las temperaturas 15°C (51.17% Sat.) y 20°C (43.08% Sat.)

A continuación se muestra una tabla resumen con el día en el que la concentración de oxígeno disuelto en el agua superó los 2 mgO₂/l y el porcentaje de saturación en ese día, así como la concentración máxima alcanzada durante todo el desarrollo experimental y el porcentaje de saturación que representa:

Tabla 29: Resumen condiciones óxicas

	10°C	15°C	20°C	25°C
Día en que OD>2 mg/L	1	11	8	2
% Saturación	26,1	20,3	22,47	23,26
OD max (mg/L)	4,33	5,16	3,92	2,63
% Saturación	38,33	51,17	43,08	31,87

Podemos observar como para las temperaturas de 10°C y 25°C se produce un aumento brusco de la concentración de oxígeno disuelto en muy poco tiempo, manteniéndose más o menos estable durante el resto del experimento. Sin embargo, para las temperaturas de 15°C y 20°C ese aumento se produce de forma más lenta, aunque al final del estudio el porcentaje de saturación alcanzado resulta ligeramente superior que en las otras temperaturas. Esto no resulta del todo cierto, ya que al tratarse de los dos primeros ensayos experimentales, no se midió la concentración de oxígeno disuelto en cada vaso hasta las dos semanas de haber iniciado el experimento, por lo que el aumento brusco durante los primeros días puede que también se haya producido y no se haya observado.

Este aumento brusco durante los primeros días podría deberse a que el agua con la que se rellenaron los vasos hubiera sufrido reaireación durante el proceso de llenado de los vasos, ya que como se comentó, ésta se realizó fuera de la cámara de polietileno debido a la falta de espacio para realizarlo en ella.

Otro aspecto que puede haber influido en la reaireación de la columna de agua es la periodicidad en las analíticas durante los dos primeros días, ya que durante éstos los vasos de incubación deben abrirse hasta en 6 ocasiones para poder observar la transferencia inicial de los compuestos analizados hacia la columna de agua.

También podría deberse a reaireación de la columna de agua a que el método experimental empleado en si mismo no mantenga el cierre de los vasos de forma hermética. Y la propia medición del oxígeno disuelto ya que para ello resulta necesario abrir los experimentales.

6.4.1 Resultados de Nitrógeno

En el presente punto se mostrarán los resultados obtenidos durante todo el desarrollo experimental de las diferentes formas analizadas del nitrógeno, es decir, amonio, nitratos y nitritos.

A continuación se muestra una tabla resumen con los valores máximos alcanzados para cada uno de los compuestos analizados y el día en el que se alcanzaron. Cabe destacar que las cantidades de masa mostradas en la siguiente tabla sí son debidas únicamente a la liberación desde los sedimentos, es decir, sí se ha restado la cantidad inicial que contenía el agua empleada durante la incubación.

Tabla 30: Aportes máximos de los compuestos nitrogenados.

	10°C	15°C	20°C	25°C
Amonio (mgN)	4,65	3,62	4,45	3,98
Día	14	7	7	7
% Sat	32,17	14,72	20,35	30,22
Nitrito (mgN)	0,171	0,165	0,306	0,443
Día	21	14	14	7
Nitrato (mgN)	2,34	2,31	1,62	2,78
Día	28	21	21	14
N inorgánico (mgN)	5,37	4,19	4,87	5,67
Día	14	14	7	7

Observando la tabla, podemos ver como la cantidad máxima de amonio aportada se produce para todas las temperaturas excepto para 10°C la primera semana. La concentración de oxígeno disuelto, mostrada como % de Saturación parece no tener ninguna relación ni con la cantidad de nitrógeno transferido en forma de amonio ni con el día en el que se alcanza la cantidad máxima. También puede observarse como la cantidad máxima de nitratos resulta aproximadamente la mitad que la de amonio transferido, lo que parece indicar que no todo el amonio liberado ha sufrido procesos de nitrificación aunque la columna de agua estuviera aireada.

La cantidad máxima de nitrógeno inorgánico transferido, recordemos que el nitrógeno inorgánico es la suma del amonio, nitrito y nitratos, para las temperaturas 10°C, 20°C y 25°C se corresponde con el día en que se alcanza la mayor cantidad de amonio transferido, mientras que para la temperatura 15°C se alcanza una semana después.

En cuanto a la cantidad transferida de nitritos, ésta oscila entre 0.16 y 0.44 mg N-NO₂⁻, en comparación con el resto de compuestos resulta menor, pero indica que aunque la columna de agua haya sufrido procesos de reaireación, la concentración de oxígeno disuelto no resultaba

suficiente para completar la nitrificación del amonio, al menos hasta el día en el que se produce el máximo aporte de nitritos.

De forma general, puede observarse como los máximos alcanzados de nitrito se producen una semana después de la transferencia máxima de amonio. A su vez, los máximos alcanzados de nitratos se producen una semana después que en el nitrito, para todas las temperaturas excepto 25 °C donde la transferencia máxima de amonio y nitritos se produce la misma semana, aunque esto puede no ser del todo cierto tal y como se ha comentado.

A continuación se muestra gráficamente la evolución de los diferentes compuestos analizados. Cabe destacar, tal y como se ha comentado anteriormente, que en las gráficas mostradas no se ha eliminado la cantidad inicial ya que de esta manera resulta más comprensible al no existir valores negativos. En las gráficas se ha incluido una línea horizontal con la cantidad inicial contenida en el agua del embalse empleada en cada incubación. Comentar que no aparece la línea horizontal correspondiente a la aportación inicial de amonio en el agua, ya que la concentración de amonio del agua empleada es de 0 mg N-NH₄⁺/l.

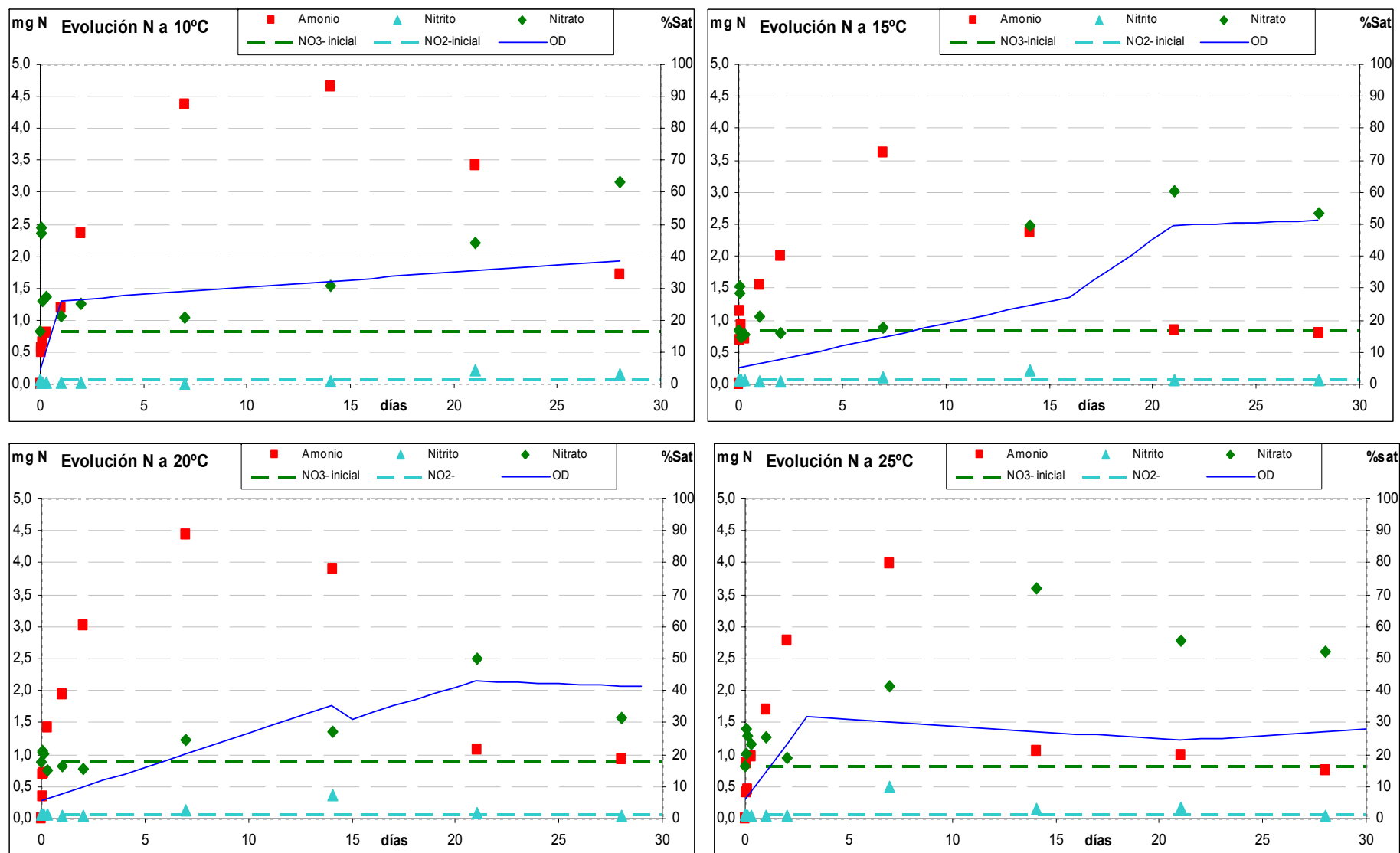


Figura 6: Resultados evolución NID.

En las gráficas anteriores se puede observar la evolución del amonio que corresponde con los cuadrados rojos, así como la evolución de los nitratos y nitritos, en rombos verde oscuro y triángulos verde claro, respectivamente. En el eje secundario se muestra la evolución del oxígeno disuelto para cada temperatura como porcentaje de saturación. Las líneas horizontales, tal y como se ha comentado anteriormente, corresponden con la cantidad inicial aportada por el agua empleada en la incubación de sedimentos de nitratos y nitritos, ya que la concentración inicial del agua fue de 0 mg N-NH₄⁺/l.

Podemos observar cómo los nitritos, para todas las temperaturas, se sitúan en torno a la cantidad inicial contenida en el agua empleada en cada incubación. Pero se puede observar como existe un día en que esta cantidad, la cual corresponde con el máximo alcanzado, supera en mayor o menor medida la concentración inicial y, como para todas las temperaturas excepto en el caso de los 25°C, ese máximo se corresponde con el momento en el que el amonio empieza a descender, es decir, a partir de ese momento empieza a producirse la nitrificación. Sin embargo, parece que aún no existe suficiente oxígeno para que se produzca la nitrificación completa o la población de bacterias nitrificantes aún no se ha establecido completamente.

En el caso de 25°C podría haberse producido el máximo en el aporte de amonio unos días antes pero que no se haya registrado debido a la periodicidad empleada en los análisis, esto resultaría más lógico, ya que teóricamente a mayor temperatura la aportación por parte del sedimento sería mayor y en los resultados obtenidos la aportación máxima de amonio a 25°C resulta inferior al resto de temperaturas.

En cuanto al amonio, se puede observar como la aportación desde los sedimentos aumenta paulatinamente hasta alcanzar un máximo a partir del cual empieza a disminuir, aunque en ninguno de los casos llega hasta la cantidad inicial, es decir, 0. Cabe destacar que este descenso viene acompañado de un aumento de nitratos, por lo que parece claro que se están produciendo procesos de nitrificación en la columna de agua. Lo que no se observa tan claramente es que todo el descenso producido en el amonio sea debido a la nitrificación a nitratos, de hecho, en la siguiente tabla se muestra las cantidades en miligramos de nitrógeno que se producen de ganancia o pérdida de las diferentes formas analizadas entre el día en que se produce el máximo de aportación de amonio y el análisis siguiente:

Tabla 31: Cantidades ganadas o pérdidas de los diferentes compuestos nitrogenados.

	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ + (NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻)
10°C (14-21d)	-1,237	0,188	0,667	0,382
15°C (7-14d)	-1,239	0,023	1,602	-0,385
20°C (7-14d)	-0,548	0,231	0,121	0,196
25°C (7-14d)	-2,921	-0,356	1,538	1,739

En el caso de la temperatura 25°C, la cantidad de nitritos aparece negativa lo que quiere decir que entre el día 7 y 14 han pasado 0.356 mg N en forma de nitritos a nitratos, por lo que parte del aumento de nitratos es debido a esta nitrificación del nitrito y no del amonio. En general se puede ver como la cantidad nitrificada es inferior a la pérdida de amonio para todas las temperaturas excepto en el caso de 15°C, lo que parece indicar que se están produciendo otros procesos a parte de la nitrificación. Estos procesos pueden ser de varios tipos:

- Puede que se estén produciendo procesos de desnitrificación en el sedimento, es decir, el sedimento acumula nitratos de la columna de agua y los desnitrifica.
- Pueden estar existiendo procesos de desnitrificación en la columna de agua simultáneos a los procesos de nitrificación y de menor intensidad.
- Puede haber consumo de amonio por parte de microorganismos.
- O pueden estar produciéndose procesos de adsorción del amonio en los sedimentos y su posterior oxidación anaeróbica.

En el caso de la temperatura 15°C, la pérdida de nitrógeno es superior a la cantidad de amonio que ha desaparecido de la columna de agua, por lo que parece evidente que se están produciendo procesos de desnitrificación.

Otro aspecto que cabe destacar es que parece que la concentración de oxígeno disuelto en nuestro caso no influye de manera determinante en la liberación de amonio por parte del sedimento, ya que tal y como se ha comentado todos los vasos sufrieron procesos de reaireación durante el primer y segundo día, sin embargo el descenso en la liberación de amonio empieza a producirse después. De todo esto se extrae que, en nuestro caso, ha sido determinante en mayor medida el tiempo en que han tardado las poblaciones de bacterias nitrificantes en establecerse. Sin embargo, es probable que el establecimiento de las propias poblaciones de bacterias no se produjera mientras la concentración de oxígeno disuelto no alcance un cierto umbral.

Lo que parece claro, es que a partir del día en el que se produce el descenso en la liberación de amonio se están produciendo otros procesos a parte de la liberación desde los sedimentos hacia la columna de agua y dado que el objetivo de la presente tesina es obtener la transferencia de nutrientes desde los sedimentos hacia la columna de agua, únicamente consideraremos hasta el día en que se produce el aporte máximo de amonio para analizar la forma en la que se produce esta liberación.

En cuanto al efecto de la temperatura sobre el aporte a la columna de agua de los diferentes compuestos, podemos ver como para el amonio parece no tener correlación, aunque este aspecto se desarrollará más adelante. Sin embargo en el caso de los nitritos, sí se observa que el aporte máximo aumenta conforme aumenta la temperatura. De esta forma, el aporte

máximo de nitritos para 25°C es de 0.443 mg N-NO₂⁻, mientras que para 10°C éste ha sido de 0.171 mg N-NO₂⁻. Para los nitratos tampoco se observa una clara relación con la temperatura, pero cabe destacar que, tal y como se ha comentado anteriormente, los nitratos pueden haber sufrido procesos de desnitrificación que enmascaren el efecto de la temperatura, pues teóricamente a mayor temperatura mayor velocidad en los procesos de nitrificación y desnitrificación.

A continuación se muestra unas gráficas con la evolución del aporte de amonio en la columna de agua con el fin de observar de qué forma se produce la transferencia de amonio desde el sedimento hacia la columna de agua. Comentar que las gráficas únicamente incluyen la transferencia de amonio, es decir se han eliminado todos los valores en los que ya empezara a producirse otros procesos, especialmente la nitrificación, con el fin de no enmascarar la transferencia de amonio con otras reacciones:

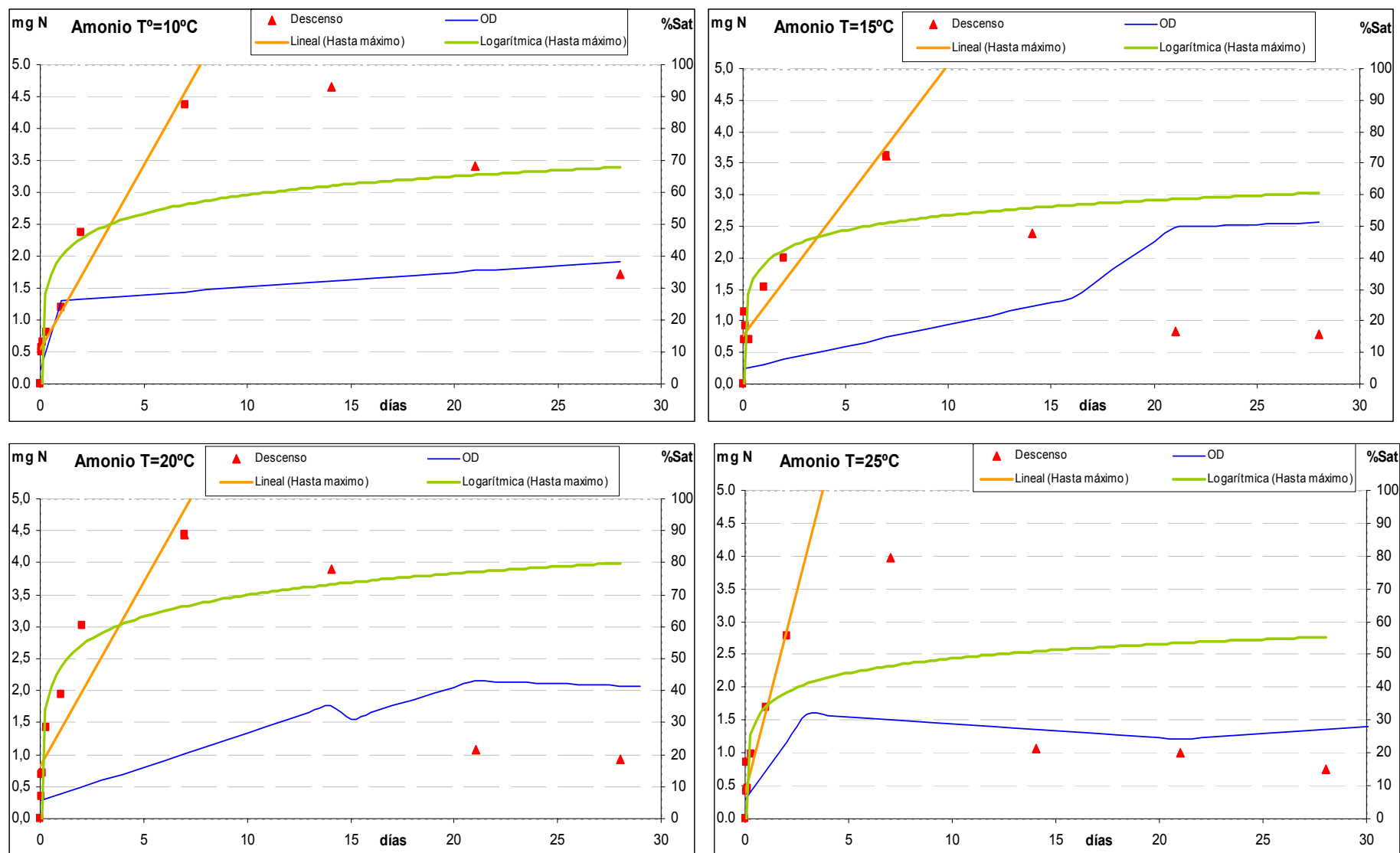


Figura 7: Resultados evolución amonio.

En las gráficas puede observarse la evolución del amonio, en cuadrados la liberación desde los sedimentos hasta que empiezan a producirse procesos de nitrificación y en triángulos el descenso debido a los procesos anteriormente comentados. La línea verde y naranja, representa la línea de tendencia del aporte desde el sedimento suponiendo que se produce de forma logarítmica o lineal, respectivamente. La línea azul representa la evolución del oxígeno disuelto en cada vaso medido como el porcentaje de saturación.

El hecho de representar la transferencia de amonio mediante un ajuste lineal es debido a que tras la revisión bibliográfica se observó que la mayor parte de ellos suponía que la transferencia se producía de forma lineal. Esto puede resultar cierto si existe un aporte continuo de materia orgánica desde la columna de agua hacia el sedimento capaz de mantener el flujo.

Se decidió realizar también un ajuste exponencial debido a que si no existe ese aporte continuo de materia orgánica desde la columna de agua hacia el sedimento, la reserva de amonio iría agotándose y, además, según la Ley de Fick, llegaría un momento en el que se alcanzaría un equilibrio entre la concentración del agua intersticial y la columna de agua.

Aunque en el caso de 10°C la cantidad máxima transferida desde los sedimentos se produce el día 14, en ese día ya han comenzado los procesos de nitrificación tal y como muestra el aumento en la cantidad de nitratos en ese día. Por ello se decidió excluir ese valor durante el análisis de la forma en la que se produce la transferencia.

A su vez, para la temperatura 25°C se ha excluido el valor máximo registrado el día 7, ya que tal y como se comentó, parece que la cantidad máxima liberada se produjo con anterioridad pero no pudo ser medido. A parte de lo comentado, corrobora la decisión el hecho de que al día 7 ya existen nitratos en la columna de agua, es decir, ya ha empezado la nitrificación.

Observando las gráficas puede verse como los niveles alcanzados son superiores para 10 y 20°C que para 15 y 25°C, lo cual no concuerda con lo que teóricamente se esperaba, es decir, a mayor temperatura mayor liberación. Sin embargo, tal y como se ha comentado es probable que el máximo a 25°C se produjera entre el día 2 y el 7 y que no se haya registrado.

También cabe comentar que durante los primeros momentos el amonio transferido corresponde con la concentración inicial del agua intersticial (14,1 mgN/l). De esta forma la cantidad máxima transferida en los momentos iniciales depende en mayor medida de la difusión desde el agua intersticial que de la degradación de la materia orgánica contenida en el sedimento.

A continuación se van a mostrar las ecuaciones que representan las líneas de tendencia. Cabe destacar que las ecuaciones mostradas a continuación únicamente tiene en cuenta la cantidad de amonio aportado desde los sedimentos, es decir, se ha eliminado la cantidad inicial aportada por el agua empleada, aunque en este caso fue de 0 mg N-NH₄⁺.

Tabla 32: Ecuaciones de tendencia de la liberación de amonio.

	10	15	20	25
F(lineal)	0,5757x+0,5403	0,4312x+0,7581	0,5759x+0,8108	1,2283x+0,3997
R ²	0.9425	0,8771	0,8299	0.935
Lineal (T=30 días en mgN)	17.811	13,694	18,088	37.249
F(logarítmica)	0,4211ln(x)+1,9897	0,3423ln(x)+1,8877	0,4881ln(x)+2,3699	0,3173ln(x)+1,709
R ²	0.6547	0,7179	0,7739	0.7058
Log. (T=30 días en mg N)	3.422	3,052	4,030	2.788

La primera fila muestra la ecuación que representa la evolución del amonio, la segunda representa la R² de cada ecuación, es decir, la bondad del ajuste, y la tercera fila muestra la aportación de amonio que se habría producido a los 30 días si la liberación se realiza mediante la ecuación obtenida a través de la línea de tendencia.

Como puede observarse en la tabla la R² es superior a 0.65 para todos los casos y para todas las temperaturas, aunque el ajuste siempre parece superior si la liberación se produce de forma lineal.

Observando las ecuaciones lineales vemos como la pendiente de la recta, la cual determina la velocidad con la que se produce la liberación (en mgN/d), resulta similar para todas las temperaturas excepto 25°C. Tal y como se ha comentado anteriormente, la transferencia inicial es debida al amonio contenido en el agua intersticial, y éste es el mismo para todas las temperaturas, por lo que resulta lógico que la pendiente sea similar. Es probable que en 15°C y 20°C a los 7 días sí que empiece la degradación de la materia orgánica de forma lenta pero que no se haya podido registrar porque también hayan empezado los procesos de nitrificación y desnitrificación que enmascaren los resultados.

Sin embargo, para la temperatura de 25°C la transferencia de nutrientes es debida tanto a la difusión de la cantidad inicial de amonio contenida en el agua intersticial como a la degradación de la materia orgánica, por este motivo la pendiente de la recta resulta muy superior al resto de temperaturas.

Aunque observando las ecuaciones parece que el aporte desde el sedimento hacia la columna de agua se produce de forma lineal, en nuestra opinión el ajuste no representa la realidad, ya que debido a los procesos de nitrificación no se han podido obtener suficientes valores en la zona de la curva estacionaria que mejoraran el ajuste logarítmico. Sin embargo,

podría ocurrir que, debido precisamente a esos procesos de nitrificación que disminuyen la concentración de amonio, la transferencia se produjera de forma lineal ya que nunca se alcanzaría la concentración de equilibrio siempre y cuando exista una gran cantidad de materia orgánica en los sedimentos.

Lo que parece claro observando los datos es que la liberación durante los primeros momentos se produce de forma lineal.

Si suponemos que durante los primeros días la transferencia se produce de forma lineal y empleando la ecuación para una temperatura de 20°C, a los 5 días se hubieran liberado 3.69 mg de N- NH₄⁺, y supondría un flujo de 121.35 mg N- NH₄⁺/m²d.

A continuación se muestra una tabla resumen con diferentes flujos obtenidos bibliográficamente.

Tabla 33. Comparación Flujos Amonio

Condiciones	Flujo	Unidades	Autor
Aerobias	23,02 ± 2,48	mg N/m ² d	Navas <i>et al.</i>
Anaerobias	18,03	mg N/m ² d	Malecki <i>et al.</i>
Anaerobias	19,46	mg N/m ² d	Nowlin <i>et al.</i>
Aerobias	13,3	mg N/m ² d	

Tabla 34. Flujos amonio. Fuente: Sediment Flux Modeling

Flujo Amonio mg N/m ² d	56.9	44.5	40.8	72.4	92.7	101.6	88.3	118.4	72.7	73.7
---------------------------------------	------	------	------	------	------	-------	------	-------	------	------

Como puede verse en las tablas, el flujo obtenido experimentalmente resulta del mismo orden de magnitud que los obtenidos por DiToro y ligeramente inferiores a los obtenidos por los autores contenidos en la primera tabla. Cabe destacar la variación de los diferentes flujos obtenidos aunque en todos ellos el orden de magnitud resulta similar.

6.4.2 Resultados de Fósforo

En el siguiente apartado se mostrarán los resultados obtenidos durante todo el desarrollo experimental, para todas las temperaturas analizadas, de la liberación de fosfatos desde los sedimentos hacia la columna de agua.

A continuación se muestra una tabla resumen con la cantidad máxima de fosfatos transferida para cada temperatura y el día en el que se produjo.

Tabla 35. Aporte máximo de fosfatos.

Temperatura	10°C	15°C	20°C	25°C
Fosfatos (mgP)	0.42	0.82	0.75	2.17
Día	14	28	21	28

El aporte máximo se produce durante las dos últimas semanas para todas las temperaturas excepto para la temperatura 10°C que se produce el día 14. Cabe destacar que el día en que se alcanzan las transferencias máximas de amonio y fosfato no se corresponden, por lo que parece claro que el factor de la concentración de oxígeno disuelto en el agua no resulta determinante.

Como puede observarse, en el caso del fósforo parece que la temperatura sí influye de forma directa, excepto en el caso de 20°C.

A continuación se muestra gráficamente la evolución de la transferencia de fosfatos desde el sedimento hacia la columna de agua, para cada temperatura. Cabe destacar, tal y como se ha comentado anteriormente, que en las gráficas mostradas no se ha eliminado la cantidad inicial. En las gráficas se ha incluido una línea horizontal con la cantidad inicial contenida en el agua del embalse empleada en cada incubación.

Al igual que ocurría en las gráficas que mostraban la evolución del amonio, no sólo interesa conocer la cantidad transferida sino también la forma en la que se produce. Por este motivo también se muestra en color naranja y verde, las líneas de tendencia suponiendo que la liberación se produce de forma lineal y logarítmica, respectivamente.

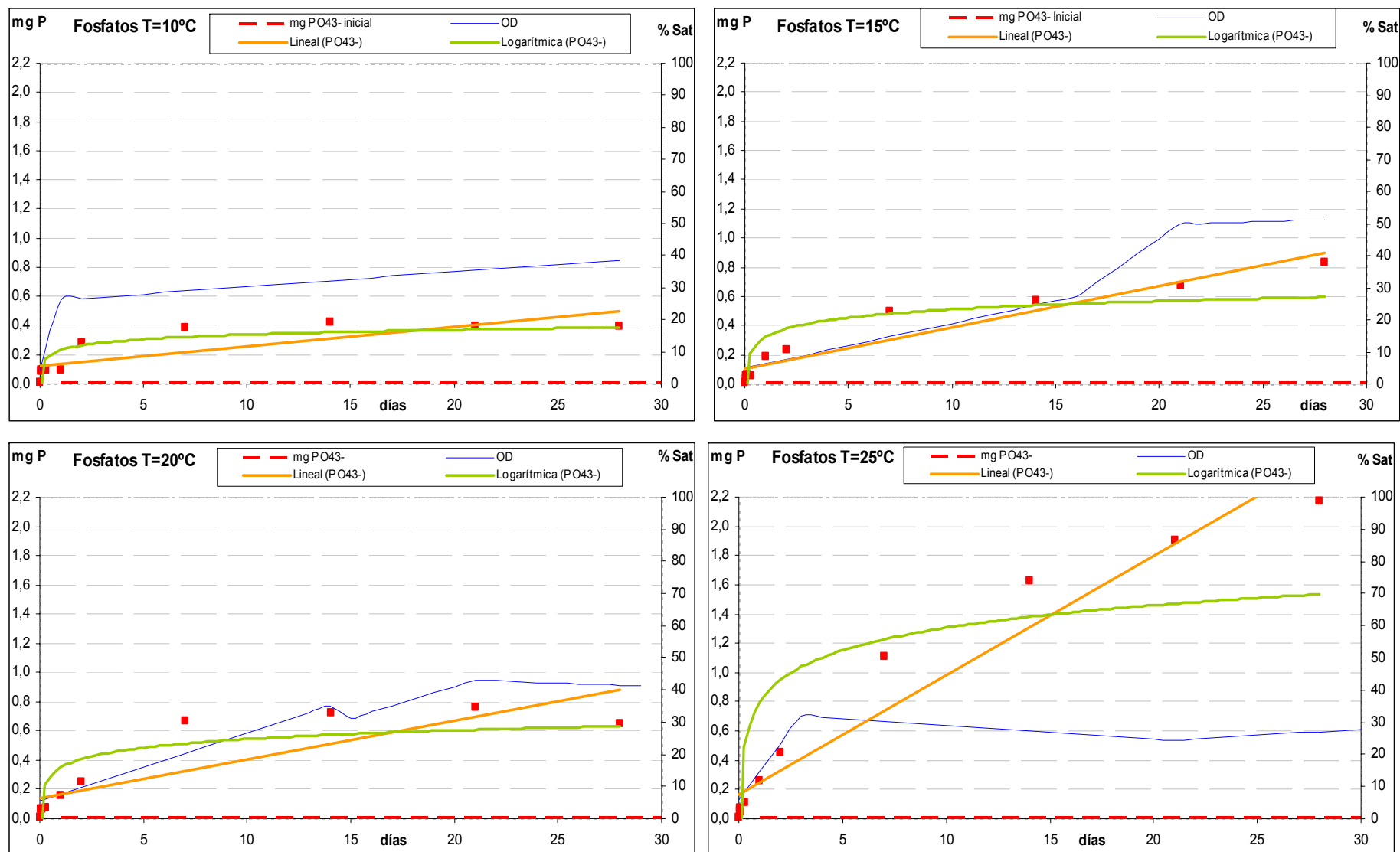


Figura 8: Resultados evolución fósforo.

Observando las gráficas se puede ver como en los aportes de fosfatos a la columna de agua parece existir una relación clara entre el aporte que se produce a la columna de agua y la temperatura, el cual no se observaba tan claramente en el caso del amonio, es decir, el aporte aumenta conforme aumenta la temperatura del agua, exceptuando la temperatura 20°C. De esta forma el aporte máximo para la temperatura de 25°C es de 2.17 mg P y para la temperatura 10°C de 0.42 mg P.

En el caso de la temperatura 20°C, al ser la temperatura óptima de crecimiento para las bacterias, puede que el consumo de nutrientes para el crecimiento y desarrollo de las mismas enmascare el efecto de la temperatura en el aporte máximo de fosfatos a la columna de agua.

En cuanto al día en el que se producen las aportaciones máximas, destacar que para todas las temperaturas excepto 10°C, la aportación máxima se produce durante la última o penúltima semana, por lo que en el caso de los fosfatos se dispone de información válida durante todo el desarrollo experimental con el fin de poder determinar de qué forma se produce el aporte desde los sedimentos. Tal y como se ha comentado anteriormente, en el caso del amonio no fue posible obtener toda la información debido a los procesos de nitrificación-desnitrificación que se produjeron en los vasos de incubación.

Otro aspecto importante a destacar es que no parece observarse relación entre la concentración de oxígeno disuelto en el agua y el aporte de fosfatos desde el sedimento, ya que el aporte máximo se produce en todos los casos con posterioridad a la reaireación de la columna de agua. También podría ocurrir que la reaireación sí afectara a los procesos que intervienen en el flujo pero de forma muy lenta

En cuanto a la forma en la que se produce la liberación, a continuación se mostrarán las ecuaciones que representan las líneas de tendencia. Cabe destacar, al igual que en el caso del amonio, las ecuaciones mostradas únicamente tiene en cuenta la cantidad fósforo en forma de fosfatos aportado desde los sedimentos, es decir, se ha eliminado la cantidad inicial aportada por el agua empleada.

Tabla 36: Ecuaciones de tendencia de la liberación de fósforo.

	10	15	20	25
F(lineal)	0,0133x+0,1187	0,0286x+0,0948	0,0277x+0,1297	0,0802x+0,1499
R ²	0,6549	0,9111	0,7589	0,9534
Lineal (T=30 días en mg P)	0,518	0,953	0,961	2,556
F(logarítmica)	0,0468ln(x)+0,2252	0,0822ln(x)+0,3165	0,0873ln(x)+0,3475	0,2162ln(x)+0,7666
R ²	0,8168	0,7594	0,7593	0,6993
Log. (T=30 días en mg P)	0,384	0,596	0,644	1,502

Al igual que en el caso del amonio, la primera fila muestra la ecuación que representa la evolución de los fosfatos lineal o logarítmica. La segunda fila representa la R^2 de cada ecuación, es decir, la bondad del ajuste, y la tercera fila muestra la aportación de fosfatos que se habría producido a los 30 días si la liberación se realiza mediante la ecuación obtenida a través de la línea de tendencia.

Observando la tabla podemos ver como el ajuste para todos los casos y todas las temperaturas es superior a 0.65, aunque en este caso también parece superior el ajuste si se considera que el aporte se produce de forma lineal frente al logarítmico.

Sin embargo, observando los datos vemos como el aporte aumenta hasta llegar un momento en el que se mantiene más o menos constante, es decir, parece que la liberación por parte de los sedimentos no es indefinida sino que llega un momento en que alcanza, aparentemente, un equilibrio entre la columna de agua y el sedimento.

En el caso de la temperatura 25°C, se ve como el ajuste es mejor tanto numéricamente como visualmente si se asume que el aporte se produce de forma lineal, sin embargo, es posible que a esa temperatura tan elevada aún no se haya alcanzado la zona estacionaria de la curva logarítmica. Esto parece lo más lógico ya que en el resto de temperaturas el aporte desde los sedimentos tiene forma logarítmica. Sin embargo, puede observarse como la transferencia durante los primeros momentos también parece que se produce de forma lineal. En el caso del amonio, el aporte inicial era debido a la difusión de la cantidad contenida inicialmente en el agua intersticial, sin embargo, en el caso del fósforo esta transferencia inicial es debida a dos aspectos. Por un lado, la difusión de la cantidad inicial contenida en el agua intersticial (0.67 mgP/l). Y por otro, a los procesos de reducción del Fe(II), principalmente, los cuales al tratarse de procesos puramente químicos resultan muy rápidos.

El efecto de la temperatura en la transferencia de fosfatos puede observarse claramente en las ecuaciones. De esta forma puede verse como la pendiente de la recta, si suponemos que la transferencia se produce de forma lineal, aumenta conforme aumenta la temperatura, es decir, a mayor temperatura la velocidad con la que se produce el aporte es mayor. Esto también puede observarse en el término dependiente de la ecuación logarítmica, el cual también aumenta con la temperatura.

De todo lo anteriormente expuesto se concluye que el efecto de la temperatura en el aporte de fosfatos a la columna de agua es muy marcado y que este aporte se produce de forma logarítmica, es decir, llega un punto en el que el aporte desde el sedimento llega a un equilibrio con la columna de agua.

6.4.3 Resultados de Sulfatos

En el siguiente apartado se desarrollará la evolución de los sulfatos en la columna de agua.

El estudio de la evolución de los sulfatos se planteó como indicador de las condiciones del medio experimental. Esto es, mientras se mantuvieran las condiciones anaerobias deberían estar produciéndose procesos de reducción de sulfatos en la columna de agua.

A continuación se mostrarán diferentes gráficas con la evolución de los mismos para cada temperatura. Al igual que en el caso del nitrógeno y del fósforo, en las gráficas mostradas no se ha eliminado la cantidad inicial que contenía el agua para evitar valores negativos que pudieran causar confusión, así que se muestra una línea horizontal con la cantidad de sulfatos contenida en el agua. Destacar que en este caso las unidades son miligramos de sulfatos y no miligramos de azufre en forma de sulfatos como ocurría en el resto de los compuestos anteriormente expuestos.

Cabe aclarar que en este caso el aporte es negativo, es decir, en este caso el sedimento actúa como sumidero de sulfatos.

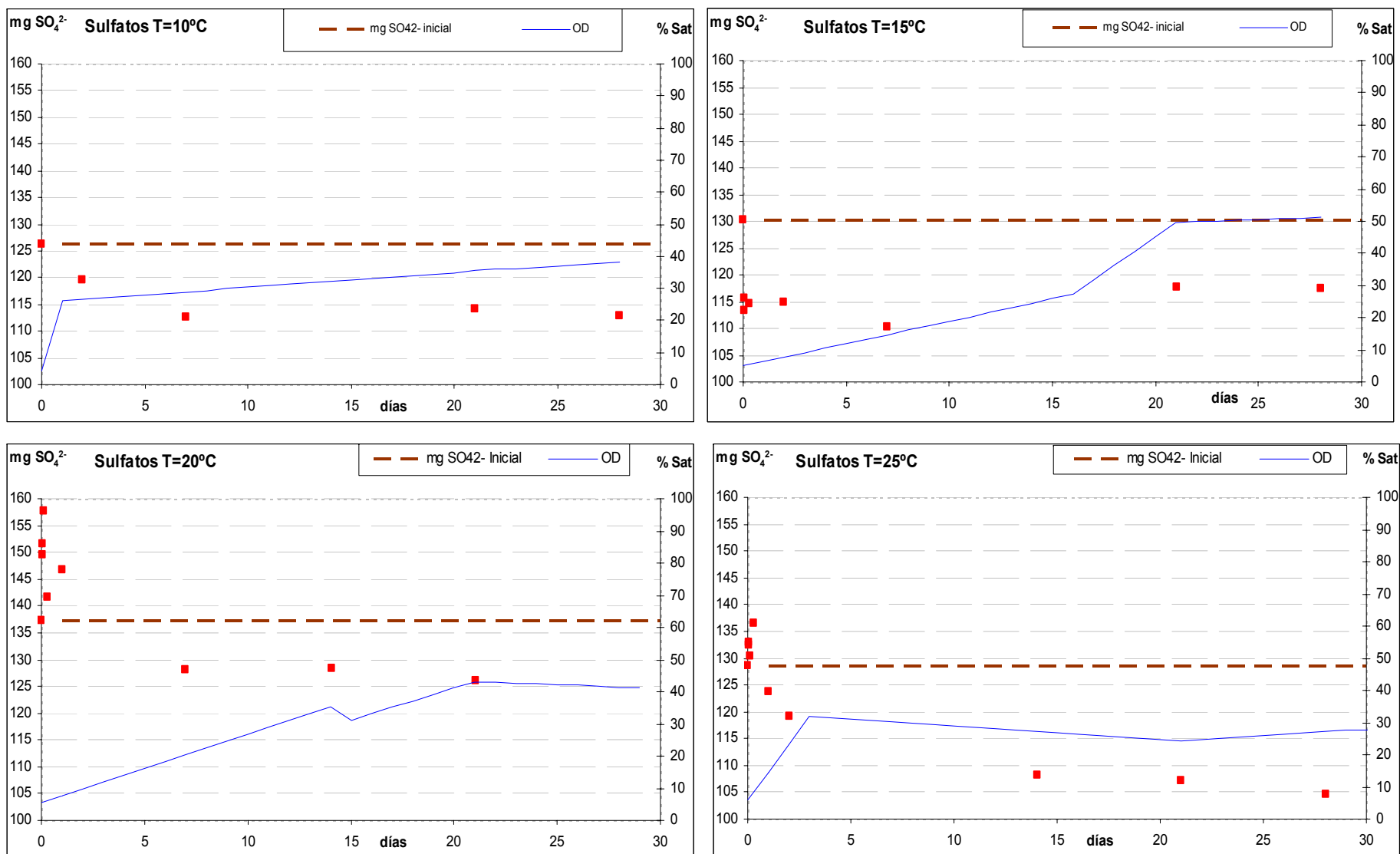


Figura 9: Resultados evolución sulfatos.

En primer lugar cabe comentar que, inicialmente la periodicidad en la determinación de los sulfatos en la columna de agua fue la misma que en el resto de los compuestos. Sin embargo, se observó que durante el primer día la cantidad transferida no variaba significativamente por lo que no resultaba necesario realizar la determinación tan periódicamente como para el resto de compuestos. De ahí, que para la temperatura 10°C exista un menor número de determinaciones.

Observando las gráficas se puede ver como los sulfatos se están reduciendo y eliminado de la columna de agua, principalmente durante la primera semana del desarrollo experimental, por lo que en este caso no se hablará de aportaciones máximas si no de pérdidas máximas.

A continuación se muestra una tabla-resumen con las pérdidas máximas alcanzadas y el día en el que se producen.

Tabla 37. Pérdidas máximas de Sulfatos

Temperatura	10°C	15°C	20°C	25°C
Sulfatos (mgSO ₄ ²⁻)	-13.62	-19.96	-9.39	-27.94
Día	7	7	7	28

Si se observan las diferentes gráficas y tablas, podemos ver como la cantidad de sulfatos reducidos aumenta conforme aumenta la temperatura, excepto en el caso de la temperatura 20°C de la cual se hablará más adelante. De esta forma las pérdidas máximas para 10°C son de 13.62 mg de SO₄²⁻ mientras que a 25°C son de 27.24 mg de SO₄²⁻.

Las pérdidas máximas se alcanzan para todos los casos, excepto a 25°C, al séptimo día. Esto quiere decir que, a partir del 7º día ya no se produce la reducción de sulfatos en la columna de agua, es decir, únicamente durante la primera semana del desarrollo experimental se lograron mantener las condiciones anaerobias.

El resultado obtenido en cuanto al mantenimiento de las condiciones experimentales planteadas, concuerda con lo obtenido para el amonio.

En el caso de la temperatura 20°C, se puede observar que es en la que se ha producido la menor reducción de sulfatos. Cabe recordar que la reducción de los sulfatos la realizan las bacterias sulfatoreductoras las cuales son bacterias heterótrofas al igual que las desnitrificantes, aunque en este caso emplean como aceptor de electrones los sulfatos. Tanto las bacterias nitrificantes como las sulfatoreductoras ven favorecido su crecimiento bajo condiciones anóxicas frente a otro tipo de bacterias y dentro de estos dos grupos, la velocidad de crecimiento de las bacterias nitrificantes es superior a la de las sulfatoreductoras, según la bibliografía. Debido a este motivo, para la temperatura 20°C la cantidad de sulfatos reducido

de la columna de agua es menor, ya que el sustrato ha sido ocupado en mayor medida por las desnitrificantes. Esto puede observarse con los resultados relativos al aporte de nitrógeno desde los sedimentos, en el que a 20°C es la que menor aporte de nitratos presenta o lo que es lo mismo, la que mayor cantidad de nitrógeno ha desnitrificado durante el desarrollo experimental.

A continuación se muestra una tabla resumen con la cantidad inicial y final de sulfatos en el agua y el porcentaje de eliminación que representa:

Tabla 38: Cantidad reducida de sulfatos.

	10	15	20	25
Final mg SO ₄ ²⁻	112,78	117,46	126,02	104,58
Inicial mg SO ₄ ²⁻	126,31	130,21	137,36	128,69
mg SO ₄ ²⁻ eliminados	13,535	12,753	11,342	24,118
% eliminado	10,72	9,79	8,26	18,74

Como puede observarse en la tabla se han reducido entre un 8 y un 19% de los sulfatos contenidos en el agua empleada en el experimento.

La reducción a bajas temperaturas (10°C y 15°C) resulta similar, mientras que a 25°C es prácticamente el doble. Tal y como se ha comentado anteriormente, la temperatura 20°C es la que menores pérdidas presenta, siendo aproximadamente de 2 puntos por debajo de las bajas temperaturas.

La concentración de oxígeno disuelto parece no tener relación con la cantidad máxima reducida en cada temperatura, aunque sí parece estar relacionada con el momento en el que se alcanza una especie de estado estacionario. No se puede determinar si se hubiera alcanzado un estado estacionario ó se hubieran reducido completamente todos los sulfatos de la columna de agua, si se hubieran mantenido las condiciones anaerobias durante todo el desarrollo experimental.

6.4.3.1 Experiencia de reaireación de los sedimentos

Una vez terminado el periodo de incubación de los sedimentos se decidió realizar una experiencia de agitación y oxigenación de los sedimentos con el fin de determinar la demanda de oxígeno debida a la oxidación de los sulfuros contenidos en el sedimento.

La respiración anaerobia es un proceso biológico de oxireducción de azúcares y otros compuestos que realizan exclusivamente algunos grupos de bacterias. Los sedimentos anóxicos son capaces de generar ciertos compuestos reducidos, resultados de la actividad de

estas bacterias que se desarrollan ante la situación empobrecida de oxígeno que padecen estos sedimentos. Estas bacterias son las denominadas sulfatoreductoras, que utilizan el sulfato como aceptor de electrones en las reacciones de oxireducción que permiten la cadena de transporte de electrones, que genera energía que utilizarán estas mismas bacterias para la realización de su metabolismo.

Estos compuestos de azufre reducidos, retenidos en los sedimentos anóxicos, al establecer contacto con el oxígeno se oxidan a compuestos sulfatados. Asimismo, al ser ésta una reacción de naturaleza puramente química, se da con mayor rapidez y con anterioridad que una reacción de carácter biológico, como lo es la degradación de la materia orgánica presente. Por tanto, la existencia de sulfuros en el sedimento puede provocar un consumo de oxígeno si el sedimento sufriera algún tipo de mezcla u oxigenación que se intentará cuantificar.

Para la consecución de los objetivos se seleccionó uno de los vasos empleados en la incubación del sedimento, en concreto se seleccionó una de las tres réplicas de 25°C. En el vaso de incubación se introdujo un agitador mecánico de varillas y un aireador, es decir, un difusor de aire con una capacidad de 24.3 l aire/hora determinada experimentalmente en el estudio final de carrera realizado por Pérez, L. (2008). La función básica del aireador es proporcionar una cantidad de oxígeno suficiente para que no se limiten los procesos de oxidación.

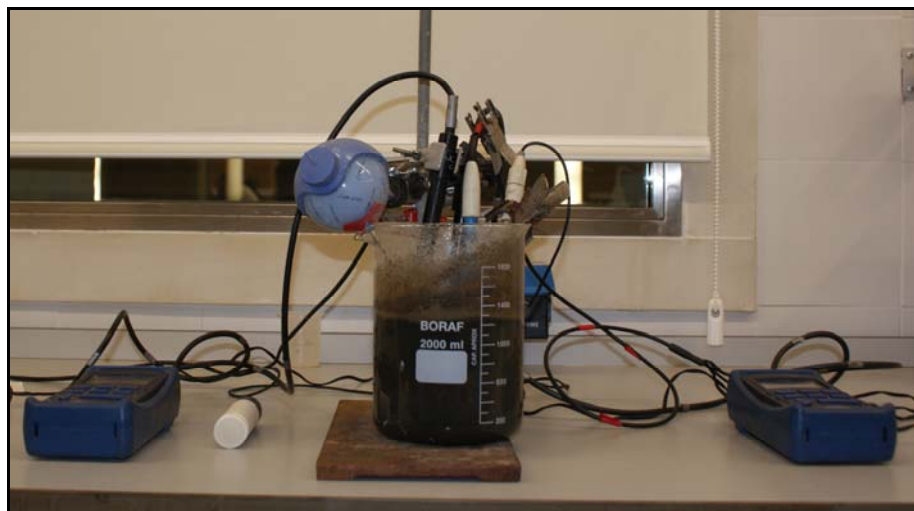


Ilustración 6. Montaje reducción Sulfatos.

Para la consecución del objetivo marcado, se analizó la concentración de sulfatos del agua existente en el vaso de incubación, cuyo volumen era conocido. Se midió a través de una sonda multiparamétrica Multi 340i la concentración de oxígeno disuelto durante varios días hasta alcanzar una concentración en torno a los 6 mg/l de oxígeno, a partir de la cual suponemos que todos los sulfuros contenidos en el sedimento ya han sido oxidados.

Una vez alcanzada la concentración deseada, se paró el agitador mecánico con el fin de que sedimentaran los sólidos y poder analizar la concentración de sulfatos contenida en el agua después de la agitación y aireación del sedimento. A continuación se muestra una tabla resumen con las concentraciones obtenidas:

Tabla 39: Resumen características experiencia reaireación sulfatos

vaso de prueba	3:25	Hora	OD (mg/L)
Día de puesta	31/07/2007	11:30	0,9
Hora puesta	10:45	15:30	4,16
Sulfatos iniciales	95 mg SO ₄ /l	17:20	4,58
		18:20	5,15
Día final	02/08/2007		
Hora final	12:15	12:15	5,78
Sulfatos final	707,5 mg SO ₄ /l		

Conocida la concentración inicial y final de sulfatos, y el volumen de agua contenido en el vaso se pueden calcular las moles de sulfatos transferidas desde los sedimentos a través de la siguiente expresión:

$$mi\ lim\ olesSO_4^{2-} = \frac{[SO_4^{2-}]_{final} - [SO_4^{2-}]_{inicial} * V_{H_2O}}{PesomolecularSO_4^{2-}}$$

Donde el peso molecular de los sulfatos es de 96.064 mg/mmol y el volumen de agua contenido en el vaso fue de 0.67 litros.

Dado que la reacción de oxidación de los sulfuros es la siguiente: $H_2S + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$, por cada mol oxidado de sulfuros se produce un mol de sulfatos.

Conocida la humedad del sedimento y la cantidad empleada en la incubación se puede obtener la cantidad de sulfuros por gramo de sedimento seco, que fue de 0.032 mmol H₂S/g.seco.

A través de la ecuación de oxidación se pueden obtener los moles de oxígeno consumido por mol de sulfuro oxidado, así como la cantidad de oxígeno en gramos necesaria para oxidar un gramo de sedimento seco. A continuación se muestra una tabla con los resultados obtenidos:

Tabla 40: Resultados oxidación de sulfuros.

Δ sulfatos	612,5 mg SO ₄ /l		
Moles sulfato	6,38 mmol/l	Peso mol.	96,064
Volumen de agua	0,67 l		
Humedad sedimento	60,59 (%)		
P. sedimento en el vaso	332,2 g		
Moles en Volumen total	4,29 mmol (SO ₄ ²⁻)		
Moles sulfuro	4,29 mmol (H ₂ S)	Peso mol.	33,064
	0,032 mmol H ₂ S/g Sed. Seco		
sulfuro x gr sedimento seco	1,12 mg H ₂ S/g Sed. Seco		
Reacción de oxidación:		$H_2S + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$	
O ₂ consumido	8,58 mmol (O ₂)		
O ₂ consumido	274,63 mg O ₂		
O ₂ consumido	408,06 mg O ₂ /l		
O ₂ consumido x gr sed sec.	2,10 mg O ₂ /g Sed. seco		

A modo de comprobación se ha comparado los resultados calculados sobre la cantidad de sulfuros contenida en los sedimentos con lo obtenido en el estudio realizado por Hernández, C. (2008) en el embalse de Beniarrés en la misma zona de muestreo, dando éstos últimos una relación de 0.0282 mmol H₂S/g. sed.seco. Aunque los resultados no son exactos, sí lo es el orden de magnitud, de hecho, el método empleado en la presente Tesina supone una diferencia del 12% respecto al método empleado por Hernández, C. Es decir, la estimación del contenido en sulfuros del sedimento podría realizarse a través del método empleado el cual resulta mucho más sencillo y económico.

A partir de los resultados obtenidos sobre consumo de oxígeno puede estimarse la Demanda de Oxígeno desde los Sedimentos (DOS) requerida para la oxidación de los sulfuros, la cual sería de 45.15g O₂/m².

Dado que la reacción de oxidación es de naturaleza puramente química, ésta se da con mayor rapidez, por lo que asumimos que a los 2 días se han oxidado todos los sulfuros contenidos en el sedimento, con lo que la DOS toma el siguiente valor: 22.58 g O₂/m²d.

A continuación se muestra una tabla resumen con valores típicos de Demanda de Oxígeno desde los Sedimentos obtenidos de diversas fuentes bibliográficas:

Tabla 41: Comparación bibliográfica de la DOS.

	DOS	Unidades	Tipo de sedimento	Autores
Surface Water-Quality Modeling	0,06-2	g/m ² d		Chapra (1997)
Nitrogen and Phosphorus Flux rates from Sediment in the Lower St. Johns River Estuary.	0,147-0,045	mg/cm ² *h	Estuario	Lynette M. <i>et al</i> (2004)
A simple, Dynamic Model for the Simulation of the release of phosphorus from sediment in shallow, eutrophic systems.	0,8	g/m ² d	lago artificial de poca profundidad	Diederik, T (1990)
Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling Autor: George L. Bowie <i>et al</i>	1-7	g/m ² d	Green Bay, Lake Michigan	Gardiner <i>et al.</i> (1984)
	0-2,2	g/m ² d	Fish culture ponds	Shapiro and Zur (1981)
	0,4-2,6	g/m ² d	Swedish Lakes	Edberg and Hofsten (1973)
	5,5 (31-32,5°C) 5,1 (22,5-25,6°C) 2,1 (13,2-16,1°C)	g/m ² d	Horseshoe Lake, IL	Butts and Evans (1979)
	0,84-3,3 0,4-3,6	g/m ² d	Lake Apopka, Fl	Belanger (1981)
Sediment Flux Modeling Autor: Dominic M. DiToro	7,3	g/m ² d		Fillos and Molof (1972)
	0,292	g/m ² d		Lauria and Goodman (1983)
	1,68±0,56	g/m ² d		Gelda <i>et al</i> (1995)

Si comparamos el resultado obtenido en los ensayos realizados con los valores bibliográficos vemos que la DOS obtenida experimentalmente es entre 3 y 375 veces superior a los valores bibliográficos.

Cabe destacar que en condiciones “normales” los sedimentos no sufren procesos tan bruscos de agitación como al que se ha sometido la muestra, por lo que este valor calculado podría servir para estimar el efecto que un dragado, el cual sí provoca una agitación importante del sedimento, pudiera tener sobre la concentración de oxígeno disuelto en el agua y por ende sobre organismos que dependen del mismo para su supervivencia.

7. DESARROLLO Y CALIBRACIÓN DE UN MODELO MATEMÁTICO DE EVOLUCIÓN DEL FÓSFORO INORGÁNICO DISUELTO

7.1. Introducción a los modelos matemáticos

Dado que en ecosistemas de agua dulce, el principal nutriente limitante es el fósforo, y que, en el apartado referido a los resultados de transferencia de fosfatos, vimos como ninguno de los modelos empíricos se ajustaban correctamente, en el presente apartado se trata de obtener un modelo matemático mecanicista de evolución del fósforo inorgánico contenido en los sedimentos.

El modelo se ha planteado con el fin de reproducir el intercambio existente entre el sedimento y la columna de agua en el embalse de Beniarrés.

Para poder desarrollar e implementar el modelo resulta necesario disponer de información sobre las características del embalse de Beniarrés tanto del agua embalsada como del sedimento así como de los procesos que pueden afectar en el intercambio entre ambos.

Para la calibración del modelo resulta necesario disponer de información sobre la transferencia de fosfatos en condiciones anaerobias entre el sedimento y la columna de agua. Para ello emplearemos los resultados obtenidos en la parte experimental de la presente Tesina sobre transferencia de fósforo inorgánico.

7.2. Introducción al modelo de intercambio entre el sedimento y la columna de agua

Tal y como se comentó en los objetivos, el modelo se ha planteado con el fin de determinar la evolución de los fosfatos desde el sedimento hacia la columna de agua en el embalse de Beniarrés incluye dos partes:

- En la primera de ellas se trata de obtener las ecuaciones que representen los procesos de intercambio que se producen desde el sedimento hacia la columna de agua en el embalse de Beniarrés.
- Y en la segunda se trata de obtener las ecuaciones que reproduzcan los procesos de formación de fosfatos en los sedimentos.

Para modelar la primera parte anteriormente comentada, es decir la liberación desde los sedimentos cabe realizar varias consideraciones teóricas al respecto, las cuales vienen determinadas por el tipo de ecosistema a modelar:

- Al tratarse de un ecosistema con elevada profundidad la acción del viento no resulta tan determinante en la liberación de fosfatos, ya que éste no es capaz de alcanzar las capas profundas de la columna de agua y removerla.
- La bioturbación puede aumentar la transferencia desde el sedimento hacia la columna de agua.
- Los fosfatos transferidos desde el sedimento se encuentran en forma disuelta, por lo que la transferencia se realiza a través del agua intersticial que difunde hacia la columna de agua, si la concentración de la misma es menor.

Por todo ello asumimos que el intercambio se produce únicamente por procesos de difusión, al tratarse de ecosistemas profundos suponemos que el intercambio se lleva a cabo por procesos de difusión molecular y no turbulenta a través de la siguiente expresión:

$$V_{H_2O} \frac{d[PO_4^{3-}]_{H_2O}}{dt} = +Difusión$$

$$V_{H_2O} \frac{d[PO_4^{3-}]_{H_2O}}{dt} = +k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{Int.} - [PO_4^{3-}]_{H_2O}}{\Delta z}$$

Donde

k_D corresponde con el coeficiente de difusión (m^2/d^{-1})

ϕ corresponde con la porosidad del sedimento

A corresponde con el área de intercambio entre la columna de agua y el sedimento (m^2)

dz corresponde al gradiente vertical (m)

Sin embargo, como se ha comentado la bioturbación puede aumentar de manera significativa la transferencia, este aumento se incluye dentro del coeficiente de difusión (k_D).

Para modelar la segunda parte, es decir, la evolución de los fosfatos en el sedimento, se puede abordar de diferentes formas en función de los diferentes procesos que se desee reproducir.

Al igual que ocurre en cualquier modelo matemático, cuantos más procesos se reproduzcan mediante expresiones matemáticas, mayor representación de la realidad tendrá el modelo. Sin embargo también se hace necesario un mayor número de constantes e información sobre el ecosistema para poder implementar el modelo, lo cual resulta muy complicado y costoso. De ahí la necesidad de buscar modelos sencillos que nos permitan reproducir de una manera fiable la realidad sin que supongan un costo muy elevado.

Por ello para determinar la evolución de los fosfatos en el sedimento se han realizado diferentes pruebas con el modelo, desde modelos muy simples que únicamente incluyen la difusión hasta pruebas que incluyen procesos más complejos como la hidrólisis y mineralización del fósforo orgánico o la adsorción/desorción de los fosfatos retenidos en la matriz sólida del sedimento.

Este proceso en el cual se han ido introduciendo variables al modelo con el fin de reproducir de forma fiable la realidad se expondrá a continuación.

Cabe destacar que los modelos bibliográficos referidos al sedimento suelen realizarse suponiendo dos capas, una de ellas exterior y en condiciones óxicas y una inferior en condiciones anóxicas/anaerobias. Sin embargo, en la presente tesina únicamente se ha modelado suponiendo una capa, ya que en condiciones anaerobias/anóxicas ambas capas carecen de oxígeno.

7.3. Evolución del Modelo

Como se ha comentado, el modelo para la determinación de la concentración de fosfatos en la columna de agua, únicamente contiene procesos de difusión. Por lo que los esfuerzos se centrarán en determinar la concentración de fosfatos en el agua intersticial para cada momento determinado.

Para ello, se planteará un modelo matemático que sea capaz de reproducir los diferentes procesos que se producen en los sedimentos. Cabe destacar que estos procesos no resultan del todo conocidos, por lo que el modelo se planteará inicialmente de forma sencilla, modelando únicamente el proceso que resulta conocido, el cual es la difusión de fosfatos desde los sedimentos hacia la columna de agua:

$$V_{\text{int.}} \frac{d[PO_4^{3-}]_{\text{se dim.}}}{dt} = -\text{Difusión}$$

Sin embargo, el modelo debe incluir algún término más que compense la pérdida de fosfatos debida a la difusión,

$$V_{\text{int.}} * \frac{\partial [PO_4^{3-}]_{\text{se dim.}}}{\partial t} = -K_D * A * \Phi * \frac{\partial C}{\partial z} + W$$

$$[PO_4^{3-}]_{\text{se dim}(T)} = [PO_4^{3-}]_{\text{se dim}(T-1)} + \left(\frac{-K_D * A * \Phi * \left[\frac{[PO_4^{3-}]_{\text{se dim}(T-1)} - [PO_4^{3-}]_{H_2O(T-1)}}{\partial z} \right]}{V_{\text{int.}}} \right) * \Delta t + \left(\frac{\partial W}{\partial t} \right)$$

Donde W es una liberación de fosfatos, pero aún no hemos definido muy bien como se libera ni debido a qué procesos. Lo que si sabemos es que la liberación de fosfatos desde los sedimentos parece que sigue una cinética de primer orden, es decir, llega un momento en que se alcanza el equilibrio, o ya no quedan más fosfatos que liberar mientras no cambien las condiciones del medio. Por lo que suponemos que W tiene la siguiente forma:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = k * W_{tiempo} \quad \text{Si resolvemos la ecuación, queda:} \quad W = (w_0 * \theta^{(T-20)}) * e^{-kt}$$

Los modelos planteados necesitan de datos para su implementación. Parte de estos datos resultan conocidos y otros deben ser calibrados.

Dentro de los datos conocidos, ya sean de medición directa o a través de ecuaciones, se encuentran:

- El volumen de agua intersticial, el cual se obtiene a partir de la cantidad empleada de sedimento en cada experiencia y la humedad del mismo.
- La porosidad del sedimento, la cual se obtiene a través de la densidad tal y como se comentó en el apartado relativo a los cálculos realizados.
- El área de intercambio, la cual es conocida ya que se conocen las dimensiones del vaso empleado en cada experiencia.
- El gradiente vertical, el cual corresponde con la altura de la columna de sedimentos. Tal y como se comentó anteriormente, de forma general se asume que únicamente los primeros 10 cm de sedimento sufren procesos de intercambio con la columna de agua y dado que nuestra columna de sedimento resultaba conocida e inferior a los 10 cm, el gradiente vertical corresponde con la altura de la columna de sedimento empleado en cada experimento. La cual fue de aproximadamente de 4 cm para todas las temperaturas.
- La concentración de fosfatos tanto del agua intersticial como de la columna de agua se obtienen a través de los modelos matemáticos antes planteados.

Dado que aún existen incógnitas necesarias para la implementación del modelo, éstas se obtendrán a través de la calibración manual de las mismas, empleando como objetivo la minimización del error cuadrático. Las variables sujetas a calibración son:

- El coeficiente de difusión, K_D . (m^2/d)
- La variable llamada W_{tiempo} , que corresponde con la cantidad inicial de algún tipo de fósforo que se transformará en fosfatos dentro del agua intersticial. (mg)
- El coeficiente K, que corresponde con la velocidad de generación de fosfatos. (d^{-1})

Tras la calibración manual se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla 42: Constantes primera aproximación

	Unidades	10°C	15°C	20°C	25°C
Kd	m ² /d	0.02	0.02	0.02	0.02
$W_{tiempo}=w*\theta^{(T-20)}$	mg	0.002	0.0033	0.0045	0.006
K	d ⁻¹	0.27	0.28	0.3	0.37

Como puede observarse en la tabla, el coeficiente de difusión calibrado resulta igual para cada temperatura, por lo que parece que la temperatura no influye de forma destacada en la difusión de los fosfatos desde el sedimento hacia la columna de agua. Sin embargo podemos observar como el coeficiente de difusión resulta muy superior al coeficiente de difusión molecular del agua intersticial consultado bibliográficamente (0.0013-0.0017 m²/d), lo que parece indicar que en nuestro experimento se están produciendo procesos de bioturbación, tal y como se explicó anteriormente.

En el caso de las otras dos variables calibradas, se puede observar que el efecto de la temperatura sí influye tanto en la cantidad inicial de fósforo como en la velocidad con la que se transforma a fosfatos, aunque más adelante se comentarán estas variables en mayor profundidad.

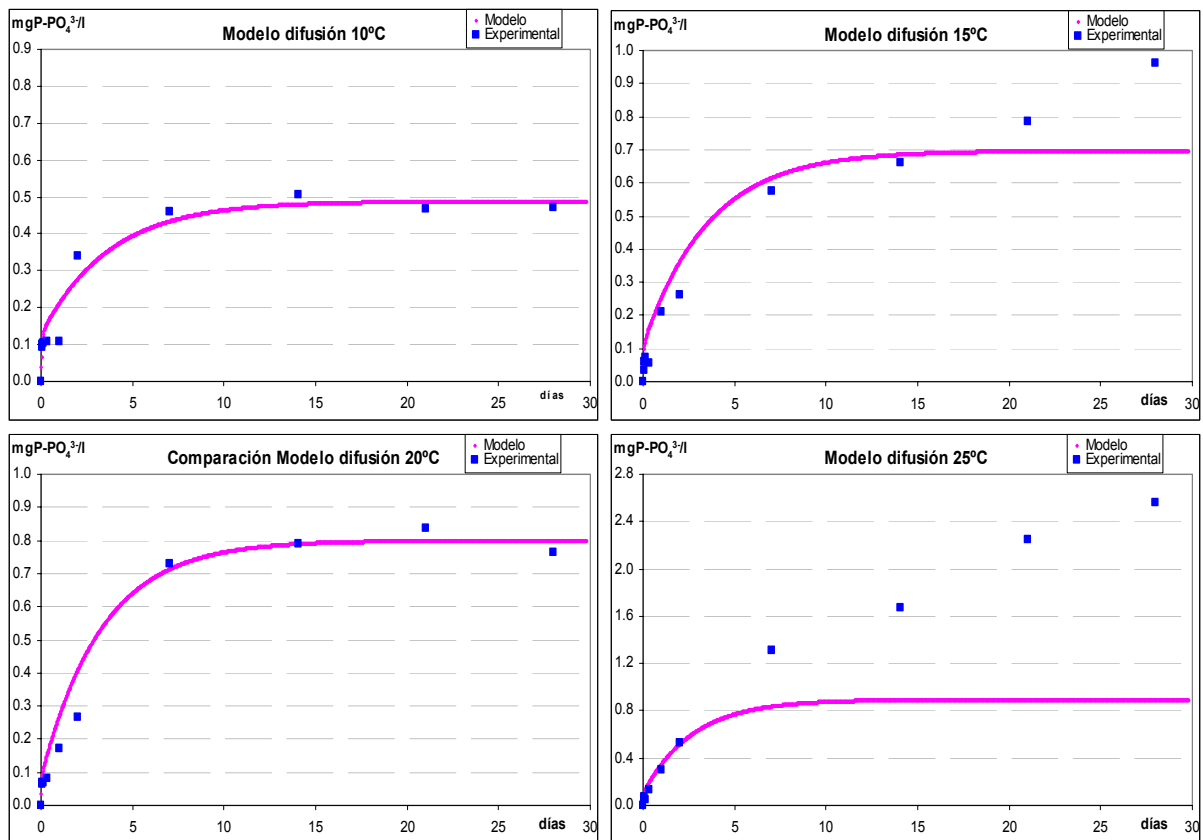


Figura 10. Resultados primera aproximación

Como puede observarse en las gráficas el modelo se ajusta para todas las temperaturas excepto en el caso de 15°C y 25°C. Recordemos que estas temperaturas diferían del resto ya que mientras en las demás temperaturas se alcanza un equilibrio para las condiciones dadas, aproximadamente en la primera semana, en el caso de 15°C y 25°C no llega a alcanzarse ese equilibrio, lo que parece indicar que existe algún tipo de transferencia desde el sedimento que no se produce por la transformación de ese fósforo a fosfatos. Por lo que resultaba necesario incluir un término que reprodujera esa transferencia, para ello se introdujo en el modelo una cantidad de fosfatos (Xd) ligada al sedimento que por reacciones de disolución/precipitación pasarán al agua intersticial y de ahí a la columna de agua en función del gradiente. Al incluirla en el modelo, éste toma la siguiente expresión:

$$V_{\text{int.}} * \frac{\partial [PO_4^{3-}]_{\text{se dim}}}{\partial t} = -K_D * A * \Phi * \frac{\partial C}{\partial z} + w * \theta^{(T-20)} * k + Xd \quad \text{Cuya resolución es:}$$

$$[PO_4^{3-}]_{\text{se dim}(T)} = [PO_4^{3-}]_{\text{se dim}(T-1)} + \left(\frac{-K_D * A * \Phi * \frac{[PO_4^{3-}]_{\text{se dim}(T-1)} - [PO_4^{3-}]_{H_2O(T-1)}}{\partial z}}{V_{\text{int.}}} + \frac{Xd}{V_{\text{int.}}} \right) * \Delta t + \left(\frac{w * \theta^{(T-20)} * e^{-kt}}{V_{\text{int.}}} \right)$$

Al incluirse un término nuevo desconocido (Xd), éste se calibró manualmente obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 43. Resultados término Xd

	Unidades	10°C	15°C	20°C	25°C
Xd	mg/d	0.0001	0.0006	0.0001	0.063

Lo que quiere decir que existe una cantidad de fosfatos que va a liberarse de forma lineal desde los sedimentos hacia la columna de agua, que en el caso de la temperatura 25°C corresponde con 0.063 mg/d asociado a la matriz sólida del sedimento y en el caso de 15°C de 0.006mg/d. Gráficamente la calibración queda de la siguiente forma:

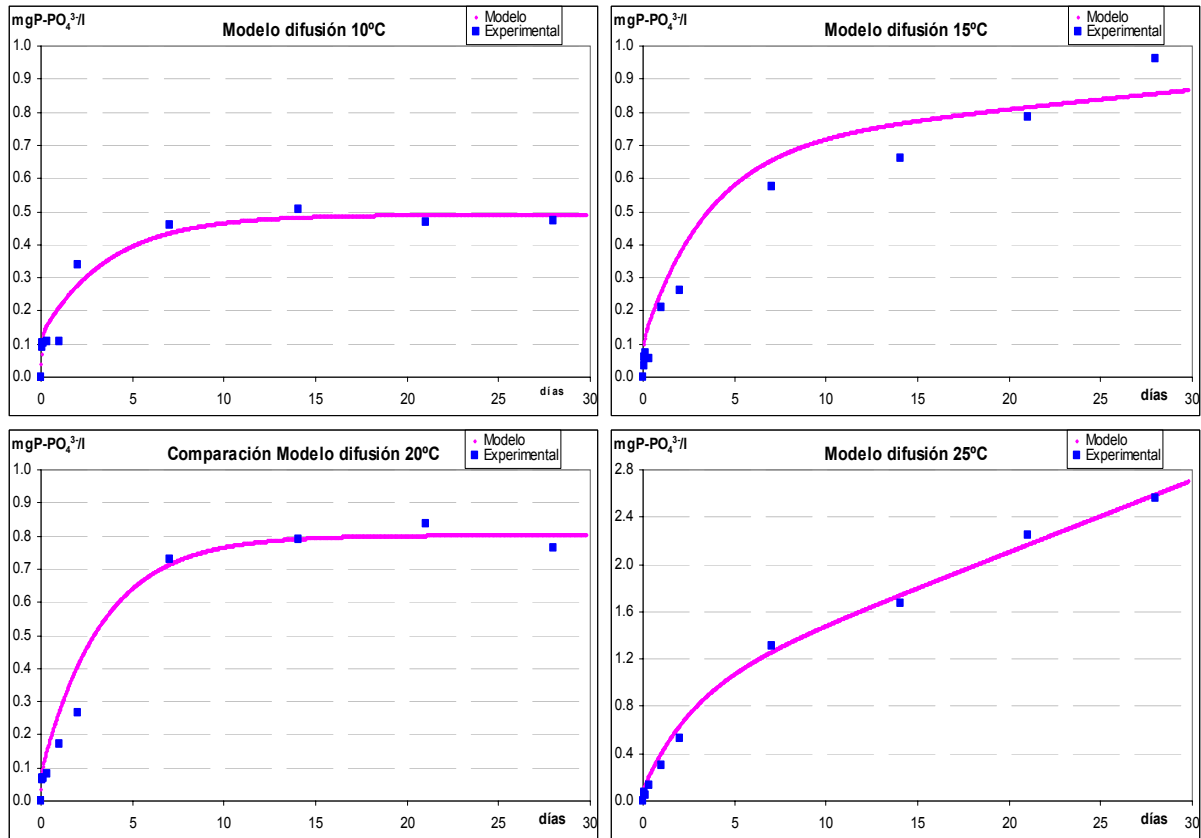


Figura 11. Resultados primera aproximación incluyendo término Xd.

Dado que la temperatura parece influir en la transferencia de nutrientes, y que normalmente se asume que las constantes de degradación varían en función de la temperatura, se obtuvo la constante de corrección de la temperatura a través del mínimo error cuadrado posible, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 44. Corrección temperatura K (cte degradación)

	K (d^{-1})	θ	Suma
	0.3194	1.021	0.000787
T °C	k calibrada	k modelo	Error
10	0.27000	0.25854	0.000131
15	0.28000	0.28735	0.000054
20	0.30000	0.31937	0.000375
25	0.37000	0.35497	0.000226

Otro aspecto importante es la cantidad inicial de fósforo se transformará a fosfatos en el agua intersticial. Dado que el sedimento introducido en cada uno de los vasos es el mismo y las cantidades añadidas en el desarrollo experimental resultan similares, parece que esas diferencias iniciales puedan ser debidas al efecto de la temperatura. Para ello, se ha obtenido de la misma forma anteriormente comentada la constante de corrección de la temperatura, obteniéndose el siguiente resultado:

Tabla 45. Corrección temperatura W (cantidad inicial)

	W_0 (mg PO_4^{3-})	θ	Suma
	0.00439	1.068	0.00030172
T °C	w experimental	w modelo	Error
10	0.00200	0.00229	0.000000
15	0.00340	0.00317	0.000000
20	0.00450	0.00439	0.000000
25	0.00600	0.00609	0.000000

Según lo obtenido resulta más importante el efecto de la temperatura en el caso de la cantidad inicial de fósforo que en la velocidad de transformación del mismo.

Sin embargo, en el presente modelo no se sabe de donde aparece esa cantidad de fósforo que sufre una transformación para convertirse en fosfatos. Podría deberse al fósforo orgánico disuelto contenido en el agua intersticial o bien por hidrólisis y posterior mineralización del fósforo orgánico retenido en los sedimentos. Tampoco queda claro de donde aparece esa cantidad de fósforo que pasa directamente a fosfatos (Xd), lo que parece claro es que no es debida a degradación del fósforo orgánico. Lo que parece claro es que el fósforo puede encontrarse de diferentes formas dentro del sedimento, disuelto o particulado, y que existen diferentes mecanismos por los que pueden aparecer fosfatos en el agua intersticial.

Por todo lo anteriormente comentado, el modelo planteado sirve como primera aproximación hacia la mejora de los conocimientos que de los procesos que se están produciendo en el propio sedimento se poseen. Resulta necesario, por tanto, profundizar en el modelo con el fin de determinar la naturaleza de los procesos y a qué velocidades se producen.

En primer lugar se trató de conocer el origen de los fosfatos que debían aparecer en el agua intersticial debido a degradación o mineralización del fósforo orgánico. Dado que en la caracterización físico-química del sedimento se obtuvieron concentraciones del agua intersticial así como de la matriz sólida de las diferentes formas en las que puede encontrarse el fósforo, la concentración inicial de fósforo orgánico disuelto era conocida. Por este motivo, se añadió otro componente al modelo con el fin de observar si ese fósforo que sufría procesos de degradación se correspondía con el fósforo orgánico disuelto contenido en el agua intersticial. El término incluido en el modelo corresponde con las ecuaciones de mineralización del fósforo orgánico, por lo que el modelo de evolución de fosfatos en el agua intersticial toma la siguiente expresión:

$$V_{int.} \frac{d[PO_4^{3-}]_{int.}}{dt} = -k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{int.} - [PO_4^{3-}]_{H_2O}}{dz} + k_{min} * [P_{org}]_{disuelto\ int.} * V_{int.} + Xd$$

Cuya resolución matemática empleando métodos numéricos, en concreto el método Euler, es:

$$\left[PO_4^{3-} \right]_{\text{int.}(T)} = \left[PO_4^{3-} \right]_{\text{int.}(T-1)} + \left(\frac{-D * A * \Phi * \left[PO_4^{3-} \right]_{\text{int.}(T-1)} - \left[PO_4^{3-} \right]_{H_2O(T-1)}}{V_{\text{int.}}} + \frac{k_{\text{min}} * [Porg]_{\text{disuelto int.}(T-1)} * V_{\text{int.}}}{V_{\text{int.}}} + \frac{Xd}{V_{\text{int.}}} \right) * \Delta t$$

Cabe destacar que en este caso se habla de concentración de fosfatos en el agua intersticial puesto que se ha distinguido entre la evolución de la matriz sólida del sedimento y el agua intersticial del mismo, la cual es la que sufre procesos de difusión.

Una vez incluido el término correspondiente a la degradación del fósforo orgánico, se procedió a la implementación del modelo empleando las constantes calibradas anteriormente para observar si el modelo se ajustaba a la realidad. Sin embargo el modelo resultante no se correspondía con los datos experimentales observados.

A continuación se muestra gráficamente el resultado de dicha calibración:

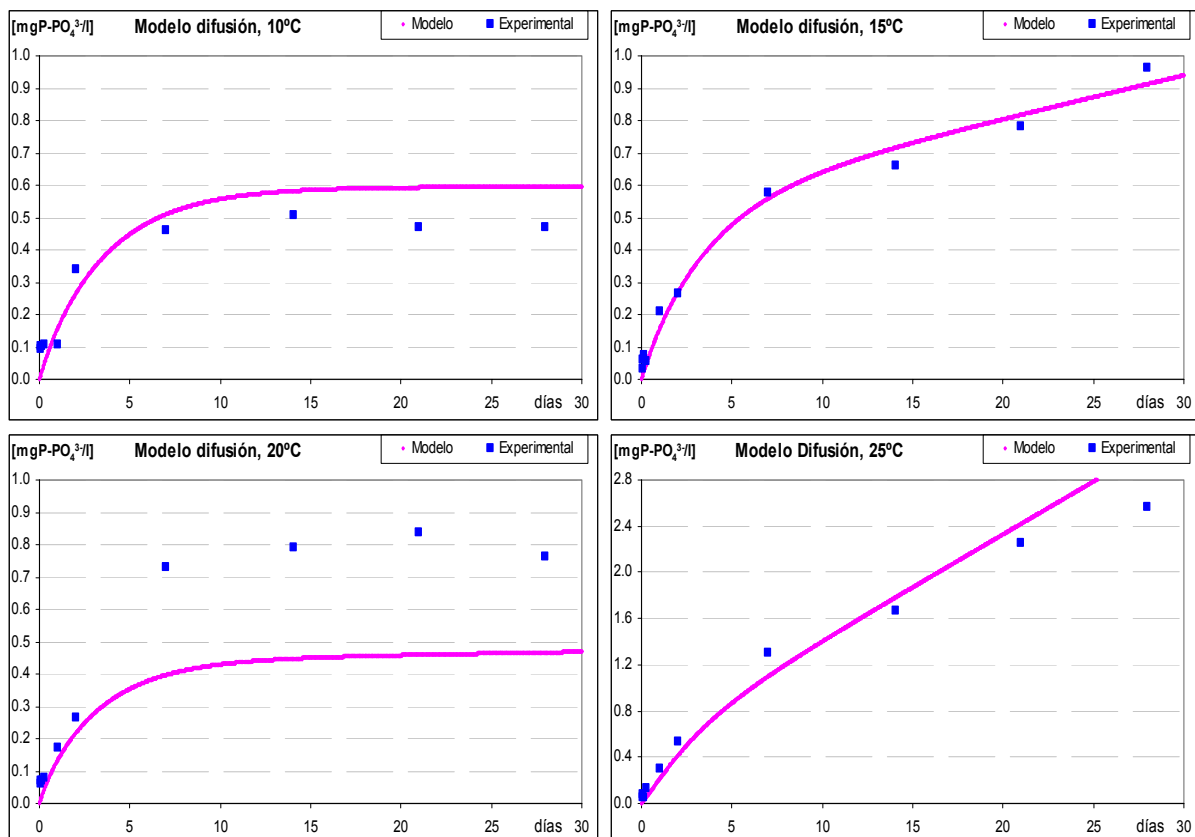


Figura 12. Resultados segunda aproximación

Para el caso de la temperatura más baja (10°C), el fósforo orgánico disuelto resultaba superior a la cantidad necesaria para ajustarse a los datos experimentales, en este caso nos referimos a la concentración inicial y no a la velocidad de degradación del mismo. Podría ocurrir que al ser una temperatura tan baja no todo el fósforo orgánico disuelto este disponible para su mineralización.

Sin embargo para la temperatura 20°C, la cantidad inicial de fósforo orgánico contenido en el sedimento resulta insuficiente para alcanzar las concentraciones experimentales en la columna de agua. Para el caso de las temperaturas 15°C y 25°C vemos como el modelo ajusta mejor, pero cabe comentar que el origen de este fósforo se debe a esa cantidad de fósforo que pasa directamente a fosfatos (Xd). Sin embargo, si eliminamos este aporte lineal de fosfatos en ambas temperaturas la cantidad inicial de fósforo orgánico disuelto resulta insuficiente especialmente en el caso de 25°C. Por lo que en el sedimento debían producirse otros procesos ligados al fósforo particulado que aumentarían la cantidad de fósforo orgánico disuelto que posteriormente se mineralizara a fosfatos.

A parte de todo lo anteriormente descrito, teóricamente se ha aceptado que los sedimentos se encuentran en un “pseudo-equilibrio” entre las formas disueltas y particuladas, por lo que no parece lógico que la concentración de las formas disueltas vaya disminuyendo debido a la difusión sin que otros procesos ocurran con el fin de reestablecer el equilibrio.

Por todo esto, se planteo un nuevo modelo para la evolución de los fosfatos en el agua intersticial que fuera capaz de reproducir los diferentes procesos que se producen en el sedimento. Para ello resultó necesario incluir y modelar diferentes compuestos de fósforo tanto disueltos como particulados.

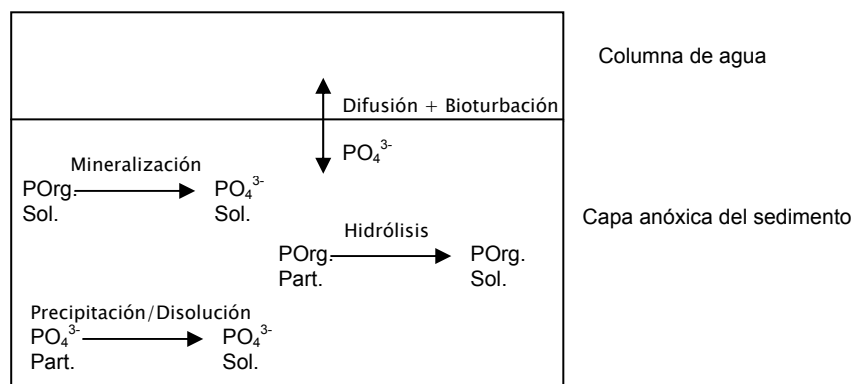
En el apartado referido al ciclo del fósforo se definieron las diferentes formas en las que puede encontrarse el fósforo y las diferentes reacciones que puede sufrir. Sin embargo no todas se pueden modelar ya que el esfuerzo necesario para poder implementar un modelo tan complejo resultaría muy costoso.

Del ciclo teórico del fósforo y la información aportada en las primeras aproximaciones del modelo se decidió modelar las siguientes formas del fósforo:

- Fósforo orgánico disuelto, el cual sufre procesos de mineralización que hace que disminuya su concentración, pero aumenta debido a la hidrólisis del fósforo orgánico particulado.
- Fósforo orgánico particulado, dado que no existen aportes externos de materia orgánica únicamente sufre procesos de hidrólisis que disminuyen su concentración.

- Fósforo inorgánico disuelto, el cual disminuye debido a la difusión hacia la columna de agua y aumenta por los procesos de mineralización del fósforo orgánico disuelto y por los procesos de precipitación/disolución del fósforo inorgánico particulado retenido en los sólidos.
- Fósforo inorgánico particulado, este proceso resulta el más complicado de modelar puesto que depende de las condiciones redox del sedimento así como a de la naturaleza del compuesto, pues no todo el fósforo inorgánico puede sufrir estas reacciones.

A continuación se muestra un esquema con los diferentes compuestos y modelos que se decidieron incluir en el modelo.



Esquema 5: Reacciones y compuestos modelados, tercera aproximación

Las ecuaciones planteadas con el fin de modelar las diferentes formas en que se encuentra el fósforo y las reacciones que pueden producirse se mostrarán a continuación.

Cabe destacar que dado que los diferentes compuestos pueden encontrarse en forma particulada o soluble, habrá que distinguir en las ecuaciones del modelo el volumen que ocupa la matriz sólida y el agua intersticial en función del compuesto que desee modelarse.

La resolución de las diferentes ecuaciones se ha llevado a cabo por métodos numéricos, en concreto con el método denominado método Euler. Este método permite calcular la concentración en un instante determinado a partir del valor del tiempo anterior. Hay que remarcar que cuanto menor sea el valor del paso de tiempo h , mayor exactitud tendrá la solución dada.

Evolución de los fosfatos en la columna de agua:

$$V_{H_2O} \frac{d[PO_4^{3-}]}{dt} = +Difusión$$

$$V_{H_2O} \frac{d[PO_4^{3-}]}{dt} = +k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{Int.} - [PO_4^{3-}]_{H_2O}}{dz}$$

$$\text{Resolución: } [PO_4^{3-}]_t = [PO_4^{3-}]_{t-1} + \left(\frac{k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{Int.t-1} - [PO_4^{3-}]_{H_2O,t-1}}{dz}}{V_{H_2O}} \right) * \Delta t$$

Evolución Fosfatos en el agua intersticial del sedimento $[PO_4^{3-}]_{int.}$:

$$V_{int.} \frac{d[PO_4^{3-}]_{int.}}{dt} = -\text{Difusión} + \text{mineralización} P_{org. Dis} \pm \text{precipitación / disolución}$$

$$V_{int.} \frac{d[PO_4^{3-}]_{int.}}{dt} = -k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{Int.} - [PO_4^{3-}]_{H_2O}}{dz} + k_{min} * [P_{Org.dis.}]_{int.} * V_{sed} + [PO_4^{3-}]_{Part} * K_{des} * V_{sed}$$

$$\text{Resolución: } [PO_4^{3-}]_t = [PO_4^{3-}]_{t-1} + \left(-\frac{k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{Int.t-1} - [PO_4^{3-}]_{H_2O,t-1}}{dz}}{V_{int.}} \right) * \Delta t + \frac{1}{V_{int.}} (k_{min} * [P_{Org.dis.}]_{int.t-1} * V_{int.}) * \Delta t + ([PO_4^{3-}]_{Part, t-1} * K_{des} * \frac{V_{sed}}{V_{int.}}) * \Delta t$$

Evolución Fósforo Orgánico Disuelto en el agua intersticial ($[P_{Org. disuelto}]$):

$$V_{int.} \frac{d[P_{org.dis.}]_{int.}}{dt} = \text{Hidrólisis} P_{particulado} - \text{mineralización}$$

$$V_{int.} \frac{d[P_{org.dis.}]_{int.}}{dt} = K_{Hidrolisis} * [P_{Org.part}]_{sed} * V_{sed} - K_{min} * [P_{org.dis.}]_{int.} * V_{int.}$$

Resolución:

$$[P_{org.dis.}]_{int.t} = [P_{org}]_{int.t-1} + \left((K_{Hidrolisis} * [P_{Org.part}]_{sed,t-1} * \frac{V_{sed}}{V_{int.}}) * \Delta t \right) - \left((K_{min} * [P_{org.dis.}]_{int.t-1}) * \Delta t \right)$$

Evolución del Fósforo Orgánico Particulado ($[P_{Org. particulado}]$):

$$V_{sed} \frac{d[P_{Org.part}]_{sed.}}{dt} = -\text{Hidrólisis} P_{particulado}$$

$$V_{sed} \frac{d[P_{Org.part}]_{sed.}}{dt} = -k_{Hidrolisis} * [P_{Org.part}]_{sed.} * V_{sed.}$$

$$\text{Resolución: } [P_{Org.part}]_{sed.t} = [P_{Org.part}]_{sed.t-1} + (-k_{hidrolisis} * [P_{Org.part}]_{sed.t-1}) * \Delta t$$

Evolución del Fósforo Inorgánico que sufre procesos de precipitación/disolución $[PO_4^{3-}]_{particulado}$

$$V_{sed} \frac{d[PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed.}}{dt} = -Disolución[PO_4^{3-}]_{sed}$$

$$V_{sed} \frac{d[PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed.}}{dt} = -K_{des} * [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed} * V_{sed.}$$

Resolución: $[PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed.t} = [PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed.t-1} + (-K_{des} * [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.t-1}) * \Delta t$

A continuación se enumeraran las diferentes constantes e información necesaria para la implementación del modelo, así como el modo en que se han obtenido los diferentes parámetros:

- **Kd**, es el coeficiente de difusión aunque en nuestro caso incluye la difusión molecular y la bioturbación. La obtención del mismo se realizará a partir de la calibración manual del modelo. (m²/d)
- **ϕ** corresponde con la porosidad del sedimento y se ha obtenido a partir de la densidad del mismo, tal y como se comentó en el apartado cálculos previos. Toma un valor de 0.799
- **A**, es el área de intercambio entre el sedimento y la columna de agua, la cual corresponde con el área del vaso experimental empleado. Toma un valor de 0.000608 m².
- **Dz**, hace referencia al gradiente vertical, el cual se corresponde con la altura de la columna de sedimentos, tal y como se comentó. Esta altura es de 0.04 m
- **[PO₄³⁻]_{int}**, es la concentración de fosfatos en el agua intersticial para un tiempo dado. Esta concentración es una incógnita que se obtendrá a partir de un modelo matemático. El subíndice “int” hace referencia a que los fosfatos se encuentran de forma disuelta en el agua intersticial. Para poder implementar el modelo es necesario conocer la concentración inicial, es decir, en el t=0. Esta concentración es conocida gracias a la caracterización físico-química del agua intersticial. $[PO_4^{3-}]_{intT=0} = 0.67 \text{ mg P-}PO_4^{3-}/l \text{ (=g/m}^3\text{)}$.
- **[PO₄³⁻]_{H₂O}**, hace referencia a la concentración de fosfatos en la columna de agua para un tiempo dado. La obtención de esta concentración es el objetivo del modelo. Se ha seleccionado la concentración de fosfatos en la columna de agua como objetivo debido a la facilidad para obtener estas concentraciones en la columna de agua. Existen valores experimentales con el fin de poder calibrar el modelo. El subíndice “H₂O” hace referencia a que los fosfatos se encuentran disueltos en el volumen de la columna de agua. (mg/l =g/m³).

- V_{H_2O} , corresponde con el volumen contenido en la columna de agua. El volumen varía para cada temperatura,

	10°C	15°C	20°C	25°C
$V_{H_2O} (m^3)$	0,000831	0,000857	0,000903	0,000846

- K_{min} , corresponde con la velocidad de mineralización del fósforo orgánico disuelto, es decir, la velocidad con la que se transforma en fosfatos. La obtención de la constante se realizará a través de la calibración manual del modelo. (d^{-1})
- $[P_{Org\ dis.}]_{int.}$, hace referencia a la concentración de fósforo orgánico disuelto contenido en el agua intersticial del sedimento para tiempo t. Al igual que ocurría con la concentración de fosfatos en el agua intersticial, ésta concentración se obtendrá a partir de modelos matemáticos. Para ello también resulta necesario conocer la concentración inicial. $[P_{Org\ dis.}]_{int.} = [P_{total}]_{int.} - [PO_4^{3-}]_{int.} = 2.285\ mg\ P/l$.
- $V_{int.}$, corresponde con el volumen de agua intersticial del sedimento. El volumen de agua intersticial se ha obtenido a partir de la caracterización del sedimento (humedad) y el contenido en cada vaso. De esta forma el volumen difiere en cada temperatura:

	10°C	15°C	20°C	25°C
$V_{int.} (m^3)$	0,000209	0,000194	0,000158	0,000199

- $[PO_4^{3-}]_{part.}]_{sedim.}$, hace referencia a la concentración de fósforo inorgánico particulado retenido en la matriz sólida del sedimento, es decir, en el volumen de sedimento seco. Al igual que el resto de formas en las que se encuentra el fósforo, ésta se obtendrá también a partir de un modelo matemático. ($mg\ P/l = g/m^3$)
- K_{des} , corresponde con la velocidad con que el fósforo inorgánico particulado pasa a disuelto, es decir, la velocidad con la que se producen los procesos de disolución. (d^{-1})
- $V_{Sed.}$ Corresponde con el volumen que ocupa la matriz sólida del sedimento. Al igual que en el caso del volumen de agua intersticial, éste varía para cada temperatura,

	10°C	15°C	20°C	25°C
$V_{Sed.} (m^3)$	0,000053	0,000049	0,000040	0,000050

- $[P_{Org. part}]_{Sed.}$, es la concentración de fósforo orgánico particulado retenido en la matriz sólida del sedimento. Al igual que en el resto se obtendrá a través del modelo matemático planteado, aunque resulta necesario conocer su concentración inicial para poder implementar el modelo. ($mg\ P/l = g/m^3$)
- $K_{hidrólisis}$, corresponde con la velocidad con la que se produce la hidrólisis del fósforo particulado, es decir, la velocidad con la que el fósforo orgánico particulado pasa a fósforo orgánico disuelto. La obtención de la constante se realizará a través de la calibración manual del modelo. (d^{-1})

- Δt , corresponde con el incremento de tiempo necesario para resolver el modelo a través de métodos numéricos. En nuestro caso se ha seleccionado un incremento de 0.02 días. El incremento de tiempo resulta tan pequeño para obtener mayor precisión en los resultados y así evitar problemas de estabilidad numérica.

Dado que en la caracterización físico-química del sedimento no se analizó que parte del fósforo total particulado correspondía con un origen orgánico ni que parte resulta de fósforo inorgánico intercambiable, ya que no todo puede sufrir procesos de disolución tal y como se ha comentado anteriormente, resultó necesario emplear porcentajes obtenidos en sedimentos de similar composición. De esta forma se emplearon los resultados obtenidos para la Albufera de Valencia, dada la similar composición físico-química del suelo y de los sedimentos depositados. Los cuales fueron: 60% del fósforo se encuentra en forma inorgánica pero retenido en el sedimento, el 10.2% del fósforo se encuentra de forma inorgánica pero intercambiable y el resto corresponde con fósforo orgánico (29.8%).

A continuación se muestra gráficamente la calibración del modelo planteado:

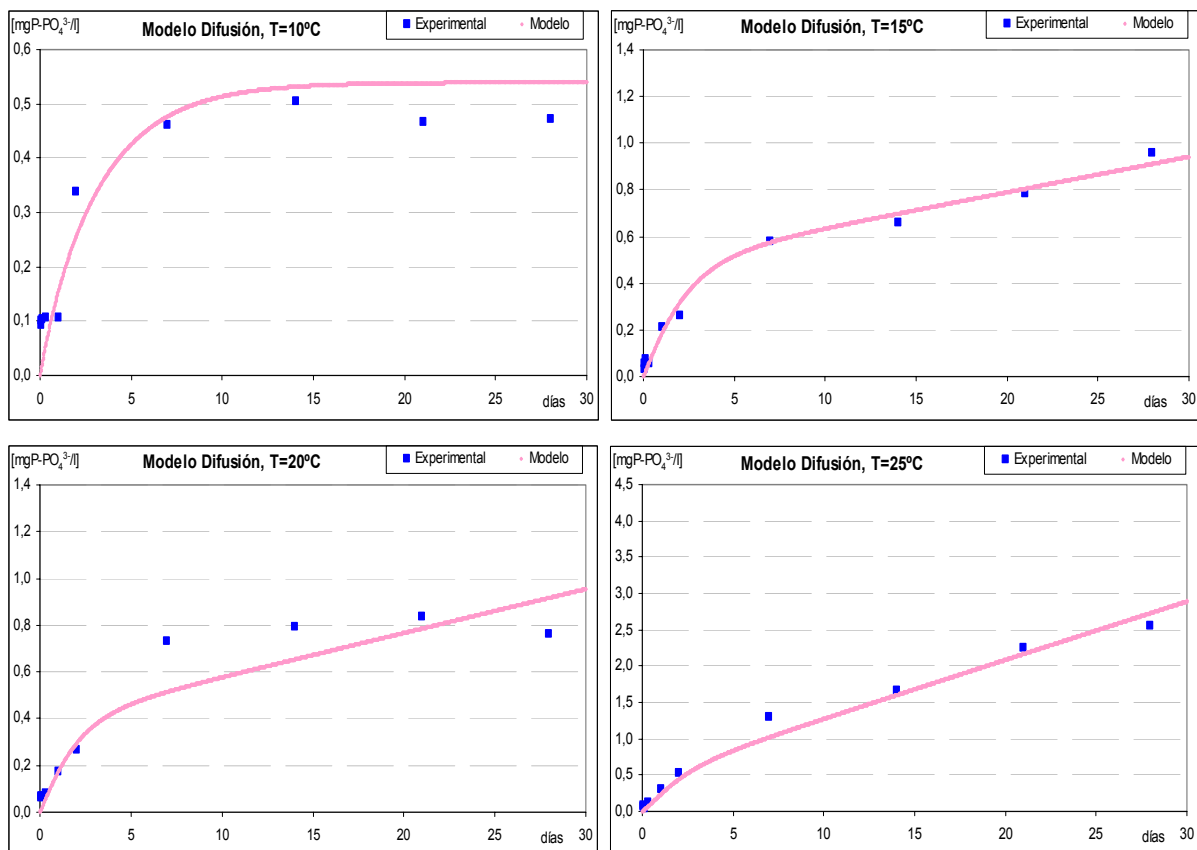


Figura 13. Resultados tercera aproximación

A continuación se muestra una tabla resumen con el valor de las diferentes variables calibradas:

Tabla 46. Calibración tercera aproximación.

	10°C	15°C	20°C	25°C
Kdifusion	0,002	0,002	0,002	0,002
Khidrolisis	0,00035	0,0004	0,0004	0,0004
Kminer.	0,3	0,5	0,6	0,6
Kdes	0,00000	0,00017163	0,00026372	0,00089756

Observando los resultados vemos como el modelo ajusta correctamente. Sin embargo, si revisamos conceptualmente el modelo podemos ver como las condiciones iniciales del sedimento determinan prácticamente la evolución del modelo planteado. El fósforo orgánico disuelto también debe sufrir procesos de difusión hacia la columna de agua que en el modelo no se tiene en cuenta. Se puede observar como los procesos de mineralización e hidrólisis adquieren mayor importancia que los de precipitación/disolución y esto no tiene mucha lógica, ya que nos encontramos en condiciones anaerobias/anóxicas.

Por lo que resulta necesario desarrollar otro modelo en el que las características iniciales no influyan de manera tan significativa y que los procesos de precipitación/disolución adquieran una mayor influencia en las concentraciones de fósforo inorgánico disuelto.

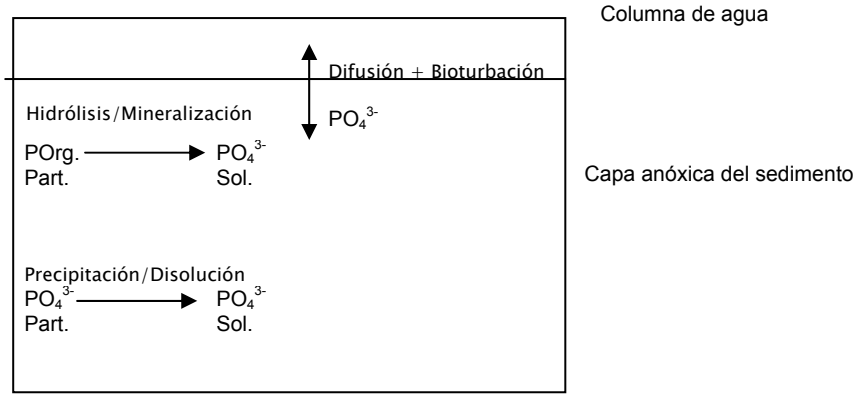
7.4. Modelo de evolución del Fósforo particulado y disuelto

7.4.1. Desarrollo teórico del modelo

El modelo final planteado incluyó las diferentes formas en las que se encuentra el fósforo:

- Fósforo orgánico particulado, dado que no existen aportes externos de materia orgánica únicamente sufre procesos de hidrólisis y posterior mineralización que disminuyen su concentración. Este es uno de los términos modificados para evitar que las condiciones iniciales determinen la liberación de fosfatos.
- Fósforo inorgánico disuelto, el cual disminuye debido a la difusión hacia la columna de agua y aumenta por los procesos de mineralización del fósforo orgánico disuelto y por los procesos de precipitación/disolución del fósforo inorgánico particulado retenido en los sólidos.
- Fósforo inorgánico particulado intercambiable, este proceso resulta el más complicado de modelar puesto que depende de las condiciones redox del sedimento así como de la naturaleza del compuesto y su equilibrio de adsorción/desorción.

A continuación se muestra un esquema con los diferentes compuestos y modelos que se han decidido incluir en el modelo.



Esquema 6: Reacciones y compuestos modelados, final

7.4.2. Desarrollo matemático del modelo

A continuación se muestran las ecuaciones que se han planteado para modelar los diferentes compuestos que intervienen en la transferencia de fosfatos entre la columna de agua y el sedimento así como la resolución de las mismas.

Evolución de los fosfatos en la columna de agua:

$$V_{H_2O} \frac{d[PO_4^{3-}]}{dt} = +Difusión$$

$$V_{H_2O} \frac{d[PO_4^{3-}]}{dt} = +k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{Int.} - [PO_4^{3-}]_{H_2O}}{dz}$$

$$Resolución: [PO_4^{3-}]_t = [PO_4^{3-}]_{t-1} + \left(\frac{k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{Int.t-1} - [PO_4^{3-}]_{H_2O,t-1}}{dz}}{V_{H_2O}} \right) * \Delta t$$

Evolución Fosfatos en el agua intersticial del sedimento $[PO_4^{3-}]_{int.}$:

$$V_{int.} \frac{d[PO_4^{3-}]_{int.}}{dt} = -Difusión + mineralización $P_{org.Part} \pm precipitación / disolución$$$

$$V_{int.} \frac{d[PO_4^{3-}]_{int.}}{dt} = -k_D * \phi * A * \frac{[PO_4^{3-}]_{Int.} - [PO_4^{3-}]_{H_2O}}{dz} + k_{min} * [P_{Org.part.}]_{sed} * V_{sed} + (-k_1 * [PO_4^{3-}]_{int} * V_{int} * ([PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.max} - [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed}) * V_{sed} + k_2 * [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed} * V_{sed}$$

Resolución:

$$\begin{aligned}
 [PO_4^{3-}]_{int.t} &= [PO_4^{3-}]_{int.t-1} + \left(- \left(\frac{k_D * \phi * A * [PO_4^{3-}]_{Int.t-1} - [PO_4^{3-}]_{H_2O.t-1}}{V_{int}} \right) * \Delta t \right) + \\
 &+ \frac{1}{V_{int}} (k_{min} * [P_{Org.part.}]_{sed.t-1} * V_{sed.}) * \Delta t + \left((-k_1 * [PO_4^{3-}]_{int.t-1} * ([PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.max} - [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.t-1}) + \right. \\
 &\left. (k_2 * [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.t-1}) \right) * \frac{V_{sed.}}{V_{int}} * \Delta t
 \end{aligned}$$

Evolución del Fósforo Orgánico Particulado([P. Orgánico particulado]):

$$V_{sed} \frac{d[P_{Org.part.}]_{sed.}}{dt} = -(Hidrólisis / Mineralización) P_{particulado}$$

$$V_{sed} \frac{d[P_{Org.part.}]_{sed.}}{dt} = -K_{min} * [P_{Org.part.}] * V_{sed.}$$

Resolución: $[P_{Org.part.}]_{sed.t} = [P_{Org.part.}]_{sed.t-1} + (-k_{min} * [P_{Org.part.}]_{sed.t-1}) * \Delta t$

Evolución del Fósforo Inorgánico que sufre procesos de precipitación/disolución [PO₄³⁻ particulado]:

$$V_{sed} \frac{d[PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed.}}{dt} = -Adsorción / desorción [PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed}$$

$$\begin{aligned}
 V_{sed} \frac{d[PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed.}}{dt} &= (k_1 * [PO_4^{3-}]_{int} * V_{int} * ([PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.max} - [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.} * V_{sed.}) \\
 &- k_2 * [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.}) * V_{sed.}
 \end{aligned}$$

Resolución:

$$\begin{aligned}
 [PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed.t} &= [PO_4^{3-}]_{particulado}]_{sed.t-1} + (k_1 * [PO_4^{3-}]_{int.t-1} * \frac{V_{int}}{V_{sed.}} * ([PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.max} - [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.t-1}) - \\
 &(k_2 * [PO_4^{3-}]_{part.}]_{sed.t-1}) * \Delta t
 \end{aligned}$$

7.4.3. Nomenclatura de los modelos matemáticos planteados y su implementación

La nomenclatura empleada resulta muy similar a la anteriormente descrita, únicamente varía el significado de la Kmin que en este caso incluye hidrólisis y mineralización. También varía la modelación de los procesos de adsorción/deserción.

En el caso de éstos últimos, se ha modelado como un equilibrio entre las formas disueltas y particuladas en función de la concentración de las mismas y la capacidad de retención máxima de fósforo inorgánico particulado intercambiable, de esta forma:

- K_1 , es la velocidad con la que se producen los procesos de adsorción del fósforo inorgánico disuelto. La obtención de la constante se realizará a través de la calibración manual. (l/mg d)
- $[PO_4^{3-}]_{sed.max}$, corresponde con la concentración máxima de fósforo inorgánico intercambiable que el sedimento es capaz de retener. Se obtendrá mediante de la calibración manual del modelo. (mgP/L) Aunque en el modelo se incluya en forma de concentración por volumen de sedimento total resulta más correcto hablar de mg de P/ kg de sedimento seco.
- K_2 , corresponde con la velocidad con que el fósforo inorgánico particulado pasa a disuelto, es decir, la velocidad con la que se producen los procesos de disolución. (d^{-1})
- K_{min} , hace referencia a la constante de hidrólisis y mineralización, la cual se obtendrá a través de la calibración manual del modelo.

7.5. Calibración del modelo

7.5.1. Introducción

La utilización de un modelo u otro depende de su capacidad para representar situaciones lo más cercanas posible a la realidad. Para lograr este objetivo se hace necesario encontrar, no sólo las ecuaciones que mejor representen la dinámica de la variable a modelar sino también encontrar el valor de las constantes que mejor se ajuste a esa realidad que se pretende reproducir. A la acción de ajustar los resultados predichos por el modelo a valores que representen en mayor medida los datos de referencia es lo que se conoce como calibración.

Para llevar a cabo el proceso de calibración resulta necesario realizar varias etapas. Una vez definidas las ecuaciones matemáticas que representan los procesos a modelar, hay que determinar las variables que afectan al modelo y cuales de ellas pueden obtenerse a partir de datos de campo o valores bibliográficos. Resulta necesario conocer de qué manera afectan esas variables al modelo y que importancia tienen en el mismo, este proceso se conoce como análisis de sensibilidad. Y por último la calibración propiamente dicha, en la que se realizan simulaciones variando los parámetros que resultaron significativos hasta encontrar el valor que mejor represente la realidad del sistema.

7.5.2. Identificación de los parámetros a calibrar

En el apartado correspondiente a la nomenclatura se definieron las diferentes variables a calibrar así como la información necesaria para la implementación del modelo, por lo que a continuación se enumerarán las diferentes variables a calibrar:

- El coeficiente de difusión, K_d (m^2/d) y su factor de corrección de la temperatura.
- La constante de mineralización, $K_{min.}$ (d^{-1}) y su factor de corrección de la temperatura
- La constante de adsorción, K_1 ($l/mg d$) y su factor de corrección de la temperatura
- La constante de desorción, K_2 (d^{-1}) y su factor de corrección de la temperatura
- La capacidad máxima de retención, $[PO_4^{3-}]_{sed.max}$ y su factor de corrección de la temperatura

7.5.3. Análisis de sensibilidad

Antes de empezar con la calibración, propiamente dicha, del modelo de transferencia de fosfatos entre la columna de agua y el sedimento, es necesario conocer que parámetros afectan más notablemente en el modelo. A este proceso se le llama análisis de sensibilidad y se trata de averiguar la sensibilidad que presenta una variable a las variaciones de los valores de los distintos parámetros que son objeto de calibración. El objetivo de esta fase es doble, por un lado determinar los parámetros más significativos y por otro, se puede observar de qué manera afecta al modelo cada parámetro.

Existen diferentes metodologías para llevar a cabo el análisis de sensibilidad, en la presente tesina se ha empleado la metodología propuesta por Hopkins en 1983 referente a la sensibilidad relativa y toma la siguiente expresión:

$$S_k = \frac{\frac{\Delta c}{c}}{\frac{\Delta k}{k}}$$

En donde S_k es la sensibilidad relativa, c es la variable de estado y k es el parámetro considerado. Se trata de observar cómo variaría el valor de la variable de estado, en nuestro caso la concentración de fosfatos en la columna de agua, si el parámetro variara un determinado porcentaje.

A continuación se muestra una tabla resumen con los resultados del análisis de sensibilidad:

Tabla 47. Resultados análisis sensibilidad

Parámetro o intervalo	Kdif 0.015-0.02 (m ² /d)	θKdif 1.05-1.08	Kmin. 0.0002 - 0.0003 (d-1)	θmin. 1,05 - 1,08	K1 0.014 - 0.02 (d-1)	θk1. 0,96 - 0,9	K2 0.01 - 0.015 (d-1)	θk2. 1,06 - 1,1	[PO4 ³⁻] part.max. 51-60	θ[PO4 ³⁻] part.max. 0,98-0,9
	max/med	max/med	max/med	max/med	max/med	max/med	max/med	max/med	max/med	max/med
Sk	1,0/0,021	0,25/0,065	0,063/0,039	0,32/0,25	0,51/0,33	3,22/2,08	0,75/0,68	3,55/3,25	1,59/1,10	6,87/5,24
Desv.est.	0,051	0,02	0,018	0,059	0,137	0,859	0,114	0,566	0,406	1,590

Tal y como cabía esperar según la revisión teórica de las reacciones del fósforo en los sedimentos, el modelo de adsorción/desorción adquiere una importancia significativa importante dentro del modelo, de hecho las variables que intervienen en los citados procesos son las que alcanzan un valor más elevado de la Sk. Aunque cabe destacar que la mayor importancia recae sobre los coeficientes de corrección de la temperatura, es decir, en este caso el efecto de la temperatura es muy significativo.

Cabe destacar el hecho de que la mineralización del fósforo orgánico así como su factor de corrección de la temperatura, apenas influyen en el modelo, lo que concuerda con lo esperado teóricamente dado que en los sedimentos y bajo condiciones anaeróbicas este proceso se lleva a cabo de forma muy lenta.

En cuanto al coeficiente de difusión, si bien adquiere una influencia media sobre el modelo, ésta afecta principalmente durante las primeras horas donde el gradiente de concentraciones es mucho mayor disminuyendo su influencia conforme aumenta el tiempo transcurrido.

De todo lo anteriormente comentado se deduce que los mayores esfuerzos en la calibración se realizarán para las constante que intervienen en el modelo de adsorción/desorción, es decir, k_1 , k_2 , $[PO_4^{3-}]_{part.max}$ y principalmente sus coeficientes de corrección de la temperatura.

7.5.4. Resultados de la calibración

A continuación se muestra una tabla resumen con el resultado de la calibración manual de los diferentes parámetros:

Tabla 48. Resultados calibración final

Parámetro	Unidades	Valor	θ
Kdifusión	m ² /d	0,015	1,05
Kmin+hidr.	d ⁻¹	0,0002	1,05
k ₁	l/mg d	0,014	0,96
k ₂	d ⁻¹	0,01	1,06
[PO ₄ ³⁻]part.max	mg/l	51	0,98
[PO ₄ ³⁻]part.max	mg/kg.ss	98,18	

A continuación se muestra gráficamente el resultado de la calibración del modelo para cada una de las temperaturas.

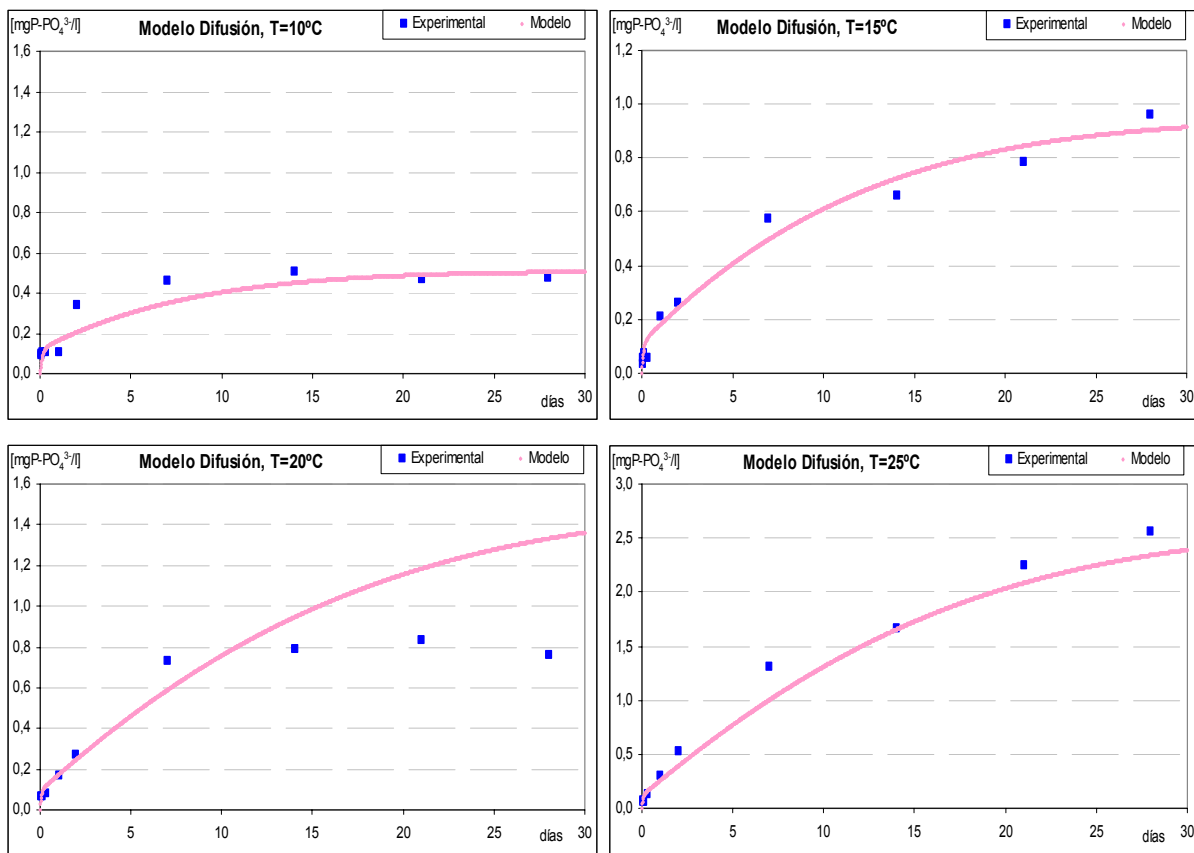


Figura 14. Resultado modelo final

Observando las gráficas podemos ver como el modelo ajusta correctamente para todas las temperaturas excepto en el caso de 20°C. Cabe destacar que en el caso de los 20°C los resultados obtenidos durante la incubación del sedimentos difieren de los obtenidos para el resto de las temperaturas, tal y como se comentó anteriormente. Por lo que puede ocurrir que el modelo sí reproduzca correctamente la transferencia de nutrientes desde el sedimento hacia la columna de agua pero ésta no se haya podido registrar en el desarrollo experimental debido al consumo por parte de los microorganismos que se hayan desarrollado a esa temperatura. Lo que parece claro es que no tiene mucho sentido que la concentración alcanzada al final del ensayo a 20°C sea inferior a la alcanzada a 15°C.

Los resultados de la calibración concuerdan con el rango de valores bibliográficos consultados en los casos en los que existen valores de referencia.

De esta forma el coeficiente de difusión se encuentra dentro de los límites de la difusión molecular del agua intersticial cuando existe bioturbación, de esta forma, la difusión molecular se sitúa en torno a 0.000129-0.0001728 m²/d y puede aumentar entre 2 y 200 veces su valor si existe bioturbación, tal y como se comentó anteriormente.

Tanto la constante de hidrólisis y mineralización del fósforo orgánico particulado como su constante de corrección de la temperatura, se sitúan dentro de los rangos bibliográficos consultados, tal y como puede verse en la siguiente tabla:

Tabla 49. Valores bibliográficos constante mineralización.

k min	θ	Referencia
0,0004	1,08	Thomann & Fitzpatrick (1982)
0,001	1,02	Chen & Orlob (1972, 1975)
0,0015	1,047	Tetra Tech (1980)
0,001	1,02	Bowie et al (1980)
0,0015	1,047	Porcella et al (1983)
0,0018	1,02	Jorgensen (1976)
0.001 - 0.01	1.02 - 1.04	Smith (1978)

Fuente: *Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling.*

En cuanto a las constantes referidas al modelo de adsorción/desorción comentar que no se han podido encontrar valores bibliográficos de referencia ya que de forma general en el caso de los modelos de evolución de nutrientes en el sedimento suele suponerse que se encuentran en equilibrio la parte disuelta y la parte particulada empleando únicamente una fracción que mantenga el citado equilibrio. Sin embargo, en nuestro caso las condiciones iniciales no se encontraban en situación de equilibrio, de hecho, esta situación de equilibrio es la que se debe alcanzar durante el transcurso del tiempo.

A parte de lo anteriormente comentado, el modelo empleado suele utilizarse para sustancias tóxicas tales como metales pesados, por lo que los rangos bibliográficos de las diferentes constantes no resultan comparables.

Sin embargo, aunque se carezca de éstos valores con los que comparar los resultados, sí podemos observar como la calibración sigue la tendencia teórica, es decir, la adsorción aumenta conforme disminuye la temperatura mientras que la desorción aumenta conforme aumenta la temperatura.

En cuanto a la concentración máxima de fósforo inorgánico intercambiable parece muy inferior a las concentraciones totales de fósforo particulado, sin embargo, éste parámetro únicamente hace referencia a la parte intercambiable. Además debe ser de ese orden de magnitud ya que si se aumenta esta concentración las constantes de adsorción/desorción deben aumentar hasta valores del orden de 0.8 (d^{-1}), lo cual nos parece demasiado elevado teniendo en cuenta el ecosistema a modelar.

Lo que si podemos es comparar la fracción disuelta y particulada obtenida mediante el modelo planteado, una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio, con fracciones bibliográficas. Las fracciones disueltas y particuladas para cada temperatura una vez alcanzado el equilibrio son:

Tabla 50. Resultados fracción disuelta/particulada.

Temperatura	Fracción disuelta	Fracción particulada
10°C	0.00173	0.99827
15°C	0.00325	0.99675
20°C	0.00516	0.99484
25°C	0.00902	0.99098

Como puede verse en la tabla, la mayor parte del fósforo inorgánico se encuentra en forma particulada, suponiendo ésta última más del 99% del fósforo inorgánico contenido en los sedimentos. También puede observarse como la fracción disuelta aumenta con la temperatura, lo cual corresponde con lo esperado teóricamente, ya que la adsorción aumenta conforme disminuye la temperatura y la desorción aumenta con la temperatura, tal y como se comentó anteriormente.

A continuación se muestran las fracciones disueltas y particuladas obtenidas bibliográficamente. Cabe destacar que, bibliográficamente no se han encontrado propiamente fracciones disueltas y particuladas referidas al fósforo sino que se han encontrado coeficientes de partición (π) para el fósforo. A partir de los sólidos contenidos en el sedimento de Beniarrés así como de su porosidad se puede obtener las fracciones disueltas y particuladas.

Tabla 51. Valores bibliográfica de la fracción disuelta/particulada. Fuente: DiToro, D.

Porosidad	0.799	Sólidos Sedimento (kg/l)	2.58203
Coefficiente Partición (I PO ₄ ³⁻ /kg sedim)	Capa sedimento	Fracción Disuelta	Fracción particulada
200	profunda	0.00123	0.99846
400	superficial	0.00062	0.99923
100	profunda	0.00246	0.99692
30000	superficial	0.00001	0.99999
100	profunda	0.00246	0.99692
20000	superficial	0.00001	0.99998
100	profunda	0.00246	0.99692
10000	superficial	0.00002	0.99997
100	profunda	0.00246	0.99692
10000	superficial	0.00002	0.99997
200	profunda	0.00123	0.99846
400	superficial	0.00062	0.99923

Al igual que ocurría con los valores obtenidos experimentalmente la mayor parte del fósforo inorgánico se encuentra en forma disuelta. Cabe destacar que en la bibliografía consultada se distingue entre dos capas, tal y como se comentó. Una capa en contacto con la columna de agua y en condiciones aerobias, en la que la fracción disuelta es menor y una profunda, en condiciones anaerobias donde aumenta la fracción disuelta.

Dado que en nuestro caso se trata únicamente de una capa de sedimentos en condiciones anaerobias, las fracciones obtenidas experimentalmente se comparan con las referidas a la capa profunda.

Observando ambas tablas vemos como, tanto la fracción disuelta como la particulada se encuentran dentro de los rangos bibliográficos consultados, de hecho, las fracciones obtenidas experimentalmente, especialmente las de 10°C y 15°C, se corresponden completamente con las bibliográficas. Sin embargo, las fracciones obtenidas para 20°C y 25°C resultan ligeramente superiores aunque siempre dentro del mismo orden de magnitud.

7.6. Afección al ecosistema

A partir del modelo matemático de transferencia de fosfatos desde el sedimento hacia la columna de agua se puede obtener la concentración del mismo en el embalse para un instante dado. A su vez, existen formulaciones matemáticas que relacionan la concentración de fósforo y la concentración de clorofila a, ambos en µg/l.

$$\log (Cla) = 1.449 \log (Pv) - 1.136$$

Dillon and Rigler (1974)

$$\log (Cla) = 0.76 \log (P) - 0.259$$

Rast and Lee (1978)

$$\log (\text{Cla}) = 0.807 \log (\text{P}) - 0.194$$

Barstch and Gakstatter (1978)

Hay que destacar que en el presente apartado únicamente se va a realizar una aproximación sobre como incidiría la concentración de fósforo inorgánico transferido desde el sedimento sobre el grado de eutrofización del embalse medido en clorofila a.

Tal y como se ha comentado se trata de una aproximación dado que se carece de la información necesaria para poder implementar el modelo, volumen de sedimento depositado, volumen de agua intersticial, superficie de intercambio, caracterización del sedimento en diferentes puntos (lo que quiero decir es que únicamente tenemos la caracterización de la zona media y seguro que varía a lo largo del vaso). De hecho, para calcular la superficie del embalse se empleará la curva volumen-superficie, obtenida en el “Estudio de la calidad de las aguas en el embalse de Beniarrés (Beniarrés, Alicante) mediante desarrollo de un modelo de calidad de aguas superficiales”, la cual se muestra a continuación:

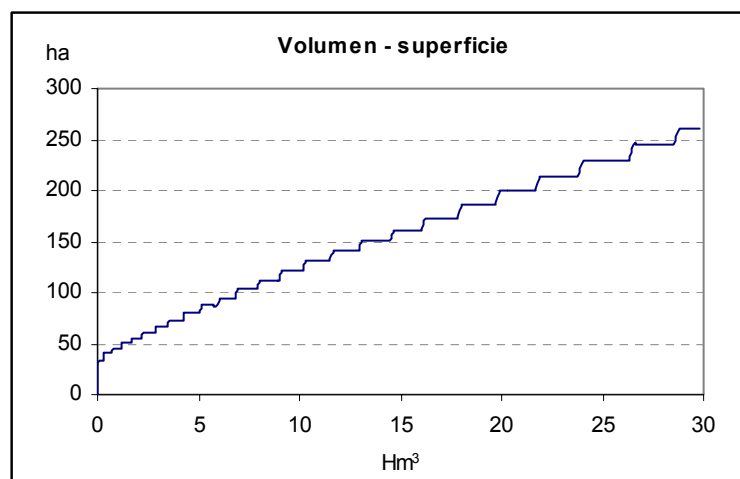


Figura 15. Curva volumen – superficie. Fuente: Hernández, C

Dado que en el momento del muestreo el embalse tenía un volumen embalsado de 15.11 Hm³, la superficie aproximada es de 152 ha. (Volumen de = 15.110.000 m³ y Superficie de = 1.520.000 m²)

Y que conocemos el volumen empleado en cada una de las incubaciones, la superficie de contacto y la concentración alcanzada en la columna de agua para un tiempo dado podemos obtener lo que supondría de clorofila a. (en un volumen de 0,00085 m³ y una superficie de 0,00608 m² a 25°C se han liberado a los 30 días 2,545 mgP/l)

Se puede estimar la concentración de clorofila a través de los siguientes cálculos:

1. Cálculo de la masa liberada en el vaso experimental:

$$gP = 2.54 gP / m^3 * 0.00085 m^3 = 0.00216 gP$$

2. Estimación de la masa de fósforo liberada en el embalse a partir de la relación entre la superficie del vaso experimental y la superficie del embalse:

$$gP = 0.00216 gP * \frac{152 * 10^4 m^2}{0.00608 m^2} = 539750 gP$$

3. Cálculo de la concentración de fósforo que se alcanzaría en el embalse:

$$gP / m^3 = 539750 gP * \frac{1}{15 * 10^6 m^3} = 0.036 g / m^3$$

4. Si empleamos la ecuación de Rast and Lee (1978) obtenemos una concentración de Cla a de 8.387 $\mu g / l$. Lo equivale a un estado mesotrófico.

8. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente apartado se expondrán las conclusiones obtenidas durante el desarrollo de la presente Tesina final de Máster.

El trabajo realizado puede dividirse en tres fases fundamentales:

- Una fase experimental.
- Una fase la que se realiza el análisis de la información obtenida experimentalmente.
- Y una última fase en la que se desarrolla un modelo matemático de evolución del fósforo inorgánico disuelto desde los sedimentos hacia la columna de agua.

El desarrollo de las conclusiones se subdividirá atendiendo a las tres fases fundamentales que se han realizado en la presente Tesina.

8.1 Conclusiones referidas a la fase experimental

La fase experimental incluye la selección del método empleado así como el propio desarrollo en el laboratorio del método seleccionado.

En cuanto a la selección del método empleado comentar:

- El método seleccionado consistió en la incubación de sedimentos, ya que de los diferentes métodos experimentales consultados éste es el que resultaba más correcto, sencillo y económico según las características de nuestro ecosistema de estudio, es decir, el embalse de Beniarrés.
- La toma de muestras mediante una draga manual tipo Van Veen, resultó correcta. Sin embargo, empleando la extracción mediante dragado resultaría necesario mejorar el método de llenado de los vasos experimentales, lo cual se comentará más adelante.
- Se decidió obtener la transferencia para las condiciones más desfavorables, por ello el desarrollo experimental se diseñó para condiciones anóxicas/anaerobias, la toma de muestras se realizó una vez formada la estratificación térmica y se seleccionó el punto medio como zona de muestreo ya que es la que mayor contenido en materia orgánica oxidable, nitrógeno y fósforo posee dentro del embalse.
- A partir de los ensayos experimentales previos y la revisión bibliográfica se concluyó que la duración del estudio fuera de 28 días y la periodicidad con la que se realizaran las determinaciones analíticas fuera semanal, excepto durante la primera semana en la que la periodicidad fue mayor.

A continuación se mostrarán las principales conclusiones acerca del método de incubación del sedimento obtenidas durante el desarrollo experimental:

- Los vasos experimentales sufrieron procesos de reaireación en todos los casos. Esto fue debido a dos aspectos, el primero de ellos es debido a la abertura del vaso para realizar las determinaciones analíticas y el segundo es que el cierre empleado en los vasos no resulta hermético. Por todo ello, resulta necesario diseñar un cierre que permita extraer agua del vaso así como compensarla sin la necesidad de abrir constantemente los vasos experimentales, así como garantizar que el cierre resulte hermético.
- Durante el proceso de llenado de los vasos experimentales, también se producen procesos de reaireación de la columna de agua y una ligera resuspensión del sedimento, dado que el llenado se realiza fuera de la cámara de polietileno hinchable. Por lo que resulta más correcto emplear cámaras de polietileno más grandes donde pudiera realizarse el llenado de los vasos experimentales de forma más cuidadosa.
- Finalmente, con los medios disponibles el método empleado resultó satisfactorio.

8.2 Conclusiones referidas al análisis de la información

En el presente apartado se desarrollarán las principales conclusiones alcanzadas en el análisis de la información obtenida. Esta información hace referencia tanto a los resultados obtenidos para cada compuesto analizado durante la incubación del sedimento así como a la caracterización tanto del sedimento como del agua del embalse durante el muestreo.

Las conclusiones de la caracterización físico-química del sedimento y el agua embasada son:

- El agua del embalse de Beniarrés se encuentra en estado de eutrofia. Como indicadores de este estado son: la baja transparencia del disco de Secchi (0.45 m), las elevadas concentraciones de OD (12.62 mgO₂/l), la elevada concentración de sólidos suspendidos (28.2 mg SS/l) y en especial el alto porcentaje de volátiles (45.4 %SSV).
- En el día en que se realizó el muestreo ya se había producido el *bloom* fitoplanctónico. Las concentraciones de compuestos orgánicos disueltos en el agua embalsada son superiores a las concentraciones de compuestos inorgánicos, lo que corrobora que el *bloom* ya se había producido.
- El sedimento parece que, con el paso del tiempo, está sufriendo procesos de compactación. Esto puede comprobarse a través de la humedad y densidad del sedimento, la cual ha variado de un año para otro.

	2006	2007
Humedad (%)	61.2	60.60
Densidad (Kg/m ³)	1276.96	1318.29

- La matriz sólida del sedimento presenta elevados contenidos en materia orgánica, aunque ésta ha disminuido su contenido en materia orgánica fácilmente biodegradable.

	2006	2007
M.O. Total (% g/100 g SS)	7.24	7.25
M.O. Oxidable (%C)	1.248	1.15

- En cuanto al nitrógeno contenido en la matriz sólida del sedimento, éste se encuentra en elevadas concentraciones y ha aumentado respecto al año anterior. Aunque puede que gran cantidad esté retenido en la materia orgánica lentamente biodegradable.

	2006	2007
N. Total (mg N/Kg SS)	2000	2312

- En cuanto al fósforo contenido en la matriz sólida, éste es el que se encuentra con mayor exceso (C:N:P, 14.42:2.90:1) aunque su concentración ha disminuido respecto al año anterior. Esto es debido a la interacción de dos posibles motivos, el primero de ellos es la migración hacia capas profundas del sedimento en forma de hidróxidos poco solubles y el segundo es que haya pasado mediante difusión a la columna de agua en forma de compuestos solubles dado que durante el muestreo ya se había formado la estratificación térmica.

	2006	2007
P. Total (mg P/Kg SS)	1008	797.5

- En cuanto a las concentraciones obtenidas en el agua intersticial, éstas son muy similares en cuanto a concentración de materia orgánica respecto al año anterior.

	2006	2007
DQO intersticial (mg O ₂ /l)	69.0	64.5

- Sin embargo, la concentración de los nutrientes en el agua intersticial (N y P) ha aumentado considerablemente de un año para otro, aunque destacar que el aumento es debido a las condiciones óxicas del sedimento que en un caso eran aerobias y en el otro anaerobias.

	2006	2007
N Total intersticial (mg N/l)	6.6	20.8
P. Total intersticial (mg P/l)	0.1	2.95

- Las proporciones en las que se encuentran los diferentes compuestos nitrogenados dentro del agua intersticial se mantienen de un año para otro, el 66% del Nitrógeno se encuentra en forma inorgánica y el 34% en forma orgánica.
- Sin embargo, la proporción entre el nitrógeno retenido en la matriz del sedimento y el contenido en el agua intersticial ha variado.

	2006	2007
% de N en el agua intersticial respecto al Nitrógeno contenido en la matriz sólida del sedimento.	0.33	0.90

- En cuanto al fósforo, éste también ha aumentado la proporción entre el retenido en la matriz sólida y el agua intersticial de un año para otro.

	2006	2007
% de P en el agua intersticial respecto al Fósforo contenido en la matriz sólida del sedimento.	0.010	0.37

A continuación se mostraran las principales conclusiones obtenidas sobre la transferencia de cada uno de los compuestos analizados. Destacar que las cantidades obtenidas corresponden únicamente a las aportadas por el sedimento ya que no existen entradas ni salidas del sistema durante el desarrollo experimental.

En primer lugar se detallarán las conclusiones alcanzadas respecto al nitrógeno:

- La cantidad máxima de amonio transferido desde el sedimento hacia la columna de agua para cada temperatura experimental se produce durante primera semana y es de:

	10°C	15°C	20°C	25°C
Amonio (mgN)	4,65	3,62	4,45	3,98

- Las cantidades máximas de nitrato aparecen al final del estudio y son inferiores a la cantidad máxima de amonio transferido:

	10°C	15°C	20°C	25°C
Nitrato (mgN)	2,34	2,31	1,62	2,78

- Se están produciendo procesos de nitrificación/ desnitrificación a partir de la primera semana.
- Parece que la concentración de oxígeno disuelto no influye de manera determinante en la transferencia de amonio, sino que la mayor influencia la tiene el establecimiento de las poblaciones de bacterias nitrificantes.
- No se observa relación entre la temperatura y la cantidad máxima de nitratos, aunque pueden haber ocurrido procesos de desnitrificación que enmascaren el efecto.
- Sin embargo, sí se observa relación entre la cantidad máxima de nitritos y la temperatura, así:

	10°C	15°C	20°C	25°C
Nitrito (mgN)	0,171	0,165	0,306	0,443

- El flujo de amonio desde los sedimentos es debido a la degradación de la materia orgánica contenida en los sedimentos bajo condiciones anaerobias.
- Para obtener el flujo de amonio transferido únicamente se tiene en cuenta los resultados obtenidos durante la primera semana para todas las temperaturas, excepto para la temperatura 25°C en el que se emplean los resultados de los dos primeros días.
- Únicamente se han considerado los resultados de la primera semana obtener el flujo ya que a partir de ese día se están produciendo, además de la degradación de la materia orgánica, otros procesos diferentes que hacen disminuir la concentración de amonio en la columna de agua.
- Éstos procesos suelen ser la nitrificación y desnitrificación del amonio, los cuales interfieren en la estimación del flujo.
- En el caso de 25°C, al tratarse de una temperatura elevada, éstos procesos empiezan a producirse con anterioridad. De ahí que únicamente se empleen para la obtención del flujo de amonio los resultados correspondientes a los dos primeros días.
- El flujo durante los primeros días se ajusta a una ecuación lineal siempre y cuando exista una gran cantidad de materia orgánica en los sedimentos.
- La velocidad con la que se produce la transferencia durante los primeros días para cada temperatura toma un valor de:

	10°C	15°C	20°C	25°C
Amonio (mgN/d)	0.576	0.431	0.576	1.228

- El flujo inicial toma un valor de:

	10°C	15°C	20°C	25°C
Amonio (mgN/m ² d)	112.42	95.82	121.35	215.09

- El flujo inicial de amonio es debido fundamentalmente a la difusión del amonio contenido en el agua intersticial (14 mgN/l) y no tanto a la degradación de la materia orgánica.
- El flujo de amonio obtenido resulta del mismo orden de magnitud que los consultados bibliográficamente.

A continuación se detallarán las conclusiones alcanzadas respecto al fósforo:

- La cantidad máxima de fósforo transferido desde el sedimento hacia la columna de agua se produce al final del desarrollo experimental y es de:

	10°C	15°C	20°C	25°C
Fosfatos (mgP)	0.42	0.82	0.75	2.17

- El día en el que se alcanzan los máximos de amonio y fósforo no se corresponden por lo que el factor de la concentración de oxígeno disuelto en el agua no resulta determinante.
- La temperatura influye de forma directa en la transferencia de fosfatos. A mayor temperatura, mayor flujo.
- El flujo inicial es probable que se produzca de forma lineal, pero luego se alcanza un equilibrio entre la columna de agua y el sedimento.
- El flujo inicial es debido a la difusión de la cantidad inicial contenida en el agua intersticial y a los procesos de adsorción/desorción, principalmente de los hidróxidos de hierro, hasta que se alcance un equilibrio entre la parte disuelta y particulada en el sedimento.
- No es posible determinar el flujo mediante modelos empíricos como en el caso del amonio, ya que inicialmente se produce de forma lineal pero luego se llega a un equilibrio entre la columna de agua y el sedimento.

A continuación se detallarán las conclusiones alcanzadas respecto a los sulfatos:

- Los sulfatos se analizaron para comprobar si las condiciones se mantenían anóxicas/anaerobias.
- La reducción de sulfatos se produce hasta el séptimo día, por lo que las condiciones experimentales se han mantenido hasta ese día.
- Las cantidades de sulfatos reducidos así como el porcentaje que representan son:

	10	15	20	25
mg SO ₄ ²⁻ eliminados	13,535	12,753	11,342	24,118
% eliminado	10,72	9,79	8,26	18,74

- Para bajas temperaturas parece que ésta no influye en la cantidad reducida.
- Sin embargo para elevadas temperaturas si se observa una mayor reducción.
- En el caso de 20°C, el bajo porcentaje eliminado está relacionado con la competencia entre las bacterias nitrificantes las sulfatoreductoras.
- La concentración de oxígeno disuelto parece no tener relación con la cantidad máxima reducida en cada temperatura, aunque sí con el momento en el que se detiene la reducción de sulfatos.
- No se puede determinar si se hubiera alcanzado un estado estacionario ó se hubieran reducido completamente todos los sulfatos de la columna de agua, si se hubieran mantenido las condiciones anaerobias durante todo el desarrollo experimental.

A continuación se muestran las principales conclusiones de la experiencia de reaireación de los sedimentos.

- La reaireación de los sedimentos produce la oxidación total de los sulfuros ácidos volátiles.
- La relación de sulfuros por gramos de sedimento seco es de: 0.032 mmol H₂S/g Sed.Seco, la cual resulta similar a la obtenida en otros estudios.
- La Demanda de Oxígeno desde los Sedimentos (DOS) necesaria para oxidar completamente los sulfuros contenidos en los sedimentos sería de 22.58 g O₂/m²d.
- La DOS obtenida resulta muy superior a los datos bibliográficos, ya que la agitación provocada no se produciría de forma natural, sin embargo puede servir como estimación al consumo de oxígeno que se produciría por la acción de un dragado de sedimentos.

8.3 Conclusiones referidas al modelo matemático

En el presente apartado se desarrollarán las principales conclusiones alcanzadas durante el desarrollo y calibración del modelo matemático.

- El modelo de evolución de fósforo inorgánico en la columna de agua está compuesto únicamente por un término de difusión del fósforo inorgánico soluble del agua intersticial.
- La constante de difusión calibrada toma un valor de **0.015** m²/d y su factor de corrección de la temperatura, **1.05**.
- La constante de difusión incluye la difusión molecular y la bioturbación, de ahí que resulte superior a las constantes de difusión molecular consultadas bibliográficamente.
- El modelo matemático desarrollado para modelar la evolución del fósforo inorgánico en el agua intersticial distingue entre la matriz sólida del sedimento y el agua intersticial e incluye los siguientes procesos:
 - Hidrólisis y mineralización del fósforo orgánico particulado retenido en la matriz sólida del sedimento.
 - Adsorción y desorción del fósforo inorgánico particulado intercambiable retenido en la matriz sólida del sedimento, principalmente en forma de hidróxidos de hierro.
 - Difusión del fósforo inorgánico disuelto contenido en el agua intersticial hacia la columna de agua.
- El análisis de sensibilidad del modelo mediante la metodología propuesta por Hopkins el modelo resulta más sensible a las constantes que intervienen en el modelo de adsorción/desorción, es decir, K₁ y K₂ y especialmente el factor de corrección de la temperatura de las constantes.
- La constante de difusión aumenta su influencia en el modelo cuando el gradiente de concentraciones es elevado.
- La calibración de los diferentes parámetros empleados en el modelo es la siguiente:

Parámetro	Unidades	Valor	θ
Kdifusión	m ² /d	0,015	1,05
Kmin+hidr.	d ⁻¹	0,0002	1,05
k ₁ (adsorción)	l/mg d	0,014	0,96
k ₂ (desorción)	d ⁻¹	0,01	1,06
[PO ₄ ³⁻]part.max	mg/l	51	0,98
[PO ₄ ³⁻]part.max	mg/kg.ss	98,18	

- La temperatura resulta muy importante en todos los procesos modelados.
- La constante de difusión se sitúa dentro del rango de los valores bibliográficos consultados.
- La constante de mineralización e hidrólisis y su factor de corrección de la temperatura se sitúan dentro del rango de valores bibliográficos consultados.
- No existen valores bibliográficos para comparar las constantes del modelo de adsorción/desorción pero sí las fracciones disuelta y particulada una vez alcanzado el equilibrio.
- Éstas se sitúan dentro del rango de valores bibliográficos y toman un valor de:

Temperatura	Fracción disuelta	Fracción particulada
10°C	0.00173	0.99827
15°C	0.00325	0.99675
20°C	0.00516	0.99484
25°C	0.00902	0.99098

- Los procesos de adsorción/desorción del fósforo inorgánico particulado son los responsables del importante aumento en la concentración de fosfatos durante los primeros días, hasta que se alcanza el equilibrio entre la fracción disuelta y particulada.
- A partir de la cantidad de fósforo inorgánico transferida desde el sedimento hacia la columna de agua a 25°C obtenida por el modelo se puede estimar la concentración de clorofila a que sería capaz de producir el fósforo transferido en todo el embalse de Beniarrés, y esta es de **8.387** µg Cl a /l.
- La transferencia de fósforo inorgánico desde el sedimento resultaría suficiente como para mantener un estado mesotrófico en el embalse de Beniarrés.
- Los resultados obtenidos con el modelo final desarrollado han resultado altamente satisfactorios.

9. BIBLIOGRAFÍA

Ambrose, R.B. y col. (1988). *WASP4, A Hydrodynamic and Water Quality Model*. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. EPA/600/3-87/039.

APHA-AWWA-WPCF (1992). *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales*. Ediciones Díaz de Santos, S.A.

Balkema, 2003. Proceeding de International congress on Conservation and rehabilitation of dams, Madrid, Spain, 11-13 November 2002, pp. 521-525.

Bowie, G.L. Mills, W.B. Porcella, D.B. Campbell, C.L. Pagenkopf, J.R. Rupp, G.L. Johnson, K.M. Chan, P.W. Gherini, S.A. Chamberlin, C.E. (1985). *Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling*. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. EPA/600/3-85/040.

Boyer, J.M., Chapra, S.C., Ruiz, C. E., Dortch, M.S., (1994). *Recovery, a Mathematical Model to Predict the Temporal Response of Surface Water to Contaminated Sediments*. Water Quality Research Program . Technical Report W-94-4.

Bravo, G. (1996). *Posibilidades de actuación contra el aterramiento de embalses*. “V Jornadas Españolas de Presas: Corrección Hidrológica de Cuencas y Aterramiento de Embalses” (Comité Nacional Español de Grandes Presas). Valencia 1996 (23-25 de Abril). CIGB ICOLD CNE, pp. 1-18.

Chapra, S. C. (1997). *Surface Water-Quality Modeling*. Mc Graw-Hill.

Dalsgaard, T. Thamdrup, B. Jensen, M.M., (2006). *Nitrogen cycling in sub-oxic water columns*. Suplemento Gayana, nº 70. pp 14-18.

Di Toro, M.D. (2001). *Sediment Flux Modeling*. Wiley-Interscience.

Espinós, J. (2006). *Dredging the Canfranc reservoir*. . “Dams and Reservoirs, Societies and Environment in the 21st Century. Vol 2”. Taylor and Francis, 2006. Proceedings of the international symposium on dams in the societies of the 21st Century, ICOLD-SPANCOLD, 18 june 2006, Barcelona, Sapin, pp. 1296-1273.

Falco, S. (2003). *Comportamiento de los nutrientes en un estuario estratificado: caso del Delta del Ebro*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia.

Golterman, H.L (2001). *Fraction and bioavailability of phosphates in lacustrine sediments: A review*. Limnética, nº20. pp15-29.

Haggard, B. Moore, P. DeLaune, P. (2005). *Phosphorus flux from bottom sediments in Lake Eucha, Oklahoma*. Journal Environmental. Quality. Vol 34. pp 724-728.

Hernández, C. (2006). *Estudio de la calidad de las aguas en el embalse de Beniarrés (Beniarrés, Alicante) mediante el desarrollo de un modelo de calidad de aguas superficiales*. EFC. Universidad Politécnica de Valencia.

Hernández, S. (2003). *Interferencia de los embalses, y su régimen de explotación, con algunos procesos y especies relacionados con la fauna*. “Dam Maintenance and Rehabilitation”. Balkema, 2003. Proceeding de International congress on Conservation and rehabilitation of dams, Madrid, Spain, 11-13 November 2002, pp 175-181.

Huraut, J.P, Cazaillet. O, Ducos, X. Samorio, R.V. (2003) *Ambuklao hydroelectric scheme - sedimentation of the reservoir and rehabilitation program*. “Dam Maintenance and Rehabilitation”. Balkema, 2003. Proceeding de International congress on Conservation and rehabilitation of dams, Madrid, Spain, 11-13 November 2002, pp. 449-457.

Lee, G.F., Sonzogni, W.C., Spear, R.D. (1977). *Significance of Oxidic versus Anoxic Conditions for Lake Mendota Sediment Phosphorous Release*. Proc. International Symposium on Interactions between Sediments and Fresh Water, Amsterdam, 1976, W. Junk, Purdoc, The Hague, pp 294-306.

Lynette, M. White, J.R. Reddy, K.R.(2004). *Nitrogen and Phosphorus Flux Rates from Sediment in the Lower St Johns River Estuary*. Environmental. Quality. Vol. 33, pp. 1545 - 1555.

Margalef, R. (1983). *Limnología*. Ed. Omega.

Maurandi, A. Sanchez, G. (2003). *Eliminación de sedimentos en el Embalse de Alfonso XIII (Confederación Hidrográfica del Segura- Murcia)*. “Dam Maintenance and Rehabilitation”.

Martín, J. (2003). *Actuaciones prácticas de un Organismo de cuenca en conservación y rehabilitación de presas*. “Dam Maintenance and Rehabilitation”. Balkema, 2003. Proceeding de International congress on Conservation and rehabilitation of dams, Madrid, Spain, 11-13 November 2002, pp. 29-33.

Martín, M. (1998). *Modelación de la Calidad en Aguas Superficiales. Aplicación al caso de la Albufera de Valencia*. Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Valencia.

Martín, M. (2007). *Caracterización de los sedimentos de los embalses Beniarrés, Amadorio y Guadalest, de la Confederación Hidrográfica del Júcar. Análisis de la capacidad de consumo de oxígeno y aporte de nutrientes*. Realizado por el IIAMA para la CHJ.

Martínez, R. (2004). *Estudio del flujo de nutrientes en la interfase sedimento-agua del sistema estuarino de la desembocadura del Júcar*. EFC. Universidad Politécnica de Valencia.

Mesnager, V., Ogier, S., Bally, G., Disnar, J.R., Lottier, N., Dedieu, K., Rabouille, Ch., Copard, Y. (2006). *Nutrient dynamics at the sediment-water interface in a Mediterranean lagoon (Thau, France): Influences of biodeposition by shellfish farming activities*. Marine Environmental Research, doi: 10.1016/j.marenvres.2006.10.001.

Mortimer, C.H. (1971). *Chemical exchanges between Sediments and Water in the Great Lakes – Speculations on Probable Regulatory Mechanisms*. Limnology and Oceanography, Vol. 16, pp 387-404.

Navas, G.S. Zea, S. Hernando, N. (2002). *Comparación de los flujos de Nitrógeno y Fósforo inorgánicos disueltos en la Ciénaga Grande de Santa Marta, Caribe Colombiano, obtenidos a partir de cámaras de incubación in situ e incubación de núcleos de sedimento en el laboratorio*. Rev. Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 26 (101): 519-531. ISSN 0370-3908.

Navas, G.S. Zea, S. Hernando, N. (2003). *Flujo de nitrógeno y fósforo en la interfase agua - Sedimento en una laguna costera tropical (Ciénaga Grande de Santa Marta, caribe colombiano)*. CICIMAROcéanides, 18 (2): 45-67.

Novak, J.M., Stone, K.C., Szogi, A.A, Watts, D.W., Johnson, M.H., (2004). *Dissolved Phosphorus Retention and Release from Coastal Plain In-Stream Wetland*. Journal Environmental. Quality. Vol 33.pp 394-401.

Nowlin, W.H., Evarts, J.L., Vanni, M. J. (2004). *Release rates and potential fates of nitrogen and phosphorous from sediments in eutrophic reservoir*. Freshwater Biology, vol. 50, pp. 301-322.

Osman, H.M, Osman, M.K, Karmy, A.S.(2003). *Silting-up of High Aswan Dam: Design, investigation and removal of deposits*. “Dam Maintenance and Rehabilitation”. Balkema, 2003. Proceeding de International congress on Conservation and rehabilitation of dams, Madrid, Spain, 11-13 November 2002, pp. 377-382.

Park, K. Kuo, A.Y. Shen, J. Hamrick (2000). *A three-dimensional hydrodynamic-eutrophication model (HEM-3D): Description of Water Quality and Sediment Process Submodels*. Special report in Applied Marine Science and Ocean Engineering No. 327.

Pérez, L.X (2008). *Estudio de la transferencia de nutrientes desde sedimentos sometidos a aireación. Aplicación en los embalses de Beniarrés, Amadorio y Guadalest (Provincia de Alicante)*. EFC. Universidad Politécnica de Valencia.

Romeo, R. Uceda, J.L. (1996). *Vaciado total y prolongado del Embalse de Joaquín Costa. (Confederación Hidrográfica del Ebro)*. “V Jornadas Españolas de Presas: Corrección Hidrológica de Cuencas y Aterramiento de Embalses” (Comité Nacional Español de Grandes Presas). Valencia 1996 (23-25 de Abril). CIGB ICOLD CNE, pp. 195-205.

Schnoor, J.L (1996). *Enviromental Modeling. Fate and Transport of pollutants in water, air, and soil*. Wiley Interscience.

Schnoor, J.L. Sato, C. Mckechnie, D. Sahoo, D. (1987). *Processes, coefficients, and models for simulating toxic organics and heavy metals in surface water*. EPA/600/3-87/015.

Song, J. Luo, Y. Zhao, Q. Christie, P. (2004). *Microcosm studies on Anaerobic Phosphate Flux and Mineralization of Lake Sediment Organic Carbon*. Journal Environmental. Quality. Vol 33.pp 2353-2356.

www.chj.es (23/05/08)

www.unesco.org (10/02/08)

www.fao.org (12/02/08)

www.irtces.org (2/06/08)

www.sednet.org (15/03/08)

www.intersed.unican.es (2/06/08)