



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA HIDRÁULICA Y MEDIO AMBIENTE

TESIS DOCTORAL

Evaluación del contenido de Sulfuros Ácidos Volátiles y Metales Extraídos Simultáneamente en los sedimentos de L'Albufera de Valencia. Modelación matemática de procesos biogeoquímicos en el perfil del sedimento.

AUTORA  
CARMEN HERNÁNDEZ CRESPO

DIRECTOR  
MIGUEL MARTÍN MONERRIS

VALENCIA, 2013



## ***Agradecimientos***

Son tantas las personas a la que tengo que agradecer que hayan puesto su granito de arena para que esta tesis pudiera salir adelante, que no quisiera olvidarme de ninguna de ellas. En primer lugar, como no podía ser de otra manera, a mi tutor y director, Miguel Martín, por su dedicación e implicación en este trabajo y especialmente por confiar en mí y darme la oportunidad de crecer y trabajar a su lado durante estos años, he aprendido muchísimo.

A Mariano y Marga por enseñarme tantas cosas del laboratorio y por transmitir esa alegría que siempre os acompaña, deseo que seáis muy felices en vuestro retiro.

A Joan Miquel Benavent y al personal de la guardería fluvial, sin olvidar a Voro, por pasearnos por la Albufera siempre que lo hemos necesitado y por compartir sus conocimientos sobre el lago y todas esas anécdotas vividas en él.

A Carmen Gabaldón y Paula Marzal, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valencia, por ofrecernos la posibilidad de utilizar su equipo de absorción atómica de forma incondicional, y especialmente a Marta Izquierdo por su paciencia y su predisposición a ayudarme en todo lo que necesitaba, aún te debo esa comida...

A Carlos Hidalgo y Ángel Morilla, del Departamento de Ingeniería del terreno de la UPV, por dejarnos utilizar todo el material necesario para las granulometrías, por todos los consejos que me dieron y por su amabilidad. A Ximo y Carlos, del Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, por ser tan amables de seccionar los testigos de sedimento. También a Enrique Asensi y Javier Paredes por echarme un cable con el tema de la programación siempre que lo he necesitado.

A M<sup>a</sup>Carmen Regidor, de la Confederación Hidrográfica del Júcar, por proporcionarnos toda la información que le hemos pedido.

No puedo dejar de agradecer a todos los compañeros que han ido pasando por el laboratorio por su compañerismo, por crear ese buen clima, por compartir alegrías y penas, inquietudes e ilusiones, dudas y conocimientos, en definitiva por estar ahí para lo que hiciera falta. Un especial recuerdo para Maria Isabel y Maya, con las que empecé esta aventura y con las que existe una conexión especial aunque pasemos largas temporadas sin vernos... sé que siempre estaréis ahí. A Paola y Laura quería agradecer toda la ayuda que me prestaron en el laboratorio y por su apoyo moral. Finalmente, a Nuria y Sara por todo lo anterior y por aguantarme, comprenderme y animarme en esta última etapa.

Y, como no, las últimas líneas son para toda mi familia y amigos, muchísimas gracias por estar ahí y por vuestra comprensión y apoyo infinitos, perdonad que os haya tenido un poco abandonados en esta recta final... especialmente a David, por su inyección continua de ánimo y energía y por comprender la dedicación que exige este trabajo.



## **RESUMEN**

Los sedimentos presentes en el fondo de las masas de agua se forman de manera natural por deposición de partículas desde la columna de agua. El desequilibrio del aporte natural de sedimentos, inducido en numerosas ocasiones por actividades humanas, genera impactos negativos en las masas de agua receptoras, relacionados tanto con la cantidad de los sedimentos como con la calidad de los mismos. Con relación a la calidad, la tendencia a fijarse a la fase sólida de algunos contaminantes, como los metales pesados, favorece su retirada del agua mediante sedimentación por lo que, en este sentido, la sedimentación juega un papel importante en el mantenimiento de la calidad del agua. Sin embargo, este efecto no puede considerarse positivo ya que implica la acumulación de metales en el sedimento y dado que no son biodegradables permanecerán en el sedimento por largos periodos de tiempo, pudiendo ejercer efectos adversos sobre la comunidad biológica.

Una vez en el sedimento, la concentración de metal libre en el agua intersticial estará controlada por diversos procesos (adsorción/desorción, precipitación/disolución, absorción/mineralización, complejación) y dependerá de la disponibilidad de ligandos y de la afinidad de los metales por éstos. En condiciones anóxicas, la presencia de sulfuros posibilita la formación de sulfuros metálicos muy insolubles. Este escenario fue empleado por diversos autores para desarrollar un indicador de la toxicidad potencial del sedimento en función de la disponibilidad de sulfuros, medidos como sulfuros ácidos volátiles (AVS), para mantener los metales divalentes, medidos como metales extraídos simultáneamente (SEM), en forma de sulfuros metálicos.

En la presente tesis doctoral se estudian nuevos aspectos, no abordados hasta el momento, sobre los sedimentos del lago de la Albufera, una masa de agua de incalculable valor ecológico que presenta actualmente un estado hipereutrófico, encontrándose lejos del buen potencial ecológico requerido por la Directiva Marco de Aguas. La parte troncal de la tesis es la evaluación de la disponibilidad de AVS para mantener los metales inmovilizados en forma de sulfuros metálicos. Asimismo se han determinado otros componentes importantes del sedimento como el contenido total de los metales estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn), el contenido de materia orgánica, la fracción de limos, la demanda bioquímica de oxígeno del mismo o la potencial capacidad de liberación de nutrientes y metales al agua. El trabajo se ha estructurado en dos fases, una fase preliminar en la que se ha estudiado el sedimento superficial del lago y su entorno, y una segunda fase en la que se ha estudiado el perfil en profundidad del sedimento. El estudio del perfil del sedimento ha sido complementado con el desarrollo de un modelo matemático que incorpora los principales procesos biogeoquímicos del sedimento que afectan a los sulfuros y los metales.

Los resultados obtenidos refuerzan y actualizan la información conocida hasta el momento sobre la calidad de los sedimentos como el alto contenido de materia orgánica, una proporción de limos elevada con una gran capacidad de fijación de metales o concentraciones de metales pesados que varían entre los niveles de fondo y altas concentraciones, y amplían aspectos clave como la disponibilidad de AVS para mantener precipitados los metales, pero con una tendencia a su disminución, una demanda de oxígeno y una potencial liberación de nutrientes importantes y liberación relativamente baja de Zn. El estudio del perfil ha mostrado una capa superficial, de entre 20 y 30 cm de espesor, más contaminada en los puntos perimetrales del lago. Los niveles de metales medidos han resultado no tóxicos en base al indicador AVS-SEM pero con probabilidades altas de toxicidad para Ni y Zn principalmente, según las clásicas guías de calidad de sedimento.

## **RESUM**

Els sediments presents en el fons de les masses d'aigua es formen de manera natural per deposició de partícules des de la columna d'aigua. El desequilibri de l'aportació natural de sediments, induït en nombroses ocasions per activitats humanes, genera impactes negatius en les masses d'aigua receptores, relacionats tant amb la quantitat dels sediments com amb la qualitat dels mateixos. Amb relació a la qualitat, la tendència a fixar-se a la fase sòlida d'alguns contaminants, com els metalls pesants, afavorix la seua retirada de l'aigua per mitjà de sedimentació pel que, en aquest sentit, la sedimentació juga un paper important en el manteniment de la qualitat de l'aigua. No obstant això, aquest efecte no s'ha de considerar positiu ja que implica l'acumulació de metalls en el sediment i atés que no són biodegradables romandran en el sediment per llargs períodes de temps, podent exercir efectes adversos sobre la comunitat biològica.

Una vegada en el sediment, la concentració de metall lliure en l'aigua intersticial estarà controlada per diversos processos (adsorció/ desorció, precipitació/ dissolució, absorció / mineralització, complexació) i dependrà de la disponibilitat de lligands i de l'afinitat dels metalls per estos. En condicions anòxiques, la presència de sulfurs possibilita la formació de sulfurs metàl·lics molt insolubles. Aquest escenari va ser emprat per diversos autors per a desenvolupar un indicador de la toxicitat potencial del sediment en funció de la disponibilitat de sulfurs, mesurats com a sulfurs àcids volàtils (AVS), per a mantindre els metalls divalents, mesurats com a metalls extrets simultàniament (SEM), en forma de sulfurs metàl·lics.

En la present tesi doctoral s'estudien nous aspectes, no abordats fins al moment, sobre els sediments del llac de l'Albufera, una massa d'aigua d'incalculable valor ecològic que presenta actualment un estat hipereutròfic, trobant-se lluny del bon potencial ecològic requerit per la Directiva Marco d'Aigües. La part troncal de la tesi és l'avaluació de la disponibilitat d'AVS per a mantindre els metalls immobilitzats en forma de sulfurs metàl·lics. També s'han determinat altres components importants del sediment com el contingut total dels metalls estudiats (Cd, Cu, Ni, Pb i Zn), el contingut de matèria orgànica, la fracció de llims, la demanda bioquímica d'oxigen del mateix o la potencial capacitat d'alliberament de nutrients i metalls a l'aigua. El treball s'ha estructurat en dos fases, una fase preliminar en què s'ha estudiat el sediment superficial del llac i del seu entorn, i una segona fase en què s'ha estudiat el perfil en profunditat del sediment. L'estudi del perfil del sediment ha sigut complementat amb el desenrotllament d'un model matemàtic que incorpora els principals processos biogeoquímics del sediment que afecten els sulfurs i els metalls.

Els resultats obtinguts reforcen allò conegut fins al moment sobre la qualitat dels sediments com l'alt contingut de matèria orgànica, una proporció de llims elevada amb una gran capacitat de fixació de metalls o concentracions de metalls pesants que varien entre els nivells de fons i altes concentracions, i amplien aspectes clau com la disponibilitat d'AVS per a mantindre precipitats els metalls, però amb una tendència a la seua disminució, una demanda d'oxigen i un potencial alliberament de nutrients importants i alliberament relativament baix de Zn. L'estudi del perfil ha mostrat una capa superficial, d'entre 20 i 30 cm de grossària, més contaminada en els punts perimetrals del llac. Els nivells de metalls mesurats han resultat no tòxics basant-se en l'indicador AVS-SEM però amb probabilitats altes de toxicitat per a Ni i Zn principalment, segons les clàssiques guies de qualitat de sediment.

## ***SUMMARY***

Sediments are formed at the bottom of water bodies by the deposition of particles from the overlying water. The imbalance of the natural supply of sediment, repeatedly induced by human activities, negative impacts on receiving water bodies, related to both the amount of sediments and with the quality of them. With regard to quality, the tendency of some pollutants to bind to the solid phase, such as heavy metals, promotes their removal from water by sedimentation so that the deposition plays an important role in the maintenance of water quality. However, this effect should not be considered as positive since it involves the accumulation of metals in the sediment and given that are not biodegradable they will remain in the sediment for extended periods of time and may exert adverse on the biological community.

Once in sediment, free metal concentration in the interstitial water will be controlled by various processes (adsorption/desorption, precipitation/dissolution, absorption/mineralization, complexation) and depend on the availability of binding phases and metal affinity for these. In anoxic conditions, the presence of sulfur allows the formation of highly insoluble metal sulphides. This scenario was used by various authors to develop an indicator of the sediment potential toxicity depending on the availability of sulphide, measured as acid volatile sulphide (AVS) to maintain divalent metal, measured as simultaneously extracted metals (SEM), in form of metal sulphides.

In this thesis, new aspects not covered so far, on the sediments of Lake Albufera, a body of water of incalculable ecological value currently presenting hypertrophic state, being far from good ecological potential required by Directive Water Framework. The core part of the thesis is the evaluation of the availability of AVS to keep immobilized metals as metal sulfides. Other important components of sediments have also been determined as the total content of the metals studied (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn), the content of organic matter, the fraction of silt, the biochemical oxygen demand or potential ability to release nutrients and metals into the water. The thesis has been structured in two phases, a preliminary phase to study the surface sediments of the lake and its surroundings, and a second phase to study the depth profile of the sediment. The study of sediment profile has been supplemented with the development of a mathematical model that includes the key biochemical processes involving sulphides and metals in sediments.

The results reinforce what is known so far about the quality of the sediments as the high content of organic matter, a high ratio of silt with a great binding capacity metal or heavy metal concentrations ranging from background levels to high concentrations. And extend key aspects such as the availability of AVS to keep the metal precipitated, but with a tendency to decrease, a significant biochemical oxygen demand and nutrient release potential and significantly lower Zn release. The study of vertical profile showed a surface layer of between 20 and 30 cm thick, more contaminated at lake peripheral points. Measured levels of metals may be classified as non-toxic according to AVS-SEM but with a high probability of toxicity, mainly by Ni and Zn, based on the classic sediment quality guidelines.



Los resultados extraídos de la presente tesis doctoral han sido publicados en los siguientes artículos:

Hernández-Crespo C, Martín M, Ferrís M, Oñate M (2012). Measurement of Acid Volatile Sulphide and Simultaneously Extracted Metals in sediment from Lake Albufera (Valencia, Spain). *Soil Sediment Contam* 21:176-191

Hernández-Crespo C, Martín M (2013). Mid-term variation of vertical distribution of Acid Volatile Sulphide and Simultaneously Extracted Metals in sediment cores from Lake Albufera (Valencia, Spain). *Arch Environ Contam Toxicol* 65:654-664.

Y presentados en comunicaciones orales en los siguientes congresos:

Hernández-Crespo C, Martín M, Oliver N, Ferris M. Vertical distribution of Acid Volatile Sulphide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) in sediment cores from Lake Albufera (Valencia, Spain). 12th International Symposium on the Interactions between Sediments and Water (IASWS: International Association for Sediment and Water Science), Junio 2011, Dartington Hall-Totnes (UK).

Hernández-Crespo C, Martín M, Blasco L. Ensayos de laboratorio de resuspensión intensa y prolongada de sedimentos de la Albufera de Valencia (España). Liberación de nutrientes y metales y demanda bioquímica de oxígeno. 9º Congreso Ibérico y 6º Iberoamericano de Contaminación y Toxicología Ambiental (CICTA), Julio 2013, Valencia (Spain).

La presente tesis doctoral ha sido parcialmente financiada por el *Programa de apoyo a la investigación y el desarrollo de la Universidad Politécnica de Valencia – Primeros proyectos de investigación (PAID-06-08-3155)*.



# ÍNDICE

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Problemática general de los sedimentos en los ecosistemas acuáticos.</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Problemática general de los metales pesados en los ecosistemas acuáticos.</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Origen de los metales pesados y vías de entrada en ecosistemas acuáticos.</b>	<b>5</b>
<b>1.4. Biodisponibilidad de los metales pesados.</b>	<b>11</b>
1.4.1. Formas biodisponibles.	12
1.4.2. Factores determinantes de la biodisponibilidad.	14
1.4.3. Evaluación de la calidad ambiental de sedimentos.	16
1.4.4. Sulfuros ácidos volátiles (AVS) y metales extraídos simultáneamente (SEM).	26
1.4.4.1. Definiciones y principios teóricos	27
1.4.4.2. Determinación analítica.	32
1.4.4.3. Aplicación en estudios de campo.	36
1.4.4.4. Variación estacional y vertical.	40
<b>1.5. Modelación matemática de procesos biogeoquímicos.</b>	<b>45</b>
<b>2. Área de estudio</b>	<b>53</b>
<b>2.1. L'Albufera de Valencia.</b>	<b>53</b>
<b>2.2. Problemática ambiental.</b>	<b>58</b>
2.2.1. Los aportes hídricos.	58
2.2.2. La calidad del agua y las cargas contaminantes.	60
2.2.3. Los sedimentos y su interacción con la columna de agua.	62
<b>2.3. Actuaciones en ejecución.</b>	<b>65</b>
<b>2.4. Estudios previos.</b>	<b>68</b>
<b>3. Objetivos</b>	<b>75</b>
<b>4. Materiales y métodos</b>	<b>77</b>
<b>4.1. Muestreo.</b>	<b>77</b>
4.1.1. Puntos de muestreo.	78
4.1.2. Campañas de muestreo.	80
4.1.3. Extracción, transporte y conservación de muestras.	80
4.1.3.1. Agua superficial.	80
4.1.3.2. Sedimento.	81
<b>4.2. Determinaciones analíticas.</b>	<b>83</b>
4.2.1. Reactivos, material y limpieza.	83
4.2.2. Columna de agua.	83
4.2.3. Agua intersticial.	84
4.2.4. Sedimento.	85
4.2.4.1. Fracción de finos.	85
4.2.4.2. Humedad.	85
4.2.4.3. Densidad del sedimento.	86
4.2.4.4. Porosidad.	87
4.2.4.5. Potencial redox.	87
4.2.4.6. Materia orgánica.	87
4.2.4.6.1. Pérdida por calcinación.	88
4.2.4.6.2. Oxidación húmeda.	88
4.2.4.7. Sulfuros Ácidos Volátiles (AVS).	89

4.2.4.8. Metales Extraídos Simultáneamente (SEM).	94
4.2.4.9. Metales totales (pseudo-totales).	95
4.2.4.10. Demanda Bioquímica de Oxígeno del sedimento (DBOS).	97
<b>4.3. Análisis estadístico.</b>	<b>98</b>
<b>4.4. Modelo matemático.</b>	<b>99</b>
4.4.1. Esquema del modelo.	99
4.4.2. Variables de estado.	99
4.4.3. Forma general de la ecuación de balance de materia.	100
4.4.4. Ecuaciones para cada variable de estado.	101
4.4.4.1. POC <sub>1</sub> .	101
4.4.4.2. POC <sub>2</sub> .	102
4.4.4.3. Oxígeno disuelto.	103
4.4.4.4. Sulfuro de hierro.	103
4.4.4.5. Oxi-hidróxido de hierro.	105
4.4.4.6. Sulfuro de cinc.	105
4.4.4.7. Zinc adsorbido y disuelto (Zn <sub>dad</sub> ).	105
4.4.5. Resolución numérica del modelo.	107
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>111</b>
<b>5.1. Fase I: Estudio preliminar del sedimento superficial.</b>	<b>111</b>
5.1.1. Calidad de la columna de agua.	112
5.1.2. Resultados del sedimento superficial.	116
5.1.2.1. Humedad.	117
5.1.2.2. Materia orgánica.	118
5.1.2.3. Sulfuros ácidos volátiles (AVS).	121
5.1.2.4. Metales extraídos simultáneamente (SEM).	124
5.1.2.4.1. Cadmio.	125
5.1.2.4.2. Cobre.	127
5.1.2.4.3. Níquel.	128
5.1.2.4.4. Plomo.	129
5.1.2.4.5. Zinc.	130
5.1.2.4.6. Hierro.	132
5.1.2.4.7. Manganeso.	133
5.1.2.5. Relación AVS-SEM.	135
5.1.2.6. Metales totales (pseudo-totales).	136
5.1.2.6.1. Cadmio.	136
5.1.2.6.2. Cobre.	138
5.1.2.6.3. Níquel.	139
5.1.2.6.4. Plomo.	140
5.1.2.6.5. Zinc.	142
5.1.2.6.6. Hierro.	143
5.1.2.6.7. Manganeso.	145
5.1.2.6.8. Índices de contaminación.	146
5.1.2.7. Relaciones entre variables.	149
5.1.3. Resumen y conclusiones.	152
<b>5.2. Fase II: Caracterización del perfil vertical del sedimento.</b>	<b>157</b>
5.2.1. Calidad del agua superficial.	157
5.2.2. Calidad del agua intersticial.	163
5.2.3. Perfil del sedimento.	166
5.2.3.1. Fracción de finos.	166
5.2.3.2. Humedad.	167
5.2.3.3. Densidad y porosidad.	169
5.2.3.4. Potencial redox.	171

5.2.3.5. Materia orgánica. _____	173
5.2.3.5.1. Pérdida por calcinación. ....	173
5.2.3.5.2. Oxidación húmeda.....	175
5.2.3.6. Sulfuros Ácidos Volátiles. _____	177
5.2.3.7. Metales Extraídos Simultáneamente. _____	181
5.2.3.7.1. Cadmio. ....	184
5.2.3.7.2. Cobre. ....	185
5.2.3.7.3. Níquel. ....	186
5.2.3.7.4. Plomo. ....	188
5.2.3.7.5. Zinc. ....	190
5.2.3.7.6. Hierro.....	191
5.2.3.7.7. Manganeseo.....	193
5.2.3.8. Relación AVS-SEM. _____	195
5.2.3.9. Metales totales (pseudo-totales). _____	196
5.2.3.9.1. Cadmio. ....	197
5.2.3.9.2. Cobre. ....	199
5.2.3.9.3. Níquel. ....	202
5.2.3.9.4. Plomo. ....	205
5.2.3.9.5. Zinc. ....	207
5.2.3.9.6. Hierro.....	210
5.2.3.9.7. Manganeseo.....	212
5.2.3.9.8. Índices de contaminación.....	214
5.2.3.10. Demanda Bioquímica de Oxígeno del sedimento y liberación de nutrientes y metales del sedimento. _____	218
5.2.3.11 Relaciones entre variables. _____	235
5.2.4. Resumen y conclusiones. ....	239
<b>5.3. Aplicación del modelo matemático. _____</b>	<b>245</b>
5.3.1. Estimación de parámetros y condiciones iniciales.....	245
5.3.2. Resultados de las simulaciones.....	248
<b>6. Conclusiones _____</b>	<b>261</b>
<b>7. Bibliografía _____</b>	<b>267</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS _____</b>	<b>283</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS _____</b>	<b>285</b>
<b>GLOSARIO Y ABREVIATURAS _____</b>	<b>291</b>



## 1. Introducción

---

En este primer capítulo se introduce el campo de trabajo en el que se enmarca la presente tesis doctoral. Este proyecto de investigación aborda un aspecto específico de la problemática asociada con la acumulación de sedimentos en una laguna costera de escasa profundidad como es el Lago de la Albufera de Valencia. El tema concreto tratado corresponde a uno de los grupos de contaminantes presentes en los sedimentos del lago, los metales pesados. Para su estudio, se evalúan las concentraciones totales de metales y la disponibilidad de uno de los potenciales ligandos de metales en el sedimento, los sulfuros ácido volátiles (AVS). En el presente capítulo se realiza una introducción a la problemática relacionada con los sedimentos y la acumulación de metales pesados en ellos, describiendo los procesos por los que se ven afectados los metales presentes en el sedimento y las herramientas que se pueden emplear para evaluar la calidad de los sedimentos. Seguidamente, se realiza una revisión bibliográfica de aspectos concernientes al ligando estudiado, los AVS, como son su variación estacional y vertical. El capítulo finaliza con una introducción a la modelación matemática de los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en el sedimento.

### **1.1. Problemática general de los sedimentos en los ecosistemas acuáticos.**

Los sedimentos presentes en el fondo de las masas de agua se forman por deposición de partículas desde la columna de agua, las cuales pueden tener un origen alóctono o autóctono. Las partículas de origen alóctono son aquellas introducidas por las corrientes afluentes a la masa de agua y pueden ser bien partículas de suelo erosionado u otros materiales suspendidos transportados por éstas, bien sustancias presentes en vertidos directos o indirectos. Las partículas de origen autóctono son aquellas que se forman en la propia masa de agua como resultado de procesos biológicos de crecimiento, metabolismo y muerte de los seres vivos allí presentes y de procesos químicos como la precipitación de compuestos inicialmente disueltos (Di Toro, 2001).

Por otro lado, la procedencia de los sedimentos también se puede clasificar en natural o derivada de actividades humanas. La procedencia natural corresponde al aporte de sedimentos derivado de la erosión natural del suelo, la cual se ha visto notablemente incrementada como consecuencia de diversas actividades antrópicas, tales como el establecimiento de aprovechamientos agrícolas en zonas no aptas que son posteriormente abandonadas, la tala excesiva de árboles, el sobrepastoreo, la quema periódica de matorrales y sotobosque o los incendios forestales (ITGE, 1989). Otra fuente muy importante de sedimentos como consecuencia de la erosión es la construcción, que provoca la forma más concentrada de erosión (Goldman *et al.* 1986).

Los aportes de sedimentos derivados de actividades humanas se pueden clasificar a su vez en puntuales y no puntuales o difusos, que es la clasificación habitualmente aplicada a las fuentes de contaminantes. Los aportes puntuales se producen en puntos identificables y son relativamente estables en cuanto a caudal y calidad dentro de una escala temporal anual, mientras que los aportes difusos se originan en áreas amplias y su calidad y magnitud dependen estrechamente del uso del suelo y de factores meteorológicos como la precipitación (Taylor *et al.* 2008). Como ejemplo de fuentes puntuales se pueden mencionar las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), las instalaciones industriales, los aprovechamientos mineros, los vertederos o los reboses de redes de saneamiento unitarias. Como ejemplo de actividades que generan aportes difusos se encuentran las mencionadas en el párrafo anterior. Los sedimentos procedentes tanto de fuentes puntuales como difusas se encuentran normalmente enriquecidos con materia orgánica, nutrientes, metales, contaminantes orgánicos persistentes u otros contaminantes. Aunque en algunos de estos vertidos los metales pueden encontrarse en forma disuelta, normalmente al mezclarse con las aguas receptoras éstos se asocian a la fase sólida vía adsorción o precipitación (Taylor *et al.* 2008).

Por tanto, el desequilibrio del aporte natural de sedimentos produce impactos relacionados tanto con la cantidad de los sedimentos como con la calidad de los mismos. La aceleración de la erosión del suelo trae consigo impactos ambientales y económicos de gran magnitud, tanto sobre el medio dador de sedimentos como sobre el medio receptor. En las áreas en las que se produce la erosión del suelo éste pierde capacidad para sostener el crecimiento de la vegetación, ocasionando importantes costes económicos para su restauración. En las masas de agua receptoras se produce una acumulación de sedimentos que provoca una reducción de la capacidad de almacenamiento, en el caso de embalses o lagos, y de la capacidad de flujo en el caso de ríos o canales, dificultando la navegación y aumentando el riesgo de inundación (Goldman *et al.* 1986). Ello conlleva grandes costes económicos en medidas para mantener las respectivas capacidades, entre las cuales se encuentra el dragado de sedimentos. A grandes rasgos, se estima que el volumen de material dragado anualmente en Europa y España es de 200 y 7 millones de metros cúbicos respectivamente (Sednet, 2004; Bortone *et al.* 2004; Antequera y Ruiz, 2006), lo que supone gastos importantes tanto en las operaciones de extracción como en la posterior gestión del enorme volumen de residuos generados, sin olvidar los efectos negativos que se pueden producir sobre la masa de agua durante el dragado, como son la movilización de contaminantes y la disminución de la concentración de oxígeno disuelto (Van den Berg *et al.* 2001; MMA, 2004h).

Otros impactos ambientales que se producen en las masas de agua receptoras son en primera instancia un aumento de la turbidez, provocando efectos negativos sobre los diferentes niveles tróficos (Wood y Armitage, 1999), así como un aumento de la concentración de nutrientes, pudiendo dar lugar a procesos de eutrofización. La deposición excesiva de sedimentos cubre la fauna bentónica, impermeabiliza y uniformiza el lecho, con la consecuente destrucción de hábitats necesarios para que los diferentes organismos puedan desempeñar sus funciones biológicas (Goldman *et al.* 1986, Wood y Armitage, 1999).

Por otro lado, la deposición de sedimentos en el fondo de una masa de agua implica una acumulación de las sustancias que forman parte de éstos ya que, como se mencionaba anteriormente, los sedimentos se encuentran normalmente enriquecidos con materia orgánica, nutrientes, metales pesados y otros contaminantes, especialmente si tienen una procedencia antropogénica. Es un hecho ampliamente documentado que el fósforo, los metales pesados y los contaminantes orgánicos se encuentran principalmente en forma particulada (Foster y Charlesworth, 1996; Taylor *et al.* 2008), lo que favorece su retirada de la columna de agua vía sedimentación. Por tanto, el sedimento juega un papel importante sobre la calidad del agua de la columna actuando como sumidero de contaminantes, vía sedimentación para los citados contaminantes vía desnitrificación en el caso de los nitratos.

Sin embargo, esta función que en un principio puede ser positiva para la masa de agua implica aspectos negativos derivados de la acumulación de contaminantes en el sedimento. Por un lado, los contaminantes no biodegradables o de baja velocidad de degradación permanecen en el sedimento de forma duradera, hasta que son retirados mediante dragado o enterrados por nuevas capas de sedimento, pudiendo provocar efectos adversos sobre los organismos que los asimilan, así como pasar a la cadena trófica. Por otro lado, la resuspensión del sedimento bien de forma natural, por efecto del viento o de la propia fauna, bien por influencia humana (navegación, dragado), puede provocar la movilización de contaminantes retenidos en el mismo. Aquellos que tengan tendencia a adsorberse, como los metales pesados, serán movilizados principalmente en forma particulada (Van den Berg *et al.* 2001) volviendo a sedimentar posteriormente, pero aquellos que se encuentren en forma disuelta serán liberados a la columna de agua, comprometiendo así la calidad de ésta. De hecho, en lagos someros la resuspensión frecuente de sedimentos por efecto del viento es considerada un factor limitante en la recuperación de lagos eutróficos (Huang y Liu, 2009).

Por todo ello, la gestión de sedimentos a escala de cuenca es crucial para mantener el equilibrio de todos los ecosistemas existentes en las cuencas hidrográficas (Sednet, 2004).

## **1.2. Problemática general de los metales pesados en los ecosistemas acuáticos.**

En general, se engloban bajo el término “metal pesado” aquellos elementos metálicos que tienen una densidad igual o superior a  $6 \text{ g/cm}^3$  cuando están en su forma elemental y un número atómico superior a 20 (excluyendo los alcalinos y alcalinotérreos), y su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor del 0.01% (Sánchez, 2003). Tradicionalmente también se incluyen bajo esta denominación los siguientes elementos: arsénico, selenio, aluminio, boro y bario.

Algunos autores consideran el término “metal pesado” ambiguo y prefieren emplear la denominación “elemento o metal traza” para referirse a los elementos presentes en el medio en un rango de concentraciones entre 0.01 y  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Sin embargo, el empleo del término metal pesado es preferible cuando se estudian materiales con concentraciones superiores a  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Sánchez, 2003; Micó, 2005).

La importancia del estudio de este tipo de contaminantes, así como de su control y seguimiento, reside en las peculiares características de los mismos (Sánchez, 2003; Micó, 2005):

- La concentración de los mismos no disminuye a lo largo del tiempo debido a su carácter acumulativo, al tratarse de sustancias no biodegradables.
- Algunos de ellos son necesarios para los seres vivos a determinadas concentraciones (As, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se y Zn), pero tienen carácter tóxico cuando exceden determinados niveles. Otros, como el Cd y el Pb, no desempeñan ninguna función biológica conocida y, al igual que los anteriores, presentan efectos tóxicos cuando superan un determinado nivel.
- Se encuentran de forma natural en el suelo a unas concentraciones denominadas niveles de fondo, cuyo origen no es externo, sino que proviene del material parental originario de las rocas y su transformación. Por tanto, es necesario conocer estos niveles de fondo para poder identificar procesos de contaminación antropogénica.
- Generalmente, se encuentran en forma catiónica, pudiendo interaccionar con algunos componentes de la matriz del suelo o sedimento, por lo que incluso a altas concentraciones pueden encontrarse en formas químicas no perjudiciales o inertes. No obstante, los metales pueden cambiar de forma química y moverse debido a variaciones en las condiciones ambientales, por lo que las matrices suelo y sedimento no pueden considerarse como compartimentos estancos de metales pesados.

Por todo lo anterior, conocer los niveles de fondo y la forma química en la que se encuentran los metales pesados acumulados en los sedimentos, son aspectos fundamentales en la evaluación de la contaminación asociada a los mismos.

A continuación se van a describir aspectos relacionados con la contaminación por metales pesados como son las principales fuentes de producción y vías de entrada en los ecosistemas acuáticos. Posteriormente, se recopila información sobre las formas químicas biodisponibles, causantes de efectos tóxicos, así como sobre el proceso de especiación que tiene lugar una vez que los metales llegan al sedimento y los factores que lo determinan. Para finalizar el presente capítulo, se realiza una revisión sobre las metodologías actualmente empleadas para evaluar la contaminación por metales pesados.

### **1.3. Origen de los metales pesados y vías de entrada en ecosistemas acuáticos.**

Los metales pesados alcanzan los ecosistemas acuáticos a través de procesos naturales, como consecuencia de los procesos erosivos de las rocas originarias del suelo, pero también como consecuencia de las actividades humanas, tanto urbanas como industriales o agropecuarias. Por tanto, se puede distinguir entre un origen natural y un origen antropogénico:

- Origen natural.

El contenido en elementos metálicos de un suelo libre de presión antropogénica, depende en primera instancia de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo. Así, son estos factores, la composición del material originario y los procesos edafogénicos que tienen lugar durante la formación y evolución del suelo, los que determinan las concentraciones basales (niveles de fondo) de los metales pesados en los sistemas fluviales (agua, sedimentos y biota) (Rosas, 2001).

Los contenidos de metales pesados varían entre los distintos tipos de roca. Las rocas ígneas suelen contribuir en mayores cantidades de Co, Cr, Cu, Ni y Zn en los suelos derivados de ellas, mientras que las rocas sedimentarias aportan menores contenidos para la mayoría de elementos (Sánchez, 2003; Micó, 2005). En la Tabla 1 se indican valores típicos asociados con los diferentes tipos de roca.

**Tabla 1.** Concentraciones (expresadas en partes por millón, excepto Fe (%)) de los metales objeto de estudio en varias rocas formadoras de suelo (fuente: Turekian y Wedepohl, 1961). X indica orden de magnitud.

	Metal	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
Rocas ígneas	Ultra-básicas	0.X	10	2000	1	50	9.43	1620
	Basálticas	0.22	87	130	6	105	8.65	1500
	Graníticas	0.13	10-30	4.5-15	15-19	39-60	1.42-2.96	390-540
Rocas sedimentarias	Esquistos	0.3	45	68	20	95	4.72	850
	Areniscas	0.0X	X	2	7	16	0.98	X0
	Carbonatos	0.035	4	20	9	20	0.38	1100
Sedimentos alta mar	Carbonatos	0.0X	30	30	9	35	0.9	1000
	Arcillas	0.42	250	225	80	165	6.5	6700

Otras fuentes naturales como las erupciones volcánicas, las cenizas volantes y los incendios incrementan los niveles de metales en el suelo, si bien las dos últimas pueden verse acentuadas por la actividad humana (Micó, 2005).

- Origen antropogénico.

Los contenidos metálicos naturales o de fondo en los sistemas fluviales pueden verse incrementados por numerosas y diversas actividades humanas (industriales, mineras, agrícolas, ganaderas y urbanas), siendo éstas la causa más frecuente de la presencia de metales pesados en niveles tóxicos. Entre las actividades que introducen metales pesados en el medio ambiente cabe destacar las siguientes: minería, industrias metálicas, tráfico, aplicación de lodos de depuradora al terreno, producción y uso de fertilizantes y plaguicidas, tratamiento y depósito de residuos, etc. (Cano, 2002; Peris, 2006).

La introducción de metales en el medio como consecuencia de algunas de estas actividades ha sido estudiada por diversos grupos científicos. Por ejemplo, Bellés *et al.* (1995) observaron una disminución del contenido de plomo en verduras cultivadas en la provincia de Tarragona a raíz de la reducción del consumo de gasolina con plomo. El tráfico rodado introduce asimismo cantidades significativas de zinc ( $0.0030 \text{ g Zn/vehículo}\cdot\text{km}$ ) procedente principalmente de los neumáticos (Beneyto, 2004). La emisión de metales por el tráfico, unido a los aportes procedentes de cubiertas metálicas, tuberías y otros elementos metálicos de los asentamientos urbanos, hacen que la escorrentía urbana contribuya significativamente a la contaminación de las masas de agua receptoras (Scholz y Grabowiecki, 2007). Así, las concentraciones de metales medidas en aguas pluviales presentan amplios rangos de variación: Cu ( $10\text{-}500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Pb ( $12\text{-}404 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) o Zn ( $5\text{-}11700 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Scholz y Grabowiecki, 2007; Langeveld *et al.* 2012).

Las actividades agrícolas también aportan metales, como se refleja en un estudio realizado por Gimeno-García *et al.* (1996). En las siguientes tablas (2 y 3) se indican las concentraciones de metales medidas en algunos fertilizantes y pesticidas analizados en dicho estudio, así como los aportes globales por actividades agrícolas estimados por los autores.

**Tabla 2.** Contenido de nutrientes y metales pesados ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en algunos fertilizantes y pesticidas, usados en los campos de arroz del parque natural de la Albufera de Valencia (tomado de Gimeno-García *et al.* 1996).

	Fertilizantes				Pesticidas		
	Sulfato de cobre 25% Cu	Sulfato de hierro 18.5% Fe	Urea 46% N	Superfosfato 18% P	Antracol Propineb 70%	Saturn-G Tiobencarb 10%	Ordram Molinato 7.5%
Cd	0.21	0.03	0.01	2.22	1.94	1.48	1.38
Co	0.06	1.35	0.05	4.5	1.85	1.81	0.17
Cu	$255\cdot 10^3$	0.3	0.4	12.5	ND	13	ND
Ni	0.6	0.5	ND	ND	0.75	12.25	14.25
Pb	11	10	ND	ND	5	10	7.5
Zn	21.4	13.3	ND	50	$274\cdot 10^3$	55	32.5
Fe	ND	$201\cdot 10^3$	ND	ND	$0.275\cdot 10^3$	$10.20\cdot 10^3$	$10.10\cdot 10^3$
Mn	ND	220	ND	ND	15	205	195

La adición de metales pesados a suelos por actividades agrícolas indicadas en la Tabla 3 se encuentra por debajo de la marcada en la legislación (RD 1310/1990), únicamente el cobre se acerca al límite establecido en la misma (Tabla 4). No obstante, los autores destacaron que el mantenimiento prolongado de estos aportes estimados podía dar lugar a una acumulación importante de metales en el suelo. De hecho, estos autores evaluaron el impacto de la adición de metales al suelo, además de por comparación con la legislación, mediante la estimación de tres índices de contaminación: el Zn

equivalente, el ratio Zn/Cd y el ratio Metal Extraíble/Metal Total, concluyendo que los resultados de estos índices denotaban una toxicidad potencial en el suelo estudiado.

El citado Real Decreto (RD 1310/1990), que transpone la Directiva 86/278/CEE (actualmente en revisión), regula la utilización de lodos de depuradora en el sector agrario, la cual representa otra vía de entrada de metales pesados en el medio. En 2009 el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino publicó un estudio sobre caracterización de lodos de depuradoras, en el que se analizaron lodos procedentes de un total de 66 plantas repartidas por 16 Comunidades Autónomas. En la Tabla 5 se muestran estimadores estadísticos de los resultados obtenidos en dicho trabajo. En general, los datos recopilados en dicho estudio no excedían las concentraciones máximas admisibles en lodos para uso agrario (véase Tabla 4), dándose los mayores incumplimientos para el cromo.

**Tabla 3.** Estimación global de adición de metales pesados a suelos ( $\text{mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ ) por actividades agrícolas, tomado de Gimeno-García *et al.* 1996. (<sup>a</sup>  $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ )

	Fertilizantes				Pesticidas			Total ( $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ )
	Sulfato de cobre	Sulfato de hierro	Urea	Superfosfato	Antracol	Saturn-G	Ordram	
Dosis ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ )	35	200	300	600	4	70	60	
Cd	7.14	6.2	2.4	1332	7.79	34.6	82.8	1.47
Co	2.24	270.2	15.3	270	7.42	42.32	10.4	3.05
Cu	8925 <sup>a</sup>	60	120	7500	-	304	-	8933
Ni	21	100	-	-	3	286.4	855	1.26
Pb	385	2000	-	-	20	234	450	3.09
Zn	749	2600	-	30000	1100 <sup>a</sup>	1.28 <sup>a</sup>	1.95 <sup>a</sup>	1137
Fe	-	40200 <sup>a</sup>	-	-	1.1	238	606	40201
Mn	-	44000	-	-	60	4.79 <sup>a</sup>	11.64 <sup>a</sup>	60.49

**Tabla 4.** Valores límite de concentración total de metales pesados en suelos y en lodos para uso agrario y cantidades anuales máximas de metales pesados que se podrán introducir en suelos basándose en una media de diez años (Real Decreto 1310/1990).

Metal pesado ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ms)	Metal pesado en Suelos		Metal pesado en lodos para uso agrario		Cantidades de adición anuales máximas ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ )
	Suelos pH<7	Suelos pH>7	Suelos pH<7	Suelos pH>7	
Cadmio	1	3	20	40	0.15
Cobre	50	210	1000	1750	12
Níquel	30	112	300	400	3
Plomo	50	300	750	1200	15
Zinc	150	450	2500	4000	30
Mercurio	1	1.5	16	25	0.1
Cromo	100	150	1000	1500	3

**Tabla 5.** Estimadores estadísticos ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de materia seca) de metales pesados en lodos de distintas depuradoras de España (fuente: MMAMRM, 2009a).

Metal	Media	Desv. Estándar.
Cadmio	0.5	1.4
Cromo	485	1745
Cobre	285	115
Mercurio	1.2	0.5
Níquel	65	75
Plomo	90	60
Zinc	800	435

Por otro lado, el sector industrial ha sido históricamente un gran productor de emisiones con contenidos de metales importantes. Con la entrada en vigor de la Directiva 96/61/CE relativa a la prevención y control integrados de la contaminación y su transposición a la normativa española (Ley 16/2002), las grandes empresas productoras de emisiones requieren de la autorización ambiental integrada, para cuya consecución es imperativa la aplicación de las mejores técnicas disponibles (MTDs), con la finalidad de reducir las emisiones procedentes de las mismas.

En la Guía de MTDs del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas, se muestran datos de los efluentes del sistema de tratamiento de diversas instalaciones del sector, encontrándose concentraciones de metales en los siguientes rangos de variación: Cu ( $0.16\text{-}2.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Cr total ( $0.04$  a  $>4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Ni ( $0.08\text{-}2.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Zn ( $0.25\text{-}16.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Fe ( $0.08\text{-}3.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Así mismo, se indican las concentraciones de metales asociadas con la aplicación de MTDs, que se encuentran en los siguientes rangos: Cd ( $0.1\text{-}0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Cu, Ni y Zn ( $0.2\text{-}5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Pb ( $0.05\text{-}0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Al ( $1\text{-}10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Sn ( $0.2\text{-}2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Ag ( $0.1\text{-}0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Fe ( $\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (MMAMRM, 2009b).

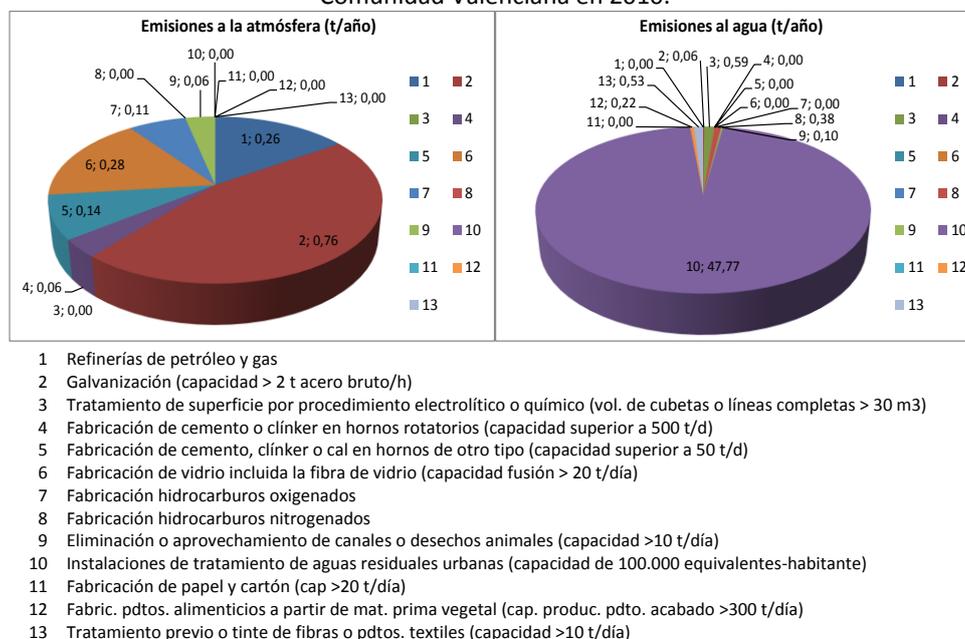
**Tabla 6.** Concentraciones medias de algunos metales pesados ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en aguas residuales de varias industrias no metálicas (tomado de Rovira, 1991).

Industrias	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
Procesado de carnes	11	150	150	70	460
Licuación de grasas	6	220	210	280	3890
Procesado de pescados	14	240	230	140	1590
Tahonas	2	150	330	430	280
Alimentos diversos	6	350	150	110	1100
Cerveceras	5	410	60	40	470
Bebidas no alcohólicas y condimentos (sabores)	3	2040	180	220	2990
Helados	81	2700	50	110	780
Tintes textiles	30	37	820	250	500
Ropas y tinción de pieles	115	7040	20140	740	1730
Substancias químicas diversas	27	160	280	100	800
Lavanderías	134	1700	1220	100	1750
Limpieza de automóviles	18	180	140	190	920

Pero no sólo las instalaciones industriales del sector del metal son emisoras de metales al medio, otras actividades industriales pueden contener concentraciones apreciables de metales en sus efluentes. En la Tabla 6 se indican concentraciones en las aguas residuales de varias industrias no metálicas. Entre ellas destaca la de ropas y tinción de pieles, en las cuales la emisión de metales está asociada al uso de tintes al cromo o tintes con complejo metálico y al proceso de curtición de pieles. En la guía de MTDs del sector curtidos se indican valores de emisiones entre 3 y 7 kg Cr por tonelada de cuero vacuno (con consumos de agua de 13-37 m<sup>3</sup>·t<sup>-1</sup>) o entre 9 y 20 g Cr por piel de ovino (con consumos de agua de 110-250 L·piel<sup>-1</sup>). Los valores límite de emisión se establecen entre 0.5 y 1 mg·L<sup>-1</sup> de cromo total (MMA, 2007) o según la correspondiente ordenanza de vertidos si se vierte a la red de saneamiento.

En relación con las emisiones de contaminantes de origen industrial, el servicio PRTR (*European Pollutant Release and Transfer Register*<sup>1</sup>) del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente pone a disposición pública información sobre emisiones a la atmósfera, al agua y al suelo, de sustancias contaminantes procedentes de diferentes actividades. Las instalaciones industriales y los contaminantes que deben quedar registrados son aquellos incluidos en los anexos del reglamento por el que se rige el PRTR (Reglamento (CE) 166/2006). Dicha información se puede extraer a nivel de complejo industrial o agregada por diferentes criterios como ámbito geográfico, grupos de contaminantes o sectores de actividad.

**Figura 1.** Emisiones a la atmósfera y al agua del grupo metales pesados, por sectores de actividad, en la Comunidad Valenciana en 2010.



<sup>1</sup>Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (<http://www.prtr-es.es/>).

En la Figura 1 se muestran las emisiones a la atmósfera y al agua (para el suelo no hay registros) del grupo metales pesados registrados para la Comunidad Valenciana en 2010. Se puede observar que es la galvanización la actividad que más metales emite a la atmósfera mientras que, para las emisiones al agua, son las instalaciones de tratamiento de aguas residuales las que constituyen casi la totalidad de las emisiones de metales pesados.

- Vías de entrada en el medio acuático.

Las distintas fuentes de contaminación comentadas anteriormente introducen metales pesados en el medio ambiente, pudiendo llegar al medio acuático por diferentes vías (Rosas, 2001):

- Vía atmosférica: mediante sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (fundamentalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).
- Vía terrestre: debido a filtraciones de vertidos o escorrentía superficial desde terrenos contaminados (minas, aplicación de lodos como abono, lixiviación de vertederos, precipitación atmosférica, etc.) y a causas naturales.
- Vía directa: a consecuencia de vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas en cauces fluviales.

Cuando los metales pesados alcanzan el medio acuático, habitualmente se ven afectados por procesos de adsorción a partículas suspendidas, por lo que una gran parte de los mismos terminan sedimentando y acumulándose en los sedimentos en distintas formas físicas, químicas o biológicas, en función de las condiciones ambientales. Entre los sistemas acuáticos, los humedales son considerados un sumidero de sedimentos, nutrientes y metales (Reddy y DeLaune, 2008), ya que en ellos los procesos de sedimentación, y por ende de acumulación, tienen mayor relevancia que en otros sistemas acuáticos de aguas lóxicas.

#### **1.4. Biodisponibilidad de los metales pesados.**

En la actualidad, todavía se usan criterios de calidad de aguas o de sedimentos (SQC: sediment quality criteria), que están basados en la concentración total del metal en cuestión. Sin embargo, cada vez más, está tomando importancia por parte de los organismos reguladores, la consideración de la especiación de los metales en el medio (Landner y Reuther, 2005). Esto es debido a que la concentración total de metal no es un indicador representativo de su potencial toxicidad ya que no todo el metal presente en el sedimento se encuentra en forma biodisponible (Landner y Reuther, 2005).

Por otro lado, debido a las constantes variaciones ambientales que tienen lugar en los ambientes acuáticos, el sedimento de los mismos no puede considerarse como un compartimento estanco de metales pesados. De hecho, la acumulación de metales y otros contaminantes en el sedimento representa un riesgo importante de liberación de los mismos en caso de perturbaciones externas, como por ejemplo resuspensiones prolongadas por acción del viento o de actividades de dragado, actuando así como una “*time bomb*” (Charriau *et al.* 2011).

Como ya se ha avanzado antes, el grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad de los metales pesados en un ambiente determinado depende de diversos factores interrelacionados, unos inherentes al metal y otros propios del sistema acuático en cuestión (Rovira, 1993). En primera instancia, la toxicidad depende de factores inherentes al metal como la naturaleza del mismo (efectos tóxicos propios de cada metal) o su abundancia y disponibilidad en la naturaleza. El estado molecular y el tiempo de permanencia en el sistema también influyen en la toxicidad, pero éstos dependen a su vez de factores ambientales bióticos y abióticos, descritos más adelante.

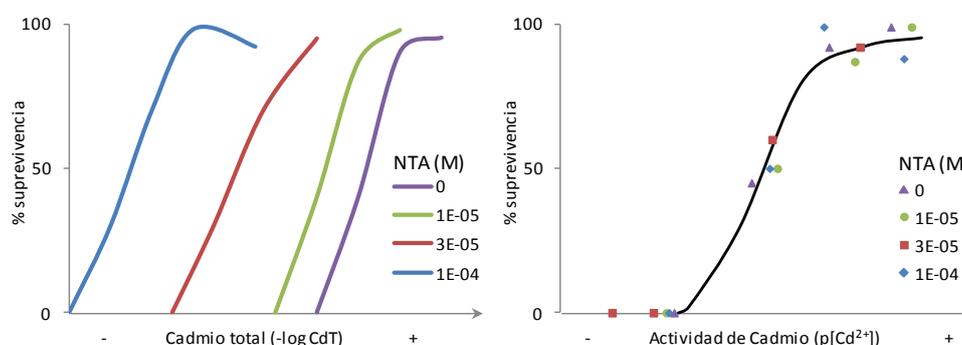
Conviene mencionar también que el término biodisponibilidad es un concepto complejo, usado con diversas acepciones en la literatura científica (Landner y Reuther, 2005). Éste puede incluir 1) la disponibilidad físico-química de los metales en el medio de exposición, 2) la demanda real de la biota, y 3) el comportamiento toxicológico de los metales en el interior de los organismos. Tras una revisión de las diferentes acepciones con las que es utilizado el concepto biodisponible, Landner y Reuther deciden utilizarlo para designar aquellos metales o especies de metal que pueden ser tomados por los organismos por ambas vías activa (e.g. por digestión extracelular) o pasiva (e.g. por difusión a través de la membrana celular).

#### **1.4.1. Formas biodisponibles.**

Como anteriormente se comentaba, no todo el metal presente en el sedimento se encuentra en forma accesible para la biota. La fracción biodisponible viene determinada en función de diversos factores ambientales, que serán comentados más adelante.

En USEPA (2005) se recopila la información publicada en numerosos estudios que dieron lugar al establecimiento de indicadores de referencia o estándares de calidad para la protección de organismos bentónicos expuestos a mezclas de metales, basados en el equilibrio de partición (*Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks, ESBs*).

En primer lugar, dicho documento recapitula los resultados de un número sustancial de ensayos de exposición de organismos a metales presentes en el agua. Éstos indican que los efectos biológicos están correlacionados con la actividad de metal divalente  $\{M^{2+}\}$ ; aunque otras formas pueden ser biodisponibles ( $MOH^+$ ), el carbono orgánico disuelto u otros ligandos pueden hacerlas no biodisponibles. Ejemplo de ello lo constituye una publicación de Sunda *et al.* (1978), en la que se describieron los resultados de ensayos de exposición de un camarón (*Palaemonetes pugio*) a distintas concentraciones de cadmio y de agentes complejantes (NTA –ácido nitrilotriacético– y cloruros). Estos experimentos mostraron que las curvas de respuesta en función del cadmio total diferían al variar la concentración de NTA o cloruros. Sin embargo, si la respuesta biológica era representada en función de la actividad del cadmio divalente  $\{Cd^{2+}\}$ , los datos se agrupaban en torno a una única curva concentración-respuesta (ver Figura 2), es decir, la respuesta biológica dependía directamente de la cantidad de metal libre  $\{Cd^{2+}\}$ , determinada por las concentraciones de agentes complejantes.



**Figura 2.** Toxicidad aguda de cadmio total y de actividad del cadmio con diferentes concentraciones de agente acomplexante (NTA) sobre la gamba *P. pugio* (adaptado de Sunda *et al.* 1978).

Según dicho documento, resultados comparables fueron obtenidos en numerosas investigaciones, de las cuales a continuación se indican los autores, el organismo empleado, el metal pesado estudiado y el ligando complejante utilizado: Sunda y Guillard (1976) (diatomea *Thalassiosira pseudonana*, cobre, Tris), Sunda y Lewis (1978) (alga unicelular *Monochrysis lutheri*, cobre, DOC), Anderson y Morel (1978) (dinoflagelado *Gonyaulax tamarensis*, cobre, EDTA), Allen *et al.* (1980) (*Microcystis aeruginosa*, cinc, NTA), Zamunda y Sunda (1982) (ostra *Crassostrea virginica*, cobre, NTA).

Posteriormente se recogen los resultados hallados en ensayos de exposición de organismos en sedimentos, en los que se encontraron equivalencias entre las concentraciones en el agua intersticial que provocaban efectos tóxicos y las que los provocaban en los ensayos de exposición en sólo agua realizados con anterioridad. Esto es, se podía correlacionar la manifestación de toxicidad con la concentración de metal en el agua intersticial. Swartz *et al.* (1985) encontraron diferencias no significativas entre la

LC50<sup>2</sup> de cadmio en agua intersticial y la determinada en los experimentos con sólo agua (sin sedimento), en ensayos con el anfípodo marino *Rhepoxynius abronius*. Así mismo, Di Toro *et al.* (1990) corroboraron la equivalencia entre la respuesta biológica ante concentraciones de metal en el agua intersticial y la observada en ensayos de exposición a sólo agua mediante la realización de experimentos con los anfípodos *Ampelisca abdita* y *Rhepoxynius hudsoni*. También confirmaron esta idea Kemp y Swartz (1986) y Ankley *et al.* (1993).

De esta forma se establecieron criterios o estándares de calidad para el agua intersticial (IWBU: *interstitial water benchmark units*). Para su aplicación se compara la concentración de metal en el agua intersticial respecto de los valores de toxicidad crónica (FCV: *final chronic value*), los cuales representan concentraciones de “no efecto” (USEPA, 2005). Estos criterios de calidad para el agua intersticial pueden ser aplicados a un metal individual o a un conjunto de metales (normalizando la concentración de cada metal respecto del FCV correspondiente), según las expresiones:

$$[Metal_{i,d}] \leq FCV_{Metal_{i,d}} \quad \text{ó} \quad \sum \frac{[Metal_{i,d}]}{FCV_{Metal_{i,d}}} \leq 1 \quad (1)$$

Los FCV para sedimentos de agua dulce dependen de la dureza del agua. En USEPA (2005) se indican expresiones de tipo exponencial para el cálculo de los FCV en función de la dureza del agua.

A raíz de los anteriores hallazgos se podía afirmar que la actividad del metal o la concentración en el agua intersticial eran importantes componentes para el desarrollo de un modelo basado en el equilibrio químico de partición, fundamental para el establecimiento de indicadores de referencia en sedimentos, el cual sería completado mediante la identificación de las fases sólidas ligando (USEPA, 2005).

#### **1.4.2. Factores determinantes de la biodisponibilidad.**

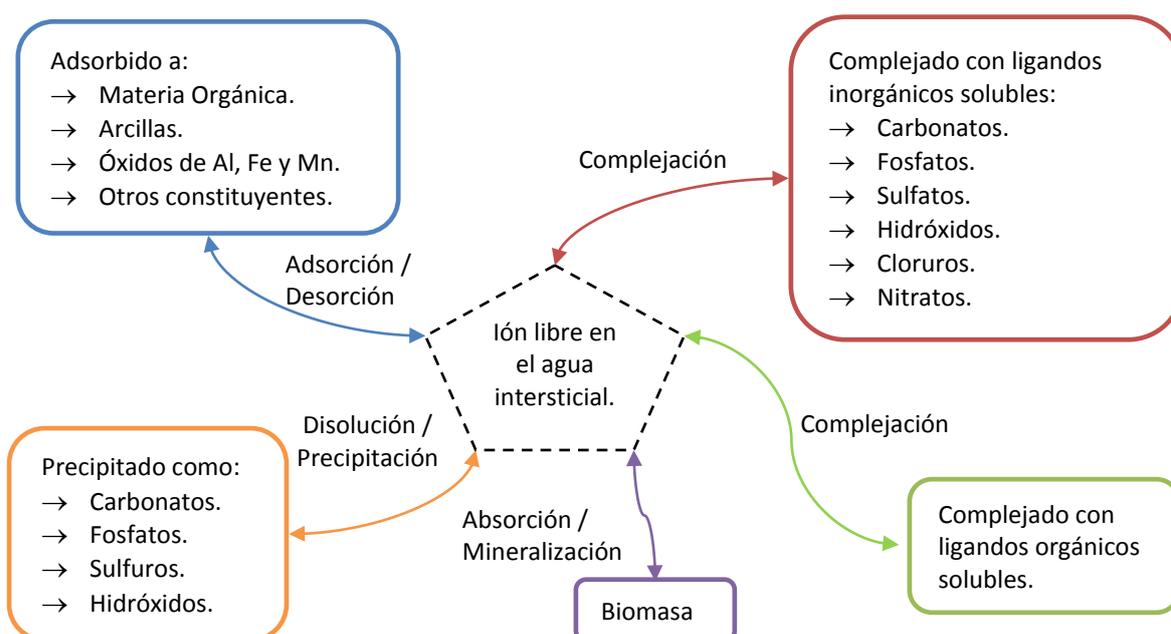
La biodisponibilidad de los metales pesados en el sedimento depende de diversos factores ambientales, tanto físico-químicos como biológicos.

Entre los factores físico-químicos, la concentración de metales pesados en la solución del sedimento está gobernada por una gran variedad de procesos interrelacionados, entre los que se incluye la formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, las reacciones de oxidación-reducción, las reacciones de

---

<sup>2</sup> LC50 es la concentración de contaminante que causa la mortalidad del 50% de los organismos del test dentro de un intervalo de tiempo específico.

precipitación-disolución y las reacciones de adsorción-desorción principalmente. La ocurrencia de uno o varios de los anteriores procesos está condicionada tanto por la naturaleza del metal como por determinados componentes del sedimento -materia orgánica, arcillas, óxidos de aluminio, hierro y manganeso o carbonatos- y algunas características y propiedades del mismo -pH, potencial redox o capacidad de intercambio iónico-, así como por las interrelaciones entre componentes y características (Micó, 2005; Peris, 2006; Reddy y DeLaune, 2008). En la Figura 3 se muestra un esquema que contempla los anteriores procesos y los componentes que los controlan.



**Figura 3.** Esquema de procesos y componentes que controlan la movilidad de los metales pesados en el sedimento (diversos autores).

Entre los factores bióticos que condicionan la toxicidad de los metales pesados se encuentran el grado de bioasimilación, los hábitos alimenticios, los mecanismos de defensa y la acción que la propia biota pueda ejercer sobre su especiación química (Rovira, 1993). Los hábitos alimenticios juegan un papel fundamental en la exposición de los organismos a los contaminantes presentes en el sedimento (Lee *et al.* 2001; De Jonge *et al.* 2010); de hecho no se debe considerar el agua intersticial como única ruta de exposición en organismos que ingieren cantidades importantes de sedimento durante su alimentación (Chapman, 1995). La bioturbación de los sedimentos, producida por los organismos bentónicos, puede afectar a la especiación de los metales, y por tanto a su biodisponibilidad, mediante las acciones que comporta: bombeo hacia el exterior de agua intersticial generalmente enriquecida de fósforo, nitrógeno y/o metales pesados, introducción en el sedimento de agua generalmente con mayor contenido de oxígeno, transporte activo de material particulado tanto hacia la superficie como hacia horizontes

profundos y consecuente mezcla de los horizontes superiores del sedimento, y defecación en superficie (Rovira, 1993).

#### 1.4.3. Evaluación de la calidad ambiental de sedimentos.

Desde que se empezó a estudiar la contaminación de sedimentos por metales pesados, y otros contaminantes, se han ido desarrollando diversas metodologías para la evaluación de la potencial toxicidad de los mismos. A grandes rasgos se puede distinguir entre métodos basados en análisis físico-químicos del sedimento y métodos basados en la respuesta biológica de determinados organismos que son o han sido expuestos al sedimento objeto de evaluación. Del Valls y Casado-Martínez (2006) formulan una clasificación muy completa, que contempla las diferentes metodologías que se suelen utilizar en el estudio de sedimentos. Dicha clasificación distingue entre:

– Métodos químicos:

- Análisis de la concentración total de contaminantes y posterior comparación con las denominadas guías de calidad de sedimentos (en inglés SQGs: *sediment quality guidelines*) o con valores pre-antropogénicos, también denominados valores de fondo.
- Métodos químicos auxiliares:
  - Extracciones simples o secuenciales.
  - Sulfuros Ácidos Volátiles y Metales Extraídos Simultáneamente (en inglés AVS: *acid volatile sulphide*, SEM: *simultaneously extracted metals*).
  - Muestreadores pasivos.

– Métodos biológicos:

- Ensayos de toxicidad en laboratorio o in situ.
- Análisis químicos en organismos (bioacumulación).
- Histopatología.
- Estudio de la estructura de la comunidad bentónica.

– Métodos integrados:

Son aquellos que combinan métodos químicos y biológicos de forma escalonada para optimizar la relación entre el coste de la evaluación y la incertidumbre a asumir en la gestión de los sedimentos. Dichos autores han trabajado en el desarrollo y aplicación de un método integrado (Casado-Martínez, 2006). En esta línea, otros autores (Usero *et al.* 2008) han desarrollado un índice integrado de calidad del sedimento (ISQI: *integrated sediment quality index*) que combina la calidad química del sedimento, la acumulación de contaminantes en moluscos, ensayos de toxicidad y efectos de la contaminación sobre la comunidad macrobentónica.

A continuación se realiza una breve descripción de algunas de las diferentes metodologías que aparecen en la clasificación anterior, citando estudios que las han utilizado y aspectos interesantes sobre las mismas.

### Guías de calidad de sedimento (SQGs)

Las guías de calidad de sedimentos, también denominadas criterios de calidad de sedimentos (SQCs: sediment quality criteria), son valores numéricos de contaminantes o grupos de contaminantes que son tomados como referencia para evaluar el grado de contaminación de un sedimento. Existe una gran variedad de SQGs en cuanto a los compuestos para los cuales han sido desarrolladas y los métodos empleados para ello (Del Valls *et al.* 2004, Casado-Martínez, 2006). Las metodologías pueden clasificarse en tres grandes grupos (Casado-Martínez, 2006):

- Método teórico basado en equilibrios de partición (EqP) de determinados compuestos entre las fases del sedimento. Los compuestos no iónicos se distribuyen entre el carbono orgánico del sedimento y el agua intersticial (Di Toro *et al.* 1991). Los compuestos iónicos, en concreto los metales divalentes, se encuentran ligados a los sulfuros ácidos volátiles (AVS) si existe disponibilidad de éstos (Di Toro *et al.* 1992).
- Métodos empíricos basados en la comparación de bases de datos de contaminantes químicos en el sedimento y sus correspondientes efectos biológicos que pueden ser determinados mediante ensayos de toxicidad, análisis químicos de organismos tomados in situ, u otros estudios de campo como la observación de la estructura bentónica. En este grupo se encuentran, entre otros, los ERL (*effects range-low*) y ERM (*effects range-medium*) propuestas por Long *et al.* (1995) para sedimentos marinos o los PEL (*probable effect levels*) y TEL (*threshold effect levels*) determinados por Smith *et al.* (1996) para sedimentos de masas de agua dulce, ambas propuestas incorporadas en las tablas de referencia para el monitoreo de sedimentos (SQUIRTS: *screening quick reference tables*) de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration, US*) (Buchman, 1999).
- Guías de consenso basadas en la combinación de guías desarrolladas teórica y empíricamente para hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) (Swartz, 1999). En este grupo también se encuentran las desarrolladas por MacDonald *et al.* (2000) para metales y PAHs en ecosistemas de agua dulce, quienes también desarrollaron cocientes de concentraciones de efecto probable (PEC quotients) para mezclas de PAHs.

En este contexto, Casado-Martínez *et al.* (2006) reconocen la utilidad del empleo de estas guías de calidad de sedimentos como herramientas de detección y priorización de

áreas de estudio pero señalan la conveniencia de combinarlas con ensayos biológicos para una mejor evaluación de la biodisponibilidad de los contaminantes. Dichos autores proponen un método integrado de caracterización de sedimentos (Casado-Martínez, 2006; Del Valls *et al.* 2004) en el que se combina la caracterización físico-química con la realización de ensayos biológicos de toxicidad de forma escalonada, pasando de evaluaciones sencillas a evaluaciones más costosas que ofrecen información más detallada. Esta evaluación de la contaminación de sedimentos de forma integrada incorpora la esencia de las aproximaciones basadas en el peso de la evidencia (*Weight of evidence approaches*), en las cuales la evaluación de la contaminación del sedimento se realiza a partir de los resultados de múltiples líneas individuales de evidencia, entre las cuales se encuentran las determinaciones químicas del sedimento, la observación de la estructura de la comunidad biológica (normalmente bentónica), las mediciones de toxicidad y las mediciones de bioacumulación y/o biomagnificación de contaminantes (Scrimshaw *et al.* 2007).

En la Tabla 7 se recogen los valores de las guías de calidad de metales pesados propuestas por los autores citados en la clasificación anterior.

**Tabla 7.** Guías de calidad de sedimentos propuestas por diversos autores para sedimentos de agua dulce.

SQG (mg·kg <sup>-1</sup> )	Buchman <i>et al.</i> (1999)		MacDonald <i>et al.</i> (2000)	
	TEL	PEL	TEC	PEC
Cd	0.596	3.53	0.99	4.98
Cu	35.7	197	31.6	149
Ni	18.0	35.9	22.7	48.6
Pb	35.0	91.3	35.8	128
Zn	123.1	315	121	459
Fe	18.84%			
Mn	630.0			

TEL: threshold effect level (nivel de efecto umbral: nivel por debajo del cual no se esperan efectos adversos)  
 PEL: probable effect level (nivel de efecto probable: nivel por encima del cual se esperan efectos adversos frecuentes)  
 TEC: threshold effect concentration (concentración de efecto umbral)  
 PEC: probable effect concentration (concentración de efecto probable)

### Índices de contaminación

El cálculo de índices de contaminación puede englobarse en la categoría de métodos químicos, junto con el uso de SQGs, ya que éstos relacionan las concentraciones totales de metales medidas con los valores de fondo (*background* en inglés), que pueden

ser definidos como las concentraciones naturales de metales pesados en suelos sin influencia humana (Micó *et al.* 2007).

A continuación se exponen las expresiones matemáticas para el cálculo de tres índices ampliamente utilizados en la evaluación del grado de contaminación de sedimentos por metales pesados (Tomlinson *et al.* 1980; Sinex y Helz, 1981; Förstner *et al.* 1993; Sutherland, 2000; Ruiz, 2001; Lesven *et al.* 2008; Djordjević *et al.* 2012). Estos índices son el factor de enriquecimiento (FE), el índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ ) y el índice de carga contaminante (ICC):

$$\text{Factor de enriquecimiento (FE)} = \frac{\frac{C_n}{Fe}}{\left(\frac{C_n}{Fe}\right)_{background}} \quad (2)$$

Donde  $C_n$  es la concentración del elemento  $n$  medida,  $Fe$  es la concentración de hierro medida, y  $Fe_{background}$  y  $C_{nbackground}$  son los niveles de fondo. Como niveles de fondo se pueden tomar los valores medios de la corteza terrestre (Turekian y Wedepohl, 1961; Taylor, 1964) o valores de fondo propuestos para el área de estudio (Sutherland, 2000; Blasco *et al.* 2010). Como elemento de normalización se suele utilizar el hierro, por ser las fuentes antropogénicas pequeñas en comparación con las fuentes naturales (Sinex y Helz, 1981). El aluminio también puede ser empleado como elemento de normalización (Sutherland, 2000).

$$\text{Índice de geoacumulación } (I_{geo}) = \log_2 \left( \frac{C_n}{1.5 \cdot B_n} \right) \quad (3)$$

Donde  $C_n$  es la concentración del elemento  $n$  medida,  $B_n$  es el nivel de fondo, y el factor 1.5 es introducido para tener en cuenta las posibles variaciones de  $B_n$  debido a efectos litogénicos (Sutherland, 2000; Ruiz, 2001).

$$\text{Índice de carga contaminante (ICC)} = (FC_1 \cdot FC_2 \cdot \dots \cdot FC_n)^{1/n} \quad (4)$$

Donde  $FC$  es el factor de contaminación de cada elemento ( $C_n/C_{nBackground}$ ) y  $n$  es el número de elementos considerados.

El valor resultante para cada índice se emplea para determinar el grado de contaminación del sedimento, en función de los baremos indicados en la Tabla 8, extraídos de los estudios citados anteriormente.

**Tabla 8.** Categorías de contaminación según el resultado de los índices de contaminación FE,  $I_{geo}$  y ICC.

Factor de enriquecimiento (FE)		Índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ )		Índice de carga contaminante (ICC)	
≤1	Concentración de fondo	<0	Concentración de fondo	0	No existe contaminación
1-2	Enriquecimiento mínimo	0-1	No contaminado	≤1	Contaminación de nivel de fondo
2-5	Enriquecimiento moderado	1-2	Moderadamente contaminado	>1	Deterioro progresivo
5-20	Enriquecimiento significativo	2-3	Contaminación moderada a fuerte		
20-40	Enriquecimiento muy elevado	3-4	Fuertemente contaminado		
>40	Enriquecimiento extremadamente elevado	4-5	Fuerte a muy fuertemente contaminado		
		5-6	Muy fuertemente contaminado		

### Técnicas de extracción simple y secuencial

Como se ha comentado anteriormente, en el sedimento los metales pesados pueden ser fijados a los diversos componentes del mismo mediante diferentes mecanismos, dando lugar a un reparto entre componentes conocido como especiación. Numerosos autores (Tessier *et al.* 1979; Förstner *et al.* 1989; entre otros) han estudiado la especiación química que pueden sufrir los metales pesados en los sedimentos de aguas superficiales o marinas, tratando de obtener información sobre la fracción biodisponible de los mismos y la forma de medirla para poder evaluar así la potencial toxicidad de los mismos.

Algunos autores (Sánchez; 2003; Rao *et al.* 2008) han realizado una revisión de los métodos desarrollados para estimar la fracción biodisponible de metales pesados, entre los cuales se pueden distinguir métodos de extracción simple, en los que se emplea un único agente extractante, y procedimientos de extracción secuencial, en los que se aplican a la misma muestra de sedimento y de manera sucesiva distintos agentes extractantes de creciente agresividad, que permiten extraer los metales retenidos en las distintas fracciones del sedimento, siendo uno de los más empleados el de Tessier *et al.* (1979).

Las técnicas de extracción simple tienen la finalidad de extraer la fracción de metales pesados retenida en la fase sólida de forma más débil, con el objetivo de evaluar la fracción de metal más fácilmente disponible. Entre éstas, cabe mencionar aquellas que emplean como agentes extractantes fluidos digestivos extraídos de peces o fauna bentónica (Chen y Mayer, 1999; Turner *et al.* 2000; Fan y Wang, 2003; Peng *et al.* 2004). En el laboratorio, las condiciones gástricas pueden ser simuladas mediante el empleo de enzimas digestivas, disponibles comercialmente, bajo condiciones de acidificación o

neutras. El empleo de este tipo de agente extractante tiene la ventaja de presentar un significado biológico más riguroso que otros agentes químicos (Turner *et al.* 2000; Almeida *et al.* 2005).

Entre los esquemas de extracción secuencial, el más ampliamente utilizado es el de Tessier *et al.* (1979), que distingue cinco especies:

- Intercambiable. Es la fracción del metal que puede ser fácilmente liberada debido a ligeros cambios ambientales, como cambios en la composición iónica del agua que pueden afectar a los procesos de adsorción-desorción.
- Ligados a carbonatos. Fracción susceptible a cambios en el pH del medio; al disminuir el pH pueden liberarse los metales precipitados como carbonatos.
- Ligados a óxidos de hierro y manganeso. Los óxidos de hierro y manganeso actúan como sustancias inmovilizadoras de partículas. Son excelentes secuestradores de metales pesados aunque termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas.
- Ligados a materia orgánica. Los metales pesados pueden estar ligados a la materia orgánica de diversas formas: organismos vivos, detritus, cobertura de partículas minerales, etc. Además es conocido el poder complejante de algunos compuestos orgánicos como los ácidos húmicos y fúlvicos. Esta fracción de metales puede ser liberada al medio bajo condiciones oxidantes.
- Residual o litogénica. Es la fracción de metales ligada a los minerales, formando parte de sus estructuras cristalinas. Se considera que estos metales no serán liberados en un periodo de tiempo razonable en las condiciones normalmente encontradas en la naturaleza.

El hecho de que hayan surgido numerosos esquemas de extracción secuencial llevó a la *Community Bureau of Reference* (BCR) de la Comisión de la Comunidad Europea a realizar una armonización de las diferentes técnicas empleadas (Ure *et al.* 1993). El esquema propuesto reducía a cuatro los pasos de extracción: fracción 1 (metal en forma de iones intercambiables y carbonatos), fracción 2 (metal asociado a óxidos de hierro y manganeso), fracción 3 (metal ligado a la materia orgánica) y fracción 4 (fase residual o litogénica). Dicho esquema ha sido posteriormente mejorado en un trabajo de colaboración entre diferentes organismos (Rauret *et al.* 1999) y se han certificado materiales de referencia para suelos y sedimentos mediante trabajos interlaboratorio (Quevauviller *et al.* 1997, 2002; Pueyo *et al.* 2001).

Conviene mencionar que, en sedimentos anóxicos, existe un solapamiento entre la cantidad de metal ligado a las primeras tres fases (intercambiable, carbonatos y óxidos Fe/Mn) y el metal ligado a la fase oxidable, que incluye la materia orgánica y los sulfuros. En este tipo de sedimentos la presencia de sulfuros puede dar lugar a la formación de sulfuros metálicos, altamente insolubles. En este caso, al realizar una extracción

secuencial, durante la extracción de las primeras fases los sulfuros pueden ser oxidados, dando lugar a mayores concentraciones de metal en dichas fases. En este sentido, Charriau *et al.* (2011) tienen en cuenta este condicionante y adecúan el método de extracción secuencial para sedimentos anóxicos. Por esta razón, en caso de sedimentos anóxicos, la técnica que se describe a continuación, en la que se evalúa el papel de los sulfuros como mecanismo de retención de metales, se considera una opción interesante de cara a evaluar la disponibilidad de sulfuros para precipitar metales.

### Determinación de Sulfuros Ácidos Volátiles y Metales Extraídos Simultáneamente

La evaluación de la disponibilidad de sulfuros para precipitar metales pesados acumulados en los sedimentos se puede realizar mediante la determinación de Sulfuros Ácidos Volátiles (AVS) y Metales Extraídos Simultáneamente (SEM). Esta técnica es la que se aplica en el presente trabajo, por ello se dedica el siguiente apartado a su descripción.

La extracción de AVS y SEM podría incluirse entre las técnicas de extracción simple ya que se emplea un único agente extractante. Sin embargo, la finalidad de la misma no es extraer la fracción más lábil de metal sino observar la relación estequiométrica entre AVS y SEM para evaluar así la disponibilidad de AVS para precipitar metales.

### Técnicas de muestreo pasivas

Los captadores pasivos de contaminantes estiman la fracción biodisponible de ciertos contaminantes imitando los mecanismos de acumulación y actuando en sustitución de los organismos test, entre ellos se encuentran los SPMDs (*semi permeable membrane devices*) para el muestreo de contaminantes orgánicos y los DGTs (*diffusive gradient in thin films*) para metales y otras sustancias inorgánicas (Roig, 2012).

El funcionamiento y las tipologías de DGTs se encuentran descritos en la documentación técnica disponible en la página web de *DGT Research Ltd*<sup>3</sup>. Básicamente, el dispositivo DGT simple utiliza una capa de resina Chelex (resina de intercambio de metales) impregnada con un hidrogel para acumular metales, tanto metales en forma iónica como formando complejos orgánicos lábiles. Mediante el uso de diferentes tipos de gel para la capa difusiva del dispositivo, las especies inorgánicas de metales pueden ser medidas separadamente de las especies orgánicas, pudiendo así estimar la actividad del metal libre (Zhang y Davison, 2001).

---

<sup>3</sup> <http://www.dgtresearch.com>

Entre las ventajas de este tipo de muestreadores están su utilidad para estimar la concentración media de contaminantes en el agua durante un periodo de tiempo determinado, evitando así fluctuaciones debidas a vertidos puntuales o su capacidad para simular la fracción biodisponible de los contaminantes y bajar los límites de detección (Roig, 2012). Además, pueden ser empleados para medir directamente el flujo de metales desde el sedimento hacia el dispositivo (Simpson *et al.* 2012a).

Estudios que han utilizado este tipo de dispositivos han comprobado su idoneidad para evaluar la biodisponibilidad de los metales presentes en sedimentos (Lesven *et al.* 2008, Roig *et al.* 2011, Simpson *et al.* 2012a). Roig *et al.* (2011) encontraron buenas correlaciones entre los resultados de los ensayos de toxicidad realizados con extractos de sedimentos y con extractos de los muestreadores pasivos, así como entre los resultados de dichos extractos y los niveles de metales potencialmente tóxicos en los sedimentos, mostrando así la utilidad del uso de este tipo de muestreadores para evaluar el estado químico y ecotoxicológico en ambientes acuáticos. Por su parte, Simpson *et al.* (2012) obtuvieron una correlación fuerte al usar el flujo de cobre inducido por los DGTs en la interfase agua-sedimento como concentración de exposición y relacionarla con los resultados de supervivencia del bivalvo *Tellina deltoidalis*, proporcionando valores de LC50 (31  $\mu\text{g Cu/m}^2/\text{h}$ ) y LC10 (15  $\mu\text{g Cu/m}^2/\text{h}$ ) para los flujos de metal obtenidos con los DGTs. Las relaciones entre los flujos de cobre medidos con los DGTs, la bioacumulación y la toxicidad obtenidos en dicho estudio, demuestran que los flujos medidos por los DGTs son de gran utilidad para medir la biodisponibilidad de metales en sedimentos con diferentes propiedades.

### Bioensayos

Bajo esta denominación se hace referencia a los ensayos de toxicidad o bioacumulación. Básicamente estos ensayos consisten en exponer una población de organismos a sedimentos más o menos contaminados (natural o artificialmente) y analizar los efectos tóxicos que se producen sobre los individuos de la población. Se pueden analizar los efectos tóxicos agudos, mediante ensayos de exposición a corto plazo (minutos, horas o un día) y cuantificación de la tasa de mortalidad provocada, o crónicos o de bioacumulación, mediante ensayos de exposición de larga duración (semanas, meses o años) y análisis de los efectos observados y del contenido metálico acumulado en los tejidos (Requena, 2001). El tipo de organismos que se puede emplear es variado: bacterias (Requena, 2001; Roig *et al.* 2011), tubificidos (Rovira, 1993), crustáceos (Di Toro *et al.* 1992; Martín-Díaz *et al.* 2006), moluscos (Casado-Martínez *et al.* 2006), algas (Allen *et al.* 1980), cultivos hortícolas (Canet *et al.* 2003), peces (Ureña *et al.* 2007). En función del tipo de organismos que habita el área de estudio se puede seleccionar más adecuadamente el tipo de organismos a emplear en estos ensayos.

Los bioensayos se pueden clasificar en función de diversos criterios como el tiempo de exposición (ensayos agudos o crónicos, comentados anteriormente), el número de especies (tests de una única especie aislada o tests multiespecie) o las dimensiones del diseño experimental (bioensayos en microcosmos, mesocosmos o estudios de campo) (Roig, 2012). El medio al que se exponen los organismos puede ser la muestra inalterada (de sedimento o agua) o bien un elutriado del sedimento o extractos (acuosos u orgánicos) de los contaminantes retenidos en muestreadores pasivos (SPMDs ó DGTs) (Roig *et al.* 2011).

Un ensayo ampliamente utilizado es el Microtox<sup>®</sup>, que consiste en exponer una preparación liofilizada de una cepa especialmente seleccionada de la bacteria marina *Vibrio fischeri*, anteriormente conocida como *Photobacterium phosphoreum*, a cierta cantidad de sedimento. La evaluación de la toxicidad se basa en la cuantificación de la reducción de la luminiscencia emitida por las bacterias expuestas a tóxicos acumulados en los sedimentos con referencia a un blanco. De este ensayo se obtiene una relación concentración-efecto y tiene como objetivo determinar la dilución de una suspensión de la muestra que produce un efecto (pérdida de emisión de luminiscencia) del 50%, para determinar la EC50 (quince minutos a 15°C). Este tipo de ensayo supone una alternativa a los métodos que utilizan peces o invertebrados, más costosos y largos, además ha resultado ser más sensible que otros basados en el empleo de un determinado copépodo o anfípodo (Requena, 2001).

Como ya se ha comentado en la introducción de la presente sección, es habitual que en estudios sobre contaminación de sedimentos por metales pesados se empleen este tipo de ensayos de toxicidad a la vez que se miden otras variables físico-químicas, para analizar la influencia de las mismas sobre la toxicidad.

Por ejemplo, Campana *et al.* (2012) establecen EC10s y EC50s<sup>4</sup> para el contenido de cobre en sedimentos normalizando la concentración de cobre respecto al contenido de carbono orgánico y la fracción de partículas menores de 63 µm. Los organismos empleados son el anfípodo *Melita plumulosa* y el copépodo *Nitocra spinipes*. Los valores de EC50 obtenidos son 15.3 y 16.5 mg <63 µm Cu · g<sup>-1</sup> OC para *M. plumulosa* y *N. spinipes* respectivamente; los valores de EC10 son 5.2 y 4.8 mg <63 µm Cu · g<sup>-1</sup> OC respectivamente.

A la hora de estudiar la influencia de las propiedades del sedimento sobre la acumulación sobre los organismos es importante tener en cuenta el hábitat y los hábitos alimentarios propios de cada organismo (De Jonge *et al.* 2010), ya que dependiendo de estos factores habrá propiedades del sedimento que tengan mayor o menor influencia

---

<sup>4</sup> EC10s y EC50s: concentraciones que producen efectos en el 10% y el 50% de la población respectivamente.

sobre la acumulación de metales. Así mismo, en el estudio de la acumulación de metales por parte de los organismos, es importante determinar la distribución interna del metal asimilado ya que éste puede encontrarse bien en una forma metabólicamente disponible, pudiendo interactuar con pequeños péptidos, enzimas u orgánulos, o bien ligado a gránulos ricos en metal o proteínas-ligando de metales (metalotioneínas), forma en la cual son detoxificados y no están disponibles para intervenir en el metabolismo de los organismos (De Jonge *et al.* 2011). Estos autores encontraron que, bajo condiciones anóxicas, los metales acumulados ligados a sulfuros son detoxificados, siendo baja su disponibilidad para el metabolismo de *Tubifex tubifex*.

### Biomonitorización con plantas u organismos bentónicos indicadores

La evaluación de la contaminación de sedimentos por metales pesados y su biodisponibilidad también se puede realizar mediante el análisis de los metales acumulados en seres vivos, vegetales y/o animales, presentes en el área de estudio. En este sentido, es de gran utilidad la identificación de especies biomonitor de contaminación por metales pesados (Rovira, 1993; Marín, 2007).

Entre los organismos bentónicos, se puede destacar la importancia de los tubífidos, que se consideran muy apropiados para llevar a cabo estudios sobre bioasimilación de metales por diversas razones (Rovira, 1993):

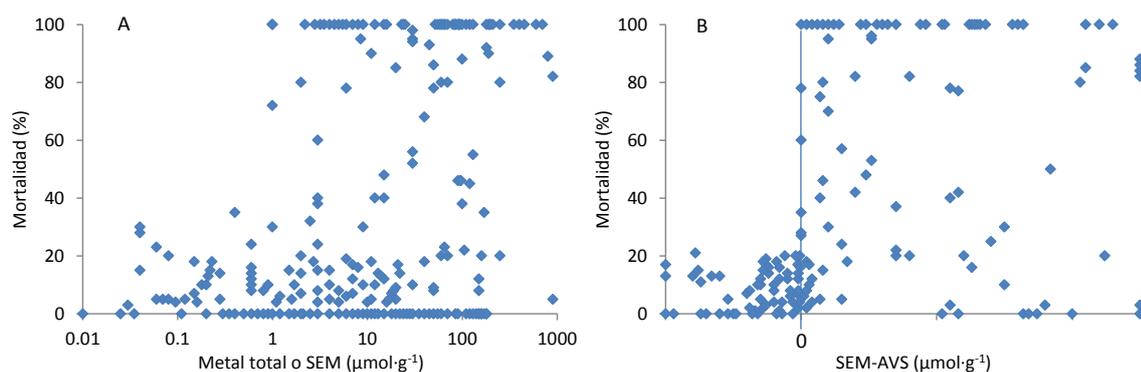
- Tienen un carácter cosmopolita, colonizan ambientes marinos, dulce-acuícolas y también estuarios. Habitan en el fondo de los sistemas acuáticos lodosos y/o arenosos de cualquier condición trófica.
- Poseen una gran resistencia a bajas concentraciones de oxígeno, incluso anoxia, y a elevados niveles de diversos contaminantes (materia orgánica, insecticidas, herbicidas y fungicidas, metales pesados).
- Poseen un ciclo biológico largo, siendo común que superen los ciclos bienales, lo que permite llevar a cabo estudios de contaminación por largos periodos de tiempo.
- Su gran densidad de población (en condiciones de contaminación orgánica aguda, con bajo contenido en oxígeno, son los invertebrados dominantes) y pequeño peso facilitan la obtención de muchos individuos por unidad de peso-muestra.
- Sus hábitos alimentarios y respiratorios les permiten asimilar metales pesados, tanto desde los sedimentos como desde el agua y la biota (bacterias). La zona de máxima ingestión de sedimentos se encuentra entre los 3 y 6 cm de profundidad del sedimento; los restos de los lodos digeridos los depositan sobre la superficie del sustrato, lo que origina el reciclado constante de esa capa de sedimento (bioturbación).

- Su posición en la cadena trófica, los convierte en transferentes tróficos al ser alimento para peces, aves acuáticas u otros invertebrados.
- Su biología y ecología ha sido bien documentada.

Otros organismos han sido identificados como indicadores útiles de contaminación de los sedimentos por acumular metales en sus tejidos y por su posición trófica, por ejemplo la fanerógama marina *Cynodocea nodosa* (Marín, 2007).

#### 1.4.4. Sulfuros ácidos volátiles (AVS) y metales extraídos simultáneamente (SEM).

En la década de los 90, diversos autores trabajaron en ensayos de toxicidad de sedimentos con organismos bentónicos (Di Toro *et al.* 1990, 1992; Ankley *et al.* 1996; Berry *et al.* 1996; Hansen *et al.* 1996), analizando la influencia de la cantidad de sulfuros sobre la toxicidad en dichos organismos, con la finalidad de evaluar si los resultados obedecían a un modelo basado en el equilibrio de partición. De los experimentos realizados surgió el modelo EqP (*Equilibrium Partitioning*) que apuntaba que si el sedimento presenta un contenido de AVS estequiométricamente superior al de SEM, no existía toxicidad aguda debido a que los metales se hallaban precipitados como sulfuros metálicos. Posteriormente se han derivado indicadores de referencia basados en este modelo (USEPA, 2005). En dicho documento, además de desarrollar los ESBs, se realiza una compilación de resultados de todos los estudios que habían dado lugar al modelo AVS-SEM y se expone cómo fue derivándose, partiendo de la correlación encontrada entre los efectos tóxicos y la actividad del metal divalente (descrita en el apartado 1.4.1).



**Figura 4.** Porcentaje de mortalidad de especies bentónicas de agua dulce y salada en tests de toxicidad de 10 días de duración en sedimentos enriquecidos artificialmente y tomados de campo. La mortalidad es representada frente a: A) Suma de las concentraciones de los respectivos metales (Cd, Cu, Pb, Ni, Ag o Zn) o mezcla de metales (SEM); B) diferencia SEM-AVS (adaptados de USEPA, 2005).

En la Figura 4 se observa que si la mortalidad es representada frente a la concentración total de metal o de metal extraído simultáneamente a los sulfuros (Figura 4A) no se observa una relación clara, mientras que si la mortalidad es representada frente a la diferencia entre SEM y AVS (Figura 4B) se puede establecer una clara separación de

los datos en el punto SEM-AVS = 0, antes del cual existe una baja mortalidad y después del cual el índice de mortalidad aumenta considerablemente. En la Figura 4B se puede observar que el modelo SEM-AVS predice mejor la ausencia de toxicidad que la existencia de ésta, ya que diversos sedimentos con SEM-AVS>0 presentaron un índice de mortalidad inferior al 24%.

#### 1.4.4.1. Definiciones y principios teóricos

El término AVS fue “operacionalmente definido” por Berner (1964a) para referirse al componente de sedimentos anóxicos que origina H<sub>2</sub>S (gas) al reaccionar con ácido clorhídrico 1 N y calentarlo hasta ebullición (Rickard y Morse, 2005). En los trabajos de Di Toro *et al.* (1990, 1992) para desarrollar el modelo AVS-SEM, se definen los AVS como la fase sólida de sulfuro que es soluble en ácido clorhídrico a temperatura ambiente, en concreto empleando para su determinación HCl 0.5 N durante 1 hora.

Allen *et al.* (1991) definen los AVS como los sulfuros que forman sulfuro de hidrógeno en las condiciones del test (HCl 1N, temperatura ambiente). Los SEM también son operacionalmente definidos como los metales, comúnmente cadmio, cobre, níquel, mercurio, plomo y zinc, que forman sulfuros menos solubles que los de hierro y manganeso y que son, al menos parcialmente, solubles en las condiciones del test.

El problema de los conceptos definidos operacionalmente es que son dependientes del procedimiento de análisis y, en el caso de los AVS, se han desarrollado diversos métodos para su determinación (Morse y Rickard, 2004). En el siguiente epígrafe se hace una revisión de las diversas metodologías que han ido surgiendo para el análisis de los AVS. Asumir que los AVS están asociados con los minerales de sulfuro de hierro, usando los términos AVS y FeS indistintamente como si fueran equivalentes, no es del todo correcto ya que este término es un componente del sedimento complejo y variable, que incluye tanto fases disueltas como sólidas (Rickard y Morse, 2005), tal y como puede verse en la Figura 5. Dependiendo del agente extractante empleado en el análisis, se extraen en menor o mayor medida los diferentes componentes indicados en la Figura 5. Sobre la base de esta consideración, Morse y Rickard (2004) ofrecen las siguientes ecuaciones para la concentración de AVS:

$$C_{AVS} = \Sigma C_{S_{disuelto}^{2-}} + \Sigma C_{S_{minerales}^{2-}} + \Sigma C_{S_{clusters\ y\ nanopartículas}^{2-}} \quad (5)$$

$$\Sigma C_{S_{disuelto}^{2-}} = C_{H_2S(aq)} + C_{HS^-} + C_{S_x} + C_{FeHS_x} \quad (6)$$

$$\Sigma C_{H_2S_{mineral}} = C_{\Sigma FeS} + C_{\Sigma FeS_2} \quad (7)$$

donde  $S_x$  representa formas oxidadas de azufre disueltas que emanan  $H_2S$  al reaccionar con  $HCl$ ;  $FeHS_x$  se refiere a complejos de sulfuro de hierro (II),  $\Sigma FeS$  es la suma de fases, como la mackinawita y la gregita, que reaccionan con el  $HCl$  para producir  $H_2S$  y  $fFeS_2$  es la fracción de pirita que se disuelve en  $HCl$ .

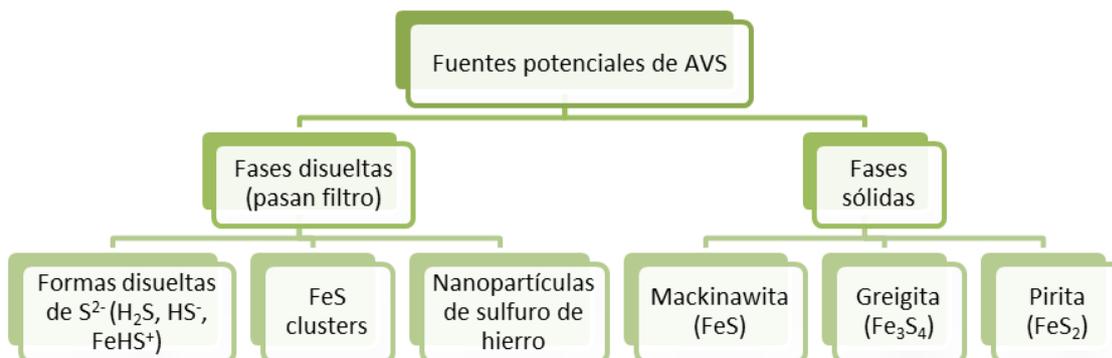


Figura 5. Fuentes potenciales de AVS (Rickard and Morse, 2005).

Di Toro *et al.* (1990, 1992) encontraron que no había toxicidad en anfípodos (*Ampelisca abdita* y *Rhepoxy hudsoni*) cuando la relación molar de sulfuro:metal es mayor que uno. La base química de estos hallazgos se encuentra en los productos de solubilidad y las reacciones de desplazamiento que tienen lugar en el sedimento. El monosulfuro de hierro,  $FeS_{(s)}$ , está en equilibrio con las fases acuosas de sulfuro y hierro según la reacción:



Si un metal, capaz de formar un sulfuro metálico con un producto de solubilidad menor que el del  $FeS$ , es añadido a la fase acuosa, el resultado es la reacción de precipitación de dicho sulfuro metálico:



La primera reacción representa la disociación de  $FeS$ , el cual es una gran reserva de sulfuros en sedimentos anóxicos. La segunda reacción indica cómo el ión metálico con el sulfuro forma sulfuro metálico insoluble. La reacción global se puede expresar como la reacción del ión metálico con  $FeS$  para extraer de la solución el metal añadido:



Conforme la concentración de metal aumenta, el producto  $[M^{2+}] \cdot [S^{2-}]$  excederá el producto de solubilidad del sulfuro metálico y éste comenzará a precipitar. Como los

sulfuros metálicos son más insolubles que el del monosulfuro de hierro, el  $\text{FeS}_{(s)}$  comienza a disolverse en respuesta a la disminución del ión sulfuro en el agua intersticial. Luego el hierro es desplazado por el metal para formar hierro soluble y sulfuro metálico sólido ( $\text{MS}_{(s)}$ ). En el Cuadro 1 se presenta el análisis teórico del sistema  $\text{M(II)-Fe(II)-S(II)}$  realizado por Di Toro *et al.* (1990, 1992).

Por tanto, si el metal añadido,  $[\text{M}]_A$ , es menor que los AVS del sedimento, entonces el ratio de la actividad del metal,  $\{\text{M}^{2+}\}$ , respecto al metal total en el sistema sedimento-agua intersticial es menor que el ratio del producto de solubilidad del MS respecto al del  $\text{FeS}$  (Di Toro *et al.* 1992):

$$\frac{\{\text{M}^{2+}\}}{[\text{M}]_A} < \frac{K_{MS}}{K_{FeS}} \quad (11)$$

Este hallazgo es importante ya que la toxicidad está relacionada con la actividad del metal,  $\{\text{M}^{2+}\}$ , tal y como se ha visto en el apartado 1.4.1.. La desigualdad de la expresión (11) garantiza que la actividad del metal, en contraste con la concentración total de metal, está regulada por el sistema  $\text{FeS-MS}$  (USEPA, 2005). En la Tabla 9 se indican los productos de solubilidad de los sulfuros metálicos. Por ejemplo, el ratio de la actividad de cadmio respecto al cadmio total,  $\{\text{Cd}^{2+}\}/[\text{Cd}_T]$ , es menor que  $10^{-10.46}$ . Por consiguiente, la reducción en la actividad del metal ocurrirá para los metales que formen sulfuros metálicos cuya solubilidad sea significativamente inferior a la del monosulfuro de hierro. En consecuencia, la actividad de los metales recogidos en la Tabla 9 será muy pequeña si hay un exceso de AVS (USEPA, 2005).

**Tabla 9.** Productos de solubilidad de los sulfuros metálicos, ordenados de mayor a menor solubilidad.  $K_{sp,2}$  para la reacción  $\text{M}^{2+} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{MS}_{(s)} + \text{H}^+$ ;  $K_{sp}$  para la reacción  $\text{M}^{2+} + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{MS}_{(s)}$  calculado a partir de  $\log K_{sp,2}$  y  $\text{p}K_2$  ( $\text{p}K_2 = 18.75$  para la reacción  $\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ ). Tomado de USEPA (2005).

Sulfuro metálico	Nombre	$\text{Log}_{10}K_{sp,2}$	$\text{Log}_{10}K_{sp}$	$\text{Log}_{10}(K_{MS}/K_{FeS})$
FeS	Mackinawita	-3.64	-22.39	-
NiS	Millerita	-9.23	-27.98	-5.59
ZnS	Wurtzita	-9.64	-28.39	-6.00
CdS	Greenockita	-14.10	-32.85	-10.46
PbS	Galena	-14.67	-33.42	-11.03
CuS	Covelita	-22.19	-40.94	-18.55

La aplicación a mezclas de metal consiste en sumar, en términos molares, los metales extraídos simultáneamente ( $\Sigma\text{SEM}$ ) a los AVS y compararlo con el valor de AVS; si hay exceso de AVS respecto a  $\Sigma\text{SEM}$ , la actividad del metal en el agua intersticial es muy baja (Di Toro *et al.* 1992). Conviene destacar, que el valor de  $\Sigma\text{SEM}$  más apropiado es aquel que resulta de aplicar las mismas condiciones de extracción que para los AVS, ya que en caso de emplear una extracción más severa, el sulfuro adicionalmente extraído no

se cuantificaría, dando lugar a un valor de metal erróneamente elevado en relación a los sulfuros (Di Toro *et al.* 1992). Por otro lado, cualquier metal que no sea extraído en las condiciones del método estará ligado fuertemente al sedimento y será poco probable que esté biodisponible, no contribuyendo así a la toxicidad (Di Toro *et al.* 2005). Este argumento asume que no existe una exposición adicional debido a las transformaciones del metal en los intestinos de los organismos que ingieren sedimentos, por esta razón un ingente esfuerzo se ha dedicado a demostrar experimentalmente que si los AVS exceden los SEM, no se observa toxicidad (Di Toro *et al.* 2005).

La evaluación de la disponibilidad de sulfuros para precipitar metales se realiza mediante la comparación de AVS y  $\Sigma$ SEM, en términos molares. Dicha comparación puede realizarse mediante el cociente ( $\Sigma$ SEM/AVS) o la diferencia ( $\Sigma$ SEM-AVS). Ambas expresiones para indicar ausencia de toxicidad,  $\Sigma$ SEM/AVS<1 y  $\Sigma$ SEM-AVS<0, son funcionalmente equivalentes, la ventaja de usar la diferencia es que el resultado no es un número muy alto en caso de que los AVS sean muy bajos, lo que sí pasa para el cociente (USEPA, 2005). Además, la diferencia ( $\Sigma$ SEM-AVS) permite incluir la influencia de otros ligandos en el modelo, tal y como se explica a continuación.

La predicción del modelo AVS-SEM puede ser mejorada al incluir en el equilibrio de partición la fase representada por el carbono orgánico del sedimento, mediante el término  $f_{oc}$  (fracción de carbono orgánico), la expresión resultante es:

$$\frac{\Sigma SEM - AVS}{f_{oc}} \tag{12}$$

En el Cuadro 2 se presenta el desarrollo de este modelo mejorado. Según USEPA (2005), la inclusión de la fracción de carbono orgánico permite establecer unos límites para la separación entre toxicidad probable, dudosa y poco probable, que reducen el porcentaje de casos clasificados como de dudosa toxicidad de 47.2% (usando SEM-AVS) a 25.5% (usando los nuevos límites), es decir que mejora la precisión de la predicción de toxicidad. Los nuevos límites de separación se indican en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Clasificación de la toxicidad de sedimentos en base al modelo ( $\Sigma$ SEM-AVS)/ $f_{oc}$  (USEPA, 2005).

( $\Sigma$ SEM-AVS)/ $f_{oc}$ ( $\mu$ mol/ $g_{oc}$ )	Clasificación de toxicidad
< 130	Poco probable
130-3000	Dudosa
>3000	Probable

**Cuadro 1. Relaciones de solubilidad para sulfuros metálicos (Di Toro *et al.* 1990, 1992).**

El comportamiento del sulfuro de hierro durante una titración con un metal que forma un sulfuro más insoluble que el de hierro puede ser analizado mediante el modelo de equilibrio del sistema M(II)-Fe(II)-S(II). Las leyes de acción de masas para los sulfuros de metal y hierro son:

$$\gamma_{M^{2+}} \cdot [M^{2+}] \cdot \gamma_{S^{2-}} \cdot [S^{2-}] = K_{MS} \quad (1.1)$$

$$\gamma_{Fe^{2+}} \cdot [Fe^{2+}] \cdot \gamma_{S^{2-}} \cdot [S^{2-}] = K_{FeS} \quad (1.2)$$

Donde  $[M^{2+}]$ ,  $[Fe^{2+}]$  y  $[S^{2-}]$  son las concentraciones molares;  $\gamma_{M^{2+}}$ ,  $\gamma_{Fe^{2+}}$  y  $\gamma_{S^{2-}}$  son los coeficientes de actividad; y  $K_{MS}$  y  $K_{FeS}$  son los productos de solubilidad de los respectivos sulfuros. Las ecuaciones de balance de masa para M(II), Fe(II) y S(II) totales son:

$$\alpha_{M^{2+}} \cdot [M^{2+}] + [MS_{(s)}] = [M]_A \quad (1.3)$$

$$\alpha_{Fe^{2+}} \cdot [Fe^{2+}] + [FeS_{(s)}] = [FeS_{(s)}]_i \quad (1.4)$$

$$\alpha_{S^{2-}} \cdot [S^{2-}] + [MS_{(s)}] + [FeS_{(s)}] = [FeS_{(s)}]_i \quad (1.5)$$

Donde

$$\alpha_{M^{2+}} = [\Sigma M_{(aq)}] / [M^{2+}] \quad (1.6)$$

$$\alpha_{Fe^{2+}} = [\Sigma Fe_{(aq)}] / [Fe^{2+}] \quad (1.7)$$

$$\alpha_{S^{2-}} = [\Sigma S_{(aq)}] / [S^{2-}] \quad (1.8)$$

son los ratios de las concentraciones disueltas (aq: acuosa) totales respecto a las concentraciones de las especies divalentes.  $[MS_{(s)}]$  y  $[FeS_{(s)}]$  son las concentraciones de la fase sólida de los sulfuros de metal y hierro en equilibrio.  $[FeS_{(s)}]_i$  es la concentración inicial de sulfuro de hierro en el sedimento, y  $[M]_A$  es la concentración de metal añadido. La solución de estas ecuaciones se puede obtener de la forma siguiente. Las ecuaciones de balance 1.3 y 1.4 pueden ser despejadas para  $[MS_{(s)}]$  y  $[FeS_{(s)}]$  y sustituidas en la ecuación 1.5. Teniendo en cuenta que,

$$\alpha_{S^{2-}} \cdot [S^{2-}] = [\Sigma S_{(aq)}] \ll [M]_A, \quad \text{lo que}$$

establece que el sulfuro disuelto total en el agua intersticial es mucho menor que el metal añadido, se tiene que:

$$\gamma_{S^{2-}} \cdot [S^{2-}] = \frac{\alpha_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS} + \alpha_{M^{2+}} \cdot K_{MS}}{\gamma_{Fe^{2+}} + \gamma_{M^{2+}}} \cdot [M]_A \quad (1.9)$$

Sustituyendo a continuación las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.9 en las ecuaciones 1.3 y 1.4, se obtienen las concentraciones de sulfuros en fase sólida:

$$[MS_{(s)}] \approx [M]_A \cdot \left( 1 - \frac{\alpha_{M^{2+}} \cdot K_{MS}}{\alpha_{M^{2+}} \cdot K_{MS} + \alpha_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}} \right) \quad (1.10)$$

$$[FeS_{(s)}] \approx [FeS_{(s)}]_i - \frac{\alpha_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}}{\alpha_{M^{2+}} \cdot K_{MS} + \alpha_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}} \cdot [M]_A \quad (1.11)$$

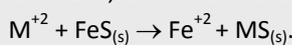
Donde se ha asumido que los coeficientes de actividad para  $M^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  son iguales,  $\gamma_{M^{2+}} \approx \gamma_{Fe^{2+}}$ , porque ambos son cationes divalentes. Las magnitudes relativas de  $\alpha_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}$  y  $\alpha_{M^{2+}} \cdot K_{MS}$  determinan el comportamiento de  $[FeS_{(s)}]$  y  $[MS_{(s)}]$  conforme el metal es añadido al sedimento. Por esta razón, dichos términos son denominados parámetros de solubilidad. Debido a que el parámetro de solubilidad del metal es mucho menor que el del hierro, esto es:

$\alpha_{M^{2+}} \cdot K_{MS} \ll \alpha_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}$ , las ecuaciones 1.10 y 1.11 se convierten en:

$$[MS_{(s)}] \approx [M]_A \quad (1.12)$$

$$[FeS_{(s)}] \approx [FeS_{(s)}]_i - [M]_A \quad (1.13)$$

Por tanto, conforme el metal es añadido al sistema el sulfuro metálico se forma a expensas del sulfuro de hierro, siendo la reacción global:



Nótese que si  $\alpha_{M^{2+}} \cdot K_{MS} \gg \alpha_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}$  entonces

$[FeS_{(s)}] \approx [FeS_{(s)}]_i$  y no se formaría sulfuro metálico,  $[MS_{(s)}] \approx 0$ .

Por otro lado, si el metal añadido es tal que el  $FeS_{(s)}$  es agotado ( $[FeS_{(s)}] = 0$ ), se cumpliría que  $[MS_{(s)}] = [FeS_{(s)}]_i$  y la actividad del metal vendría dada por:

$$\{M^{2+}\} = \gamma_{M^{2+}} \cdot \alpha_{M^{2+}}^{-1} \cdot ([M]_A - [FeS_{(s)}]_i) \quad (1.14)$$

**Cuadro 2. Inclusión del carbono orgánico en el modelo de partición (USEPA, 2005).**

La concentración de contaminante en el sedimento,  $C_s$ , que corresponde a una LC50 medida en un ensayo con sólo agua es:

$$C_s^* = K_p \cdot LC50 \quad (2.1)$$

Donde  $C_s^*$  es la concentración LC50 del sedimento ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  m.s.),  $K_p$  (L/kg) es el coeficiente de partición entre el agua intersticial y los sólidos del sedimento, y LC50 es la concentración causante de un 50% de mortalidad ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ). Para metales que forman sulfuros metálicos insolubles la ecuación 2.1 se convierte en:

$$C_s^* = AVS + K_p \cdot LC50 \quad (2.2)$$

La ecuación 2.2 establece que, como los AVS ligan los metales en forma de sulfuros altamente insolubles, la concentración de metal en el sedimento causante de toxicidad es, al menos, igual a la concentración de AVS en el mismo. Empleando la concentración de metales extraídos simultáneamente (SEM) a los AVS la expresión (2.2) queda:

$$SEM = AVS + K_p \cdot LC50 \quad (2.3)$$

En el modelo AVS-SEM, se desprecia el segundo término de la ecuación 2.3, siendo entonces la concentración crítica de SEM = AVS, y el criterio para indicar la ausencia de

toxicidad SEM-AVS  $\leq 0$ . Precisamente, la clave para mejorar la predicción de toxicidad consiste en no ignorar el segundo término de la ecuación 2.3, ya que en los sedimentos el carbono orgánico es una fracción importante en el equilibrio de partición. El coeficiente de partición puede expresarse como el producto del coeficiente de partición carbono orgánico-agua,  $K_{OC}$ , y la fracción orgánica del sedimento:

$$K_p = f_{OC} \cdot K_{OC} \quad (2.4)$$

Sustituyendo esta expresión en la 2.3 da lugar a:

$$SEM = AVS + f_{OC} \cdot K_{OC} \cdot LC50 \quad (2.5)$$

Reubicando los términos conocidos queda:

$$\frac{SEM - AVS}{f_{OC}} = K_{OC} \cdot LC50 \quad (2.6)$$

Conociendo los valores de  $K_{OC}$  y LC50, la ecuación (2.6) puede utilizarse para predecir la toxicidad. Los valores indicativos de toxicidad obtenidos en USEPA (2005), a partir de una base de datos de tamaño considerable, se encuentran recogidos en la Tabla 10.

**1.4.4.2. Determinación analítica.**

Con el transcurso de los años se han ido desarrollando diversas metodologías para la determinación de AVS y SEM. Cornwell y Morse (1987) realizaron una revisión de los métodos de extracción comúnmente empleados para la determinación de diferentes minerales de sulfuro de hierro (AVS, S total reducido, S total, pirita) y compararon los resultados de varios extractantes, aplicándolos sobre minerales sintéticos y sobre muestras de sedimentos. Para el análisis emplearon la técnica de purga y trampa, que consiste básicamente en digerir una muestra en un matraz de reacción conectado herméticamente con unos borboteadores en los cuales se ha introducido previamente una solución tampón antioxidante (SAOB: *sulfide anti-oxidant buffer*). Al añadir el agente extractante al matraz de reacción se libera sulfuro de hidrógeno, que es transportado por un gas portador (en este caso nitrógeno) hacia la solución tampón, en la cual queda atrapado para ser posteriormente cuantificado, en este caso por potenciometría.

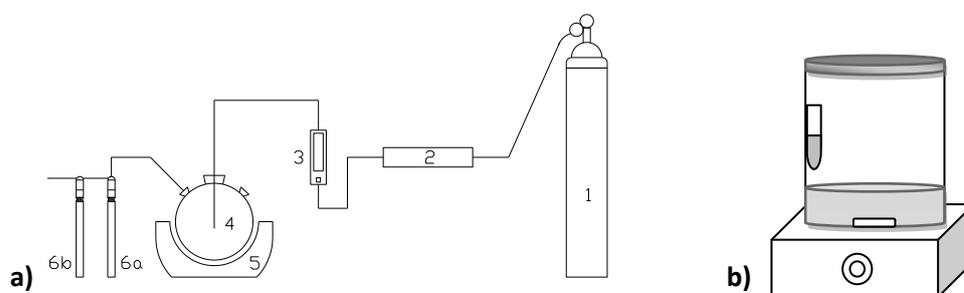
Entre los aspectos más destacables de dicho estudio con relación a los AVS, se encuentran que el sulfuro de hierro amorfo, en forma de mineral sintético, fue completamente recuperado por la mayoría de las condiciones de extracción, y que la extracción de AVS en muestras de sedimento dio resultados similares para diversos extractantes, entre ellos el HCl 1N, el HCl 6N y el HCl 6N+SnCl<sub>2</sub>.

El cloruro de estaño (II) es un agente reductor que se emplea para reducir la interferencia del Fe(III), reduciéndolo a Fe(II), ya que el Fe(III) puede provocar la oxidación del H<sub>2</sub>S emanado al acidificar la muestra. Sin embargo, estos autores vieron que el cloruro estano tenía dos efectos sobre la determinación de AVS. El primer efecto es el comentado anteriormente, reducir la interferencia del Fe(III), que corresponde al objetivo original con el cual se propuso su uso. Un segundo efecto es que aumenta la disolución de los minerales de sulfuro de hierro en los cuales el azufre tiene una valencia mayor que -2, como la greigita o la pirita. De hecho, en su trabajo observaron que, usando el extractante HCl 6N+SnCl<sub>2</sub> sobre minerales puros, se recuperaba la totalidad del FeS amorfo y de la mackinawita, aproximadamente un 75% de la greigita y una pequeña cantidad (4-10%) de la pirita sintética. Dichos autores también comentan que el alcance de la interferencia del Fe(III) se ve afectado por la concentración y reactividad del óxido de hierro así como el intervalo de tiempo durante el cual el Fe(III) y el H<sub>2</sub>S están en contacto. Efectivamente, al digerir pequeñas cantidades de sedimento, si la extracción del H<sub>2</sub>S es rápida (burbujeo de gas portador adecuado), la influencia del Fe(III) sobre la recuperación de H<sub>2</sub>S parece ser pequeña (Cornwell y Morse, 1987).

En Morse y Cornwell (1987) se amplió dicho estudio aplicando los diferentes métodos a un mayor número de sedimentos. En este estudio se observó que el HCl 1N extraía, en término medio, un 81±17% de los AVS extraídos con el agente HCl 6N+SnCl<sub>2</sub> y el HCl 6 N extraía un 77±11%. El hecho de encontrar una relación relativamente constante entre los resultados de AVS empleando o no el SnCl<sub>2</sub>, sugería que la disolución parcial de la pirita no era la principal causa de diferencia entre ambos extractantes (Morse y Cornwell, 1987).

Posteriormente, Di Toro *et al.* (1990, 1992) propusieron el modelo AVS-SEM y, con ello, un método para su determinación, descrito tendidamente en Allen *et al.* (1991, 1993). Más recientemente, en el documento USEPA (2005) se propone el uso del método descrito en Allen *et al.* (1993). Este método emplea la técnica de purga y trampa comentada anteriormente, con HCl 1N como agente extractante, NaOH 0.5M como solución trampa de AVS, posterior colorimetría para la cuantificación de AVS y cuantificación de los SEM por espectroscopía de absorción atómica. En la Figura 6a se muestra un esquema del equipo para la medición de AVS por el método purga y trampa.

En Allen *et al.* (1991) se describe detalladamente el procedimiento a seguir para la utilización de este método y se exponen tres métodos alternativos para la cuantificación de los AVS atrapados en la solución de NaOH. Para la cuantificación de los AVS se proponen tres métodos: mediante colorimetría (formación de azul de metileno), mediante gravimetría (formación sulfuro de plata) o mediante el uso de un electrodo selectivo de sulfuro. Allen *et al.* (1993) describieron nuevamente el método, seleccionando el método colorimétrico para la cuantificación de AVS, y evaluaron los distintos factores que pueden afectar a la recuperación de AVS y SEM, como son el flujo de nitrógeno, la concentración de HCl y el tiempo de reacción. Las condiciones finalmente seleccionadas por dichos autores fueron HCl 1N, 30 minutos de reacción y un flujo de nitrógeno de 20 cm<sup>3</sup>/min. También evaluaron la forma de almacenamiento de las muestras y vieron que los AVS eran estables hasta 56 días en frigorífico y hasta 5 meses en congelador, los resultados fueron algo mejores para las muestras congeladas pero las diferencias no fueron importantes.



**Figura 6.** Esquema del montaje para la determinación de AVS según: **a)** método purga y trampa (1: botella de nitrógeno; 2: trampa de oxígeno; 3: rotámetro; 4: matraz de reacción; 5: agitador magnético; 6: borboteadores (impingers)) (adaptado de Allen *et al.* 1993). **b)** método de difusión (adaptado de Leonard *et al.* 1996).

Otra serie de autores han trabajado en el desarrollo de técnicas alternativas para la determinación de los AVS. Por ejemplo, Hsieh y Yang (1989) trabajaron en el desarrollo de métodos de difusión para el análisis de formas reducidas de azufre, mejorados posteriormente por ellos mismos (Hsieh y Shieh, 1997), modificado por otros autores (Brouwer y Murphy, 1994; Leonard *et al.* 1996) y optimizado por Van Griethuysen *et al.* (2002). Resumidamente, en este método la extracción y la fijación de H<sub>2</sub>S se produce en un mismo frasco (ver Figura 6b). Esto es, en un frasco con tapa se inserta un vial normalmente fijado a la pared, que contiene la solución tampón a la cual llega el H<sub>2</sub>S por difusión desde el fondo del frasco, donde tiene lugar la digestión de la muestra. Las ventajas del método de difusión con respecto al de purga y trampa, son que emplea material de vidrio más simple y que no se emplea gas portador para la transferencia del H<sub>2</sub>S, lo que permite aumentar el número de muestras a ser procesadas simultáneamente (Van Griethuysen *et al.* 2002). Además, la conexión de un electrodo selectivo para sulfuro permite procesar un número significativamente mayor de muestras al día (Leonard *et al.* 1996). Hsieh *et al.* (2002) evaluaron la interferencia del Fe(III) en este método y

estudiaron la efectividad de dos agentes reductores (cloruro estanoso y ácido ascórbico) para eliminarla. Entre ambos agentes reductores encontraron que el ácido ascórbico (AA) (recuperación de ZnS-S del 93%), prevenía la interferencia del Fe(III) más eficientemente que el SnCl<sub>2</sub> (recuperación de ZnS-S del 69%), debido en parte a la baja solubilidad del SnCl<sub>2</sub>. Además, el AA no provocaba la disolución de los disulfuros, probablemente porque es un agente reductor más suave que el SnCl<sub>2</sub>.

Fiedler *et al.* (1999) desarrollaron un método para la determinación de AVS mediante el empleo de un analizador elemental con detector de conductividad térmica. En este caso, la concentración de AVS se obtiene de forma indirecta, por diferencia entre el azufre total y el azufre no volátil, tras un ataque ácido, ambos medidos en el analizador elemental. Los autores obtuvieron buenos resultados en cuanto a reproducibilidad y recuperación del azufre total y destacaron, como principal ventaja, que se pueden analizar hasta 50 muestras al día.

Simpson (2001) publicó un método de detección rápida para AVS. Este método utiliza la reacción directa del “reactivo de Cline” (azul de metileno) con pequeñas cantidades de sedimento seguida de la determinación colorimétrica de AVS (Simpson *et al.* 2005), es decir, se prescinde de la etapa de extracción de AVS (purga y trampa o difusión). Una comparación del método rápido con el de purga y trampa mostró una correlación lineal, aunque el método rápido subestima la concentración de AVS, por lo que el autor propone la aplicación de un factor multiplicativo de 1.3 para corregir el sesgo negativo del método (Simpson, 2001). A pesar de esta subestimación, los autores destacan la utilidad de este método como método de cribado rápido, a costes sustancialmente inferiores y sin necesidad de material de vidrio o equipamientos especializados. Por otro lado, este método no proporciona valores de SEM, para lo que el autor propone realizar extracciones de metales en paralelo o emplear las concentraciones totales de metales, normalmente disponibles, para calcular la diferencia  $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ .

Lasorsa y Casas (1996) compararon cuatro métodos para la cuantificación de los AVS captados con el método de purga y trampa. Tres de ellos -colorimetría, gravimetría, electrodo selectivo de sulfuro- coinciden con los propuestos por Allen *et al.* (1991). El cuarto método evaluado es la detección por fotoionización (PID). Dichos autores finalmente recomiendan el uso del método colorimétrico por diversas razones como su facilidad de uso, que permite medir un amplio rango de concentraciones o que no necesita ningún equipamiento especializado. En este estudio también se evaluaron diferentes condiciones de manipulación y almacenamiento de las muestras, concluyendo que las condiciones óptimas eran la manipulación bajo atmósfera de nitrógeno, el almacenamiento en refrigeración a 4°C o congeladas a -20°C y el análisis dentro de las dos semanas siguientes a la colecta.

Tras revisar los inconvenientes de los métodos comúnmente empleados para la cuantificación de AVS, Caparuça *et al.* (2004) propusieron el uso de la voltametría de redisolución catódica (CSV) para su cuantificación, posterior a la extracción mediante purga y trampa, obteniendo buenos rendimientos y sensibilidad en el análisis de AVS al aplicar una velocidad de barrido rápida. Wilkin y Bischoff (2006) propusieron el uso de un valorador coulométrico para la cuantificación de AVS y CRS (chromium reducible sulfur), especialmente útil para la determinación del punto final de la extracción de cada componente en cada muestra de forma precisa, sin necesidad de establecer un tiempo de reacción arbitrario, aumentando así la eficiencia del laboratorio, el número de muestras a analizar y la fiabilidad de los datos.

Otros trabajos han evaluado aspectos interesantes relacionados con el procedimiento analítico. Gonzalez (2002) evaluó la oxidación de AVS durante el análisis, concluyendo que puede emplearse aire como gas portador en la extracción de los AVS sin impactos significativos sobre su recuperación cuantitativa y su medición, una vez que la muestra ha sido acidificada. La explicación que sugiere este autor para la ausencia de oxidación del H<sub>2</sub>S emanado al acidificar la muestra, es que la oxidación del H<sub>2</sub>S gaseoso en el aire es lenta y fuertemente dependiente de la concentración del radical hidroxilo (OH<sup>-</sup>) en la atmósfera, además, el tiempo de residencia en el equipo de análisis (18 segundos) es mucho menor que el citado por otros autores (10<sup>2</sup>-10<sup>5</sup> segundos, Stumm y Morgan, 1986) en un sistema cerrado en el que el único sumidero de H<sub>2</sub>S es la oxidación atmosférica. La forma predominante de sulfuro en las condiciones del método (pH≈0) es H<sub>2</sub>S, que se oxida mucha más lentamente que el ion bisulfuro (HS<sup>-</sup>) (Gonzalez, 2002).

Hammerschmidt y Burton (2010) evaluaron la reproducibilidad interlaboratorio de mediciones de AVS y SEM, obteniendo resultados negativos, con variaciones entre laboratorios superiores a la que se puede asociar a la heterogeneidad del sedimento (<30%), lo que pone de manifiesto la necesidad de certificar o estandarizar un sedimento para los componentes AVS y SEM, y así que pueda ser utilizado como material certificado de referencia para evaluar y garantizar la calidad de los resultados.

#### **1.4.4.3. Aplicación en estudios de campo.**

Numerosos trabajos posteriores han empleado el modelo AVS-SEM como indicador de la potencial toxicidad de los metales pesados en sedimentos en multitud de enclaves geográficos (Hoop *et al.* 1997; Grabowski *et al.* 2001; Fang *et al.* 2005; Yu *et al.* 2001; Campana *et al.* 2005, 2009; Yin *et al.* 2008, 2011; Li *et al.* 2010; entre otros).

Algunos de ellos (Fang *et al.* 2005, Yu *et al.* 2001) realizan la determinación de AVS y SEM y también aplican procedimientos de extracción secuencial (SEP<sup>1</sup>) de metales, observando que los AVS representan un ligando importante en sedimentos profundos, mientras que en la capa superficial otros ligandos pueden cobrar mayor importancia; a partir de sus resultados concluyen que aun cuando la relación SEM/AVS es mayor que la unidad pueden existir otros ligandos que inmovilicen los metales (óxidos de hierro y manganeso). Otra observación destacable realizada en estos estudios es que existe un solapamiento entre fracciones: en la extracción de AVS y SEM pueden ser extraídos metales de la fracción intercambiable o ligados a carbonatos u óxidos de hierro y manganeso, y en la extracción secuencial parte de los metales ligados a sulfuros pueden ser extraídos en fases previas, debido a que el procedimiento se realiza en condiciones aerobias de manera que los sulfuros pueden ser oxidados y los metales liberados al medio de extracción. Por esta razón, dichos autores recomiendan el uso combinado de ambos procedimientos. En este sentido, Charriau *et al.* (2011) modifican el método de extracción secuencial para adaptarlo a sedimentos anóxicos, mediante la realización de los diversos pasos en atmósfera de nitrógeno.

En otros de ellos (Hoop *et al.* 1997, Grabowski *et al.* 2001, Yin y Fan 2011, Campana *et al.* 2009) se ha evaluado la variación estacional de SEM y AVS, ya que en función de la época del año la relación entre ambos puede variar, al cambiar los perfiles de oxigenación de los lagos, y por ende, la predicción sobre la potencial toxicidad de los sedimentos.

En el siguiente apartado se realiza una revisión más extensa de las variaciones estacionales y verticales de los AVS y SEM en el sedimento.

En el ámbito nacional, la determinación de AVS y SEM también se ha llevado a cabo en algunos estudios: Otero y Macías (2002), Marín (2007), Campana *et al.* (2005, 2009), entre otros. Otero y Macías analizaron las variaciones estacionales y en perfil del sedimento de los AVS, en distintos puntos de la Ría de Ortigueira (Galicia).

Marín (2007) analizó la biodisponibilidad de metales pesados en sedimentos influenciados por la descarga de residuos mineros en la cubeta sur de la laguna del Mar Menor (Murcia). Las pruebas de toxicidad, empleando los anfípodos *M. gryllotalpa* y *S. sabatieri*, identificaron como tóxicos los sedimentos más afectados por la descarga, mostrando correspondencia con el criterio  $\Sigma$ SEM-AVS. La bioacumulación de metales por parte de la fanerógama marina *Cynodocea nodosa* pareció estar también en cierto modo relacionada con la relación  $\Sigma$ SEM-AVS: en aquellos puntos con valores positivos y elevados de  $\Sigma$ SEM-AVS se presentó mayor acumulación en las raíces; los puntos con  $\Sigma$ SEM-AVS cercanos a cero, presentaron mayor acumulación en las hojas indicando que, posiblemente, su absorción fuera principalmente desde la columna de agua. Aunque

---

<sup>1</sup> SEP: sequential extraction procedures.

otros parámetros –limos y arcillas o materia orgánica- parecieron influir más sobre la disponibilidad de metales, debido en parte a las bajas concentraciones de sulfuro encontradas ( $0.55-5.46 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  m.s.). Dicho autor identificó a esta fanerógama como un indicador útil de la contaminación de los sedimentos al acumular metales en sus tejidos, pudiendo servir para estudiar la evolución a largo plazo de la carga de contaminantes en los sedimentos de la laguna.

Campana et al (2005) evaluaron la biodisponibilidad de los metales pesados presentes en el estuario del río Guadalete, teniendo en cuenta para ello los resultados obtenidos con el modelo  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ , los criterios de unidad tóxica para el agua intersticial (IWCTU) y las SQGs de la NOAA. En relación con los AVS, observaron diferencias importantes en las concentraciones de AVS en función de la estación de muestreo, obteniendo concentraciones bajas en zonas de intensa actividad de marisqueo ( $1.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), con una posible mayor penetración de oxígeno en el sedimento, y en zonas con bajos contenidos de materia orgánica. Los resultados del modelo  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$  resultaron inferiores a 1 o en torno a dicho valor, sin embargo, obtuvieron valores particularmente elevados del criterio IWCTU para Cu y Pb y se superaron los niveles TEL, por lo que finalmente concluyeron que se requerían estudios en profundidad con organismos pelágicos y bentónicos con el fin de evaluar la biodisponibilidad de los metales traza.

Por otro lado, diversos estudios (Lee *et al.* 2000-2004) con macroinvertebrados han evaluado la toxicidad no sólo por la mortalidad del material biológico sino midiendo también la acumulación de metales en el mismo. Sus experimentos difieren de los primeros (Di Toro *et al.* 1990, 1992), ya que emplean concentraciones menores de metales en el sedimento y mayores tiempos de exposición a dichas concentraciones, con la finalidad de reproducir unas condiciones más naturales. En ellos se observa que el factor verdaderamente responsable de la bioacumulación de metales es la ingestión de sedimento contaminado por parte de los organismos empleados en los experimentos (Lee *et al.* 2001). La acumulación de metales observada puede no causar la mortalidad de los individuos durante los experimentos pero sí puede causar efectos tóxicos a largo plazo y, lo más importante, pasar a la cadena trófica. Admiten que el criterio de Di Toro es apropiado para la predicción de ausencia de efectos tóxicos agudos cuando la diferencia SEM-AVS es menor que cero, pero que no puede confirmar la no bioacumulación de metales pesados por parte de los organismos bentónicos.

Otros trabajos (Fan y Wang, 2003; Burton *et al.* 2005; Speelmans *et al.* 2010) obtuvieron resultados congruentes con el modelo AVS-SEM. Fan y Wang (2003) observaron que los fluidos digestivos experimentados extraían poca cantidad de metal en sedimentos anóxicos, confirmando que la biodisponibilidad de metales era baja. Las correlaciones entre SEM o SEM-AVS y la extracción de metales por los fluidos digestivos no fueron significativas pero sí observaron una tendencia de que tanto el límite superior como la variabilidad en los porcentajes de extracción decrecían con el aumento de AVS.

Los resultados de Burton *et al.* (2005) en ensayos de colonización in situ fueron asimismo acordes al modelo AVS-SEM: mientras que las concentraciones totales de metales no mostraban ninguna relación con los efectos registrados sobre los macroinvertebrados, una buena categorización de los sedimentos no tóxicos fue obtenida mediante el modelo SEM/AVS. Para algunos sedimentos el empleo de la diferencia molar (SEM-AVS) fue más apropiado y el exceso de SEM normalizado respecto al carbono orgánico  $((SEM-AVS)/f_{OC})$  también fue altamente predictivo, con una predicción de efectos en el 92% de los casos. Todo ello demostró la aplicabilidad del modelo AVS-SEM a ecosistemas de agua dulce en Europa, ya que el estudio se llevó cabo en cuatro ecosistemas de diferentes de países europeos, en los cuales encontraron organismos de los principales grupos funcionales típicos en Europa. Speelmans *et al.* (2010) detectaron que el régimen hidrológico tenía una influencia importante sobre la acumulación de metales (Cu y Zn) por el oligoqueto *Tubifex tubifex*. Dicha acumulación fue menor en suelos y sedimentos permanentemente inundados que en suelos sujetos a un periodo seco de verano y húmedo en invierno, concluyendo que los sustratos inundados, y por tanto con un estado redox más reducido, minimizaban la disponibilidad de metales, mientras que la oxidación del sustrato durante el periodo seco estaba asociada con un rápido aumento de la disponibilidad de metales y de la acumulación en los organismos empleados.

Recientemente De Jonge *et al.* (2010), resaltan la importancia de diferenciar entre organismos epibénticos y bentónicos, ya que los diferentes hábitos alimentarios influyen sobre la acumulación de metales y sobre el efecto de factores como los AVS. En dicho estudio se observó que la acumulación de metales en organismos epibénticos dependía de la diferencia SEM-AVS, mientras que no fue así en los organismos bentónicos, que acumularon metales mediante ingestión de sedimentos a pesar de la presencia de AVS u otros ligandos. En este sentido, Simpson *et al.* (2012b) también hacen hincapié sobre la importancia de hacer los análisis químicos del sedimento al que están expuestos los organismos durante los tests, que por ejemplo para los juveniles de *Melita plumulosa* son sólo los milímetros más superficiales.

Las conclusiones que extraen estos autores, y otros que también han evaluado la influencia de los AVS sobre la toxicidad de los metales en sedimentos mediante la realización de experimentos in situ (Hare *et al.* 1994), son que existen muchos factores que afectan a la movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados y que es necesario seguir investigando las formas de evaluar la toxicidad de los mismos; por el momento no se ha desarrollado un procedimiento que por sí mismo sea suficientemente sólido, siendo necesaria la combinación de análisis químicos y ensayos biológicos.

No obstante, puesto que los métodos que incorporan ambas rutas de exposición (fracción disuelta y vía dietética) necesitan mayor desarrollo, el uso de guías de calidad variables en función de propiedades del sedimento como el contenido de AVS, el carbono

orgánico o la fracción limosa proveen una mejora significativa respecto a las tradicionales guías de calidad, basadas en un único valor numérico (Simpson *et al.* 2012b).

#### 1.4.4.4. Variación estacional y vertical.

Algunos de los estudios relacionados con los AVS abordan la **variación estacional** de los mismos, por ejemplo Howard y Evans (1993), Leonard *et al.* (1993), Hoop *et al.* (1997), Grabowski *et al.* (2001), Otero y Macías (2002), Zheng *et al.* (2004), Van Griethuysen *et al.* (2006), Campana *et al.* (2009) o Yin y Fan (2011), entre otros. Estos estudios han puesto de manifiesto la importancia de evaluar la variación estacional de SEM-AVS, ya que en función de la época del año la relación entre ambos puede variar, al cambiar las temperaturas y los perfiles de oxigenación de los lagos, y por ende, la toxicidad de los sedimentos. Normalmente, estos autores encontraron mayores concentraciones de AVS en épocas de mayor temperatura y bajas concentraciones de oxígeno disuelto, al favorecer dichas condiciones la actividad de las bacterias sulfatorreductoras.

Entre ellos, Howard y Evans (1993), Leonard *et al.* (1993), Hoop *et al.* (1997), Zheng *et al.* (2004) y Van Griethuysen *et al.* (2006) analizaron los AVS mensualmente en diversos sistemas acuáticos. Howard y Evans midieron, en un lago, tres máximos de AVS (en torno a  $7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a lo largo de un año, en septiembre, noviembre y abril, coincidiendo con periodos de anoxia debido a la estratificación térmica, y disminuciones de la concentración en los periodos de mezcla. Leonard *et al.* obtuvieron, en tres lagos diferentes, una relación directa de la concentración de AVS con la temperatura del agua sobrenadante para los sedimentos más superficiales (hasta 30 cm), en capas inferiores dicha correlación fue menor al mantenerse relativamente estables los AVS.

Hoop *et al.* (1997) estudiaron la variación mensual de AVS en un lago y en un río. En el lago encontraron un comportamiento típico para los AVS, con concentraciones altas a partir de agosto hasta noviembre ( $5\text{-}8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Sin embargo, en el río estudiado no encontraron dicho patrón, aunque los AVS fueron altos entre julio y octubre, también lo fueron entre febrero y abril, dándose la máxima en abril ( $37 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), siendo las concentraciones de AVS y SEM considerablemente superiores a las medidas en el lago. Los autores atribuyeron la ausencia de una tendencia clara en los AVS al comportamiento más dinámico de los ríos, en los cuales puede haber mayor transporte de sedimentos y mayor heterogeneidad espacial que en los lagos, más sujetos a la influencia de condiciones meteorológicas como el viento.

Zheng *et al.* (2004) también evaluaron la variación mensual de AVS en un lago superficial, dividido en varias zonas por diques, de las cuales seleccionaron tres diferentes en cuanto al grado de eutrofización. Tampoco encontraron un patrón típico de AVS en ninguna de ellas, viendo que las concentraciones podían ser altas tanto en invierno como

en verano. En la zona más eutrofizada, la concentración de AVS incluso fue menor en los meses de verano ( $\sim 10 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) que en otros meses ( $>20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), por lo que presumen que en este lago superficial otros factores podrían influir sobre los AVS en mayor medida que la temperatura.

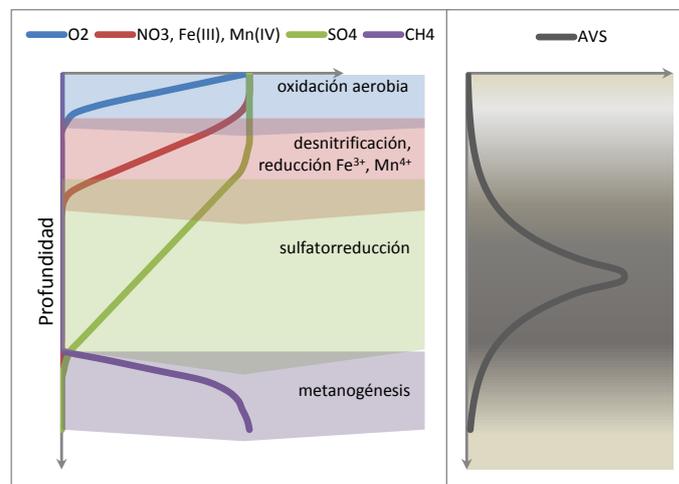
Grabowski *et al.* (2001) y Van Griethuysen *et al.* (2006) analizaron la variación estacional de AVS en llanuras de inundación, asimilables a lagos muy superficiales (profundidad  $< 1\text{m}$ ). En ambos casos encontraron concentraciones de AVS mayores en verano. Grabowski *et al.* únicamente analizaron los AVS en primavera y verano, siendo significativamente mayores en verano en los seis puntos muestreados. Van Griethuysen *et al.* disponen de datos mensuales para uno de los lagos estudiados, en el cual observaron un aumento lineal de AVS entre marzo ( $\sim 2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y agosto ( $15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) seguido de un descenso abrupto entre agosto y septiembre ( $< 2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), el cual atribuyen a un descenso del espesor de la columna de agua (de 1 m a menos de 0.5 m), debido al cual el sedimento pudo ser más fácilmente resuspendido por acción del viento y de peces forrajeros, basándose en que obtuvieron una correlación negativa entre los AVS y la turbidez del agua. En el otro lago estudiado, los muestreos empezaron a partir del mes de septiembre y observaron también un descenso, esta vez más abrupto todavía, entre octubre y noviembre, debiéndose en este caso a que la masa de agua llegó a desecarse a mitad de octubre.

Yin y Fan (2011) observaron asimismo incrementos de AVS en verano en un lago superficial (1.5-2 m de profundidad), aunque dependiendo del punto de muestreo dicho incremento se dio en los centímetros más superficiales, debido al flujo de algas en descomposición, o a una mayor profundidad.

En el ámbito nacional, Otero y Macías (2002) y Campana *et al.* (2009) han llevado a cabo estudios sobre la variación estacional de AVS. Otero y Macías evaluaron además la influencia de la presencia de vegetación sobre la variación estacional, viendo que dicha variación fue diferente en puntos colonizados por vegetación (*Spartina maritima*) y zonas carentes de vegetación. En las puntos sin vegetación la pauta encontrada estaba de acuerdo con el comportamiento de las bacterias sulfatorreductoras, mayores AVS en verano. En aquellos colonizados por vegetación encontraron resultados contrarios, con menores concentraciones de sulfuro en verano, posiblemente debido a que durante esta época la vegetación facilitaba una mayor entrada de aire debido a la evapotranspiración a la vez que liberaba menos compuestos orgánicos de cadena corta, sustrato para las bacterias, al encontrarse en época de floración, en la cual esta liberación cesa. Campana *et al.* (2009) contemplaron una disminución significativa de las concentraciones de AVS entre verano ( $1.82\text{-}22.45 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e invierno ( $0.75\text{-}8.96 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a lo largo del estuario analizado, con diez puntos de muestreo repartidos longitudinalmente, en cada uno de los cuales tomaron muestras del lecho y márgenes del cauce.

Tras la revisión bibliográfica realizada se puede concluir que la variación estacional de AVS depende en primera instancia de la temperatura, pero otros factores pueden condicionar la respuesta del sedimento a la variación de la temperatura. Estos factores son el espesor de la columna de agua, que condiciona la probabilidad de resuspensión del sedimento, o la presencia de vegetación, que provoca una mayor oxigenación del sedimento. La disponibilidad de materia orgánica biodegradable y de sulfatos también puede limitar la producción de AVS. Por esta razón, en estudios de campo es posible encontrar concentraciones de AVS menores en verano, contrariamente a lo esperado según la teórica respuesta bacteriana al aumento de temperatura.

Una revisión de estudios sobre la **variación vertical** de los AVS permite observar la diversidad de patrones de perfiles de AVS que pueden encontrarse en el medio natural. Un perfil teórico es aquel en el que la concentración de AVS aumenta con la profundidad hasta alcanzar un máximo, por debajo del cual vuelve a disminuir (ver Figura 7). La explicación a esta variación viene dada por la mayor disponibilidad de otros oxidantes (aceptores de electrones) en las capas más superficiales, como el oxígeno o el nitrato, de manera que mientras la presencia de éstos sea importante la degradación de la materia orgánica será más favorable por las vías aerobia y desnitrificación, mientras que cuando su concentración va disminuyendo con la profundidad la sulfatorreducción va cobrando más importancia, alcanzándose una concentración máxima de sulfuros, por debajo de la cual vuelve a disminuir debido al posible agotamiento de los sulfatos.



**Figura 7.** Perfil teórico simplificado de aceptores de electrones para modelo multicapa (adaptado de Di Toro, 2001) (izq.) y sulfuros (dcha.) en el sedimento.

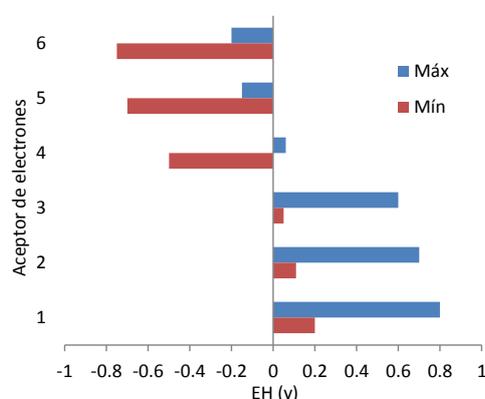
Este tipo de perfil ha sido hallado por diversos autores, por ejemplo Howard y Evans (1993), Huerta-Díaz *et al.* (1993, 1998), Machado *et al.* (2004), Campana *et al.* (2005), Alves *et al.* (2007), Liu *et al.* (2007), Yin *et al.* (2008), Jingchun *et al.* (2010), Xie *et al.* (2010), Yin y Fan (2011). La profundidad a la que se produce el máximo de AVS varía según estudios, incluso pueden encontrarse varios máximos o aumentos graduales de la concentración por debajo del primer máximo (Huerta-Díaz *et al.* 1998; Van den Berg *et al.*

1998, 2001; Zheng *et al.* 2004; Burton *et al.* 2006a; Alves *et al.* 2007; Lesven *et al.* 2008, Jingchun *et al.* 2010, Li *et al.* 2010).

La secuencia de reacciones redox, de acuerdo con la energía liberada en la reacción (ver Tabla 11), es la siguiente: el oxígeno es el primer aceptor de electrones utilizado, seguido del nitrato, a continuación el manganeso (Mn(IV)), el hierro (Fe(III)), el sulfato y, finalmente el dióxido de carbono (Schnoor, 1996). Nótese que todas las reacciones tienen energía libre negativa ( $\Delta G^\circ$  (W)), lo que indica que son espontáneas, pero cada reacción no ocurrirá a una velocidad significativa hasta que los aceptores de electrones por encima de ella en la Tabla 11 sean agotados. No obstante, el orden no es totalmente secuencial en la naturaleza, sino que varios aceptores de electrones pueden ser utilizados simultáneamente en microzonas dentro del medio poroso. Por ejemplo, las reacciones 1 y 2 pueden producirse en paralelo en microzonas con bajas concentraciones de oxígeno, o las reacciones 4 y 6 pueden ocurrir simultáneamente una vez que el potencial redox ha bajado de 0.0 V (ver Figura 8) (Schnoor, 1996).

**Tabla 11.** Secuencia de reacciones redox a pH 7 y 25°C (fuente: Schnoor, 1996).

Reacción	$\Delta G^\circ$ (W) kJ·equiv <sup>-1</sup>
1. Degradación aerobia: $\frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{4}O_2 = \frac{1}{4}CO_2 + \frac{1}{4}H_2O$	-125
2. Desnitrificación: $\frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{5}NO_3^- + H^+ = \frac{1}{4}CO_2 + \frac{1}{10}N_2 + \frac{7}{20}H_2O$	-119
3. Reducción de óxidos de Mn <sup>4+</sup> : $\frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{2}MnO_2(s) + H^+ = \frac{1}{4}CO_2 + \frac{1}{2}Mn^{2+} + \frac{3}{4}H_2O$	-85
4. Reducción de oxihidróxidos de Fe <sup>3+</sup> : $\frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{2}FeOOH(s) + 2H^+ = \frac{1}{4}CO_2 + Fe^{2+} + \frac{7}{4}H_2O$	-26.8
5. Reducción de sulfato: $\frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{1}{8}H^+ = \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{4}CO_2 + \frac{1}{4}H_2O$	-26
6. Fermentación de metano: $\frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{8}CO_2 = \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{4}CO_2$	-23.2



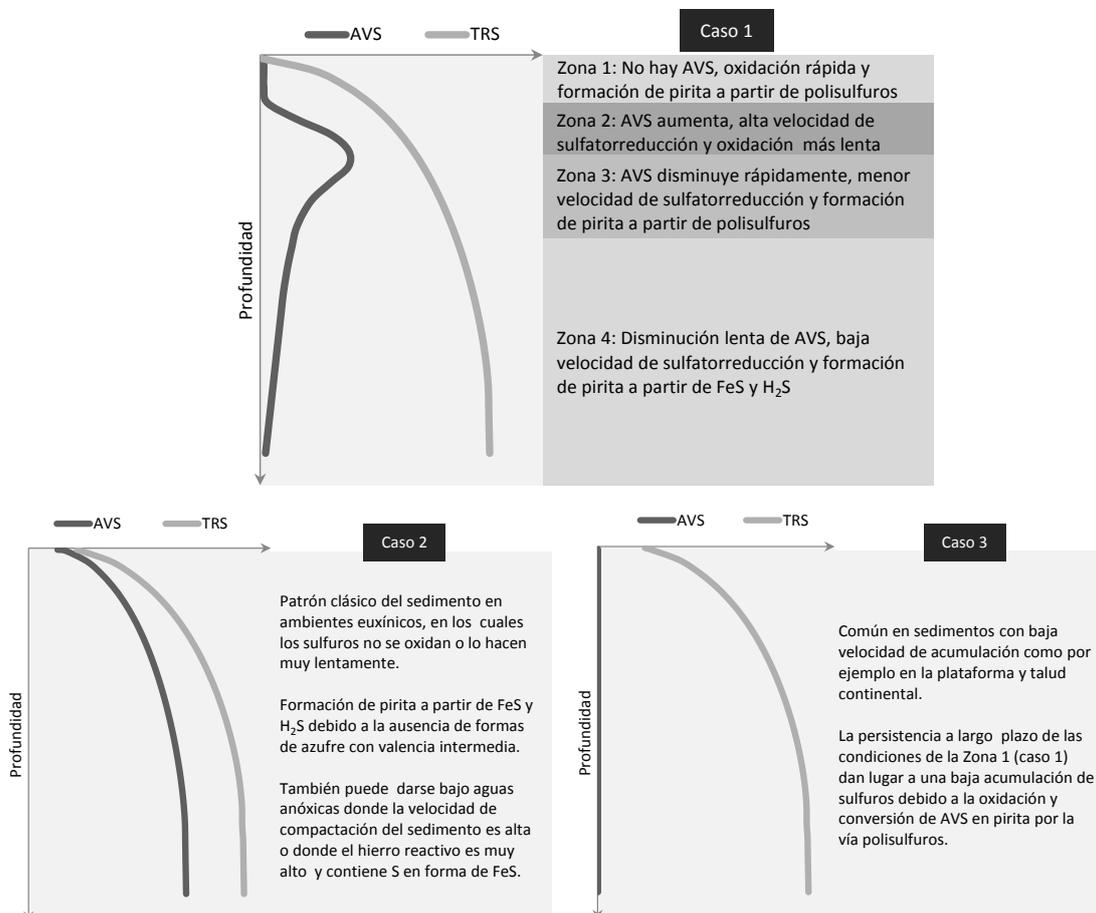
**Figura 8.** Rango de potenciales redox, medidos con electrodo, para la secuencia de aceptores de electrones con reductores orgánicos (CH<sub>2</sub>O) en agua subterránea (adaptada de Schnoor, 1996). El orden de aceptores es el mismo que el orden de reacciones en la Tabla 11.

Sin embargo, tal y como se comentaba al inicio, en estudios de campo la forma de los perfiles de AVS puede diferenciarse considerablemente del perfil mostrado en la Figura 7, debido por ejemplo a grandes flujos de materia orgánica desde la columna de agua. Tanto Leonard *et al.* (1993) como Zheng *et al.* (2004) vieron que, tanto la concentración de AVS como su variación temporal, era mayor en las capas más superficiales del sedimento. En el caso de Zheng *et al.* este perfil coincidía con el de materia orgánica, es decir, la mayor concentración de AVS en superficie se debía a un flujo importante de materia orgánica. Por tanto, en sistemas eutróficos, el flujo de materia orgánica provoca un desplazamiento del máximo de AVS de la profundidad típica (10-20 cm) hacia la superficie (Zheng *et al.* 2004). Machado *et al.* (2004) también encontraron un perfil con mayores concentraciones de AVS en superficie (187-245  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) que en profundidad (48-68  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en un estuario eutrófico.

En ecosistemas de aguas superficiales con altas entradas de carbono orgánico, el flujo de sulfatos desde la columna de agua hacia el sedimento puede ser relativamente pequeño, limitando así la profundidad del sedimento hasta la cual la sulfatorreducción tiene lugar (Van den Berg *et al.* 2001). La formación diagenética de sulfuro en los sedimentos es función de la porosidad, de la densidad del sedimento, del coeficiente de difusión del sulfato en el agua intersticial, de la constante de reducción del sulfato y de la concentración de éste en la interfase agua-sedimento (Berner, 1980). Por tanto, en sedimentos en los que la concentración de sulfatos es limitante, la distribución vertical de AVS puede proporcionar información acerca de los cambios en la intensidad de los procesos biogeoquímicos que se hayan podido producir a lo largo del tiempo (Van den Berg *et al.* 2001). Por ejemplo, un aumento continuo de AVS con la profundidad refleja una deposición de sedimentos estable en condiciones limitantes por sulfato, mientras que la existencia de máximos en el perfil indica una sedimentación no estable, debido por ejemplo a una resuspensión del sedimento (Van den Berg *et al.* 2001). En función de lo anterior, se puede decir que los perfiles de AVS lineales y con una pendiente elevada indican una velocidad de sedimentación baja, ya que, al ser lenta la sedimentación, la reducción de sulfato por unidad de profundidad es mayor (Van den Berg *et al.* 2001). Esto se cumplirá cuando las condiciones de oxigenación sean bajas en la interfase agua-sedimento, ya que, de lo contrario los AVS serían más susceptibles de ser oxidados. En este sentido, otros autores asocian una velocidad de sedimentación rápida con la preservación de AVS, al retirar los sedimentos de la zona más superficial en la cual la oxidación es potencialmente mayor (Rickard y Morse, 2005). Sin embargo, si la acumulación de sedimentos es muy rápida, una explicación simple a la ausencia o baja concentración de AVS sería la escasez de tiempo de reacción (Wijsman *et al.* 2001), lo que concuerda con la observación de Van den Berg *et al.*

Por otro lado, la extracción de sulfuros como AVS puede variar entre sedimentos en diagénesis muy temprana, cuando ocurre la formación de minerales de hierro de forma

más activa, y sedimentos más maduros, cuando el tamaño de grano y el grado de cristalinidad aumenta (Morse y Rickard, 2004). En Rickard y Morse (2005) se exponen diferentes modelos de perfil para el sistema FeS-TRS (azufre reducido total) en función de las condiciones del medio (véase la Figura 9).



**Figura 9.** Esquemas modelo para diferentes tipos de relación entre FeS y TRS en función de la profundidad (adaptado de Rickard y Morse, 2005).

### 1.5. Modelación matemática de procesos biogeoquímicos.

La modelación matemática es un pequeño arte, en alusión a la célebre frase de Picasso “el arte es la mentira que nos ayuda a ver la verdad”; nunca es completamente realista ni es nunca la verdad, pero contiene bastante de la verdad y, con optimismo, suficiente realismo como para mejorar la comprensión de los sistemas ambientales (Schnoor, 1996).

Los avances en la instrumentación analítica han permitido la obtención de datos ambientales cada vez más numerosos, precisos y fiables, lo que a su vez representa información de excelente calidad, idónea para ser utilizada en la modelación matemática de procesos naturales. Es más, el empleo de modelos matemáticos se hace necesario

para poder describir y analizar las amplias e integradas bases de datos que tienden a generarse en los estudios de campo (Wang y Cappellen, 1996). Los modelos matemáticos, además de ayudarnos a comprender la realidad, una vez que son calibrados se convierten en una potente herramienta predictiva con la que se pueden simular los resultados que se producirían bajo diferentes actuaciones sobre el medio en cuestión. También representan un instrumento para chequear la consistencia de los conjuntos de datos biogeoquímicos disponibles (Meysman *et al.* 2003).

En el campo de los sedimentos, Berner (1964b, 1980, entre otras de sus publicaciones) fue pionero en la modelación matemática de la diagénesis del sedimento. Más adelante, en la segunda mitad de la década de los 90 se publicó una serie de programas de modelación de transporte reactivo (RTM: *reactive transport models*), que se caracterizan por reproducir los procesos de transporte junto con las reacciones químicas. Éstos incluyen múltiples componentes y vías de reacción, ofreciendo así una representación de la dinámica química de los sedimentos más realista que los clásicos modelos en los que se modelaban una o pocas especies químicas (Wang y Cappellen, 1996). Entre los más citados se encuentran el modelo STEADYSED1, que se trata de un modelo multicomponente de diagénesis temprana para estado estacionario desarrollado por Wang y Cappellen, el OMEXDIA por Soetaert *et al.* (1996), el CANDI (Boudreau, 1996) y algo más recientemente el MEDIA, implementado por Meysman *et al.* (2003a, 2003b). Estos últimos autores realizaron una comparación de los programas anteriores en cuanto a la estructura del modelo (mecanismos de transporte, reacciones y especies químicas), los métodos utilizados para resolverlo o aspectos relacionados con el código fuente (lenguaje de programación utilizado, subrutinas, líneas, tiempo de ejecución).

Los modelos RTM anteriores contemplan todos, o la mayor parte, de los componentes y reacciones que intervienen en la diagénesis del sedimento, así como sus interrelaciones, estando las reacciones acopladas y siguiendo cinéticas no lineales. Estos modelos contemplan las reacciones que tienen lugar en las distintas capas del sedimento, siendo unidimensionales en profundidad. Algunos de ellos pueden acoplarse a los modelos de los ciclos de carbono, oxígeno y nitrógeno desarrollados para la columna de agua (Soetaert *et al.* 1996).

Estos modelos fueron inicialmente concebidos para su aplicación en sedimentos marinos, no obstante, posteriormente han sido utilizados para modelar sedimentos de masas de agua dulce (Choi *et al.* 2006, Canavan *et al.* 2007, Cai *et al.* 2010). El uso limnológico de los modelos diagenéticos data incluso de décadas anteriores (Mortimer, 1941, 1942), aunque el calificativo de “diagenéticos” no constaba en la descripción de los mismos (Boudreau, 1999).

Por su parte, Di Toro publicó en 2001 el libro de título *Sediment flux modeling*, una obra de estudio dirigida a quienes deseen profundizar en la modelación matemática de

los procesos diagenéticos. Este autor aborda la modelación de la diagénesis en el sedimento de forma desagregada, separando por grupos de componentes y modelando las reacciones en las que intervienen y sus interrelaciones, distinguiendo también entre modelos bicapa y multicapa. En concreto, para la modelación de los metales en el sedimento y su relación con los sulfuros propone un modelo sencillo, unidimensional en profundidad, que tiene en cuenta los procesos de producción y oxidación de sulfuros, la precipitación de sulfuros metálicos y la adsorción de metales a la materia orgánica y a óxidos de hierro. La ventaja de separar los componentes a modelar es que se simplifican las ecuaciones y el tiempo de cálculo, pudiendo ajustar el grupo de variables a modelar a las necesidades y disponibilidad de datos del modelador; obviamente ello implica asumir cierta pérdida de información y capacidad predictiva. Similar a este modelo es el desarrollado por Choi *et al.* (2006) para simular el comportamiento del azufre y el cinc en los sedimentos de un humedal, distinguiendo entre zonas vegetadas y no vegetadas para evaluar así el efecto de oxigenación ejercido por la vegetación.

La ecuación general de balance de materia en la columna del sedimento es:

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left( (f_p \cdot D_{pz} + f_d \cdot D_d) \cdot \frac{\partial C(z)}{\partial z} \right) + \omega_s \cdot \frac{\partial C(z)}{\partial z} = \sum_j R_j \quad (13)$$

Donde:

$C(z)$ : concentración de variable por unidad de volumen de sedimento, en la profundidad  $z$ .

$f_p$ : fracción particulada de la variable.

$D_{pz}$ : coeficiente de difusión para la mezcla de sustancias particuladas en función de  $z$ .

$f_d$ : fracción disuelta de la variable.

$D_d$ : coeficiente de difusión para la mezcla de sustancias disueltas.

$\omega_s$ : velocidad de crecimiento del sedimento. Representa el proceso por el cual una capa de sedimento deja de estar activa debido a la sedimentación de nuevas capas de sedimento.

$\Sigma R_j$ : es el término fuente/sumidero, que engloba todos los procesos de producción (fuente) y reacción (sumidero) que afectan a la variable en cuestión.

Los mecanismos de transporte normalmente contemplados en los modelos de transporte reactivo son:

- Difusión molecular. Afecta a las sustancias disueltas mediante los coeficientes de difusión, cada capa se mezcla con sus contiguas.
- Difusión debida al oleaje y las corrientes superficiales. Se puede modelar como un fenómeno difusivo (Meysman *et al.* 2003b).
- Mezcla biológica o bioturbación. Se modela mediante un coeficiente de mezcla que afecta a las sustancias particuladas, el cual disminuye con la profundidad según expresiones de tipo exponencial, siendo prácticamente nulo a

profundidades superiores a 10 cm. Al igual que la difusión, este término mezcla cada capa con sus colindantes hacia arriba y abajo.

- Bioirrigación debida a las canalizaciones creadas por ciertos organismos bentónicos. Se suele modelar mediante un término lineal fuente/sumidero (Boudreau, 1999; Meysman *et al.* 2003b).

Las reacciones que se suelen incluir en los modelos de transporte reactivo se encuentran entre las siguientes:

- Reacciones de mineralización de la materia orgánica, por las vías aerobia, anóxica y anaerobia. También clasificadas como reacciones redox principales.
- Reacciones de oxidación de los subproductos de las reacciones de degradación de la materia orgánica ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CH}_4$ ). También clasificadas como reacciones redox secundarias.
- Reacciones de disociación, que representan los principales equilibrios ácido-base.
- Reacciones de adsorción.
- Reacciones de precipitación-disolución.

Las variables o componentes comúnmente modeladas son aquellas que intervienen en las reacciones citadas:

- Materia orgánica.
- Aceptores de electrones: oxígeno disuelto, nitratos, óxidos de hierro y manganeso, sulfatos.
- Subproductos de la descomposición de la materia orgánica: fosfatos, amonio, manganeso y hierro reducidos, sulfuro de hidrógeno, metano, sulfuro de hierro.
- Alcalinidad, pH.
- Precipitados: sulfuro de hierro, pirita, carbonatos.

La descomposición de la materia orgánica es el motor que mueve los ciclos de la mayor parte de los elementos presentes en sedimentos acuáticos (Cai *et al.* 2010). Ésta es secuencialmente consumida en función de su biodegradabilidad. Como resultado, la reactividad de la materia orgánica disminuye con el tiempo durante la mineralización. Para tener esto en cuenta se han desarrollado modelos que dividen la materia orgánica en fracciones de diferente degradabilidad. Esta división en fracciones puede ser continua o finita (Soetaert *et al.* 1996). En este sentido, Westrich y Berner (1984) propusieron una división en tres fracciones diferentes en cuanto a velocidad de degradación: altamente reactiva, con constantes cinéticas de degradación del orden de  $10^{-2} \text{ d}^{-1}$ , menos reactiva, con constantes del orden de  $10^{-3} \text{ d}^{-1}$ , y no reactiva en la escala de tiempo experimentada (2 años).

La velocidad de degradación de la materia orgánica depende no sólo de su biodegradabilidad sino de la disponibilidad del oxidante empleado. Este aspecto se suele tener en cuenta mediante la introducción en la ecuación de balance de un término para limitar la velocidad de degradación del tipo Monod o Michaelis-Menton que es función de la concentración de oxidante. Del mismo modo, la presencia de oxidantes más favorables inhibe las reacciones en las que se emplean otros oxidantes, lo que se puede reflejar mediante la introducción de un término inverso al de Monod. La función de Monod o Michaelis-Menton y su inversa tienen la siguiente forma:

$$\frac{[\text{oxidante}]}{[\text{oxidante}] + K_s} \rightarrow \text{función de saturación} \quad \frac{K_{in}}{[\text{oxidante}] + K_{in}} \rightarrow \text{función de inhibición}$$

Donde  $K_s$  y  $K_{in}$  son las denominadas constantes de semisaturación. En el primer caso ocurre lo siguiente: si la concentración de oxidante es igual a  $K_s$  la velocidad del proceso se reduce a la mitad y si es superior la limitación se hace más débil, siendo menor la reducción. En el segundo caso ocurre lo contrario: si la concentración de la sustancia inhibidora es igual a  $K_{in}$ , la velocidad de la reacción se reduce a la mitad y si es inferior la inhibición se hace más débil.

Para reducir el número de reacciones o variables, se pueden asumir algunas simplificaciones, por ejemplo Soetaert *et al.* (1996) agrupan en una sola reacción las reacciones de mineralización anóxica, en las que se emplean las formas oxidadas de Mn, Fe y S como aceptores de electrones, y en una sola variable los subproductos de estas reacciones que son sustancias demandantes de oxígeno.

Los ciclos que normalmente se incluyen en los modelos de transporte reactivo son los del carbono, nitrógeno, fósforo, hierro, manganeso y azufre. Algunos trabajos incluyen también algunos metales pesados: Cd (Di Toro, 2001), Zn (Choi *et al.* 2006), Cd, Ni, Pb y Zn (Carbonaro *et al.* 2005). En la Figura 10 se muestran las reacciones que intervienen en los ciclos del Fe y del S y que son normalmente incorporadas en este tipo de modelos.

Como se ha visto antes, son numerosos los parámetros que intervienen en las ecuaciones de balance planteadas por este tipo de modelos matemáticos. Algunos de ellos como los coeficientes de difusión son bien conocidos, sin embargo otros, como los coeficientes de difusión o mezcla asociados a la bioturbación o la bioirrigación, son menos conocidos y su determinación experimental es compleja y requiere algunas simplificaciones. Boudreau (1999) realiza una revisión sobre las herramientas disponibles para la estimación de dichos parámetros y otros como la velocidad de sedimentación, denotando la complejidad que ello entraña. Según dicho autor, las técnicas de medición de distribución de radionucleidos o adición de radiotrazadores son posiblemente la mejor elección para la determinación de este tipo de parámetros y gozan de amplia aceptación. Respecto a las constantes cinéticas, Boudreau comenta que representan el aspecto

menos conocido en relación a la geoquímica de metales y que, tanto los valores de las constantes como las leyes cinéticas, son en gran medida conjeturas, con excepción de la oxidación de la materia orgánica y la disolución de carbonatos.

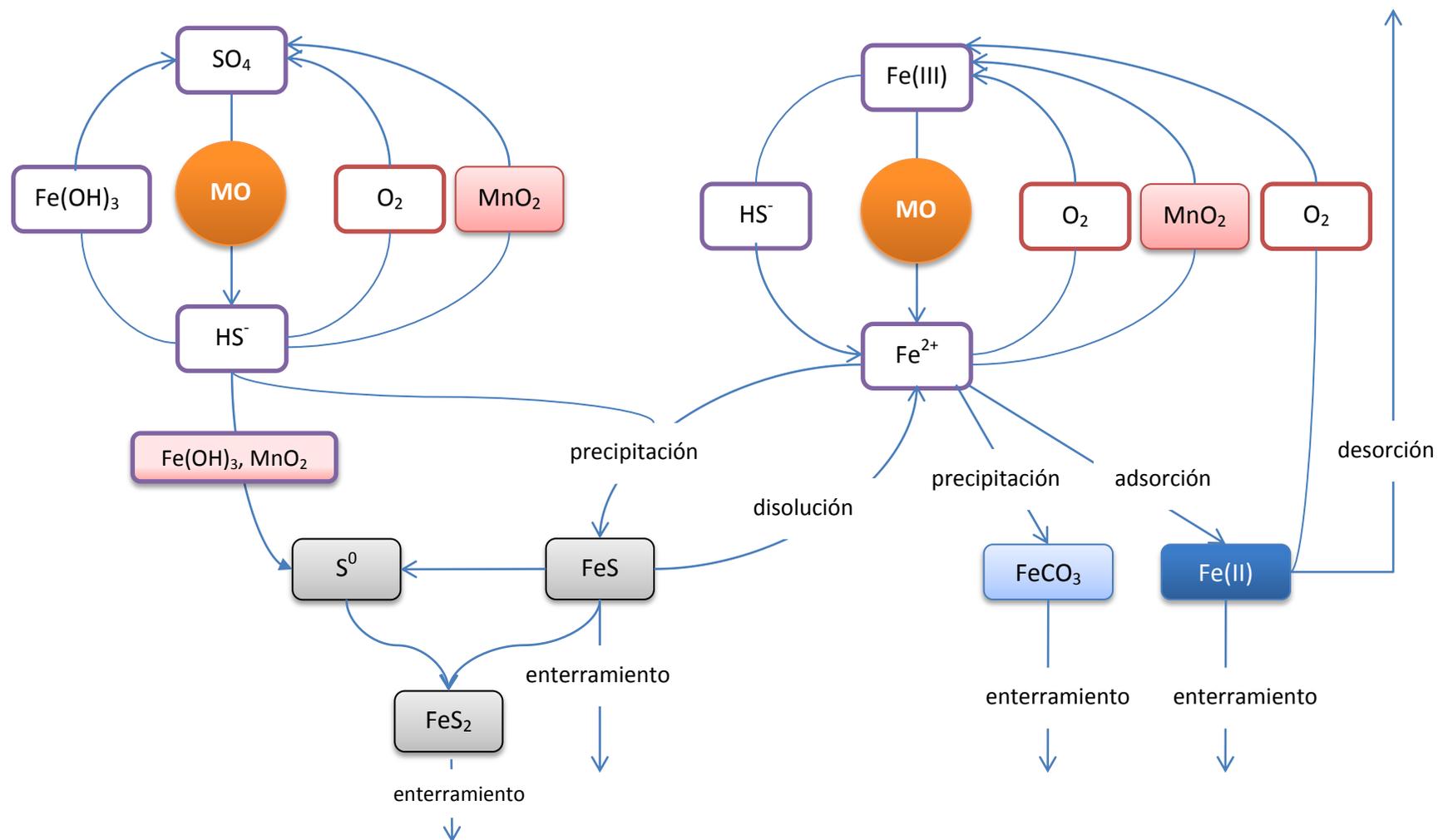


Figura 10. Esquema de los ciclos del hierro y del azufre en el sedimento (adaptado de varios autores).



## 2. Área de estudio

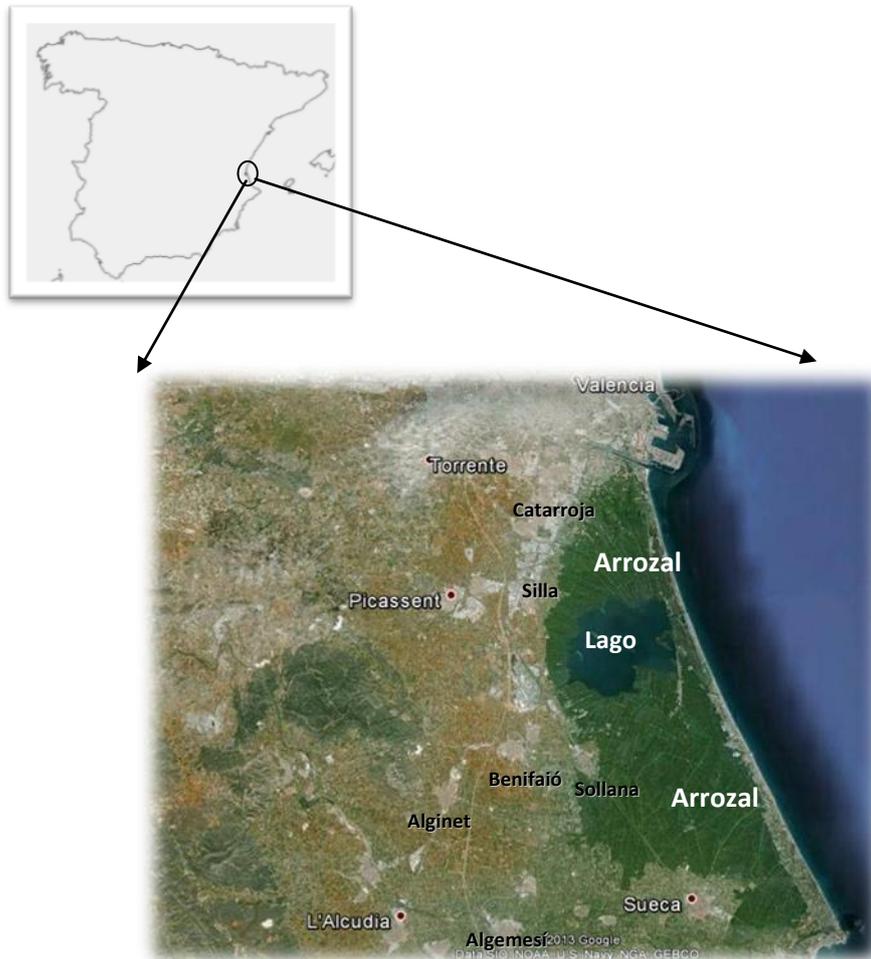
---

El área de estudio es el lago de la Albufera de Valencia, un humedal de incalculable valor ecológico que, lamentablemente, desde hace ya unas décadas se encuentra en una situación de grave deterioro. En este capítulo se aborda la descripción de este medio natural, tremendamente antropizado, de su problemática ambiental y de las actuaciones emprendidas por las administraciones competentes para revertir su estado ecológico. En último lugar, se realiza una revisión de los estudios llevados a cabo en el marco geográfico de la Albufera.

### 2.1. L'Albufera de Valencia.

El Parque Natural de L'Albufera, fue declarado como tal en el año 1986. Asimismo, L'Albufera se incorporó en el año 1989 a la lista de áreas húmedas de importancia internacional establecida en virtud del convenio Ramsar el 2 de febrero de 1971 y es considerada además, Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA) en base a la Directiva 94/24/CE. Actualmente opta a la declaración de Reserva de la Biosfera. De este

Parque Natural de 21.200 hectáreas, situado en el sector sur-oriental de la plana de Valencia, a unos 10 km de la capital (Figura 11), destaca una gran laguna somera de 2433 hectáreas en la que aparecen además una serie de islas de vegetación palustre denominadas “matas”. La profundidad de la columna de agua es en término medio de 0.9 m (Mondría, 2010), aunque en algunas zonas puede ser incluso de 30-40 cm.



**Figura 11.** Localización geográfica del lago de la Albufera de Valencia (fuente: Google earth).

El lago fue originalmente un golfo marino que con el paso del tiempo fue cerrándose debido al establecimiento de un cordón litoral o restinga, formada por los aportes de sedimentos procedentes del río Turia y distribuidos por la corriente de deriva Norte-Sur (CAP, 1990), parece aceptado que el río Júcar no jugó un papel importante en la formación de la restinga (MMA, 2004a). Diversos estudios datan el cierre definitivo de la restinga hacia hace unos 6000 años, dando lugar a un lago que, hacia el siglo VI a.d.C., contaba con una superficie superior a 30000 Ha (MMA, 2004a), la cual ha venido reduciéndose con el paso del tiempo debido a los aportes sedimentarios de la cuenca vertiente. Entre el siglo XVII (10500 Ha) y la actualidad (2433 Ha), la reducción más intensa se dio a finales del siglo XIX pasando de 8130 Ha a 2896 Ha (CAP, 1990). Esta aceleración del proceso natural de aterramiento fue provocada por la intervención

humana, que en aras de “sanear” esta zona palustre, fomentaron el aterramiento de grandes superficies y su conversión en terrenos aptos para el aprovechamiento agrícola (MMA, 2004a).

Con relación al funcionamiento hídrico del lago, a partir del cierre definitivo de la restinga, éste fue convirtiéndose en un sistema de agua dulce, al recibir aportes de agua dulce de los ríos Turia y Júcar. Dichos aportes fueron inicialmente escasos, pero con el desarrollo de los regadíos en la época árabe, los caudales derivados hacia el lago crecieron extraordinariamente (Martín, 1998; MMA, 2004a). La artificialización de la comunicación con el mar es otro de los factores determinantes del funcionamiento hídrico del lago. Originalmente existía un único canal natural de desagüe llamado gola, posteriormente se construyeron dos canales artificiales más, con la finalidad de prevenir el taponamiento natural de las salidas al mar, lo que podía provocar daños catastróficos en los cultivos limítrofes al lago (MMA, 2004a). Actualmente, el nivel del agua en el lago está regulado mediante las compuertas de estas golas, en función de las necesidades del cultivo del arroz.

El sector ocupado por los marjales y el lago presenta un suelo permeable, pero saturado por aguas saladas y salmueras (aguas fósiles) que se comportan como una barrera impermeable para el resto del acuífero, dando lugar a un ascenso del flujo de agua dulce a lo largo de la interfase agua dulce-salada (MMA, 2004a), que generalmente coincide con el límite entre huerta y marjal, salvo en el sector Sollana-Sueca en el que se presenta claramente la interfase dentro del marjal (Mondría, 2010). Una parte significativa de las descargas, como gran parte de la que se produce a través de los ullals de Baldoví y Sants, es drenada directamente al mar sin pasar por el lago. Es conocida también la existencia de ullals en el propio lago, con aguas de buena calidad físico-química quizás hasta la década de los setenta; posiblemente estos ullals se situarían en el sector oeste (entre las matas de Antina y de Sant Roc) y sur del lago (frente al Tancat de Sacarés), según referencias orales comentadas por Mondría (2010). Su desaparición, a falta de estudios precisos, cabe atribuirla al aterramiento del lago con sedimentos limo-arcillosos y su progresiva compactación, habiéndose citado también como causa el desplazamiento de la interfase hacia el oeste (CAP, 1990). Por su lado oriental, el humedal está separado del mar por la restinga arenosa. En todo este frente existe una descarga subterránea hacia el mar, ya que la duna litoral es permeable. Algunos de los estudios han cuantificado esta descarga pero los resultados obtenidos no pueden considerarse definitivos (Mondría, 2010).

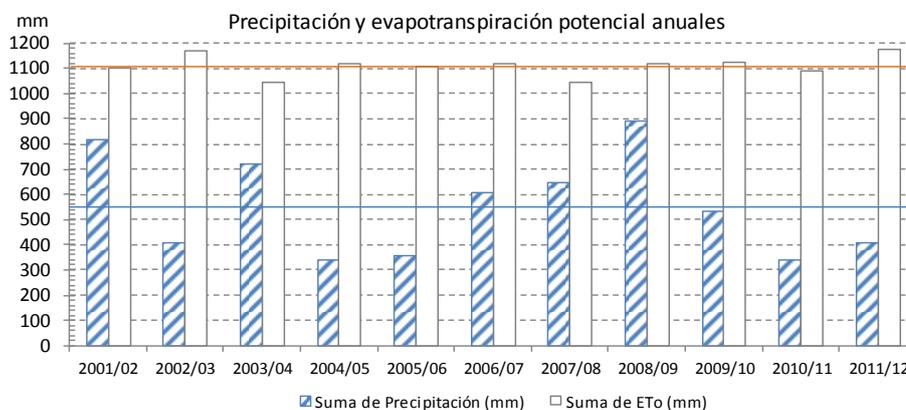
Según el informe de la conducción Júcar-Vinalopó (2003), las entradas de agua al lago de la Albufera en el periodo 1980/81-2001/02 presentan la siguiente distribución de procedencias:

- Aportación natural superficial y subterránea, a través de los diferentes cauces que llegan al lago:  $83.6 \text{ hm}^3 \cdot \text{año}^{-1}$  (37%).

- Sobrantes de riego superficiales y subterráneos:  $115.9 \text{ hm}^3 \cdot \text{año}^{-1}$  (51%).
- Vertidos urbanos e industriales no tratados:  $20.9 \text{ hm}^3 \cdot \text{año}^{-1}$  (9%).
- Efluentes de estaciones depuradoras:  $70.1 \text{ hm}^3 \cdot \text{año}^{-1}$  (3%).

Las anteriores aportaciones se traducen en una renovación hídrica media del lago de 9.8 veces al año y un tiempo de residencia medio de 37 días. Sin embargo, el hecho de que la llegada de las aportaciones se produzca principalmente por unas pocas acequias y barrancos, provoca que haya sectores del lago que presentan una renovación considerablemente menor (Noroeste:  $0.7 \text{ veces} \cdot \text{año}^{-1}$ , 554 días; Oeste:  $1.6 \text{ veces} \cdot \text{año}^{-1}$ , 227 días) que otros (Sureste:  $34.6 \text{ veces} \cdot \text{año}^{-1}$ , 11 días) (Soria y Vicente, 2002).

En cuanto a la climatología, se trata de un clima mediterráneo típico con una precipitación anual media de 551 mm y una evapotranspiración potencial ( $ET_0$ ) anual media de 1111 mm para los últimos 10 años (2002-12), según datos de una estación meteorológica muy próxima<sup>6</sup>. La temperatura media mensual varía entre  $9.8^\circ\text{C}$  (enero) y  $25.2^\circ\text{C}$  (agosto). El régimen de lluvias se concentra en otoño y primavera, dándose las precipitaciones más intensas normalmente entre los meses de septiembre y octubre. En las Figura 12 y 13 se muestra la variación de la precipitación y de la  $ET_0$  en el periodo 2002-12 y la precipitación diaria máxima ocurrida en cada mes para el periodo 2006-12. Los vientos predominantes son de componente este, noreste y oeste, con velocidades medias entre  $3.4$  y  $7.5 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$  (Figura 14) y rachas máximas entre  $36.3$  y  $57.2 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ .



**Figura 12.** Precipitación anual y evapotranspiración potencial anual en años hidrológicos (1 oct-30 sep) para el periodo 2001-2012, con líneas horizontales indicando los valores medios de precipitación (azul) y evapotranspiración (naranja).

<sup>6</sup> Estación de Picassent ([www.riegos.ivia.es/datos-meteorologicos](http://www.riegos.ivia.es/datos-meteorologicos))

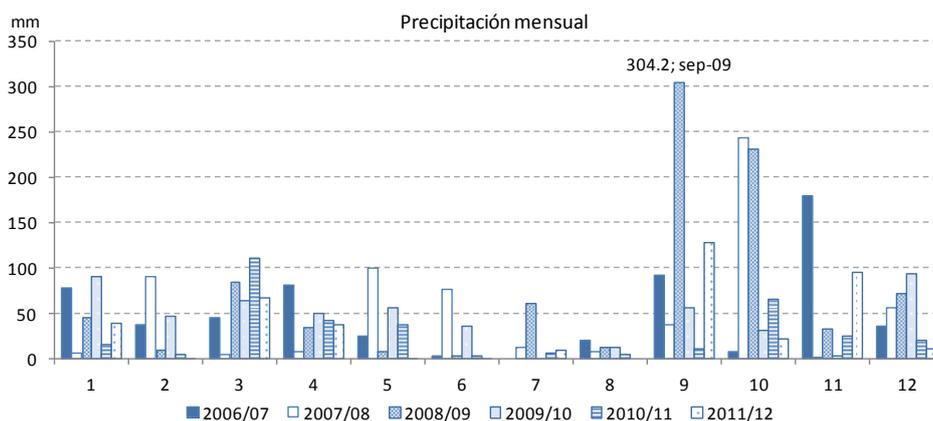


Figura 13. Precipitación mensual (eje x) en años hidrológicos para el periodo 2006-12. Estación meteorológica de Picassent.

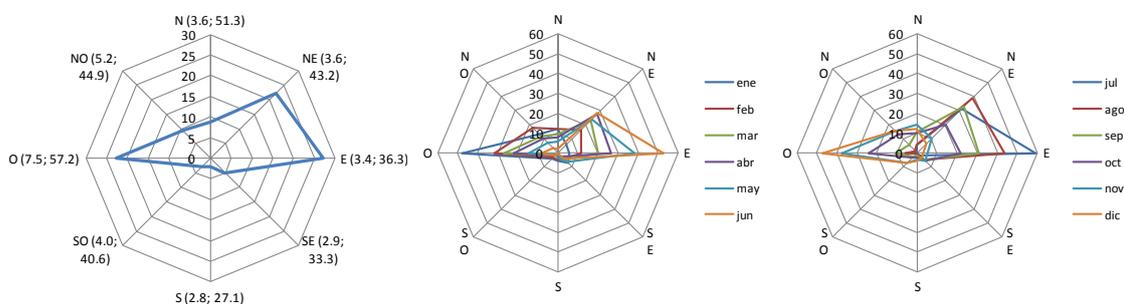
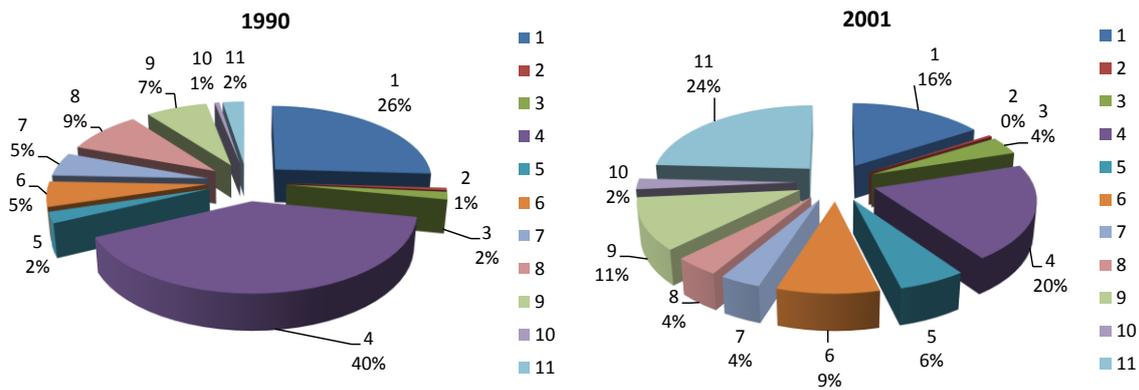


Figura 14. Dirección del viento media y velocidades media y máxima (km·h<sup>-1</sup>) entre paréntesis para el periodo 2002-2012 (izq.). Dirección del viento media por meses (centro y dcha.). Estación meteorológica de Picassent.

La cuenca de escorrentía se caracteriza por la presencia de diferentes tipos de rocas, principalmente consolidadas, en la zona más próxima al lago predominan margas, areniscas, arcillas y yesos y algunas zonas de calcáreas, más hacia el oeste aparecen más zonas calcáreas (observación de la cartografía elaborada en MMA, 2004b). Los suelos agrícolas de la zona norte analizados en Andreu *et al.* (1999) se caracterizan por un perfil impermeable, carbonatado, con propiedades hidromórficas y elevados niveles de salinidad; los horizontes analizados presentaron una textura franco arcillosa-limosa, pH alcalino, altos niveles de carbonatos totales e incidencia de fenómenos redox.

Los municipios ubicados alrededor de la Albufera presentan poblaciones elevadas y actividades industriales muy variadas (MMA, 2004c). En la Figura 15 se presenta la distribución de la actividad industrial por sectores para los años 1990 y 2001. El descenso de las instalaciones fue notable, especialmente en los sectores de alimentación (1) y madera (4). Un sector relativamente importante y que se ha mantenido es el constituido por las actividades metálica básica (8) y transformados metálicos (9).



**Figura 15.** Distribución de la actividad industrial en los municipios de la cuenca vertiente a la Albufera (fuente: MMA, 2004c). Número total de instalaciones: 1941 (1990) y 956 (2001) Actividad industrial: 1- Alimentación, bebidas y tabaco; 2-Textil; 3-Cuero, calzado y confección; 4-Madera, corcho y muebles; 5- Papel, prensa y artes gráficas; 6-Química; 7-Cerámica, vidrio y cemento; 8-Básica metálica; 9-Transformados metálicos; 10-Agua, energía y extracciones; 11-Otras.

## 2.2. Problemática ambiental.

El lago presenta actualmente un estado que se sitúa lejos del buen estado ecológico del que gozaba hace tan solo unas cuatro décadas. Ello es debido a la confluencia de una serie de factores que no sólo han provocado dicho estado sino que también dificultan su recuperación, como son:

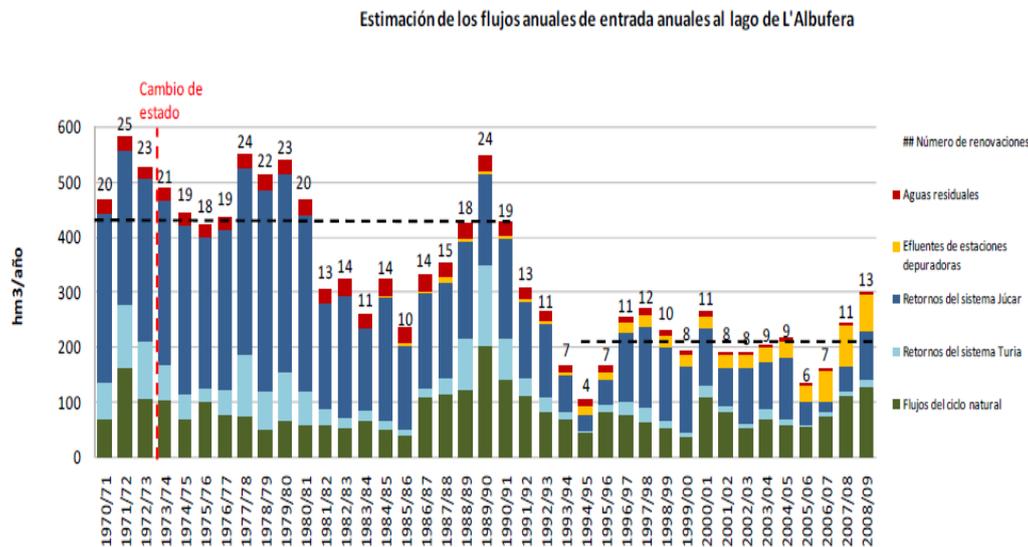
- Reducción de aportes fluviales del sistema Júcar. Modernización de los sistemas de regadío.
- Deficiencias estructurales en los sistemas de saneamiento.
- Niveles de agua impuestos en función de las necesidades de cultivo del arrozal.
- Acumulación de contaminantes en los sedimentos.
- Eutrofización y pérdida de diversidad.
- Aterramiento.

En los siguientes epígrafes se hace una breve descripción de dichos factores, distinguiendo entre aquéllos relacionados con el balance hídrico del sistema, los que lo están con la calidad del agua y las cargas contaminantes y los relacionados con los sedimentos, que como puede observarse todos ellos están relacionados entre sí.

### 2.2.1. Los aportes hídricos.

El sistema hidrológico del lago es sumamente complejo, el agua llega al lago a través de una intrincada red de acequias que, fundamentalmente en las proximidades del lago, funciona con un doble sentido: según las necesidades se aporta agua al lago o se extrae de él (Martín, 1998). Esta extraordinaria complejidad se ve reflejada en los

estudios que han abordado la identificación y cuantificación de las entradas al lago entre los cuales se encuentran los de Soria (1997) y Soria y Vicente (2002) y los realizados en el marco del *Estudio para el desarrollo sostenible de la Albufera* (MMA, 2004d) y posteriormente por Mondría (2010), en los cuales se elaboraron y calibraron modelos matemáticos para la estimación de los flujos de entrada al lago. En la Figura 16 se muestran las estimaciones realizadas por Mondría.



**Figura 16.** Serie de entradas anuales al lago de l'Albufera estimadas con el modelo Cabhal, desde 1970/71 a 2008/2009 (tomada de Mondría, 2010).

En ella se puede observar que las aportaciones de retornos de riego de los sistemas Júcar y Turia han ido disminuyendo con los años, sobre todo a partir de los años 80. Esta disminución ha estado relacionada con el desarrollo de los regadíos en las cuencas altas y medias del río Júcar y con la modernización de los regadíos en el entorno de la Albufera, lo que ha provocado una disminución radical del retorno de riegos del sistema Júcar, que hasta hace poco constituía la principal fuente de alimentación del lago y la de mejor calidad (MMA, 2004d; Mondría, 2010). Las derivaciones del Turia para el regadío también han disminuido notablemente en los últimos años, debido a la incorporación de aguas procedentes de las estaciones depuradoras de Pinedo y Quart Benager (Mondría, 2010).

Por tanto, se ha producido una disminución de los aportes de buena calidad y un aumento de los efluentes de estaciones depuradoras, los cuales, aun cumpliendo con los requisitos legales de vertido a zonas sensibles<sup>7</sup> aportan una cantidad significativa de nutrientes al lago. Los aportes de los efluentes de depuradoras han ido sustituyendo a los vertidos de aguas residuales, sin embargo, tal y como se puede apreciar en la Figura 16 todavía existen vertidos de agua residual sin tratar, que sumados a los primeros lavados

<sup>7</sup> Directiva 271/91/CEE, RD Ley 11/1995, RD 509/1996.

de superficies de las escorrentías urbanas y a los reboses de los colectores unitarios, suponen una amenaza todavía vigente.

### 2.2.2. La calidad del agua y las cargas contaminantes.

La contaminación de las aguas de la Albufera comenzó en la década de los 60, con el fuerte crecimiento demográfico y el desarrollo industrial de los municipios de las cuencas vertientes, cuadruplicándose respecto a la década anterior. En 1969, la población residente en estos municipios superaba ya los 297.000 habitantes y en 1979 alcanzaba los 373087 habitantes (Mondría, 2010). Este crecimiento se produjo sin una planificación y ordenación del territorio adecuadas y consecuentemente, sin la habilitación de las redes de saneamiento y estaciones depuradoras oportunas (Martín, 1998; MMA, 2004c; Mondría, 2010).

El buen estado ecológico del lago se vio bruscamente alterado a partir de los años 70 del siglo pasado. El efecto combinado de vertidos puntuales urbanos e industriales y difusos de origen agrícola y ganadero, hizo que desapareciera la vegetación sumergida y gran parte de la fauna asociada, marcando el punto de inflexión del proceso de degradación (Mondría, 2010). Esta degradación se hace ya del todo notable a partir de 1975, cuando la deficiente calidad de las aguas y la pérdida de biodiversidad ocasionan un elevado crecimiento de cianobacterias durante todo el año. Desde entonces, el lago es un claro ejemplo de sistema hipereutrófico, situándose la concentración media anual de clorofila-a por encima de los  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en los años 80 y entre los 100 y los  $150 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a partir de los años 90 (véase Figura 17), por lo que se puede considerar que a partir de la década de los 90 se inicia una época con signos de mejora (Mondría, 2010).

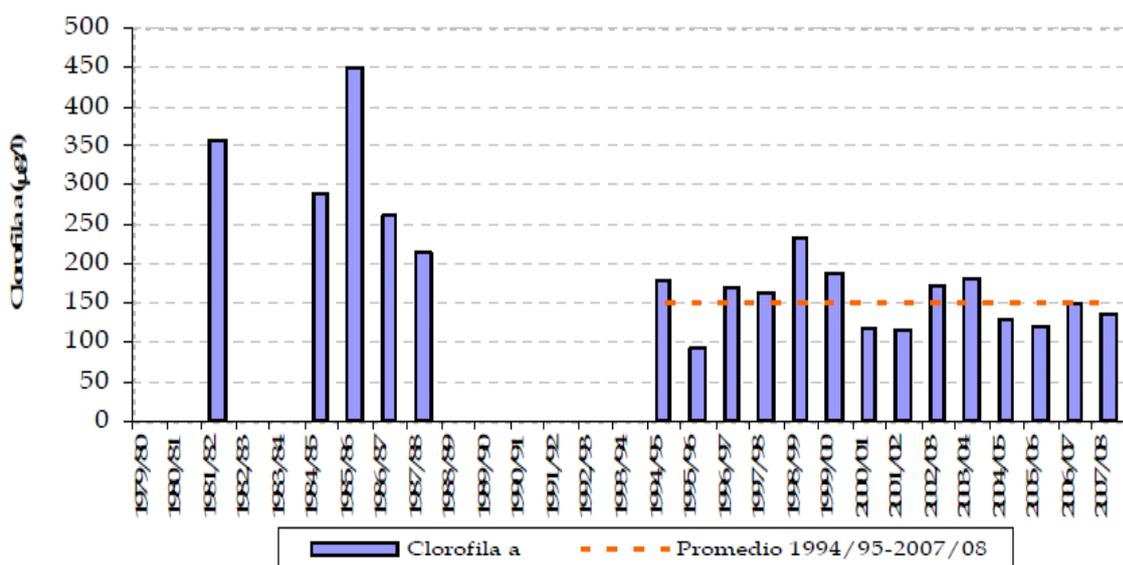


Figura 17. Evolución temporal de la media anual de clorofila-a en el periodo 1979/80-2007/08 (tomado de MMAMRM, 2009c).

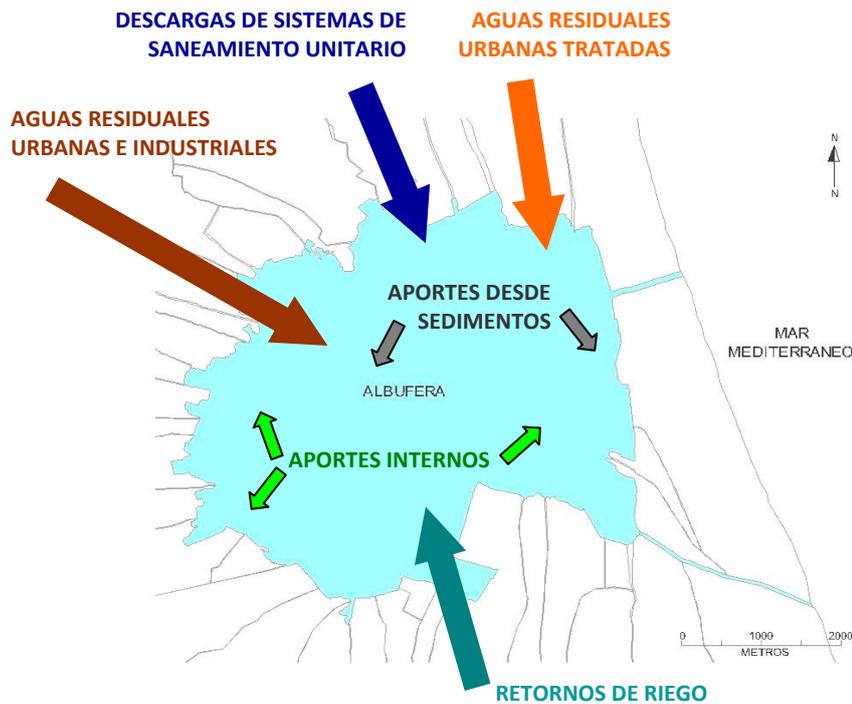
Así, durante las últimas décadas y hasta la actualidad, el lago se ha encontrado sometido a diferentes aportes de materia orgánica y nutrientes, cuya existencia dificulta su recuperación. Tal y como se puede apreciar en la Figura 18, entre estos aportes se pueden distinguir:

- Los aportes externos, procedentes de los vertidos de aguas residuales ya tratadas pero que todavía contienen unas concentraciones considerables de nutrientes.
- Aportes de origen difuso por las prácticas agrícolas.
- Aportes difusos por las escorrentías urbanas y las descargas de sistemas de saneamiento unitarios, consecuencia de deficiencias estructurales en los sistemas de saneamiento y que contienen concentraciones importantes de materia orgánica y nutrientes, así como otros contaminantes presentes en las aguas residuales (Martín *et al.* 2009, Mondría, 2010).
- Aportes internos, cuyo origen está en el propio lago (Regidor y Martín, 2011), procedentes de:
  - La biomasa fitoplanctónica presente en el lago.
  - El sedimento acumulado en el mismo.

En cuanto a la contaminación de origen agrícola, además del aporte de nutrientes y sustancias tóxicas (plaguicidas) propias de la actividad, hay que sumar el aporte de materia orgánica y nutrientes derivado de la permanencia en los campos del principal subproducto generado en esta actividad, la paja del arroz. Hacia 2002 se puso en marcha el proyecto Eco-Rice<sup>8</sup>, financiado con fondos europeos, consistente básicamente en ofrecer soluciones de gestión y valorización de la paja del arroz, para evitar su quema y los impactos ambientales asociados, que era el método de gestión tradicional. Una vez finalizado este proyecto en 2007, y prohibida la quema de la paja, la gestión recibida para este residuo ha sido el fangueo. Esta forma de gestión se considera adecuada ya que mejora las propiedades del suelo desde un punto de vista agrícola (Navarro, 2013). Sin embargo, el permitirse su permanencia en los campos, si las lluvias de otoño llegan antes de que la paja se haya secado, durante las lluvias de otoño y los periodos de inundación se produce su descomposición con el consecuente aporte posterior al lago de aguas putrefactas con altos contenidos de materia orgánica, nutrientes y gases (metano y sulfuro de hidrógeno).

---

<sup>8</sup> <http://www.eco-rice.net>



**Figura 18.** Fuentes externas e internas de nutrientes en el lago (adaptado de Regidor y Martín, 2011).

Otro factor que favorece la persistencia de las poblaciones de fitoplancton y dificulta la recolonización del lago por las macrófitas sumergidas es la hidromorfología del mismo. Se trata de una cubeta que no dispone de orillas por lo que no existen zonas más superficiales en las que la luz llegue al fondo y facilite el asentamiento de la vegetación sumergida (Martín, 1998), por lo que el fitoplancton no tiene competencia. Esta hidromorfología ha sido probablemente derivada de la erosión de las matas (centrales y perimetrales) por el oleaje, ya que desde que desapareciera la pradera de vegetación sumergida no ha existido otro elemento de protección que disipase la energía del oleaje.

### 2.2.3. Los sedimentos y su interacción con la columna de agua.

Las Albuferas son sistemas que evolucionan de forma natural hacia su colmatación por deposición de los sedimentos arrastrados por sus afluentes (MMA, 2004e). Sin embargo, en el caso de la Albufera este proceso natural se ha visto acelerado por diversas razones, como el aterramiento artificial para el establecimiento de arrozales, la deforestación de las cuencas vertientes o los vertidos directos. Además, la función del marjal perimetral como trampa de sedimentos ha desaparecido casi completamente a consecuencia de la existencia de una extensa red de canales, acequias, azarbes e instalaciones de bombeo (MMA, 2004e).

La tasa de sedimentación media se ha cifrado entre 3 y 6 mm/año. Según la fuente consultada se habla de 3.7 mm/año (MMA, 2004e), 1.4-10.1 mm/año (Rodrigo *et al.*

2010; Alonso, 2011) o 3.4 mm/año (San Jaume *et al.* 1992). En 1995 el espesor medio de sedimentos acumulados en el lago se situaba en 0.77 m, observándose diferencias entre la zona norte, donde se llegaron a medir valores superiores a 1 m, la zona sur, con espesores entre 0.7 y 0.8 m, y la zona central, próxima a la gola de Puchol, donde se midieron mínimos de 30 cm (Martín, 1998). En esta última zona los espesores eran menores debido a que se realizan dragados periódicos para mantener despejada la salida a través de la gola (Martín, 1998).

Como consecuencia de los vertidos históricos y la resultante eutrofización del lago, los sedimentos presentan altos contenidos de materia orgánica, oscilando entre el 9 y el 21 % según datos de Peris (1987). El Plan Director para el Saneamiento Integral de la Albufera (1989) ofrece cifras en torno al 10%. La práctica totalidad de los sedimentos es de tipo arcilloso, con baja o nula proporción de arenas (Benet, 1983). La concentración de nitrógeno y fósforo en los sedimentos se sitúa en niveles altos, con valores máximos de nitrógeno Kjeldahl de 5561 mg·kg<sup>-1</sup> y fósforo total de 1279 mg·kg<sup>-1</sup>, registrándose estos máximos en la zona noroeste (Martín, 1998). Así mismo, la concentración de fósforo soluble y amoníaco en el agua intersticial es muy elevada en algunos de los puntos muestreados por Martín (1998), alcanzándose valores de 6.70 mg P·L<sup>-1</sup> y 62.40 mg N·L<sup>-1</sup>. Una observación destacable es que en los 10 primeros centímetros se encuentra la tercera parte del fósforo total acumulado en los primeros 60 cm de la columna de sedimentos (Martín, 1998).

Los aportes contaminantes introdujeron también cantidades apreciables de metales pesados (Cu, Pb, Zn, Ni, Cd), cuya presencia ha sido bien constatada en los sedimentos (Peris 1999, 2006; MMA, 2004f). Normalmente, estos metales no se encuentran disueltos en el agua en concentraciones significativas, sino que permanecen principalmente en el sedimento (Benet, 1983), posiblemente formando hidróxidos o sulfuros metálicos (TYPESA, 2004e,f). Además de metales pesados, los sedimentos también presentan concentraciones apreciables de contaminantes orgánicos persistentes (Peris, 1999).

En cuanto a las interacciones entre la columna de agua y los sedimentos, éstos pueden ejercer el papel de fuente o sumidero según el parámetro de que se trate y las condiciones ambientales (Martín, 1998). La descomposición de la materia orgánica y la oxidación de compuestos reducidos formados en la descomposición de la materia orgánica hacen que el sedimento ejerza una fuerte demanda de oxígeno, actuando así como sumidero de oxígeno. Dado que el oxígeno se agota rápidamente en el sedimento, la descomposición de la materia orgánica tiene lugar por las vías anóxica y anaerobia. Por tanto, el sedimento del lago actúa como sumidero de nitratos y sulfatos.

Con relación al amonio, el proceso de nitrificación se ve limitado por la baja disponibilidad de oxígeno por lo que aquél generado en la descomposición de la materia orgánica tiende a acumularse y puede ser transferible hacia la columna de agua si ésta

presenta menor concentración (Martín, 1998), quitado el adsorbido a la fase sólida del sedimento. El funcionamiento del fósforo inorgánico es más complejo y depende de varios factores (pH, condiciones redox, salinidad o temperatura). La concentración de éste en el agua intersticial vendrá determinada principalmente por los procesos de adsorción-desorción sobre oxi-hidróxidos de hierro, precipitación-disolución de compuestos de calcio y por la producción durante la degradación de la materia orgánica. Como se ha visto antes, las concentraciones de ambos, amonio y fosfatos, son elevadas en algunos puntos del lago. En estos casos, cuando la concentración en el agua intersticial es superior a la del agua sobrenadante, el sedimento actúa como fuente de nutrientes, produciéndose un flujo cuya magnitud depende de la diferencia de concentraciones entre el agua sobrenadante y el agua intersticial.

En el caso de los metales fijados al sedimento, bien como sulfuros bien adsorbidos o complejados con otros ligandos, puede producirse una removilización hacia la columna de agua en caso de cambios bruscos en las condiciones ambientales que dieran lugar a descensos agudos del pH o a la oxigenación de los mismos. En masas de agua tan someras como el lago, perturbaciones importantes del sedimento pueden producirse en caso de fuertes temporales con avenidas intensas y fuertes vientos, que den lugar a la resuspensión de importantes masas de sedimentos incluso a su desplazamiento (Mondría, 2010). Otra actividad susceptible de provocar alteraciones del estado del sedimento puede ser su dragado, que ha sido planteado como medida de recuperación del lago en diversas ocasiones (Benet, 1983; Martín, 1998; Peris, 1999; Requena, 2001) y demandado periódicamente por agentes implicados en el lago. Esta actuación no se ha llevado a cabo en su totalidad debido a los grandes volúmenes a gestionar y a las incertidumbres acerca de sus posibles consecuencias asociadas a la resuspensión del sedimento (liberación de metales y nutrientes o demanda de oxígeno). Dichas consecuencias fueron evaluadas en un estudio experimental llevado a cabo en el propio lago (MMA, 2004h), en el cual se observaron disminuciones importantes en la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua y aumentos de las concentraciones de sólidos suspendidos, materia orgánica y nutrientes. Sí que se llevan a cabo dragados periódicos de las acequias para mantener la navegación y también se ha llevado a cabo una reciente experiencia de dragado de sedimento para su reposición en la zona de la mata central para la regeneración de la misma.

Además, la fauna piscícola más abundante en el lago está constituida por carpas (*C. carpio*) y mugílidos (*L. aurata*, *M. cephalus*), de dieta generalista (zooplánctívoros, bentívoros), las cuales contribuyen al mantenimiento de la turbidez en el lago por bioturbación del sedimento y reciclado interno de nutrientes, sumado a una intensa depredación sobre el macrozooplancton (Blanco, 2006), pudiendo acumular metales durante su alimentación y transmitirlos así a niveles superiores de la cadena trófica (Blanco, 2006).

Por tanto, como ya se comentaba en el epígrafe anterior, los sedimentos representan una fuente potencial de nutrientes y metales, que puede retrasar la recuperación del lago a pesar de las medidas puestas en marcha. Así, el conocimiento de los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en los sedimentos y de las posibles formas en la que se encuentran los metales allí presentes son aspectos que deben ser mejorados en aras de prever su respuesta a las actuaciones actualmente en marcha y cómo ello condicionará su eficacia. Así mismo, la profundización en el conocimiento de los sedimentos del lago aportará información relevante que debe ser tenida en cuenta a la hora de plantear o reformular medidas de actuación.

### **2.3. Actuaciones en ejecución.**

Frente a esta fuerte amenaza que sufre el lago, el antiguo Ministerio de Medio Ambiente, a través del Programa A.G.U.A. Albufera, puso en marcha una serie de medidas medioambientales, con el objetivo de frenar su agonía actual, devolverle la calidad ecológica que gozaba en los años 60 y cumplir con las exigencias de la Directiva Marco del Agua, que obliga a los Estados Miembro a recuperar el buen estado ecológico de sus aguas. Dicho programa incluía, entre otras, medidas dirigidas a paliar los aportes de nutrientes, tanto externos como internos. Las principales líneas de actuación son (Programa AGUA Albufera<sup>9</sup>):

#### **1.- Depuración integral de l'Albufera.**

Con la finalidad de depurar de un modo adecuado las aguas residuales de los municipios de Almussafes, Benifaió, Sollana y Alginet se procedió a la construcción de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Albufera Sur, terminada en mayo de 2005, y preparada para depurar un caudal de 34.100 m<sup>3</sup>/día. Esta EDAR supone una infraestructura esencial para el buen estado ecológico de l'Albufera.

#### **2.- Reutilización de las aguas residuales depuradas de la Albufera Sur.**

Se busca la reutilización eficiente de los efluentes de la EDAR de la Albufera Sur, mediante tratamientos adicionales en la planta y conducciones del agua tratada a los lugares más eficaces. Por una parte, los efluentes se reutilizarán para el regadío tanto en cultivos de cítricos y hortalizas como en el arrozal, a través de la acequia del Molí Vell, y una balsa de regulación. Por otra parte, se beneficiará al lago al favorecer la reducción de nutrientes y la renaturalización del agua al pasar por un filtro verde en el término municipal de Sollana, antes de llegar a l' Albufera.

#### **3.- Reutilización de las aguas residuales de la EDAR de Sueca y la ampliación de su capacidad de depuración de agua en Sueca.**

---

<sup>9</sup> [www.chj.es](http://www.chj.es)

Contribuirá a la mejora de la calidad de las aguas de las acequias de Sueca y, en consecuencia, de los vertidos al Mediterráneo a través de la Gola del Rei. El objetivo se logrará con la ampliación de la capacidad de la EDAR de Sueca, y la reordenación del sistema de depuración, para tratar adecuadamente las aguas residuales de los núcleos costeros del término. Estas acciones permitirán obtener efluentes de buena calidad, lo que a su vez posibilitará, junto a la creación de las conducciones necesarias, su reutilización de forma eficiente para el regadío y para mejorar en calidad y cantidad las aportaciones de agua al lago de l'Albufera, previa reducción de nutrientes y renaturalización al pasar el agua por un filtro verde (humedal artificial) en el propio término municipal.

4.- Ordenación y culminación de la reutilización de aguas residuales de la planta de pinedo.

Se trata de construir las infraestructuras que permitan la máxima reutilización, con la calidad adecuada, del agua tratada en la EDAR de Pinedo, la principal del área metropolitana de Valencia. Así, se fomentará la reutilización agrícola de las aguas de la EDAR, y su reaprovechamiento ecológico, con la reducción de nutrientes y la implantación de un filtro verde en el nuevo cauce del Turia.

5.- Reordenación de la infraestructura hidráulica de la huerta y red de saneamiento del área metropolitana.

Se pretende evitar la entrada de polución urbana a l' Albufera desde las poblaciones situadas al norte de la misma, que carecen de redes separativas, o vierten a las acequias. En primer lugar, se mejorarán las infraestructuras existentes y se construirán las necesarias para subsanar las deficiencias en los sistemas de saneamiento de los municipios servidos por el Colector Oeste, mediante siete depósitos de retención con estaciones depuradoras de aguas pluviales asociadas y la implantación de un segundo Colector Oeste. Por otra parte, se corregirán las conexiones entre las redes de saneamiento y las de riego, mediante la modificación del trazado de la acequia de Favara.

6.- Dotación de recursos fluviales al lago.

Para regenerar el lago y el marjal, el Ministerio de Medio Ambiente ha propuesto un estudio para la rehabilitación del vínculo entre el río Xúquer y L' Albufera de València, perdido gradualmente desde hace 25 años, así como potenciar el desvío hacia el lago de los sobrantes de riego de las comunidades de regantes de la Ribera Baixa, favoreciendo de este modo la devolución de los recursos hídricos que no llegan al lago.

En relación con esta propuesta, el otoño de 2008 fue un periodo húmedo que dio lugar a un aumento notable de las reservas hídricas del sistema Júcar. En ese momento, aprovechando los excedentes del embalse de Tous, se aplicó la técnica de lavado rápido (*flushing*) del lago en una época en que el sistema suele tener una escasa renovación. Este lavado rápido permitió mejoras en diversos parámetros físico-

químicos, con un incremento generalizado de la transparencia del lago, pasando de medidas del disco de Secchi de unos 20-25 cm, en fechas similares de años anteriores, a algo más de 45 cm una vez finalizado el lavado. Durante esta experiencia se analizaron varios corredores preferentes para el mantenimiento de flujos base y para el aporte de recursos excedentarios en la aplicación de lavados rápidos, valorando aspectos como la facilidad de gestión de los mismos, la garantía de mantenimiento de la calidad del agua o la eficacia en la renovación de las aguas del lago (siendo en este sentido preferibles aquellos que pudieran introducir flujos importantes desde la parte oeste del lago) (MMAMRM, 2009c).

#### 7.- Control del proceso de aterramiento.

Con la finalidad de aumentar la capacidad de retención de sólidos y de minimizar y prevenir los efectos de las avenidas e inundaciones en el Barranco del Poyo, se está llevando a cabo una serie de obras centradas en la reestructuración de dicho barranco. Para ello, y dentro del “Plan Integral Contra Avenidas en la Cuenca del Poyo”, se han acondicionado más de siete kilómetros del cauce entre Paiporta y l' Albufera, una de las zonas más castigadas por los efectos de las lluvias torrenciales. Además, se han implantado una serie de medidas tanto estructurales como no estructurales con la finalidad no sólo de proteger al lago de los procesos de aterramiento, sino también de la pérdida de ecosistemas y de la calidad de las aguas. Las actuaciones son: repoblación forestal de montes públicos de la Cuenca del Poyo, integración medioambiental del Barranco del Poyo, obras de laminación en cabecera de la Rambla del Poyo y prevención de avenidas y aportes fluviales contaminados al Plà de Quart, y la restauración de hábitats y adecuación de uso público en la desembocadura del Poyo.

Esta última actuación contemplaba la creación de humedales artificiales para tratar el agua eutrofizada del propio lago, reduciendo así los aportes internos de los que se hablaba anteriormente (Martín, 2008). Estos sistemas de tratamiento han proporcionado resultados muy positivos en cuanto a la reducción de nutrientes de las aguas del propio lago (Martín *et al.* 2013).

#### 8.- Red de monitorización, control y adecuación de los indicadores medioambientales.

La implantación, gestión y seguimiento de una red que mide la evolución de parámetros hidromorfológicos, fisicoquímicos y biológicos (propuesta en el Estudio para el Desarrollo Sostenible de L' Albufera de Valencia), favorecerá un mayor conocimiento de los impactos a los que está sometido el lago y su marjal, así como de los continuos cambios que se producen en el agua y el fondo del lago, y de los parámetros clave para su regeneración. Además, esta mejora en el conocimiento permitirá, por una parte, determinar el éxito de las medidas implantadas, y por otra, establecer líneas futuras de trabajo.

Por su parte, la Generalitat Valenciana también ha llevado a cabo importantes actuaciones para la recuperación del lago (Mondría, 2010):

- Regeneración de *ullals* (Baldoví, Sellinera y Font del Forner), a través de Programas LIFE y convenios con otras entidades (UPV, CHJ, Ayto. Sollana).
- Restauración ambiental en los tancats de La Ratll-la y de L'Illa.
- Restauración en la desembocadura del Barranco del Poyo (Convenio CHJ-GV).
- Implantación de barreras cerco flotantes y otras infraestructuras menores de retención de sólidos en las principales acequias y cauces de la Albufera, junto con un programa complementario de mantenimiento y limpieza de cauces y de emplazamiento de contenedores de residuos sólidos en los accesos al Parque.
- Programa de saneamiento, depuración y reutilización. Consistentes en la terminación del mapa de depuradoras en el entorno de la Albufera, la aprobación de planes de control en todos los municipios del entorno y la reutilización de las aguas depuradas en la EDAR de Pinedo (conjuntamente con la administración central).

Por tanto, se está realizando un ingente esfuerzo desde las administraciones con competencias sobre el lago, con el fin último de lograr la recuperación de un buen potencial ecológico, de acuerdo con la declaración del lago como masa de agua muy modificada, en virtud de la Directiva Marco de Aguas, y cumplir así con las exigencias de ésta. En este sentido, como ya se ha comentado anteriormente, los sedimentos juegan un papel muy importante en la calidad de las aguas, ya que décadas atrás actuaron como sumidero de gran parte de los contaminantes que llegaron al lago. En la actualidad, con un potente programa de medidas destinado a mejorar la calidad del agua, el sedimento podría ejercer el papel contrario, es decir, el de fuente de nutrientes y otros contaminantes, entre ellos los metales pesados. De ahí la enorme importancia que reviste la mejora del conocimiento sobre las características del sedimento.

#### **2.4. Estudios previos.**

El parque natural de la Albufera ha sido objeto de numerosos estudios debido a la importancia ecológica del mismo y al deteriorado estado en el que se encuentra desde hace varias décadas. En particular, el lago de la Albufera ha sido y sigue siendo centro de atención de los organismos de gestión y de diversos grupos de investigación, especialmente en la actualidad, momento en que se la Directiva Marco insta a los estados miembros a recuperar las masas de agua que presentan un deterioro de su estado ecológico.

En los apartados anteriores ya han sido citados diversos estudios relacionados con el lago y su problemática. En el presente apartado se pretende realizar una revisión más enfocada a aquéllos relacionados con los metales pesados y los sedimentos del lago,

---

poniendo de manifiesto la necesidad de incrementar el conocimiento sobre ambos aspectos.

En relación al lago, se han publicado un gran número estudios limnológicos y de caracterización de calidad de las aguas (Soria *et al.* 1987; Miracle *et al.* 1984; Romo y Miracle 1994; Villena y Romo 2003; Romo *et al.* 2008; entre otros). Por otra parte, la Conselleria de Medio Ambiente, actualmente denominada *Conselleria de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda*, emprendió en 1991 una campaña de muestreo más o menos sistemática para la medición de parámetros físico-químicos, biológicos y sustancias tóxicas, en siete puntos repartidos por el lago, cubriendo así la heterogeneidad del mismo, cuyos resultados han sido posteriormente empleados para evaluar y modelar la calidad de las aguas. La Confederación Hidrográfica del Júcar lleva a cabo la monitorización del lago a través de las redes de calidad hidromorfológica, biológica y físico-química.

El *Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia* (MMA, 2004), ya citado en los anteriores apartados, es sin duda el trabajo más completo sobre el P.N. de la Albufera, a partir del cual se establecieron las principales líneas de actuación para la recuperación del lago. Este estudio comprende aspectos tan diversos como el análisis histórico de la formación y evolución de la albufera, el estudio del medio socioeconómico, la geología de la cuenca, la calidad de las aguas y su modelación matemática así como una revisión de datos disponibles relacionados con los sedimentos del lago. En el detallado diagnóstico de la calidad del agua, se advierte que la concentración de metales en el agua es baja y raramente exceden las concentraciones máximas exigidas en la legislación, hecho que asocian a que con los valores habitualmente elevados de pH del agua, los metales están precipitados en forma de hidróxidos o sulfuros o bien adsorbidos a sólidos suspendidos. En dicho estudio se plantean cuestiones relacionadas con el posible riesgo que podría suponer la acumulación de metales en el sedimento ante cambios en las condiciones redox o de pH.

Otro aspecto muy estudiado del lago ha sido la modelación matemática de la calidad de sus aguas. Entre estos modelos cabe destacar el desarrollado por Martín (1998), quien llevó a cabo una campaña de muestreo propia en 1995, y el aplicado por MMA (2004g), ampliado posteriormente por Mondría (2010). Estos modelos son de gran utilidad para el entendimiento de los procesos que acontecen en el lago y como herramientas predictivas. Más recientemente, se ha publicado un nuevo estudio sobre la modelación de la calidad de las aguas del lago (Del Barrio *et al.* 2012).

Por otro lado, la presencia de sustancias tóxicas (metales pesados y fitosanitarios) en el agua también ha sido analizada, además de por la propia Conselleria y Tyspa, por otros autores. Boluda *et al.* (2002) evalúa la toxicidad del agua en diversas acequias del lago mediante el análisis conjunto de los resultados de test Microtox<sup>®</sup> y parámetros

físico-químicos, encontrando generalmente bajas concentraciones, muchas de ellas no detectables, con alguna excepción: las concentraciones máximas, establecidas en la ley de aguas, fueron superadas en tres casos para el cobre, en dos para el cinc y en uno para cromo y níquel; a pesar de que por lo general las concentraciones fueron bajas, los metales cromo y níquel fueron identificados como fuentes de toxicidad. Ureña *et al.* (2007) analizaron el efecto de la contaminación por dichas sustancias mediante el análisis del contenido de metales y metalotioneína en tejidos de anguilas procedentes de la Albufera y de una piscifactoría. Dichos autores encontraron cierta acumulación de metales pesados en los tejidos de ambos tipos de anguila. En las procedentes de la Albufera encontraron mayores concentraciones de plomo que en las de piscifactoría en todos los tejidos, mientras que las concentraciones de cadmio fueron mayores en las de piscifactoría. En la parte comestible (músculo) no se superaron los máximos admisibles regulados por el Reglamento 466/2001 CE y sus posteriores modificaciones, relativo a contenidos máximos de determinados contaminantes en productos alimenticios.

También se ha constatado la presencia de contaminantes emergentes, como fármacos o drogas, en aguas, suelos y sedimentos de las inmediaciones del lago, dentro del ámbito geográfico del Parque Natural (Vazquez-Roig *et al.* 2010, 2011a, 2011b).

Gimeno-García *et al.* (1996) llevaron a cabo un interesante estudio sobre la incidencia de la aplicación de fertilizantes y pesticidas en campos de cultivo de arroz situados en la zona norte del parque natural. En dicho trabajo se analizaron los metales pesados contenidos en fertilizantes y pesticidas aplicados en los campos y se estimó el aporte global de metales pesados al suelo (Tabla 2 y 3). Por otro lado se analizaron los contenidos totales de metales en el perfil del suelo así como la fracción extraíble (agente extractante EDTA 0.05 M) a fin de evaluar la movilidad de los mismos. Las conclusiones que extrajeron son las siguientes. Los metales aportados más significativamente, como impurezas contenidas en fertilizantes y pesticidas fueron Zn, Mn, Co y Pb; únicamente el cobre añadido, como micronutriente, estuvo próximo al límite legal para suelos calcáreos (R.D. 1310/1990). Los contenidos totales y extraíbles determinados en las muestras de suelo analizadas no excedieron los máximos establecidos en la legislación europea y española para suelos calcáreos. Los rangos de variación de metal total, en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , obtenidos fueron: Cd (1.15-1.83), Cu (11.31-22.58), Ni (22.82-24.78), Pb (35.08-45.96), Zn (43.01-55.80), y la fracción extraíble, en % respecto al total, fueron: Cd (18.9), Cu (25.45), Ni (3.32), Pb (17), Zn (9.34). Estos porcentajes de fracción extraíble sugerían que los de mayor movilidad relativa son Cu, Cd, Pb y Mn. Finalmente apuntaban que la adición de fertilizantes y pesticidas debería ser ajustada a las necesidades reales, ya que de lo contrario, se podía provocar la acumulación de metales pesados en suelo y plantas, con los consecuentes riesgos para la cadena alimenticia y la salud humana.

Posteriormente, este grupo de investigación publicó datos obtenidos de un seguimiento anual de la evolución de los metales pesados en la misma zona de estudio

(Andreu y Gimeno-García, 1999). Los valores publicados oscilan entre los siguientes rangos: Cd (0.23-0.63), Cu (15.76-28.11), Ni (21.8-36.44), Pb (37.43-48.84), Zn (44.57-82.14).

Martínez (2003) estudió la incidencia del empleo de aguas residuales depuradas en el cultivo del arroz, estudiando una línea de riego localizada en la zona norte del lago. Observó que a medida que el agua avanzaba por la secuencia de parcelas la calidad del agua mejoraba, de modo que los nutrientes y elementos traza iban quedando retenidos en los suelos y cultivos de las parcelas más próximas al origen de las aguas, constatando el papel del arrozal como filtro verde. Los metales pesados se acumularon en los niveles superiores del suelo (0-10 cm de profundidad), lixiviando muy poco a estratos inferiores.

En lo que se refiere a los sedimentos acumulados en el fondo del lago, han sido menos los estudios llevados a cabo, a pesar de la repercusión mediática de los sedimentos, que con cierta periodicidad son objeto de titulares de prensa. Los primeros estudios en los que se aportaba información sobre los sedimentos fueron los de Benet (1983), Peris *et al.* (1986) y Martín (1998). De estos tres, únicamente Benet aporta información sobre el contenido de metales pesados en el sedimento, destacando las elevadas concentraciones de cromo medidas frente a la población de Silla, de hasta 650 mg·kg<sup>-1</sup>.

Un estudio más extenso y focalizado sobre sustancias peligrosas fue el estudio de Peris (1999) y Requena (2001), quienes realizaron un muestreo muy completo del lago: en una 1ª campaña se tomaron un total de 23 testigos de sedimento en los vértices de una cuadrícula (1 km de lado) abarcando todo el lago y los fraccionaron en tres secciones para caracterizar los perfiles de sedimento; en la 2ª campaña se tomaron testigos de sedimento en los mismos puntos que la 1ª, posteriormente homogeneizados y analizados. Por último, una vez analizadas las anteriores muestras, se detectó una zona norte (noreste y noroeste) más contaminada, en la cual se procedió a realizar una 3ª campaña de muestreo de mayor detalle, a la que denominaron muestreo denso, compuesto de 98 muestras. Además, también fueron analizados los sedimentos procedentes de varias acequias que desembocan en el lago. Los rangos de variación de las concentraciones de metales pesados (mg·kg<sup>-1</sup>) en el lago fueron las siguientes: As (5.1-15.9), Cd (0-3.17), Cu (2.3-160), Cr (6-3317.4), Hg (0.03-0.24), Ni (13.38-95), Pb (6-129), Zn (8-440). No obstante, los valores máximos indicados fueron alcanzados en contadas ocasiones, por lo que, a modo de resumen de la amplia información emanada de este trabajo se incluye en la Tabla 12 una indicación del número de muestras que superan los TEL y PEL de la NOAA (Tabla 7).

Una vez determinadas las concentraciones de metales pesados, compuestos orgánicos persistente (plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados (PCBs)), e hidrocarburos (aromáticos policíclicos y lineales alifáticos), calcularon los índices de

contaminación acumulada (ICAs) en base a los niveles de acción de las Recomendaciones del CEDEX (1994):  $ICA = \sum \frac{[analito]}{N.A.}$ , teniendo en cuenta para ello los metales y los COPs. Los valores de los ICAs calculados oscilaron entre 0.95 y 5.36.

**Tabla 12.** Resumen y análisis de los resultados de Requena (2001) mediante comparación con los valores guía las SQUIRTs de la NOAA. Se indica el número de muestras que supera cada nivel y el porcentaje que representan dichas muestras respecto al total de muestras analizadas.

Metal	1 <sup>er</sup> muestreo				Muestreo media 1 m (3 <sup>o</sup> )				Muestreo denso (2 <sup>o</sup> )			
	TEL		PEL		TEL		PEL		TEL		PEL	
	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%
Cu	13	19	0	0	1	4	0	0	32	33	0	0
Zn	11	16	1	1	1	4	0	0	24	24	0	0
Ni	0	0	0	0	11	48	0	0	87	89	7	7
Pb	12	18	1	1	0	0	0	0	29	30	1	1
Cd	2	3	1	1	0	0	0	0	3	3	0	0

En este estudio, la caracterización físico-química fue complementada con la realización de tests de toxicidad Microtox<sup>®</sup>, aplicados en muestras del nivel superficial (tomadas en el 1<sup>er</sup> muestreo) y del denso. Los sedimentos evaluados en general presentaron niveles de toxicidad bastante elevados, excepto algunas muestras, superando los niveles permitidos en la legislación española para considerar a un residuo como tóxico (valores superiores a 333.3 Uds de toxicidad). En las muestras del primer muestreo, la toxicidad más elevada fue encontrada en la zona sur, próxima a la desembocadura de la acequia Alqueresía, y en la zona oeste/norte del lago. En el muestreo denso, la mayor parte de los análisis superaron los niveles que la legislación española utilizaba para caracterizar los residuos como tóxicos y peligrosos (EC50 < 3000 mg·L<sup>-1</sup>, Orden 13/10/1989). En dichos resultados los autores observaron que el sedimento recogido en la zona oeste presentaba una toxicidad mayor hacia el interior del lago, mientras que en la zona norte, la mayor toxicidad fue encontrada más hacia la orilla, coincidiendo así con la zona más contaminada por metales y compuestos orgánicos. Sin embargo, los valores más elevados de toxicidad no coincidían con valores elevados de metales, organoclorados y PCBs, de lo que sugirieron que podrían ser otros los contaminantes que estuvieran contribuyendo a la toxicidad determinada mediante los bioensayos, mencionando el amoníaco y el sulfhídrico como posibles agentes tóxicos.

Partiendo de las muestras extraídas por Peris y Requena, Vicente *et al.* (2003) realizaron una caracterización cerámica de los sedimentos de la Albufera, para determinar su aplicabilidad en dicho sector, obteniendo posibilidades de uso bastante limitadas. Entre los análisis realizados por estos autores se encuentran la textura (arcilloso, franco-arcilloso, franco-limoso) y el contenido de carbonatos (45-61%).

Posteriormente, en el marco del *Estudio para el desarrollo sostenible de L'Albufera*, Martín en colaboración con TYPESA (MMA, 2004h), realizaron el estudio denominado *Pruebas preliminares en zona piloto sobre la relación entre los sedimentos, los metales*

*pesados y el ciclo de nutrientes*, consistente en una serie de experimentos mediante la instalación de cuatro celdas de metacrilato, hincadas profundamente, aislando los sedimentos y el agua contenidos en ellas del resto del lago, en la zona suroeste del lago. En estas cuatro celdas se llevaron a cabo distintas pruebas para analizar el efecto de diversas actuaciones (control o confinamiento, dilución con agua limpia del Júcar y del Turia, y dragado de sedimentos) sobre diversos parámetros físico-químicos, entre los que se incluían los metales pesados, que fueron medidos tanto en el agua como en el sedimento.

Los resultados de dicho estudio mostraron una baja influencia de los experimentos sobre los metales pesados, ya que las concentraciones fueron similares en los cuatro experimentos y en el lago. En el agua, los metales pesados se situaron, de forma general, por debajo del límite de detección o en torno al mismo en las cuatro celdas y a lo largo de todo el experimento. En momentos puntuales las concentraciones totales de cinc y cobre en el agua alcanzaron valores superiores al límite de detección ( $0.12$  y  $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente), siendo la fracción adsorbida la responsable de dichos aumentos. Únicamente el plomo presentó tendencia a disolverse en el agua en las cuatro celdas, llegando a medirse  $0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de forma puntual para la forma disuelta, concentración situada muy próxima al límite de detección. En el sedimento las concentraciones ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.s.) oscilaron en los rangos: Cu (20-25), Cd (2.1-3.7), Pb (11.9-18.7) y Zn (86.8-143.6) y no se observaron variaciones importantes a lo largo de los experimentos, aunque sí que se apreció una ligera disminución de concentración en sedimento para aquellos metales que pasaron al agua, comentados anteriormente. No obstante, la conclusión fundamental que se extrajo fue que las características del sedimento no habían sufrido cambios durante el periodo de muestreo y que la variabilidad de los parámetros medidos respondía más a motivos de aleatoriedad asociada al muestreo y posterior análisis que a la influencia de los experimentos.

Por otro lado, otras investigaciones analizan el efecto que tendría el uso de sedimentos extraídos del lago tanto sobre el suelo como sobre el cultivo de lechuga y tomate (Canet *et al.* 2003). En dicha publicación se concluye que la aplicación de sedimentos mejoraría algunas propiedades de los suelos arenosos del área circundante: aumento de la retención de agua y de la capacidad de intercambio catiónico así como del contenido de nutrientes; además no encontraron efectos negativos por exceso de sal, incluso ni en la lechuga que se caracteriza por su sensibilidad a la salinidad, ni tampoco acumulación de metales pesados por los tejidos de las plantas. No obstante, hacen hincapié en el posible riesgo de acumulación de metales en el suelo que podría suponer la aplicación reiterada de sedimentos.

En cuanto a los trabajos de modelación matemática, el papel de los sedimentos ha sido contemplado en los trabajos de modelación de calidad de aguas comentados anteriormente (Martín, 1998; Mondría, 2010; Del Barrio *et al.* 2012), a través de los

procesos de sedimentación de sólidos, la resuspensión por el viento (Mondría, 2010), o la introducción de términos fijos para la demanda de oxígeno del sedimento y el flujo de nutrientes desde la capa superficial del sedimento a la columna de agua. Adicionalmente, Mondría (2010) hizo un intento de modelación de la potencial liberación de metales del sedimento en caso de disminuciones abruptas del pH pero no lo pudo llevar a cabo por limitaciones en la modelación del pH del software empleado para la construcción del modelo (Sobek).

### 3. Objetivos

---

La presente tesis doctoral tiene como objetivo general el de mejorar el conocimiento sobre el estado de los sedimentos acumulados en el lago de la Albufera de Valencia y su potencial repercusión sobre la calidad de las aguas. Para ello, se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar los niveles de metales pesados en los sedimentos del lago de la Albufera, así como de su entorno, una década después del estudio de Peris (1999) y evaluar las posibles variaciones que se hayan podido producir en cuanto a los niveles de metales pesados.
- Evaluar la disponibilidad de sulfuros, en forma de AVS, para la precipitación de metales en forma de sulfuros metálicos, tanto en el sedimento superficial como en su perfil en profundidad.
- Evaluar la potencial toxicidad del sedimento a partir de la relación entre los AVS y los metales extraídos simultáneamente a éstos (SEM).
- Describir la distribución de AVS y SEM en el sedimento superficial de diferentes puntos del lago, los cuales representan zonas diferenciadas del mismo, y de su

---

entorno. Estudiar su variación estacional y su evolución temporal, para lo cual se planifican tres campañas repartidas entre los años 2007 y 2008. En 2007, las campañas se llevan a cabo a finales de invierno y de verano, con el fin de evaluar distintas condiciones ambientales en relación a la temperatura y oxígeno disuelto.

- Describir la distribución de AVS y SEM en el perfil del sedimento. Esta cuestión es interesante tanto para determinar el espesor de sedimento que se encuentra contaminado por los metales pesados a estudiar, como para conocer las condiciones aerobias/anaerobias en diferentes capas del sedimento, mediante el estudio de los sulfuros. La variación estacional y la evolución temporal son también estudiadas para el perfil del sedimento, mediante la realización de cuatro campañas repartidas entre 2009 y 2012, llevadas a cabo a final del invierno y del verano.
- Estudiar otras características del perfil del sedimento como la materia orgánica, la fracción de limos en el mismo, la densidad y porosidad, el contenido total de metales, la demanda bioquímica de oxígeno y la capacidad potencial de liberación de nutrientes y metales al agua.
- Implementar un modelo matemático capaz de reproducir los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en el perfil del sedimento, centrado fundamentalmente en los procesos relacionados con los sulfuros y los metales. Este modelo nos ayudará a comprender y esclarecer la evolución de los resultados obtenidos, constituyendo el primer trabajo de modelación matemática del perfil del sedimento desarrollado en el ámbito de la Albufera.

## 4. Materiales y métodos

---

### 4.1. Muestreo.

El presente proyecto de investigación se planteó dividido en dos fases. Una primera fase de exploración, en la que se planteaba confirmar una hipótesis inicial en relación con la presencia de sulfuros en concentraciones apreciables en los sedimentos acumulados en el lago, justificado por estudios previos en los que se advertían concentraciones elevadas de materia orgánica y sedimentos con olor a sulfhídrico. Además, se pretendía evaluar la disponibilidad de sulfuros para inmovilizar los metales pesados en el sedimento, cuyos niveles también habían sido previamente estudiados a través de los contenidos totales. En esta fase preliminar se plantearon muestreos de sedimento superficial en un número considerable de puntos del lago, con fines exploratorios.

Una vez confirmada dicha hipótesis de partida en la fase preliminar, se pasó a una segunda fase en la que se consideraba interesante avanzar hacia el conocimiento del perfil vertical de los sedimentos de forma detallada. Tras una revisión bibliográfica, se estableció el nivel de detalle del estudio, es decir, la segmentación de los testigos de

sedimento, fijando un espesor de las secciones creciente con la profundidad. En esta segunda fase se redujo el número de puntos a estudiar, seleccionando los puntos a partir de los resultados de la fase previa.

#### 4.1.1. Puntos de muestreo.

En la primera fase del estudio se realizaron tres campañas de muestreo de sedimento superficial, para las cuales se seleccionaron un total de doce puntos. De ellos, nueve se sitúan propiamente en el interior del lago y tres en su entorno (Figura 19).

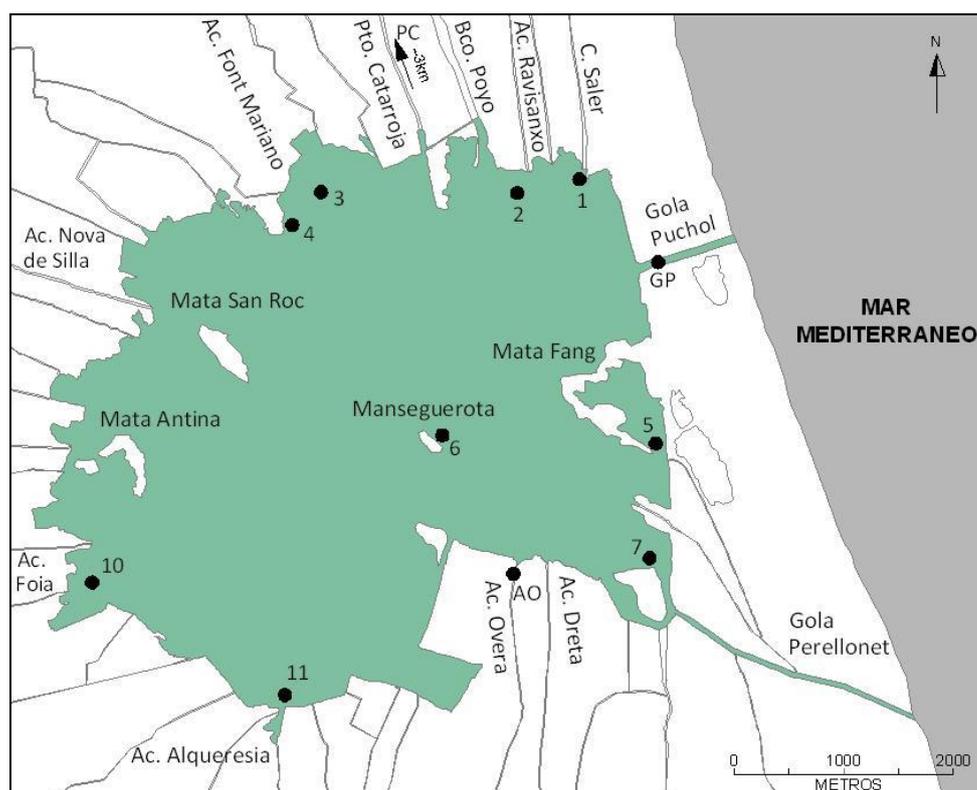


Figura 19. Ubicación de los puntos de toma de muestras.

La selección de los puntos interiores se realizó siguiendo criterios de representatividad en cuanto a ubicación y contenidos significativos en metales: cuatro puntos en la zona norte, con aportes históricos de carácter más urbano e industrial y en la que se detectaron unos mayores contenidos de metales pesados (Peris 1999, 2006; Requena, 2001); tres puntos en la zona sur, sujeta a aportes de carácter agrícola aunque también urbanos e industriales, y dos puntos centrales del lago, como puntos de referencia menos afectados por la contaminación.

Las muestras del entorno del lago se tomaron en dos de las acequias más importantes del sistema hídrico del que forma parte el lago (punto 12 en Acequia Overa y punto 9 en acequia del Puerto de Catarroja, a unos 4.5 km aguas arriba del lago) y en uno de los canales de salida al mar (punto 8 en Gola de Puchol).

Las coordenadas geográficas, mediante el sistema europeo UTM, de los puntos seleccionados fueron introducidas en un dispositivo GPS (Etrex Summit, Garmin Ltd.), utilizado en el día de muestreo para llegar a los puntos. En la Tabla 13 se indican las coordenadas de los puntos de muestreo así como la zona en la que se ubican.

En cada punto de muestreo se tomaron tres réplicas, lo cual hace un total de 36 muestras a analizar por cada muestreo y variable, que multiplicados por el número de campañas (3), hace un total de 108 análisis por variable.

**Tabla 13.** Coordenadas de los puntos de muestreo del lago de la Albufera de Valencia.

Punto muestreo	Zona	X UTM EUR	Y UTM EUR
1	Zona Norte	730165	4359947
2	Zona Norte	729502	4359791
3	Zona Norte	727617	4359705
4	Zona Norte	727326	4359325
5	Zona Matas	730966	4357327
6	Zona Matas	728902	4357256
7	Zona Sureste	730941	4356149
8 (GP: Gola Puchol)	Entorno-Salida	731211	4359024
9 (PC: Puerto Catarroja)	Entorno-Entrada	726274	4363400
10	Zona Sur	725571	4355787
11	Zona Sur	727399	4354722
12 (AO: Acequia Overa)	Entorno-Entrada	729636	4356000

En una segunda fase, se llevaron a cabo cuatro muestreos de testigos de sedimento (perfiles verticales). Se seleccionaron tres puntos de muestreo basándose en los resultados de los estudios previos realizados entre 2007 y 2008:

- Punto 1: situado al norte del lago, en la fase anterior presentó un alto contenido de materia orgánica, y valores intermedios de AVS y  $\Sigma$ SEM y diferencia  $\Sigma$ SEM-AVS < 0.
- Punto 6: situado en el centro del lago, como lugar de referencia menos afectado por la contaminación, presentando bajas concentraciones de AVS y  $\Sigma$ SEM, y valor  $\Sigma$ SEM-AVS < 0 pero próximo a cero.
- Punto 11: situado en la zona sur del lago, fue el punto con mayor concentración de  $\Sigma$ SEM en la fase previa, presentó también altas concentraciones de materia orgánica y AVS. La diferencia  $\Sigma$ SEM-AVS también fue menor que cero.

En esta segunda fase, se extrajo un testigo de sedimento en cada punto, cuyas secciones fueron analizadas por duplicado. Cada testigo se dividió en 9 secciones, lo cual representa un total de 54 análisis por cada muestreo y variable (3 puntos x 9 secciones por punto x 2 análisis por sección), que multiplicados por el número de campañas (4), contabilizan un total de 216 análisis por variable.

#### 4.1.2. Campañas de muestreo.

Con la finalidad de evaluar la influencia de la temperatura sobre la concentración de AVS, el muestreo fue diseñado para contemplar la estacionalidad: un muestreo al final del invierno y otro a finales de verano (Tabla 14). Estas épocas corresponden a condiciones ambientales diferentes en cuanto a la temperatura y oxigenación del agua. A finales de invierno la temperatura es baja y los niveles de oxigenación en la columna de agua son altos, mientras que a finales de verano la temperatura es más alta y la oxigenación del agua es menor. En todas las fechas los muestreos se llevaron a cabo por la mañana, entre las 9 y las 14 horas.

**Tabla 14.** Fechas de las campañas de muestreo realizadas y modalidad de las mismas.

Nº Campaña	Fecha	Tipo de muestra
1	22 Feb. y 05 Mar. 2007	Superficial
2	06 Septiembre 2007	Superficial
3	04 Septiembre 2008	Superficial
4	11 Marzo 2009	Testigo
5	11 Septiembre 2009	Testigo
6	13 Septiembre 2011	Testigo
7	7 Marzo 2012	Testigo

#### 4.1.3. Extracción, transporte y conservación de muestras.

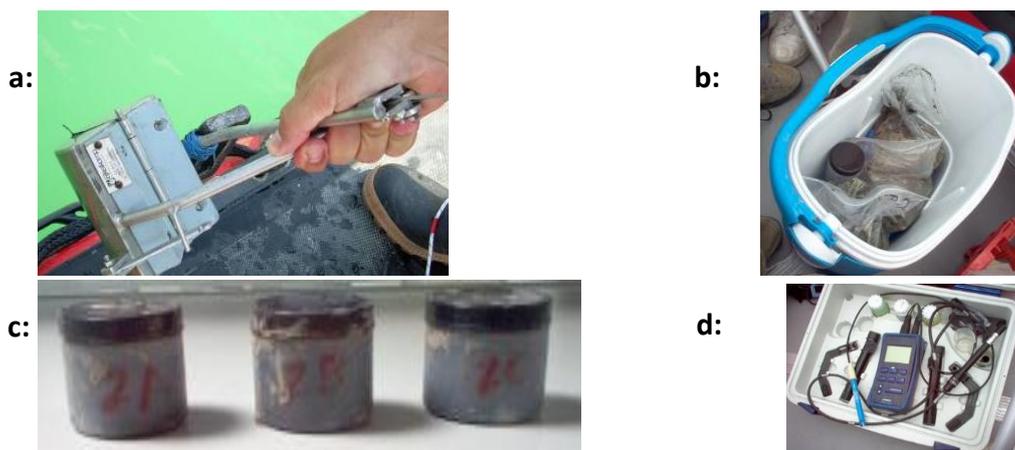
##### 4.1.3.1. Agua superficial.

En todas las campañas de muestreo se midieron, en cada punto y a distintas profundidades (desde la superficie, cada 20 cm, hasta la interfase con el sedimento, con una profundidad máxima de 1.2 m), los siguientes parámetros físico-químicos del agua: temperatura, pH (SenTix® 41), conductividad (TetraCon®) y oxígeno disuelto (CellOx® 325) mediante un equipo de sondas manual de medición universal Multi 340i (WTW).

Con el fin de obtener información adicional sobre el estado del lago y que además pudiera contribuir a la comprensión de los resultados de los sedimentos, en las cuatro últimas campañas se tomaron muestras de la columna de agua (0-20 cm profundidad). Las muestras se conservaron refrigeradas hasta la llegada a laboratorio donde fueron introducidas en un frigorífico a 4°C y posteriormente analizadas, dentro de un plazo de 24 horas.

#### 4.1.3.2. Sedimento.

En los muestreos de sedimento superficial se empleó una draga Van Veen (0.5 L) para la extracción del sedimento. El sedimento extraído era introducido rápidamente en tarros de plástico con tapa y obturador para evitar el contacto del sedimento con el aire. Las muestras se conservaron refrigeradas hasta la llegada al laboratorio, donde se procedió a su congelación. En la Figura 20 se muestran fotografías del material empleado en el muestreo de sedimento superficial.



**Figura 20.** Imágenes del material empleado en el muestreo (a: draga, b: nevera, c: envases sedimento, d: maletín multisonda).

Los testigos de sedimento son muestras inalteradas del perfil vertical de sedimento extraídas con un sacatestigos (Sediment core sampler, type beeker, Eijelkamp). El muestreador sacatestigos consta de una estructura metálica que dispone de una membrana hinchable mediante compresor en la cual se acoplan un tubo de PVC (diámetro interior: 57 mm) y un pistón. El procedimiento seguido en los muestreos fue el siguiente. El equipo montado se introduce en el agua con la membrana hinchada, de manera que no entra agua en el interior del tubo. Cuando la estructura se encuentra tocando el sedimento se abre la membrana (deshinchándola) y se va introduciendo el equipo en el sedimento tirando simultáneamente del pistón. Una vez que se ha introducido hasta la profundidad deseada se vuelve a cerrar la membrana para extraer el muestreador y la muestra. A continuación se abre la membrana y se sellan los dos extremos del tubo. El agua sobrenadante y el pistón, posicionado por encima del agua sobrenadante, se mantienen para minimizar la oxidación del sedimento.

Los tubos se trasladaron manteniéndolos en posición vertical hasta la llegada al laboratorio donde fueron congelados (-18°C) en dicha posición. Una vez congelados fueron fraccionados en secciones de espesor variable con la profundidad: 0-3 cm, 3-6 cm, 6-9 cm, 9-14 cm, 14-19 cm, 19-24 cm, 24-34 cm, 34-44 cm, 44-54 cm (3 secciones de 3 cm de espesor, 3 secciones de 5 cm de espesor y 3 secciones de 10 cm de espesor) y se

volvieron a introducir en el congelador hasta proceder al análisis. En las Figuras 21 y 22 se muestran imágenes del equipo de muestreo durante un muestreo y del fraccionamiento de los testigos.



**Figura 21.** Imágenes del equipo y de la operación de muestreo.

En las dos últimas campañas se extrajo un testigo adicional en cada punto de muestreo para la realización de determinaciones adicionales que se explican más adelante. Dichos testigos fueron seccionados en campo, introduciendo las secciones en bolsas de cierre hermético.



**Figura 22.** Imagen del seccionado de los testigos de sedimento.

En la Tabla 15 se indican las profundidades de los testigos extraídos en cada punto y campaña de muestreo. Independientemente del espesor de los testigos extraídos, se analizaron las secciones generadas como se ha comentado anteriormente, hasta una profundidad de 54 cm.

**Tabla 15.** Espesor (cm) de los perfiles extraídos en los muestreos realizados.

Muestreo	Punto 1	Punto 6	Punto 11
11 Marzo 2009	82	83	79
11 Septiembre 2009	79	62	58
13 Septiembre 2011	76	56	60
7 Marzo 2012	72	75	87

## 4.2. Determinaciones analíticas.

### 4.2.1. Reactivos, material y limpieza.

Los reactivos empleados en las diferentes analíticas fueron de calidad para análisis o superior. El material de vidrio empleado fue clase A. Previamente a su uso, todo el material empleado para el muestreo y los análisis fue mantenido 24 horas en HCl al 10% (v/v), posteriormente enjuagado tres veces con agua desionizada y secado al aire.

### 4.2.2. Columna de agua.

Las determinaciones analíticas de las muestras de la columna de agua se detallan en la Tabla 16. La determinación de sólidos suspendidos totales (SST) y volátiles (SSV) se

realizaron mediante filtración de acuerdo a las normas indicadas en dicha tabla. El resto de variables fueron analizadas mediante test Spectroquant de Merck®, para los cuales se indican en dicha tabla el método en el que se basa el test correspondiente a cada variable así como otras características del mismo. En la última campaña, una alícuota de las muestras de agua fue acidificada antes de filtrar, para el análisis del metal disuelto más el adsorbido, y una segunda muestra fue acidificada sobre el agua filtrada para el análisis del metal disuelto, con HNO<sub>3</sub> hasta una concentración final de 1% (v/v) (ITC-MMA.EECC-1/06).

**Tabla 16.** Características de los métodos empleados para el análisis de las muestras de agua. \*Parámetros analizados en el agua intersticial.

Parámetro	Método	Intervalo de medida	Desviación estándar (mg·L <sup>-1</sup> )
Sólidos Suspendidos	UNE-EN 872		
SSVolátiles	UNE 77034		
Turbidez	Fotométricamente	1-100 FAU	
N-amoniaco*	ISO 7150/1	0.01-3.00 mg N·L <sup>-1</sup>	±0.024
N-nitrito*	EPA 354.1, APHA 4500, DIN EN 26777 D10	0.002-1.00 mg N·L <sup>-1</sup>	±0.008
N-nitrato*	Fotometría (formación de nitrocompuesto rojo)	0.20-20.0 mg N·L <sup>-1</sup>	±0.18
N-total	ISO 11905-1 + determinación fotométrica de nitratos.	0.20-20.0 mg N·L <sup>-1</sup>	±0.18
P-ortofosfatos*	ISO 6878/1	0.01-5.00 mg P·L <sup>-1</sup>	±0.035
P-total	Disgregación + ISO 6978/1	0.01-5.00 mg P/L	±0.035
DQO total y soluble	ISO 15705	10-150 mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>	±1,2
Sulfatos*	EPA 375.4, US Stnd Meth. 4500	5-250 mg SO <sub>4</sub> ·L <sup>-1</sup>	±2.8
Sulfuros*	EPA 376.2, ISO 10530	0.05-1.5 mg S·L <sup>-1</sup>	±0.004
Sílice	US Stnd Meth. 4500	0.005-5.00 mg Si·L <sup>-1</sup>	±0.038

#### 4.2.3. Agua intersticial.

En la última campaña se extrajeron muestras de agua intersticial del sedimento, a partir de los testigos adicionales. La extracción se llevó a cabo mediante centrifugación a 3500 rpm (centrífuga Heraeus®, Megafuge 1.0) y posterior filtración del sobrenadante. De las muestras extraídas se separó una alícuota que fue acidificada con ácido nítrico concentrado, hasta una concentración final de 1% (v/v) para el análisis de metales. El análisis de metales se realizó por Espectroscopia de Absorción Atómica a la llama empleando un espectrómetro Thermo S4 (Thermo Fisher Scientifics, USA). Se acopló un complemento para mejorar la sensibilidad del equipo, llamado “tubo trampa de átomos”, en aquellos metales para los cuales es aplicable dicho complemento.

En los análisis de parámetros generales de calidad del agua se emplearon los mismos métodos que para el agua superficial. La conductividad y el pH se midieron con

las sondas del equipo Multi 340i (WTW). Los parámetros analizados se marcan con un asterisco sobre la Tabla 16.

#### 4.2.4. Sedimento.

##### 4.2.4.1. Fracción de finos.

El procedimiento seguido para la determinación del porcentaje de finos (partículas menores de 63  $\mu\text{m}$ ) está basado en la norma UNE 103-101-95. Los elementos empleados son:

- Frascos con tapa roscada.
- Agitador por volteo (ELE International).
- Tamiz de abertura de malla 0.063 mm para lavado de la muestra (UNE 7050-2; Mecánica Científica, S.A.).
- Estufa (Mettler ULM 500).
- Tamizadora mecánica (Ferriols).
- Solución de hexametáfosfato sódico 4%

El procedimiento consta de los siguientes pasos:

- La muestra previamente secada en estufa y pesada se introduce en una solución de hexametáfosfato sódico 4% y se mantiene en contacto durante 2 horas.
- Posteriormente se agita durante 30 minutos.
- A continuación se tamiza en húmedo a través de un tamiz de 63  $\mu\text{m}$  de abertura de malla.
- El sedimento retenido por el tamiz es traspasado a un recipiente, previamente pesado, que se introduce en la estufa a 80°C hasta alcanzar peso constante, anotando el peso seco.

El cálculo del porcentaje de partículas menores de 63  $\mu\text{m}$ , se realiza de la siguiente manera:

$$\text{Fracción finos } (< 63\mu\text{m}) (\%) = \frac{\text{Sedimento seco tamizado (g)} - \text{Sedimento seco retenido (g)}}{\text{Sedimento seco tamizado (g)}} \cdot 100 \quad (14)$$

##### 4.2.4.2. Humedad.

En la determinación de la humedad del sedimento se emplean los siguientes elementos:

- Cápsulas de evaporación de porcelana de 50 mL.
- Balanza analítica (Mettler-Toledo AG-104).
- Estufa a 105°C (Mettler ULM 500).
- Desecador para vacío con gel de sílice.

La determinación de la humedad de cada una de las muestras se realiza para poder estimar el peso de materia seca que ha sido empleada en la extracción. La humedad se determinó tanto para las muestras frescas como para las muestras secadas al aire. El procedimiento, basado en la UNE 77311, se describe a continuación:

- Se extrae una cápsula de porcelana de la estufa y se dejan enfriar en un desecador para que no tomen humedad del ambiente.
- Cuando se han enfriado se pesa en primer lugar la cápsula vacía y luego se introduce una masa de sedimento entre 10 y 15 g.
- A continuación se coloca de nuevo la cápsula en la estufa a 105°C y se deja secar durante al menos 24 horas.
- Transcurrido el tiempo necesario la cápsula se vuelve a extraer de la estufa, dejándola enfriar en el desecador, y se pesa otra vez. Mediante diferencia de pesadas se obtiene la masa de sedimento seco.

El valor de la humedad se obtiene según el siguiente cálculo:

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{\text{Sedimento húmedo (g)} - \text{Sedimento seco (g)}}{\text{Sedimento húmedo (g)}} \cdot 100 \quad (15)$$

#### 4.2.4.3. Densidad del sedimento.

El procedimiento para la determinación de la densidad del sedimento consiste en llenar una probeta con un volumen determinado de sedimento, y pesarlo a continuación. Con los datos obtenidos del procedimiento descrito se puede calcular la densidad húmeda del sedimento según la siguiente expresión:

$$\text{Densidad}_{\text{sed. húmedo}} \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Masa}_{\text{sed. húmedo}} \text{ (g)}}{\text{Volumen}_{\text{sed. húmedo}} \text{ (L)}} \quad (16)$$

Por otro lado, los datos de humedad anteriormente obtenidos permiten calcular la densidad de sólidos o de sedimento seco, así como la porosidad, tal y como se describe en el siguiente apartado. La densidad del sedimento seco se obtiene de la siguiente manera:

$$\text{Densidad}_{\text{sed. seco}} \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Masa}_{\text{sed. seco}} \text{ (g)}}{\text{Volumen}_{\text{sed. seco}} \text{ (L)}} = \frac{\text{Masa}_{\text{sed. húmedo}} \cdot \left(1 - \frac{\text{Humedad}}{100}\right)}{\text{Volumen}_{\text{sed. húmedo}} - \text{Volumen}_{\text{agua}}} \quad (17)$$

#### 4.2.4.4. Porosidad.

La porosidad ( $\phi$ ) se define como la relación entre el volumen de agua y el volumen total de sedimento (Di Toro, 2001). Dicho volumen de agua se denomina agua intersticial y juega un papel muy importante en la calidad del agua ya que los procesos de difusión de sustancias disueltas vienen determinados por la diferencia de concentraciones de la sustancia entre el agua intersticial y la columna de agua.

La porosidad no se puede medir de una manera directa, sino que se puede obtener a partir de la densidad del sedimento húmedo o aparente ( $\rho_a$ ) y de la densidad de sólidos o sedimento seco ( $\rho_s$ ) (Di Toro, 2001). La relación entre ellos viene dada por la siguiente expresión a partir de la cual se despeja la porosidad.

$$\rho_a = (1 - \phi) \rho_s + \phi \rho_w \rightarrow \phi = \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_s - \rho_w} \quad (18)$$

Siendo  $\rho_w$  la densidad del agua.

#### 4.2.4.5. Potencial redox.

Los valores de potencial redox son determinados usando un electrodo de platino de potencial de oxidación reducción (ORP = oxidation-reduction potential) conectado al equipo de medición Multi 340i (WTW). La sonda es introducida en el sedimento y se anota la lectura efectuada por el equipo tras un tiempo de equilibrio de 1 minuto. Los resultados se presentan referidos al electrodo normal de hidrógeno ( $U_H = U_{\text{medido}} + U_{\text{referencia}}$ ).

#### 4.2.4.6. Materia orgánica.

El contenido de materia orgánica fue evaluado mediante dos métodos distintos. Por un lado, se determinó el contenido de materia orgánica mediante la pérdida de masa por calcinación y, por otro lado, el carbono orgánico mediante oxidación húmeda con dicromato potásico. Los procedimientos seguidos se describen en los siguientes subapartados.

#### 4.2.4.6.1. Pérdida por calcinación.

En la determinación de la pérdida por calcinación del sedimento se emplea el siguiente material:

- Cápsulas de porcelana de 50 mL.
- Balanza analítica (Mettler-Toledo AG-104).
- Horno-Mufla (Nabertherm P330).
- Desecador para vacío con gel de sílice.
- Reactivo de carbonato amónico (20 g carbonato amónico, 20 mL amoníaco, 80 mL agua desionizada).

La materia orgánica se determinó a continuación de la determinación de la humedad, siguiendo los pasos siguientes:

- La cápsula con el sedimento seco, procedente de la determinación de la humedad, se introduce en el horno mufla y se somete a calcinación a 600 °C durante una hora.
- Una vez finalizado el programa de calcinación y descendido la temperatura, se extrae la cápsula de la mufla y se dejan enfriar en un desecador.
- Cuando la cápsula se encuentra a temperatura ambiente se pesa, obteniendo así el peso de sedimento calcinado.

El contenido en materia orgánica, que se ha volatilizado, se obtiene por diferencia entre el sedimento seco y el sedimento calcinado, según la siguiente expresión:

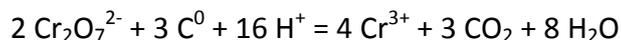
$$MO (\%) = \frac{\text{Sedimento seco (g)} - \text{Sedimento no volátil (g)}}{\text{Sedimento seco (g)}} \cdot 100 \quad (19)$$

En las últimas campañas se aplicó una restitución de carbonatos mediante la adición de un exceso de reactivo de carbonato amónico. Este procedimiento se consideró adecuado tras una comparación de resultados con otro método (MAPA, 1994), consistente en una calcinación del sedimento (600°C 1 hora) con previa eliminación de carbonatos, mediante lavado del sedimento con ácido clorhídrico 5% (v/v).

#### 4.2.4.6.2. Oxidación húmeda.

Los métodos de análisis de carbono orgánico se basan en la oxidación del mismo. La oxidación puede llevarse a cabo por vía seca, midiendo el CO<sub>2</sub> desprendido en una combustión, o por vía húmeda, utilizando dicromato potásico como agente oxidante. Posiblemente, el método de oxidación rápida con dicromato más conocido es el de Walkley-Black, usado como método de referencia para comparación de métodos en

numerosos estudios (Schumacher, 2002). El procedimiento utilizado en el presente trabajo es el descrito en Porta et al. (1996), el cual está basado en el de Walkley-Black. El método se fundamenta en la siguiente reacción química:



Tras la oxidación se determina el exceso de oxidante mediante valoración con una sal ferrosa.

Los pasos a seguir para la determinación volumétrica del carbono orgánico son (Porta et al. 1986):

- Secar la muestra al aire, pulverizarla y tamizarla por un tamiz de 0.2 mm.
- Pesar 0.5 g de muestra en un matraz erlenmeyer.
- Añadir 10 mL de dicromato potásico 1 N, imprimiendo un movimiento de giro al erlenmeyer para asegurar una mezcla íntima.
- Añadir lentamente y agitando suavemente, 20 mL de ácido sulfúrico concentrado con sulfato de plata al 2% para evitar las interferencias por los iones cloruro.
- Dejar en reposo 30 minutos.
- Añadir unos 100 mL de agua desionizada y dejar enfriar.
- Añadir 10 mL de ácido ortofosfórico concentrado para eliminar la interferencia que pueda ocasionar la presencia de hierro férrico.
- Añadir 4 ó 5 gotas de indicador (ortofenantrolina).
- Valorar con la solución ferrosa (Sal de Mohr) 0.5 N el exceso de dicromato, previamente estandarizada.
- Hacer un ensayo en blanco.

Por diferencia se calcula el dicromato consumido, equivalente al carbono orgánico presente en la muestra:

$$C_{org} (\%) = (V_{blanco} - V_{muestra}) \text{ mL} \cdot N_{salMohr} \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \cdot \frac{12 \text{ mg C}}{4 \text{ meq C}} \cdot \frac{1}{\text{sedim}(g)} \cdot 100 \text{ g sedim} \cdot \frac{1 \text{ g C}}{1000 \text{ mg C}} \quad (20)$$

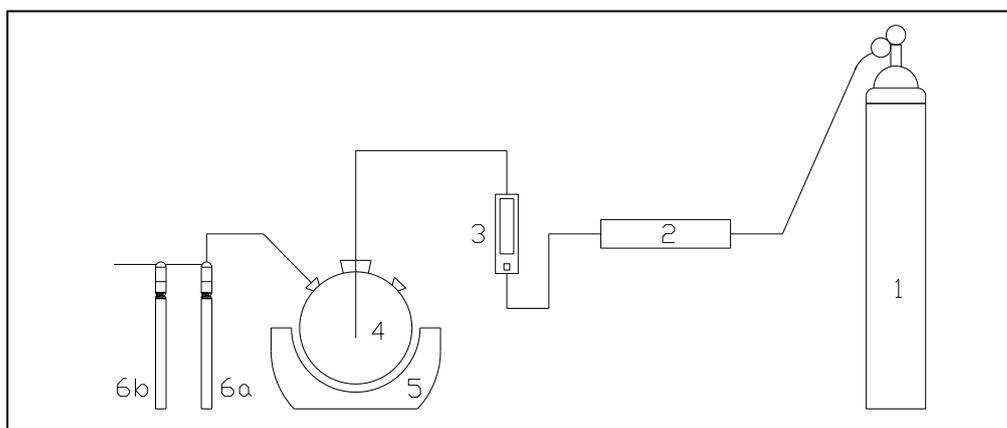
Si la muestra adquiere una coloración verdosa tras la adición del dicromato y el ácido, o se reduce más del 80% del dicromato, se repite el análisis pesando menos masa.

#### 4.2.4.7. Sulfuros Ácidos Volátiles (AVS).

La determinación de AVS y SEM está basada en el método descrito en Allen et al. (1991, 1993). El equipo empleado para la extracción de los AVS y SEM contenidos en las muestras de sedimento recogidas consta de los siguientes elementos:

- Botella de nitrógeno comprimido (Nitrógeno 5.0 Trace, Abelló Linde).
- Manoreductor.
- Cámara de polietileno hinchable con cierre de cremallera y guantes internos, para generación de un ambiente de trabajo totalmente aislado y controlado.
- Balanza analítica (Mettler-Toledo AG-104).
- Botella de vidrio pirex de 5 L, para burbujeo de nitrógeno en agua y agitador magnético.
- Microcartucho placa filtrante poro 1, para burbujeo de nitrógeno.
- Varillas agitadoras de PTFE, lisa y ovalada.
- Sonda para medición de oxígeno disuelto en agua (Cellox<sup>®</sup> 325).
- Rotámetro.
- Trampa de oxígeno comercial.
- Matraz reactor esférico de 500 mL con tapa de esmerilado plano y ajustes intercambiables para entrada de gases, para digestión de la muestra.
- Jeringa para introducción de ácido en matraz reactor.
- Agitador magnético esférico termalmente aislado.
- Parafilm, para envolver el sedimento a digerir.
- Impingers de tubo graduado de 100 mL y cabeza con esmerilado.
- Tubo Tygon<sup>™</sup>, para conexión de elementos.
- Llave de 3 vías, para conexión de elementos.

En las Figura 23 y 24 se muestran un esquema del montaje y unas fotografías del mismo.

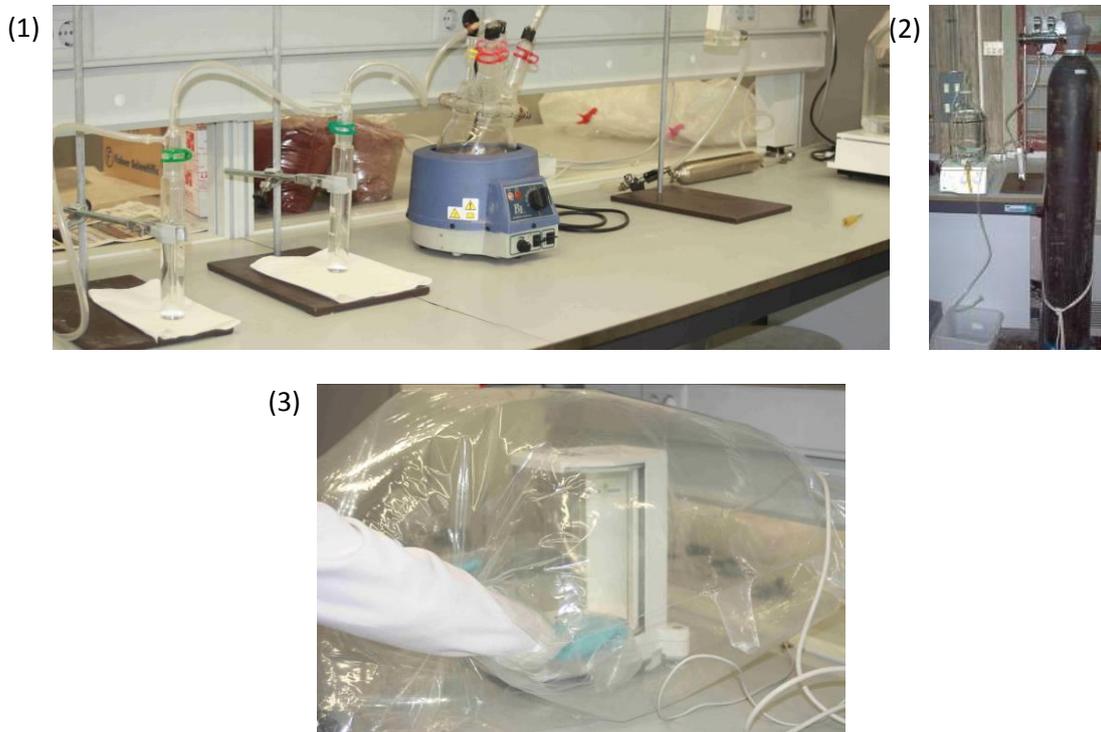


**Figura 23.** Montaje para extracción de AVS y SEM en sedimento: (1) Botella de N<sub>2</sub>; (2) Trampa de oxígeno comercial; (3) Rotámetro; (4) Matraz de reacción; (5) Agitador magnético; (6) Impingers.

El procedimiento seguido para la extracción de AVS y SEM contenidos en una muestra determinada de sedimento consta de los siguientes pasos:

- En el matraz de reacción se introducen 100 mL de agua desionizada libre de oxígeno y una varilla de agitación ovoide.

- En cada uno de los impingers se introducen 80 mL de NaOH 0.5 M.
- Se desairea el circuito durante 10 minutos con un flujo de nitrógeno de  $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Durante este intervalo de tiempo se realiza una revisión de las conexiones entre elementos del circuito para identificar y corregir posibles fugas.
- Por otro lado, en la cámara de nitrógeno se envuelve una masa de 5 g de sedimento húmedo en una pieza de Parafilm.
- El parafilm que contiene la muestra de sedimento es introducido en el matraz de reacción por la boca central del mismo. La muestra contenida en el parafilm es agitada y purgada durante 10 minutos; en esta etapa el parafilm se abre debido a la agitación y el sedimento se mezcla con el agua introducida inicialmente.
- Transcurridos 10 minutos, el flujo de nitrógeno es detenido y se inyectan 20 mL de HCl 6 N a través del septum colocado en una de las bocas del reactor. Seguidamente se vuelve a activar el flujo de nitrógeno fijándose en un caudal de  $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  durante 40 min. En esta etapa el sulfuro volatilizado de la muestra es conducido con el nitrógeno a los impingers, que contienen la sosa en la cual es atrapado el sulfuro.
- Una vez finalizado el tiempo de extracción se detienen el flujo y la agitación y se procede a la determinación de los AVS y SEM extraídos. Los AVS se encuentran en los impingers y los SEM en el matraz de reacción, mezclados con el sedimento. La cuantificación de los AVS extraídos se describe a continuación y la de SEM se realiza mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) y se describe en el siguiente apartado.
- Por cada campaña se realizan dos ensayos en blanco.



**Figura 24.** Vistas de la instrumentación empleada en la determinación de AVS y SEM: (1) circuito para extracción de AVS y SEM del sedimento; (2) botella de nitrógeno, agitador magnético y botella para burbujeo de nitrógeno en agua; (3) cámara para atmósfera de nitrógeno.

La determinación de los sulfuros ácidos volátiles extraídos se realiza mediante el método colorimétrico del azul de metileno. El material empleado y los reactivos necesarios para ello son:

- Espectrofotómetro CECIL modelo 1010.
- Cubetas de 10 mm.
- Matraz aforado de 100 mL clase A.
- Reactivo MDR (*mixed diamine reactive*), del cual se prepara el volumen deseado manteniendo las proporciones que se indican a continuación:
  - Componente A: mezclar 340 mL agua desionizada con 660 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, una vez enfriado disolver 2.25 g de N-N-dimetil-p-fenilén diamina oxalato<sup>10</sup>.
  - Componente B: disolver 5.4 g de cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) en 100 mL HCl concentrado y diluir a 200 mL con agua desionizada.
  - Mezclar A y B lentamente y conservar en frasco topacio. Este reactivo es estable durante al menos un mes (Simpson *et al.* 2005).

La disolución de hidróxido sódico en la que han sido atrapados los sulfuros se hace reaccionar con el reactivo MDR, dando lugar a un compuesto orgánico que confiere coloración a la mezcla, el azul de metileno. La intensidad de la coloración ejercerá una absorbancia de la longitud de onda emitida por el espectrofotómetro que puede ser transformada a concentración mediante la curva de calibrado, cuya elaboración se describe a continuación.

#### Preparación de las curvas de calibrado

En primer lugar se deben preparar los reactivos necesarios para la elaboración de las curvas de calibrado, tal y como se especifica a continuación.

- Tiosulfato sódico (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0.025 N, estandarizado con potasio bi-iodato (KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 0.025 N.
- Sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) 0.05 M, estandarizado con el tiosulfato sódico 0.025 N.
- Reactivo MDR, ya descrito.

Las curvas de calibrado se realizan a partir de varias disoluciones de concentración de sulfuro conocida. Para ello se preparan dos diluciones del Na<sub>2</sub>S 0.05 M preparado: una más diluida (1%) para realizar la curva de bajo rango y otra menos diluida (10%) para la curva de alto rango, a fin de disponer un mayor rango de medición.

---

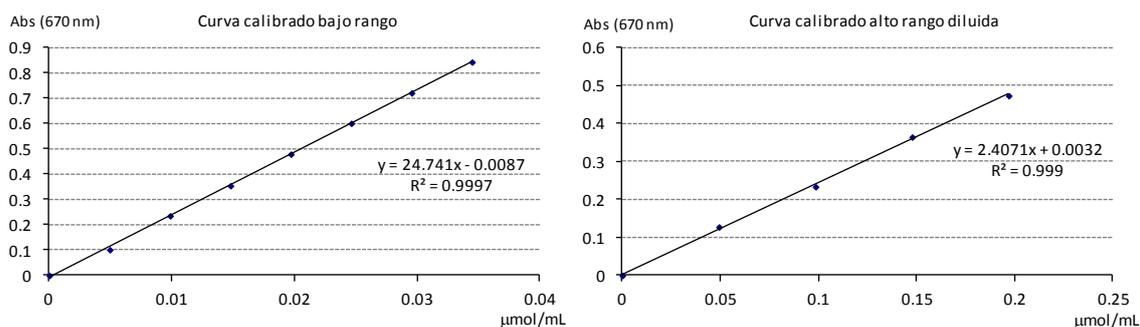
<sup>10</sup> Este reactivo debe reemplazarse cada 6 meses (Simpson *et al.* 2005).

A continuación se prepara una serie de matraces aforados de 100 mL en los cuales se introduce un volumen fijo de NaOH 0.5 M, se añaden volúmenes crecientes de las diluciones preparadas y una cantidad fija de MDR (ver Tabla 17), por último se enrasan los matraces con agua desionizada. Se dejan reaccionar durante 30 minutos dando lugar a una coloración azul. Transcurrido dicho tiempo se procede a la lectura en el espectrofotómetro de la absorbancia ejercida por el contenido de cada matraz, a una longitud de onda de 670 nm. La medición de la absorbancia se realiza mediante cubetas de 10 mm.

**Tabla 17.** Indicaciones de la elaboración de la curva de calibrado.

Curvas de calibrado	Bajo rango								Alto rango				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
Matraz (100 mL) n°	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
V (mL) NaOH 0.5 M	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
V (mL) dilución 1%	0	1	2	3	4	5	6	7	-	-	-	-	-
V (mL) dilución 10%	-	-	-	-	-	-	-	-	0	1	2	3	4
V (mL) MDR	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

La curva de calibrado de alto rango debe diluirse 10 veces con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M una vez transcurrido el tiempo de reacción (tras la adición del MDR, 30 minutos), ya que se encuentra fuera del rango lineal de absorción. Esta curva se utiliza cuando la muestra, una vez desarrollado el color, excede la absorbancia máxima de la curva de bajo rango, en cuyo caso, se diluye 10 veces con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M y se toma lectura de nuevo. No obstante, como norma general se consideró preferible realizar la dilución adecuada con NaOH 0.5 M previamente a la adición de MDR y emplear la curva de bajo rango. Las curvas de calibrado fueron elaboradas en cada campaña. En la Figura 25 se muestra un ejemplo de las rectas obtenidas.



**Figura 25.** Ejemplo de curvas de calibrado para la determinación de AVS.

La concentración de AVS se obtiene calculando la siguiente expresión:

$$AVS (\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{(C - C_0)(\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1})}{m(\text{g})} \cdot f \cdot V(\text{mL}) \quad (21)$$

Donde C y C<sub>0</sub> son las concentraciones de AVS en la muestra y en el blanco respectivamente, obtenidas de las rectas de calibrado, m la masa de sedimento seco empleada, f es el factor de dilución y V el volumen.

El correcto funcionamiento del montaje para la determinación de AVS se evaluó previamente a cada campaña mediante la realización de ensayos de recuperación consistentes en introducir un volumen determinado de una dilución de Na<sub>2</sub>S conocida y medir el sulfuro recuperado. En la Tabla 18 se exponen los resultados de los ensayos de recuperación.

**Tabla 18.** Porcentajes de recuperación de AVS.

AVS introducidos (μmol)	% Recuperación	AVS introducidos (μmol)	% Recuperación
38.4	89.5	4.6	90.9
10.3	92.3	13.7	86.8
22.1	93.7	14.3	89.7
22.1	92.5	24.6	93.6
18.1	90.9	24.8	86.8
23.6	94.3	23.5	100.8
22.9	92.7	9.4	91.5
Recuperación media = 91.9%			
Desviación estándar = 3.5%			

#### 4.2.4.8. Metales Extraídos Simultáneamente (SEM).

En la determinación de los SEM se emplean los siguientes materiales:

- Filtros de membrana (acetato de celulosa) de 0.45 μm de tamaño de poro y 47 mm de diámetro (Millipore).
- Matraz kitasato de 500 mL con ajuste intercambiable.
- Embudo cilíndrico con placa filtrante con junta de goma.
- Bomba de vacío.
- Espectrómetro de absorción atómica con llama (PU9100X Philips y Thermo S4 Thermo Fisher Scientifics). Se acopló un complemento para mejorar la sensibilidad del equipo, llamado “tubo trampa de átomos”, para cadmio y cobre.
- Botella de acetileno (Abelló Linde).
- Soluciones estándar de metales para EAA Fluka Analytical TraceCert®: Cd (1000±4 mg·L<sup>-1</sup>), Cu (998±4 mg·L<sup>-1</sup>), Ni (999±4 mg·L<sup>-1</sup>), Pb (1000±4 mg·L<sup>-1</sup>), Zn (1000±4 mg·L<sup>-1</sup>), Fe (1001±4 mg·L<sup>-1</sup>), Mn (1000±4 mg·L<sup>-1</sup>).

El procedimiento consiste en los siguientes pasos:

- La mezcla que queda en el reactor tras la extracción de los AVS es filtrada y posteriormente se enrasa a 200 mL.
- Se preparan patrones en el rango de concentraciones especificado en la Tabla 19. Los patrones se preparan mediante dilución de las soluciones estándar, empleando agua desionizada acidificada en la misma proporción que las muestras.
- Se mide la concentración de cada metal mediante EAA-llama, con las condiciones instrumentales indicadas en la Tabla 19.

**Tabla 19.** Condiciones instrumentales para la determinación de metales mediante EAA-llama.

Metal	Longitud de onda (nm)	Corrector de fondo	Anchura de rendija (nm)	Rango de trabajo (mg·L <sup>-1</sup> )
Cd	228.8	Sí	0.5	0.004-0.010
Cu	324.8	No	0.5	0.015-2.00
Ni	232.0	Sí	0.2	0.05-1.00
Pb	217.0	Sí	0.5	0.10-1.00
Zn	213.9	Sí	0.5	0.01-1.00
Fe	248.3	No	0.2	0.10-5.00
Mn	279.5	No	0.5	0.10-2.00

El cálculo de la concentración de SEM<sub>Me</sub> (mg·kg<sup>-1</sup>) se realiza según la expresión:

$$SEM_{Me} (mg \cdot kg^{-1}) = \frac{(C_{Me} - C_{Me0})(mg \cdot L^{-1})}{m(kg)} \cdot f \cdot V(L) \quad (22)$$

Donde C<sub>Me</sub> y C<sub>Me0</sub> son las concentraciones de metal en la muestra y en el blanco respectivamente, obtenidas de las rectas de calibrado, m la masa de sedimento seco empleada, f es el factor de dilución y V el volumen.

#### 4.2.4.9. Metales totales (pseudo-totales).

La estimación del contenido total de metales se ha realizado mediante extracción con agua regia en reflujo. El agua regia no disuelve totalmente la mayoría de suelos y materiales similares, por tanto los elementos extraíbles en agua regia no pueden describirse como totales (UNE 77322), pudiendo usarse el término “pseudo-total” (Peris, 2006). El procedimiento seguido en el presente trabajo está basado en lo establecido en las normas UNE 77322 y 77309.

Los materiales empleados son:

- Martillo de madera.
- Tamiz de nylon, con abertura de malla de 0.150 mm.

- Balanza analítica (Mettler-Toledo AG-104).
- Matraz de reacción de junta cónica.
- Refrigerante de reflujo de tipo recto, con juntas de vidrio cónicas.
- Mantas calefactoras de base redonda.
- Papel de filtro de celulosa sin cenizas (Whatman).
- Espectrómetro de absorción atómica a la llama (PU9100X Philips y Thermo S4 Thermo Fisher Scientific). Se acopló un complemento para mejorar la sensibilidad del equipo, llamado “tubo trampa de átomos”, para cadmio y cobre.

El procedimiento consta de los siguientes pasos:

- Se pesa 1 g de muestra secada al aire, pulverizada y tamizada (0.150 mm), se introduce en un matraz de reacción y se humedece con 0.5 mL de agua desionizada.
- Se añaden 15 mL de HCl 37% lentamente para reducir la formación de espuma.
- Seguidamente se añaden 5 mL de HNO<sub>3</sub> 65% lentamente.
- Se conecta el refrigerante de reflujo al matraz y se deja reposar durante 16 horas a temperatura ambiente.
- Se eleva lentamente la temperatura de la mezcla hasta ebullición con reflujo y se mantiene durante 2 horas.
- Se deja enfriar y el contenido del matraz se filtra sobre un matraz aforado de 50 mL, lavando con un volumen mínimo (1 mL) de ácido nítrico 1 M y posteriormente agua desionizada.
- Posteriormente se cuantifica la cantidad de metales presentes en las muestras mediante EAA-llama, empleando las condiciones instrumentales indicadas en la Tabla 19.
- Por cada tanda de análisis se realizan dos ensayos en blanco.

El cálculo de la concentración de metal ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) se realiza según la expresión:

$$\text{Metal } (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{(C_{Me} - C_{Me0})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})}{m(\text{kg})} \cdot f \cdot V(\text{L}) \quad (23)$$

Donde  $C_{Me}$  y  $C_{Me0}$  son las concentraciones de metal en la muestra y en el blanco respectivamente, obtenidas de las rectas de calibrado,  $m$  la masa de sedimento seco empleada,  $f$  es el factor de dilución y  $V$  el volumen.

Como control de calidad se realizaron análisis de material certificado de referencia (CRM: *certified reference material*). Se empleó el CRM-320 de la BCR (*Community Bureau of Reference*) correspondiente a sedimento de río. En la Tabla 20 se indican las concentraciones del CRM solubles en agua regia y los porcentajes de recuperación obtenidos.

**Tabla 20.** Porcentajes de recuperación de metales del material de referencia CRM-320.

Concentración de CRM-320 (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
	0.47	42.0	55.0	30.0	124.4	32.5·10 <sup>3</sup>	0.8·10 <sup>3</sup> *
Porcentaje de recuperación							
Media (%)	97.9	100.4	95.0	92.4	109.9	98.6	64.5*
Desv. Est. (%)	7.0	2.6	7.3	6.7	2.9	6.9	3.0
n	7	7	7	7	7	4	4

\*Concentración total de Mn (en la documentación de referencia no se proporciona la concentración soluble en agua regia).

#### 4.2.4.10. Demanda Bioquímica de Oxígeno del sedimento (DBOS).

La determinación de la DBOS se realiza mediante respirometría, utilizando el sistema de control OxiTop<sup>®</sup> (WTW), dotado de controlador, cabezales de medición, bandeja de agitación magnética y botellas topacio para DBO.

El procedimiento seguido es el establecido en Plumb (1981), con ligeras modificaciones. Dicho procedimiento es análogo al utilizado para la determinación de DBO en muestras de agua pero adaptado a sedimentos. Las modificaciones se detallan a continuación:

- Se elaboran suspensiones de aproximadamente 4 g de sedimento húmedo en 250 mL de agua desionizada.
- Se establece una duración de 40 días.
- No se inhibe la nitrificación.
- No se dosifican nutrientes ni microorganismos.
- El resultado se expresa en términos de materia seca, corrigiendo la masa húmeda con la humedad.
- Transcurrido el periodo establecido para la medición del consumo de oxígeno se procede a la filtración de la suspensión y posterior análisis de constituyentes inorgánicos: amonio, nitritos, nitratos, fosfatos y metales.

En el análisis de la información se incluye, por un lado, la determinación del modelo matemático de oxidación del sedimento. En un principio se asume que sigue una cinética de oxidación de primer orden que se puede expresar mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dDBOS}{dt} = -k \cdot DBOS \quad \int \rightarrow \quad DBOS = DBOS_i \cdot e^{-k \cdot t} \quad (24)$$

Donde DBOS<sub>i</sub> es la DBOS límite y k es la constante de oxidación.

Para la estimación de la DBOS carbonosa (DBOS\*) del sedimento se tuvo en cuenta el consumo de oxígeno asociado a la oxidación de AVS, Fe y Mn y el correspondiente a la nitrificación, los cuales fueron descontados de la DBOS medida. El oxígeno consumido en la oxidación de AVS, Fe y Mn se estimó a partir de los resultados de AVS y el consumido en la nitrificación fue estimado a partir la concentración de nitritos y nitratos medida en el agua extraída al finalizar el ensayo.

#### **4.3. Análisis estadístico.**

A partir de los resultados de las réplicas analizadas (3 en los muestreos superficiales y 2 en los perfiles de sedimento) se calcularon los valores medios y las desviaciones estándar para cada punto (sedimento superficial) y cada sección (perfiles de sedimento). Estos valores medios se sometieron a diferentes análisis estadísticos, utilizando para ello el paquete informático SPSS 15.0 (SPSS inc.). En primer lugar se averiguó si los datos presentaban una distribución normal, mediante la prueba de Saphiro-Wilkson, e igualdad de varianzas, mediante el test de Levene. En función de los resultados de las pruebas de normalidad e igualdad de varianzas se emplearon los siguientes tests según el objetivo de la comparación:

- Diferencias entre muestreos (muestras relacionadas):
  - Si las variables son normales se utiliza la prueba t-student.
  - Si no lo son se utiliza una prueba no paramétrica: test de Friedman.
- Diferencias entre zonas o puntos (muestras independientes):
  - Si las variables son normales se utiliza el análisis de la varianza (ANOVA).
  - Si no lo son se utiliza una prueba no paramétrica: test de Kruskal-Wallis.

Como significancia estadística se tomó para el error de tipo I una probabilidad del 5% o menor ( $p \leq 0.05$ ). En los casos en los que las diferencias resultaron significativas se llevó a cabo un análisis post hoc. Los tests seleccionados fueron:

- Diferencias entre muestreos (muestras relacionadas):
  - Si las variables son normales se utiliza la prueba t-student.
  - Si no lo son, se utiliza el test de Wilcoxon.
- Diferencias entre zonas o puntos (muestras independientes):
  - Si las variables son normales se utiliza el test de Bonferroni, si se puede asumir igualdad de varianzas, o Tamhane en caso contrario.
  - Si no lo son se utiliza el test de Mann-Whitney.

Por otro lado, se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson y Spearman para evaluar las relaciones existentes entre las variables analizadas.

#### 4.4. Modelo matemático.

##### 4.4.1. Esquema del modelo.

El modelo desarrollado en el presente trabajo está basado en el propuesto por Di Toro *et al.* (1996, 2001). Se trata de un modelo mecanicista, esto es, basado en la ley de conservación de la materia, unidimensional en profundidad. Las ecuaciones de balance de materia planteadas contemplan el transporte de sustancias particuladas y disueltas por bioturbación y disueltas por difusión, y la producción y desaparición de las variables que se describen a continuación.

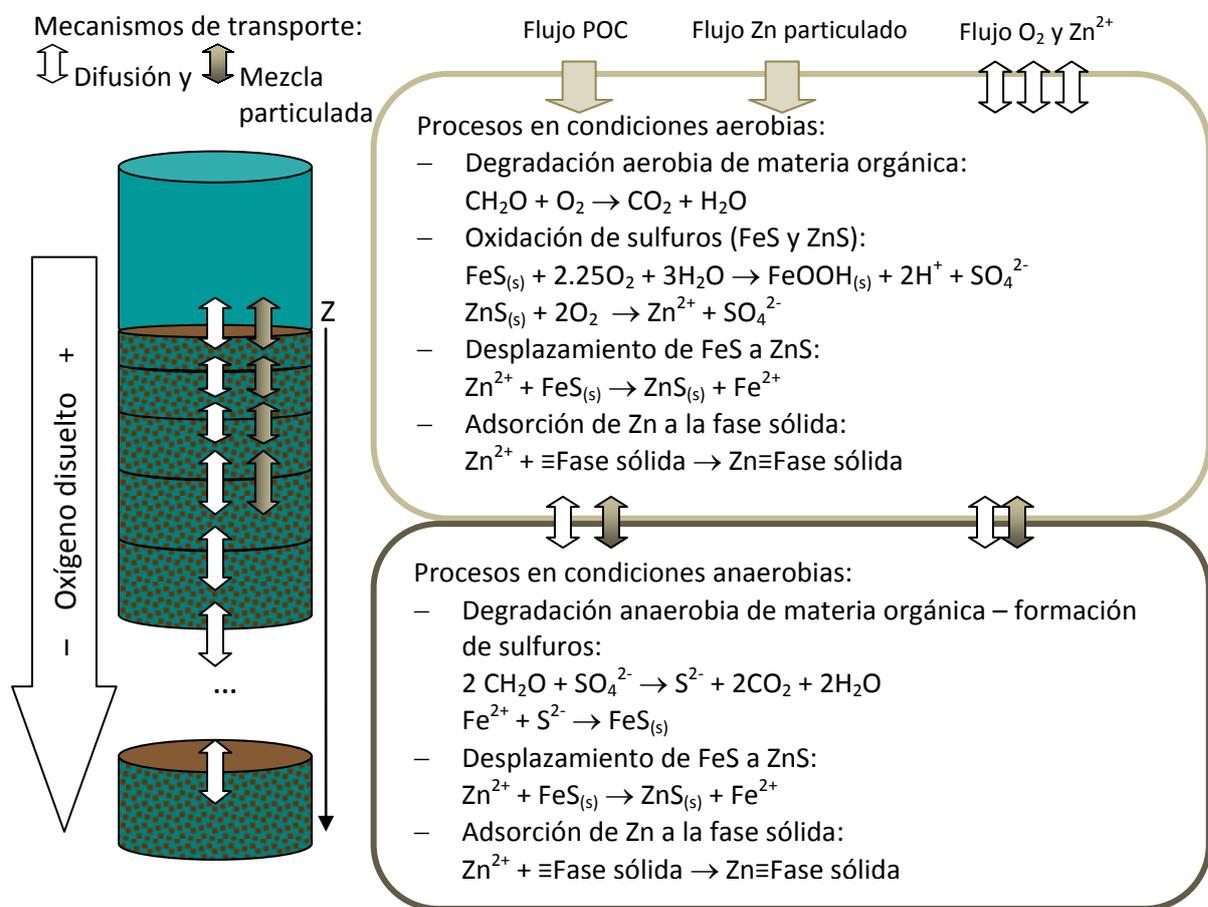


Figura 26. Esquema del modelo desarrollado.

##### 4.4.2. Variables de estado.

Las variables de estado incluidas en el modelo son las siguientes:

- Carbono orgánico particulado (POC). El carbono orgánico particulado se divide en tres fracciones en base a la velocidad de degradación de las mismas, de acuerdo con el modelo propuesto en Westrich y Berner (1984). La primera fracción (POC1) es la más reactiva y se degrada según una cinética de primer orden con una constante relativamente alta. La segunda fracción (POC2) es mucho menos reactiva y se degrada también según una cinética de primer orden pero con una constante considerablemente inferior a la de POC1. La tercera fracción (POC3) se asume que es conservativa en las escalas de tiempo consideradas en el modelo. Como regla general se suele considerar que el ratio entre fracciones POC1:POC2:POC3 es 1:10:100 (Di Toro, 2001).
- Oxígeno disuelto ( $O_2$ ).
- Sulfuro de hierro (II) ( $FeS$ ).
- Oxi-hidróxido de hierro ( $FeOOH$ )
- Sulfuro de cinc ( $ZnS$ ).
- Zinc ( $Zn_{dad}$ ). Se trata de una variable única que incluye el Zn disuelto y el adsorbido a la fase sólida. El Zn se distribuye entre ambas fracciones, disuelta y particulada, mediante un equilibrio de partición.

En los siguientes apartados se describen las ecuaciones de balance de materia para cada una de estas variables, incluyendo los procesos por los cuales se ven afectadas y las expresiones matemáticas para su modelación.

#### 4.4.3. Forma general de la ecuación de balance de materia.

La forma general de la ecuación de balance de materia toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left( (f_p \cdot D_{pz} + f_d \cdot D_d) \cdot \frac{\partial C(z)}{\partial z} \right) + \omega_s \cdot \frac{\partial C(z)}{\partial z} = \sum_j R_j \quad (25)$$

Donde:

$C(z)$ : concentración de variable por unidad de volumen de sedimento, en la profundidad  $z$ .

$f_p$ : fracción particulada de la variable.

$D_{pz}$ : coeficiente de difusión para la mezcla de sustancias particuladas en función de  $z$ . Éste

disminuye con la profundidad según la expresión  $D_{pz} = D_p \cdot \theta^{T-20} \cdot e^{-\frac{z}{z_{Dp}}}$ , donde  $D_p$  es el coeficiente de mezcla particulada y  $z_{Dp}$  es la profundidad hasta la que penetran los efectos de la bioturbación.

$f_d$ : fracción disuelta de la variable.

$D_d$ : coeficiente de difusión para la mezcla de sustancias disueltas.

$\omega_s$ : velocidad de crecimiento. Representa el proceso por el cual una capa de sedimento deja de estar activa debido a la sedimentación de nuevas capas de sedimento. En

ausencia de otros factores complejos como la compactación o la sedimentación no estacionaria, este término es equivalente a la velocidad de sedimentación (Berner, 1980). En ensayos de incubación de sedimentos en laboratorio este término puede ser despreciado, así como en escalas de tiempo pequeñas (Di Toro, 2001). En nuestro caso, aunque la escala de tiempo abordada es relativamente amplia (3 años), y teniendo en cuenta las cifras de tasa de sedimentación publicadas por otros autores (3-5 mm/año, véase capítulo 2) podría haberse producido un aumento de la capa de sedimentos de unos 15 mm. Sin embargo, dada la facilidad de resuspensión del sedimento, que provoca una mezcla de las capas más superficiales, y con la finalidad de simplificar el modelo, se ha despreciado este término. No obstante, se considera de gran interés incorporarlo en un futuro, al igual que otros procesos.

$\Sigma R_j$ : es el término fuente/sumidero, que engloba todos los procesos de producción (fuente) y reacción (sumidero) que afectan a la variable en cuestión.

#### 4.4.4. Ecuaciones para cada variable de estado.

##### 4.4.4.1. POC<sub>1</sub>.

El POC<sub>1</sub> es la fracción rápidamente biodegradable del Carbono Orgánico Particulado total. Los procesos que afectan a la variable POC<sub>1</sub> son:

- Mezcla particulada.
- Degradación aerobia, con una constante cinética de primer orden  $k_{POC1}$  y limitada por la disponibilidad de oxígeno mediante la función de Monod.
- Degradación anaerobia, con una constante cinética de primer orden  $k_{POC1SO4}$  y limitada por la disponibilidad de sulfatos con una función de Monod e inhibida por la disponibilidad de oxígeno según una función inversa a la de Monod (o función de inhibición).

Incorporando dichos procesos, la ecuación de balance queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{\partial POC1(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{pz} \cdot \frac{\partial POC1(z)}{\partial z} \right) - k_{POC1} \cdot \theta_{POC1}^{T-20} \cdot \frac{OD}{OD + K_{MO_2}} \cdot POC1 - \\ - k_{POC1SO_4} \cdot \theta_{POC1SO_4}^{T-20} \cdot \frac{K_{MO_2}}{OD + K_{MO_2}} \cdot \frac{SO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + K_{MSO_4}} \cdot POC1 \end{aligned} \quad (26)$$

Donde  $k_{POC1}$  y  $k_{POC1SO4}$  son las constantes cinéticas para los procesos de degradación aerobia y anaerobia respectivamente,  $\theta$  es el factor de corrección por temperatura según

la ecuación de Arrhenius-van't Hoff,  $K_{MO_2}$  es la constante de semisaturación del oxígeno disuelto y  $K_{MSO_4}$  es la constante de semisaturación de los sulfatos.

En la capa superficial se debe añadir una entrada adicional de POC, la debida al flujo de materia orgánica desde la columna de agua. De este flujo de C ( $J_{POC}$ ) una fracción corresponde a la fracción rápidamente biodegradable ( $f_{POC1}$ ), a la que se suele asignar un valor del 65% (Di Toro *et al.* 1996, 2001; Carbonaro *et al.* 2005). La introducción del flujo en la ecuación de balance de la capa superficial, como fuente en el término  $\Sigma R_j$  se realiza mediante la expresión  $+ J_{POC} \cdot f_{POC1} \cdot \frac{1}{H_1}$  siendo  $H_1$  el espesor de la capa superficial y  $f_{POC1}$  es la fracción de POC1 en el flujo de carbono desde la columna de agua.

#### 4.4.4.2. POC<sub>2</sub>.

El POC<sub>2</sub> es la fracción lentamente biodegradable del Carbono Orgánico Particulado total. Se asume que es particulado, esto es, no tiene fracción disuelta. Los procesos que afectan a la variable POC<sub>2</sub> son:

- Mezcla particulada.
- Degradación aerobia, con una constante cinética de primer orden  $k_{POC2}$  y limitada por la disponibilidad de oxígeno mediante la función de Monod.
- Degradación anaerobia, con una constante cinética de primer orden  $k_{POC2SO_4}$  y limitada por la disponibilidad de sulfatos con una función de Monod e inhibida por la disponibilidad de oxígeno según la función inversa a la de Monod.

Incorporando dichos procesos, la ecuación de balance queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{\partial POC2(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{pz} \cdot \frac{\partial POC2(z)}{\partial z} \right) - k_{POC2} \cdot \theta_{POC2}^{T-20} \cdot \frac{OD}{OD + K_{MO_2}} \cdot POC2 - \\ - k_{POC2SO_4} \cdot \theta_{POC2SO_4}^{T-20} \cdot \frac{K_{MO_2}}{OD + K_{MO_2}} \cdot \frac{SO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + K_{MSO_4}} \cdot POC2 \end{aligned} \quad (27)$$

Donde  $k_{POC2}$  y  $k_{POC2SO_4}$  son las constantes cinéticas para los procesos de degradación aerobia y anaerobia respectivamente,  $\theta$  es el factor de corrección por temperatura según la ecuación de Arrhenius-van't Hoff,  $K_{MO_2}$  es la constante de semisaturación del oxígeno disuelto y  $K_{MSO_4}$  es la constante de semisaturación de los sulfatos.

Del flujo de C ( $J_{POC}$ ) una fracción corresponde a la fracción lentamente biodegradable ( $f_{POC2}$ ), a la que se suele asignar un valor del 25% (Di Toro *et al.* 1996, 2001;

Carbonaro *et al.* 2005). Al igual que para el POC1, la introducción del flujo en la ecuación de balance de la capa superficial, como fuente en el término  $\Sigma R_j$  se realiza mediante la expresión  $+J_{POC} \cdot f_{POC2} \cdot \frac{1}{H_1}$  siendo  $H_1$  el espesor de la capa superficial y  $f_{POC2}$  es la fracción de POC2 en el flujo de carbono desde la columna de agua.

#### 4.4.4.3. Oxígeno disuelto.

El oxígeno disuelto en el agua intersticial se ve afectado por procesos que lo consumen y por los mecanismos de transporte:

- Difusión desde la columna de agua y a través del perfil del sedimento.
- Consumo en la degradación aerobia de la materia orgánica, rápidamente y lentamente biodegradable.
- Consumo en la oxidación de sulfuro de hierro.
- Consumo en la oxidación de sulfuro de zinc.

Incorporando dichos procesos, la ecuación de balance queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial OD(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_d \cdot \frac{\partial OD(z)}{\partial z} \right) - a_{ODPOC} \cdot \left( k_{POC1} \cdot \theta_{POC1}^{T-20} \cdot \frac{OD}{OD + K_{MO_2}} \cdot \frac{1}{\phi} \cdot POC1 + k_{POC2} \cdot \theta_{POC2}^{T-20} \cdot \frac{OD}{OD + K_{MO_2}} \cdot \frac{1}{\phi} \cdot POC2 \right) - a_{ODFeS} \cdot OD \cdot \frac{1}{\phi} \cdot \left( f_d \cdot k_{FeSd} \cdot \theta_{FeS}^{T-20} \cdot FeS + f_p \cdot k_{FeSp} \cdot \theta_{FeS}^{T-20} \cdot FeS \right) - a_{ODZnS} \cdot OD \cdot \frac{1}{\phi} \cdot k_{ZnS} \cdot \theta_{ZnS}^{T-20} \cdot ZnS \quad (28)$$

Donde los coeficientes  $a_{ODPOC}$  (2.67 g O<sub>2</sub>/g C),  $a_{ODFeS}$  (2.25 mol O<sub>2</sub>/mol FeS) y  $a_{ODZnS}$  (2 mol O<sub>2</sub>/mol ZnS) son los coeficientes estequiométricos que indican la cantidad de oxígeno disuelto por unidad de POC, FeS y ZnS oxidados, que se obtienen de las reacciones de oxidación contempladas en el esquema del modelo (Figura 26).  $k_{FeSd}$ ,  $k_{FeSp}$  y  $k_{ZnS}$  son las constantes cinéticas de oxidación de la fracciones disuelta ( $f_d \cdot FeS$ ) y particulada ( $f_p \cdot FeS$ ) del FeS y del ZnS (particulado). Cada proceso se encuentra corregido por la temperatura mediante los correspondientes factores de corrección según la ecuación de Arrhenius-van't Hoff:  $\theta_{FeS}$  y  $\theta_{ZnS}$ . Cada término se divide por la porosidad ( $\phi$ ) para expresar las concentraciones en masa por unidad de volumen de agua intersticial.

#### 4.4.4.4. Sulfuro de hierro.

El sulfuro de hierro, que puede encontrarse en fase disuelta o particulada, sufre los siguientes procesos:

- Difusión de las fracciones disuelta y particulada.
- Producción por degradación anaerobia de la materia orgánica (POC1 y POC2).
- Pérdida por oxidación de las fracciones disuelta y particulada.
- Pérdida por reacción de desplazamiento de FeS a ZnS.

Teniendo en cuenta dichos procesos, la ecuación de balance viene representada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial FeS(z)}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial z} \left( (f_p \cdot D_{pz} + f_d \cdot D_d) \cdot \frac{\partial FeS(z)}{\partial z} \right) + \\ & + a_{FeSPOC} \cdot \frac{K_{MO_2}}{OD + K_{MO_2}} \cdot \frac{SO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + K_{MSO_4}} \cdot (k_{POC1sSO_4} \cdot \theta_{POC1sSO_4}^{T-20} \cdot POC1 + k_{POC2sSO_4} \cdot \theta_{POC2sSO_4}^{T-20} \cdot POC2) - \\ & - OD \cdot (f_d \cdot k_{FeSd} \cdot \theta_{FeS}^{T-20} \cdot FeS + f_p \cdot k_{FeSp} \cdot \theta_{FeS}^{T-20} \cdot FeS) - k_{disp} \cdot f_{dZn} \cdot Zn_{dad} \cdot FeS \end{aligned} \quad (29)$$

Donde  $a_{FeSPOC}$  (0.5 mol S/mol C) es el coeficiente estequimétrico que indica la cantidad de FeS que se produce por unidad de POC degradado de forma anaerobia (empleando el sulfato como aceptor de electrones),  $k_{disp}$  es la constante cinética para la reacción de desplazamiento de FeS a ZnS y  $f_{dZn}$  es la fracción disuelta de Zn. El resto de parámetros que aparecen en la ecuación ya han sido definidos con anterioridad.

Para tener en cuenta que el FeS puede encontrarse en forma disuelta y particulada se ha adoptado la aproximación del equilibrio de partición realizada por Di Toro (2001), que es una forma sencilla de incorporar al modelo ambas fracciones, sin necesidad de introducir la modelación del pH que sería necesaria para modelar la química de las fases disuelta y sólida con mayor detalle, lo que complicaría en exceso el modelo en esta primera fase. De esta manera, el sulfuro de hierro se divide en fracción disuelta ( $f_d$ ) y particulada ( $f_p$ ) mediante un coeficiente de partición que relaciona ambas fracciones, las cuales se estiman a partir de la ecuación de balance de materia y de dicho coeficiente:

$$FeS = \phi \cdot FeS_d + \rho_s \cdot (1 - \phi) \cdot FeS_p \quad (30)$$

$$\pi_{FeS} = \frac{FeS_p}{FeS_d} \quad (31)$$

Combinando la ecuación de balance de materia y la definición del coeficiente de partición se obtienen ambas fracciones:

$$f_d = \frac{\phi \cdot FeS_d}{FeS} = \frac{\phi}{\phi + \rho_s \cdot (1 - \phi) \cdot \pi_{FeS}} \quad (32)$$

$$f_p = 1 - f_d \quad (33)$$

#### 4.4.4.5. Oxi-hidróxido de hierro.

El oxi-hidróxido de hierro es una sustancia particulada. Las reacciones que afectan al mismo son las siguientes:

- Difusión particulada.
- Producción por oxidación de sulfuro de hierro.

La ecuación de balance de materia para el oxi-hidróxido de hierro es:

$$\frac{\partial FeOOH(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{pz} \cdot \frac{\partial FeOOH(z)}{\partial z} \right) + f_d \cdot k_{FeS_d} \cdot \theta_{FeS}^{T-20} \cdot OD \cdot FeS + f_p \cdot k_{FeS_p} \cdot OD \cdot \theta_{FeS}^{T-20} \cdot FeS \quad (34)$$

#### 4.4.4.6. Sulfuro de cinc.

El sulfuro de zinc, sustancia particulada, se ve afectado por las siguientes reacciones:

- Difusión particulada.
- Producción por la reacción de desplazamiento de sulfuro de hierro a sulfuro de zinc.
- Disminución por oxidación.

La ecuación de balance de materia para el sulfuro de cinc es:

$$\frac{\partial ZnS(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{pz} \cdot \frac{\partial ZnS(z)}{\partial z} \right) - k_{ZnS} \cdot \theta_{ZnS}^{T-20} \cdot OD \cdot ZnS + k_{disp} \cdot f_{dZn} \cdot Zn_{dad} \cdot FeS \quad (35)$$

#### 4.4.4.7. Zinc adsorbido y disuelto ( $Zn_{dad}$ ).

La variable  $Zn_{dad}$ , que se compone del cinc disuelto (d) y adsorbido (ad), está influida por los siguientes procesos:

- Difusión de las fracciones disuelta y particulada.
- Producción por oxidación del sulfuro del zinc.
- Desaparición por la reacción de desplazamiento de sulfuro de hierro a sulfuro de zinc.

La ecuación de balance para esta variable queda de la siguiente manera:

$$\frac{\partial Zn_{dad}(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( f_{pZn} \cdot D_{pz} \frac{\partial Zn_{dad}(z)}{\partial z} + f_{dZn} \cdot D_d \frac{\partial Zn_{dad}(z)}{\partial z} \right) + k_{ZnS} \cdot \theta_{ZnS}^{T-20} \cdot OD \cdot ZnS - k_{disp} \cdot f_{dZn} \cdot Zn_{dad} \cdot FeS \quad (36)$$

La distribución del  $Zn_{dad}$  entre sus fracciones disuelta y particulada se ha planteado de la misma forma que para el FeS, mediante el empleo de un coeficiente de partición. La fracción particulada corresponde al Zn adsorbido bien a oxi-hidróxidos de hierro bien a POC. Por tanto, la variable  $Zn_{dad}$  se divide en fracción disuelta ( $f_{dZn}$ ) y particulada ( $f_{pZn}$ ) mediante un coeficiente de partición que relaciona ambas fracciones, las cuales se estiman a partir de la ecuación de balance de materia y de dicho coeficiente:

$$Zn_{dad} (Zn_{disuelto+adsorbido}) = \phi \cdot Zn_d + \rho_s \cdot (1 - \phi) \cdot Zn_{ad} \quad (37)$$

Donde  $Zn_d$  es el zinc disuelto y  $Zn_{ad}$  es el adsorbido.

$$\pi_{Zn_{dad}} = \frac{Zn_{ad}}{Zn_d} \quad (38)$$

Combinando la ecuación de balance de materia y la definición del coeficiente de partición se obtienen ambas fracciones:

$$f_{dZn} = \frac{\phi \cdot Zn_d}{Zn_{dad}} = \frac{\phi}{\phi + \rho_s \cdot (1 - \phi) \cdot \pi_{Zn_{dad}}} \quad (39)$$

$$f_{pZn} = 1 - f_{dZn} \quad (40)$$

La capa superficial puede recibir un flujo de  $Zn_{dad}$  desde la columna de agua. Este flujo de  $Zn_{dad}$  desde la columna de agua se incorpora al término  $\Sigma R_j$  mediante la expresión  $+ J_{Zn_{ad}} \cdot \frac{1}{H_1}$  siendo  $H_1$  el espesor de la capa superficial. Por otro lado, la capa superficial intercambia  $Zn_d$  con la columna de agua mediante el mecanismo de difusión.

#### 4.4.4.7. Zinc total.

El zinc total se calcula aplicando el porcentaje de extracción al  $SEM_{Zn}$ , siendo este último la suma de ZnS y  $Zn_{dad}$ . Como porcentaje de extracción se toma el valor medio obtenido en las dos últimas campañas, en las cuales se determinaron las concentraciones totales de metales.

#### 4.4.5. Resolución numérica del modelo.

La resolución del modelo planteado en el presente trabajo se ha llevado a cabo en estado transitorio, empleando para ello un método numérico explícito. Los métodos explícitos aproximan la derivada espacial para un nivel de tiempo (t), mientras que en los métodos implícitos, la derivada espacial se aproxima en un nivel de tiempo posterior (t+1) (Chapra y Canale, 2003).

La ecuación de balance de materia planteada requiere aproximaciones de la segunda derivada en el espacio y de la primera derivada en el tiempo. La segunda derivada se representa mediante una diferencia dividida finita centrada en el espacio, para un nivel de tiempo t.

$$\frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} = \frac{C_t^{z+1} - 2 \cdot C_t^z + C_t^{z-1}}{\Delta z^2} \quad (41)$$

La primera derivada con respecto al tiempo se aproxima mediante una diferencia finita hacia delante:

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = \frac{C_{t+1}^z - C_t^z}{\Delta t} \quad (42)$$

Como muestra de ejemplo se presenta la aplicación del método numérico descrito a la ecuación de balance de materia general. Se incorporan, a modo de ejemplo, dos procesos en los que aparece la influencia del oxígeno mediante expresiones tipo Monod, una de saturación y una de inhibición.

$$C_{t+1}^z = C_t^z + \left( D_{pz} \cdot \frac{C_t^{z+1} - 2 \cdot C_t^z + C_t^{z-1}}{\Delta z^2} - k \cdot \theta^{T-20} \cdot \frac{OD_t^z}{OD_t^z + K_{MO2}} \cdot C_t^z - k' \cdot \theta^{T-20} \cdot \frac{K_{MO2}}{K_{MO2} + OD_t^z} \right) \cdot \Delta t \quad (43)$$

Las **condiciones en la frontera** son las correspondientes a la capa superficial del sedimento y la capa del fondo. La capa superficial es la que está en la interfase agua-sedimento, por tanto se ve afectada por la concentración en el agua sobrenadante, y se resuelve de la siguiente manera para las variables disueltas:

$$C_{t+1}^1 = C_t^1 + \left( D_d \cdot \frac{C_t^2 - 2 \cdot C_t^1 + C_t^0}{\Delta z^2} + \sum_j R_j \right) \cdot \Delta t \quad (44)$$

Donde, el superíndice <sup>0</sup> indica la concentración en el agua sobrenadante.

Para las variables particuladas se considera que no existe mezcla con el agua sobrenadante:

$$C_{t+1}^1 = C_t^1 + \left( D_{pz} \cdot \frac{C_t^2 - C_t^1}{\Delta z^2} + \sum_j R_j \right) \cdot \Delta t \quad (45)$$

En la capa de fondo del sedimento se puede asumir un gradiente plano (Chapra, 1997), lo que quiere decir que el transporte neto a través de la capa de fondo es cero. Esta última capa de fondo viene representada por el superíndice <sup>n</sup>.

$$C_{t+1}^n = C_t^n + \left( (f_p \cdot D_{pz} + f_d \cdot D_d) \cdot \frac{C_t^{n-1} - C_t^n}{\Delta z^2} + \sum_j R_j \right) \cdot \Delta t \quad (46)$$

El  $\Delta z$  empleado para resolver el sistema de ecuaciones no lineales es variable con la profundidad. Ello permite obtener un mayor detalle en las capas más superficiales a la vez que se evita una dispersión artificial (numérica) de las variables en el perfil del sedimento. La expresión utilizada para aumentar el  $\Delta z$  con la profundidad es equivalente a una de las alternativas propuestas por Meysman *et al.* (2003) y toma la siguiente forma:

$$\Delta z = 0.0015 \cdot e^{0.022z} \quad (47)$$

El  $\Delta t$  empleado es de 0.002 d, el cual ha dilatado el tiempo de cálculo del modelo pero ha sido necesario para evitar la inestabilidad numérica.

Las **condiciones iniciales** impuestas al modelo son las correspondientes a la primera campaña realizada (mar-2009). Para ello es necesario realizar una serie de estimaciones a partir de los datos experimentales obtenidos en las analíticas realizadas. A continuación se describen cómo se han estimado las condiciones iniciales para las distintas variables de estado a modelar:

- POC1 y POC2. El carbono orgánico particulado se estima a partir de los datos de materia orgánica, aplicando el factor de conversión MO/Corg obtenido en las dos últimas campañas. Las dos fracciones a modelar (POC1 y POC2) se estiman a partir del Corg obtenido según lo anterior, manteniendo la proporción propuesta en Di Toro (2001) de 1:10 para POC1:POC2.
- FeS: para esta variable se toman los valores de AVS menos el valor de ZnS. Aunque el término AVS puede incluir más formas de sulfuros, tal y como se explicó en la introducción, para el modelo se asume que las concentraciones de AVS son equivalentes a las de FeS (restando el ZnS).

- FeOOH: a esta variable se han asignado los valores resultantes de restar la concentración de AVS al hierro extraído simultáneamente, es decir, se asume que el exceso de Fe respecto a AVS corresponde a oxi-hidróxidos de hierro.
- ZnS: se asigna el valor del zinc extraído simultáneamente ( $SEM_{Zn}$ ) a los AVS menos un porcentaje asignado al  $Zn_{dad}$ .
- $Zn_{dad}$ : esta variable incluye el Zn adsorbido y el disuelto, como datos de partida se ha tomado un porcentaje del  $SEM_{Zn}$  tal que el  $Zn_d$  fuera del orden del medido en el agua intersticial (en mar-12).
- ZnT: el Zn total inicial se calcula aplicando el porcentaje de extracción medio ( $SEM_{Zn}/Zn\ total*100$ ) obtenido al valor de  $SEM_{Zn}$  obtenido en la primera campaña.

La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales que conforman el modelo, transformadas en algebraicas mediante el método numérico empleado, se ha llevado a cabo en el software *Mathematica 7*. En un primer momento, el modelo fue implementado en *Excel* pero dado el requerimiento de incrementos de tiempo muy pequeños, fue necesario pasar a un software de cálculo más potente como el *Mathematica* en el cual se confeccionó un programa para su resolución. El programa desarrollado consiste en un bucle doble anidado (tiempo-profundidad) en el que se calculan, para cada paso de tiempo, los perfiles correspondientes a cada una de las variables a partir de los perfiles del tiempo anterior. En la Figura 27 se muestra un diagrama de flujo del programa desarrollado.

En el bucle tiempo se emplean dos vectores por cada variable de estado del modelo. Estos vectores van sustituyéndose sucesivamente el uno al otro a medida que avanza el tiempo, hasta completar el número de iteraciones indicado, el cual es igual a la duración del periodo a simular dividido por el  $\Delta t$ . Este funcionamiento fue seleccionado para no almacenar los valores de cada perfil en cada paso de tiempo, ya que debido al elevado número de iteraciones a realizar, la matriz generada llegó a superar la capacidad de memoria del programa. No obstante, en el interior de dicho bucle se introdujo una instrucción para que el programa guarde los perfiles correspondientes a los instantes que le son indicados, que en este caso coincide con los momentos en los que se realizaron los muestreos.

Anidado al bucle tiempo, se encuentra el bucle profundidad, cuya función es calcular el valor de las variables para las distintas capas contempladas en el modelo, es decir, calcular el perfil de la variable en el instante en el que se encuentra el bucle tiempo.

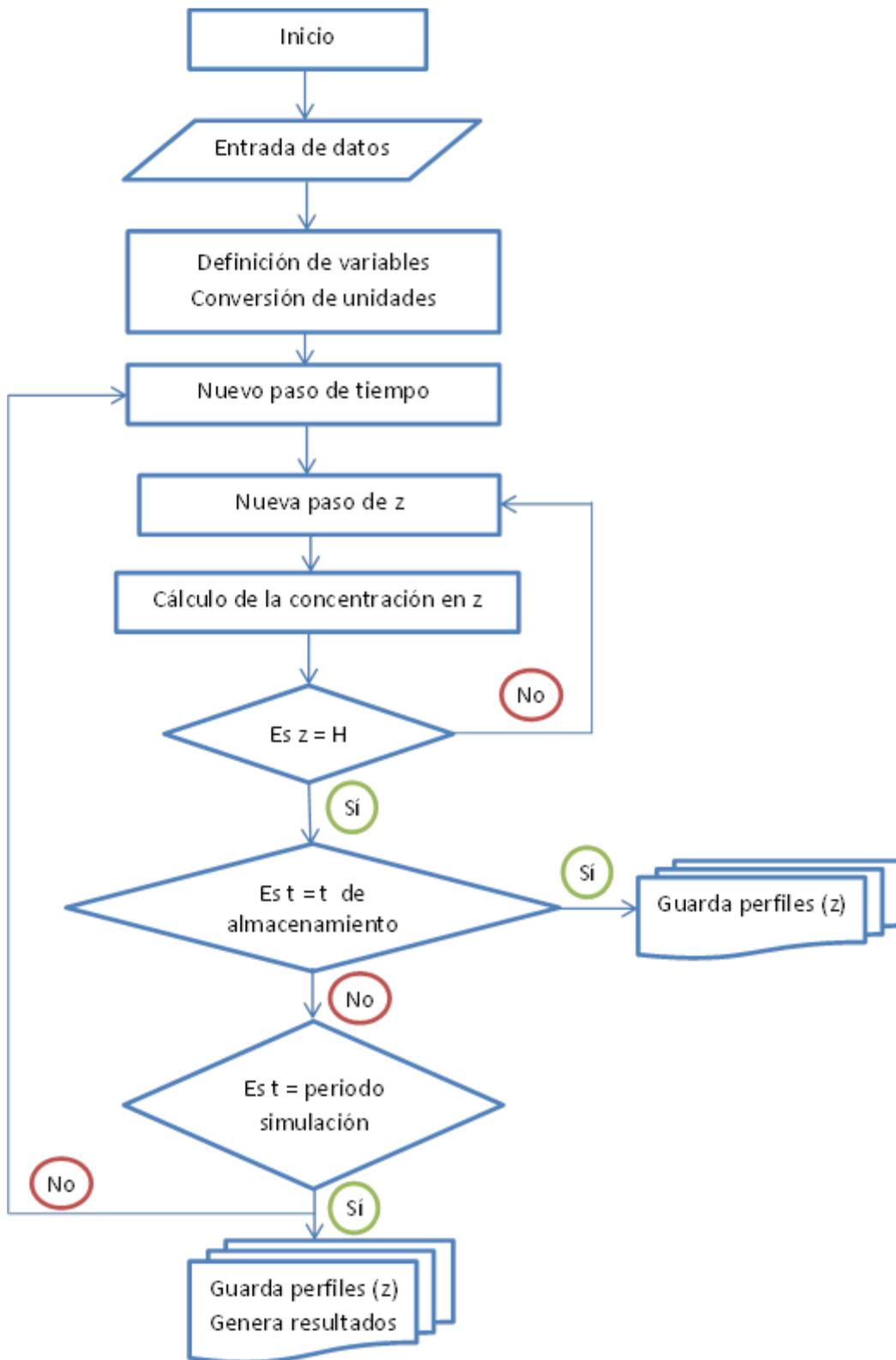


Figura 27. Diagrama de flujo del programa para la resolución del modelo.

## **5. Resultados y discusión**

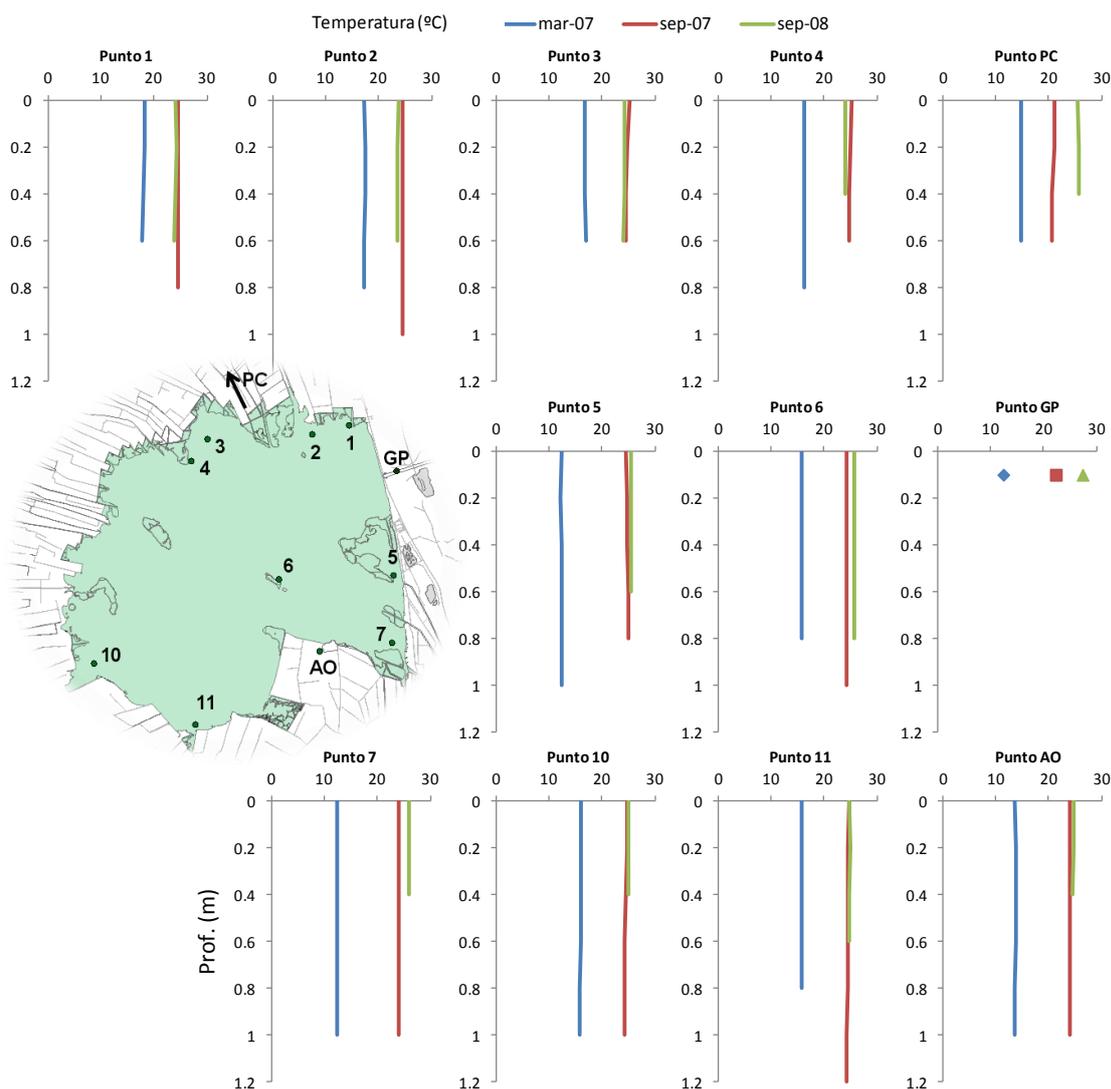
---

### **5.1. Fase I: Estudio preliminar del sedimento superficial.**

En el presente apartado se exponen y discuten los resultados de la Fase I del presente proyecto de investigación, que corresponde al estudio sobre el sedimento superficial del lago de la Albufera y su entorno. En este estudio preliminar se analizaron diversas características del sedimento como su humedad, el contenido de materia orgánica, la presencia de sulfuros ácidos volátiles y su disponibilidad con relación a los metales extraídos simultáneamente a los AVS. Adicionalmente, en la tercera campaña de muestreo se analizó también la concentración total de los metales estudiados, con la finalidad de conocer el porcentaje de metal que era extraído en el método AVS-SEM. En cada campaña de muestreo, se midieron in situ parámetros físico-químicos en el perfil de la columna de agua, desde la superficie hasta la interfase con el sedimento. Se exponen en primer lugar los datos de la columna de agua y a continuación los resultados de los análisis del sedimento.

### 5.1.1. Calidad de la columna de agua.

En esta primera fase se realizaron mediciones de parámetros físico-químicos in situ. En cada punto de muestreo se midieron los parámetros conductividad, pH, temperatura, oxígeno disuelto y su porcentaje de saturación en el perfil de la columna de agua, registrando las lecturas de las sondas cada 20 cm, desde la superficie hasta la interfase agua-sedimento. En las Figura 28 a 31 se muestran los perfiles medidos en cada punto en las tres campañas de muestreo superficial.



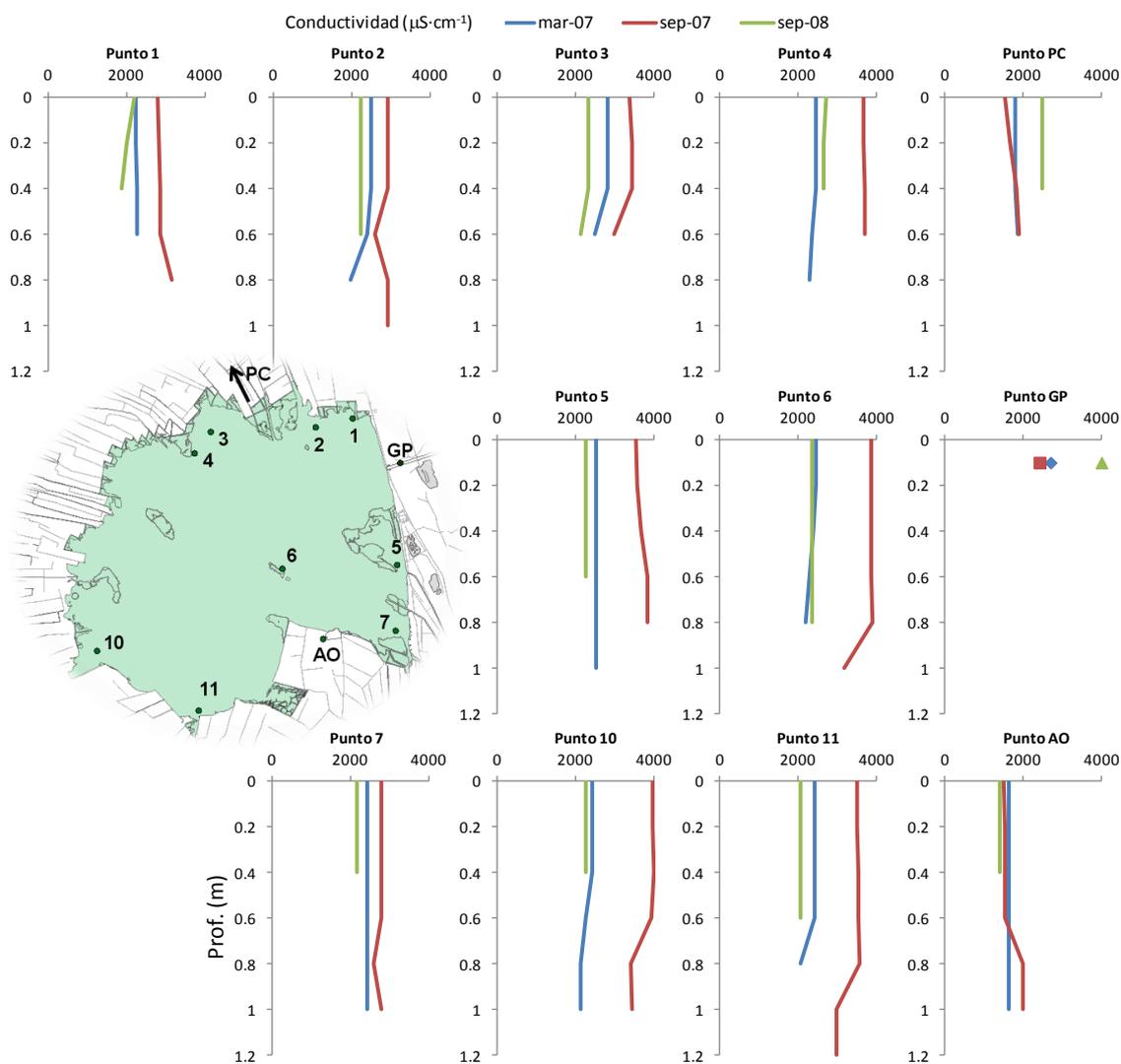
**Figura 28.** Perfiles en profundidad de temperatura en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

En la Figura 28 se puede observar que los perfiles de temperatura fueron muy homogéneos, no observándose la existencia de un gradiente con la profundidad, como es habitual en lagos someros (Scheffer, 2004). La diferencia de temperaturas entre marzo, con una temperatura media de 15°C, y septiembre, con una media de 24°C, se situó en

torno a los 9°C. La temperatura de las dos campañas realizadas en septiembre fue muy similar.

La profundidad de los perfiles coincide con la profundidad de la columna de agua en cada muestreo y punto. Entre mar-07 y sep-07 se produjo un ligero aumento de la profundidad, pero en general fueron muy similares. El nivel del lago es regulado por la Junta de desagüe y está supeditado a las necesidades del cultivo del arroz. Normalmente en marzo el nivel del agua puede ser menor para facilitar las labores del arrozal y en septiembre puede ser algo más alto debido al vaciado de los campos. Sin embargo, en sep-08 sí que se observó un descenso considerable del nivel respecto a las campañas anteriores. Esta observación coincide con los niveles medidos por la CHJ en el lago, según el informe de la red hidromorfológica del cuarto trimestre del año hidrológico 2007-08, disponible en su página web. La razón por la cual los niveles eran apreciablemente más bajos que en años anteriores fue porque los volúmenes de salidas fueron muy altos en septiembre y en los meses previos, debido a que este año hidrológico fue el más lluvioso de los tres últimos años. Este hecho se ve también reflejado en los perfiles de conductividad, que se comentan a continuación.

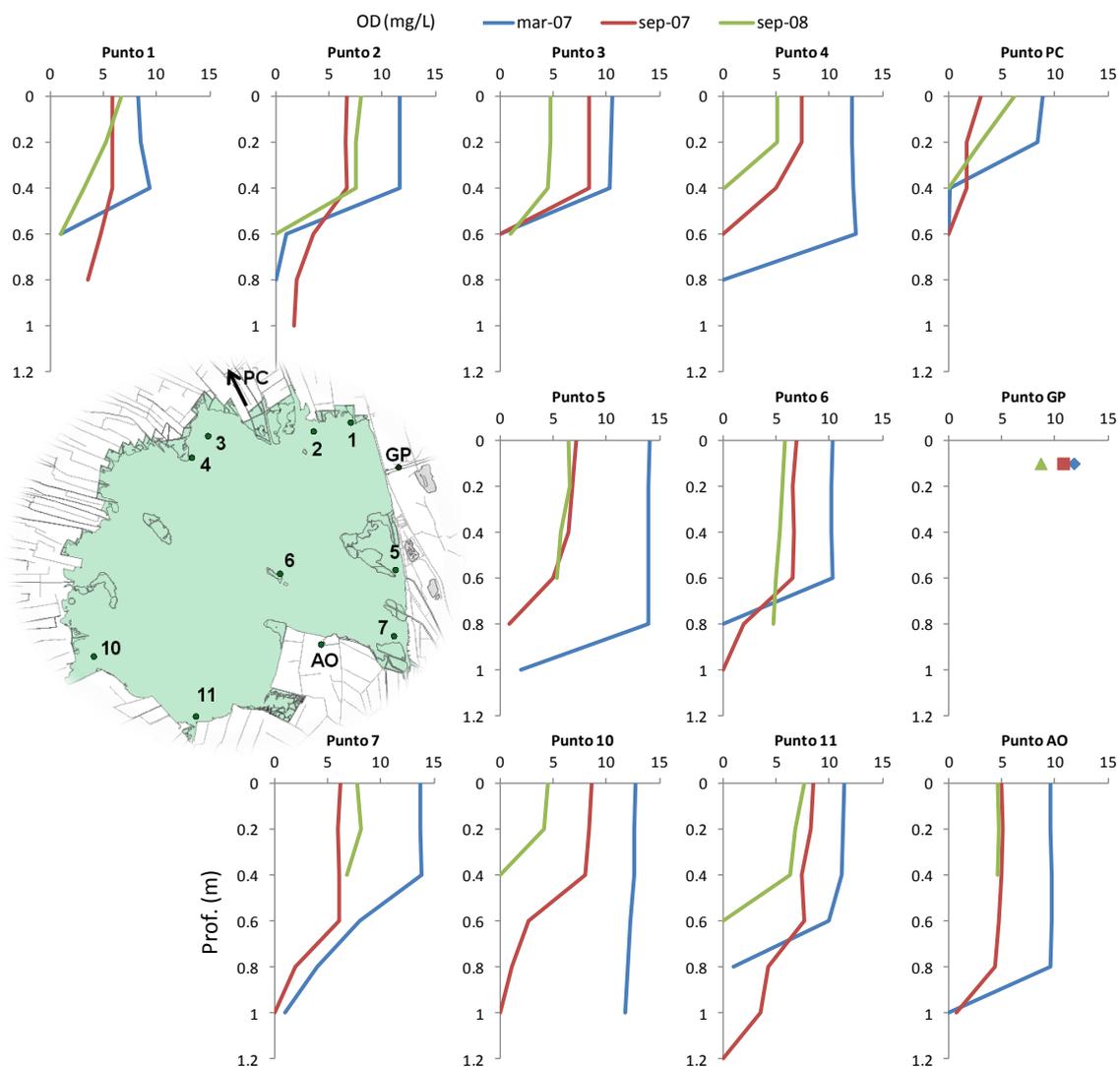
La Figura 29 contiene los perfiles de conductividad eléctrica a 25°C. En ellos se puede observar la elevada conductividad del lago, con valores superiores a 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en todos los puntos interiores del lago. Esta elevada conductividad es consecuencia de la escasa renovación de sus aguas, lo que representa parte de la problemática del lago, tal y como se comentaba en el apartado de descripción del área de estudio. En 2007, se produjo un incremento importante de la conductividad entre marzo y septiembre, de casi 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en término medio, debido a las escasas aportaciones que se producen entre mayo y agosto y a las mayores tasas de evaporación (Soria *et al.* 2005). El incremento fue mayor en la zona central (puntos 5 y 6) y sur (puntos 10 y 11). El punto 7 no experimentó un incremento tan brusco al tratarse de una zona más renovada por los caudales procedentes de las acequias Overa y Dreta (Soria y Vicente, 2002; Soria *et al.* 2005; Mondría, 2010). Sin embargo, entre septiembre de 2007 y de 2008 la renovación del lago fue mayor, debido a las mayores lluvias ocurridas en el año hidrológico 2007-08, provocando un descenso de la conductividad a niveles incluso inferiores a los medidos en marzo de 2007. En esta última campaña, los niveles de conductividad dentro del lago fueron similares en todos los puntos de muestreo.



**Figura 29.** Perfiles en profundidad de conductividad en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

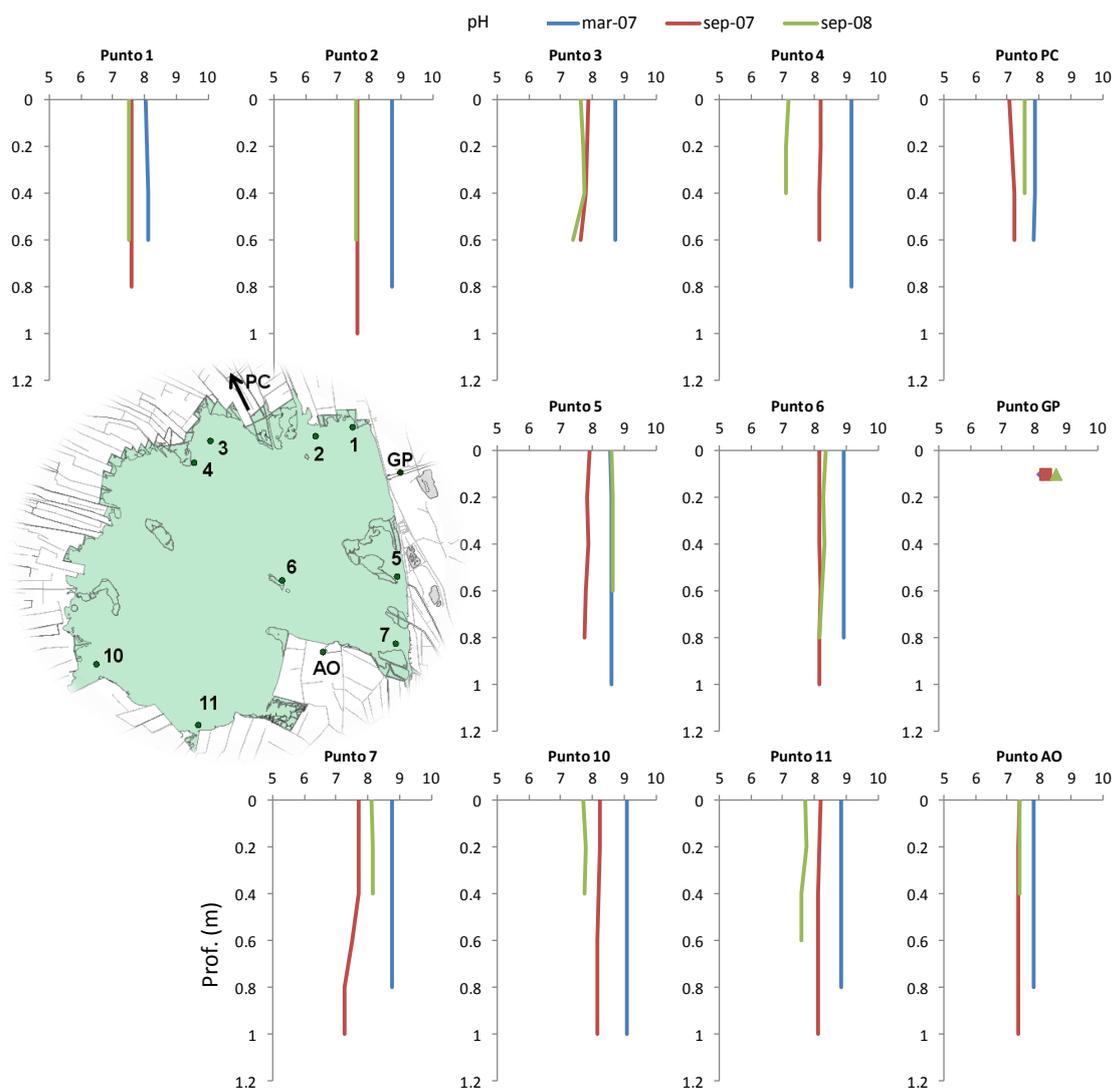
En las Figura 30 y 31 se presentan los perfiles de oxígeno disuelto y pH respectivamente. Ambas variables están relacionadas entre sí en masas de agua eutróficas como la Albufera. En los perfiles de oxígeno se puede observar un gradiente agudo en muchos de los puntos estudiados, llegando a registrarse valores de cero en varios casos. En la parte superficial de la columna de agua, el oxígeno en marzo-07 fue generalmente superior al medido en septiembre, tanto de 2007 como de 2008, lo que indica una mayor actividad fotosintética. De hecho, en marzo la mayor parte de los puntos se encontraba sobresaturada de oxígeno en los 40-60 cm más superficiales, alcanzándose valores de sobresaturación en torno al 130% en los puntos 2, 4, 5, 7 y 10.

El hecho de que el oxígeno disminuya de forma tan acusada a partir de cierta profundidad está relacionado con la demanda de oxígeno que ejerce el sedimento, ya que el último valor del perfil coincide con la zona de transición entre agua y sedimento.



**Figura 30.** Perfiles en profundidad de oxígeno disuelto en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

Los valores de pH (Figura 31) son altos en todos los puntos y muestreos, situándose entre 7 y 9. Al igual que el oxígeno disuelto, el pH también fue en general más alto en marzo que en septiembre, lo que está relacionado con la mayor actividad fotosintética en este mes. Los perfiles de pH no presentaron variaciones importantes con la profundidad. Estos valores de pH reflejan la elevada alcalinidad de las aguas, además de una alta tasa de fotosíntesis en marzo, como se ha dicho antes, alcanzándose valores en torno a 9 e incluso ligeramente superiores en los puntos 4 y 10.



**Figura 31.** Perfiles en profundidad de pH en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

### 5.1.2. Resultados del sedimento superficial.

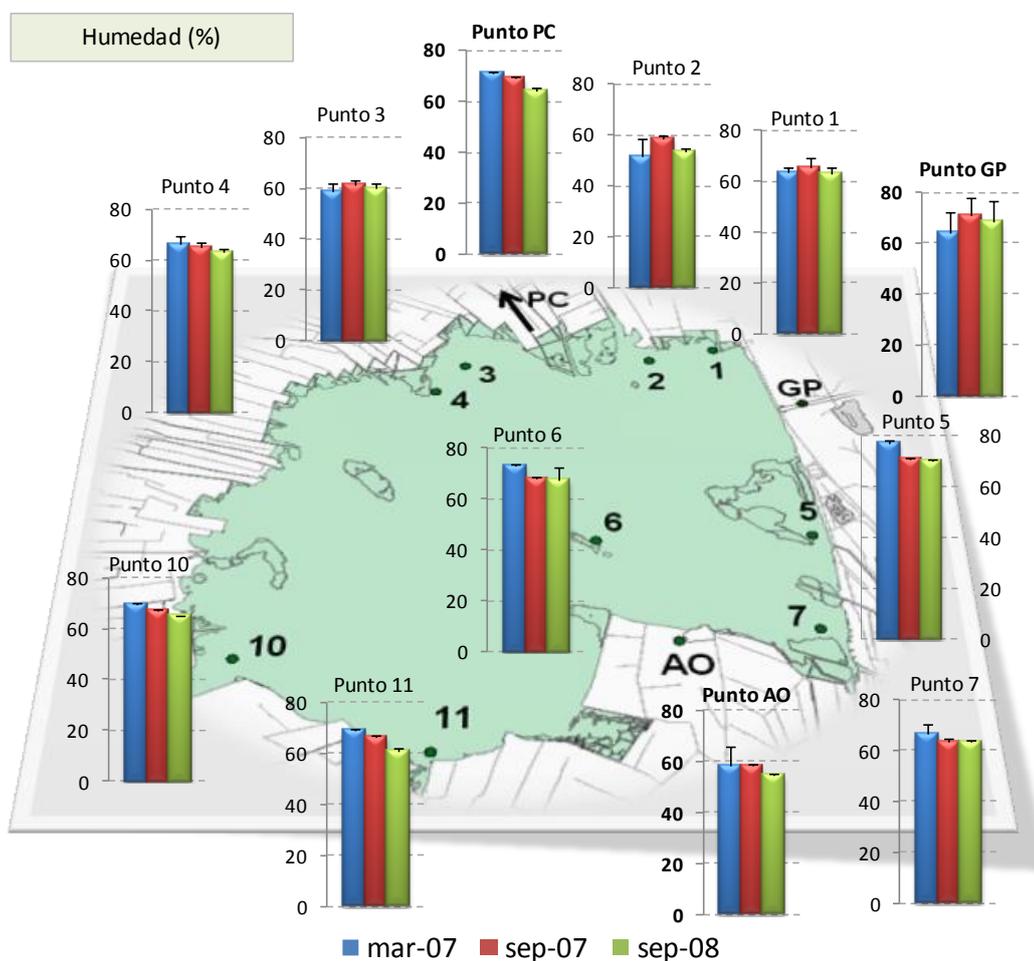
En el presente apartado se exponen los resultados de los análisis del sedimento realizados, los cuales se han dividido por variables. La presentación de resultados se realiza mediante gráficos de columnas ubicados sobre un plano del lago, a fin de visualizar las variaciones espaciales, así como las diferencias entre los puntos internos (1-11) y externos (AO, PC y GP). Dentro de cada gráfico de columnas las series representan, por orden, las campañas de muestreo (mar-07, sep-07, sep-08). Las barras de error sobre cada columna representan la desviación estándar de las tres réplicas analizadas.

Sobre los resultados se discuten aspectos como los niveles de la variable en cuestión, las diferencias observables entre puntos y zonas del lago y la variación temporal si la hay. Todo ello sobre la base de los análisis estadísticos realizados, cuya descripción se

encuentra en el apartado 4.3. El análisis estadístico se realizó sobre los datos internos del lago, se compararon por un lado los resultados obtenidos en los tres muestreos y, por otro lado, se clasificaron los puntos en cuatro zonas (norte: puntos 1-4, centro: puntos 5-6, sureste: punto 7 y sur: puntos 10-11) para hacer un análisis espacial.

### 5.1.2.1. Humedad.

La humedad del sedimento extraído de la Albufera presentó un rango de variación de 51.8 a 77.2%, situándose en casi todos los puntos por encima del 60%. Observando la Figura 32, se puede decir que aparentemente el valor de la humedad es bastante constante con el tiempo, así como bastante homogéneo en el lago, destacando el punto 2 que presentó el menor contenido de humedad. Esta homogeneidad en la humedad puede indicar que la composición granulométrica del sedimento sea también similar en los distintos puntos estudiados.



**Figura 32.** Resultados de humedad (% m.h.) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

El valor medio de la humedad de los puntos internos del lago fue de 66.1, 65.1 y 62.8% para los tres muestreos respectivamente. Las desviaciones estándar de la humedad fueron 7.5, 3.8 y 4.7 respectivamente, lo cual muestra la uniformidad del lago en cuanto a humedad del sedimento. Considerando globalmente los tres muestreos la humedad media fue de 64.7% y la desviación de 5.5%. A pesar de que los valores medios fueron considerablemente similares, según el resultado del análisis estadístico, la humedad medida en sep-08 fue significativamente inferior a las de mar-07 y sep-07 ( $p < 0.05$ ), mientras que las de mar-07 y sep-07 pueden considerarse iguales ( $p > 0.05$ ).

Esta elevada humedad provoca que el sedimento tenga un aspecto semifluido, lo que supone una ventaja para el uso de dragas de succión en el caso de que se llevara a cabo un dragado. Por otro lado, un valor alto de humedad implica la necesidad de grandes superficies de terreno para la disposición del sedimento para su secado.

Si los puntos interiores del lago se clasifican en las 4 zonas definidas, según el análisis estadístico realizado, los valores de humedad presentan diferencias significativas entre zonas ( $p < 0.05$ ). Del análisis post hoc se extrae que las zonas significativamente diferentes entre sí son la norte, con un valor medio de 60.8%, y la zona central, con una humedad media del 71.0%.

En relación con los puntos externos, PC y GP presentan una humedad superior al 60%, mientras que el punto AO tiene una humedad ligeramente inferior a ese valor.

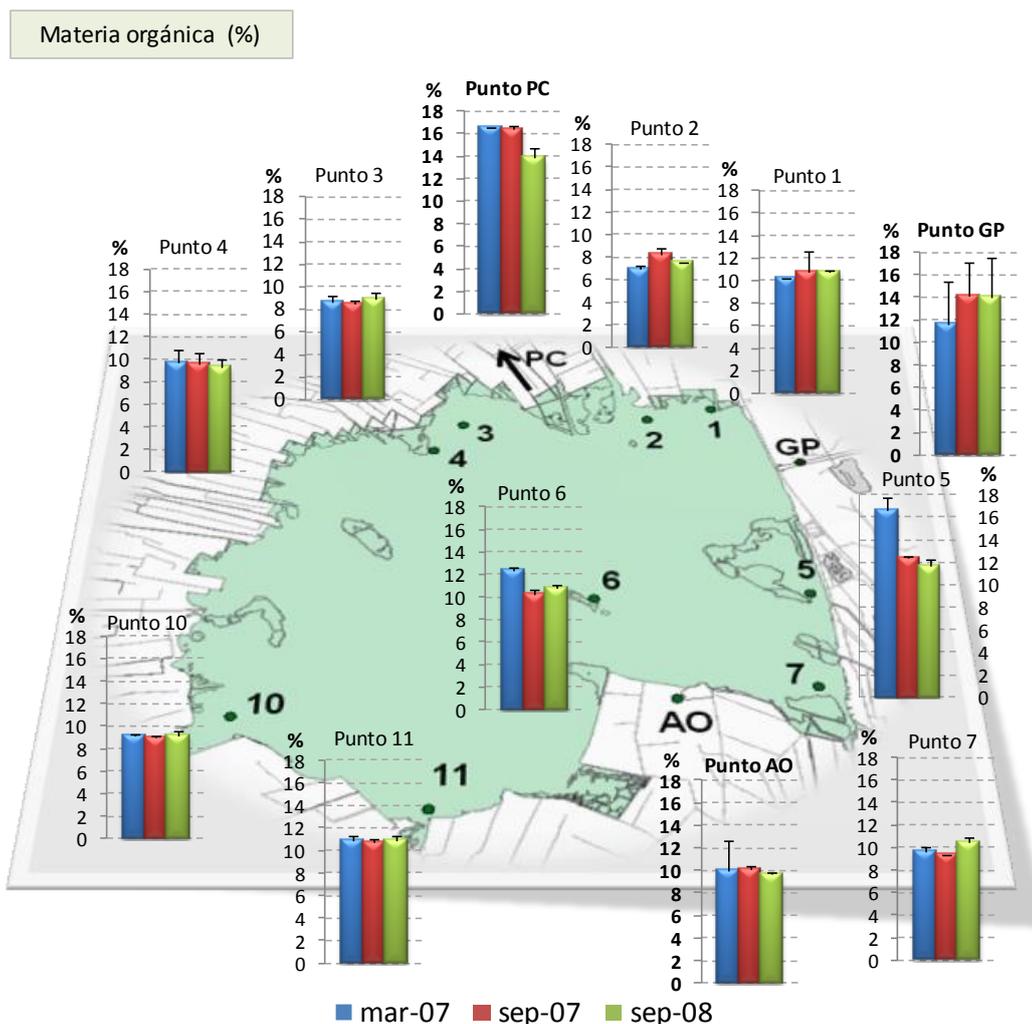
#### **5.1.2.2. Materia orgánica.**

En este apartado se presentan los resultados de materia orgánica, medida como pérdida por calcinación para las tres campañas y por oxidación húmeda para la tercera campaña (sep-08). Los resultados se expresan en porcentaje de masa volatilizada y porcentaje de Corg respectivamente, en ambos casos sobre materia seca (m.s.).

Tal y como se observa en la Figura 33, los puntos internos del lago se sitúan entre un 7.0 y un 10.9% de materia orgánica, excepto los puntos centrales (5 y 6) que adquieren valores superiores según el muestreo, debido a un alto contenido de material vegetal procedente de las islas de vegetación, popularmente conocidas como "matas". El valor medio de todos los puntos interiores en todos los muestreos se sitúa en el 10.1% y la desviación estándar de un 1.9%, o en términos relativos una desviación del 18% (desviación estándar relativa).

Las variaciones temporales del contenido de materia orgánica no son significativas ( $p > 0.05$ ), lo cual parece razonable debido a que tanto los aportes de materia orgánica como la degradación de la misma se produce a velocidades muy bajas. En la bibliografía

se pueden encontrar valores para la constante cinética de degradación de la fracción lentamente biodegradable que se diferencian hasta en dos órdenes de magnitud: entre valores multiplicados por  $10^{-3} \text{ d}^{-1}$  (Westrich y Berner, 1984; Di Toro, 2001, 2005; Wijnsman *et al.* 2003), por  $10^{-4} \text{ d}^{-1}$  (Soetaert *et al.* 1996; Meysman *et al.* 2003; Cai *et al.* 2010) y por  $10^{-5} \text{ d}^{-1}$  (Boudreau y Canfield, 1988). Expresados en  $\text{año}^{-1}$  estos órdenes de magnitud corresponden a 0.365, 0.037 y 0.004  $\text{año}^{-1}$  respectivamente, lo que equivale a decir que anualmente se degrada aproximadamente un 36.5%, un 3.7 o un 0.4% del contenido respectivamente o que su vida media es de 2, 20 o 180 años respectivamente.



**Figura 33.** Resultados de materia orgánica (% m.s.) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

En cuanto a una posible zonificación del lago, las zonas definidas presentan un contenido de materia orgánica significativamente diferente ( $p < 0.05$ ). A partir del análisis post hoc se puede decir que la zona central (puntos 5 y 6, valor medio de 12.3%) presenta un contenido de materia orgánica significativamente superior que la zona norte (valor medio 9.1%) y que la zona sureste (valor medio 9.8%), mientras que las zonas norte,

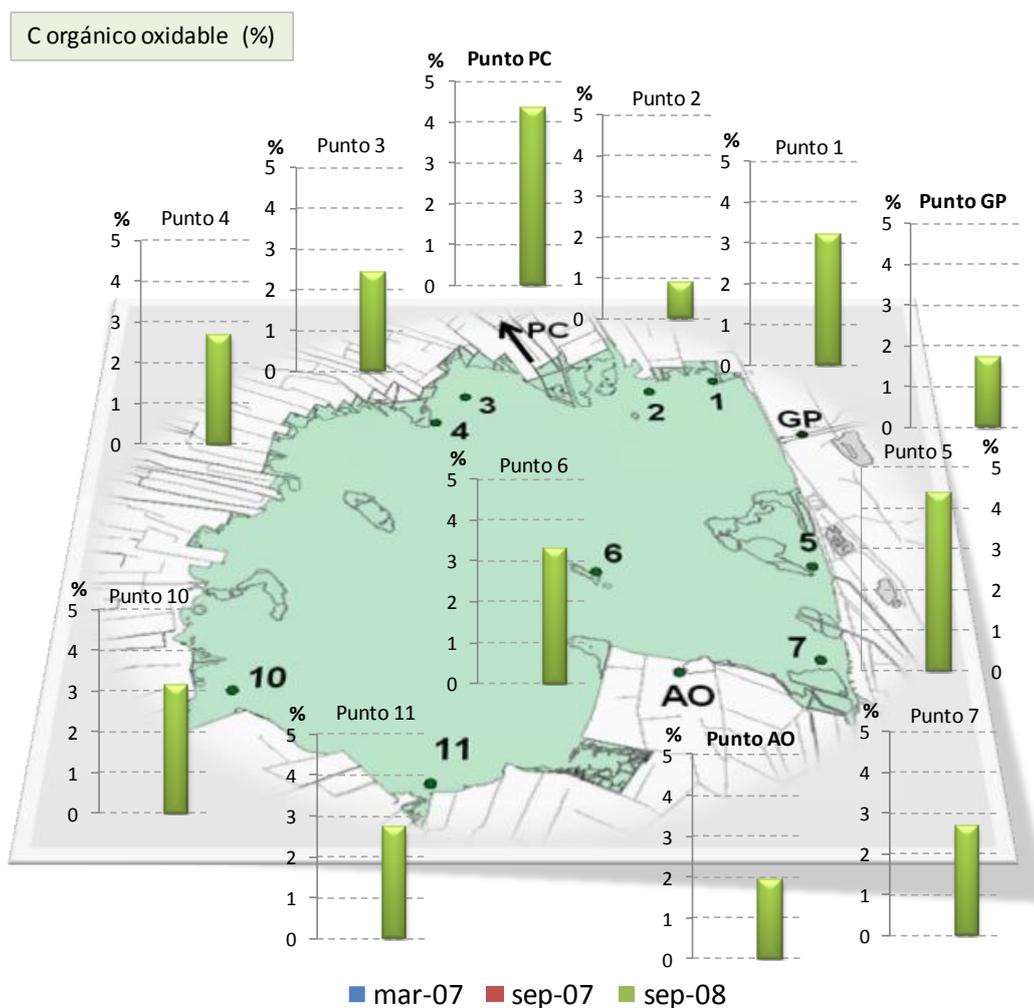
sureste y sur (valor medio 10.0%) pueden considerarse semejantes entre sí, así como la central y la sur entre sí ( $p > 0.05$ ).

Con relación a los puntos externos, el que mayor contenido de materia orgánica presenta es el de la acequia del Puerto de Catarroja (PC). Los sedimentos de las acequias son los que mayor contaminación contienen, debido a que las acequias eran las vías de entrada de los vertidos producidos durante la crisis de la contaminación de los años setenta (Mondría, 2010) y que todavía hoy en día pueden recibir algún vertido puntual no autorizado. El aspecto del sedimento de la acequia PC era un color negro, con un fuerte olor a sulfuro de hidrógeno. Al sumergir la draga en el sedimento, emanaban burbujas de gases, producidos en la descomposición anaerobia de la materia orgánica presente en el mismo.

Cabe mencionar que los valores de materia orgánica presentados en la Figura 33 no fueron corregidos para tener en cuenta la posible pérdida de masa por volatilización de carbonatos, por lo que sobreestiman el contenido de materia orgánica. De esta manera, se obtuvieron resultados comparables a los publicados en estudios previos en los que aplicó pérdida por calcinación sin corrección por carbonatos (550º 16h) (Peris *et al.* 1986). En el citado estudio, en puntos de muestreo cercanos a los del presente trabajo se obtuvieron valores entre 7.5 y 9.2%, los cuales son ligeramente inferiores a los obtenidos en este estudio (7.0-10.9%, sin considerar los puntos centrales), de lo que se deduce que en el periodo transcurrido entre ambos estudios no se ha producido una mejora sustancial en cuanto al contenido de materia volátil.

En la Figura 34 se muestran los resultados de carbono orgánico oxidable, obtenidos por oxidación húmeda en la campaña de sep-08. Los valores de Corg fueron en general altos, superiores al 2% en casi todos los puntos y con un valor medio de 2.8% para los puntos internos y una desviación estándar de 0.9%. Destacan los altos valores de los puntos 5 y 6 (4.3 y 3.3%) y PC (4.3%), lo que concuerda con los resultados de la pérdida por calcinación. También destaca el punto 2, que presentó un contenido de Corg muy bajo, el cual ya se distinguía por presentar un menor valor de materia orgánica pero no tan diferente como en este caso. Este punto se localiza en la zona de influencia del barranco del Poyo, un barranco estacional que en época de lluvias puede aportar grandes caudales de agua llegando a alcanzar los  $538 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (24/10/2000) (MMA, 2004i). Por ello, los sedimentos acumulados en esta zona tienen un carácter más inorgánico, ya que se trata de material aportado por tormentas de carácter torrencial con una gran capacidad erosiva de la cuenca vertiente.

La relación obtenida entre los resultados de materia orgánica y de Corg se analiza en el apartado (5.1.2.7.) dedicado al estudio de relaciones entre variables.



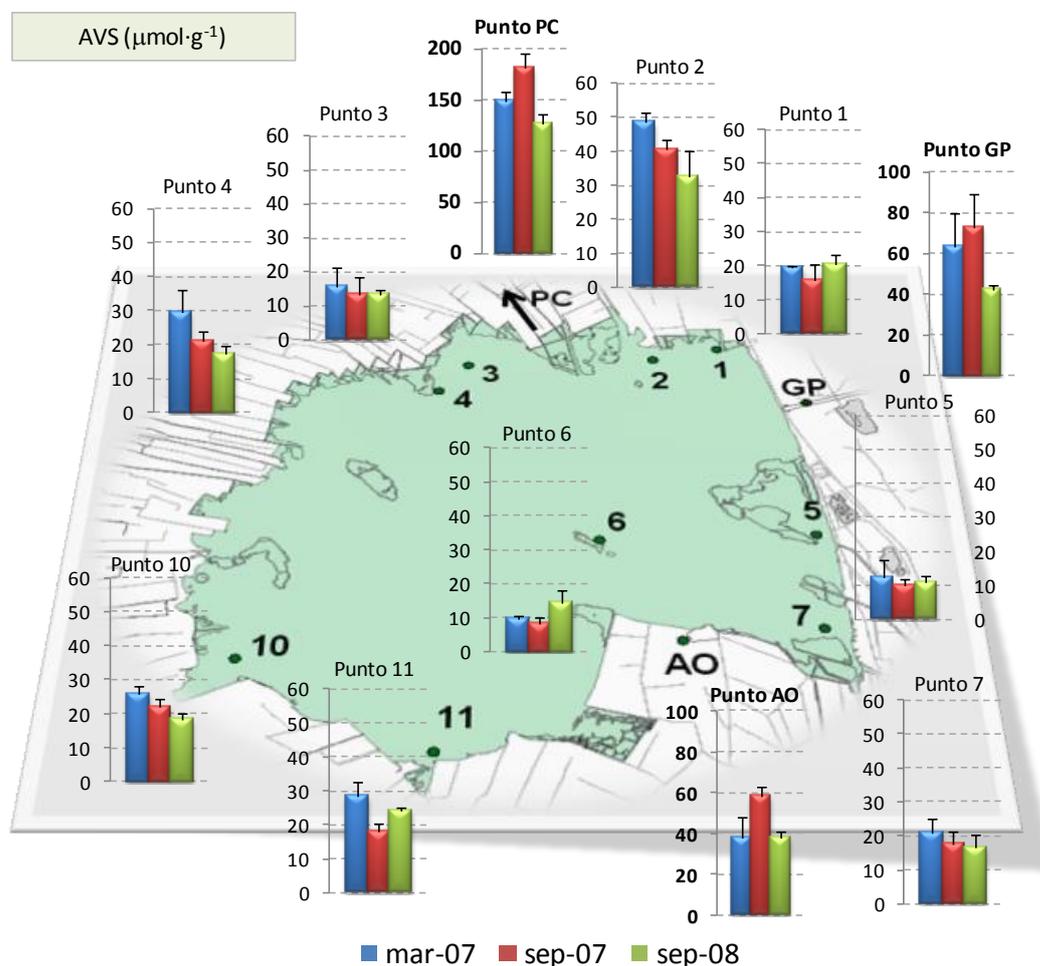
**Figura 34.** Resultados de carbono orgánico oxidable (%C m.s.) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña de 2008.

### 5.1.2.3. Sulfuros ácidos volátiles (AVS).

La concentración de AVS medida en los diferentes puntos y muestreos viene representada en la Figura 35. A diferencia de lo observado en las variables comentadas anteriormente, la concentración de AVS presentó una variabilidad espacial alta, variando entre  $8.45$  y  $48.50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , con una desviación estándar relativa de 46% teniendo en cuenta los tres muestreos, siendo mayor en los muestreos de 2007 (50%) y algo menor en 2008 (35%).

En los puntos interiores del lago se produjo una disminución significativa de mar-07 a sep-07 ( $p < 0.05$ ), de un 20% en término medio, lo cual supuso una variación contraria a lo esperado, ya que siendo la temperatura unos  $9^{\circ}\text{C}$  mayor en septiembre, era esperable encontrar concentraciones mayores en dicho muestreo, como así ocurrió en los puntos externos (PC, GP y AO). Entre los dos muestreos de septiembre no hubo diferencias significativas ( $p > 0.05$ ), por lo que, en principio parece que las concentraciones de AVS del

lago quedaron estables en los niveles medidos en septiembre (2007 y 2008). Por tanto, la temperatura no fue un factor determinante sobre la concentración de AVS en el lago. En este sentido, la hidrodinámica del lago podría tener cierta influencia: en los meses de noviembre y diciembre el lago tiene mayor nivel (entre 10 y 15 cm más) que durante el resto de meses, por lo que el sedimento puede encontrarse más protegido frente a perturbaciones externas (viento, navegación) que cuando el nivel es menor.



**Figura 35.** Resultados de AVS ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

En cuanto a una posible zonificación de los AVS en el lago, se identificó la zona central como la de menor concentración de AVS, significativamente inferior que las del resto de zonas ( $p < 0.05$ ), mientras que el resto podían considerarse similares entre sí ( $p > 0.05$ ). El hecho de que los puntos centrales presenten menor concentración de AVS, cuando era esperable que fueran mayores dado el mayor contenido de materia orgánica, puede estar relacionado con el efecto de las islas de vegetación. La vegetación favorece la oxidación de los AVS que se puedan producir (Otero y Macías, 2002; Almeida *et al.* 2005; Choi *et al.* 2006), debido a la liberación de oxígeno por las raíces y a que la evapotranspiración de la vegetación induce un aumento del flujo de agua sobrenadante con sustancias disueltas como el oxígeno disuelto (Choi *et al.* 2006).

Otro factor que puede influir es precisamente el tipo de materia orgánica allí presente, con un componente vegetal importante, el cual es lentamente biodegradable con velocidades de degradación entre  $0.0036-0.0046 \text{ d}^{-1}$  según Menéndez *et al.* (2001) y  $0.0027 \text{ d}^{-1}$  según Longhi *et al.* (2008), obtenidas para *Phragmites australis*, que es la especie mayoritaria en las islas de vegetación del lago de la Albufera. Estos valores de las constantes cinéticas son del orden de magnitud más alto citado en el epígrafe de materia orgánica, para la degradación de la materia orgánica del sedimento ( $10^{-3} \text{ d}^{-1}$ ). Los experimentos de Menéndez y Longhi consistían en colocar unas bolsas de malla que contenían el material vegetal sobre la interfase agua-sedimento y medir la disminución del contenido de materia orgánica a lo largo del tiempo. La disponibilidad de oxígeno en la columna de agua, aunque sea en el fondo, es mayor que la existente en el sedimento por lo que la degradación de este material cuando está formando parte del sedimento puede ser considerablemente menor. Además en estos experimentos se producía una disminución del contenido de materia orgánica del 60% del contenido inicial, por lo que el 40% restante se degradaría a una velocidad menor. Por tanto, los valores de estas constantes pueden ser sustancialmente menores en las condiciones del sedimento, aproximándose más a los valores mínimos citados para las constantes cinéticas de la degradación de la materia orgánica del sedimento.

Por otro lado, destaca el punto 2 en el que se midieron concentraciones notablemente más elevadas que las del resto del lago, de hasta  $48.50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Este punto también destacó por presentar un contenido de Corg considerablemente inferior (< 1%) que el resto de puntos. El hecho de que en este punto se produzca más AVS que en otros puntos cuando su contenido de materia orgánica es menor puede estar relacionado con la composición del sedimento en esta zona (granulometría, composición química, tipo de materia orgánica), ya que algunas de estas características podrían ser diferentes a las del resto de puntos debido a la localización de este punto, que se encuentra en las proximidades de la desembocadura del barranco del Poyo, que es un barranco estacional que puede transportar grandes caudales en épocas de lluvias, aportando cantidades importantes de material sedimentario. Otro aspecto a comentar sobre este punto es que la concentración de AVS ha ido disminuyendo con el tiempo.

En relación con lo anterior, destacan asimismo las altas concentraciones de AVS medidas en los puntos externos (AO, GP y PC). En las acequias de entrada puede ser que la materia orgánica sea más biodegradable, sobre todo en el puerto de Catarroja (PC), que como ya se comentó anteriormente presentaba un color negro y olor fuerte a ácido sulfhídrico. La concentración de AVS en la acequia Overa también es muy elevada, aunque menor que en PC, debido a que los aportes por esta zona tienen un carácter más agrícola y el sedimento presenta un contenido menor de materia orgánica, pero que podría ser más reactiva que la presente en el lago.

En el canal de salida (GP) existe un conjunto de factores que puede favorecer la formación de AVS. Por un lado, a lo largo del canal se produce una sedimentación del material arrastrado desde el lago. Por otro lado, en relación con la influencia marina, la mayor disponibilidad de sulfatos junto con la sedimentación de material orgánico procedente del lago puede dar lugar a una mayor producción de sulfuros. En relación con lo anterior, cabe mencionar que las mediciones de conductividad del agua realizadas en este punto de muestreo indican que se trata de agua procedente del lago. No obstante, ésta puede cambiar cuando el caudal de desagüe es bajo, aumentando la salinidad por una mayor penetración de agua del mar. De hecho, en una sonda multiparamétrica colocada por la CHJ en la propia gola se detectan en ocasiones aumentos considerables de la salinidad, como consecuencia de la entrada de una cuña de agua salada.

Otra observación común a los puntos externos es el descenso de AVS entre sep-07 y sep-08, que puede estar relacionado con un mayor efecto de lavado de las acequias y canales de salida. Al ser más lluvioso el año hidrológico 2007-08, la circulación de un mayor caudal de agua de buena calidad, pudo favorecer la oxigenación del sedimento dando lugar a un descenso en las concentraciones de AVS.

#### **5.1.2.4. Metales extraídos simultáneamente (SEM).**

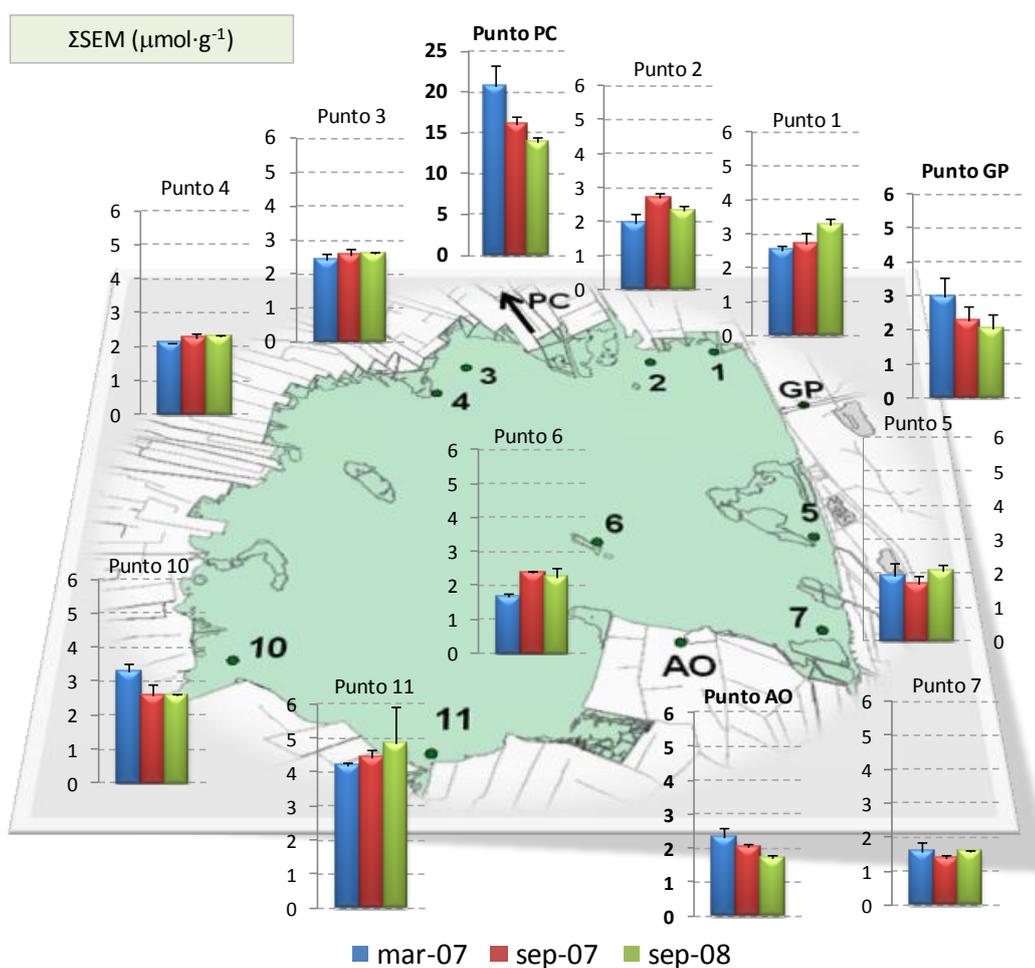
Los resultados de  $\Sigma$ SEM vienen representados en la Figura 36, los cuales variaron entre 1.39 y 4.83  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  dentro del lago. Este rango de variación indica una alta variabilidad espacial, con una desviación estándar relativa de un 35%, que viene principalmente marcada por el punto 11, el cual presentó unas concentraciones de  $\Sigma$ SEM apreciablemente más altas que el resto de puntos. Sin contar con el punto 11 la variabilidad espacial se reduce al 22% en el lago.

Los valores de  $\Sigma$ SEM no variaron significativamente entre muestreos ( $p>0.05$ ), lo cual parece razonable debido a la disponibilidad de ligandos, entre los que se encuentran los AVS, que los mantienen inmovilizados en el sedimento.

En los puntos externos, que corresponden a canales de entrada (PC, AO) y salida (GP) se puede observar una disminución a lo largo de los tres muestreos. Esta disminución podría estar relacionada con la mayor renovación del agua en estos puntos frente a los puntos del lago, produciendo un efecto de lavado en los sedimentos. Entre ellos, destaca el punto PC que presentó unos valores de  $\Sigma$ SEM extremadamente altos y experimentó un descenso de 20.82 a 13.86  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ .

En cuanto a la distribución espacial, si los puntos son agrupados en las zonas definidas (norte, centro, sureste y sur), éstas pueden considerarse significativamente diferentes ( $p<0.05$ ). Entre ellas, las zonas norte y sur presentaron niveles de  $\Sigma$ SEM

próximos ( $p > 0.05$ ) siendo los más altos del lago, con valores medios de 2.48 y 3.64  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente. En la zona central el valor medio de  $\Sigma\text{SEM}$  (1.99  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) fue significativamente inferior al de las zonas norte y sur. Mientras que la zona del punto 7 presentó un  $\Sigma\text{SEM}$  significativamente menor que el resto de zonas, con un valor medio de 1.51  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . El punto 7, como ya se ha comentado con anterioridad, representa una zona de alta renovación con aportes procedentes de las acequias Overa y Dreta, y como se puede observar en la Figura 36, la acequia Overa presenta valores de  $\Sigma\text{SEM}$  bajos, en comparación con PC y otros puntos del propio lago, lo que indica que el punto 7 recibe menores aportes de metales que otros puntos del lago, además de tratarse de una zona más de mayor renovación del agua.



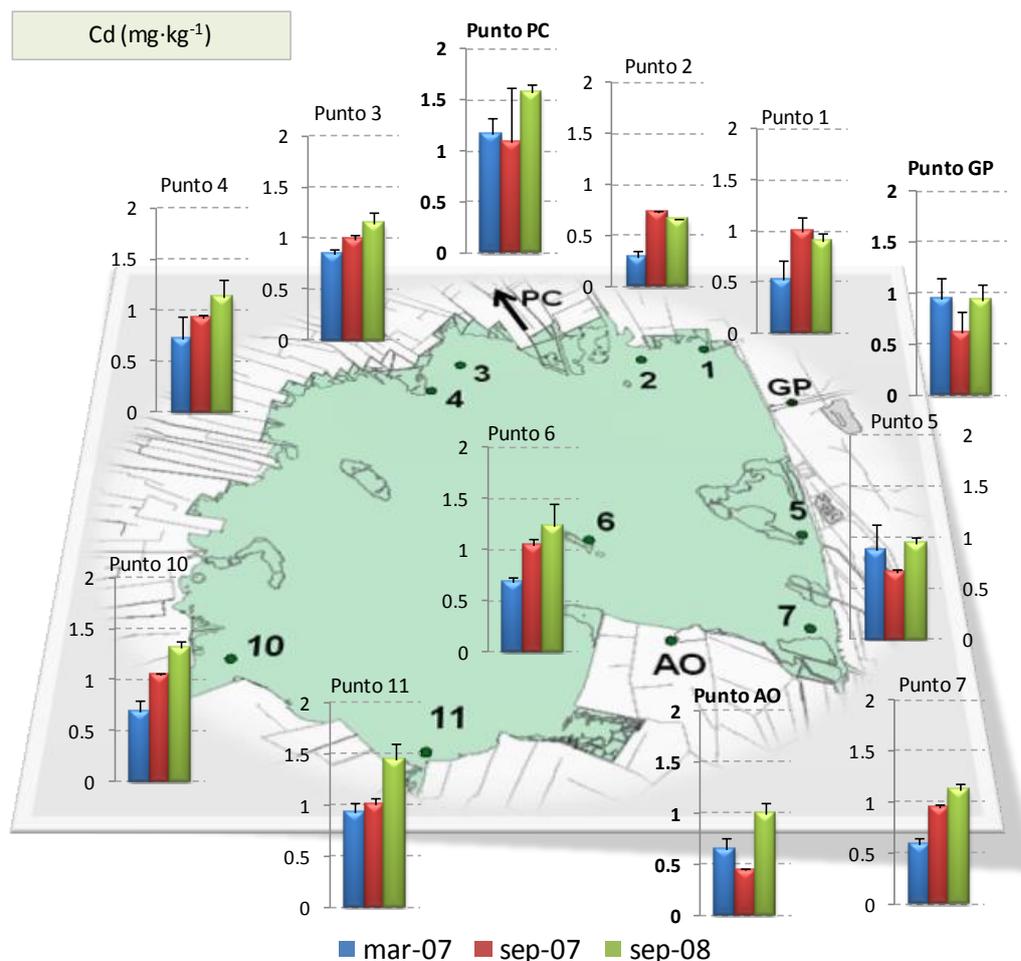
**Figura 36.** Resultados de  $\Sigma\text{SEM}$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

#### 5.1.2.4.1. Cadmio.

La Figura 37 muestra los resultados de cadmio extraído simultáneamente en el sedimento superficial. Algunas de las muestras presentaron concentraciones por debajo

del rango de trabajo establecido, en estos casos para el cómputo de  $\Sigma SEM$  se asignó una concentración igual a la mitad del patrón más bajo preparado.

Las concentraciones de cadmio extraído simultáneamente en el lago variaron entre 0.30 y 1.44  $mg \cdot kg^{-1}$ , con un valor medio de 0.9  $mg \cdot kg^{-1}$  y una desviación estándar relativa de 28%. Los puntos con mayor concentración fueron PC y 11. Este metal representó un pequeño porcentaje del término  $\Sigma SEM$ , menor que el 1% de dicho término en todos los puntos.

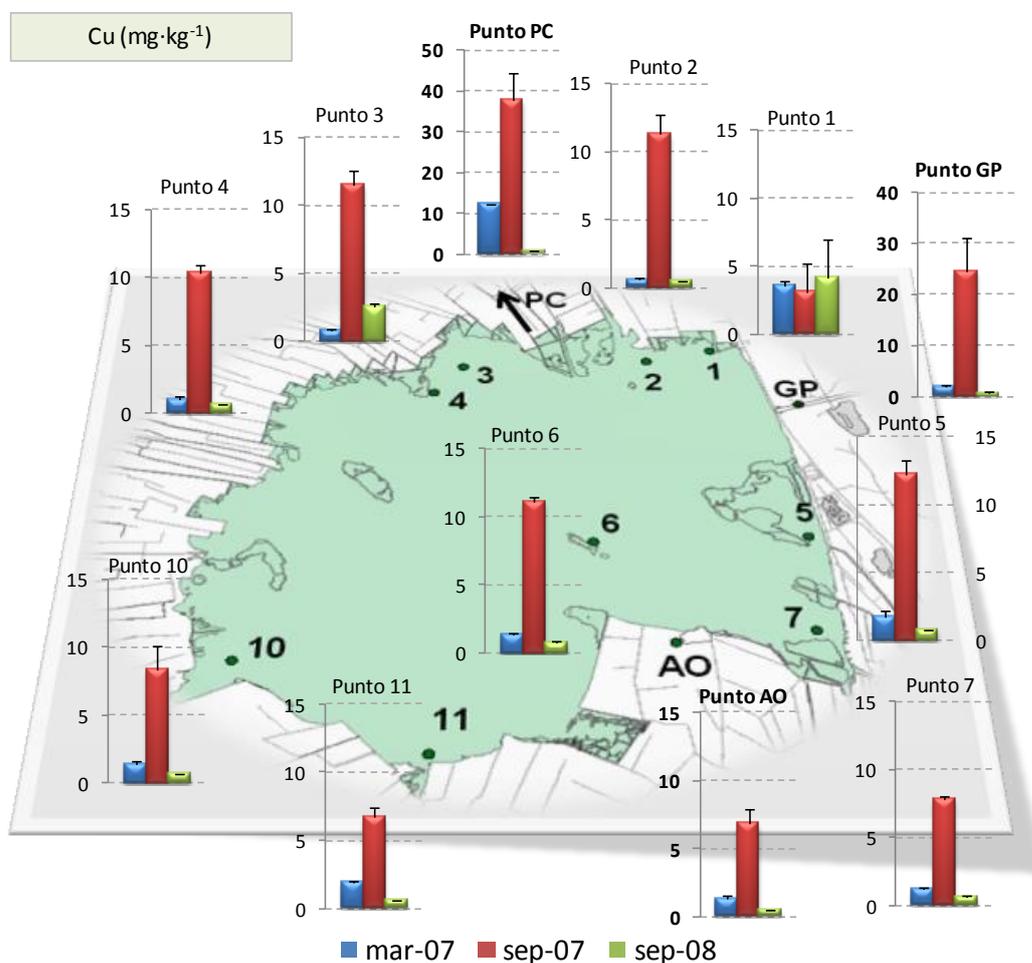


**Figura 37.** Resultados de cadmio extraído simultáneamente ( $SEM_{Cd}$ ,  $mg \cdot kg^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

Los resultados obtenidos en las tres campañas de muestreo difirieron significativamente ( $p < 0.05$ ), produciéndose un aumento del valor medio de 0.7 a 1.1  $mg \cdot kg^{-1}$  entre el primer y el tercer muestreo. No se obtuvieron diferencias significativas entre las zonas definidas ( $p > 0.05$ ).

### 5.1.2.4.2. Cobre.

Los resultados de cobre extraído simultáneamente se muestran en la Figura 38. Al igual que ocurrió con el cadmio, los extractos de cobre se encontraron en diversas muestras por debajo del rango de trabajo, a las cuales se asignó un valor igual a la mitad del patrón más bajo preparado. En dicha figura se puede observar que en sep-07 el cobre fue extraído en mayor proporción que en las otras campañas y aunque las concentraciones fueron relativamente bajas, fueron considerablemente superiores. Se desconocen los factores que pudieron dar lugar a estas mayores concentraciones de cobre en sep-07. En dicha campaña el  $SEM_{Cu}$  representó en término medio un 6% del término  $\Sigma SEM$ , mientras que en las otras fue menor del 1%.



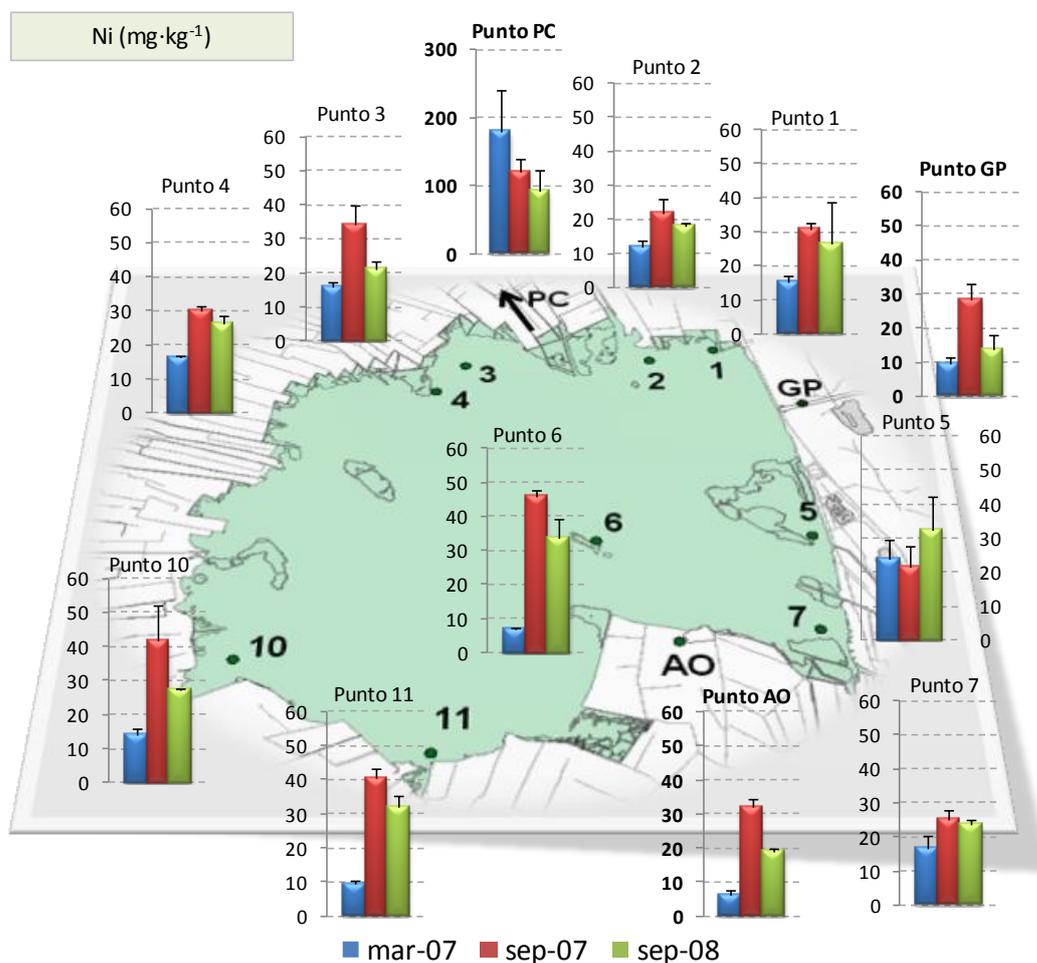
**Figura 38.** Resultados de cobre extraído simultáneamente ( $SEM_{Cu}$ ,  $mg \cdot kg^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

Es conocido que el porcentaje de extracción del cobre en el método AVS-SEM empleado es bajo (Allen *et al.* 1993; Fang *et al.* 2005). Los bajos porcentajes de extracción en este método pueden deberse a que el cobre presenta una gran afinidad por la materia orgánica y esta fracción puede no ser completamente extraíble en HCl 1M (Allen *et al.*

1993; Fang *et al.* 2005) unido a que el sulfuro de cobre tampoco se disuelve totalmente en el proceso (Allen *et al.* 1993).

### 5.1.2.4.3. Níquel.

Las concentraciones de níquel extraído simultáneamente se presentan en la Figura 39. Los valores presentaron una alta variabilidad espacial y temporal, con un rango de variación de 6.79 a 45.86  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el interior del lago, considerando todos los muestreos. El  $\text{SEM}_{\text{Ni}}$  contribuyó en un 17% en término medio al término  $\Sigma\text{SEM}$ , siendo algo superior en los puntos 5-7 (23%).



**Figura 39.** Resultados de níquel extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

Entre mar-07 y sep-07 se produjo un aumento generalizado importante, excepto en los puntos 5 y PC. En el conjunto de los puntos internos del lago el aumento de mar-07 a sep-07 fue significativo ( $p < 0.05$ ), duplicándose en término medio. Por contra, entre sep-07 y sep-08 se produjo una disminución generalizada, de un 13% en término medio, aunque no fue significativa estadísticamente ( $p > 0.05$ ).

El aumento de mar-07 a sep-07 se ha visto reflejado también en los metales anteriores, Cd y Cu, los cuales no pudieron ser detectados en algunos puntos en mar-07 mientras que las concentraciones medidas en sep-07 fueron visiblemente superiores. No se dispone de una explicación para los hechos observados ya que el procedimiento de análisis fue el mismo en ambos muestreos y de hecho, en sep-08 se reprodujeron unos resultados similares a los de sep-07 para cadmio y níquel aunque no para el cobre.

En cuanto al análisis por zonas norte, centro y sur no se encontraron diferencias significativas entre ellas ( $p > 0.05$ ) en lo que al  $SEM_{Ni}$  se refiere.

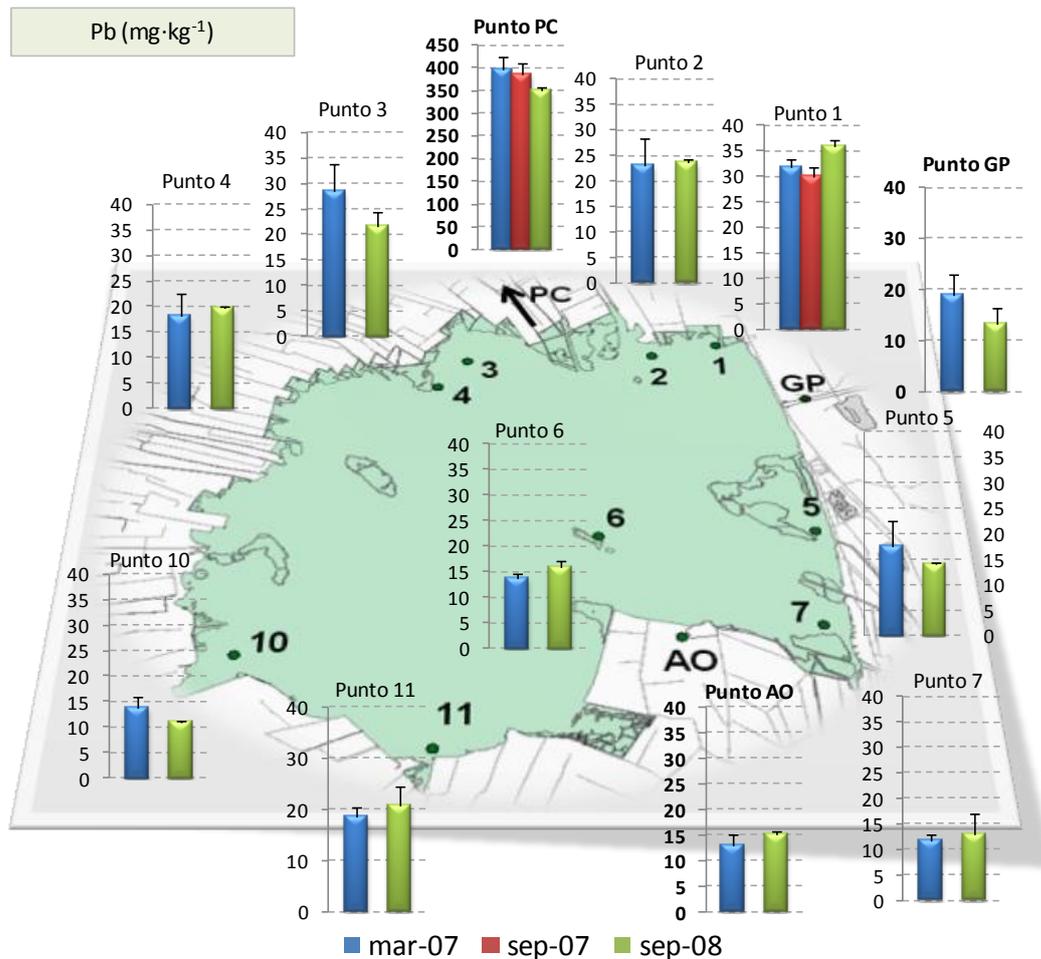
Entre los puntos externos destacan las elevadas concentraciones del puerto de Catarroja, de hasta  $178.55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el primer muestreo y bajó posteriormente en los siguientes muestreos hasta  $95.53 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

#### **5.1.2.4.4. Plomo.**

Los resultados del plomo extraído simultáneamente se muestran en la Figura 40. En varios puntos del muestreo de sep-07 no se pudo realizar la medición de plomo debido a la ruptura de la lámpara. Posteriormente, en sep-08 se pudo obtener información de todos los puntos.

Teniendo en cuenta los resultados disponibles, la concentración de  $SEM_{Pb}$  varió entre  $10.8$  y  $35.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , registrándose las mayores concentraciones en el punto 1. Comparando los muestreos de mar-07 y sep-08 no se obtuvieron diferencias significativas entre ellos ( $p > 0.05$ ). En cuanto a la distribución espacial, las zonas definidas resultaron significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ), presentando la zona norte concentraciones de  $SEM_{Pb}$  significativamente superiores a las otras zonas ( $p < 0.05$ ), mientras que el resto de zonas presentaron concentraciones similares ( $p > 0.05$ ). La contribución de este metal al conjunto de los SEM ( $\Sigma SEM$ ) fue en término medio del 4%.

Entre los puntos externos destacan las elevadas concentraciones medidas en el punto PC, entre  $350$  y  $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , lo que representa un nivel de contaminación muy elevado.



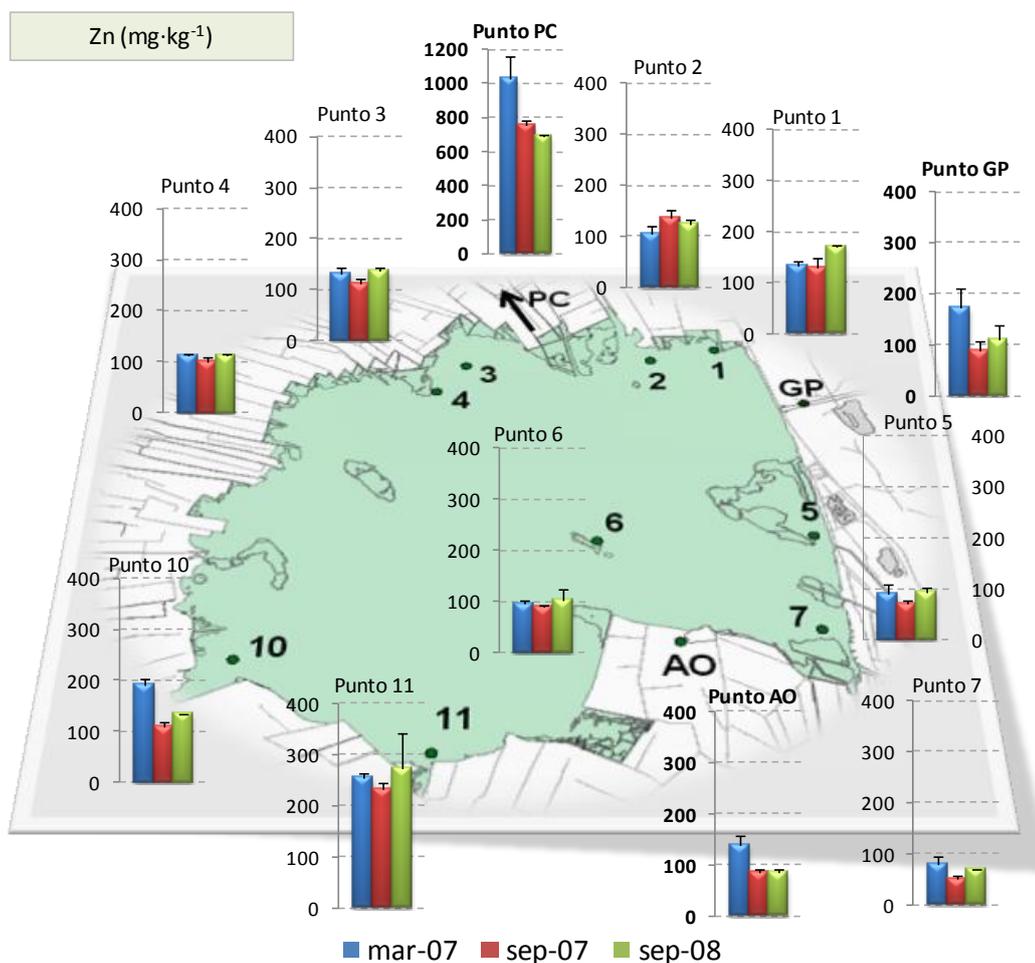
**Figura 40.** Resultados de plomo extraído simultáneamente ( $SEM_{Pb}$ ,  $mg \cdot kg^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

#### 5.1.2.4.5. Zinc.

Los resultados de zinc extraído simultáneamente se muestran en la Figura 41. El zinc fue el metal mayoritario entre los cinco metales pesados estudiados. Los resultados de los puntos del lago variaron entre 52.1 y 272.2  $mg \cdot kg^{-1}$ , lo que representa una alta variabilidad espacial, con una desviación estándar relativa de un 43%. El punto 11 fue el que mayor concentración de zinc presentó, de hecho, si no se considera este punto la desviación estándar relativa se reduce al 28%.

Entre los muestreos de mar-07 y sep-07 se produjo una disminución general de  $SEM_{Zn}$ , en término medio de un 12%, aunque ésta no fue significativa ( $p > 0.05$ ). Entre sep-07 y sep-08 las concentraciones volvieron a aumentar, en término medio un 20%, siendo este aumento significativo ( $p < 0.05$ ). Este aumento volvió a situar los valores de  $SEM_{Zn}$  en torno a los medidos en mar-07, no siendo significativamente diferentes los datos correspondientes a estos dos muestreos ( $p > 0.05$ ). Por tanto, se puede decir que las

concentraciones se mantuvieron, dentro del rango de variación comentado, relativamente estables entre mar-07 y sep-08.



**Figura 41.** Resultados de zinc extraído simultáneamente ( $SEM_{Zn}$ ,  $mg \cdot kg^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

Considerando las zonas definidas, éstas resultaron significativamente diferentes en cuanto al valor de  $SEM_{Zn}$  ( $p < 0.05$ ). La zona norte presentó una concentración media de  $SEM_{Zn}$  de  $125.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , la cual resultó significativamente superior a la de las zonas centro ( $90.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) y sureste ( $67.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ( $p < 0.05$ ), mientras que fue similar a la de la zona sur ( $199.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ( $p > 0.05$ ). Por otro lado, según el análisis post hoc la zona sur resultó significativamente superior que la zona sureste ( $p < 0.05$ ) pero no que la zona centro ( $p > 0.05$ ), a pesar de presentar un valor medio considerablemente superior que ésta. Las zonas centro y sureste resultaron similares ( $p > 0.05$ ).

De todos los puntos, el 7 fue el que menor concentración de zinc presentó, posiblemente debido a un mayor lavado de esta zona, ya que aunque recibe retornos de riego que pueden contener metales pesados con origen en algunos plaguicidas, especialmente zinc (Gimeno-García *et al.* 1996), como los caudales que recibe son relativamente altos puede que no se produzca una acumulación importante en los

sedimentos. De hecho, en el sedimento de la acequia Overa (AO) las concentraciones de  $SEM_{Zn}$  no son muy elevadas, situándose en término medio en torno a los  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Por el contrario, la acequia del puerto de Catarroja (PC) presenta concentraciones muy elevadas de  $SEM_{Zn}$ , hasta 10 veces superior que la acequia Overa en el primer muestreo. Aunque se produjo un descenso considerable de mar-07 a sep-08, la concentración en el último muestreo sigue siendo extremadamente alta ( $690 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Este elevado grado de contaminación se ve reflejado también en los metales níquel y plomo. Por tanto, el sedimento recogido por la acequia del PC está mucho más contaminado que el de la acequia Overa.

Como ya se ha comentado inicialmente, el  $SEM_{Zn}$  fue el metal mayoritario del término  $\Sigma SEM$ , representando un 76% de éste en término medio; siendo algo superior en la zona sur (82%).

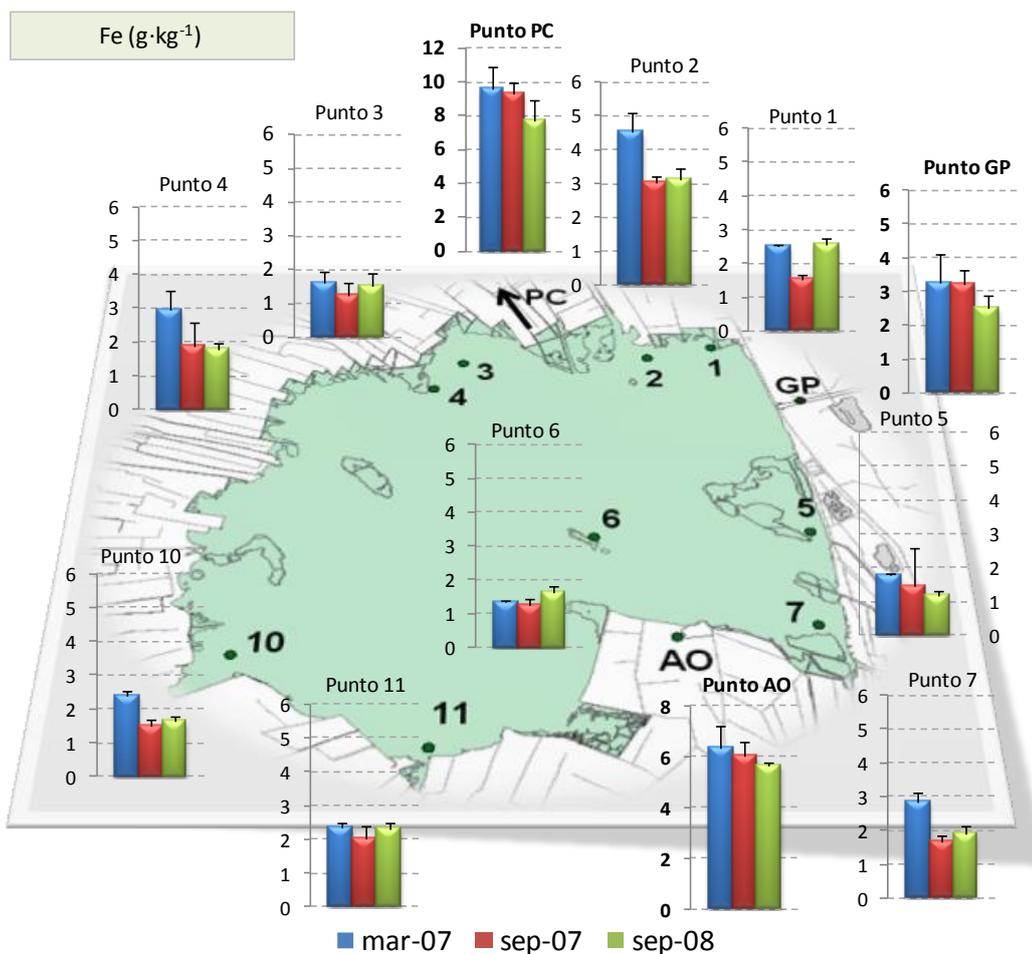
#### **5.1.2.4.6. Hierro.**

En la Figura 42 se muestran los resultados de hierro extraído simultáneamente. El hierro no forma parte del término  $\Sigma SEM$  pero fue analizado por su interés como componente de la reserva de sulfuros (FeS) en el sedimento (Rickard y Morse, 2005). Nótese que las unidades son diferentes a las del resto de metales por su mayor abundancia.

En el interior del lago, los resultados de hierro extraído simultáneamente varían entre  $1.15$  y  $4.51 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , encontrándose el valor mínimo en el punto 5 (sep-08) y el máximo en el punto 2 (mar-07). La variabilidad espacial fue alta, con unas desviaciones estándar relativas de 38% (mar-07) y 31% (sep-07 y sep-08). Los valores de  $SEM_{Fe}$  internos experimentaron una bajada significativa de mar-07 a sep-07 ( $p < 0.05$ ), de un 27% en término medio, y en sep-08 se mantuvieron en un nivel similar al de sep-07 ( $p > 0.05$ ).

Considerando las zonas definidas, éstas no presentaron diferencias significativas en cuanto a  $SEM_{Fe}$  ( $p > 0.05$ ).

Respecto a los puntos externos, el punto PC presentó concentraciones mayores que el resto, en torno a los  $9 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Los puntos GP y AO presentaron asimismo concentraciones de  $SEM_{Fe}$  altas aunque considerablemente menores que las de PC, con valores medios en torno a los 3 y  $6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 42.** Resultados de hierro extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

Las variaciones espacial y temporal de  $\text{SEM}_{\text{Fe}}$  están en línea con las variaciones de AVS, lo que parece razonable al ser el  $\text{FeS}$  un componente importante de la reserva de AVS en el sedimento. Ambas variables presentan una correlación positiva fuerte la cual es analizada más adelante en un apartado destinado al análisis de las relaciones entre variables.

#### 5.1.2.4.7. Manganeso.

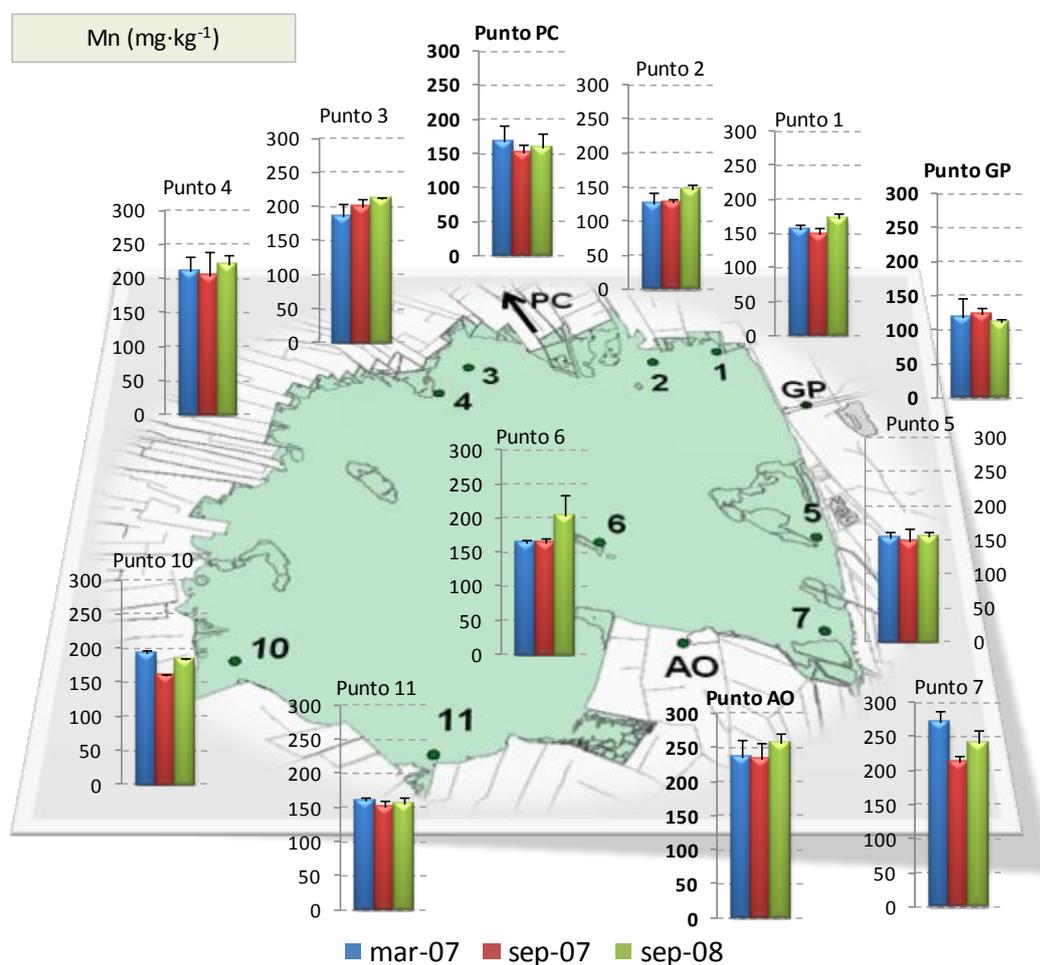
Los resultados de manganeso extraído simultáneamente se encuentran representados en la Figura 43. Al igual que el  $\text{SEM}_{\text{Fe}}$ , el  $\text{SEM}_{\text{Mn}}$  no forma parte del término  $\Sigma\text{SEM}$  pero éste ha sido estudiado por su interés como reserva de AVS, ya que el sulfuro de manganeso también puede ser desplazado en presencia de metales pesados divalentes que formen sulfuros metálicos más insolubles que éste.

En el interior del lago el rango de variación de  $\text{SEM}_{\text{Mn}}$  fue de 125.2 a 269.8  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , con un valor medio de 178.4  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y una desviación estándar relativa del 20%. En este

caso, los puntos exteriores presentaron concentraciones similares a las encontradas en el lago o incluso inferiores: 241.9 mg·kg<sup>-1</sup> (AO), 159.0 mg·kg<sup>-1</sup> (PC) y 116.6 mg·kg<sup>-1</sup> (GP).

En la Figura 43 se puede observar que las concentraciones de SEM<sub>Mn</sub> presentan una variación temporal moderada, entre sep-07 y mar-07 se produjo una disminución media de un 7%, siendo esta variación no significativa ( $p > 0.05$ ). Posteriormente, de sep-07 a sep-08 volvió a subir un 12% en término medio de manera que en sep-08 fue significativamente superior que en sep-07 ( $p < 0.05$ ), y se situó a niveles similares a los medidos en mar-07 ( $p > 0.05$ ).

Considerando las zonas definidas dentro del lago se puede considerar que las diferencias entre ellas no fueron significativas ( $p > 0.05$ ), aunque la concentración en la zona sureste fue en término medio mayor (240.6 mg·kg<sup>-1</sup>) que en las zonas norte (175.9 mg·kg<sup>-1</sup>), centro (163.7 mg·kg<sup>-1</sup>) y sur (166.9 mg·kg<sup>-1</sup>).

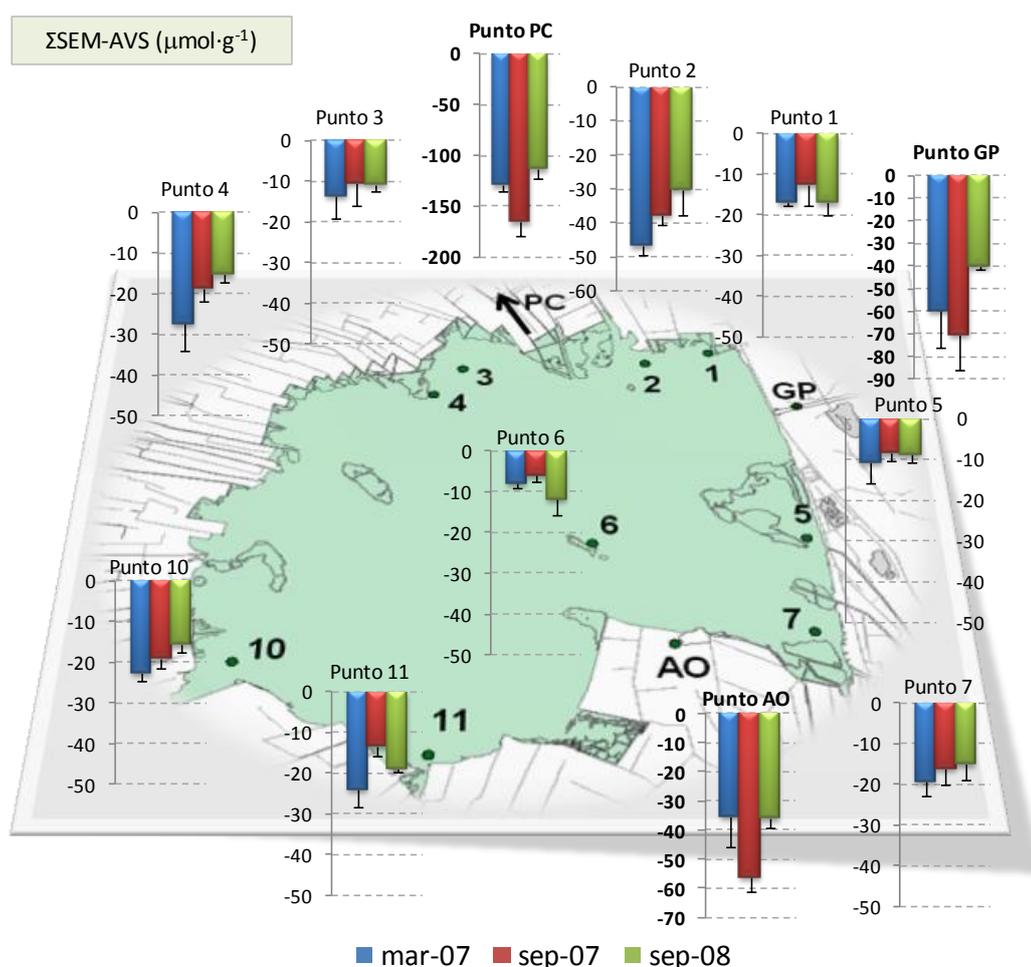


**Figura 43.** Resultados de manganeso extraído simultáneamente (SEM<sub>Mn</sub>, mg·kg<sup>-1</sup>) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

### 5.1.2.5. Relación AVS-SEM.

La relación estequiométrica entre AVS y  $\Sigma$ SEM puede utilizarse como indicador de la potencial toxicidad de los metales pesados que forman sulfuros metálicos muy insolubles en el sedimento (USEPA, 2005). El cumplimiento de la condición  $\Sigma$ SEM-AVS <0 puede tomarse como indicador de una toxicidad aguda potencialmente baja ya que existen sulfuros disponibles para mantener precipitados los metales.

No obstante, los resultados de este indicador deben tomarse con precaución y considerarse como una fuente de información complementaria a otros métodos de evaluación de la calidad de los sedimentos, como son los bioensayos o el análisis de la acumulación de metales en organismos bioindicadores. Ya que, como se comentó en la Introducción, existen diversos factores que condicionan la biodisponibilidad de los metales, como la presencia de otros ligandos, los hábitos alimentarios de los organismos o sus mecanismos de detoxificación (De Jonge *et al.* 2010, 2011).



**Figura 44.** Resultados de la diferencia  $\Sigma$ SEM-AVS ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08.

Como se puede observar en la Figura 44, todos los puntos presentan valores de  $\Sigma\text{SEM-AVS}$  menores que cero, por lo que se puede decir que existe una reserva de sulfuros disponible para mantener los metales estudiados inmobilizados en forma de sulfuros metálicos. Los puntos que más próximos se encuentran a  $\Sigma\text{SEM-AVS}=0$  son los puntos centrales, porque presentan menor concentración de AVS.

El punto que más se aleja del valor límite ( $\Sigma\text{SEM-AVS}=0$ ) es el PC, debido a la elevada concentración de AVS que presenta. Sin embargo, como hemos visto anteriormente también es el punto más contaminado por metales pesados, presentando concentraciones de cadmio, níquel, plomo y zinc extraídos simultáneamente muy elevadas. Es por este motivo por lo que la gran reserva de AVS no puede considerarse como un aspecto positivo, ya que no hay que olvidar el efecto tóxico que los propios sulfuros pueden ejercer, así como el riesgo de oxidación de los mismos en caso de que las condiciones de oxigenación sean favorables para ello. La oxidación de sulfuros puede provocar no sólo la liberación de los metales que se encuentran formando parte de los propios sulfuros (sulfuros metálicos) sino que, al tratarse de un proceso en el que se liberan protones ( $\text{H}^+$ ) puede provocar la disminución del pH, lo que puede acelerar la liberación de metales procedentes de sulfuros y de otras fases sólidas (Burton *et al.* 2006b).

#### **5.1.2.6. Metales totales (pseudo-totales).**

En el presente apartado se exponen y discuten los resultados de las concentraciones de metal pseudototal, al que nos referiremos en adelante como metal total. Para cada metal se expone una figura igual que las mostradas anteriormente pero en este caso, para cada punto se incluye un gráfico que contiene dos series de datos, la concentración total de metal, analizada únicamente en sep-08, y su correspondiente  $\text{SEM}_{\text{Me}}$  en la misma campaña.

Sobre cada metal se discuten aspectos como los niveles medidos y su comparación con los niveles de referencia TEL y PEL (Tabla 7), los porcentajes de extracción obtenidos en el método AVS-SEM y si existen diferencias entre las zonas definidas con anterioridad.

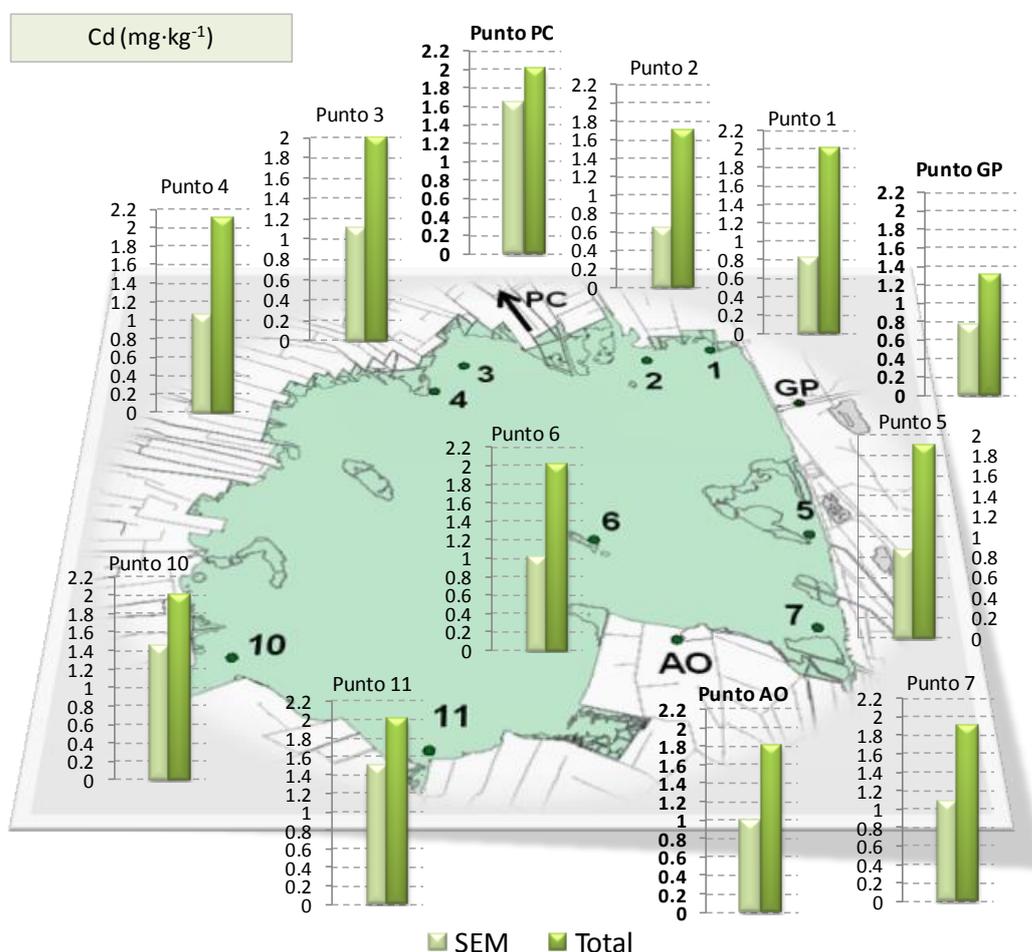
##### **5.1.2.6.1. Cadmio.**

Las concentraciones totales de cadmio se muestran en la Figura 45 junto con las de cadmio extraído simultáneamente en el mismo muestreo. El rango de variación de cadmio total dentro del lago fue de 1.7 a 2.1  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En los puntos exteriores se midieron 1.8, 2.0 y 1.3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en AO, PC y GP respectivamente. Estos valores superan

ampliamente los niveles de efecto umbral de la tabla SQUIRT de la NOAA ( $0.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y el propuesto por MacDonald *et al.* (2000) ( $0.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Aunque en ningún caso se superan los niveles de efecto probable ( $3.53$  y  $4.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , según NOAA y MacDonald respectivamente).

El porcentaje de extracción del metal extraído simultáneamente respecto al metal total ( $(\text{SEM}_{\text{Cd}}/\text{Cd total})\cdot 100$ ) fue bastante variable, entre un 39% y un 83%, con un valor medio de 57%. El mayor porcentaje de extracción se produjo en el punto PC y el menor en el punto 2. Otros autores también encontraron una alta variabilidad en la extracción del cadmio: 5-93% (Burton *et al.* 2005), 68-102 (Fang *et al.* 2005), 28-92% (Besser *et al.* 2008).

En cuanto a la distribución entre zonas, no se identificaron diferencias significativas entre las zonas definidas ( $p>0.05$ ).



**Figura 45.** Resultados de cadmio total y extraído simultáneamente ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.



porcentaje de extracción medio fue del 5%. Los bajos porcentajes de extracción del cobre han sido manifestados también por otros autores (Allen *et al.* 1993, Fang *et al.* 2005; Besser *et al.* 2008; Yin *et al.* 2008) atribuyéndolo por un lado a que el cobre ligado a la materia orgánica no es extraído completamente en el método y puede ser una fracción importante del metal debido a su gran afinidad por ésta, y por otro lado, a la baja solubilidad del sulfuro de cobre en HCl (Allen *et al.* 1993; Cooper y Morse, 1998; Simpson *et al.* 1998).

Las zonas establecidas no resultaron significativamente diferentes ( $p > 0.05$ ), aunque sí que se puede observar que la zona norte presentó en promedio mayor concentración de cobre total ( $55.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) que las zonas centro ( $25.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), sureste ( $24.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y sur ( $36.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Esto coincide con los resultados del estudio de Peris (1999) y Requena (2001), quienes también detectaron mayor presencia de cobre en la zona norte.

La representación del cobre sobre el conjunto de los cinco metales (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), en términos molares, fue del 18% en término medio. Esta representación es mayor que la observada para el  $\text{SEM}_{\text{Cu}}$ , respecto a  $\Sigma\text{SEM}$  (3%), debido a que los porcentajes de extracción de cobre con el método AVS-SEM fueron muy bajos.

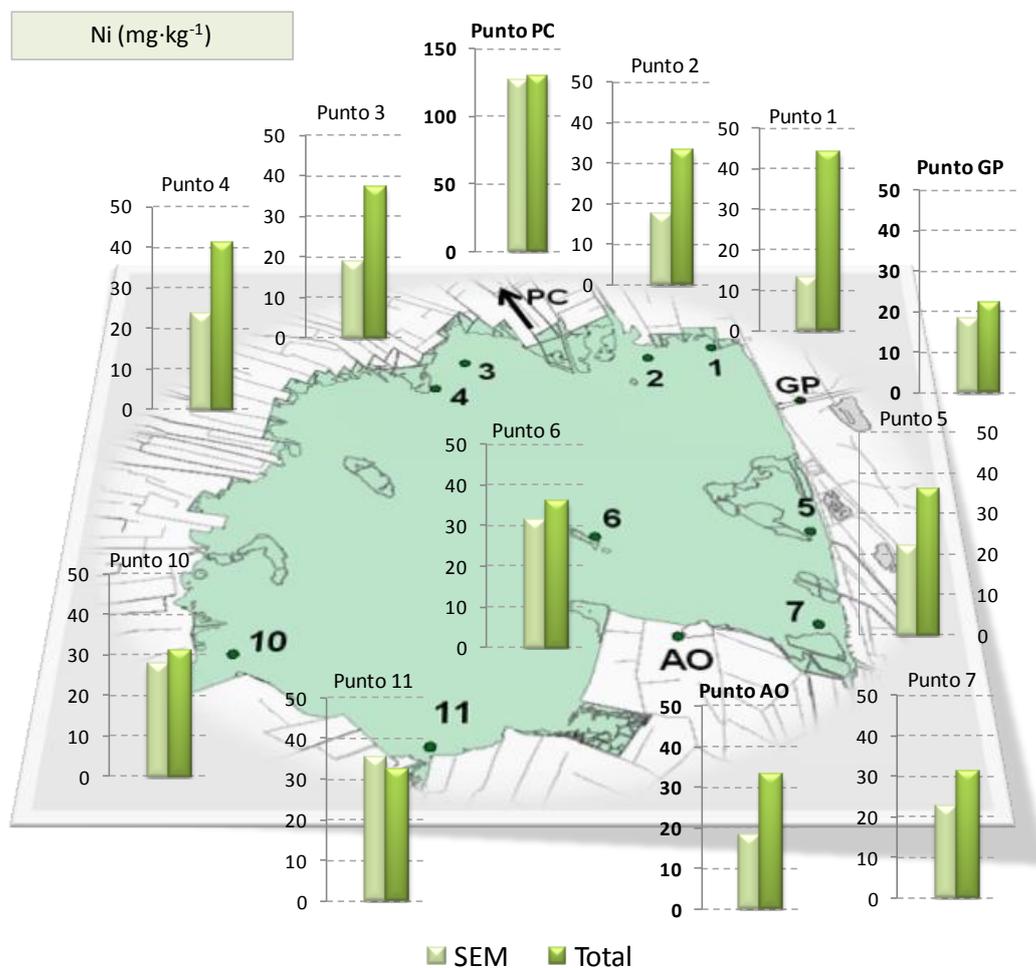
#### 5.1.2.6.3. Níquel.

La Figura 47 muestra los resultados de níquel total. Las concentraciones de níquel total variaron entre 31 y  $44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dentro del lago y fue considerablemente superior en el punto PC.

Los niveles TEL (18 y  $22.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , según NOAA y MacDonald respectivamente) fueron superados en todos los casos, el de la NOAA, y en todos los puntos menos GP el de MacDonald. El nivel PEL de la NOAA ( $35.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) fue superado en los puntos 1, 4 y PC, mientras que el de MacDonald ( $48.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) fue superado únicamente por el punto PC.

El porcentaje de extracción de  $\text{SEM}_{\text{Ni}}$  respecto del níquel total presentó una alta variabilidad, entre un 30 y un 100%, siendo más bajo en los puntos 1-5 y AO en los cuales se situó en torno al 50%. Esta alta variabilidad también se ve reflejada en la bibliografía científica: 61-99% (Fang *et al.* 2005), 20-54% (Burton *et al.* 2005).

Mediante el análisis estadístico realizado no se identificaron diferencias significativas entre las concentraciones medidas en las zonas establecidas ( $p > 0.05$ ). La concentración total media del lago fue de  $35.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , la cual se encuentra muy próxima al nivel PEL de la NOAA, por lo que pueden existir efectos tóxicos probables debidos al níquel.



**Figura 47.** Resultados de níquel total y extraído simultáneamente ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.

#### 5.1.2.6.4. Plomo.

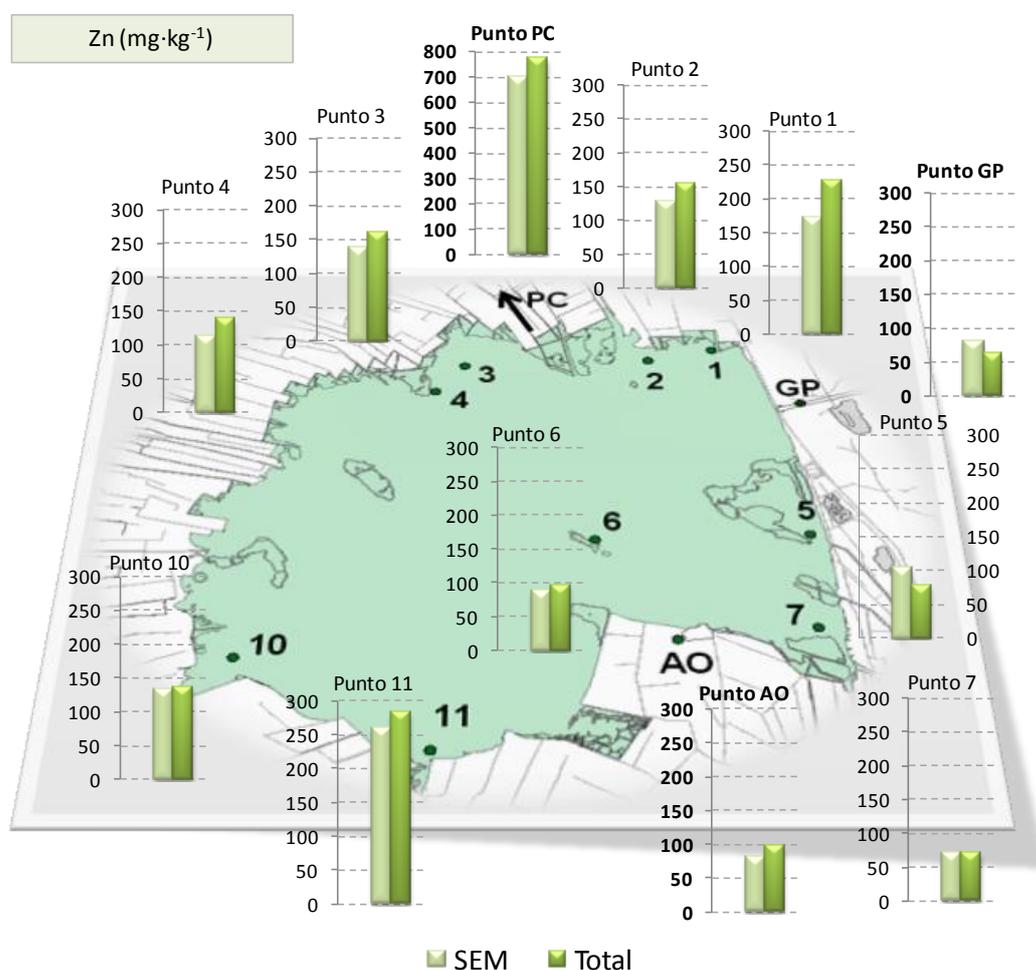
Los resultados de plomo total son presentados en la Figura 48 junto con los de  $\text{SEM}_{\text{Pb}}$ . Las concentraciones de plomo total presentaron un rango de variación entre 12.7 y 39.6  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dentro del lago. Los puntos externos AO y GP presentaron valores dentro del rango de variación del lago o incluso inferior el GP. Por el contrario, al igual que para otros metales pesados, el PC alcanzó concentraciones extraordinariamente altas de plomo total (362.8  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

En cuanto a los niveles de contaminación, los niveles TEL (35.0 y 35.8 según la NOAA y MacDonald respectivamente) únicamente fueron ligeramente superados en el punto 1 (39.6  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y ampliamente en PC. Los PEL (91.3 y 128  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) fueron superados únicamente en el punto PC, poniendo de manifiesto el grado de contaminación existente en este punto. Por tanto, de acuerdo con los datos obtenidos, dentro del lago la



## 5.1.2.6.5. Zinc.

La Figura 49 contiene los resultados de zinc total y el correspondiente  $SEM_{Zn}$ . Las concentraciones totales de zinc en el lago variaron entre 71 y 282  $mg \cdot kg^{-1}$ , dándose el mínimo en el punto 7 y el máximo en el punto 11. Los puntos externos AO y GP presentaron concentraciones dentro del rango de variación de las del lago o incluso inferior en GP (62  $mg \cdot kg^{-1}$ ). Sin embargo, el punto exterior PC presentó una concentración total de zinc muy elevada (772  $mg \cdot kg^{-1}$ ).



**Figura 49.** Resultados de zinc total y extraído simultáneamente ( $mg \cdot kg^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.

Los niveles TEL (123 y 121  $mg \cdot kg^{-1}$  de la NOAA y MacDonald respectivamente) fueron superados en el interior del lago por todos los puntos excepto 5, 6 y 7. En los puntos exteriores los TEL no fueron superados por AO y GP, pero sí por PC, que también superó ampliamente los PEL (315 y 459  $mg \cdot kg^{-1}$ ). Los PEL no fueron superados por ningún punto interior, quedando todos los puntos excepto 1 y 11 considerablemente por debajo

de dichos niveles. Por tanto, se puede decir que en el lago existe una contaminación moderada por zinc, con niveles bastante por debajo de los relacionados con efectos tóxicos probables, excepto en los puntos 1 y 11 cuyas concentraciones (227 y 282 mg·kg<sup>-1</sup> respectivamente) están más próximas a los PEL.

Los porcentajes de extracción fueron muy altos, con un valor medio del 90%, si consideramos los porcentajes de los puntos 5 y GP iguales al 100%. Dados los altos porcentajes de extracción, es posible que algún pequeño error de operación diera lugar a que el valor de SEM<sub>Zn</sub> en estos dos puntos fuera mayor que el de zinc total. En los puntos 1 a 4 los porcentajes fueron en promedio menores (82%) que los de los puntos 5 a 11 (96%). Estos porcentajes de extracción fueron superiores a los de Fang *et al.* (2005) y Besser *et al.* (2008), 40 y 51% respectivamente, pero similares a otros estudios como Burton *et al.* (2005) con un valor medio del 78% o Kelderman y Osman (2007) que obtuvieron un porcentaje medio del 93%.

En cuanto a una posible zonificación del lago, no se identificaron diferencias significativas entre las zonas definidas ( $p > 0.05$ ). No obstante, como ya se ha comentado anteriormente, destacan dos puntos (1 y 11) del lago que presentan una concentración claramente superior al resto de puntos. El origen de zinc en estos puntos puede estar relacionado con la entrada de aguas residuales tratadas, según se observó en un estudio llevado a cabo en los arrozales de la zona norte del lago (Martínez, 2003). Dicho autor encontró una mayor concentración de Zn en suelos regados con agua de depuradora, detectando además, para una misma línea de riego, una disminución de la concentración de Zn en el suelo a medida que aumentaba la distancia a la depuradora. Por otro lado, existe otra fuente de contaminación importante de Zn asociada al uso de pesticidas como el Antracol, con el Zn como componente del principio activo de este pesticida (Gimeno-García *et al.* 1996).

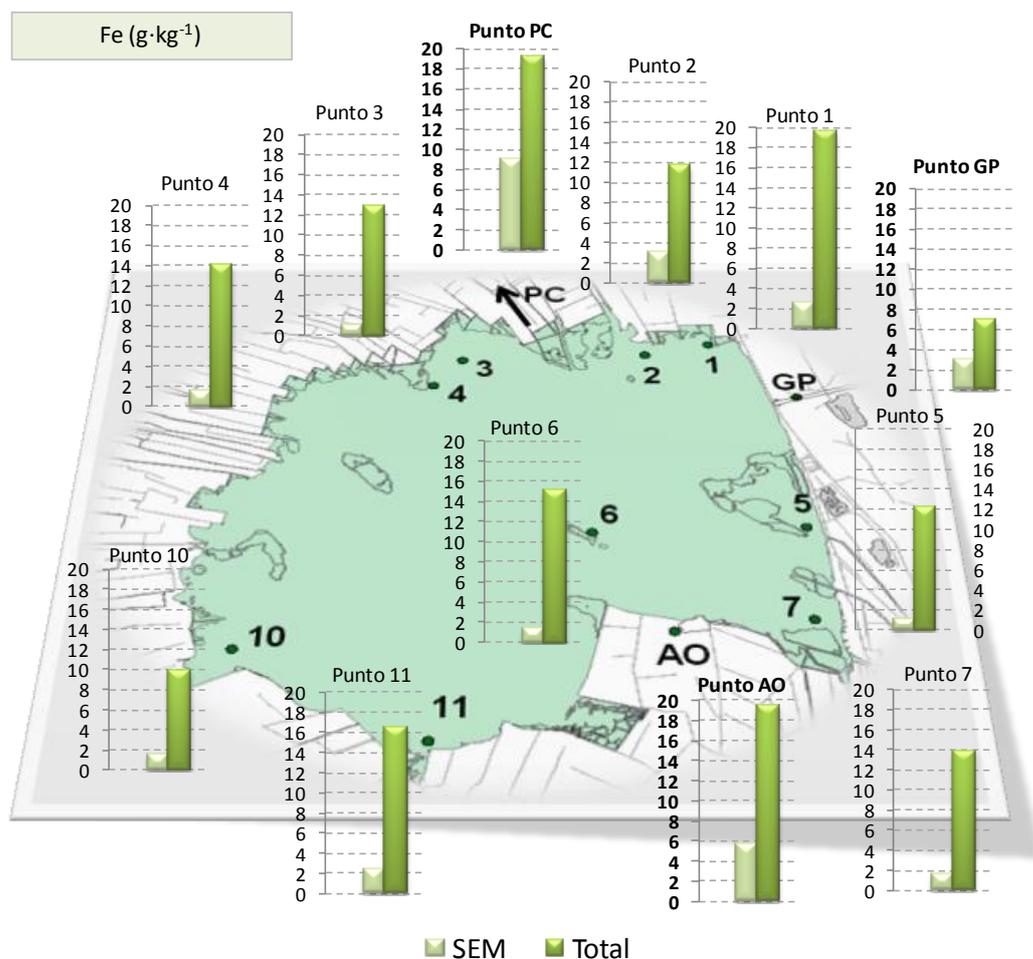
En el estudio de Peris (1999) y Requena (2001) también se obtuvieron concentraciones de hasta 244 mg·kg<sup>-1</sup> en uno de los puntos próximos al punto 1 del presente estudio. Sin embargo, en los puntos más próximos al 11 las concentraciones fueron sensiblemente menores (65-94 mg·kg<sup>-1</sup>), lo que puede deberse a que el punto 11 se encontraba más cercano a la desembocadura de la acequia Alqueresía, mientras que los puntos de dicho estudio estaban más alejados de ésta.

#### **5.1.2.6.6. Hierro.**

La Figura 50 recoge los resultados de hierro total y los correspondientes SEM<sub>Fe</sub>. Los valores de hierro total dentro del lago variaron entre 9.8 y 19.7 g·kg<sup>-1</sup>, encontrándose el mínimo en el punto 10 y el máximo en el punto 1. Los puntos exteriores presentaron concentraciones comprendidas dentro del rango de variación de las del lago, incluso PC,

que para los metales pesados presentó concentraciones notablemente superiores. En GP se midió una concentración incluso inferior a la mínima del lago ( $6.9 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Los niveles medidos en el lago y su entorno se encuentran lejos de los niveles TEL (18.84 %, según la NOAA), por lo que se puede decir que no existe una contaminación preocupante por hierro.



**Figura 50.** Resultados de hierro total y extraído simultáneamente ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.

Los porcentajes de extracción de  $\text{SEM}_{\text{Fe}}$  respecto del hierro total fueron relativamente bajos en los puntos del lago, entre un 8 y un 25%, con un valor medio del 13%. En los puntos externos el porcentaje de extracción fue mayor, en torno al 45% en PC y GP y de un 29% en AO. Por tanto, el hierro extraído simultáneamente, que corresponde al que se encuentra en forma de monosulfuro de hierro, así como en otras fases más lábiles, representa una pequeña fracción del hierro total presente en los sedimentos.

Por último, no se identificaron diferencias significativas entre las zonas definidas en el lago ( $p > 0.05$ ).



En este caso los porcentajes de extracción fueron considerablemente superiores a los obtenidos para el hierro, con un valor medio del 75% y una desviación estándar relativa del 8%, por lo que el porcentaje de extracción fue bastante homogéneo, aunque en los puntos exteriores fue en término medio (84%) superior a la media del lago (72%).

En el lago, las zonas definidas no fueron significativamente diferentes en cuanto a la concentración total de manganeso ( $p > 0.05$ ).

#### 5.1.2.6.8. Índices de contaminación.

En el presente apartado se presentan los resultados del cálculo de tres índices que se suelen emplear en la evaluación del grado de contaminación de sedimentos por metales pesados y cuyas ecuaciones se encuentran descritas en el apartado 1.4.3.

Para el cálculo, se tomaron como niveles de fondo los propuestos por Micó (2005) y Peris (2006), que corresponden a zonas próximas al área de estudio del presente trabajo, en concreto el trabajo de Micó propone niveles de fondo para suelos agrícolas de la provincia de Alicante y el de Peris para la provincia de Castellón. Para cada metal se tomó el más bajo de los propuestos en dichos estudios, como situación más desfavorable. Para el cálculo del factor de enriquecimiento se tomó el hierro como elemento de normalización, seleccionando el valor de fondo más alto para aplicar así la condición más estricta en la valoración del índice FE.

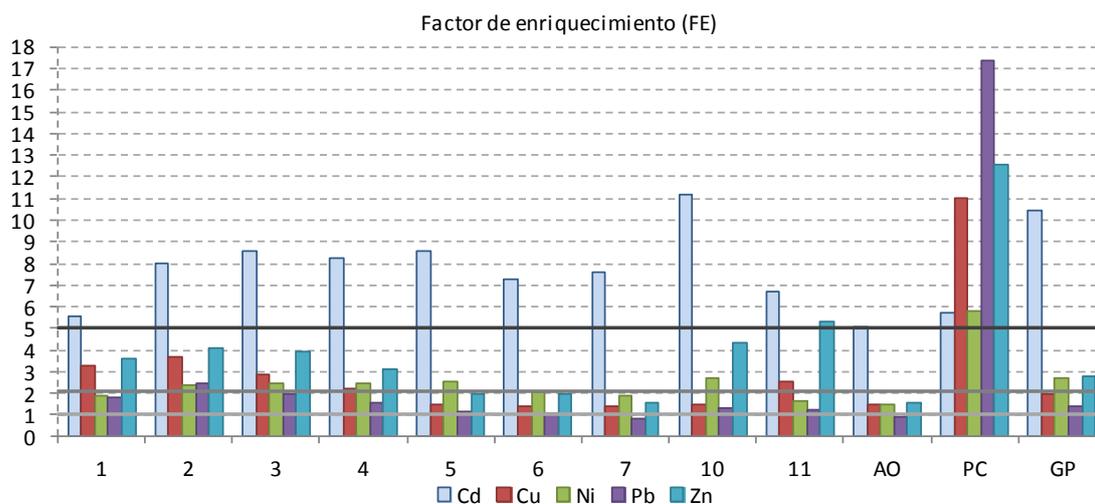
**Tabla 21.** Niveles de fondo ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) propuestos por Micó (2005) y Peris (2006). En negrita se indican los niveles de fondo seleccionados para el cálculo de los índices de contaminación.

Metal	Micó (2005)	Peris (2006)
Cd	<b>0.3</b>	0.3
Cu	<b>21</b>	31.3
Ni	21	<b>19.4</b>
Pb	<b>18</b>	23.4
Zn	<b>53</b>	74
Fe	13608	<b>16491</b>
Mn	<b>304</b>	363

En la Figura 52 y siguientes se muestran los resultados de los índices de contaminación descritos para los distintos puntos y metales estudiados en el lago y sus alrededores. En la Figura 52 se presentan los resultados del factor de enriquecimiento. Destaca el punto PC por presentar valores del FE muy altos, todos por encima de 5, siendo el más alto el correspondiente al plomo que alcanzó un FE superior a 17. De acuerdo con el baremo de este índice (Tabla 8), la clasificación de la contaminación en el punto PC es de enriquecimiento significativo para los cinco metales estudiados, ya que en

ningún caso se superó el valor de 20, que correspondería a enriquecimiento muy elevado. Los puntos GP y AO presentaron valores del FE considerablemente inferiores que los de PC, clasificándose como con enriquecimiento mínimo (FE: 1-2) o moderado (FE: 2-5), excepto para cadmio para el que se alcanzaron valores de enriquecimiento significativo (FE: 5-20).

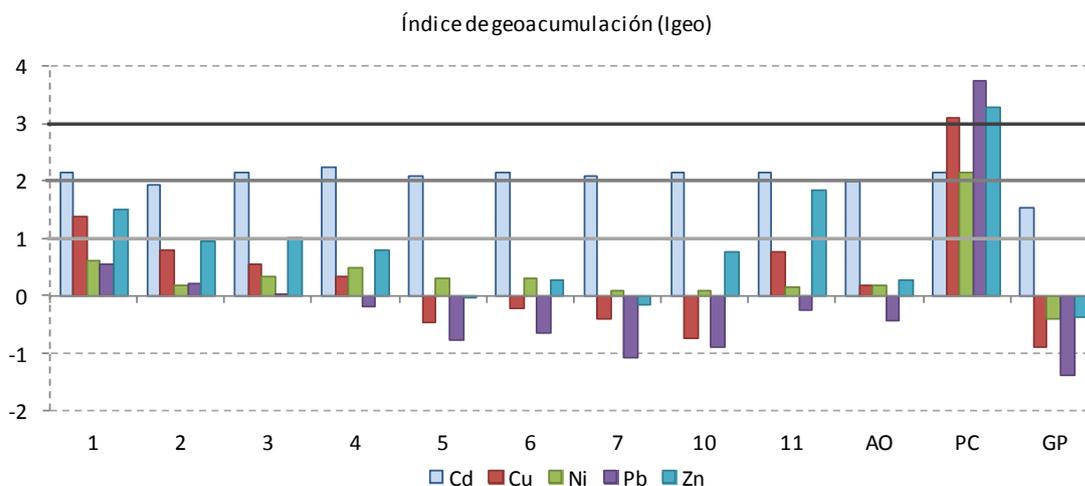
Con relación a los puntos del lago, se puede observar que todos ellos presentaron un grado de enriquecimiento moderado o inferior para todos los metales excepto cadmio, para el cual todos los puntos presentaron un grado de enriquecimiento significativo. Los puntos de la zona norte (1-4) y sur (10-11) presentaron un enriquecimiento moderado de Zn o ligeramente superior (punto 11), mientras que en los puntos 5-7 el enriquecimiento con este metal fue mínimo. El FE para cobre presentó una distribución espacial similar a la del Zn, adquiriendo en general la misma clasificación, aunque con valores del FE inferiores. El FE para níquel se situó en torno al valor de 2, que representa el límite entre el enriquecimiento mínimo y moderado. En el caso del plomo, los puntos 1 a 4 también presentaron mayores valores de FE, aunque únicamente en el punto 2 se superó ligeramente el valor de 2, mientras que en el resto de puntos el FE se situó en torno al valor de 1.



**Figura 52.** Factor de enriquecimiento de los cinco metales pesados estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) en el sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008. Las líneas horizontales continuas indican la separación de categorías de contaminación de acuerdo con el baremo de la Tabla 8.

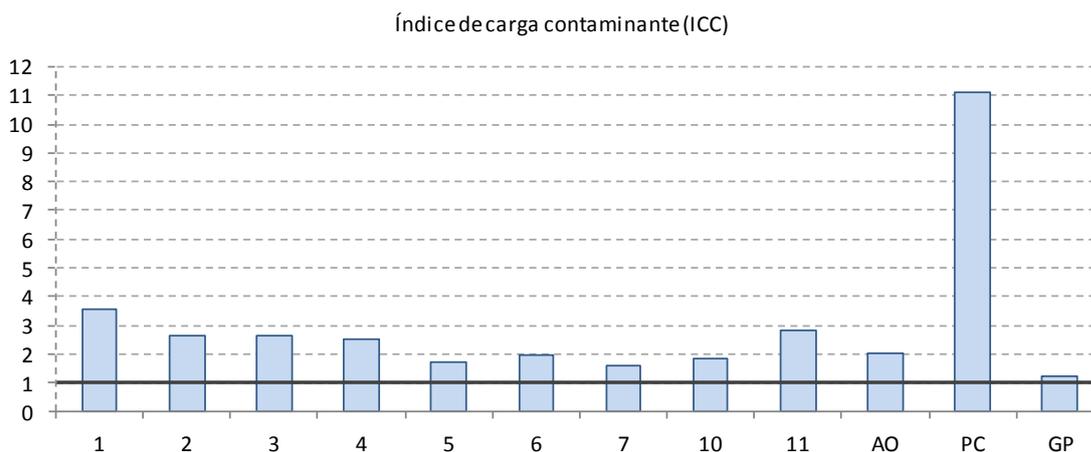
El índice de geoacumulación (Figura 53) proporciona resultados similares para PC, clasificando este punto con contaminación fuerte ( $I_{geo}$ : 3-4) (significativa según FE) para Cu, Pb y Zn y moderada-fuerte ( $I_{geo}$ : 2-3) para Cd y Ni. Sin embargo, para el resto de puntos el  $I_{geo}$  resulta menos estricto, obteniéndose que únicamente los puntos 1 y 11 presentan una contaminación moderada ( $I_{geo}$ : 1-2) por Zn y también por Cu el punto 1; ambos puntos pueden considerarse no contaminados ( $I_{geo}$ : 0-1) por Ni y Pb. El resto de puntos se pueden clasificar como no contaminados para todos los metales, e incluso con

niveles de concentración de fondo ( $I_{geo} < 0$ ) según el metal y el punto. El cadmio vuelve a ser una excepción quedándose en torno a 2 en todos los puntos, que es el límite entre contaminación moderada y moderada-fuerte.



**Figura 53.** Índice de geoacumulación de los cinco metales pesados estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) en el sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008. Las líneas horizontales continúas indican la separación de categorías de contaminación de acuerdo con el baremo de la Tabla 8.

Por último, el índice de carga contaminante confirma el elevado grado de contaminación del punto PC con relación al resto de puntos (Figura 54). Entre los puntos interiores los que mayor ICC presentan son los de la zona norte (1-4) y el 11, lo que también confirma lo observado con los anteriores índices y en los anteriores apartados. Los puntos centrales (5-6), 7 y 10 presentan valores del ICC más bajos que los anteriores pero por encima de 1, que sería el límite para considerarlos no contaminados.



**Figura 54.** Índice de carga contaminante en el sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008. La línea horizontal continua indica la separación de categorías de contaminación de acuerdo con el baremo de la Tabla 8.

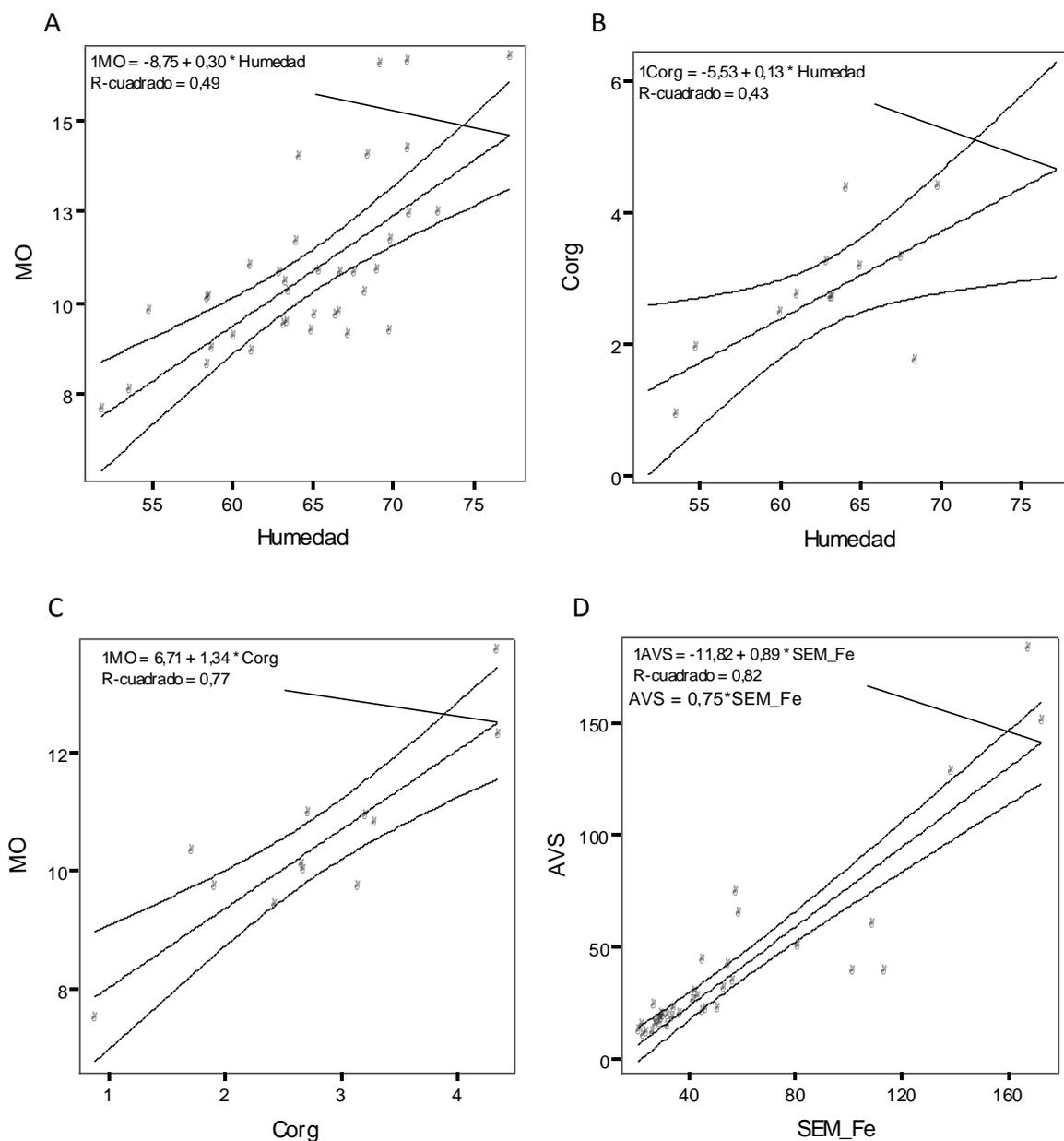
Por tanto, el uso de estos índices permite corroborar lo que se ha ido comentando en los apartados anteriores, al tiempo que permite visualizar los puntos más contaminados de una forma rápida. Entre los tres índices calculados, la baremación del  $I_{geo}$  es la menos estricta, clasificando gran parte de los puntos estudiados como no contaminados para Cu, Ni, Pb y Zn, e incluso algunos de ellos presentan valores del  $I_{geo}$  correspondientes a los niveles de fondo, mientras que son clasificados como contaminados, con enriquecimiento entre mínimo y moderado según el FE y como contaminados según el ICC.

#### 5.1.2.7. Relaciones entre variables.

En el presente apartado se exponen las relaciones encontradas entre las variables analizadas. Entre las características generales del sedimento, se obtuvo una correlación significativa de la humedad con la materia orgánica (Figura 55A) y el carbono orgánico (Figura 55B), lo que parece razonable ya que la materia orgánica favorece la retención de humedad. Dichas correlaciones fueron significativas según los coeficientes de Spearman ( $r_{hum-MO}=0.68$ ,  $r_{hum-Corg}=0.58$ ) y Pearson ( $r_{hum-MO}=0.70$ ,  $r_{hum-Corg}=0.65$ ).

La relación entre la materia orgánica y el Corg, que se muestra en la Figura 55C, también resultó significativa ( $r_{Spearman}=0.77$ ;  $r_{Pearson}=0.88$ ). El valor de Corg se suele multiplicar por un factor de corrección (1.33) para tener en cuenta que la oxidación no es completa en el método (Schumacher, 2002). El factor de conversión entre ambas variables (MO/Corg), obtenido aplicando dicha corrección, varió entre 2.1 y 3.0 con un valor medio de 2.6, si se excluyen los puntos 2, AO y GP que presentaron valores considerablemente mayores. Este valor medio es ligeramente superior al rango de valores citado en la bibliografía para este factor de conversión (1.7-2.5, Schumacher, 2002; Konen *et al.* 2002). Como ya se comentó en el epígrafe de los resultados de materia orgánica, en esta primera fase no se realizó la corrección por carbonatos, lo que en parte explica que se haya obtenido un valor superior al rango bibliográfico.

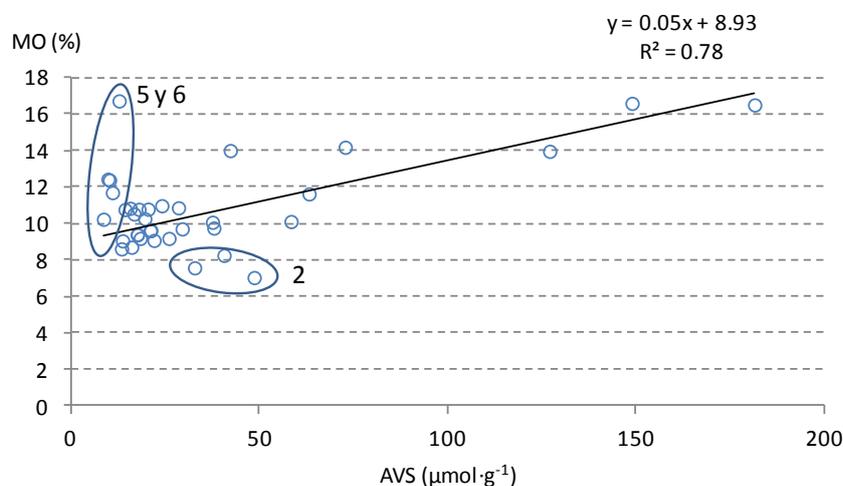
En la Figura 55D se muestra la correlación existente entre el hierro extraído simultáneamente y los AVS, que también fue significativa ( $r_{Spearman}=0.91$ ;  $r_{Pearson}=0.90$ ), lo cual es razonable ya que uno de los componentes de la reserva de sulfuros en el sedimento es el sulfuro de hierro (Rickard y Morse, 2005). En este caso, la relación entre ambos ( $AVS/SEM_{Fe}$ ) es de 0.75, lo que refleja que hay un exceso de hierro respecto a AVS. Otra observación importante sobre este gráfico es que la recta viene muy marcada por los valores de los puntos externos (AO, PC y GP). Si estos puntos son excluidos de la nube de puntos, la correlación sigue siendo fuerte y la pendiente baja a 0.56, lo que refleja que en el resto de puntos hay un exceso mayor de hierro. La existencia de este exceso de hierro respecto a AVS indica la presencia simultánea de otras fracciones del hierro, como óxidos o carbonatos (Landner y Reuther, 2005).



**Figura 55.** Relaciones existentes entre diferentes variables del sedimento: humedad (%), MO (%), Corg (%), AVS ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y  $\text{SEM}_{\text{Fe}}$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%).

Por otro lado, se estudió la relación entre materia orgánica y AVS, ya que en otros estudios se ha observado una relación entre ambas variables (Di Toro, 2001; Hernández-Crespo *et al.* 2010), ya que los sulfuros se forman en el proceso de degradación anaerobia de la materia orgánica. En este caso, el coeficiente de correlación entre AVS y materia orgánica resultó muy bajo el de Spearman ( $r=0.10$ ) y significativo el de Pearson ( $r=0.59$ ). Extrayendo una serie de puntos que rompen la tendencia como son: los puntos centrales, que presentan altos contenidos de materia orgánica y bajas concentraciones de AVS, y el

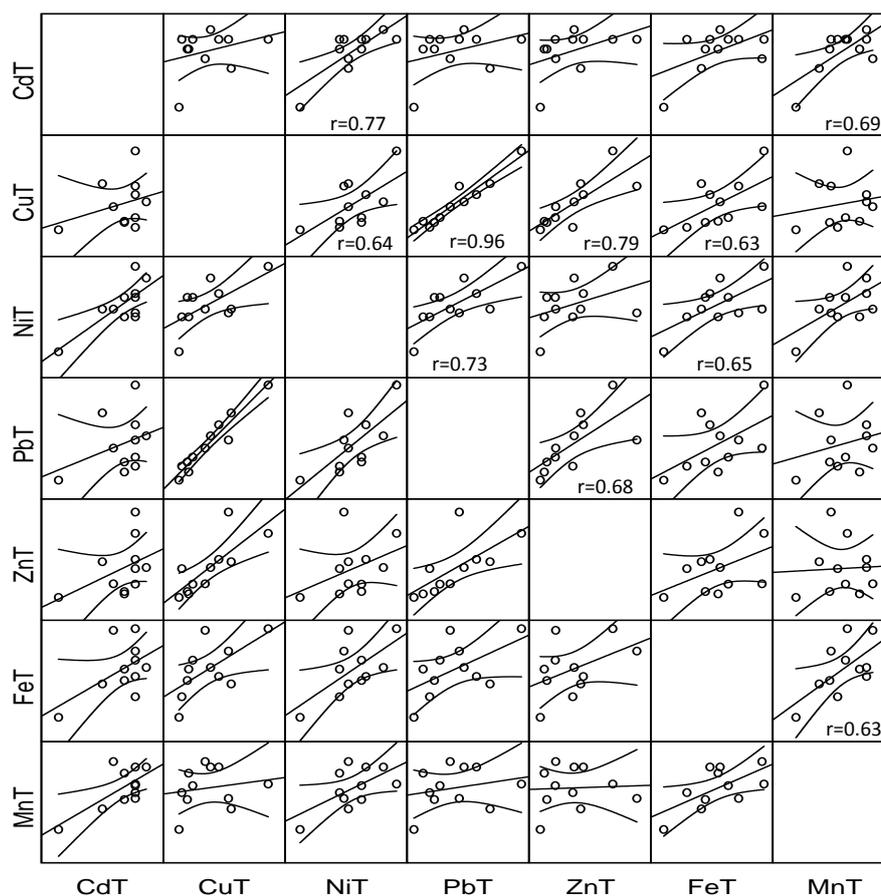
punto 2, que con bajos contenidos de materia orgánica da lugar a altas concentraciones de AVS, se obtiene una mejora significativa de los coeficientes de correlación ( $r_{\text{Spearman}}=0.68$ ;  $r_{\text{Pearson}}=0.88$ ). No obstante, esta correlación viene muy marcada por el punto PC (Figura 56).



**Figura 56.** Relación entre las variables AVS y MO. La ecuación corresponde al ajuste de los puntos extrayendo los datos correspondientes a los puntos 2, 5 y 6.

Los metales extraídos simultáneamente no estuvieron muy correlacionados entre sí, únicamente se encontraron correlaciones significativas entre Cd y Ni ( $r_{\text{Spearman}}=0.58$ ;  $r_{\text{Pearson}}=0.48$ ), Pb y Zn ( $r_{\text{Spearman}}=0.59$ ) y entre Ni y Fe se obtuvo una correlación negativa ( $r_{\text{Spearman}}=-0.46$ ;  $r_{\text{Pearson}}=-0.37$ ). Estos valores de los coeficientes corresponden a las correlaciones sin considerar el punto PC, que fue extraído del análisis porque presentaba concentraciones muy elevadas de metales y marcaba mucho las correlaciones.

Los metales pesados totales sí que presentaron buenas correlaciones entre sí, aun extrayendo el punto PC (Figura 57). En contraste, las correlaciones de los metales pesados con el Fe y el Mn, de origen más natural, fueron menores y con menor pendiente para los ajustes lineales. Esto indica que los metales pesados de los puntos con mayores concentraciones tienen un origen con un componente antropogénico importante. Ello se puede deducir a partir de los resultados de los índices de contaminación y del hecho de que las relaciones con el hierro y el manganeso fueran menos fuertes.



**Figura 57.** Relaciones entre los metales pesados ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), extrayendo el punto PC del análisis. Se indican los coeficientes de Pearson para las correlaciones significativas.

Las concentraciones de Cd, Pb, Zn y Mn extraídos simultáneamente estuvieron significativamente correlacionadas con sus respectivas concentraciones totales ( $r_{\text{Spearman}}$ : 0.63, 0.95, 0.86, 0.94), siendo estas correlaciones lineales ( $r_{\text{Pearson}}$ : 0.53, 0.95, 0.92, 0.94), lo que indica que los porcentajes de extracción de estos metales fueron similares para todos los puntos de muestreo. Sin embargo, el Ni y el Fe presentaron porcentajes de extracción más variables, como se ha visto en los apartados anteriores. Para estos metales las correlaciones entre  $\text{SEM}_{\text{Me}}$  y metal total no fueron significativas.

### 5.1.3. Resumen y conclusiones.

En esta primera fase se han estudiado diversas características del sedimento superficial en diferentes zonas del lago de la Albufera y su entorno, con un total de doce puntos. Se ha evaluado la variación temporal de las mismas a lo largo de tres campañas de muestreo, abarcando un periodo de un año y medio (mar-07 a sep-08). Las variables estudiadas han sido la humedad, la materia orgánica, los sulfuros ácidos volátiles y los

metales extraídos simultáneamente, así como su concentración total. Todo ello proporciona información valiosa por su novedad en el caso de los AVS y los SEM y por su actualización en el caso de la materia orgánica y las concentraciones totales de metales pesados.

Los resultados obtenidos han presentado ciertas variaciones temporales y diferencias entre las distintas zonas muestreadas. En cuanto a las características generales del sedimento como la humedad y la materia orgánica, se observó que la zona central, representada por los puntos 5 y 6, presentaba un mayor contenido de ambas variables, con una humedad media del 71.0% y un contenido de materia orgánica del 12.3%. Esta zona central, se diferenció asimismo del resto del lago por presentar una concentración de AVS significativamente inferior, con un valor medio de  $10.96 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Estos resultados parecen estar relacionados con la proximidad de estos puntos a las matas de vegetación (Mata del Fang y Manseguerota), ya que éstas representan una fuente de materia orgánica por un lado y, por otro, pueden favorecer la oxidación de sulfuros, al aportar oxígeno por la zona radicular e inducir un flujo del agua sobrenadante hacia el sedimento por efecto de la evapotranspiración, favoreciendo la entrada de sustancias disueltas como el oxígeno disuelto.

El resto de zonas muestreadas (norte, sur y sureste) presentaron contenidos similares para dichas variables, con valores de humedad en torno al 64%, de materia orgánica en torno al 10% y de AVS en torno a  $22 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Destacan los resultados del punto 2, en el cual los contenidos de humedad y materia orgánica fueron en término medio menores que en el resto de puntos (54.5% y 7.6% respectivamente), mientras que la concentración de AVS fue sensiblemente mayor ( $40.55 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Estos resultados podrían estar relacionados con las características del material sedimentario (granulometría, composición química, tipo de materia orgánica) ya que este punto se encuentra próximo a la desembocadura del barranco del Poyo, cuyas aportaciones tienen un marcado carácter estacional, pudiendo introducir grandes flujos de agua y sedimentos en época de lluvias.

En relación con la variación temporal de estas variables, la humedad y la materia orgánica se mantuvieron en niveles muy similares en los tres muestreos, mientras que la concentración de AVS experimentó un descenso generalizado y significativo de marzo a septiembre de 2007, lo que supuso una variación contraria a lo esperado ya que lo previsible habría sido encontrar concentraciones superiores en septiembre debido al aumento de la actividad biológica favorecido por las altas temperaturas, con la consecuente mayor producción de AVS. En el siguiente muestreo (sep-08), las concentraciones de AVS se mantuvieron en niveles similares a los de sep-07 e incluso subió en algunos puntos. Por ello, finalmente se concluye que los AVS se mantienen relativamente estables dentro de cierto rango de variación.

Los puntos del entorno del lago (PC, AO y GP) merecen un comentario diferenciado ya que presentaron concentraciones muy altas de AVS para contenidos de materia orgánica similares a los del lago, por lo que la materia orgánica presente en estos puntos podía ser más biodegradable o la influencia de otros factores favorecía la formación de AVS en estos puntos. Entre ellos destaca el punto PC con concentraciones de AVS superiores a  $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  y de materia orgánica en torno al 16%. En este caso, la variación de AVS sí que presentó un aumento con la temperatura, aumentando de mar-07 a sep-07. Sin embargo, su concentración disminuyó de sep-07 a sep-08 en los tres puntos.

La contaminación del sedimento superficial por los metales pesados Cd, Cu, Ni, Pb y Zn ha sido evaluada mediante diferentes herramientas. En primer lugar se ha evaluado la disponibilidad de AVS para mantener fijados los metales, mediante la diferencia  $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ , la cual ha resultado menor que cero para todos los puntos y muestreos, indicando una toxicidad potencial baja en relación con los metales estudiados. Puesto que el porcentaje de extracción del metal extraído simultáneamente respecto al metal total fue variable dependiendo del metal y de los puntos de muestreo, se consideró de interés evaluar la disponibilidad de AVS para precipitar metales a partir de las concentraciones totales, como situación más desfavorable. La diferencia  $\Sigma\text{Metal}_{\text{total}}-\text{AVS}$  resultaba igualmente negativa, por lo que la reserva de AVS presente en el sedimento podía considerarse suficiente para mantener los metales inmovilizados en forma de sulfuros metálicos.

En segundo lugar, las concentraciones totales de los metales objeto de estudio han sido valoradas teniendo en cuenta las SQGs propuestas por la NOAA y MacDonald (2000) para sedimentos de masas de agua dulce. En general, los niveles consensuados de efecto umbral (TEL) y de efecto probable (PEL) propuestos por MacDonald son superiores a los de la NOAA. Teniendo en cuenta estos indicadores, los sedimentos estudiados presentaron niveles por encima de los TEL en todos los puntos de muestreo para cadmio y níquel, en los puntos 1-4, 11 y AO para cobre, en los puntos 1-4 y 10-11 para zinc, y en el punto 1 para plomo; el punto PC superó los TEL de todos los metales.

No obstante, por lo general las concentraciones medidas fueron considerablemente inferiores a los PEL, por lo que se puede decir que los metales pesados se encuentran en niveles que podrían producir efectos adversos con una probabilidad relativamente baja. Existen excepciones a lo anterior: el níquel en el lago sí se encuentra próximo a los PEL o incluso por encima del PEL de la NOAA en los puntos 1 y 4; el zinc también alcanzó una concentración próxima, pero inferior, al PEL de la NOAA en el punto 11; el punto PC superó los niveles PEL, tanto de la NOAA como de MacDonald, para todos los metales excepto para cadmio.

Por tanto, los puntos más contaminados por metales pesados fueron el PC, que presentó concentraciones extraordinariamente altas de metales, y los puntos 1-4 y 11 en

los cuales se midieron concentraciones altas de cadmio, cobre, níquel y zinc, aunque únicamente el níquel alcanzó niveles para los cuales la probabilidad de provocar efectos tóxicos es alta. Entre los puntos 1 a 4, el que mayor concentración de metales presentó fue el 1.

En tercer lugar, se han calculado tres índices de contaminación (FE,  $I_{geo}$  e ICC) comúnmente empleados para evaluar el grado de contaminación del sedimento por metales pesados, los cuales relacionan la concentración total de metal con la concentración de fondo correspondiente. Entre ellos el menos crítico fue el  $I_{geo}$ , clasificando gran parte de los puntos (2-10, AO y GP) como no contaminados por Cu, Ni, Pb y Zn; únicamente para Cd indicó contaminación entre moderada y fuerte en todos los puntos excepto 2 y GP, encontrándose el resto de puntos muy próximos al límite de la categoría de contaminación inferior. El FE clasificó los puntos 1-4, 10-11 y GP como sedimentos con enriquecimiento moderado de Zn; para Cu, Ni y Pb la clasificación fue entre enriquecimiento mínimo y moderado dependiendo del punto y el metal, mientras que para Cd el enriquecimiento fue significativo en todos los puntos. El ICC alcanzó los valores superiores a 1, indicando sedimentos contaminados, dándose los valores más altos en los puntos 1 y 11. Los tres índices alcanzaron valores muy altos en el punto PC, aunque no se adquirieron las clasificaciones de máxima contaminación para ningún metal en FE e  $I_{geo}$ .

Los resultados de los índices calculados son bastante acordes con la valoración realizada a partir de los TEL y PEL. La mayor discordancia se da para el níquel que, aun alcanzando niveles de PEL en varios de los puntos, no adquirió una clasificación muy crítica en los índices de contaminación, concretamente el FE clasificó los sedimentos como con enriquecimiento moderado de Ni y el  $I_{geo}$  como no contaminados.

Como conclusión, a partir de los resultados de las tres herramientas empleadas, se puede decir que en el momento en el que se realizaron los muestreos existía una reserva de AVS considerable para mantener los metales inmovilizados en la fase sólida del sedimento, en forma de sulfuros metálicos, por lo que en principio no deberían ejercer un efecto tóxico importante. No obstante, en algunos puntos del lago las concentraciones totales de algunos de los metales estudiados (Cd, Ni y Zn principalmente) son elevadas, situándose próximas a los PEL y con valores altos de los índices de contaminación. Por ello, los sedimentos no pueden considerarse no tóxicos o poco contaminados, ya que los metales pueden movilizarse a otras fases más lábiles en caso de un aumento de las condiciones de oxigenación que pueda dar lugar a la oxidación de los AVS. Por otro lado, hay que tener en cuenta que los indicadores empleados para evaluar la potencial toxicidad de los sedimentos fueron desarrollados mediante ensayos de toxicidad aguda por lo que no tienen en cuenta los efectos derivados de la bioacumulación de metales a niveles no tóxicos y de su transmisión a la cadena trófica. Por todo ello, para poder realizar una correcta evaluación de la toxicidad de los sedimentos y de la

biodisponibilidad de los metales presentes en éste, se considera conveniente complementar los análisis realizados con herramientas que permitan conocer la respuesta biológica, como podrían ser ensayos de toxicidad o el análisis de la bioacumulación en organismos extraídos del lago.

En cuanto a la evolución de la concentración de metales pesados, no se ha observado una disminución significativa de las concentraciones respecto a las medidas en 1999 por Peris y Requena (2001). En el periodo transcurrido entre dicho estudio y el presente (9 años) se podría haber depositado una nueva capa de sedimentos de unos 3 cm, según las tasas de sedimentación publicadas en otros estudios. Con la draga empleada en el presente estudio, se extrae un espesor de sedimentos de unos 10 cm aproximadamente por lo que el sedimento extraído es una mezcla del nuevo material sedimentado y el ya existente cuando se realizó el estudio de Peris. Esto, unido a la facilidad de resuspensión del sedimento y su posible redistribución, debido a la escasa profundidad de la columna de agua, pueden explicar el hecho de no haber detectado una disminución importante de la concentración de metales pesados con respecto a dicho estudio, a pesar del programa de medidas puesto en marcha por las autoridades competentes para la recuperación del lago.

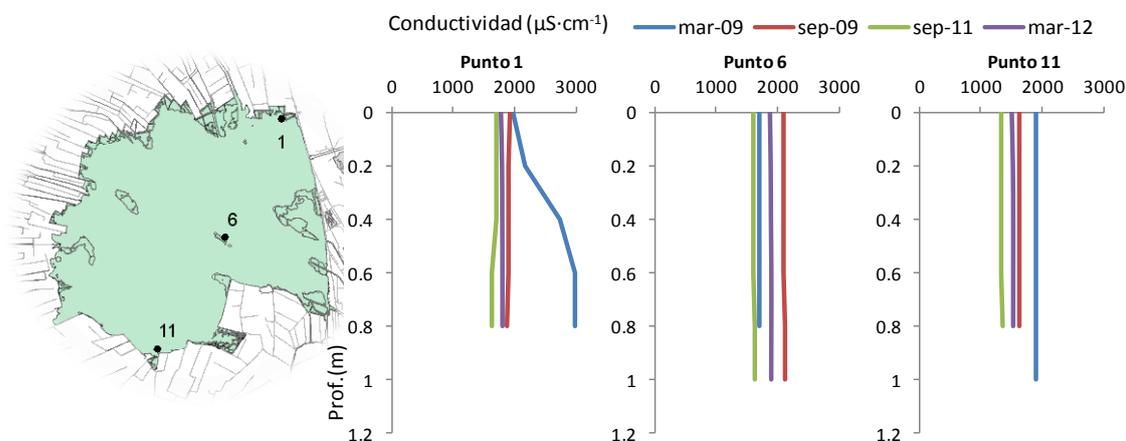
## 5.2. Fase II: Caracterización del perfil vertical del sedimento.

### 5.2.1. Calidad del agua superficial.

En esta segunda fase, al igual que en la anterior, se realizaron mediciones de parámetros físico-químicos in situ, en el perfil de la columna de agua, registrando los valores medidos por las sondas a intervalos de 20 cm desde la superficie hasta la interfase con el sedimento. Adicionalmente, en la primera campaña de esta fase, con un primer propósito de comprobar la disponibilidad de sulfatos en el agua, se tomaron muestras de la columna de agua. En las siguientes campañas se procedió a realizar una analítica más completa de las muestras de agua, para evaluar el estado de la masa de agua.

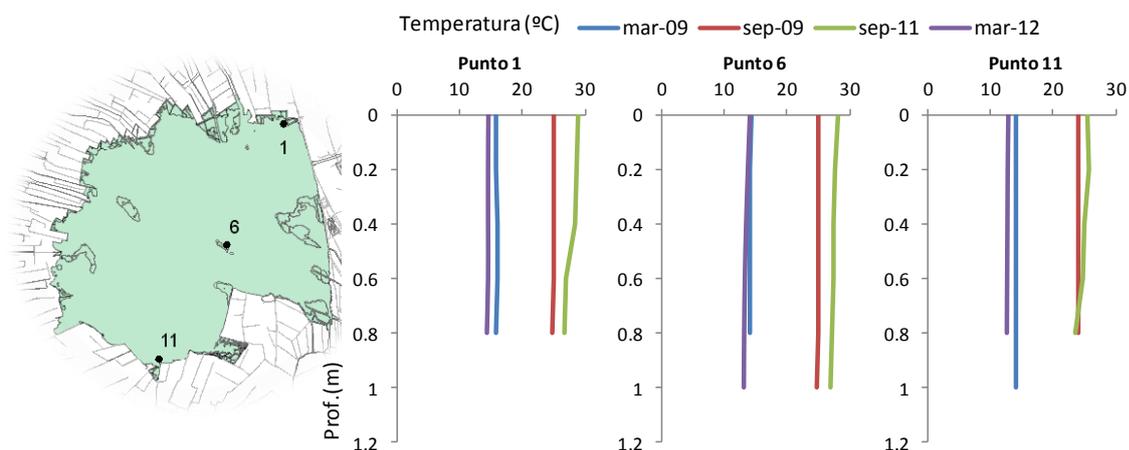
En línea con la primera fase, se llevaron a cabo muestreos al final del invierno (marzo-2009 y marzo-2012) y al final del verano (septiembre-2009 y septiembre-2011), con el fin de analizar el efecto de la temperatura.

Se presentan a continuación los perfiles de los parámetros físico-químicos medidos in situ y, seguidamente, los resultados obtenidos para los diferentes parámetros analizados en las muestras de agua.

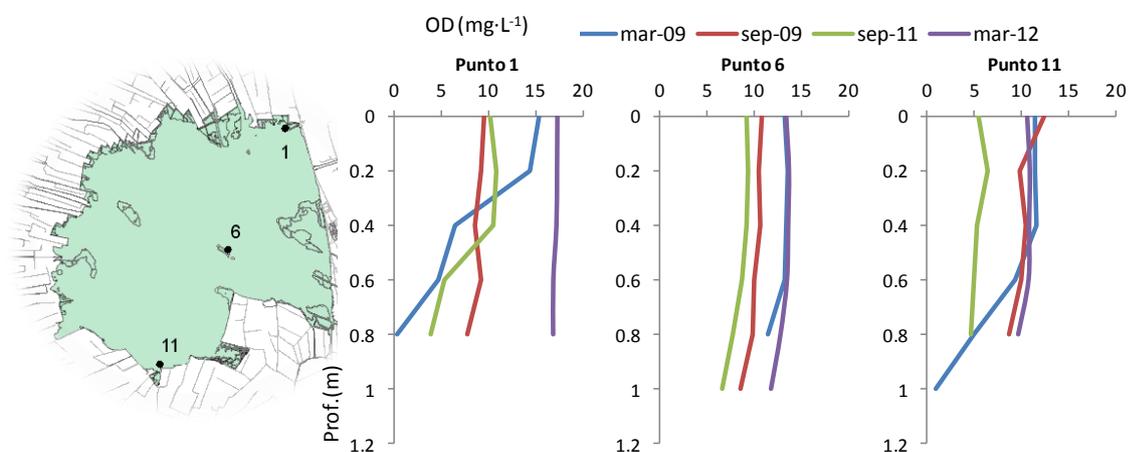


**Figura 58.** Perfiles en profundidad de conductividad en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

Según los perfiles de conductividad y temperatura (Figura 58 y Figura 59), el lago se encuentra generalmente mezclado. El punto 1 en el primer muestreo (mar-09) es una excepción, ya que la conductividad sí que presentaba un gradiente ascendente con la profundidad, aunque la temperatura permanecía constante. Salvo en el primer muestreo, el punto 11 se caracteriza por presentar una conductividad menor que los otros puntos estudiados, lo cual está relacionado con la mayor renovación hídrica de esta zona.



**Figura 59.** Perfiles en profundidad de temperatura en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

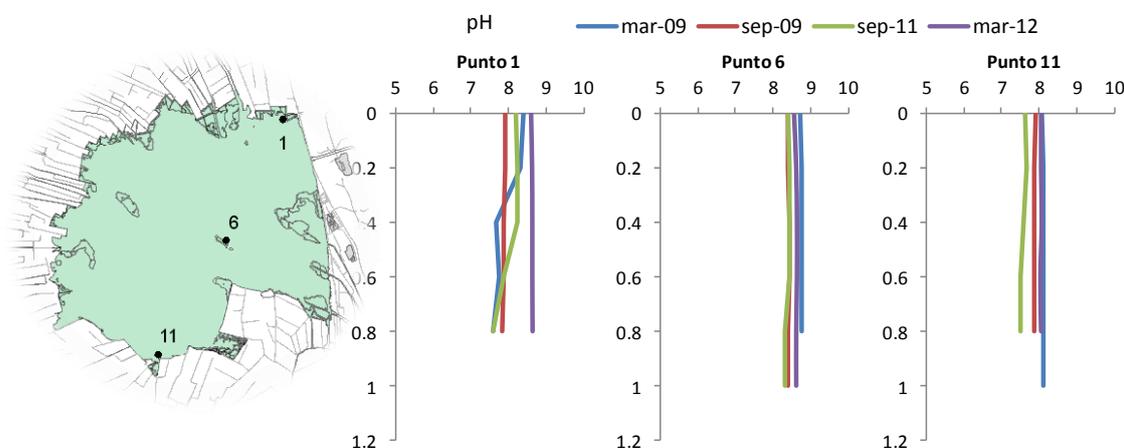


**Figura 60.** Perfiles en profundidad de oxígeno disuelto en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

Los perfiles de oxígeno (Figura 60) indican una disminución importante de la concentración de oxígeno con la profundidad para los puntos 1 y 11 en la primera campaña (mar-09). Sin embargo, en los sucesivos muestreos los perfiles fueron más homogéneos con la profundidad, mostrándose la zona más profunda mucho más oxigenada que en anteriores ocasiones. En general, excepto en sep-11 en el punto 11, la concentración de oxígeno disuelto se encontró por encima de la concentración de saturación en la zona más superficial e incluso en toda la columna (punto 1, mar-12). Esta sobresaturación de oxígeno disuelto, asociada a la actividad fotosintética del fitoplancton, fue más elevada en los puntos 1 y 6, especialmente en los muestreos de marzo, alcanzando valores de hasta 170 y 130% respectivamente.

En la Figura 61 se muestran los perfiles de pH, en los cuales se puede observar que el pH fue ligeramente superior en los muestreos de marzo. En el punto 1 en el primer muestreo (mar-09) se puede observar cierta disminución del pH con la profundidad, la

cual puede estar relacionada con el gradiente oxígeno disuelto, indicando que existía una mayor actividad fotosintética en la zona más superficial.



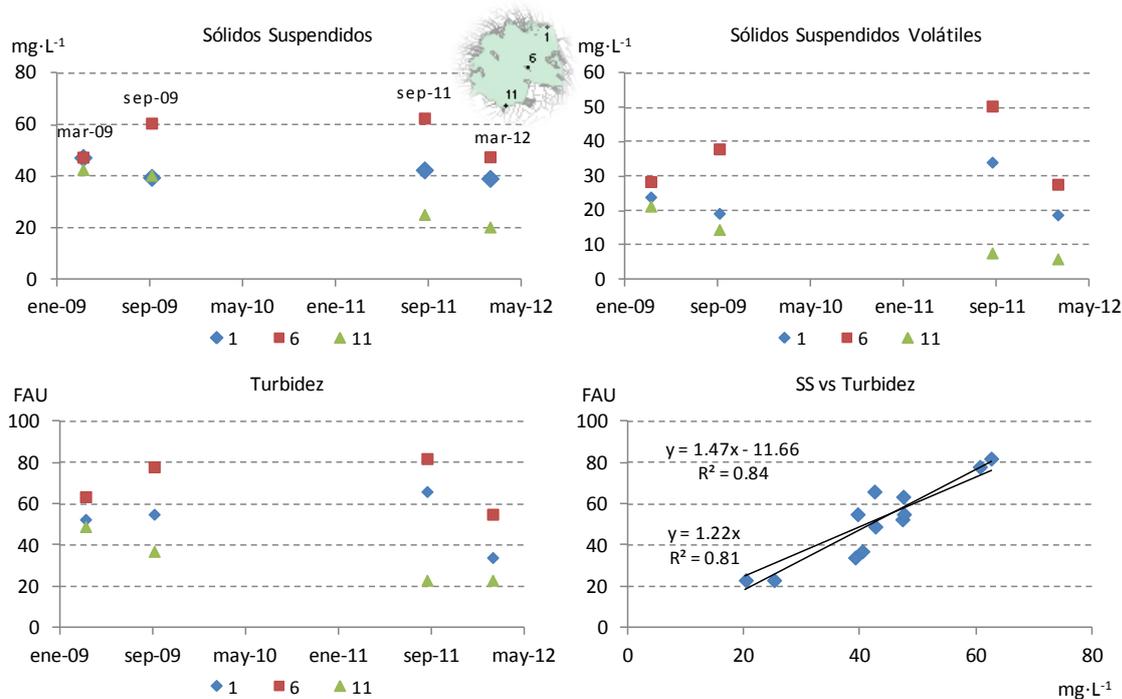
**Figura 61.** Perfiles de pH en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

En las Figura 62 y siguientes se presentan los resultados de las diferentes variables de calidad analizadas sobre las muestras de agua tomadas en las campañas de la segunda fase.

La Figura 62 muestra los resultados de sólidos suspendidos (SS), sólidos suspendidos volátiles (SSV), turbidez y la relación entre turbidez y SS. En ella se puede observar una diferencia importante entre los puntos de muestreo, que se mantiene a lo largo del tiempo. El punto central (punto 6) es el que mayor contenido de sólidos y turbidez presenta. Teniendo en cuenta que un gran porcentaje de los SS son volátiles, en torno al 60% en este punto central, se puede decir que es el punto con mayor concentración de fitoplancton. El punto 1 también presenta unas concentraciones elevadas de SS y SSV, representando los SSV en torno a un 50% de los SS, la turbidez es asimismo elevada en este punto, aunque menor que en el central. En ambos puntos se produjo un aumento importante de SSV y turbidez entre sep-09 y sep-11.

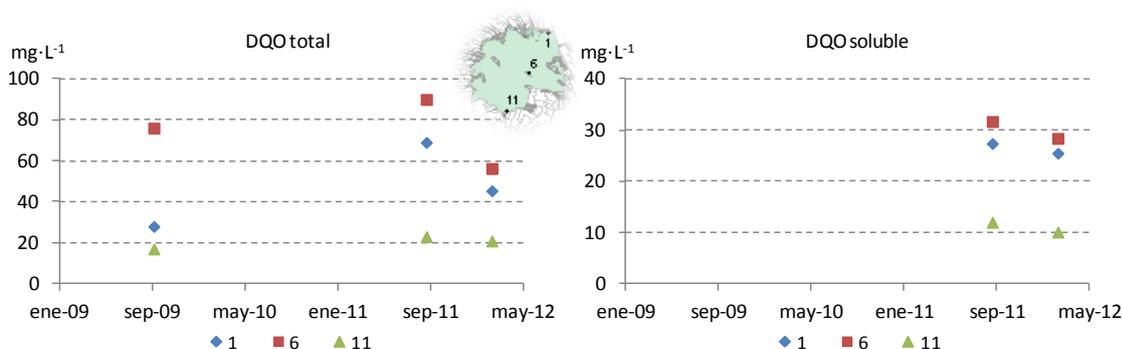
A diferencia de los anteriores, el punto 11 presentó concentraciones de SS y SSV sustancialmente menores que los otros puntos y también menor turbidez, acentuándose esta diferencia en las dos últimas campañas en las cuales se observa una mejoría en este punto. Una observación importante en este sentido es que durante el recorrido en barca entre los puntos, se pudieron atisbar pequeñas manchas de vegetación sumergida en la zona sur del lago, lo que fue apuntado también por Villena (2006) y Mondría (2010).

Otro aspecto a comentar es la buena relación entre SS y turbidez, siendo la magnitud de la turbidez ligeramente superior a la de los SS (pendiente = 1.22).



**Figura 62.** Resultados de las variables de calidad del agua (Sólidos Suspendidos (SS), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) y Turbidez) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

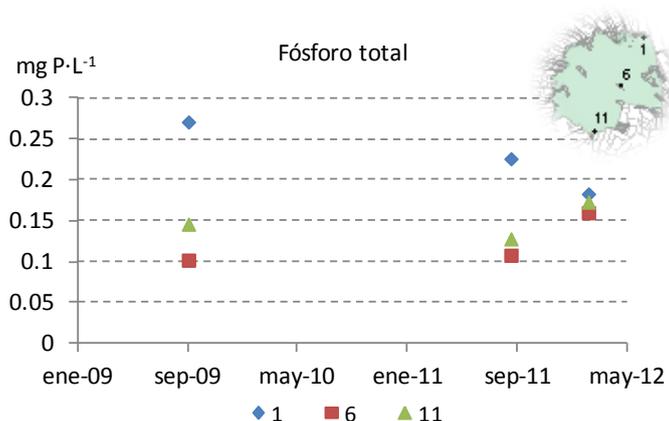
En la Figura 63 se pueden observar los resultados de DQO, total y soluble, cuyas tendencias coinciden con lo observado para los SS, SSV y turbidez. Destacan los elevados valores de DQO total en el punto 6.



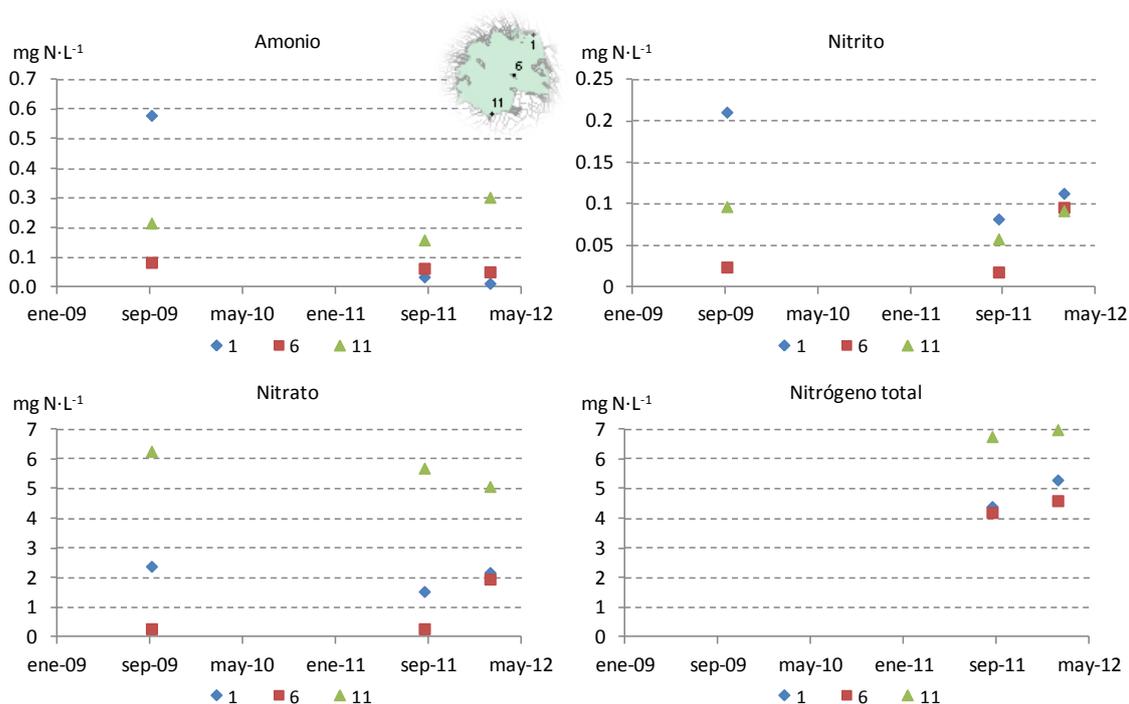
**Figura 63.** Resultados de las variables de calidad del agua (DQO total y soluble) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

La Figura 64 recoge los resultados de fósforo total (PT), que es uno de los parámetros indicadores del grado de eutrofización (OCDE, 1982). Los niveles obtenidos corresponden a sistemas hipereutróficos según la clasificación de la OCDE ( $PT \geq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Rompiendo con la pauta observada en las anteriores variables, en este caso el punto que mayor concentración presentó fue el de la zona norte (punto 1) y el que menos el punto central. Lo cual es sorprendente ya que el PT suele estar relacionado con los SS en el agua del lago (Martín *et al.* 2013). En el punto 6 se produjo un descenso de SS, SSV,

turbidez y DQO entre las campañas de septiembre de 2011 y marzo de 2012, mientras que el PT aumentó de una a otra. El hecho de que no se mantenga la pauta general para el fósforo podría deberse a que los ortofosfatos representaran una fracción importante del fósforo total, pero éste no es el caso ya que las concentraciones de ortofosfatos resultaron menores que el límite de detección. Por tanto, una parte del PT medido en 1 y 11 debía corresponder a compuestos de fósforo inorgánico que no son medidos en el método de ortofosfatos.



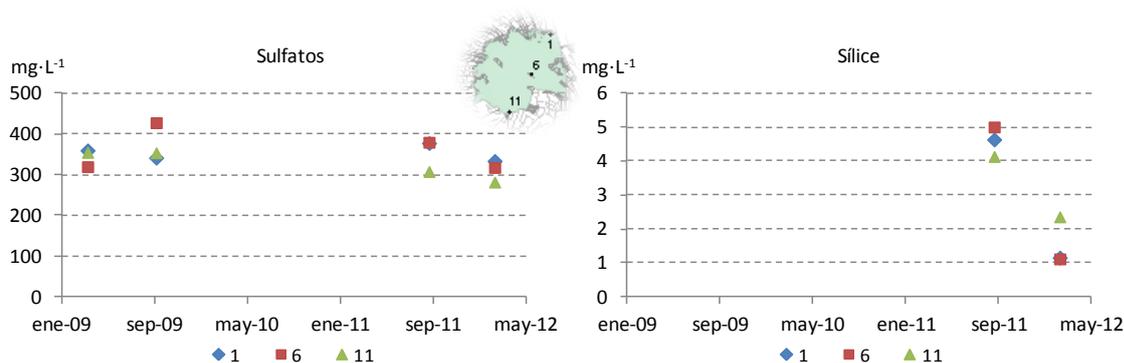
**Figura 64.** Resultados de las variables de calidad del agua (Fósforo total) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.



**Figura 65.** Resultados de las variables de calidad del agua (Nitrógeno: total y formas inorgánicas) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

En la Figura 65 se puede observar una concentración muy alta de amonio en el punto 1, en el muestreo de septiembre de 2009, aunque sin superar la marcada por el RD

927/1988 para el mantenimiento de la vida piscícola ( $0.78 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Esta alta concentración puede deberse al tipo de aportes que recibe esta zona del lago, con una alta aportación de efluentes de EDAR, unido a los aportes desde el sedimento. La concentración de nitritos en este punto también fue superior a la de los otros puntos, superando en todas las muestras el criterio de calidad del RD 927/1988 ( $0.009 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$  para ciprínidos). La concentración de nitratos fue notablemente superior en el punto 11, lo que se puede explicar por un mayor aporte de retornos de riego en esta zona. Esto hace que la concentración de nitrógeno total sea mayor en este punto.



**Figura 66.** Resultados de las variables de calidad del agua (sulfatos y sílice) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

La concentración de sulfatos (Figura 66) en el agua fue elevada, por encima de  $300 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ ; estas altas concentraciones de sulfatos son características de la cuenca vertiente, con abundancia de terrenos yesíferos. La sílice únicamente se midió en las dos últimas campañas y se observó un descenso notable de septiembre a marzo en todos los puntos. Soria *et al.* (1987) también observaron mayores concentraciones de sílice entre septiembre y enero, atribuyendo este aumento principalmente al aporte de aguas procedentes de los arrozales y de las lluvias otoñales, ya que la influencia que podría ejercer la población de diatomeas es poco importante debido a su baja densidad en el lago.

En la última campaña se realizó la medición de metales en el agua, de los cuales únicamente el zinc fue detectado. El Zn disuelto en el agua presentó valores de 0.02, 0.01 y menor que  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en los puntos 1, 6 y 11 respectivamente. El Zn disuelto más el adsorbido fue 0.15, 0.27 y  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente. Estos valores cumplirían con el objetivo de calidad en aguas superficiales (RD 995/2000), aunque hay que mencionar que el objetivo está fijado para el Zn total ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para aguas con dureza mayor que  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ , que es el caso de la Albufera).

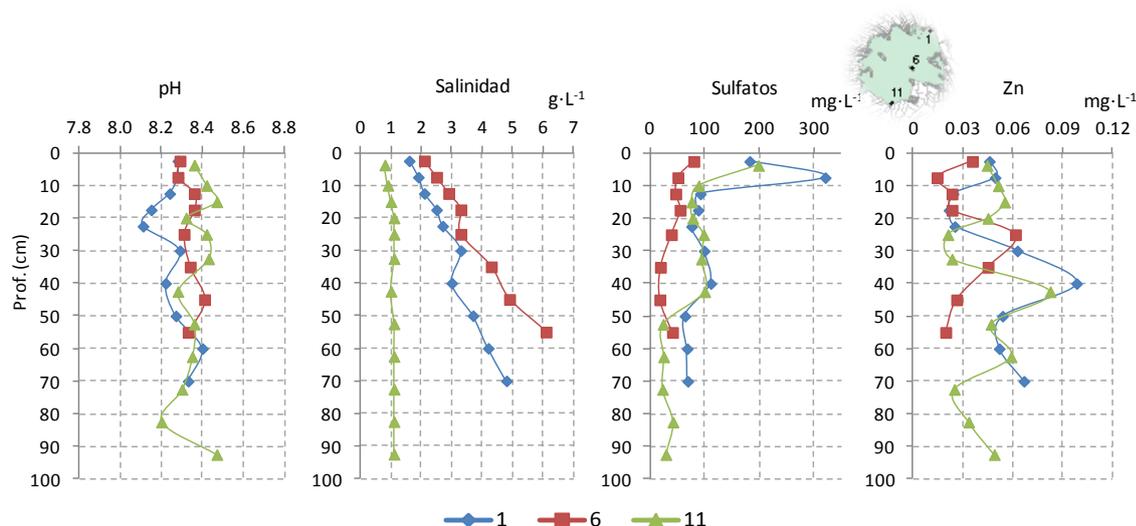
### 5.2.2. Calidad del agua intersticial.

En el último muestreo (mar-12) se llevó a cabo la extracción de agua intersticial para el análisis de diversos parámetros de manera que se pudiera disponer de información adicional que ayudase a comprender las variaciones observadas en las características del sedimento. Como objetivo principal estaba el de averiguar si los sulfatos eran agotados a cierta profundidad del sedimento, lo que limitaría la producción de sulfuros. Por otro lado, se pretendía cuantificar la concentración de metales en el agua intersticial, para evaluar la efectividad de los diferentes ligandos del sedimento. Además, se analizaron las formas inorgánicas del nitrógeno ya que el reparto del nitrógeno entre sus diferentes formas inorgánicas también es indicador del estado de oxidación o reducción del sedimento.

En la Figura 67 se presentan los perfiles de diversas variables medidas en el agua intersticial. En ella se puede observar que el pH del agua intersticial es alto, situándose la mayor parte de los puntos en valores de pH entre 8.2 y 8.4. La salinidad del agua intersticial aumentó linealmente con la profundidad del sedimento en los puntos 1 y 6, mientras que en el punto 11 fue uniforme con la profundidad y se mantuvo en valores un 50% superiores a los medidos en la columna de agua pero muy inferiores a los medidos en el agua intersticial de los otros puntos. Esta peculiaridad puede estar relacionada con la existencia de antiguos ullals en esta zona, que se creen actualmente cegados (Martín, 1998; Mondría, 2010) pero podrían estar ejerciendo cierta influencia.

El aumento de salinidad con la profundidad en los puntos 1 y 6 refleja el resultado del equilibrio alcanzado por difusión de sales hacia la columna de agua desde las capas más profundas de sedimento, originalmente marino y que podría tener cierta influencia marina todavía. Es conocido que el sector ocupado por los marjales y el lago presenta un suelo permeable saturado con aguas saladas que se comportan como una barrera impermeable para el resto del acuífero (MMA, 2004d).

En este sentido se desconoce si existe efectivamente un flujo de agua marina a través del lecho del lago, ya que el IGME ha realizado estudios sobre la intrusión marina en el acuífero de la Plana Sur de Valencia, con puntos de control en el entorno del lago, según los cuales el acuífero no presenta síntomas de intrusión marina (López *et al.* 2003; MAAMA, 2013). Lo que no queda claro es si entre el lecho del lago y el acuífero, en la capa saturada con aguas saladas a la que se hacía referencia en el párrafo anterior, existe un flujo de agua marina.



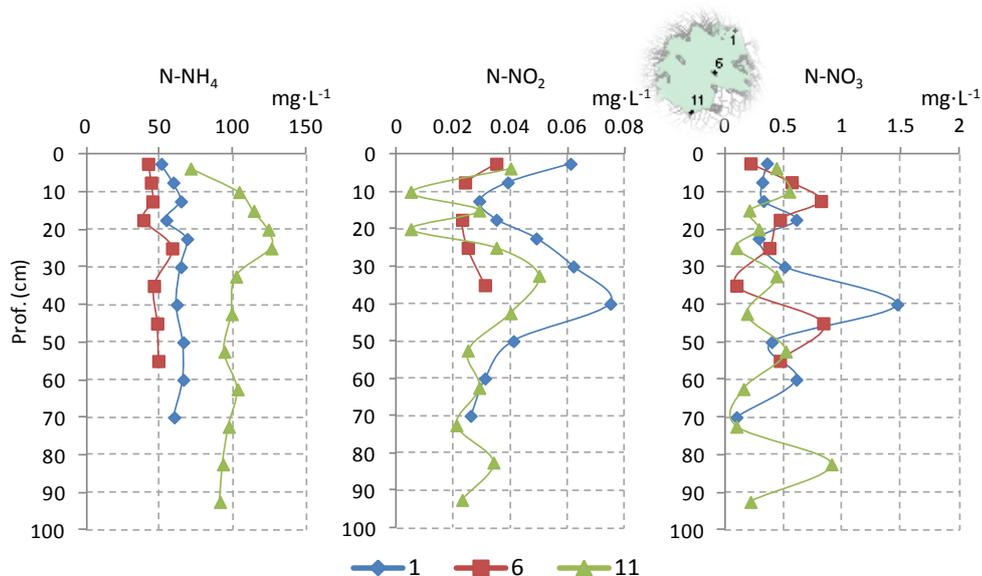
**Figura 67.** Resultados de variables de calidad (pH, salinidad, sulfatos, zinc) medidas en el agua intersticial extraída en la campaña mar-12.

La concentración de sulfatos disminuyó con la profundidad, siendo notablemente inferior que en la columna de agua. No obstante, se puede considerar que no existe limitación de la producción de sulfuros debido a la disponibilidad de sulfatos, ya que la concentración mínima medida fue de  $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la cual es superior a la citada como limitante en sedimentos de agua dulce ( $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Du Laing *et al.* 2009). La concentración de sulfuros en el agua intersticial fue muy baja, por debajo del límite de medida del método empleado. Esta baja concentración de sulfuro disuelto puede estar relacionada con el hecho de que el sulfuro esté predominantemente en estado sólido, como  $\text{FeS(s)}$  (Burton *et al.* 2006a).

La concentración de zinc disuelto en el agua intersticial fue menor que  $0.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en todo el perfil en los tres puntos. Se puede decir que existe cierta tendencia a aumentar con la profundidad aunque los perfiles son bastante variables dentro del rango  $0.03\text{-}0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Estas concentraciones muestran la capacidad del sedimento de mantener inmovilizados los metales en la fase sólida, aunque no de forma completa. Para evaluar los resultados obtenidos se pueden emplear los criterios de calidad para el agua intersticial (véase apartado 1.4.1). Teniendo en cuenta que la dureza del agua en el lago es muy superior a  $200 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ , según datos de la monitorización llevada a cabo por la CITMA (GVA), se puede tomar un valor de Zn de  $0.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  como valor de toxicidad crónica (FCV). De esta forma, se tiene que en todos los casos la concentración de Zn disuelto resultó inferior a FCV por lo que las concentraciones medidas pueden considerarse no tóxicas de acuerdo con este criterio. Otros metales no pudieron ser detectados con los medios disponibles.

En la Figura 68 se presentan las formas inorgánicas de nitrógeno medidas en el agua intersticial. En ella se puede observar que las concentraciones de amonio fueron muy elevadas en el agua intersticial, llegando a sobrepasar los  $100 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$  en el punto 11, lo

que muestra la baja disponibilidad de oxígeno para que se pueda llevar a cabo el proceso de nitrificación, y lo que representa a su vez una reserva de amonio que puede liberarse hacia la columna de agua, retrasando el proceso de recuperación del lago. Por el contrario, las formas oxidadas de nitrógeno presentaron bajas concentraciones. La concentración de nitritos fue menor que  $0.05 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$  en casi todos los casos, excepto en algunas secciones del punto 1, siendo menor que  $0.08 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$  en todo caso. La concentración de nitratos fue en general menor que  $0.5 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$  con algunas excepciones, dándose un máximo de  $1.47 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$  en el punto 1 a la misma profundidad que el máximo de nitritos.



**Figura 68.** Resultados de variables de calidad (amonio, nitritos y nitratos) medidas en el agua intersticial extraída en la campaña mar-12.

Los valores tan altos de amonio registrados en el presente estudio corroboran los obtenidos por Martín (1998), que encontró concentraciones de amonio del mismo orden en puntos ubicados entre los puntos 1 y 6 de este estudio, concretamente  $42.80$  y  $62.40 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ . Sin embargo, en los puntos próximos al punto 11 la concentración medida en dicho estudio fue considerablemente menor ( $2.53$  y  $2.83 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Las concentraciones de nitratos fueron similares ( $0.11$ - $0.28 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Dados los valores de pH relativamente altos, la forma de amonio no ionizado puede alcanzar concentraciones importantes en el agua intersticial (en torno a  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , en los puntos 1 y 6 y en torno a  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en el 11), pudiendo producir efectos tóxicos sobre los organismos que entren en contacto con el sedimento, ya sea invertebrados bentónicos o peces bentívoros. De hecho, Peris (1999) y Requena (2001) realizaron ensayos de toxicidad del sedimento del lago, resultando que elevados valores de toxicidad no coincidían con contenidos elevados de metales, organoclorados y PCB's, poniendo de manifiesto que otros contaminantes podían haber contribuido a la toxicidad, como el amoníaco o el sulfhídrico.

### 5.2.3. Perfil del sedimento.

En el presente apartado se exponen los resultados de los análisis realizados sobre los perfiles de sedimento extraídos en la segunda fase de este estudio. Al igual que en la fase anterior, los resultados se han dividido por variables. La presentación se realiza mediante figuras que incluyen gráficos de los perfiles analizados en los tres puntos de muestreo (1, 6 y 11) para facilitar la comparación de resultados entre puntos y campañas. En primer lugar, para cada punto se representan los perfiles correspondientes a cada campaña de muestreo de forma individual, con las barras de error indicando la desviación estándar de las analíticas por duplicado. En segundo lugar, para cada punto, se fusionan en un solo gráfico los perfiles de las cuatro campañas realizadas (mar-09, sep-09, sep-11 y mar-12), eliminando las barras de error para visualizar mejor las variaciones que han tenido lugar entre la primera campaña y la última. Conviene recordar en este momento, que todas las variables no fueron analizadas desde el primer muestreo, por ello se observarán variables para las cuales se muestren únicamente los perfiles correspondientes a las dos últimas campañas.

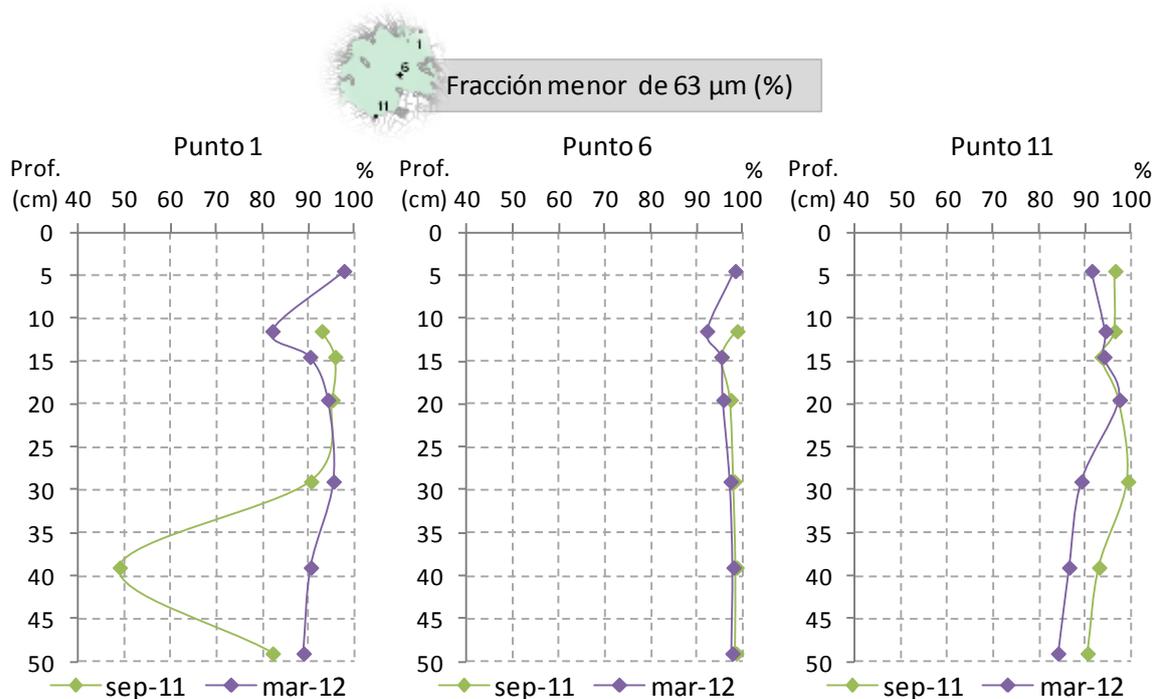
Sobre los resultados se discuten aspectos como los niveles de la variable en cuestión, las diferencias observables entre puntos del lago y la variación temporal si la hay. Todo ello sobre la base de los análisis estadísticos realizados, cuya descripción se encuentra en el apartado 4.3.

#### 5.2.3.1. Fracción de finos.

Los sedimentos extraídos de la Albufera presentaron una gran proporción de limos y arcillas, tal y como se puede observar en la Figura 69.

En la Figura 69 se puede observar que, por lo general la fracción menor de 63  $\mu\text{m}$  representó más del 90% de la masa de sedimento. Estos resultados son acordes a la clasificación de los sedimentos obtenida en Vicente *et al.* (2003), quienes clasificaron como arcillosos sedimentos extraídos en puntos cercanos a los aquí muestreados.

En el **punto 1**, en la campaña de sep-11 destaca una bajada importante de la fracción menor de 63  $\mu\text{m}$  en la sección de profundidad 34-44 cm. Este descenso está relacionado con una abundancia de conchas marinas, lo que indica que se había llegado al estrato original del lago, que antiguamente se trataba de un golfo marino. A pesar de este particular descenso, las diferencias entre ambos muestreos no fueron significativas ( $p > 0.05$ ).



**Figura 69.** Resultados de la fracción menor de 63 µm (%) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

El **punto 6** es sin duda el que mayor porcentaje de partículas menores de 63 µm presentó en todo el perfil, con un valor medio del 97%. Al encontrarse más alejado de las desembocaduras de acequias y canales los sedimentos depositados en esta zona son los más finos, que sedimentan más lentamente, y el material generado en la propia columna de agua. Los perfiles de los dos muestreos proporcionaron resultados semejantes ( $p > 0.05$ ).

El porcentaje de finos también fue elevado en el **punto 11**, con un valor medio del 93%. En este caso, a pesar de que los valores medios del perfil fueron similares, 95 y 91% en sep-11 y mar12 respectivamente, éstos fueron significativamente diferentes entre sí ( $p < 0.05$ ).

En cuanto a las posibles diferencias entre los distintos puntos muestreados, según el análisis estadístico se detectaron diferencias significativas entre ellos ( $p < 0.05$ ), siendo únicamente el punto 6 el que difería significativamente de los otros dos, presentando una fracción de tamaño menor de 63 µm significativamente superior ( $p < 0.05$ ).

### 5.2.3.2. Humedad.

El sedimento de la Albufera se caracterizó por tener un alto contenido de humedad, especialmente en las capas superficiales, tratándose de un lecho en el que penetra con facilidad el dispositivo de muestreo. En la Figura 70 se presentan los perfiles de humedad

obtenidos en los distintos puntos y muestreos. En dicha figura se puede observar cómo la humedad disminuye con la profundidad, aunque incluso a profundidades considerables el sedimento seguía manteniendo contenidos de humedad relativamente elevados, superiores al 40% o incluso por encima del 60% dependiendo del punto. Ello indica que el fenómeno de compactación no es muy fuerte en este sistema, lo que puede estar relacionado con la facilidad de resuspensión del sedimento, debido al pequeño calado de la columna de agua y a la predominancia de material fino en el sedimento, tal y como se ha visto en el apartado anterior.

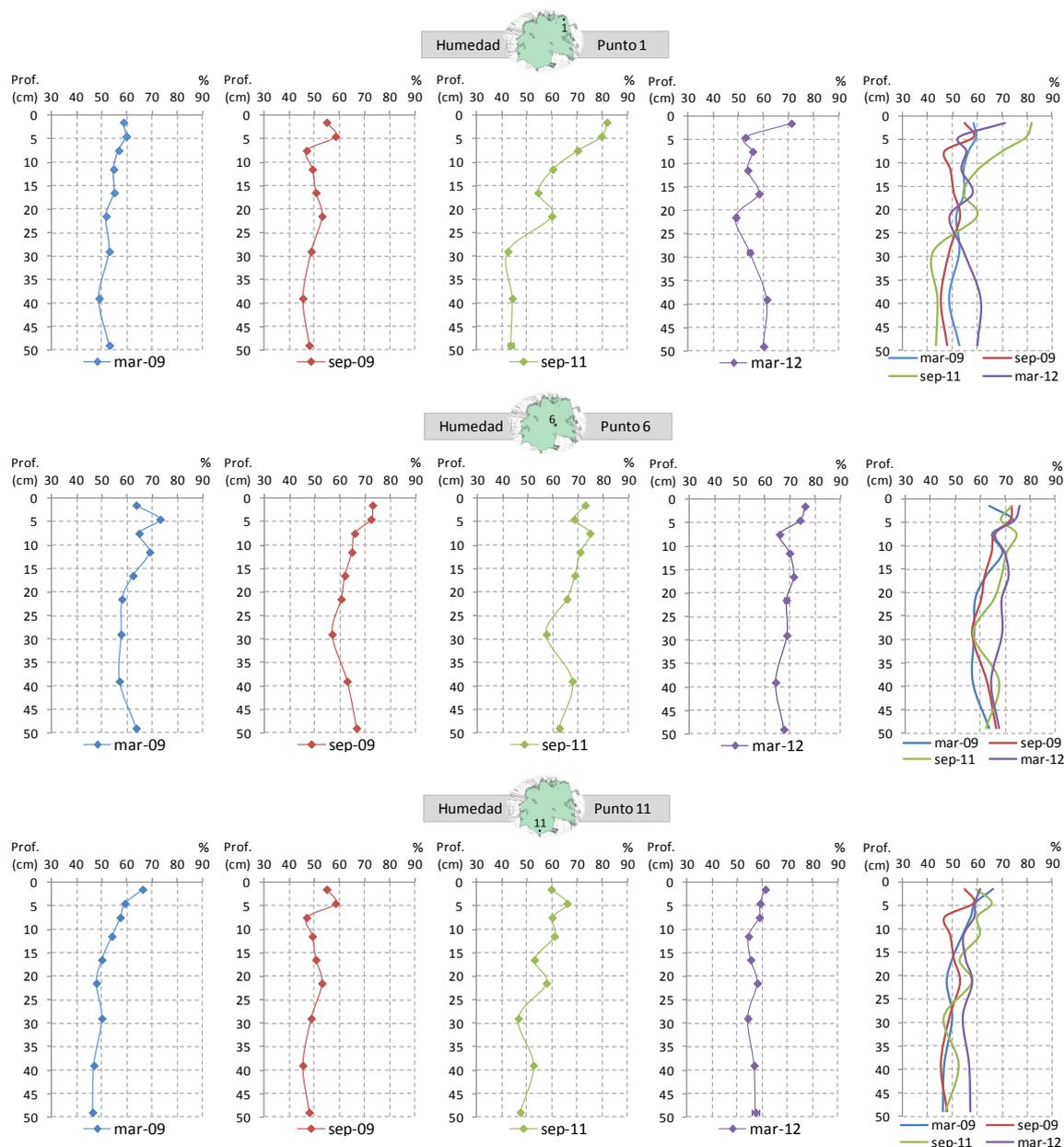


Figura 70. Resultados de humedad (% m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

En el **punto 1** la humedad osciló entre el 42 y el 82%. La máxima humedad se obtuvo en el perfil de la campaña sep-11, el cual destaca por presentar un gradiente muy acusado de disminución con la profundidad. En término medio éste fue el perfil que menor humedad presentó. El perfil de sep-09 fue significativamente inferior al de mar-09 y mar-12 ( $p < 0.05$ ).

El **punto 6** presentó una pendiente menor, con un rango de variación menor, entre 57 y 76%. En este caso los perfiles se encontraron más agrupados entre sí, aunque existieron diferencias significativas entre ellos ( $p < 0.05$ ). El perfil medido en mar-09 resultó significativamente inferior que los obtenidos en sep-11 y mar-12, y el de sep-09 fue inferior que el de mar-12 ( $p < 0.05$ ).

Por su parte, en el **punto 11** la humedad varió entre un máximo del 66% en superficie y un mínimo del 45% en capas más profundas. En este punto, las diferencias significativas existentes se dieron entre el perfil obtenido en sep-09 con los de sep-11 y mar-12, siendo el de sep-09 el que menor humedad presentó. Por otro lado, destaca el perfil del último muestreo porque la humedad apenas disminuyó con la profundidad.

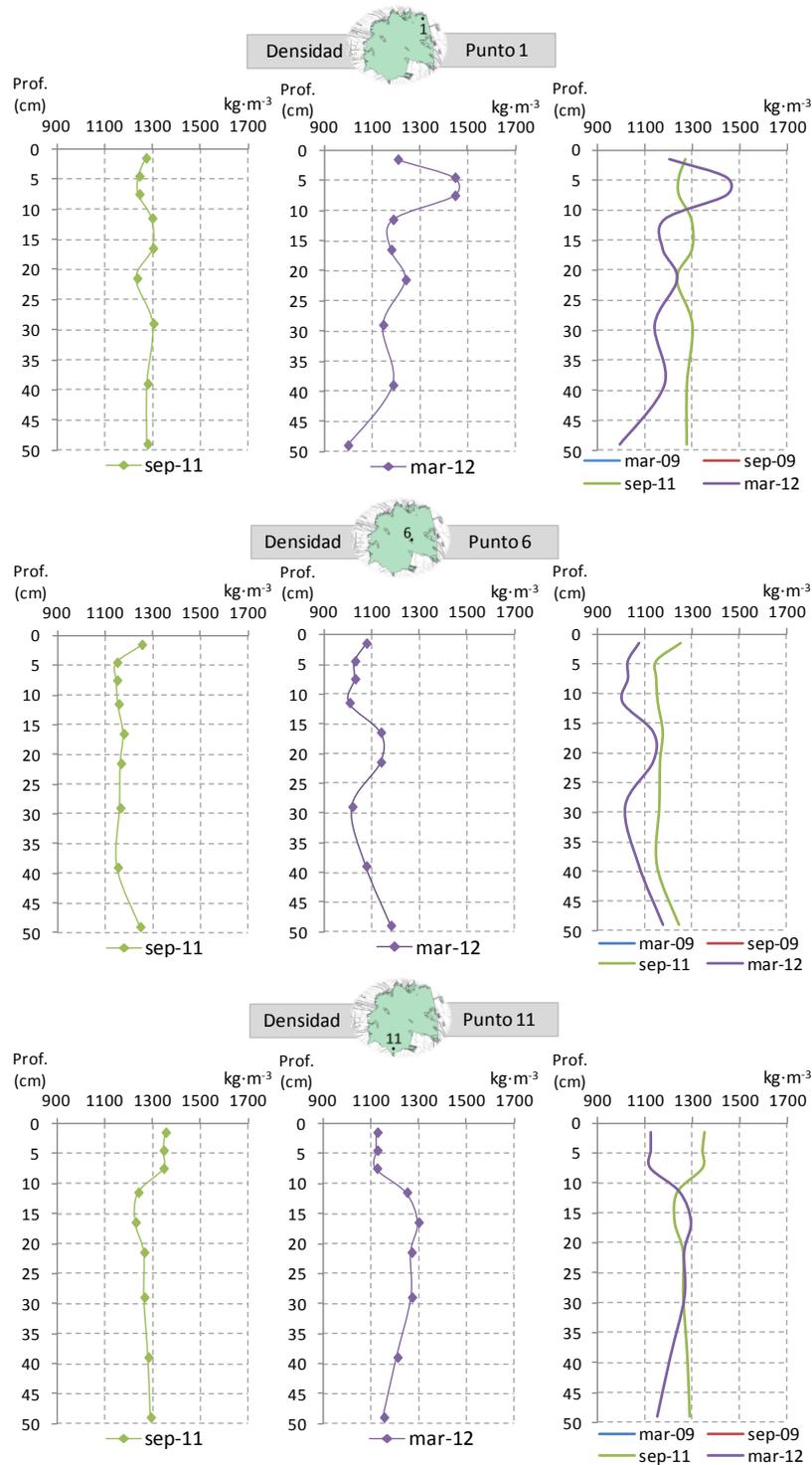
En cuanto a la comparación entre puntos, según el resultado del ANOVA, existieron diferencias significativas entre puntos ( $p < 0.05$ ) y, según los resultados del test post hoc, el punto 6 presentó una humedad significativamente superior a la de los otros dos puntos ( $p < 0.05$ ), los cuales no difirieron de forma significativa entre sí ( $p > 0.05$ ).

### 5.2.3.3. Densidad y porosidad.

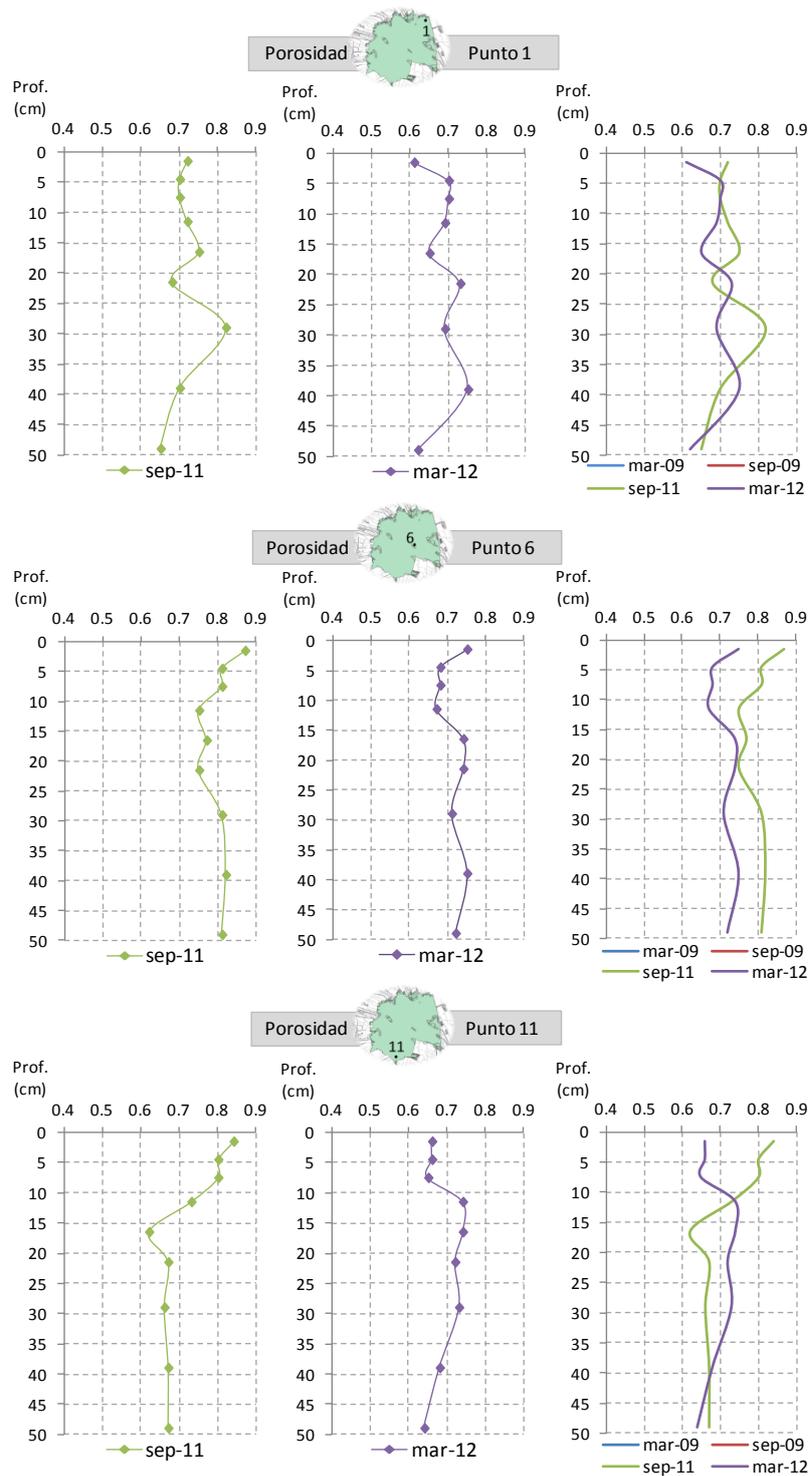
En las Figura 71 y 72 se presentan los resultados de densidad y porosidad. En los perfiles se puede observar que la densidad del sedimento se situó en torno a los  $1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  en los puntos 1 y 11 y en torno a los  $1100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , referidos a masa húmeda. La porosidad tomó valores en torno a 0.7 en los puntos 1 y 11 y entre 0.7 y 0.8 en el punto 6. En general, no se produjo una disminución de la porosidad con la profundidad, únicamente en el punto 11 se puede apreciar cierta disminución. El hecho de que la densidad y la porosidad no muestren respectivamente un aumento o una disminución claros con la profundidad, está relacionado con los resultados de humedad, que como hemos visto anteriormente presenta valores altos incluso en capas profundas, lo que indica que no existe un grado de compactación elevado en los sedimentos de la Albufera, posiblemente debido a la facilidad de resuspensión de los mismos.

En los puntos 1 y 11 no se encontraron diferencias significativas en los resultados de densidad y porosidad obtenidos en los dos muestreos ( $p > 0.05$ ). Por el contrario, en el punto 6, los resultados de los dos muestreos resultaron significativamente diferentes tanto para densidad como para la porosidad, siendo ambas superiores en sep-11.

Mediante el ANOVA se identificaron diferencias significativas entre puntos tanto para la densidad como la porosidad ( $p < 0.05$ ), siendo según el análisis post hoc, los puntos 1 y 11 semejantes ( $p > 0.05$ ) y el punto 6 presentó una densidad significativamente inferior que los anteriores y una porosidad superior ( $p < 0.05$ ). Este resultado concuerda con el mayor contenido de humedad y materia orgánica de este punto.



**Figura 71.** Resultados de densidad del sedimento ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

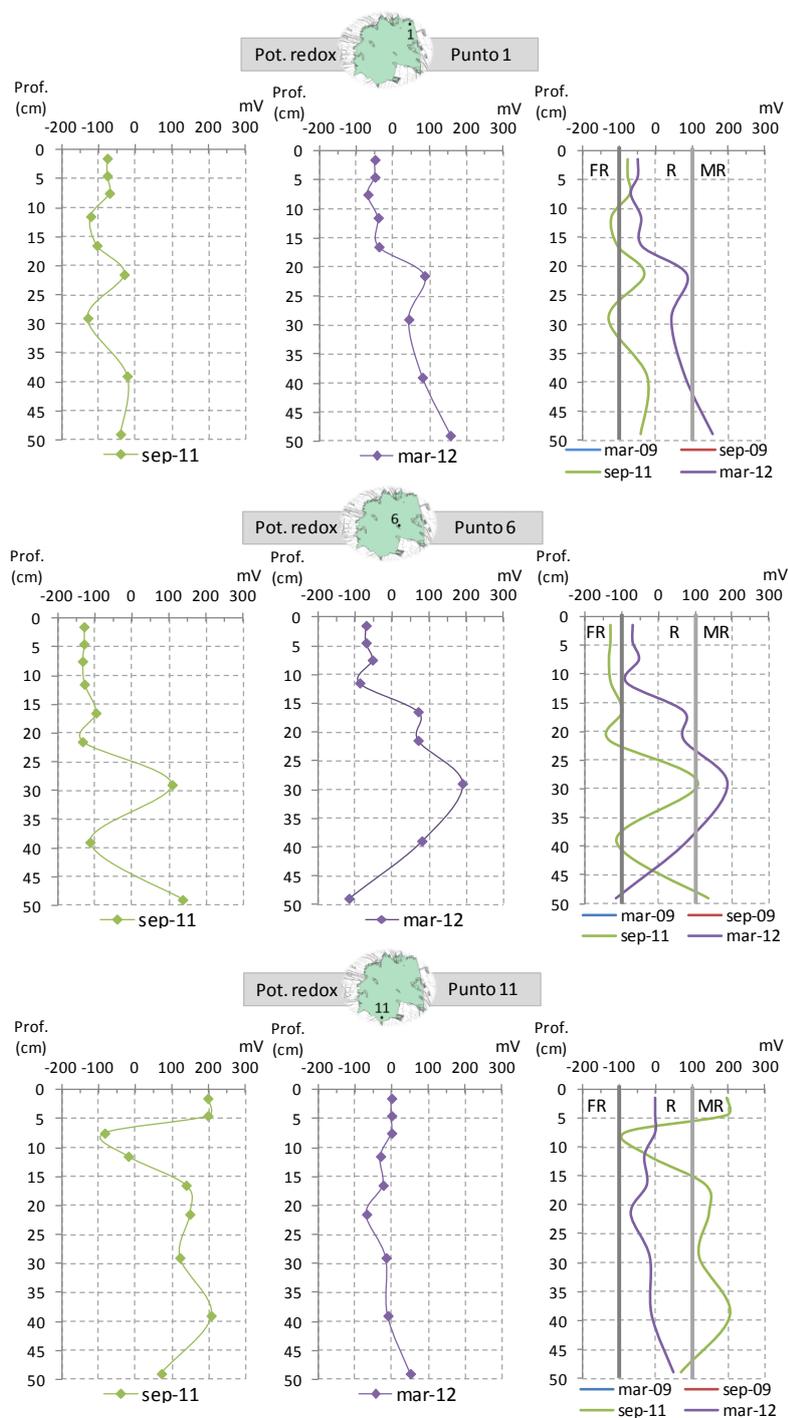


**Figura 72.** Resultados de porosidad en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

#### 5.2.3.4. Potencial redox.

El potencial redox medido en los testigos de sedimento fue generalmente bajo, y negativo en muchas secciones (Figura 73). Según la escala empleada en Burton *et al.* (2005), el sedimento en los puntos 1 y 6 puede considerarse reducido, ya que la mayor

parte de los puntos se encontraron en la zona R, entre -100 y 100 mV, con algunas secciones fuertemente reducidas (FR:  $E_h < -100$ ) y otras moderadamente reducidas (MR:  $E_h$  entre 100 y 300 mV). En el punto 11, en sep-11 todo el perfil se puede clasificar como reducido mientras que en mar-12 gran parte de las secciones se encontraban en condiciones moderadamente reducidas, en concreto las dos más superficiales y las secciones comprendidas entre los 15 y 40 cm de profundidad.



**Figura 73.** Mediciones de potencial redox ( $E_h$ , mV) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. Las líneas grises continuas indican la separación entre sedimento moderadamente reducido (MR:  $E_h > 100$  mV), reducido (R:  $-100 < E_h < 100$ ) y fuertemente reducido (FR:  $E_h < -100$  mV) (Burton *et al.* 2005).

### 5.2.3.5. Materia orgánica.

La materia orgánica del sedimento se evaluó mediante dos determinaciones distintas: pérdida por calcinación y oxidación húmeda. La pérdida por calcinación se llevó a cabo en todas las campañas de muestreo, mientras que la determinación por oxidación húmeda se realizó en los dos últimos muestreos.

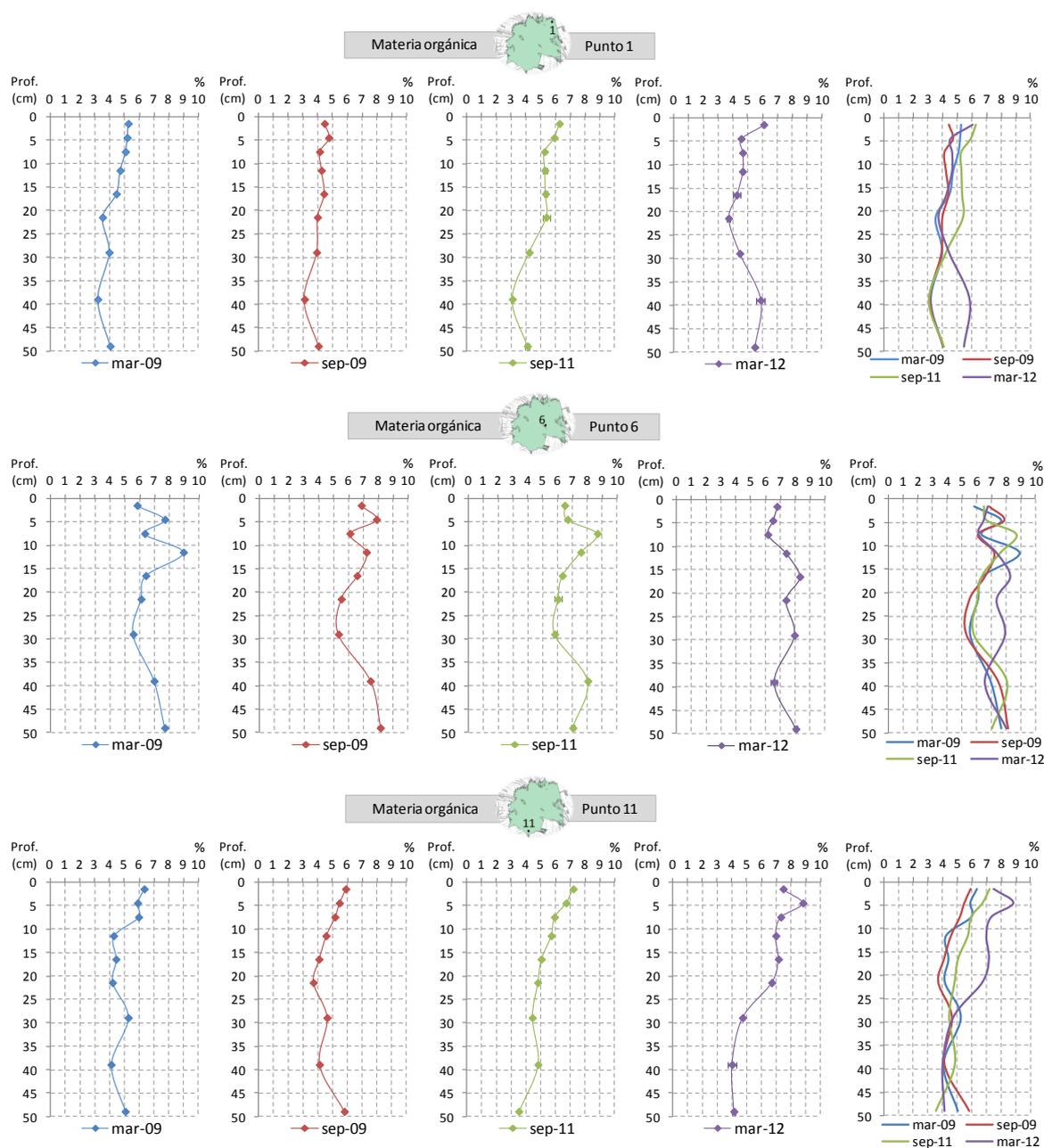
#### 5.2.3.5.1. Pérdida por calcinación.

Los resultados de materia orgánica, medidos mediante pérdida por calcinación, vienen recogidos en la Figura 74. Los contenidos obtenidos variaron entre el 3.1 y el 8.9%, siendo el punto 6 el que mayor contenido presentó. Los perfiles presentaron en general un patrón descendente con la profundidad, aunque en algunos casos se produjo un ligero aumento de la materia orgánica en la capa más profunda.

El **punto 1** presentó un porcentaje de materia orgánica comprendido entre un 3.1% y un 6.3%. La tendencia general fue de disminución con la profundidad, aunque se pueden observar pequeños aumentos en la última o penúltima capas, según el muestreo. No se observa una tendencia temporal clara, aunque sí que destacan el muestreo de sep-11 en las capas más superficiales y el de mar-12 en las más profundas. Únicamente se encontraron diferencias significativas entre sep-11 con mar-09 y sep-09 ( $p < 0.05$ ), pero mar-12 no resultó significativamente diferente ninguno de los anteriores ( $p > 0.05$ ).

En el **punto 6** el contenido de materia orgánica presentó un rango de variación de 5.3 a 8.9%. En este punto se pueden observar perfiles un poco más singulares, con oscilaciones en las capas más superficiales, con una cierta disminución con la profundidad en las capas intermedias, entre los 10 y 30 cm de profundidad, y un aumento posterior en las capas más profundas. Las diferencias entre muestreos no fueron significativas ( $p > 0.05$ ).

El contenido de materia orgánica en el **punto 11** varió entre 3.5 y 8.8%. En general, se puede observar una tendencia descendente con la profundidad, aunque dependiendo del muestreo también se observa un aumento en las capas más profundas. Destaca el perfil medido en mar-12 por presentar entre la superficie y los 25 cm de profundidad un aumento considerable de la materia orgánica, siendo significativamente superior que los perfiles medidos en anteriores campañas ( $p < 0.05$ ). Esta diferencia tan apreciable podría estar relacionada con la heterogeneidad espacial del sedimento, ya que parece poco probable que se produjera un aumento del contenido de materia orgánica en una capa de tal espesor.



**Figura 74.** Resultados de materia orgánica medida como pérdida por calcinación (% m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

Las diferencias entre puntos fueron significativas ( $p < 0.05$ ) y mediante el análisis post hoc se obtuvieron diferencias significativas entre todos los puntos. El que mayor contenido de materia orgánica presentó es el punto 6, con un valor medio de 6.9%, el siguiente punto con mayor contenido es el 11, con un valor medio de 5.4% y el que menos materia orgánica, medida como pérdida por calcinación, presentó es el punto 1, con un valor medio de 4.6%.

### 5.2.3.5.2. Oxidación húmeda.

Los resultados de la oxidación húmeda se presentan como % de carbono orgánico oxidable. Más adelante, en el epígrafe titulado “relaciones entre variables” se exponen las relaciones encontradas entre ambos métodos, la pérdida por calcinación y la oxidación húmeda, así como el factor de conversión entre MO y Corg obtenido a partir de los resultados experimentales.

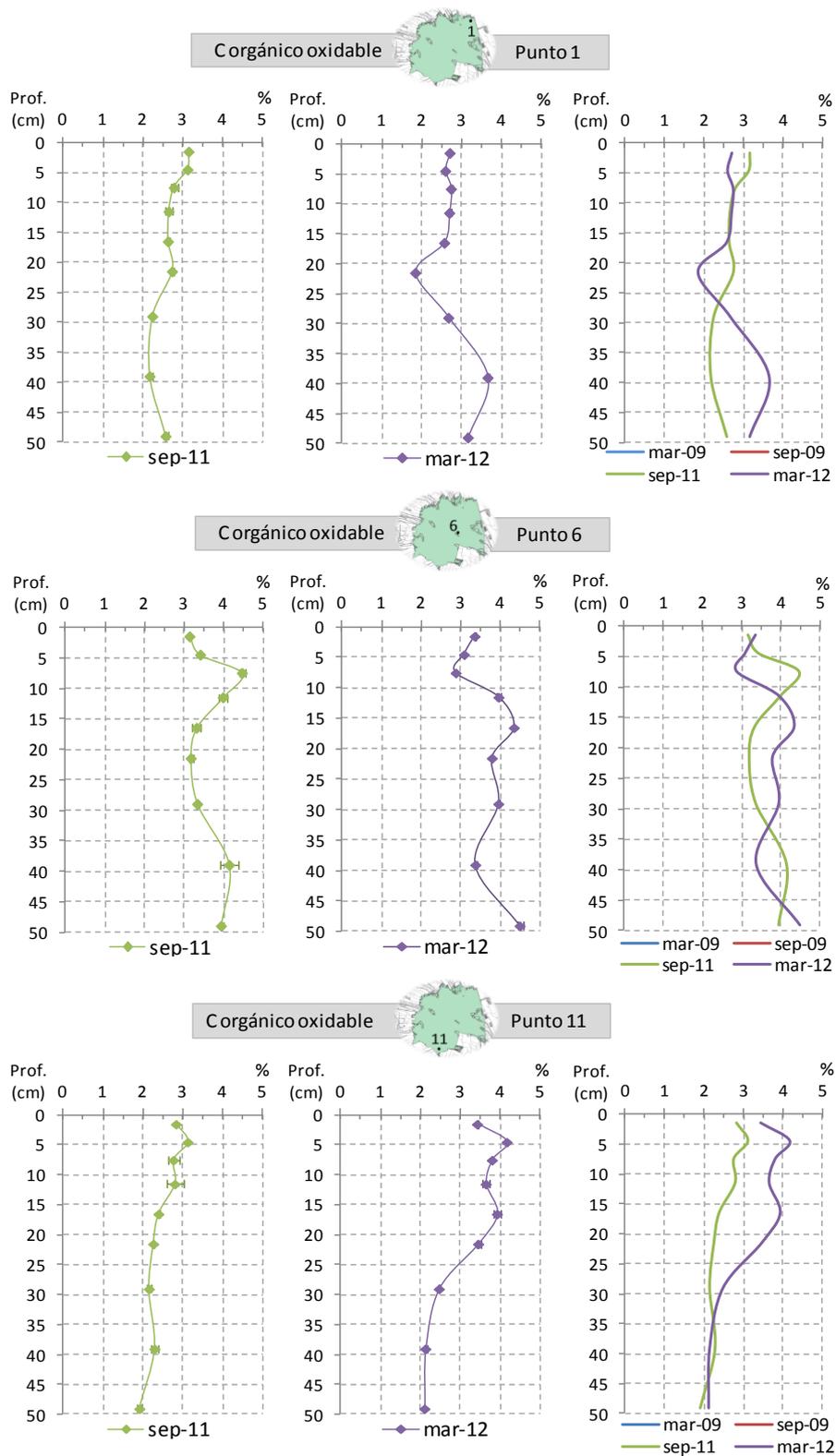
Conviene recordar en este momento que la digestión húmeda se llevó a cabo en las campañas de sep-11 y mar-12, por ello se presentan únicamente dichos perfiles, que aparecen en la Figura 75. En ella se puede observar que los resultados variaron entre un 1.8 y un 4.5%, rango que concuerda con los resultados obtenidos en estudios precedentes (Peris *et al.* 1986).

Al igual que ocurría con la materia orgánica medida como pérdida por calcinación, en general se intuye un patrón descendente con la profundidad con un aumento en las capas más profundas. De hecho, ambas variables se encontraron bien correlacionadas ( $R^2=0.86$ ). Sobre la relación existente entre ambas variables se profundizará más adelante en un apartado dedicado al efecto.

El **punto 1** presentó un contenido de carbono orgánico (Corg) entre un 1.8 y un 3.7%. En el muestreo de sep-11 el Corg disminuyó ligeramente con la profundidad y en la capa más profunda se produjo un aumento visible de la concentración. En cambio, en mar-12 se produjo un aumento de mayor magnitud entre los 30 y los 40 cm y un posterior descenso en la última capa. Esta forma de perfil es bastante coincidente con la obtenida para la materia orgánica medida como pérdida por calcinación. Las diferencias entre ambas campañas no fueron significativas ( $p>0.05$ ).

En el **punto 6**, al igual que ocurría con la pérdida por calcinación, el perfil medido fue más variable con la profundidad, aumentando y disminuyendo en diversas ocasiones. Finalmente, la concentración en la capa más profunda fue mayor que la medida en superficie, en ambos muestreos. Los perfiles obtenidos en las dos campañas realizadas no difirieron entre sí significativamente ( $p>0.05$ ).

El perfil obtenido en el **punto 11** presentó una forma más lineal, disminuyendo gradualmente con la profundidad. Como en los otros puntos, en este punto también existe una correspondencia con los resultados de la pérdida por calcinación, obteniendo en mar-12 un perfil con mayor contenido de Corg en los 25 cm más superficiales. De hecho, los perfiles de ambas campañas también difirieron significativamente entre sí ( $p<0.05$ ).



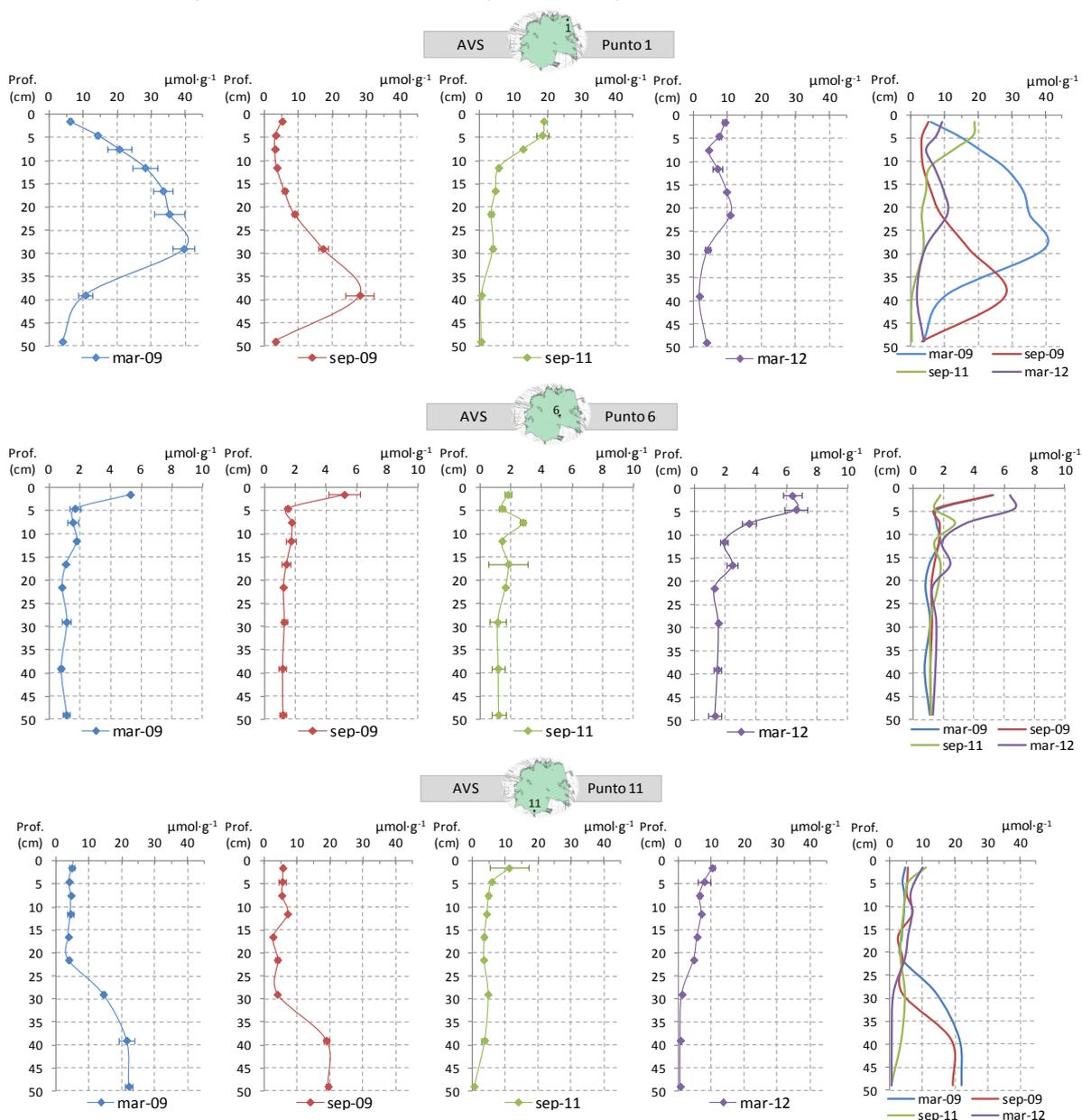
**Figura 75.** Resultados de materia orgánica medida como carbono orgánico oxidable (% C m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

Comparando los resultados por puntos, no puede considerarse que presentasen concentraciones de Corg semejantes, sino que existieron diferencias significativas entre ellos ( $p < 0.05$ ). Mediante el análisis post hoc se comprobó que el punto 6 presentaba un

contenido de Corg significativamente superior al de los otros puntos, los cuales no difirieron entre sí ( $p>0.05$ ).

### 5.2.3.6. Sulfuros Ácidos Volátiles.

El contenido de AVS fue analizado en todas las campañas de muestreo de testigos de sedimento. Como se puede observar en la Figura 76, existe una clara diferencia entre los puntos perimetrales (1 y 11) y el central (6) (nótese la menor escala del gráfico empleada para el punto 6). Dicha diferencia se refiere tanto a los niveles de AVS medidos, mucho menores en el punto 6, como a la forma del perfil, que en este punto fue más uniforme con la profundidad, salvo las capas más superficiales.



**Figura 76.** Resultados de Sulfuros Ácidos Volátiles (AVS,  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

El **punto 1** ha sido el que mayor concentración de AVS alcanzó en las primeras campañas. En este punto los AVS presentaron un perfil típico (Van den Berg *et al.* 2001, Yu *et al.* 2001, Liu *et al.* 2007), aumentando gradualmente con la profundidad hasta alcanzar un máximo ( $40 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a partir del cual volvían a disminuir. El aumento de los AVS con la profundidad viene explicado por el hecho de que normalmente las capas más superficiales son óxicas o subóxicas, lo que favorece la oxidación de sulfuros. El posterior descenso por debajo del máximo alcanzado, puede deberse al agotamiento de los sulfatos y/o a la menor reactividad de la materia orgánica presente en estas capas profundas, siendo el agotamiento de sulfatos el principal limitante del proceso de sulfatorreducción en sedimentos de masas de agua dulce (Berner, 1984).

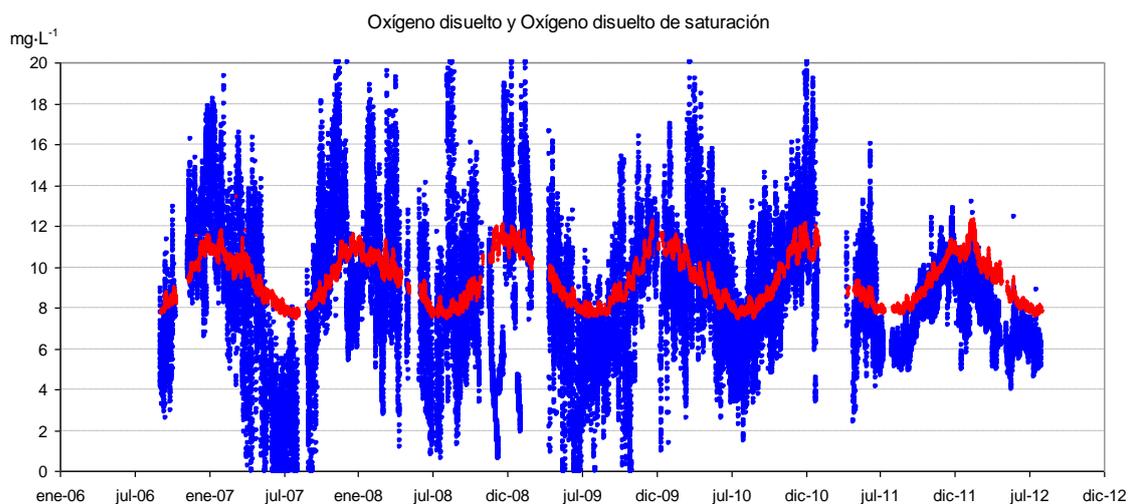
Posteriormente se ha producido un descenso notable de la concentración de AVS. Según el test de Friedman las diferencias entre campañas para este punto fueron significativas ( $p < 0.05$ ). El análisis posterior indica que en la primera campaña la concentración de AVS fue significativamente superior que en las demás, excepto en sep-11, mientras que las concentraciones medidas en el resto de campañas no difirieron significativamente entre sí.

La disminución observada entre las campañas 1ª (mar-09) y 2ª (sep-09) ya fue una cuestión llamativa, aunque en un principio se pensó que la diferencia podría estar asociada a la heterogeneidad del sedimento. Sin embargo, el hecho de que posteriormente ya no se hayan vuelto a medir concentraciones tan elevadas de AVS en ningún otro muestreo, sugiere que el sedimento de la Albufera en esta zona esté pasando a un estado más oxidado. Los AVS podrían haber sido oxidados o transformados en pirita (entre  $3 \cdot 10^{-4}$  y  $150 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$  de  $\text{FeS}_2$  se pueden producir dependiendo del pH y las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}$ , Rickard (1997)). Al no disponer de estimaciones del contenido de pirita, no se puede saber con exactitud qué procesos han tenido lugar en el sedimento. Un indicador relacionado con la disminución de AVS es la observación de un color más claro de los sedimentos. En el primero de los testigos se podía observar claramente una zona central (en profundidad) considerablemente más oscura que coincidía con las concentraciones más elevadas de AVS. En las sucesivas campañas dichos estratos han sido cada vez menos perceptibles y el color de los testigos era más claro. Además, en las capas más superficiales la concentración fue en general menor que la medida en el sedimento superficial en las campañas 2007-08 (Fase I).

Información adicional que apoya la hipótesis de una posible oxidación parcial del sedimento viene dada por los perfiles de oxígeno disuelto de la columna de agua, medidos en cada uno de los muestreos. Mientras que en la primera campaña (mar-09), así como en las previas (sep-07 a sep-08), se observaba un fuerte gradiente de disminución del oxígeno disuelto en la interfase agua-sedimento, en los sucesivos

muestréos (sep-09 a mar-12), la columna de agua se encontraba más oxigenada en toda su calado, incluso en la interfase agua-sedimento.

Una segunda fuente de información que pone de manifiesto un incremento de la concentración de oxígeno disuelto en el fondo del lago es la recopilada por una sonda multiparamétrica, instalada y mantenida en el lago por la Confederación Hidrográfica del Júcar. Esta sonda está colocada en la gola de Puchol y mide diversos parámetros físico-químicos a tres profundidades diferentes, una de ellas a aproximadamente 10 cm del fondo. Aunque la ubicación de la misma no es muy próxima al punto de muestreo, es una información adicional que respalda la idea de que el lago puede estar mejorando las condiciones de oxigenación desde 2010. En años anteriores, esta sonda registraba condiciones anóxicas mantenidas durante las horas sin luz, debido a la respiración del fitoplancton y a la demanda de oxígeno del sedimento. En estos últimos años, la concentración de oxígeno también bajaba durante la noche pero las oscilaciones día-noche eran mucho menos acusadas y no se llegaba a condiciones anóxicas. En la Figura 77 se presenta la evolución del oxígeno disuelto medido por esta sonda, entre 2007 y 2012.



**Figura 77.** Datos de oxígeno disuelto registrados por la sonda de la Gola de Puchol (información cedida por CHJ). Concentración de oxígeno disuelto (puntos azules) y concentración de saturación de oxígeno disuelto (puntos rojos).

El **punto 6**, como ya se ha comentado inicialmente, presentó un perfil diferente al observado en los otros puntos. En este caso el perfil fue uniforme con la profundidad, salvo por las capas superficiales, y las concentraciones fueron muy bajas (en torno a  $2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Además, a pesar de que estadísticamente existen diferencias entre muestreos ( $p < 0.05$ ), en los gráficos de la Figura 76, se puede observar que se mantuvo relativamente estable entre 2009 y 2012. Como ya se ha comentado, en las capas superficiales los AVS fueron mayores, alcanzándose valores superiores a  $6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , aunque por debajo de los valores medidos en las campañas de la Fase I (en torno a  $11 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

La mayor concentración de las capas más superficiales puede estar relacionada con el flujo de materia orgánica fitoplanctónica, fresca y rápidamente biodegradable (Zheng *et al.* 2004). Por debajo de estos 5 cm más superficiales, la concentración se sitúa en niveles bajos y constante con la profundidad. En este punto varios factores relacionados con la proximidad a la mata de la Manseguerota (isla de carrizo) podrían explicar los menores niveles de AVS. Por un lado, la liberación de oxígeno por los rizomas podría mantener el sedimento en condiciones más óxicas, por otro lado la evapotranspiración de la vegetación induce una mayor advección de agua de la columna hacia el sedimento, difundiendo así sustancias disueltas en la misma, como oxígeno disuelto o nitratos (Otero y Macías, 2002; Almeida *et al.* 2005; Choi *et al.* 2006). Por último, como ya se ha visto en el apartado dedicado a la materia orgánica, el contenido de ésta en este punto es mayor que en los otros puntos pero en éste puede tratarse de materia orgánica menos biodegradable, con abundantes restos vegetales, lo que dificultaría la generación de AVS.

El **punto 11** presentó un comportamiento similar al punto 1. Aunque en este caso, en los primeros muestreos el aumento de AVS con la profundidad no se produjo de forma gradual, sino que se mantuvo estable en concentraciones relativamente bajas hasta una profundidad de 25 cm. Por debajo de dicha profundidad se produjo un aumento notable de AVS, pasando de aproximadamente  $5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  a situarse en torno a los  $20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esta forma de perfil también es bastante común encontrarla en la bibliografía (Jingchun *et al.* 2010, Liu *et al.* 2007). El hecho de que presentase una capa superficial de mayor espesor con concentraciones relativamente bajas de AVS puede deberse a que el oxígeno, u otros agentes oxidantes, penetren a mayor profundidad. En este sentido conviene mencionar que la zona representada por este punto se caracteriza por estar muy sometida a la acción del oleaje generado por el viento.

Al igual que el punto 1, el punto 11 también experimentó una disminución apreciable de la concentración con el tiempo. En primer lugar la concentración en superficie fue considerablemente inferior a la medida en la Fase I (en torno a  $23 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). En segundo lugar, de sep-09 a sep-11 se produjo un descenso en la capa inferior, mientras que las capas más superficiales se mantuvieron más estables, siendo las diferencias entre muestreos no significativas ( $p>0.05$ ). Esta disminución de AVS en la zona profunda del sedimento es una observación difícil de explicar, ya que ante mejoras en las condiciones de oxigenación del lago, lo razonable sería esperar una disminución de AVS en las capas más superficiales del sedimento. Por otro lado, es conocida la existencia de surgencias de agua subterránea (*ullals*) en esta zona. Aunque se creen cegados por los sedimentos, podría ser que algún *ullal* estuviera aportando agua subterránea. Esta última hipótesis vendría apoyada por el perfil de salinidad del agua intersticial extraída en la última campaña, la cual se sitúa en torno a  $1 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , que es notablemente inferior a la medida en los otros puntos, con máximas de  $4.8$  y  $6.1 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en los puntos 1 y 6 respectivamente.

En los párrafos anteriores se han comentado las semejanzas y diferencias entre puntos muestreados que son directamente observables en los gráficos. Adicionalmente, mediante el análisis estadístico realizado para la comparación entre puntos, se comprobó que existían diferencias significativas entre puntos ( $p < 0.05$ ). Entre ellos, el punto 6 presentó concentraciones significativamente inferiores a los puntos 1 y 11 ( $p < 0.05$ ), mientras que éstos no resultaron diferentes entre sí ( $p > 0.05$ ). Por tanto, los comentarios realizados sobre analogías entre los puntos 1 y 11 y sus diferencias con el punto 6 se ven apoyadas por los resultados estadísticos.

### 5.2.3.7. Metales Extraídos Simultáneamente.

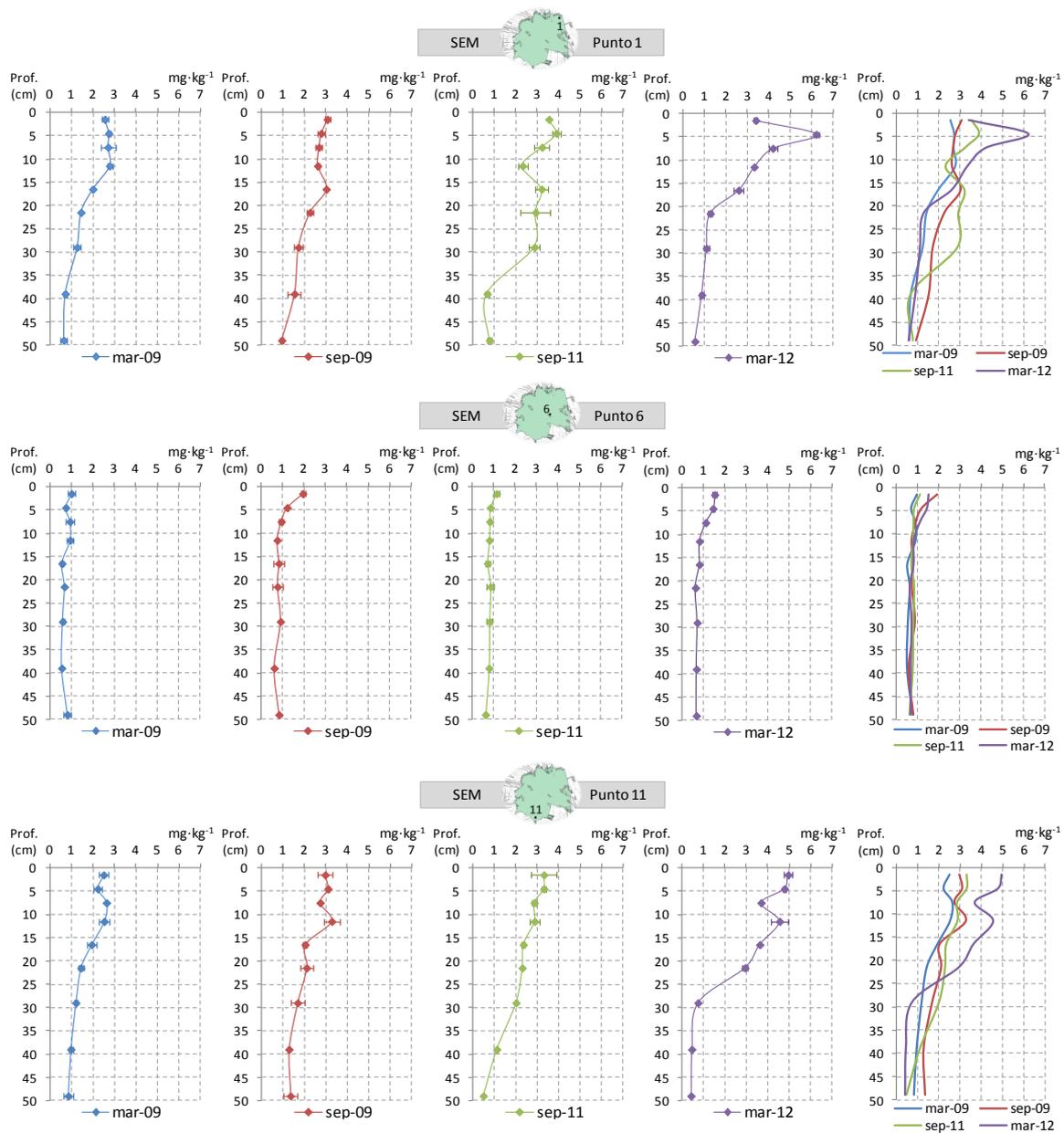
En este apartado se exponen los resultados de los metales extraídos simultáneamente (SEM). En primer lugar se presentan los perfiles del término  $\Sigma$ SEM que, como ya se ha explicado con anterioridad, se compone de la suma de los metales cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc extraídos simultáneamente en la extracción de los AVS.

En la Figura 78, al igual que ocurría para los AVS, se pueden observar a simple vista las diferencias y similitudes entre los puntos muestreados. Los puntos perimetrales (1 y 11) presentan una zona superficial más enriquecida en metales, medidos como SEM, y un gradiente de disminución con la profundidad. Mientras que el punto central (6) es más uniforme, presentando únicamente en las capas más superficiales un ligero aumento de SEM. En las capas más profundas, todos los puntos toman valores similares, en torno a  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Este patrón de perfil es común en la bibliografía (Yu *et al.* 2001; Liu *et al.* 2007; Yin *et al.* 2008; Yin y Fan, 2011) y normalmente está relacionado con la mayor contaminación recibida por las masas de agua en los últimos tiempos. De hecho, algunos trabajos emplean las concentraciones medidas en testigos de sedimentos para estimar las concentraciones de metales en la materia suspendida recibida por la masa de agua en cuestión (Van den Berg *et al.* 2001).

Por tanto, los puntos perimetrales han estado históricamente más afectados por los vertidos que llegaban al lago a través de las acequias, como cabría esperar. A partir de los perfiles, se podría delimitar una capa superficial de un espesor de unos 20 a 25 cm más contaminada por metales pesados. Existen estudios previos en los que se han estimado las tasas de sedimentación mediante datación de  $\text{Cs}^{137}$  (San Jaume *et al.* 1992) o  $\text{Pb}^{210}$  (Rodrigo *et al.* 2010). Según las tasas de sedimentación estimadas por dichos autores, la capa más contaminada detectada en el presente trabajo correspondería a sedimentos depositados durante los últimos 35-40 años, que correspondería a los años en los que se

produjo el crecimiento desmesurado y desordenado de los municipios de los alrededores de la Albufera, sin la dotación de las pertinentes infraestructuras de saneamiento.



**Figura 78.** Resultados del sumatorio de metales extraídos simultáneamente ( $\Sigma$ SEM,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

Por otro lado, a pesar del importante esfuerzo realizado por las administraciones durante las últimas dos décadas para evitar la entrada de contaminantes en el lago, en los perfiles medidos no se observa una tendencia general de disminución de  $\Sigma$ SEM en la capa más superficial, como cabría esperar. En este sentido, conviene tener en cuenta que, aunque la entrada de contaminantes se haya reducido notablemente, al tratarse de una masa de agua muy somera, la resuspensión y redistribución del sedimento por efecto del

viento podría mantener mezclada la capa superficial del sedimento, de manera que fuese difícil apreciar la disminución de la concentración de metales en su superficie.

En cuanto a la variación temporal de cada punto en particular, en el **punto 1** se han encontrado las siguientes variaciones. En la tercera campaña (sep-11) el perfil tomó una forma algo diferente a la previamente obtenida, en este caso la capa más contaminada se extendió hasta una profundidad mayor (30 cm). Y en la última campaña (mar-12) se observó un máximo de  $\Sigma\text{SEM}$  en la segunda capa, alcanzando un valor de  $6.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , por debajo del cual el perfil retoma una forma similar a la encontrada en las primeras campañas. A pesar de las observaciones realizadas, las diferencias entre campañas no fueron significativas ( $p>0.05$ ).

En el **punto 6**, los perfiles de  $\Sigma\text{SEM}$  fueron muy uniformes con la profundidad en las campañas primera y tercera, situándose en torno a  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  en toda la profundidad, mientras que en la segunda y cuarta se observó una mayor concentración en la primera y segunda capas. Sin embargo, las diferencias entre muestreos no fueron significativas ( $p>0.05$ ).

El **punto 11**, mantuvo un perfil de  $\Sigma\text{SEM}$  muy similar entre mar-09 y sep11, con un gradiente de disminución bastante lineal, entre los  $3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  medidos en superficie hasta situarse en torno al  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  en las últimas secciones. Sin embargo, en la última campaña se observó una diferencia considerable, con mayores concentraciones en los 20 cm más superficiales, alcanzando valores de casi  $5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , y una disminución importante a partir de los 25 cm hacia abajo. A pesar de que visualmente el perfil más diferente fue este último, no resultó significativamente diferente de los anteriores ( $p>0.05$ ), probablemente debido a que, aunque en superficie fuera considerablemente más elevado, como en la zona profunda fue menor que los anteriores, las diferencias se compensan y el resultado final es que no hubo diferencias significativas, aunque visualmente llamativas. Por el contrario, el perfil que resultó significativamente diferente fue el de la primera campaña, ya que en término medio presentó menores concentraciones ( $p<0.05$ ).

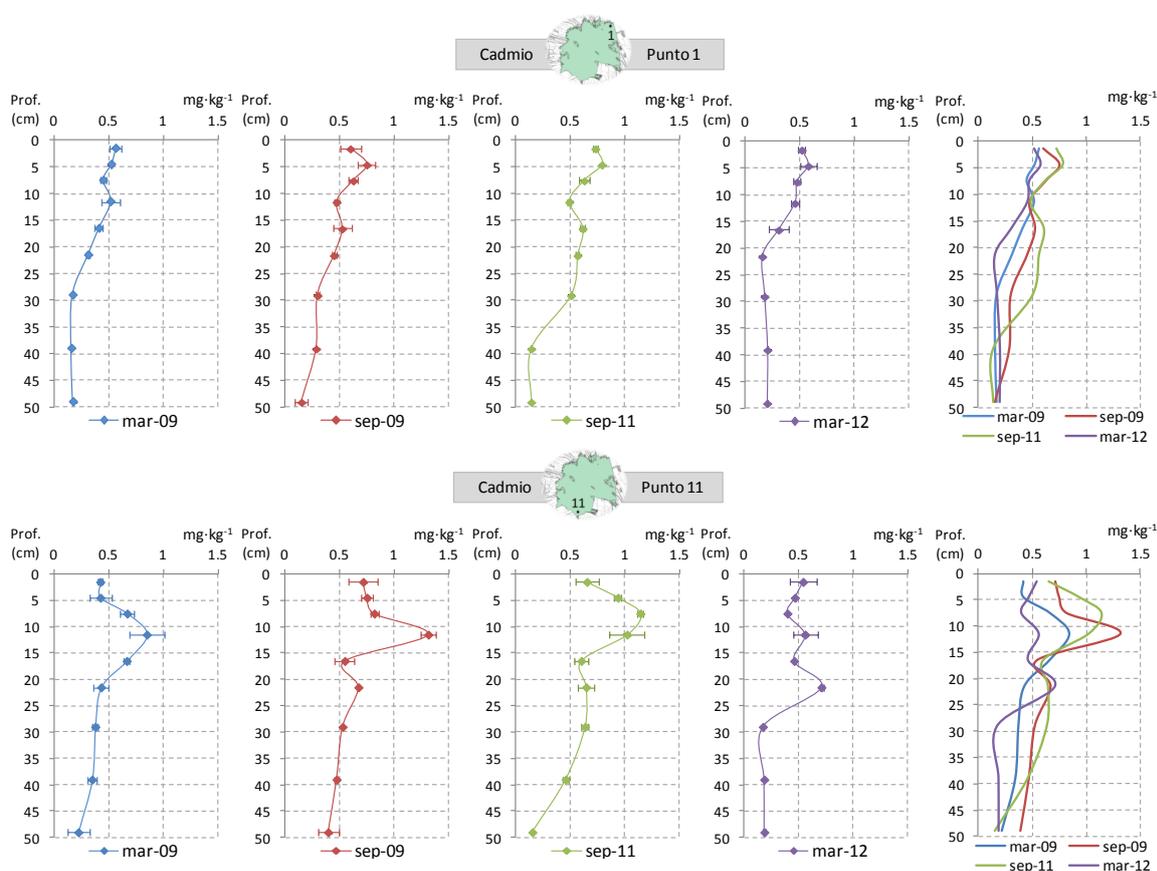
En cuanto a la comparación entre puntos, se identificaron diferencias significativas entre puntos ( $p<0.05$ ). Del análisis post hoc se extrae que únicamente el punto 6 fue diferente significativamente ( $p<0.05$ ), siendo los puntos 1 y 11 no diferentes entre sí ( $p>0.05$ ), lo que coincide con los resultados de AVS.

En relación con los resultados de la Fase I del presente estudio, los resultados de  $\Sigma\text{SEM}$  en los puntos 1 y 11 obtenidos en dicha fase se encuentran dentro del rango obtenido en las capas más superficiales de los perfiles. Mientras que el punto 6 presentó en término medio valores de  $\Sigma\text{SEM}$  superiores a los obtenidos en la Fase II para las capas más superficiales.

### 5.2.3.7.1. Cadmio.

En la Figura 79 se presentan los perfiles obtenidos para el cadmio extraído simultáneamente. En el punto 6 las concentraciones no fueron detectables, por lo que no se incluyen los perfiles; para el cómputo de  $\Sigma SEM$  se estableció la concentración de cadmio en los extractos igual a la mitad del límite inferior del rango de medición.

El **punto 1** presentó un perfil con un gradiente de disminución con la profundidad, en línea con lo observado para el término  $\Sigma SEM$ . Según el análisis estadístico los perfiles medidos en septiembre (sep-09 y sep-11) fueron significativamente superiores a los medidos en marzo (mar-09 y mar-12).



**Figura 79.** Resultados de Cd extraído simultáneamente ( $SEM_{Cd}$ ,  $mg \cdot kg^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

El **punto 11** fue algo más irregular, presentando máximos próximos a  $1 mg \cdot kg^{-1}$ , o incluso superiores dependiendo del muestreo, a profundidades entre los 5 y los 15 cm. No obstante, en general también se observa una disminución con la profundidad. Al igual que en el punto 1, las variaciones entre muestreos no corresponden a una tendencia

mantenida a lo largo del tiempo, sino que los perfiles medidos en septiembre resultaron significativamente superiores a los obtenidos en marzo.

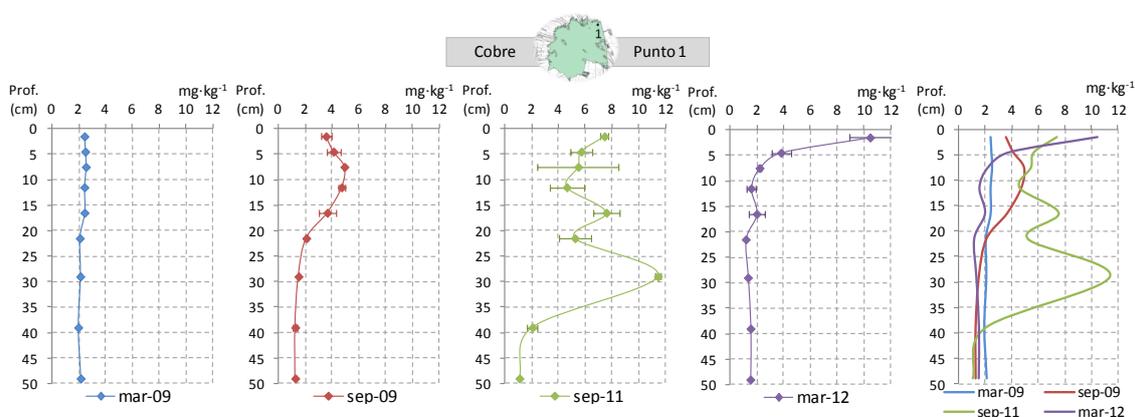
En este caso, el análisis comparativo entre puntos indica que el punto 11 presenta concentraciones significativamente superiores a las del punto 1 ( $p < 0.05$ ). En ambos puntos el  $SEM_{Cd}$  representó menos del 1% respecto al  $\Sigma SEM$ .

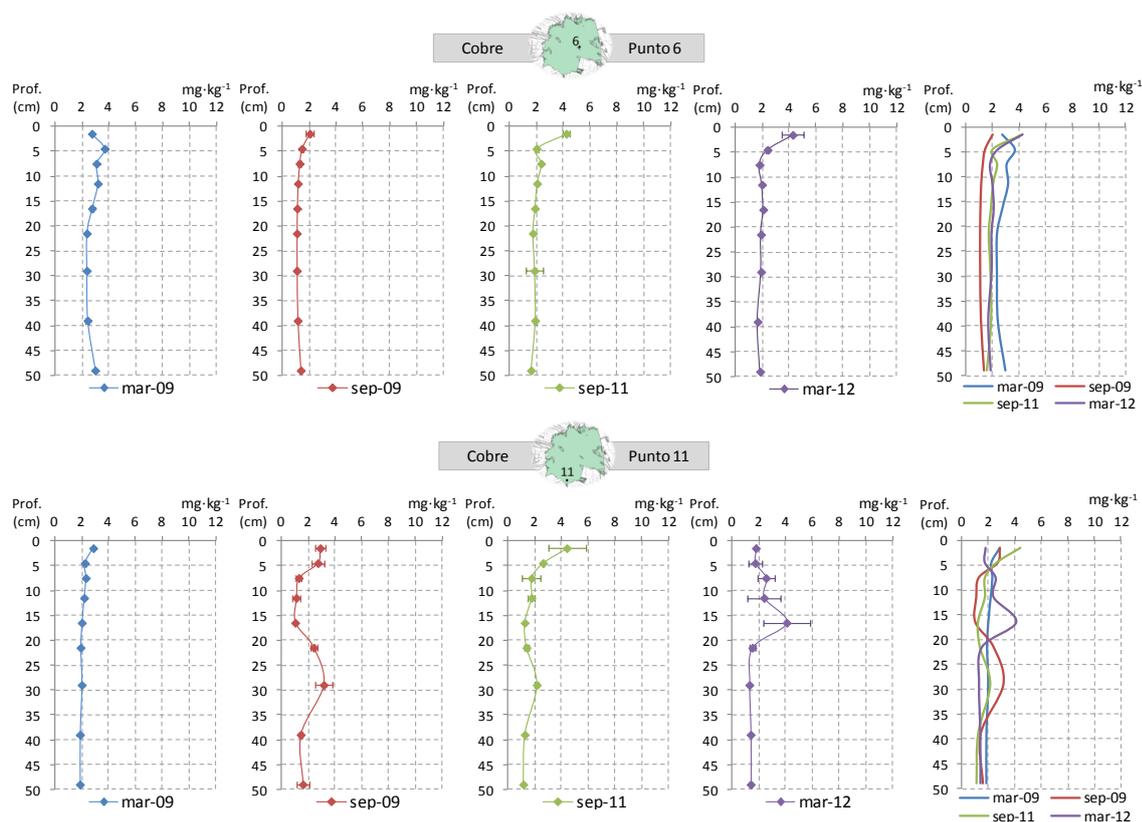
Los valores de  $SEM_{Cd}$  de las capas más superficiales fueron inferiores a los obtenidos en la Fase I para los puntos 1 y 6, mientras que el  $SEM_{Cd}$  medido en el sedimento superficial (Fase I) en el punto 11 se encontró dentro del rango de variación delimitado por los perfiles en el punto 11 en las capas más superficiales.

### 5.2.3.7.2. Cobre.

La concentración de cobre en los extractos del método AVS-SEM se encontró por debajo del rango de medición en muchas de las muestras, a las cuales se asignó un valor de concentración igual a la mitad del límite inferior del rango de medición, a efectos de cálculo del sumatorio de metales extraídos simultáneamente a los AVS. En la Figura 80 se muestran los perfiles así obtenidos. Con relación al conjunto de los cinco metales, el  $SEM_{Cu}$  representó en término medio un 3% del  $\Sigma SEM$ .

El bajo porcentaje de extracción del cobre en este método ya fue observado en los resultados de sedimento superficial, obteniéndose resultados similares a los de esta fase. Como ya se comentó en el apartado correspondiente, el hecho de que el cobre se extrae generalmente en una baja proporción, así como una alta variabilidad en la extracción, también se ve reflejado en otros estudios (Allen *et al.* 1993; Simpson, 2001; Burton *et al.* 2005; Fang *et al.* 2005; Besser *et al.* 2008; entre otros).





**Figura 80.** Resultados de Cu extraído simultáneamente ( $SEM_{Cu}$ ,  $mg \cdot kg^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

### 5.2.3.7.3. Níquel.

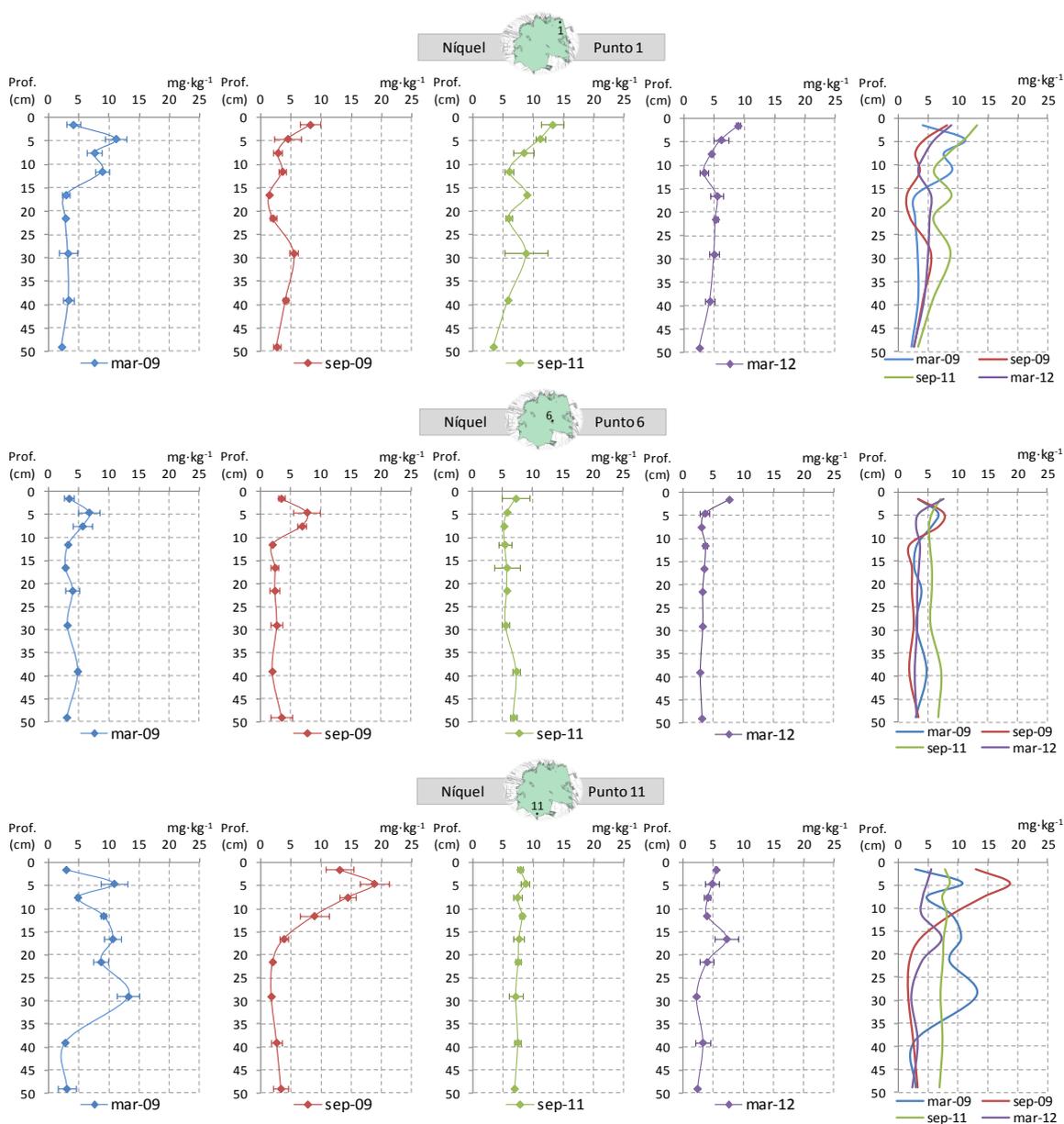
Los resultados de níquel extraído simultáneamente en los testigos de sedimento se muestran en la Figura 81. Los valores de las concentraciones oscilaron entre  $1.3$  y  $18.7$   $mg \cdot kg^{-1}$ , siendo similares a los medidos en la primera campaña de la Fase I. Cabe recordar que en la Fase I se observó una gran variación de los valores de  $SEM_{Ni}$  entre muestreos, siendo significativamente inferiores en el primer muestreo.

Para este metal también se puede decir que las concentraciones disminuyen con la profundidad, aunque en este caso esta disminución no fue tan lineal y visible como en otros metales.

El **punto 1** es el que presentó una disminución más lineal con la profundidad. Al igual que para otros metales, se detectaron variaciones significativas entre muestreos ( $p < 0.05$ ), pero no con una tendencia mantenida a lo largo de los muestreos. Los perfiles significativamente diferentes entre sí fueron los sep-09 y sep-11 que, mirando en el gráfico en el que aparecen los cuatro muestreos juntos, se puede observar que son los perfiles que delimitan el rango de variación. El perfil de mar-12 también fue significativamente inferior al de sep-11.

El **punto 6** presentó perfiles más uniformes con la profundidad y concentraciones en término medio menores, en torno a  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Las diferencias entre muestreos no fueron significativas ( $p>0.05$ ).

El **punto 11** es el que mayor rango de variación de  $\text{SEM}_{\text{Ni}}$  presentó, entre 1.7 y  $18.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . No obstante, únicamente existieron diferencias significativas entre los muestreos de sep-11 y mar-12 ( $p<0.05$ ), siendo mayor en sep-11. El resto de perfiles no difirieron significativamente entre sí.



**Figura 81.** Resultados de Ni extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Ni}}$ ,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

En este caso, la comparación entre puntos indicó diferencias entre los mismos ( $p<0.05$ ). En el análisis post hoc, se obtuvo que en el punto 6 la concentración de níquel

fue significativamente inferior que la del punto 11 ( $p < 0.05$ ), pero no que la del punto 1 ( $p > 0.05$ ).

Con respecto al término  $\Sigma SEM$ , el  $SEM_{Ni}$  representó en término medio el 7% del conjunto de los cinco metales incluidos en el sumatorio.

#### 5.2.3.7.4. Plomo.

En el presente epígrafe se exponen los resultados de plomo extraídos simultáneamente en los testigos de sedimento extraídos del lago de la Albufera. La Figura 82 recoge los perfiles de todos los muestreos y puntos analizados.

En la Figura 82 se puede observar que el punto 1 presentó una mayor concentración de plomo, en el que se registraron valores de hasta  $71.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Esta observación, que ya fue advertida en la primera fase de este estudio, coincide también con el estudio previo de Peris (1999) y Requena (2001), como ya se comentó en la primera fase.

Al igual que el término  $\Sigma SEM$  y que otros metales, el  $SEM_{Pb}$  presentó un gradiente de disminución con la profundidad, siendo más acusado en este punto 1 que en los otros puntos. También se repite la forma del perfil en la campaña de sep-11, en la que la concentración se mantuvo en niveles altos hasta una profundidad de 30 cm. Mediante el test estadístico pertinente no se identificaron diferencias significativas entre muestreos en este punto ( $p > 0.05$ ).

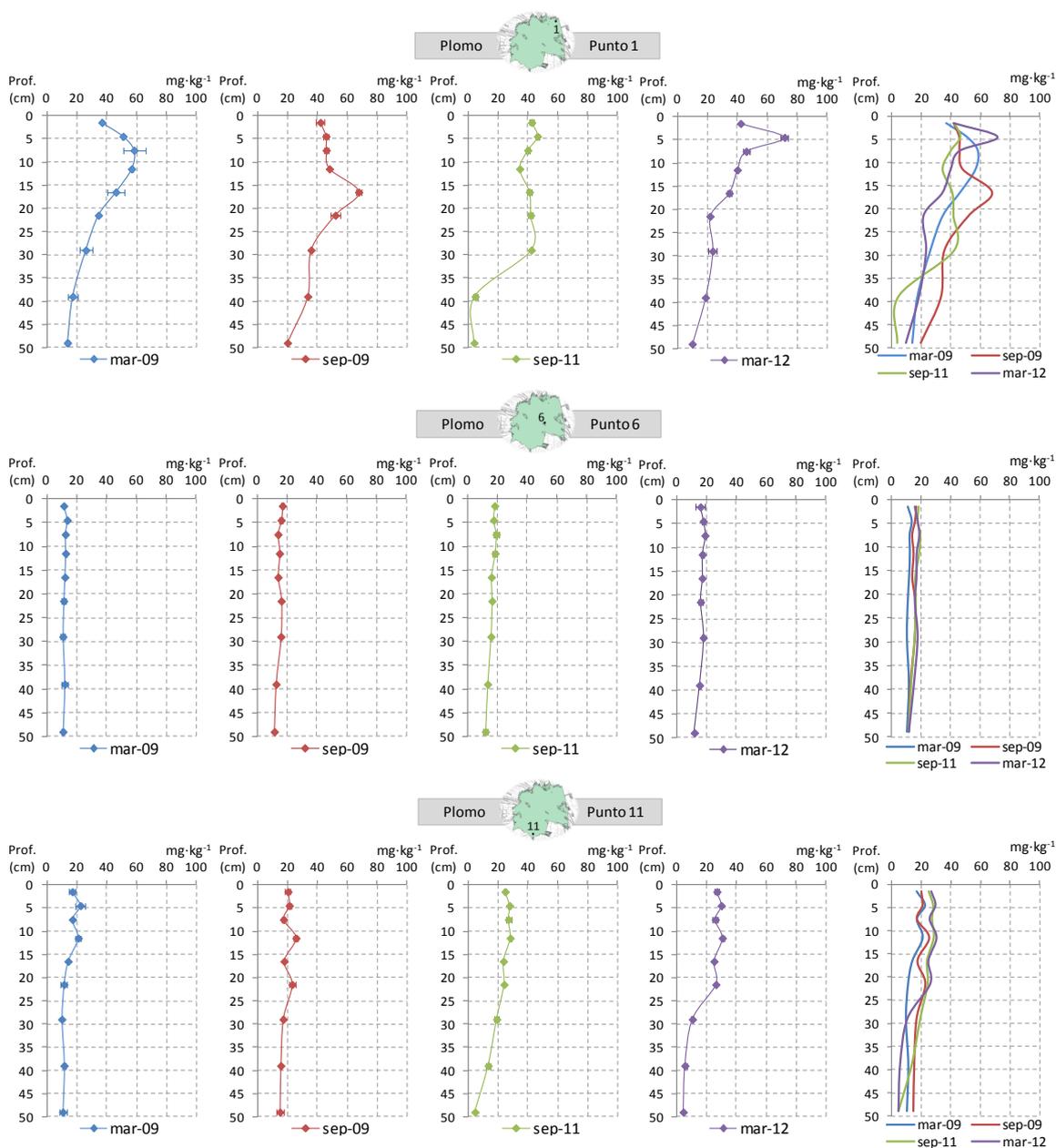
El **punto 6** presentó un perfil muy uniforme con la profundidad y con valores siempre por debajo de  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Las diferencias entre muestreos fueron significativas ( $p < 0.05$ ), detectándose un aumento de la concentración mantenido entre mar-09 y sep-11; sin embargo, de sep-11 a mar-12 no se observaron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ).

En el **punto 11** se puede observar una ligera disminución con la profundidad, de valores entre  $20$  y  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en superficie a valores en torno a  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en las capas más profundas. En este caso también se detectaron diferencias significativas entre muestreos ( $p < 0.05$ ), siendo las concentraciones medidas en el primer muestreo significativamente inferiores a las obtenidas en el resto de campañas, que no difirieron entre sí ( $p > 0.05$ ).

En cuanto a la comparación entre puntos, existen diferencias significativas entre todos ellos ( $p < 0.05$ ), siendo el 1 el de mayor contenido, seguido del 11 y el 6 es el que menor concentración presentó.

Sobre el conjunto de los cinco metales incluidos en el término  $\Sigma\text{SEM}$ , el  $\text{SEM}_{\text{Pb}}$  contribuyó en término medio un 7%, siendo este porcentaje algo menor en el punto 11 (4%).

Los resultados obtenidos en las capas más superficiales fueron en general muy similares a los obtenidos en la Fase I del presente estudio. Únicamente en el punto 1 se obtuvieron valores de  $\text{SEM}_{\text{Pb}}$  ligeramente superiores a los medidos en la fase anterior.



**Figura 82.** Resultados de Pb extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Pb}}$ ,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

### 5.2.3.7.5. Zinc.

Los perfiles de zinc extraído simultáneamente se recopilan en la Figura 83. El Zn fue el metal mayoritario en la composición del término  $\Sigma$ SEM, por lo que los perfiles de dicho término guardan una relación con el Zn. De hecho, es este metal el que básicamente determina la forma de los perfiles de  $\Sigma$ SEM, así como sus máximos. El  $SEM_{Zn}$  representó una media del 83% de dicho término, siendo ligeramente inferior en el punto 6 (78%).

Los perfiles presentaron el gradiente de disminución con la profundidad ya encontrado en anteriores metales. El descenso de las concentraciones con la profundidad fue más acusado en los puntos 1 y 11, sobre todo en las últimas campañas de muestreo.

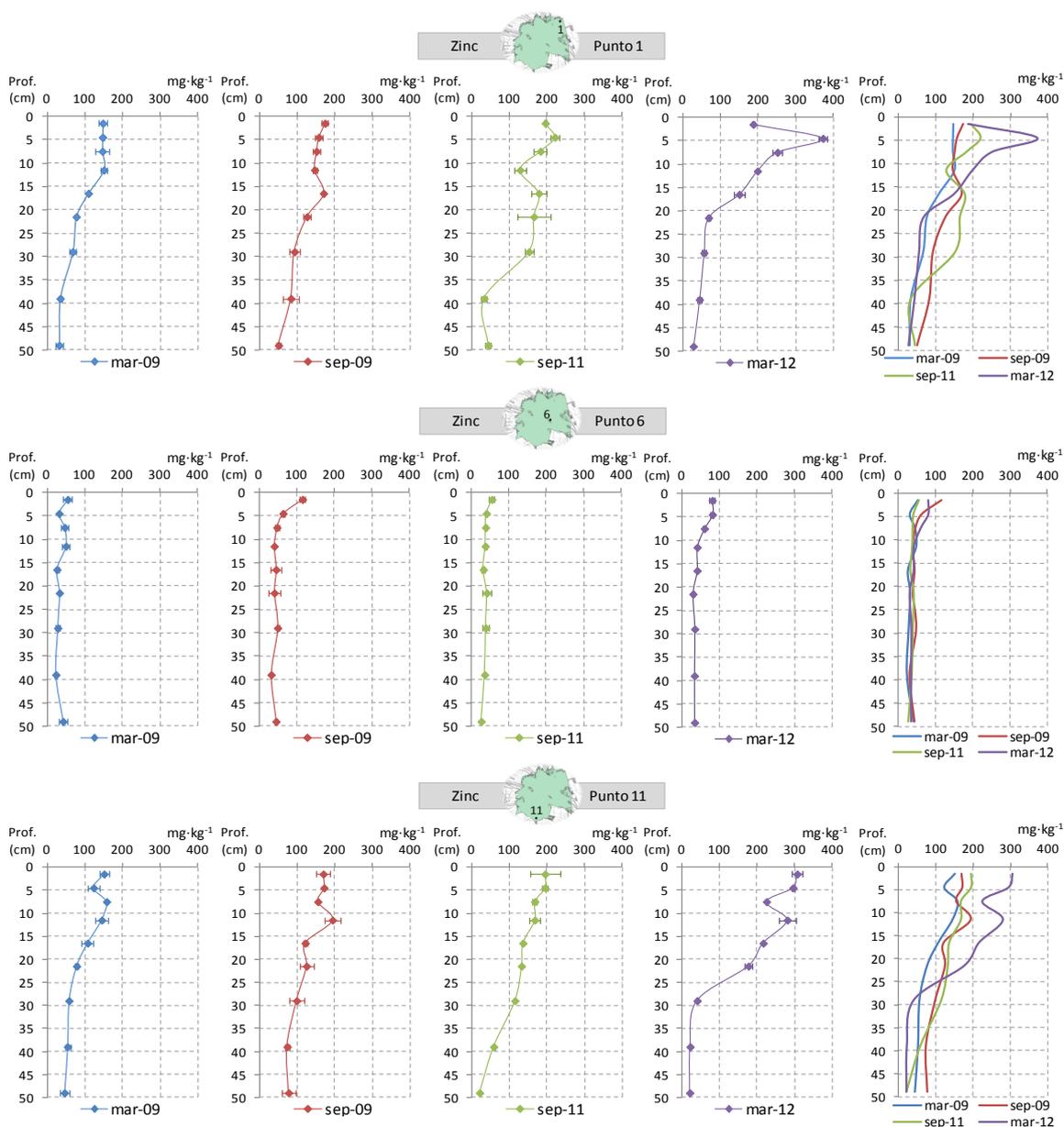
Con respecto al **punto 1** destaca el máximo medido en el muestreo de mar-12, en el que se alcanzan los  $372 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . No obstante, no se detectan diferencias significativas entre muestreos ( $p>0.05$ ).

El **punto 6** presentó concentraciones generalmente superiores en las secciones más superficiales, manteniéndose por debajo de éstos uniforme y en concentraciones relativamente bajas. Los perfiles correspondientes a los sucesivos muestreos se encuentran muy agrupados en torno a los  $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , no apreciándose diferencias significativas entre los mismos ( $p>0.05$ ).

En los perfiles del **punto 11** destaca el correspondiente a la última campaña de muestreo (mar-12), que alcanzó valores considerablemente elevados, rozando los  $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Sin embargo, no se detectaron diferencias significativas entre muestreos ( $p>0.05$ ). Este perfil que llama la atención por presentar concentraciones apreciablemente superiores hasta una profundidad de 25 cm, disminuye acusadamente por debajo de dicha profundidad, situándose en valores inferiores a los medidos en anteriores muestreos, de tal forma, las diferencias de entre este perfil y el resto se compensan, resultando finalmente no significativas.

En cuanto a las diferencias entre puntos, éstas fueron significativas ( $p<0.05$ ) y, al igual que para otros metales, los puntos 1 y 11 no difirieron entre sí ( $p>0.05$ ), mientras que el punto central 6 sí presentó una concentración significativamente inferior que los otros dos ( $p<0.05$ ).

Las concentraciones de  $SEM_{Zn}$  obtenidas en la Fase I se encontraron dentro de los rangos de variación obtenidos en esta segunda fase, considerando las capas más superficiales de los perfiles.



**Figura 83.** Resultados de Zn extraído simultáneamente ( $SEM_{Zn}$ ,  $mg \cdot kg^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

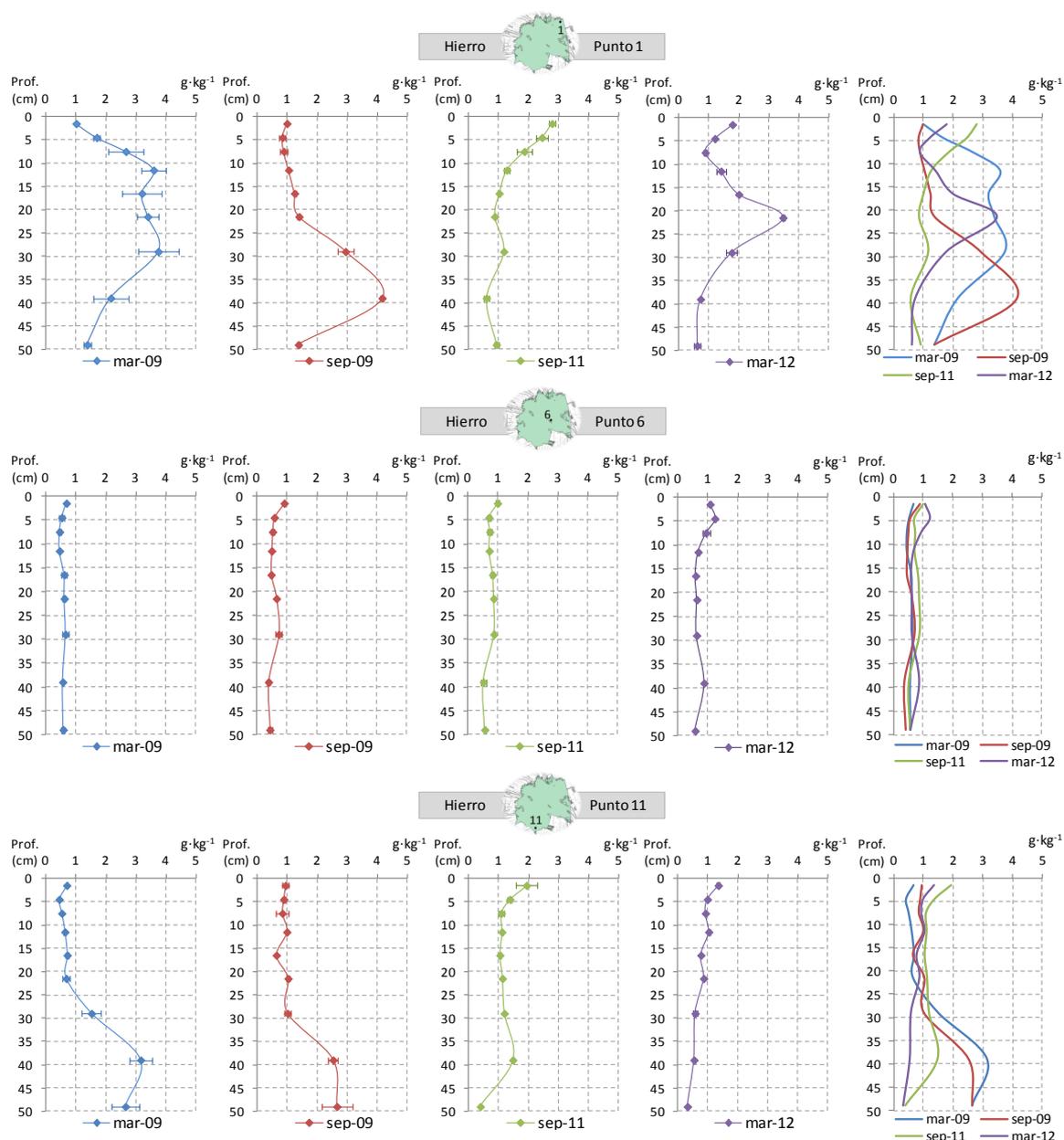
### 5.2.3.7.6. Hierro.

La Figura 84 muestra los resultados de hierro extraído simultáneamente a los AVS. Como se puede observar en dicha figura, el hierro extraído simultáneamente presentó un comportamiento similar al de los AVS, lo que está relacionado con el hecho de que el monosulfuro de hierro es un componente de los AVS.

En el **punto 1** se puede observar una alta variabilidad, con un rango de variación de 0.59 a 4.15  $g \cdot kg^{-1}$ . Con el test estadístico no se identificaron diferencias significativas entre muestreos ( $p > 0.05$ ), probablemente debido a la alta variabilidad de los resultados y el

cruce entre perfiles, que hace que las diferencias se compensen. No obstante, se puede apreciar que en término medio la concentración medida en el primer muestreo ( $2.53 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) fue superior a las obtenidas en los sucesivos muestreos (1.65, 1.44 y  $1.54 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectivamente).

En el **punto 6** la variabilidad fue mucho menor tanto temporal como con la profundidad, con un rango de variación entre  $0.39$  y  $1.23 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Sin embargo, en los dos primeros muestreos se midieron concentraciones (valor medio de  $0.57 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  en ambos muestreos) significativamente inferiores a las obtenidas en los dos últimos muestreos (medias de  $0.75$  y  $0.80 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ( $p < 0.05$ ).



**Figura 84.** Resultados de Fe extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

El **punto 11** también presentó una variabilidad alta, aunque menor que en el punto 1, con un rango de variación entre 0.32 y 3.15 g·kg<sup>-1</sup>. Al igual que en el punto 1, el test aplicado no detectó diferencias significativas entre muestreos ( $p>0.05$ ), pero sí es apreciable la disminución que tuvo lugar entre sep-09 y sep-11 en las capas más profundas de este punto.

De acuerdo con el análisis comparativo entre puntos, los perfiles de hierro extraído simultáneamente medidos en los tres puntos no pueden considerarse iguales ( $p<0.05$ ), difiriendo los tres puntos entre sí. La mayor concentración media fue la del punto 1 (1.79 g·kg<sup>-1</sup>) seguida de la del punto 11 (1.13 g·kg<sup>-1</sup>) y el que menor concentración presentó fue el punto 6 (0.67 g·kg<sup>-1</sup>).

Por último, en relación con los resultados obtenidos en la Fase I, el punto 1 presentó valores dentro del rango obtenido en las capas más superficiales de los perfiles, mientras que los puntos 6 y 11 presentaron concentraciones de SEM<sub>Fe</sub> ligeramente superiores en la Fase I.

#### 5.2.3.7.7. Manganeso.

A continuación se presentan los resultados de manganeso extraído simultáneamente a los AVS. En la Figura 85 se puede observar que el manganeso extraído simultáneamente presentó una variabilidad alta en el punto 1 mientras que en los otros dos la variabilidad fue menor. No se observa un patrón claro con la profundidad, como ocurría en los metales pesados estudiados, por lo que las concentraciones medidas pueden ser las propias de los suelos de la cuenca vertiente, ya que no se observa un aumento en las capas superficiales que pueda asociarse a la mayor contaminación recibida en las últimas décadas.

En el **punto 1** el rango de variación fue de 134.7 a 424.1 mg·kg<sup>-1</sup>, que viene marcado por el máximo encontrado en el último muestreo a unos 30 cm de profundidad. Los perfiles obtenidos en los diferentes muestreos no difirieron significativamente entre sí ( $p>0.05$ ).

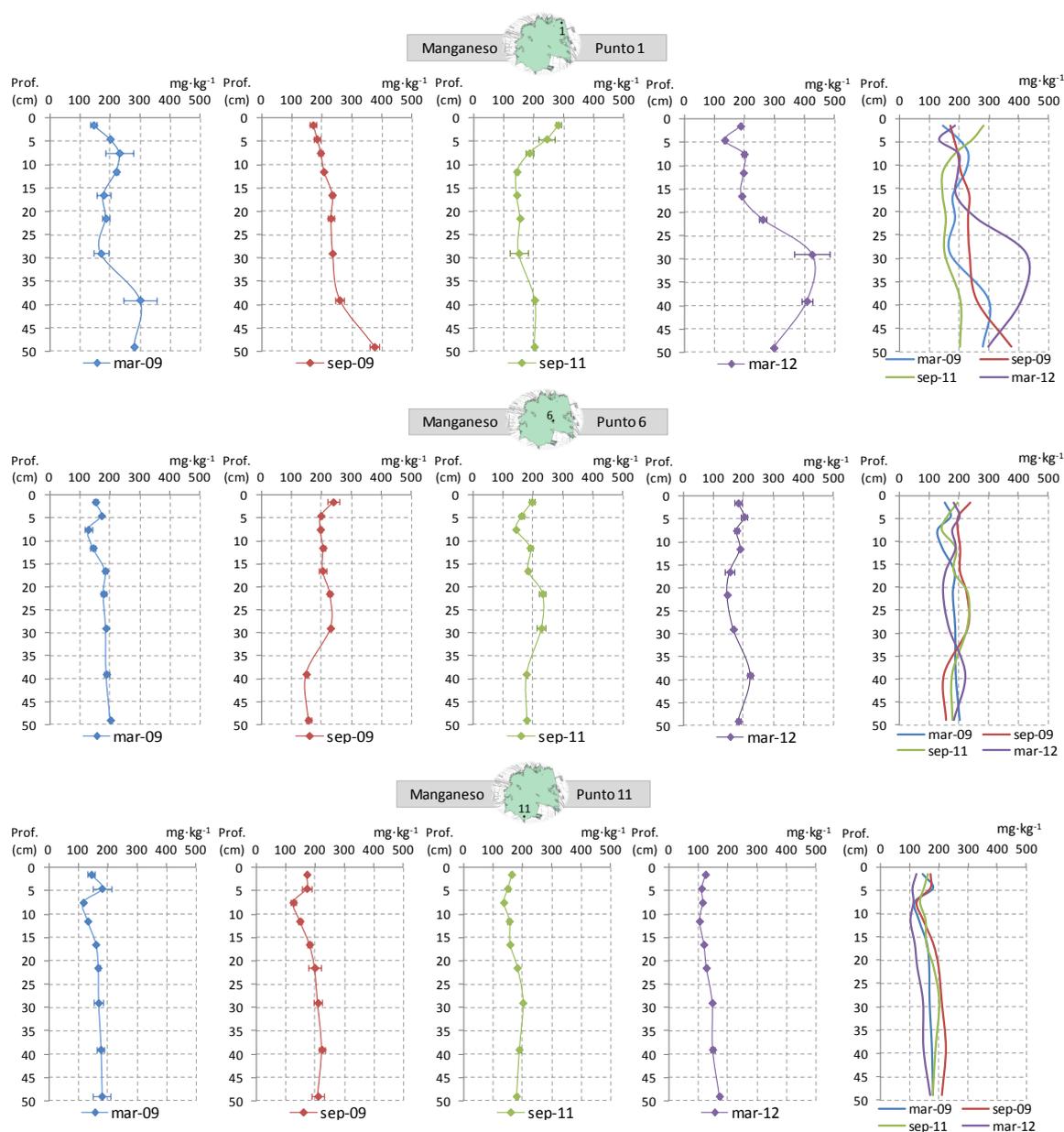
En el **punto 6** los perfiles de manganeso extraído simultáneamente se encontraron más agrupados, con concentraciones entre 127.9 y 239.3 mg·kg<sup>-1</sup>. Tampoco se encontraron diferencias significativas entre muestreos ( $p>0.05$ ).

El **punto 11** también presentó los perfiles muy agrupados entre los 104.5 y 222.9 mg·kg<sup>-1</sup>. Sin embargo, en este caso los perfiles de los diferentes muestreos difirieron significativamente entre sí ( $p<0.05$ ), debido a que aunque las variaciones no son muy

importantes, como los perfiles se cruzan en pocas ocasiones (a diferencia de los puntos 1 y 6) las diferencias resultaron significativas. Todos los pares, excepto el formado por sep-09 y sep-11, fueron significativamente diferentes.

Al igual que en el caso del hierro, las concentraciones de manganeso extraído simultáneamente fueron significativamente diferentes entre los puntos ( $p < 0.05$ ), no pudiendo considerarse ninguno de ellos semejantes entre sí. En término medio, el punto 1 presentó mayor concentración de manganeso extraído ( $222.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), seguido de 6 ( $185.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y 11 ( $159.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

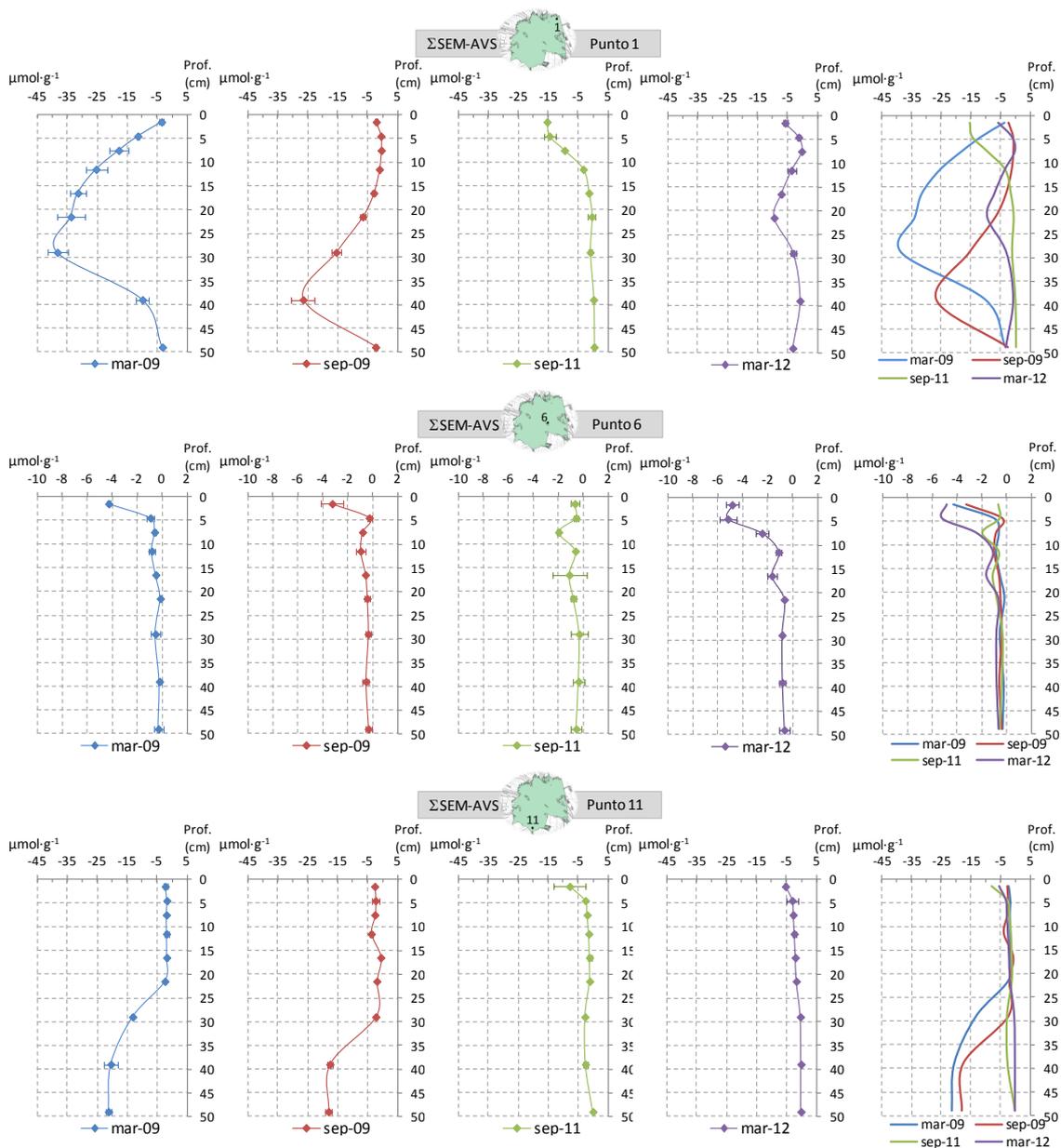
Los resultados de  $\text{SEM}_{\text{Mn}}$  en las capas más superficiales de los sedimentos fueron muy similares a los obtenidos en las campañas de muestreo superficiales.



**Figura 85.** Resultados de Mn extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

### 5.2.3.8. Relación AVS-SEM.

Como ya se ha comentado con anterioridad, la diferencia entre AVS y SEM puede ser empleada como indicador de la potencial toxicidad de los metales pesados en el sedimento. El desarrollo de este indicador, que está basado en el modelo del equilibrio de partición, se encuentra descrito en el apartado de introducción.



**Figura 86.** Resultados de la diferencia  $\Sigma\text{SEM-AVS}$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.

Según este modelo, el exceso de AVS sobre SEM es un indicador de la disponibilidad de sulfuros para inmovilizar algunos metales divalentes en la fase sólida del sedimento

(USEPA, 2005), manteniéndolos precipitados como sulfuros metálicos cuya solubilidad es muy baja.

En la Figura 86 se puede observar que todos los puntos y secciones presentaron un valor menor que cero para la diferencia  $\Sigma\text{SEM-AVS}$ , excepto en las dos secciones más profundas del punto 1 en el muestreo de sep-11. Luego se podría decir que, en las condiciones actuales existe una disponibilidad de sulfuros suficiente para mantener inmovilizados los metales estudiados. No obstante, en muchos casos la diferencia se encontró muy próxima a dicho límite, como en gran parte del perfil del punto 6 y también prácticamente en todo el perfil en los puntos 1 y 11 en los últimos dos muestreos, a consecuencia del descenso producido en los AVS.

En los casos en los que la disponibilidad de sulfuros es limitada, otros ligandos del sedimento pueden tomar un papel más importante. Por ejemplo, Campana *et al.* (2012) han encontrado que en sedimentos óxicos el carbono orgánico y la fracción de partículas menores de 63  $\mu\text{m}$  tienen una influencia importante en la biodisponibilidad del cobre.

Adicionalmente se calculó el indicador  $(\Sigma\text{SEM-AVS})/f_{\text{OC}}$ , que resultó, en todos los casos, por debajo de  $130 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , valor que representa la frontera entre sedimentos no tóxicos y de toxicidad dudosa (USEPA, 2005).

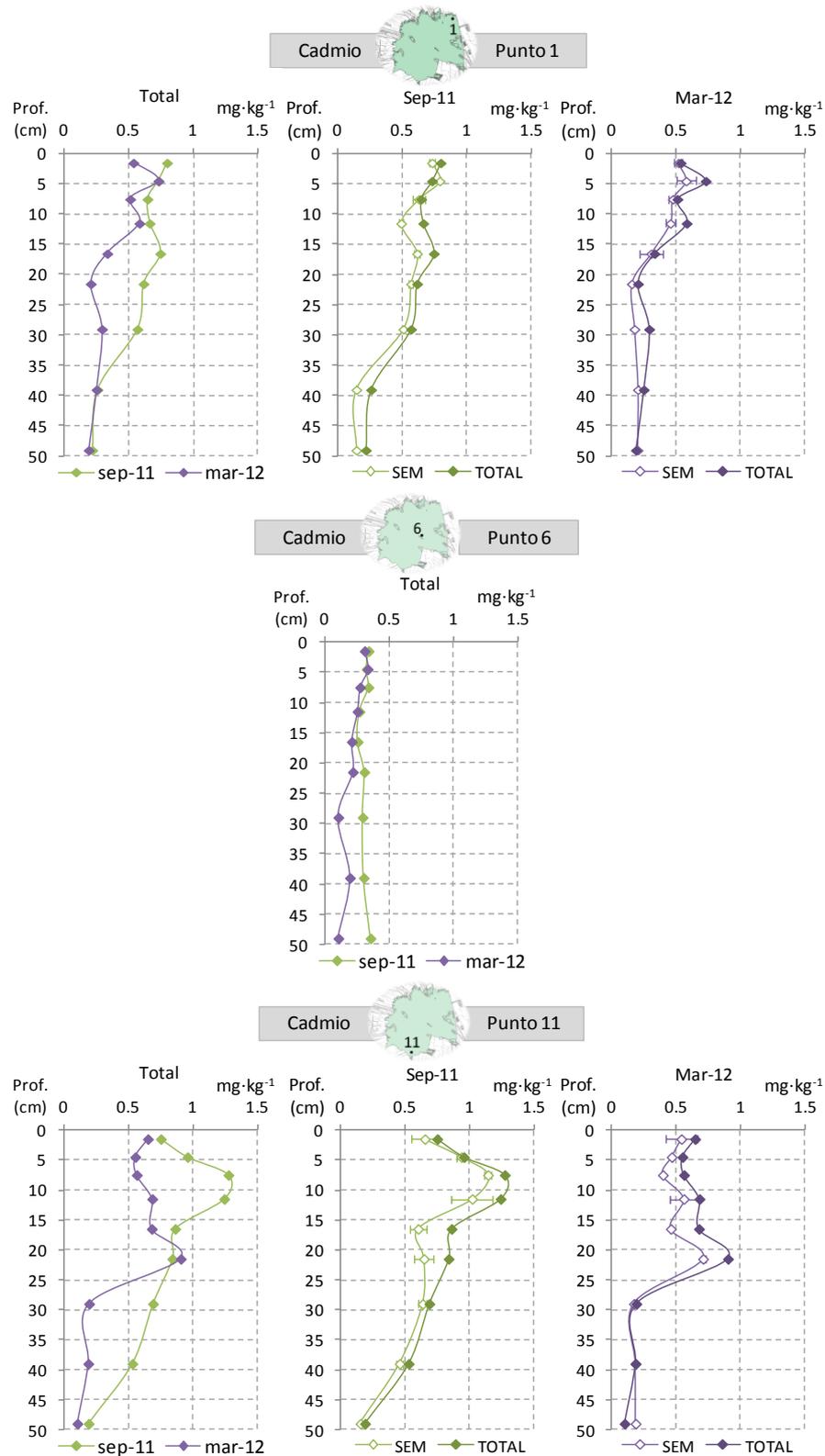
#### **5.2.3.9. Metales totales (pseudo-totales).**

En la presentación de los resultados de metales totales se exponen para cada punto de muestreo tres gráficos, en el primero de ellos aparecen los perfiles de metal total obtenidos en sep-11 y mar-12, para visualizar las posibles diferencias entre ellos. En el segundo y tercer gráficos se encuentran el metal extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Me}}$ ) y el metal total correspondientes a las campañas de sep-11 y mar-12 respectivamente, a fin de evaluar la relación entre ellos.

Respecto de cada metal se discuten aspectos como los patrones observados en los perfiles y su variación entre muestreos, los niveles de concentración medidos en cada punto, tomando como referencia los niveles TEL y PEL expuestos en la Tabla 7, los porcentajes de extracción de los metales medidos como  $\text{SEM}_{\text{Me}}$  respecto a su concentración total y, por último, se analiza estadísticamente si los puntos pueden considerarse similares entre sí o no.

## 5.2.3.9.1. Cadmio.

En la Figura 87 se presentan los resultados de cadmio total y su relación con el metal extraído simultáneamente.



**Figura 87.** Resultados de Cd total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

En el **punto 1** los perfiles de cadmio total presentaron un gradiente de disminución con la profundidad, siguiendo el patrón general observado en los perfiles de SEM presentados con anterioridad. Las concentraciones de cadmio total en las capas más superficiales se encontraron por encima del nivel de efecto umbral (TEL) de la NOAA ( $0.596 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) aunque por debajo del propuesto por MacDonald *et al.* (2000) ( $0.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). En ningún caso se superan los niveles de efecto probable (PEL), fijados en  $3.53$  y  $4.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectivamente. Por tanto, las concentraciones de cadmio encontradas en este punto representan un riesgo potencial de toxicidad pero sin alcanzar niveles de alta probabilidad de efectos tóxicos.

En cuanto a la variación entre muestreos, los perfiles se encuentran visiblemente separados, especialmente en una capa intermedia delimitada entre los 15 y los 30 cm de profundidad, pudiendo considerarse significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ). En los dos gráficos de la derecha se muestra la relación entre el  $\text{SEM}_{\text{Cd}}$  y el Cd total, pudiendo observar una estrecha relación entre ambos y situándose el  $\text{SEM}_{\text{Cd}}$  muy próximo al Cd total, lo que indica que el método para la determinación de AVS y SEM presenta un alto porcentaje de extracción de Cd respecto a su concentración total. En término medio el porcentaje de extracción ( $\text{SEM}_{\text{Cd}}/\text{Cd}_{\text{total}} \cdot 100$ ) fue del 84%, con una desviación del 13%.

En el **punto 6**, las concentraciones de cadmio extraído simultáneamente no pudieron ser detectadas por lo que se presentan únicamente los perfiles de cadmio total para este punto, las cuales fueron menores que las observadas en los otros puntos, situándose por debajo de los TEL en todos los casos. En este caso, en sep-11 se puede observar un perfil uniforme con la profundidad mientras que en mar-12 sí que se intuye cierta disminución con la profundidad. Las diferencias entre ambos muestreos resultaron significativas ( $p < 0.05$ ).

En el **punto 11**, la concentración de cadmio también disminuyó con la profundidad. En sep-11 el perfil, tanto de Cd total como de  $\text{SEM}_{\text{Cd}}$ , presentaron un aumento inicial con la profundidad hasta los 10 cm, por debajo de los cuales disminuyó paulatinamente a medida que aumenta la profundidad. En mar-12 permaneció en torno a  $0.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  hasta unos 25 cm de profundidad y por debajo de éstos la concentración fue menor. Las diferencias entre ambos muestreos fueron significativas ( $p < 0.05$ ). En cuanto al porcentaje de extracción, éste fue en término medio del 85% con una desviación del 10%.

En los 30 cm más superficiales se superó el TEL de la NOAA en prácticamente todas las muestras, mientras que el TEL de MacDonald fue superado únicamente en las dos secciones en sep-11 comprendidas entre los 5 y 15 cm de profundidad. En ningún caso se superaron los PEL.

Del análisis estadístico realizado se extrajo que los tres puntos no podían considerarse iguales ( $p < 0.05$ ). Para averiguar si todos los puntos diferían entre sí o algún par podía considerarse semejante, se realizó el análisis post hoc, cuyo resultado puso de manifiesto que los puntos perimetrales presentaban una concentración total de cadmio significativamente superior a la del punto central ( $p < 0.05$ ), pudiendo considerarse que los puntos 1 y 11 presentaban niveles similares de cadmio total ( $p > 0.05$ ).

Teniendo en cuenta los niveles de cadmio total encontrados en los distintos puntos y tomando como referencia los niveles de las guías de calidad de sedimentos, se puede decir que existe un riesgo potencial de toxicidad en los puntos perimetrales (1 y 11), ya que se superan los niveles de efecto umbral en la zona más superficial del sedimento, pero los efectos tóxicos debidos al cadmio se espera que sean poco probables ya que en ningún caso se superan los niveles de efecto probable, siendo las concentraciones medidas considerablemente inferiores a dichos niveles PEL. En el punto 6 en principio no existe riesgo de toxicidad por cadmio.

Se ha observado que las concentraciones medidas en las capas superficiales son inferiores a las medidas en la Fase I. No obstante, en ninguno de los valores obtenidos en las dos fases se superan los PEL, por lo que estas diferencias no modifican la valoración sobre la probabilidad de efectos tóxicos según las guías de calidad de sedimentos.

#### 5.2.3.9.2. Cobre.

Los resultados de cobre total vienen conjuntamente representados con los de  $SEM_{Cu}$  en la Figura 88. En general se puede decir que el cobre total siguió un patrón descendente con la profundidad, más acusado en los puntos perimetrales que en el punto central, al ser las concentraciones superficiales considerablemente mayores en estos puntos.

En el **punto 1**, la concentración total de cobre varió entre 13.0 y 179.1  $mg \cdot kg^{-1}$ , lo que supone un amplio rango de variación marcado por el máximo encontrado en mar-12 en la segunda capa analizada. Si no se tiene en cuenta dicho máximo, el rango de variación se estrecha a 13.0-106.9  $mg \cdot kg^{-1}$ . Los niveles de efecto umbral (35.7  $mg \cdot kg^{-1}$ , tablas NOAA; 31.6  $mg \cdot kg^{-1}$ , MacDonald *et al.* 2000) fueron superados por la mayor parte de las muestras, únicamente en las 2 o 3 capas más profundas la concentración se encontraron por debajo de dicho nivel. El nivel de efecto probable de la NOAA (197  $mg \cdot kg^{-1}$ ) no fue superado en ningún caso, mientras que el PEL propuesto por MacDonald (149  $mg \cdot kg^{-1}$ ) únicamente fue superado por el máximo detectado en mar-12.

En relación a la variación entre muestreos, al igual que para el cadmio, se observa una zona central, entre los 15 y los 30 cm de profundidad, en la que los perfiles se

encontraban bastante separados entre sí, diferenciándose incluso en más de 50 mg·kg<sup>-1</sup>. Sin embargo, dicha diferencia fue compensada con las diferencias en sentido contrario en las capas por encima y por debajo de dicha zona, y resultaron no significativas (p>0.05).

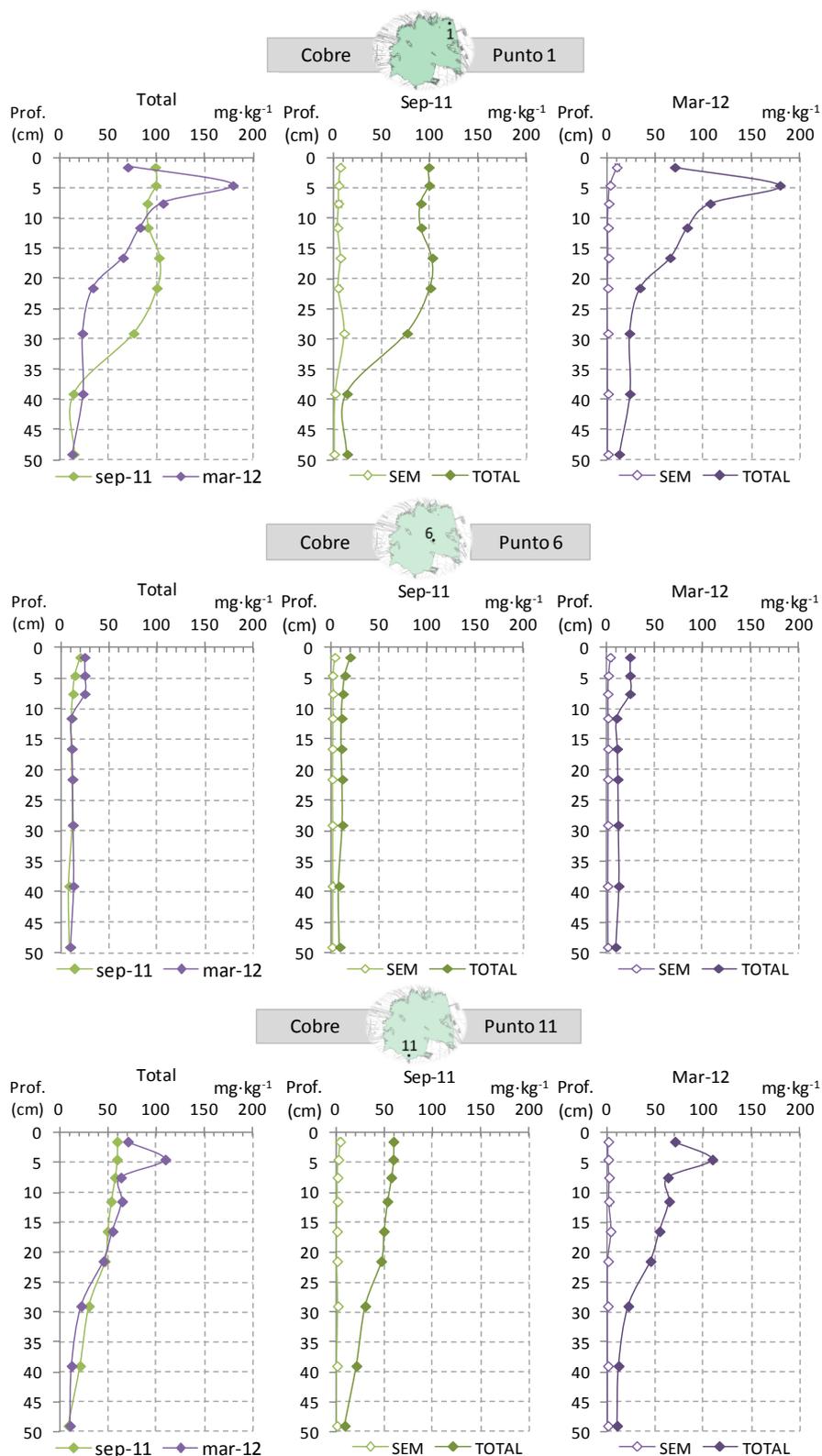


Figura 88. Resultados de Cu total (mg·kg<sup>-1</sup>) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

El porcentaje de extracción de  $SEM_{Cu}$  respecto al cobre total fue muy bajo, siendo en término medio del 7% para este punto, con una desviación de un 4%.

En el **punto 6** las concentraciones totales de cobre fueron considerablemente inferiores que las de los otros puntos, incluso en las capas más superficiales, en las cuales se situó en torno a  $24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Por debajo de los 10 cm más superficiales, los perfiles fueron más uniformes, encontrándose prácticamente solapados en torno a  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Ambos perfiles resultaron estadísticamente similares ( $p>0.05$ ). La máxima concentración medida en este punto ( $24.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) fue inferior a los TEL.

El porcentaje de extracción de  $SEM_{Cu}$  respecto al cobre total fue algo mayor en este punto, con un valor medio de 16% y una desviación de 4%.

El **punto 11**, al igual que el 1, presentó un gradiente descendente de la concentración total de cobre con la profundidad, con un rango de variación entre 9.3 y  $109.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , delimitado por el máximo de la segunda capa del perfil de mar-12, estando el resto de valores entre 9.3 y  $70.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Las mayores concentraciones encontradas en las capas más superficiales superaron los TEL, pero en ningún caso se superaron los PEL. En este punto, los perfiles obtenidos en ambos muestreos, sep-11 y mar-12, fueron muy similares desviándose únicamente en el máximo comentado. No obstante, las diferencias entre ambos muestreos no fueron estadísticamente significativas ( $p>0.05$ ).

Al igual que en los otros puntos, el porcentaje de extracción fue bajo situándose en un valor medio de 6% y una desviación estándar de 3%.

La comparación entre puntos indicó que existían diferencias significativas entre ellos ( $p<0.05$ ), siendo todos los puntos significativamente diferentes entre sí ( $p<0.05$ ). El punto con un mayor contenido de cobre fue el 1, seguido del 11 y el que menos cobre total presentó fue el punto 6. Por tanto, en el punto 1 ha existido una mayor presión de contaminación por este metal.

En base a las concentraciones totales de cobre obtenidas en los perfiles extraídos de los puntos perimetrales se puede advertir cierto riesgo de efectos tóxicos por cobre en las capas más superficiales, que representan precisamente la zona del sedimento en la que existe un mayor contacto con la fauna del lago. No obstante, el hecho de que las concentraciones se encuentren generalmente alejadas de los niveles PEL indica que los efectos tóxicos son poco probables.

Los rangos de concentraciones medidas en esta segunda fase en las capas más superficiales comprendieron las concentraciones de cobre total medidas en la primera fase, siendo los máximos detectados en esta Fase II considerablemente superiores a las concentraciones registradas en la Fase I.

### 5.2.3.9.3. Níquel.

Los resultados de las concentraciones totales de níquel vienen recopilados en la Figura 89. Al igual que en otros metales, en el caso del níquel los perfiles también presentaron un patrón de disminución con la profundidad, incluso en el punto central, aunque en los puntos perimetrales la pendiente de disminución fue mayor.

En el **punto 1** el níquel total presentó valores entre 9.6 y 49.1 mg·kg<sup>-1</sup>. El nivel de efecto umbral (18.0 mg·kg<sup>-1</sup>, tablas NOAA; 22.7 mg·kg<sup>-1</sup>, MacDonald *et al.* 2000) fue superado en prácticamente todo el perfil del sedimento, únicamente 3 secciones se encontraron por debajo del mismo, coincidiendo con las capas más profundas. En cambio, el PEL de la NOAA (35.9 mg·kg<sup>-1</sup>) fue superado en menos ocasiones, tres en sep-11 y una en mar-12, aunque conviene mencionar que el perfil de sep-11 se encontraba muy próximo a este valor hasta una profundidad de 30 cm. El PEL de MacDonald, que es apreciablemente superior (48.6 mg·kg<sup>-1</sup>) que el de la NOAA, fue ligeramente superado únicamente por el máximo de mar-12. Por tanto, las concentraciones de níquel sí que pueden representar un riesgo importante de efectos tóxicos ya que muchas de las secciones de los perfiles medidos en este punto se encuentran próximas al PEL y algunos lo superan.

En relación a la comparación entre muestreos, al igual que se ha comentado en el cobre y el cadmio, se puede observar un distanciamiento de los perfiles de sep-11 y mar-12, siendo en este metal más acentuada la curva dibujada por el perfil de sep-11 en las capas centrales. Se detectó asimismo un máximo destacable en la segunda capa del perfil de mar-12, como ocurrió en el resto de metales. No obstante, las diferencias entre ambos muestreos no fueron significativas ( $p > 0.05$ ).

El porcentaje de extracción en este punto se puede considerar bajo, aunque no tanto como en el caso del cobre. Para el níquel, en el método AVS-SEM se extrajo un 23% del níquel con una desviación de 8%. Tal y como se puede apreciar en la Figura 89 la extracción es variable con la profundidad, siendo generalmente menor en superficie con mayor separación entre los perfiles de SEM y total.

El níquel total en el **punto 6** también presentó un gradiente descendente con la profundidad aunque en este caso el rango de variación fue menor: 9.2-20.4 mg·kg<sup>-1</sup>. Estas concentraciones se situaron por debajo del TEL de MacDonald y únicamente las dos muestras más superficiales de cada perfil superaron ligeramente el TEL de la tabla de la NOAA, por lo que en principio la probabilidad de efectos tóxicos asociados al níquel en este punto es baja. Los perfiles de ambos muestreos se encontraron muy próximos, prácticamente solapados no identificándose diferencias significativas entre ellos ( $p > 0.05$ ).

El porcentaje de extracción en el punto 6 fue bastante variable, con una media de 34% y una desviación de 15%. En general, los perfiles de SEM<sub>Ni</sub> y Ni total se aproximaron más en las capas más profundas y el porcentaje de extracción en sep-11 (43%) fue considerablemente superior al de mar-12 (25%).

En el **punto 11** la concentración de níquel total también disminuyó desde la superficie hasta las capas más profundas. El rango de variación del níquel total en este punto fue de 7.0 a 33.4 mg·kg<sup>-1</sup>. Los niveles de efecto umbral fueron superados en diversas secciones de ambos muestreos, no obstante las concentraciones se encontraron muy próximas a los TEL y únicamente el máximo que se puede observar en mar-12 (33.4 mg·kg<sup>-1</sup>) se aproximó más al PEL de la NOAA. Por tanto en este punto el níquel no presenta una probabilidad elevada de generar efectos tóxicos.

Los perfiles de ambos muestreos se cruzaron en dos ocasiones y se mantuvieron paralelos en una capa intermedia entre 10 y 40 cm de profundidad, resultando estadísticamente semejantes ( $p > 0.05$ ).

En cuanto a la extracción de SEM<sub>Ni</sub> respecto al níquel total el porcentaje medio fue del 35% con una desviación de 19%, y se observó una diferencia importante entre sep-11 (44%) y mar-12 (26%), marcada fundamentalmente por las dos capas más superficiales de mar-12 y la más profunda de sep-11. Esta diferencia se dio en los puntos 6 y 11, en el 1 los porcentajes medios de extracción fueron similares en ambas campañas: 25 y 21% respectivamente.

La comparación entre puntos señala que los puntos difirieron significativamente entre sí ( $p < 0.05$ ), siendo los tres puntos diferentes entre sí ( $p < 0.05$ ). El punto con mayor concentración total de níquel fue el 1, seguido del 11 y el de menor concentración fue el punto 6.

En general, en esta segunda fase se obtuvieron menores porcentajes de extracción que los obtenidos en el sedimento superficial (Fase I), lo que indica una alta variabilidad de la extracción del níquel en el método. Como ya se comentó en el apartado 5.1.2.6.3 esta variabilidad también ha sido observada por otros autores: 61-99% (Fang *et al.* 2005), 20-54% (Burton *et al.* 2005). Las concentraciones totales de níquel medidas en las capas más superficiales de los perfiles fueron similares a las medidas en la Fase I en los puntos 1 y 11, mientras que en el punto 6 se registraron concentraciones considerablemente inferiores en esta segunda fase (en torno a 20 mg·kg<sup>-1</sup> en los 10 cm más superficiales de los perfiles frente a 36 mg·kg<sup>-1</sup> en el sedimento superficial de la Fase I).

En resumen, el punto 1 puede considerarse como más contaminado por níquel y es más susceptible de provocar efectos tóxicos sobre la comunidad biológica. Mientras que

los otros dos puntos se situaron en niveles que representan una baja probabilidad de producir efectos tóxicos.

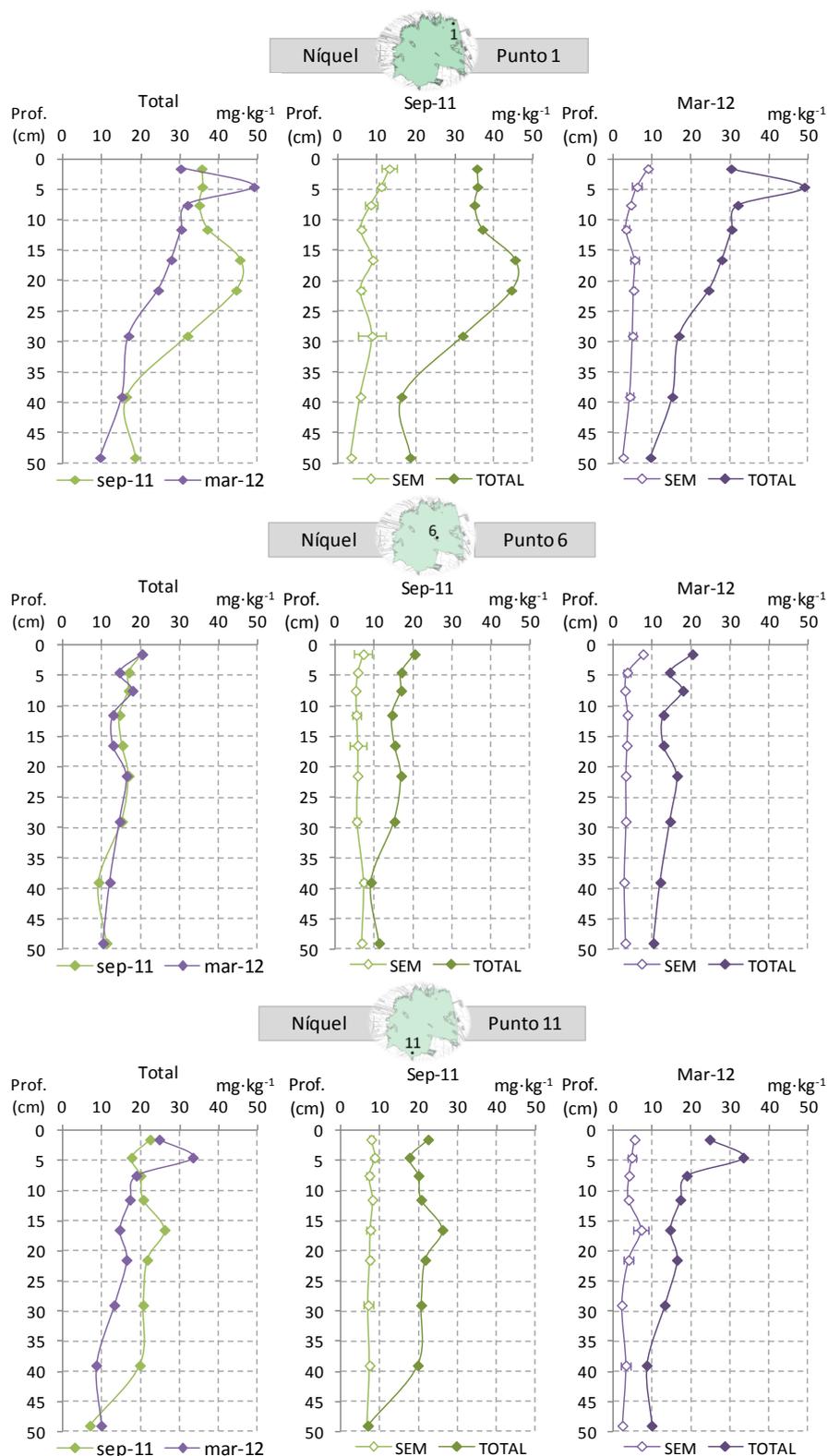


Figura 89. Resultados de Ni total (mg·kg<sup>-1</sup>) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

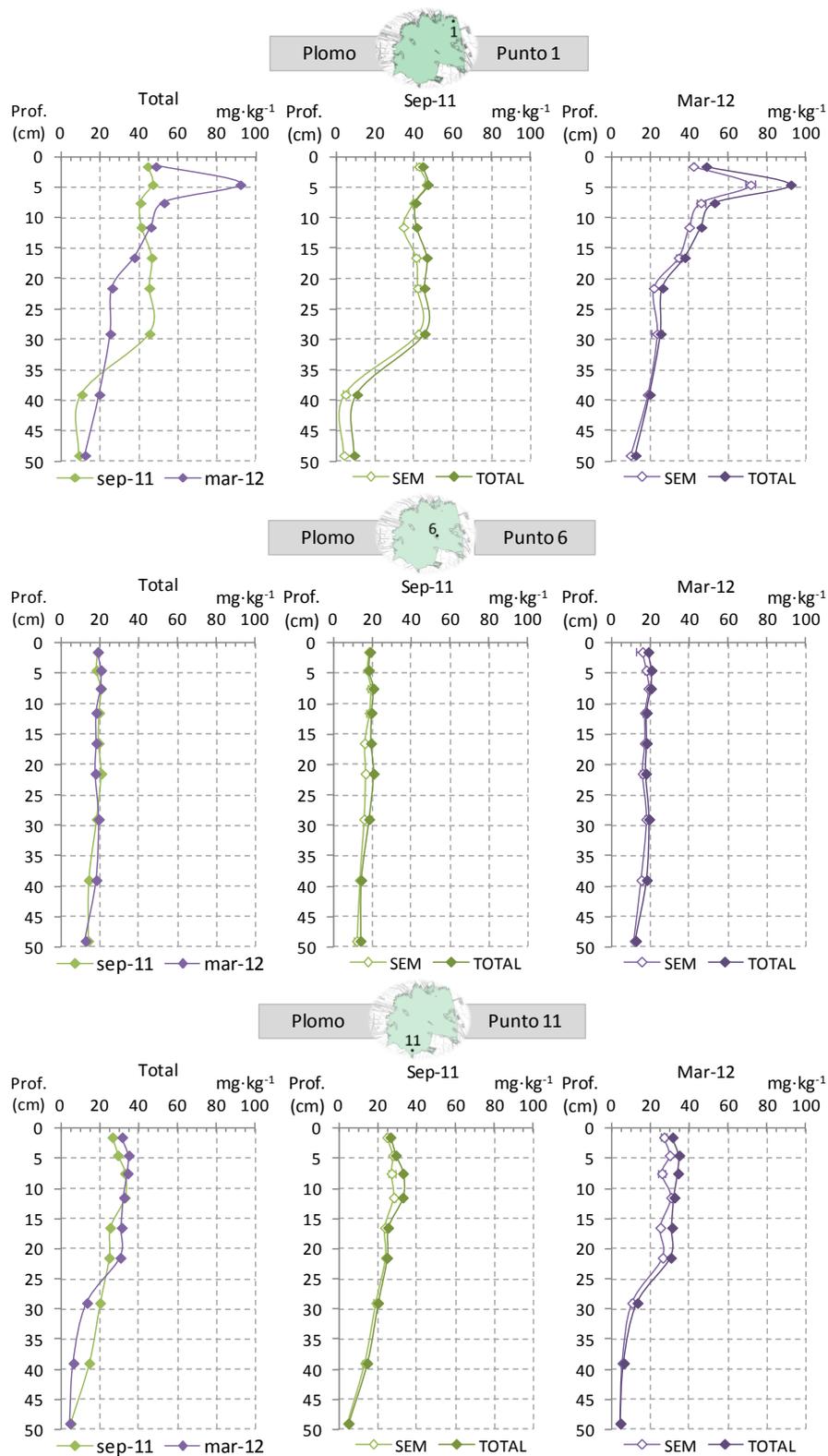
#### 5.2.3.9.4. Plomo.

La Figura 90 muestra los resultados de plomo total junto con los de plomo extraído simultáneamente. A modo de visión general destacan las semejanzas entre los perfiles de sep-11 y mar-12 en los puntos 6 y 11, siendo el punto 1 el que mayor diferencia presentó entre muestreos, y la buena relación entre  $SEM_{Pb}$  y plomo total, debido a los altos porcentajes de extracción en el método AVS-SEM. Así mismo, es visible la mayor concentración de plomo medida en el punto 1.

En el **punto 1** la concentración total de plomo disminuyó con la profundidad, variando entre 9.4 y 92.2  $mg \cdot kg^{-1}$ . Destaca el máximo encontrado en la segunda capa del perfil de mar-12, el cual provoca que el rango de variación del plomo sea tan amplio, si no se considera dicho valor el rango de variación se reduce a 9.4-53.0  $mg \cdot kg^{-1}$ . Este máximo ha sido observado en todos los metales analizados, lo que indica la existencia de una capa subsuperficial notablemente más contaminada por metales pesados. Las concentraciones medidas hasta los 30 cm de profundidad en sep-11 y hasta los 20 cm en mar-12 superaron los niveles de efecto umbral propuestos por la NOAA y MacDonald (35.0 y 35.8  $mg \cdot kg^{-1}$  respectivamente), tomando en término medio un valor un 26% superior al TEL de MacDonald, sin contar con el máximo de mar-12. No obstante, las concentraciones medidas se encontraron alejadas de los niveles PEL (91.3 y 128  $mg \cdot kg^{-1}$  respectivamente), únicamente el máximo de mar-12 presentó una concentración ligeramente superior al PEL de la NOAA. Por tanto, se puede decir que, salvo por la existencia de una capa notablemente contaminada detectada en mar-12 que puede dar lugar a efectos tóxicos probables, el resto del perfil del sedimento presentó una contaminación moderada por plomo.

Los perfiles de ambos muestreos, aunque separados en la capa intermedia (10-30 cm) como ocurría en los metales discutidos anteriormente, pueden considerarse semejantes desde un punto de vista estadístico ( $p > 0.05$ ).

La extracción de plomo en las condiciones del método para la determinación de AVS-SEM presentó un alto rendimiento en la extracción de plomo total, con un porcentaje de extracción  $SEM_{Pb}/Pb_{total}$  medio de 84% y una desviación estándar de 16%. En general, el porcentaje de extracción fue bastante constante con la profundidad, la alta desviación viene marcada fundamentalmente por los porcentajes de extracción obtenidos en las dos capas más profundas del perfil sep-11, que fueron significativamente inferiores que en el resto de secciones, extrayendo un 44% del plomo total.



**Figura 90.** Resultados de Pb total (mg·kg<sup>-1</sup>) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

En el **punto 6** los perfiles medidos en ambos muestreos fueron muy uniformes con la profundidad, variando entre 12.7 y 18.3 mg·kg<sup>-1</sup>, rango situado por debajo de los TEL, por lo que en principio el plomo no representó un riesgo importante en este punto. No se

encontraron diferencias significativas entre muestreos ( $p > 0.05$ ). El porcentaje de extracción fue muy alto y poco variable con la profundidad y entre muestreos, con un valor medio de 90% y una desviación estándar de 5%.

En el **punto 11** sí que se observó una disminución del plomo total con la profundidad, con un rango de variación entre 34.9 y 4.8  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En ningún caso se superaron los TEL, por lo que en principio es poco probable que las concentraciones medidas produzcan efectos tóxicos. Los perfiles obtenidos en ambos muestreos fueron muy similares entre sí, no hallándose diferencias significativas entre ellos ( $p > 0.05$ ). El porcentaje de extracción fue muy alto, al igual que en los puntos anteriores, con un valor medio del 89% y una desviación estándar de 6%.

Los puntos resultaron significativamente diferentes entre sí ( $p < 0.05$ ). En el análisis post hoc se confirmó que todos los puntos eran diferentes entre sí ( $p < 0.05$ ), siendo el más contaminado el punto 1 con concentraciones significativamente superiores a las medidas en los otros puntos. El punto 11 aunque, como hemos comentado antes, no presentó concentraciones elevadas de plomo, éstas fueron significativamente superiores a las del punto 6.

Las concentraciones de plomo total, así como los porcentajes de extracción, estuvieron en concordancia con los resultados obtenidos en la Fase I.

#### 5.2.3.9.5. Zinc.

Los resultados de zinc total, junto con los de zinc extraído simultáneamente, se muestran en la Figura 91. En esta figura se puede observar a simple vista una diferencia importante entre los puntos perimetrales y el punto central en cuanto a niveles de Zn. Así mismo es destacable la relación existente entre los perfiles de  $\text{SEM}_{\text{Zn}}$  y Zn total, encontrándose muy próximos entre sí debido a unos elevados porcentajes de extracción.

En el **punto 1** se puede apreciar un descenso importante de la concentración de zinc total con la profundidad desde concentraciones en torno a los 250  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  o incluso superiores, según el muestreo, a concentraciones inferiores a 100  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Destaca el máximo medido en mar-12 que alcanzó los 534.7  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y que también fue detectado en el resto de metales. Las concentraciones totales de Zn medidas en los 30 cm (sep-11) o 20 cm (mar-12) más superficiales superaron ampliamente los niveles de efecto umbral (TEL: 123  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , NOAA; 121  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , MacDonald *et al.* 2000). Los niveles de efecto probable (PEL) son considerablemente superiores a los TEL, 315 y 459  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , de la NOAA y MacDonald respectivamente. El PEL de la NOAA fue superado por dos secciones en el muestreo de mar-12 y el de MacDonald fue superado únicamente por el máximo del mismo muestreo. Por tanto, se detectó una contaminación importante por zinc en este

punto, especialmente en la capa subsuperficial de mar-12, la cual puede provocar efectos tóxicos con una probabilidad alta.

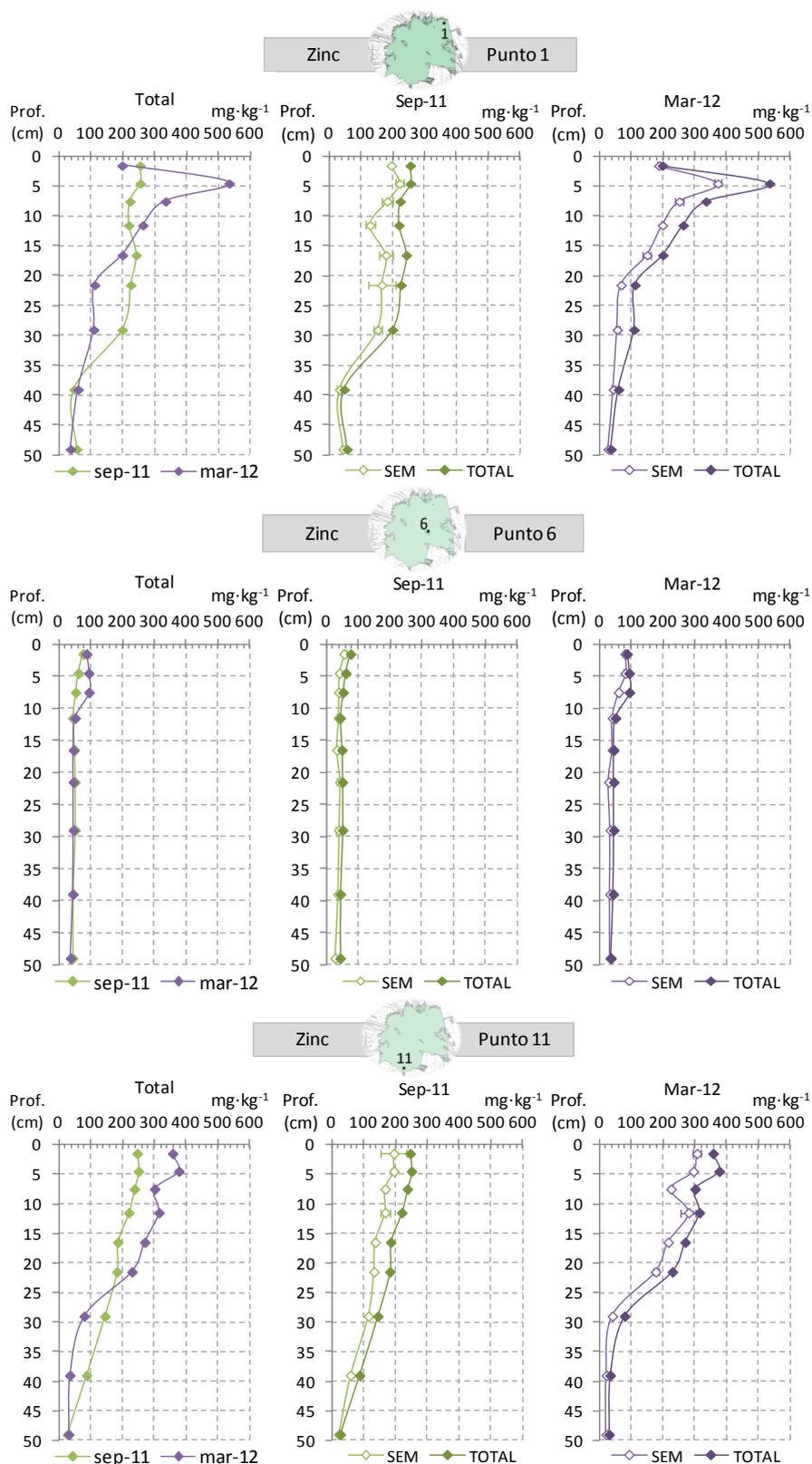


Figura 91. Resultados de Zn total (mg·kg<sup>-1</sup>) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

La forma del perfil de zinc total fue distinta dependiendo del muestreo, en sep-11 se mantuvo en concentraciones en torno a  $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  hasta una profundidad de 30 cm y en mar-12 se produjo el máximo comentado pero a partir de los 20 cm de profundidad ya se situó por debajo de  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , presentando una disminución más lineal. No obstante, las diferencias existentes se compensan entre sí, de manera que se puede asumir igualdad entre muestreos ( $p>0.05$ ).

La extracción del zinc en el método AVS-SEM fue elevada, como puede apreciarse en los gráficos del punto 1 (centro y derecha), extrayéndose un 74% del zinc total en término medio, con una desviación estándar de 10%.

El **punto 6** presentó unos perfiles de zinc total más uniformes con la profundidad aumentando ligeramente en las capas más superficiales pero manteniéndose por debajo de  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . El rango de variación encontrado fue de 37.0 a  $94.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , que se encuentra por debajo de los niveles de efecto umbral. Por tanto, como ya se ha comentado en el resto de metales, este punto presenta concentraciones de metal cuya probabilidad de provocar efectos perjudiciales es baja.

En cuanto a la semejanza entre muestreos, los perfiles de ambos muestreos se encontraron bastante solapados, no difiriendo significativamente entre sí ( $p>0.05$ ). El porcentaje de extracción medio fue muy similar al del punto 1, situándose en este caso en un 78% con una desviación del 10%.

Por lo que respecta al **punto 11**, los perfiles de zinc total medidos en sep-11 y mar-12 presentaron un patrón de disminución con la profundidad, siendo la pendiente mayor en mar-12 debido a que las concentraciones de los 20 cm más superficiales alcanzaron valores considerablemente superiores. El rango de variación en este punto fue de 27.0 a  $376.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En los 25 cm superiores se superaron ampliamente los niveles TEL, lo que indica un grado de contaminación importante. El PEL de MacDonal no fue superado en ningún caso y el de la NOAA en las dos capas más superficiales de mar-12, indicando un riesgo probable de toxicidad por zinc.

Como ya se comentó sobre los resultados de zinc total en la Fase I, el origen de la contaminación por zinc en este punto, y también en el punto 1, puede residir en el uso de pesticidas, así como en la entrada de aguas residuales tratadas e históricamente incluso sin tratar.

Los perfiles de zinc total, a pesar de las mayores concentraciones medidas en los 25 cm superiores en mar-12, no difirieron significativamente entre sí ( $p>0.05$ ), ya que dicho perfil presentó menores concentraciones a profundidades mayores, compensándose las diferencias. Los porcentajes de extracción fueron asimismo altos y bastante uniformes

con la profundidad y con el muestreo, tomando un valor medio de 75% y una desviación de 8%.

Por último, según el análisis estadístico del conjunto de los tres puntos éstos resultaron significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ). En el test post hoc se confirma la observación inicial de que el punto 6 presentó concentraciones significativamente inferiores a las de los puntos perimetrales ( $p < 0.05$ ), siendo éstos semejantes entre sí ( $p > 0.05$ ).

Esta última prueba, junto con los resultados comentados para el resto metales, pone de manifiesto el hecho de que existe una zona perimetral notablemente contaminada por los metales estudiados, mientras que la zona central puede considerarse poco contaminada, con niveles de metales por debajo de aquellos que indican una baja probabilidad de efectos tóxicos y ligeramente por encima de los valores de fondo determinados para zonas cercanas (Micó, 2005; Peris, 2006).

Las concentraciones totales de zinc medidas en la Fase I en estos tres puntos se encuentran dentro del rango de variación de las capas más superficiales de los perfiles correspondientes. Los porcentajes de extracción que se obtuvieron en dicha fase son similares a los obtenidos en esta segunda fase.

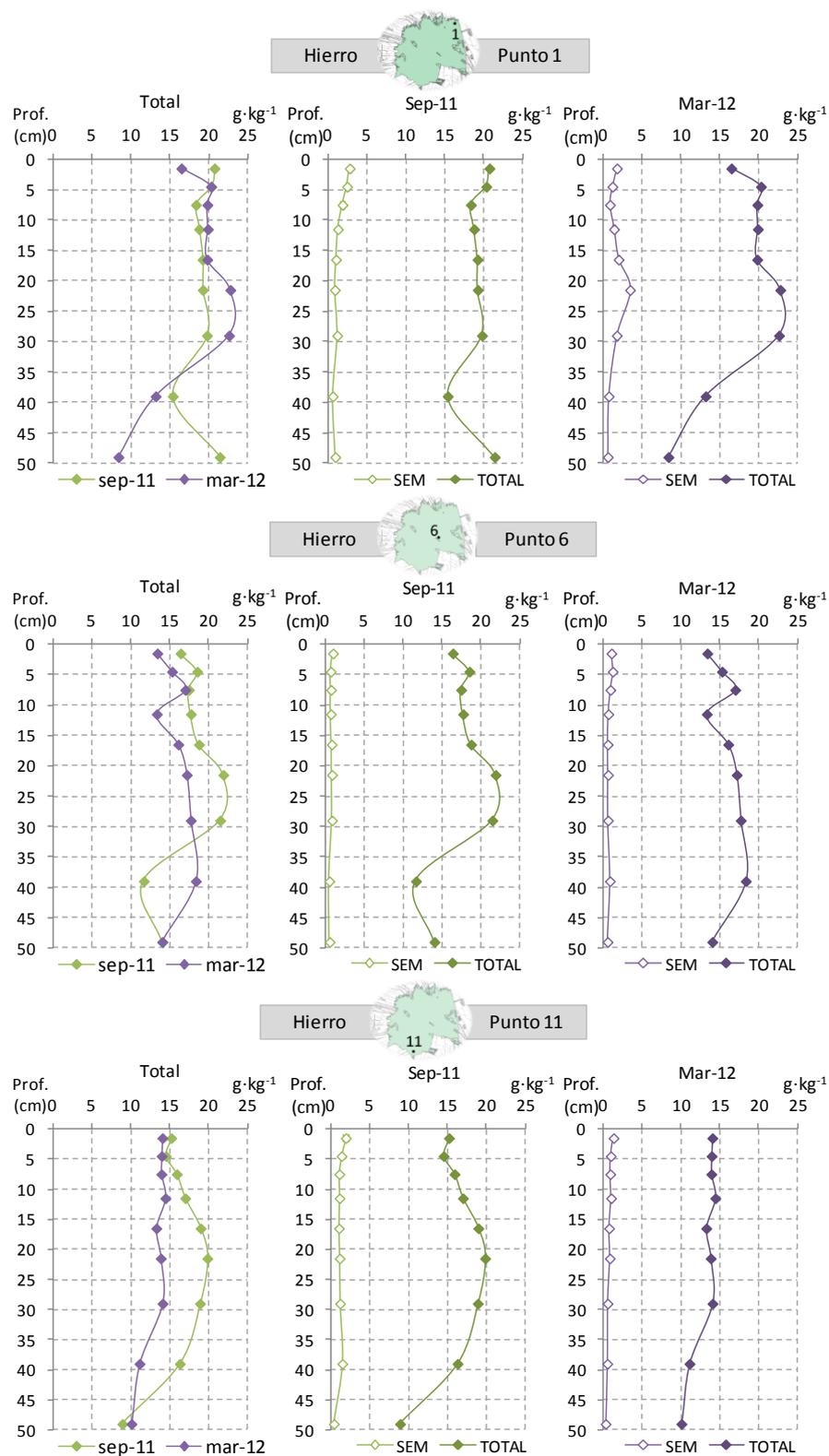
#### **5.2.3.9.6. Hierro.**

En el presente apartado se presentan los resultados de hierro total. En la Figura 92 se muestran los perfiles de hierro total y los perfiles de hierro extraído simultáneamente, con la finalidad de visualizar los ratios de extracción en el método AVS-SEM.

Como visión general, las concentraciones de hierro son ampliamente superiores a las del resto de metales estudiados, debido a su mayor abundancia en la naturaleza. Los perfiles no mostraron un patrón de disminución con la profundidad tan claro como en los metales pesados, aunque dependiendo del punto y del muestreo sí que se observaron concentraciones menores en las capas más profundas. Ello indica que no existe un enriquecimiento muy importante en las capas más superficiales, por lo que las concentraciones medidas pueden ser las que de forma natural tendría el sedimento, sin aportes importantes de origen antropogénico.

En el **punto 1** el hierro total varió entre 8.4 y 22.8  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . No se observaron diferencias significativas entre muestreos ( $p > 0.05$ ). El porcentaje de extracción varió entre un 4 y un 15%, con un valor medio de 8% y cierta disminución con la profundidad, más visible en el muestreo de sep-11.

El **punto 6** presentó valores entre 11.7 y 21.9  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  y los perfiles tampoco difirieron significativamente entre muestreos ( $p>0.05$ ). La extracción fue del 5% en término medio, variando entre 4 y 8%, por lo que fue ligeramente inferior que la del punto 1.



**Figura 92.** Resultados de Fe total ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

En el caso del **punto 11** el rango de variación fue de 8.90 a 19.8 g·kg<sup>-1</sup> y la concentración medida en sep-11 fue significativamente superior que la medida en mar-12 ( $p < 0.05$ ). El porcentaje de extracción varió entre 3 y 13%, siendo el valor medio del 7% y apreciándose una ligera disminución con la profundidad, lo que indica que en las capas más profundas el hierro es menos extraíble, aunque la diferencia no es muy importante.

En este caso los puntos que resultaron significativamente diferentes fueron 1 y 11 ( $p < 0.05$ ), lo que prueba que no existe una contaminación importante por este metal en los puntos perimetrales. De hecho, las concentraciones medidas fueron muy inferiores al TEL de la NOAA (18.84%).

En relación con los resultados de la Fase I, las concentraciones medidas en aquella estuvieron dentro del rango de variación delimitado por las capas más superficiales de los perfiles los puntos 1 y 6. En el caso del punto 11, el hierro total medido en la Fase I fue ligeramente superior que el medido en la Fase II. Los porcentajes de extracción fueron algo superiores en la primera fase, aunque las diferencias no superaron el 10%.

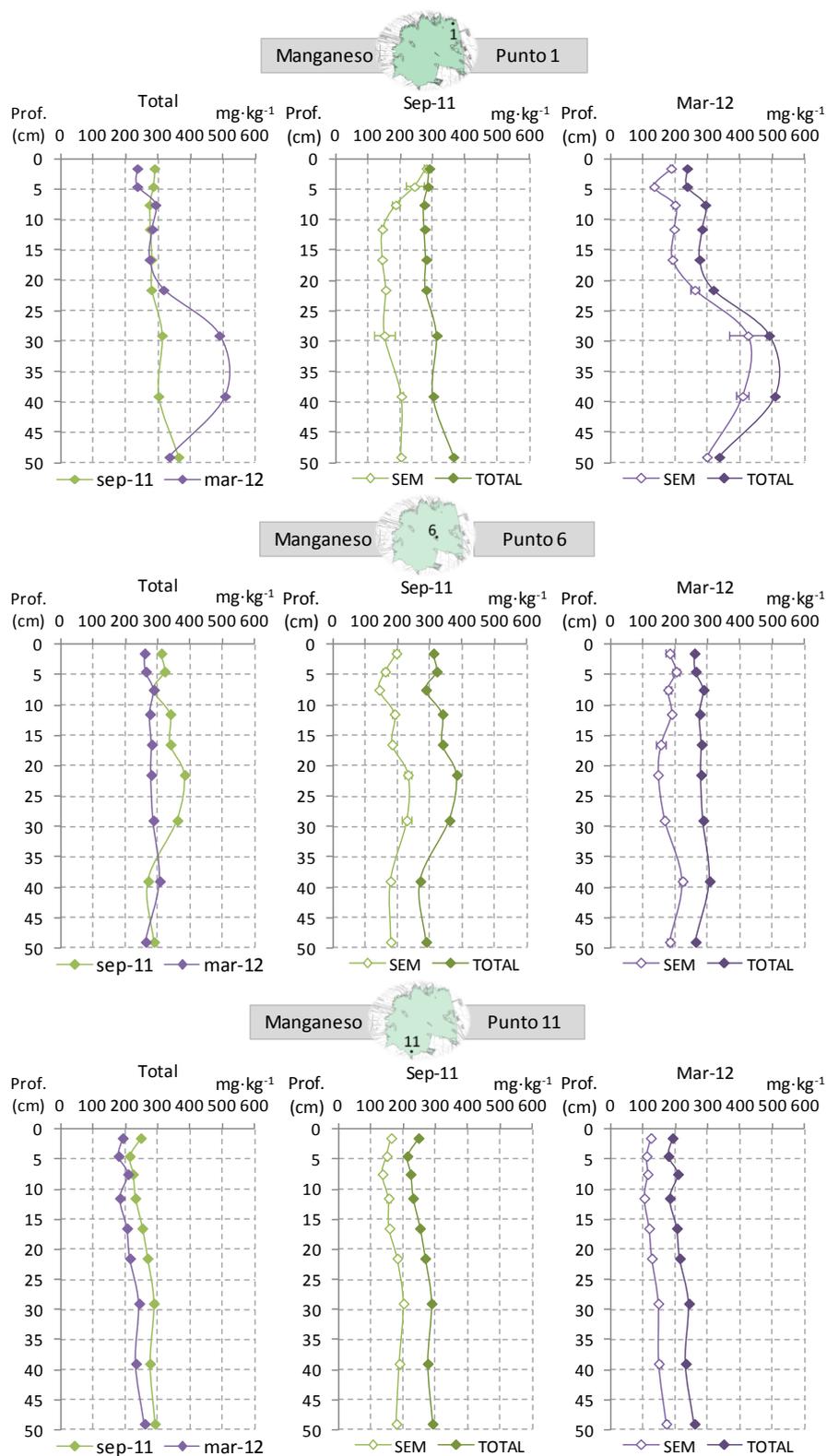
#### 5.2.3.9.7. Manganeso.

Los resultados de manganeso total, junto con el extraído simultáneamente a los AVS, vienen representados en la Figura 93. En general se puede observar que la proporción que representa el Mn extraído simultáneamente respecto al Mn total es bastante constante con la profundidad y entre puntos, siendo el punto 1 algo más variable que los otros dos.

En el **punto 1** el manganeso total varió entre 236.4 y 507.3 mg·kg<sup>-1</sup>, estando el máximo marcado por el aumento que se produjo en mar-12 en las secciones correspondientes a los 30 y 40 cm de profundidad, que como se puede observar en el gráfico también se produjo en el manganeso extraído simultáneamente. A pesar de la separación entre perfiles debida al aumento comentado en mar-12, se puede considerar que entre ambos muestreos las concentraciones medidas no difirieron significativamente ( $p > 0.05$ ). El porcentaje de extracción del manganeso extraído simultáneamente respecto al manganeso total fue alto, de un 70% en promedio y una desviación estándar de un 15%. En el último muestreo (mar-12) la extracción fue en término medio mayor (76%) que en el de sep-11 (64%).

En el **punto 6** la concentración de manganeso total se situó en torno a los 300 mg·kg<sup>-1</sup>, con un rango de variación de 259.4 a 383.0 mg·kg<sup>-1</sup>. En este caso se puede observar que los perfiles de ambos muestreos se encontraron bastante próximos entre sí, no obstante, como la separación se mantiene en gran parte de las secciones, las diferencias resultaron significativas ( $p < 0.05$ ). El porcentaje de extracción fue alto, aunque

algo menor que el del punto 1, en término medio del 62% y con una desviación estándar del 8%.



**Figura 93.** Resultados de Mn total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

En el **punto 11** el manganeso total varió entre 179.0 y 290.9 mg·kg<sup>-1</sup>, observándose un aumento lineal con la profundidad. Al igual que en el punto 6, a pesar de que los perfiles de ambos muestreos se encuentran muy próximos entre sí, como la separación se mantiene en prácticamente todas las secciones, resultaron ser significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ). El porcentaje de extracción fue en promedio del 64% con una desviación estándar del 4%.

La comparación entre puntos indica que el punto 11 presentó concentraciones totales de manganeso significativamente inferiores ( $p < 0.05$ ) a las de los puntos 1 y 6, los cuales no difirieron significativamente entre sí ( $p > 0.05$ ).

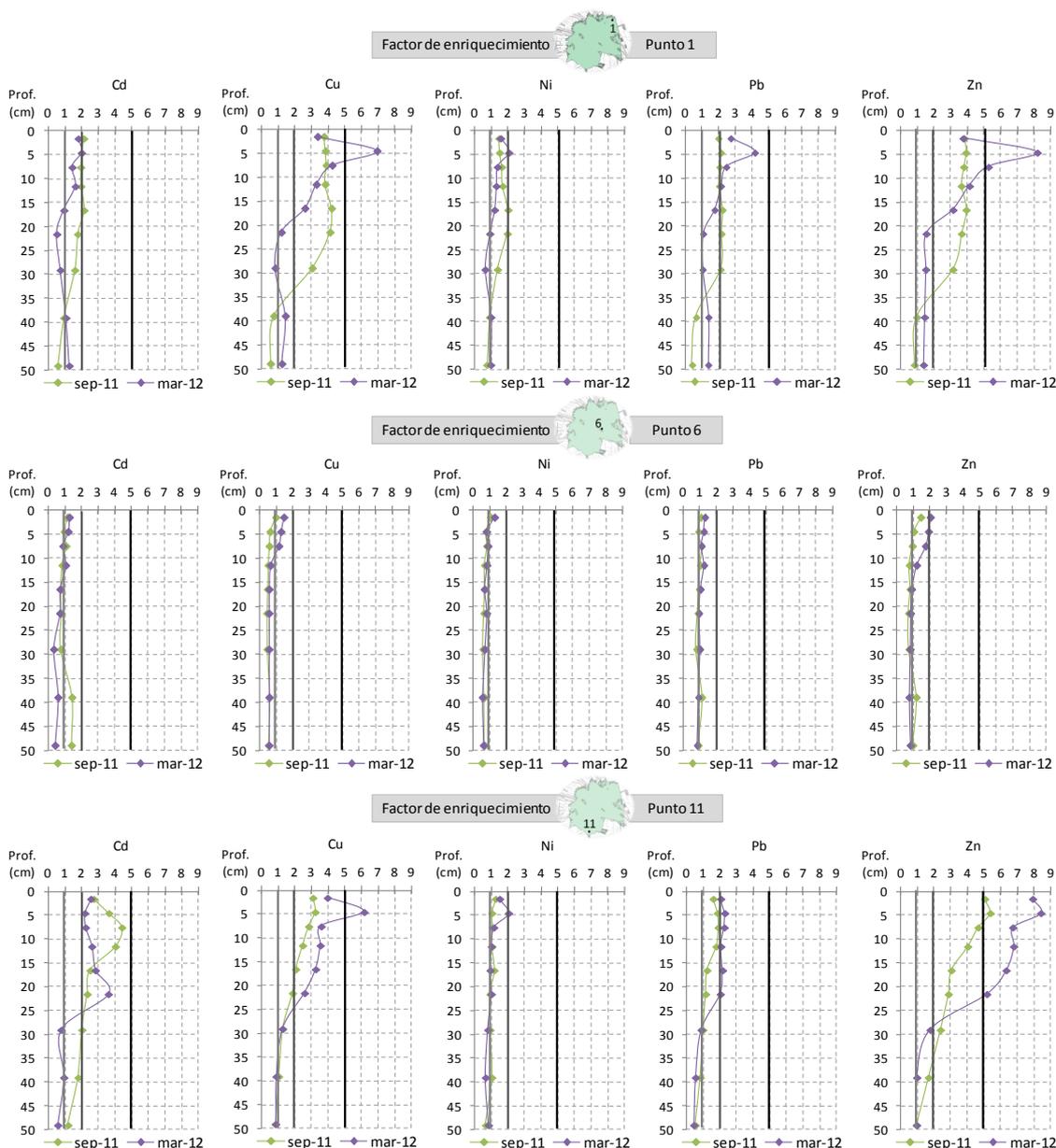
Las concentraciones medidas en los tres puntos se encontraron muy por debajo del TEL de la NOAA (630 mg·kg<sup>-1</sup>). Esta observación, unida a la forma de los perfiles (sin disminución con la profundidad o incluso ligero aumento con ésta), indican que no existe una contaminación importante por manganeso, por lo que las diferencias encontradas entre puntos pueden estar relacionadas con la diferente concentración de Mn del material sedimentario aportado por la cuenca vertiente.

#### 5.2.3.9.8. Índices de contaminación.

En el presente apartado se muestran los resultados de los tres índices de contaminación ya empleados en la Fase I. Se trata del factor de enriquecimiento (FE), el índice de geoacumulación (Igeo) y el índice de carga contaminante (ICC), cuyas ecuaciones y baremos se encuentran descritos en el apartado 1.4.3. (Tabla 8). Para el cálculo, se tomaron los mismos niveles de fondo que en la Fase I.

En la Figura 94 se muestran los resultados del **factor de enriquecimiento**. Recordando la escala de contaminación, expuesta en la Tabla 8, valores del FE menores que 1 indican que las concentraciones corresponden a los niveles de fondo, entre 1-2 se considera que el grado de contaminación es mínimo, entre 2 y 5 el índice indica un enriquecimiento moderado, y entre 5 y 20 la contaminación se considera significativa. Según lo anterior, el **punto 1** presentó un grado de enriquecimiento mínimo para cadmio y níquel, con algunas capas en el límite de la siguiente categoría. El plomo, salvo por las tres capas más superficiales del muestreo de mar-12, que reflejan un enriquecimiento moderado, se encontró también en la categoría de enriquecimiento mínimo o incluso inferior en las capas más profundas. Mientras que el cobre y el zinc presentaron en general un enriquecimiento moderado en las capas superficiales, con la excepción de la segunda sección del perfil de mar-12 en la que fue significativo, y mínimo en profundidades inferiores a 20-30 cm, dependiendo del muestreo. La categoría correspondiente a enriquecimiento muy fuerte ( $20 < FE < 40$ ), no se alcanzó en ningún caso.

El **punto 6** presenta un  $FE < 1$ , correspondiente a concentraciones del orden de los niveles de fondo, en prácticamente todo el perfil para todos los metales, con algunas excepciones sobre todo en superficie. En ningún caso se sobrepasa el valor de 2, por lo que el enriquecimiento, en los casos en los que lo hay, es mínimo, lo que concuerda bastante bien con los comentarios que se han ido haciendo en los apartados anteriores.



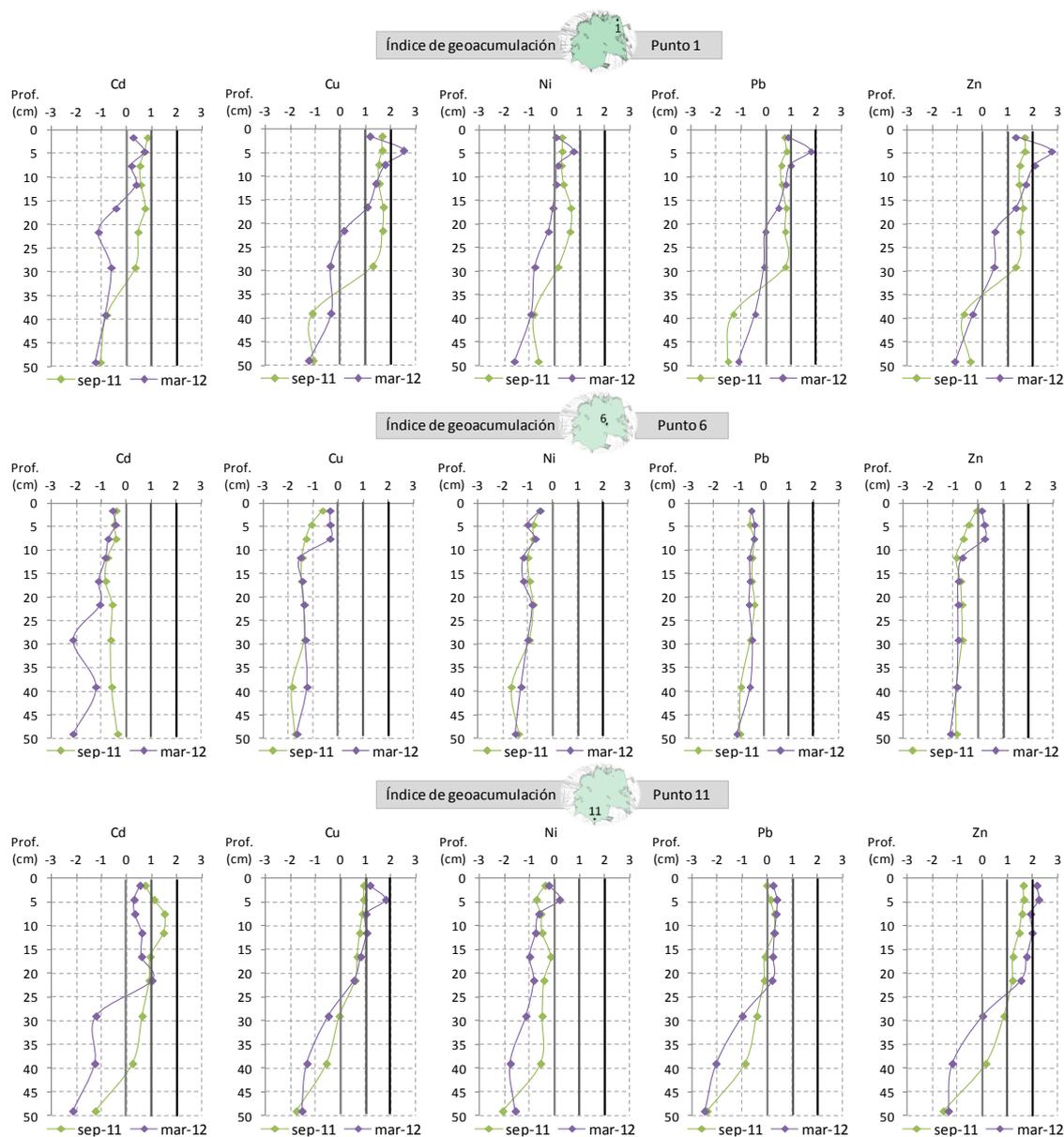
**Figura 94.** Factor de enriquecimiento (FE) de los cinco metales pesados estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. Las líneas verticales indican categorías del índice ( $FE < 1$ : concentración de fondo;  $1 < FE < 2$ : enriquecimiento mínimo;  $2 < FE < 5$ : enriquecimiento moderado;  $5 < FE < 20$ : enriquecimiento significativo).

En el **punto 11** el índice FE de níquel indica un enriquecimiento mínimo o inferior, para plomo se sitúa entre mínimo y moderado, mientras que cadmio, cobre y zinc presentan un grado de enriquecimiento moderado y el zinc llega a alcanzar el nivel de enriquecimiento significativo en los 5 y 25 cm más superficiales medidos en sep-11 y mar-

12 respectivamente. Por debajo de los 20-30 cm, según metal y muestreo, los tres metales se sitúan por debajo de 2 e incluso de 1.

Para hierro y manganeso el FE fue menor que 2 en todos los casos.

Los resultados del **índice de geoacumulación** se encuentran representados en la Figura 95.



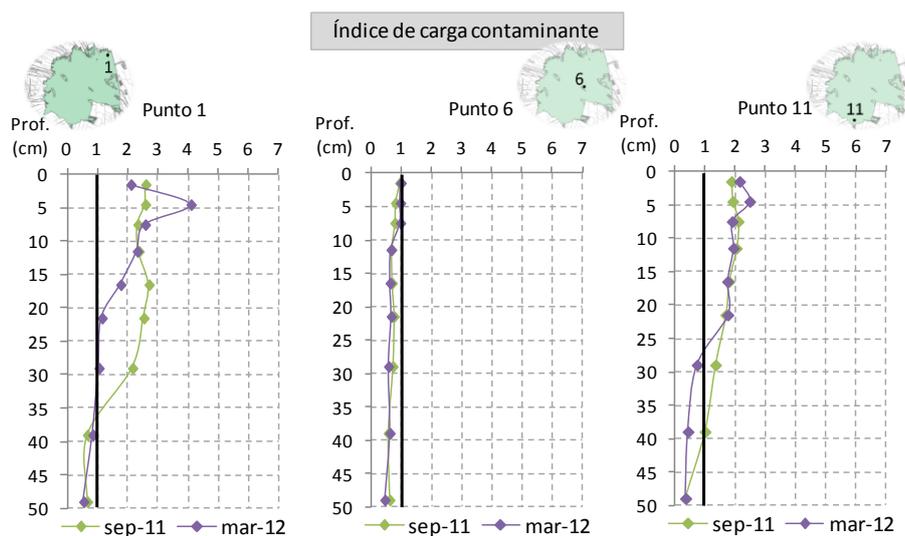
**Figura 95.** Índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ ) de los cinco metales pesados estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. Las líneas verticales indican categorías del índice ( $I_{geo} < 0$ : concentración de fondo;  $0 < I_{geo} < 1$ : no contaminado;  $1 < I_{geo} < 2$ : contaminación moderada;  $2 < I_{geo} < 3$ : contaminación moderada a fuerte).

En general, el  $I_{geo}$  ha resultado ser menos crítico al clasificar el grado de contaminación de los sedimentos. En este caso, en menos ocasiones se alcanzó un  $I_{geo}$

mayor que 2, que corresponde a contaminación entre moderada y alta, que podría ser equivalente a la categoría de enriquecimiento significativo del FE. Las mayores divergencias se dieron en el punto 11 para Cd y Cu, que el FE se clasificó como enriquecido moderadamente y el  $I_{geo}$  como no contaminado, para Ni que el FE se situó a nivel de enriquecimiento mínimo mientras que el  $I_{geo}$  se situó a nivel de las concentraciones de fondo, y para Zn que el FE clasificó este punto como enriquecido significativamente hasta una profundidad de 25 cm (mar-12) mientras que el  $I_{geo}$  sólo lo hizo hasta los 5 cm de profundidad.

El punto 6 presentó para todos los metales, excepto Zn, valores de  $I_{geo}$  menores que cero en todo el perfil, y para Zn únicamente 3 valores se encontraron por encima de dicho valor, que indica que las concentraciones medidas se sitúan en el entorno de los niveles de fondo. Los puntos 1 y 11 por debajo de 20-30 cm también tomaron en general valores de  $I_{geo}$  menores que cero.

Para hierro y manganeso el  $I_{geo}$  fue menor que cero en todos los casos.



**Figura 96.** Índice de carga contaminante (ICC) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. La línea vertical indica la separación entre categorías del índice ( $ICC \leq 1$ : contaminación correspondiente a niveles de fondo;  $ICC > 1$ : deterioro progresivo).

La Figura 96 muestra los resultados del **índice de carga contaminante**, que refleja la contaminación existente por el conjunto de los 5 metales pesados estudiados, ya que se calcula a partir de los factores de contaminación de los metales estudiados. Así, en dicha figura se puede observar que el punto 6 presentó concentraciones correspondientes a los niveles de fondo, lo que ya nos habían indicado los índices anteriores. Otro aspecto apreciable con este índice es que el punto 1 presenta un grado de contaminación general (por el conjunto de los 5 metales) mayor que el 11.

Del análisis conjunto de los tres índices estudiados se puede extraer que existe una clara diferencia entre los puntos perimetrales (1 y 11) y el central (6), presentando el punto 6 concentraciones correspondientes a los niveles de fondo y los puntos 1 y 11 una capa superficial de hasta 30 cm de espesor con contaminación entre mínima y significativa según el metal y el punto. Por debajo de dicha profundidad, estos dos puntos se situaron en todo caso en concentraciones de mínimo enriquecimiento e incluso llegan a situarse en concentraciones de nivel de fondo según el metal y el punto. De hecho, a partir del conjunto de valores del punto 6 y de los datos correspondientes a las capas más profundas de los puntos 1 y 11 podría realizarse una estimación de los valores de fondo para el lago de la Albufera.

La propuesta de valores de fondo se realiza a partir de un mayor número de datos que los disponibles en la presente tesis y utilizando una serie de herramientas estadísticas para determinar la población de datos que representa a los valores de fondo (Micó, 2005; Peris, 2006). No obstante, a partir de los resultados obtenidos se considera interesante hacer una primera aproximación a estos valores para el sedimento del lago de la Albufera. Para ello se han eliminado los datos que presentan claros síntomas de contaminación, estableciendo el criterio de que el FE fuera mayor de 2 (enriquecimiento moderado). Tras eliminar dichos datos se ha analizado la distribución de los datos para seleccionar la media o la mediana en función de si la distribución era normal o no respectivamente (Micó, 2005). Los valores de fondo que resultan de lo anterior se indican en la Tabla 22.

**Tabla 22.** Estimación de valores de fondo para el sedimento de la Albufera de Valencia.

Metal (mg·kg <sup>-1</sup> )	Distribución	n	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	VF
Cd	no normal	20	0.3	0.3	0.1	0.6	<b>0.3</b>
Cu	no normal	17	18.9	16.8	9.7	46.9	<b>17</b>
Ni	normal	26	19.5	18.2	8.4	33.7	<b>20</b>
Pb	normal	23	21.2	19.3	4.9	37.8	<b>21</b>
Zn	normal	16	62.6	51.4	29.0	112.4	<b>63</b>
Fe	normal	27	16678.8	16473.1	9481.9	21193.7	<b>16679</b>
Mn	normal	27	282.3	279.0	196.1	404.6	<b>282</b>

#### 5.2.3.10. Demanda Bioquímica de Oxígeno del sedimento y liberación de nutrientes y metales del sedimento.

La demanda bioquímica de oxígeno del sedimento (DBOS) fue medida mediante respirometría, siguiendo el protocolo establecido para la DBO<sub>5</sub> de aguas residuales pero con ligeras modificaciones para simular unas condiciones más naturales, en el apartado correspondiente de materiales y métodos se especifican las condiciones de los ensayos. El objetivo de estas determinaciones es pues el de estimar la demanda de oxígeno por

unidad de masa de sedimento que se producirá en el propio lago, en condiciones aerobias, sin limitación por la disponibilidad de oxígeno.

Según se puede observar en la Figura 97, los perfiles de DBOS presentaron un patrón descendente con la profundidad, más visible en los puntos 1 y 11. Los resultados variaron entre 6.7 y 31.9  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esta demanda de oxígeno por parte del sedimento está relacionada con diversos procesos de oxidación: oxidación de sulfuros, nitrificación, descomposición aerobia de materia orgánica y oxidación de otras sustancias reducidas.

En el **punto 1** la DBOS varió entre 31.9  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en superficie y 7.7  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en la zona profunda. En el gráfico correspondiente de la Figura 97 se puede observar una separación de los perfiles en la capa más superficial y, más abajo, entre los 7 y los 15 cm de profundidad, mientras que en las capas más profundas los perfiles se encontraron solapados. No obstante, en el conjunto del perfil las diferencias entre ambos muestreos no fueron significativas ( $p>0.05$ ).

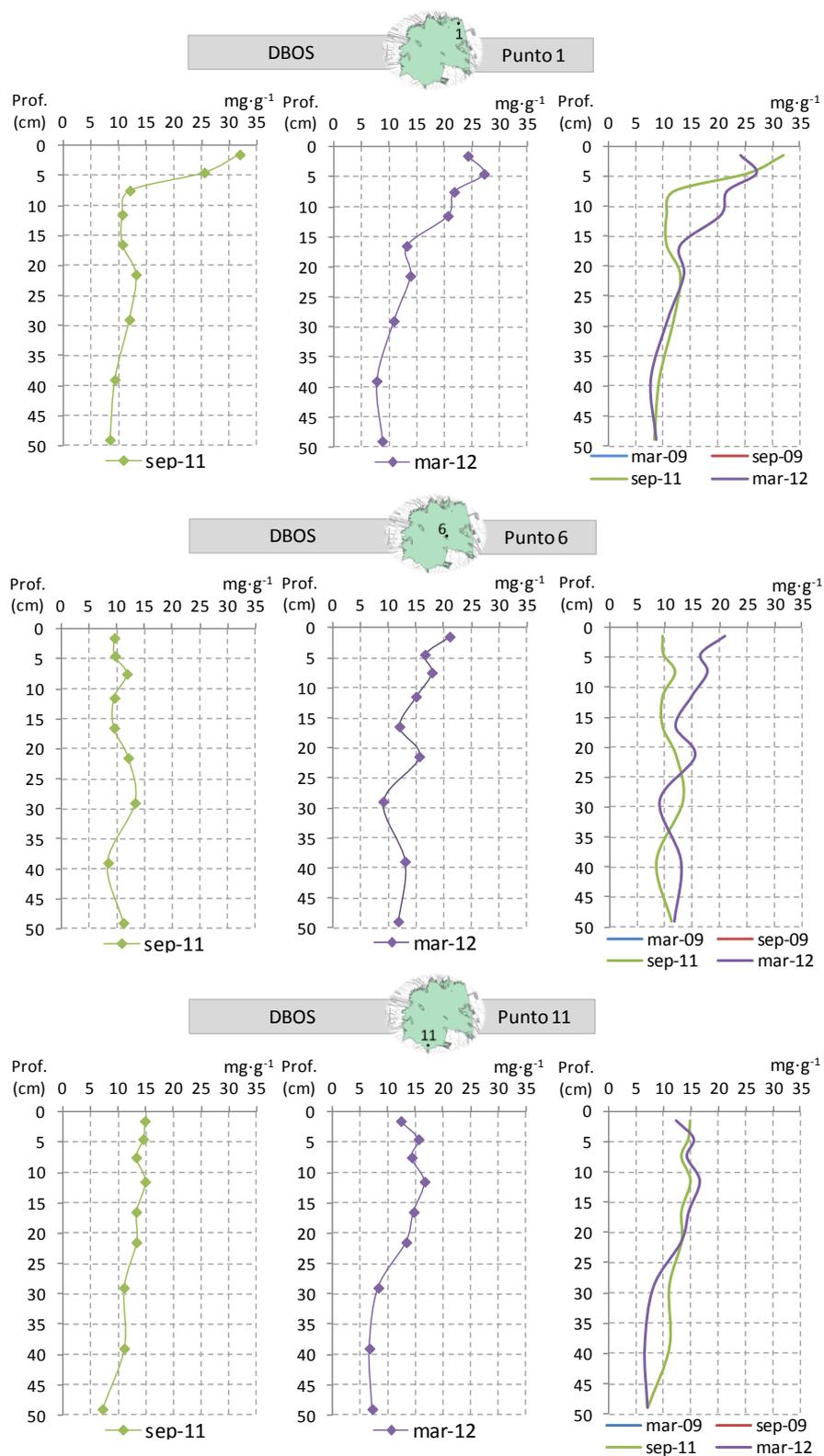
En el **punto 6** los resultados de DBOS disminuyeron de 21.0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en superficie a 8.4  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a mayor profundidad. En este punto el perfil correspondiente a sep-11 fue más uniforme con la profundidad, mientras que el de mar-12 presentó una DBOS apreciablemente superior en los 20 cm más superficiales, situándose en niveles similares por debajo de dicha capa. De hecho, las diferencias entre ambos muestreos resultaron significativas ( $p<0.05$ ).

El **punto 11** presentó un comportamiento más estable en el tiempo en cuanto a la DBOS. Los perfiles presentaron un rango de variación de entre 6.7 y 12.3  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , disminuyendo progresivamente con la profundidad. Los resultados obtenidos en las dos campañas no difirieron significativamente ( $p>0.05$ ). El hecho de que en esta variable no se haya observado una diferencia significativa entre muestreos, como sí ocurrió en el contenido de materia orgánica, tanto medida como pérdida por calcinación como por oxidación húmeda, hace pensar que el mayor contenido de materia orgánica obtenido en mar-12 correspondía a materia orgánica muy lentamente biodegradable, que no dio lugar a demanda de oxígeno en la duración de las respirometrías.

De la comparación de los puntos se puede extraer que no existieron diferencias significativas entre ellos ( $p>0.05$ ).

Los resultados de DBOS obtenidos para la Albufera fueron en término medio ligeramente inferiores a los obtenidos por Cross y Summerfelt (1987) en dos lagos eutróficos, en los que se midieron en término medio 5.8 y 5.0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de DBOS en 5 días en sedimento superficial (2.5 cm). En el presente trabajo la DBOS a los 5 días de la sección más superficial de los perfiles varió entre 2.6 y 6.6, con un valor medio de 4.5  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , lo

que representa en torno a un 25% de la DBOS a los 40 días. Los resultados de DBOS de dicho autor tampoco siguieron una pauta estacional concreta.

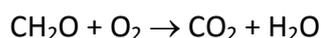


**Figura 97.** Resultados de demanda bioquímica de oxígeno del sedimento ( $\text{mg O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ m.s.}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

Por otro lado, los ensayos para la determinación de la DBOS, debido a las condiciones en las que fueron realizados (sin adición de nutrientes, microorganismos ni inhibidores) permitieron evaluar otros aspectos relacionados con la resuspensión del sedimento, como son la liberación de nutrientes y metales desde el sedimento, que se exponen más adelante.

Esta información adicional, nos permitió a su vez corregir la DBOS sustrayendo el consumo de oxígeno debido a nitrificación, asumiendo que la concentración de nitritos y nitratos en el agua al final de los ensayos procede de la nitrificación del nitrógeno amoniacal inicialmente presente en el sedimento, ya que la concentración de nitritos y nitratos en el agua intersticial era muy baja. Por tanto, se puede hacer una estimación de la DBOS carbonosa restando el consumo debido a la nitrificación y a la oxidación de sustancias reducidas como sulfuros o iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  (a partir de la información disponible sobre AVS, Fe y Mn, asumiendo que el manganeso extraído simultáneamente se encuentra en estado reducido, el hierro reducido se asume que es el procedente de los AVS). Cabe mencionar que se omiten otros procesos de oxidación como el de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) u otros que puedan producirse en el sedimento. El oxígeno necesario para la nitrificación fue en término medio del 16, 15 y 21% de la DBOS para los puntos 1, 6 y 11 respectivamente, con desviaciones estándar de 6, 8 y 6% respectivamente. El oxígeno necesario para oxidación de AVS, Fe y Mn fue en término medio de 4, 2 y 3% para los puntos 1, 6 y 11, con unas desviaciones estándar respectivas de 2, 1 y 1%.

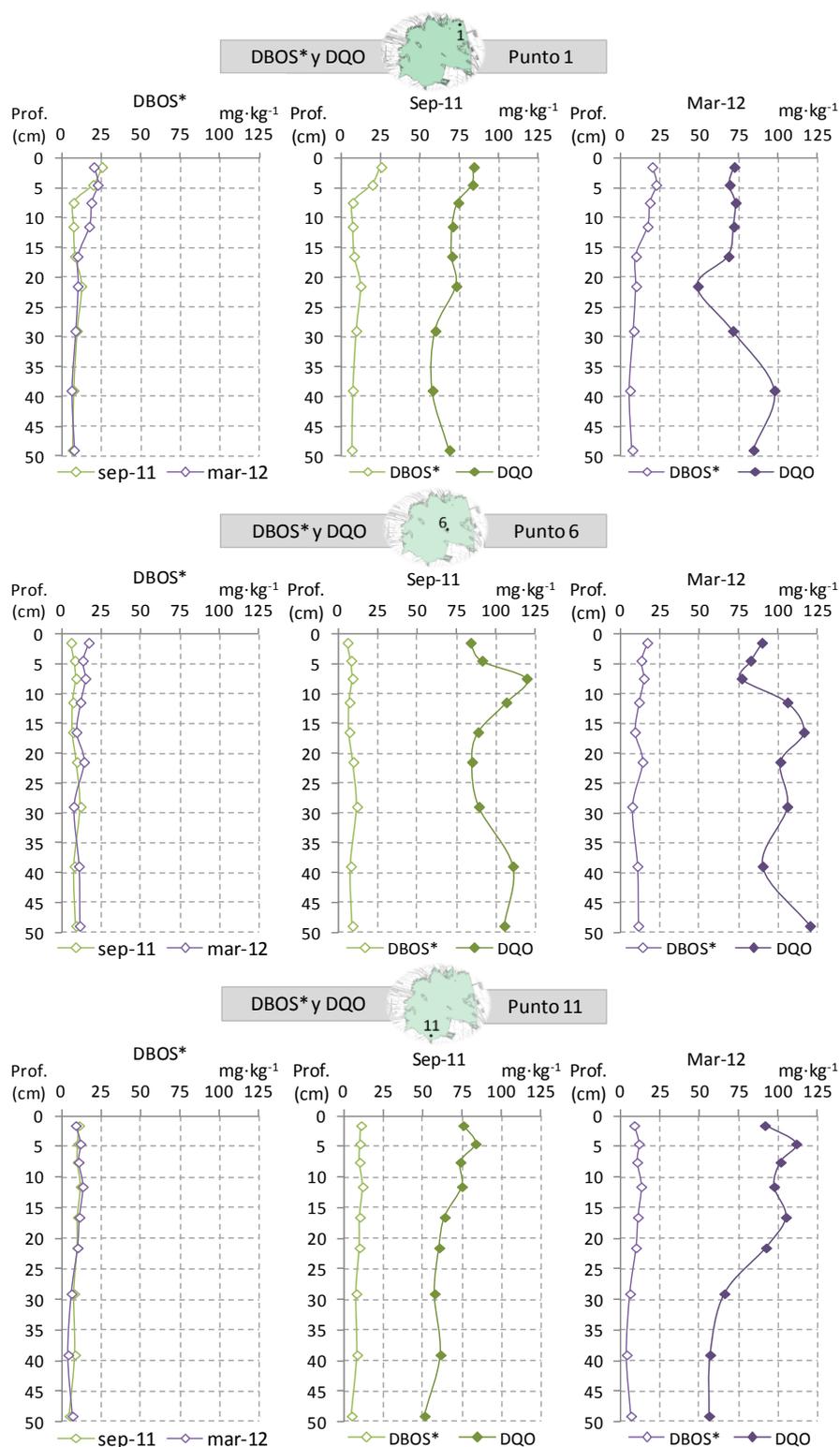
Por otro lado, a partir de los datos de carbono orgánico oxidable, mostrados en un epígrafe anterior, se puede estimar la DQO del sedimento, multiplicando por el oxígeno necesario para oxidar el componente carbonoso de la materia orgánica ( $2.67 \text{ gO}_2/\text{gC}$ ), según la expresión:



Los resultados de DBOS carbonosa (DBOS\*) y DQO del sedimento se muestran en la Figura 98. A partir de ambas estimaciones se puede calcular el porcentaje de DQO que había ejercido una demanda de oxígeno en 40 días (Tabla 23).

**Tabla 23.** Estadísticos del porcentaje de biodegradabilidad de la materia orgánica en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos 1, 6 y 11 en las campañas 2011-12.

	1		6		11	
	sep-11	mar-12	sep-11	mar-12	sep-11	mar-12
Mínimo	10.1	6.4	6.9	7.2	10.0	7.4
Máximo	30.4	32.9	13.5	19.5	16.6	13.7
Media	15.9	19.3	8.9	13.0	14.2	10.6
Media sep-11-mar-12	17.6		11.0		12.4	



**Figura 98.** Resultados de la estimación DBOS carbonosa ( $\text{mg O}_2\cdot\text{g}^{-1} \text{ m.s.}$ ) y de la DQO del sedimento en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

Los valores de los porcentajes de biodegradabilidad en los puntos 1 y 11 fueron en término medio superiores al del punto 6, aunque sólo el del punto 1 fue significativamente superior ( $p < 0.05$ ). También se aprecia cierta disminución con la profundidad, especialmente en el punto 1, en el que los máximos porcentajes incluidos en la Tabla 23 se dieron en las capas más superficiales. En general, dichos porcentajes se

asemejan bastante al porcentaje atribuido al componente lentamente biodegradable de la materia orgánica del sedimento (POC2) por Di Toro (2001), quien establece unas proporciones 1:10:100 para la relación POC1:POC2:POC3.

Las diferencias entre muestreos observadas en la DBOS se mantuvieron para la DBOS\* (carbonosa): en los puntos 1 y 11 no se obtuvieron diferencias significativas entre muestreos ( $p > 0.05$ ) y sí lo fueron en el punto 6 ( $p < 0.05$ ).

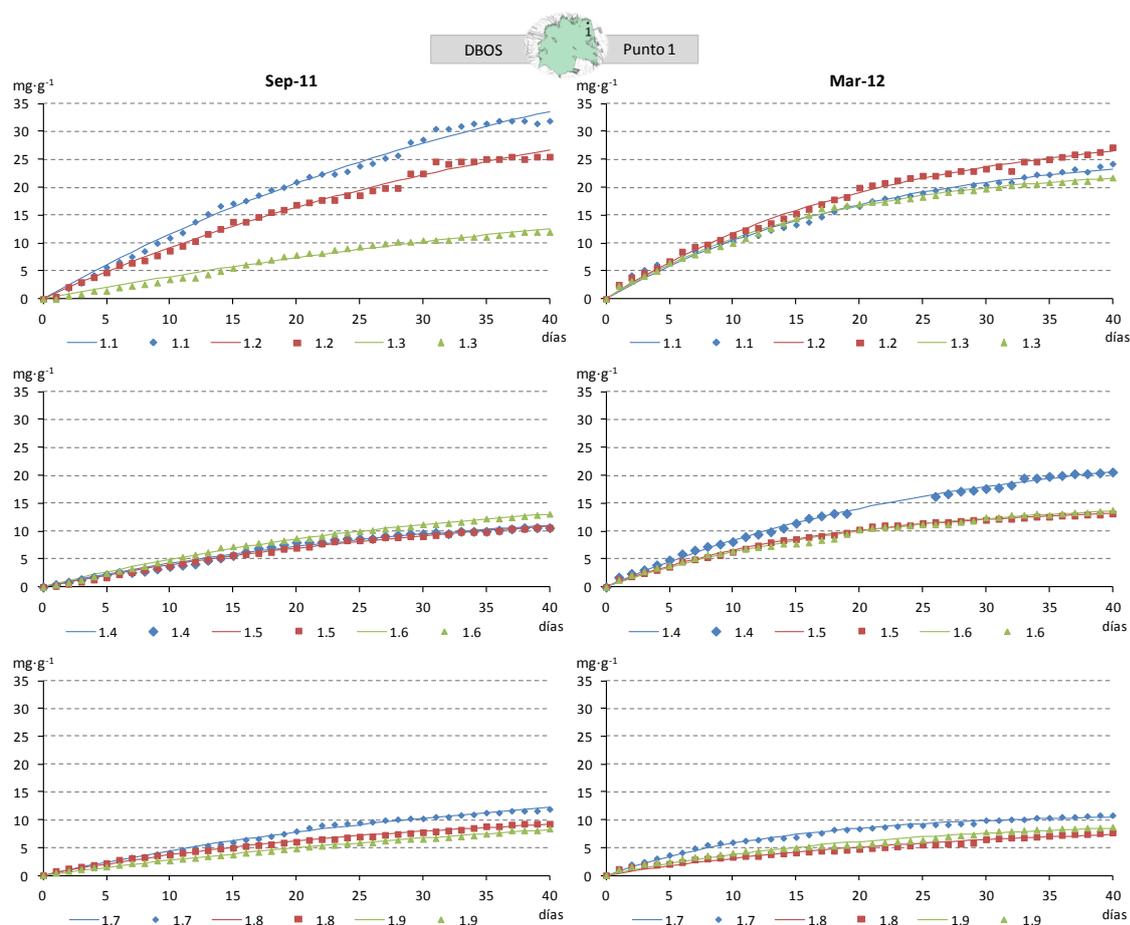
Otra información extraída de las respirometrías fue el registro diario de los datos de consumo de oxígeno, cuya finalidad fue la de representar las curvas de demanda de oxígeno y así poder obtener los valores de las constantes cinéticas de primer orden para el proceso de oxidación de los sedimentos, que como ya se ha comentado con anterioridad comprende diversas reacciones de oxidación. Los datos se ajustaron a un modelo cinético de primer orden, minimizando el error cuadrático entre los datos experimentales y los predichos por el modelo. De esta manera, se obtuvieron los valores de  $DBOS_{límite}$  y de las constantes cinéticas ( $k$ ). La expresión de la ecuación matemática es:

$$DBOS_t = DBOS_{límite} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (48)$$

Los resultados se presentan en la Figura 99 y siguientes. En la Figura 99 se puede observar que los datos de las respirometrías se ajustan adecuadamente al modelo utilizado. En esta figura se vuelven a visualizar las diferencias encontradas para el punto 1 entre ambos muestreos, comentadas ya en la Figura 97. Las mayores diferencias entre muestreos se encontraron en las capas más superficiales (1.1 a 1.4). Los valores de los parámetros que intervienen en el modelo se recopilan en la Tabla 24. En dicha tabla se puede observar que las  $DBOS_{límite}$  obtenidas difirieron entre ambos muestreos, siendo superiores en sep-11. Por el contrario, las constantes cinéticas para el proceso de oxidación resultaron superiores en el muestreo de mar-12.

**Tabla 24.** Valores de  $DBOS_{límite}$  y constantes cinéticas ( $k$ ) en el punto 1.

		Sección del punto 1									Media	Desv. Est.
		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9		
sep-11	$DBOS_{límite}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	54.7	43.5	25.9	15.1	16	17.8	18.0	11.9	15.0	24.2	14.9
	$k$ ( $d^{-1}$ )	0.024	0.024	0.017	0.033	0.028	0.033	0.028	0.037	0.020	0.027	0.007
mar-12	$DBOS_{límite}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	27.3	31.1	23.7	26.5	14.4	15.6	11.0	9.2	10.1	18.8	8.4
	$k$ ( $d^{-1}$ )	0.048	0.047	0.061	0.038	0.061	0.051	0.073	0.040	0.046	0.052	0.011



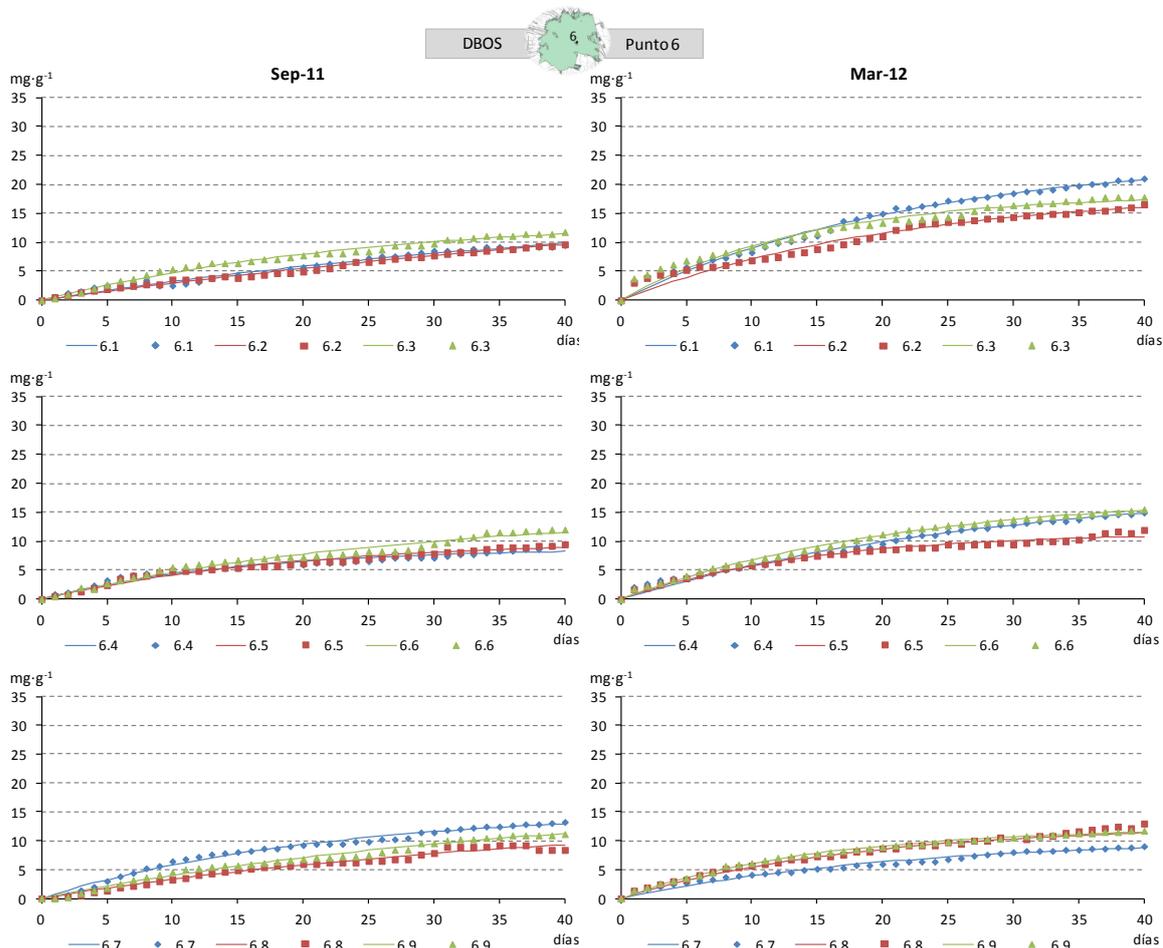
**Figura 99.** Datos de la evolución de la DBOS ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en el punto 1 en las campañas 2011-12 y ajuste a modelo de primer orden. Cada serie de datos representa la respirometría de una sección del perfil, cuya nomenclatura sigue un orden correlativo de 1.1 a 1.9, creciente con la profundidad. Las series de datos con forma de puntos son los datos experimentales, las series de datos con forma de línea continua corresponde al ajuste del modelo. A la izquierda se presentan los datos de sep-11 y a la derecha los de mar-12.

Los resultados obtenidos mediante el ajuste realizado proporcionan unos valores con una alta variabilidad para las constantes cinéticas. El método empleado para realizar el ajuste a una cinética de primer orden proporciona los valores que minimizan el error cuadrático entre los puntos experimentales y el modelo.

Una alternativa posible sería estimar la  $\text{DBOS}_{\text{límite}}$  como aquella que se habría ejercido al cabo de un periodo largo de tiempo, por ejemplo 100 días, a partir del ajuste de los datos a una ecuación logarítmica. Una vez estimada la  $\text{DBOS}_{\text{límite}}$  se podría obtener la constante cinética mediante ajuste a una ecuación exponencial. Esta posibilidad, probada por la autora, reduce la variabilidad en las constantes a lo largo del perfil proporcionando unos valores medios situados dentro del rango de variación de las  $k$  recogidas en la Tabla 24. Aunque ello implica imponer una restricción (la  $\text{DBOS}_{\text{límite}}$  se alcanza a los 100 días) que condiciona el resultado de las constantes cinéticas, por lo que finalmente no se presentan dichos cálculos y se presentan únicamente los resultados de la primera opción (Tabla 24), que incluye un rango de variación para las  $k$  relativamente

amplio y sin ninguna variación patrón con la profundidad que se mantenga en los dos muestreos realizados. Por tanto, los ensayos realizados nos proporciona el orden de magnitud de la constante cinética de oxidación del sedimento, la cual puede variar dentro de un rango relativamente amplio pero del mismo orden de magnitud.

Los datos de las curvas de DBOS del punto 6 vienen representados en la Figura 100.



**Figura 100.** Datos de la evolución de la DBOS ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en el punto 6 en las campañas 2011-12 y ajuste a modelo de primer orden. Cada serie de datos representa la respirometría de una sección del perfil, cuya nomenclatura sigue un orden correlativo de 6.1 a 6.9, creciente con la profundidad. Las series de datos con forma de puntos son los datos experimentales, las series de datos con forma de línea continua corresponde al ajuste del modelo. A la izquierda se presentan los datos de sep-11 y a la derecha los de mar-12.

**Tabla 25.** Valores de  $\text{DBOS}_{\text{límite}}$  y constantes cinéticas ( $k$ ) en el punto 6.

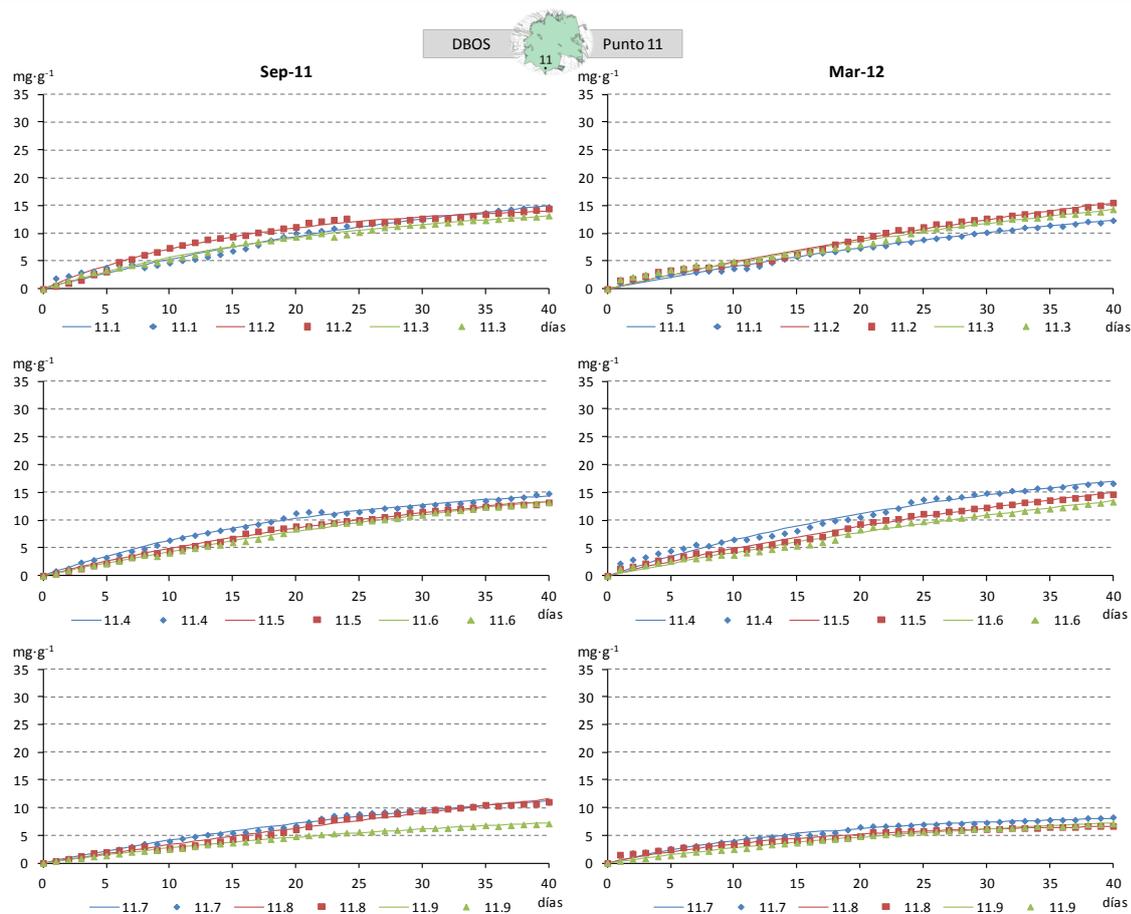
		Sección del punto 6									Desv.	
		6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	Media	Est.
sep-11	$\text{DBOS}_{\text{límite}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	18.0	22.4	14.3	8.9	10.2	15.1	15.1	14.4	17.5	15.1	4.0
	$k$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.020	0.014	0.041	0.067	0.053	0.036	0.048	0.026	0.026	0.037	0.017
mar-12	$\text{DBOS}_{\text{límite}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	25.0	18.9	18.4	19.7	11.5	18.3	10.4	12.8	12.3	16.4	4.9
	$k$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.045	0.047	0.071	0.035	0.069	0.046	0.047	0.055	0.067	0.054	0.013

Los datos de las respirometrías realizadas con el sedimento del punto 6 también se ajustaron adecuadamente al modelo cinético de primer orden. El valor de las constantes obtenidas fue del mismo orden de magnitud que en el punto 1, aunque algo superior al anterior, con un valor medio de  $0.045 \text{ d}^{-1}$ . Por el contrario, las  $\text{DBOS}_{\text{límite}}$  fueron menores, lo que significa que la concentración de sustancias demandantes de oxígeno fue menor pero el proceso de oxidación se dio a una velocidad ligeramente superior.

En la Figura 101 se muestran los resultados correspondientes al punto 11. En este caso se obtuvieron valores de  $\text{DBO}_{\text{límite}}$  intermedios a los de los puntos anteriores y de  $k$  ligeramente inferiores a las del punto 1 (Tabla 24).

**Tabla 26.** Valores de  $\text{DBOS}_{\text{límite}}$  y constantes cinéticas ( $k$ ) en el punto 11.

		Sección del punto 11									Media	Desv. Est
		11.1	11.2	11.3	11.4	11.5	11.6	11.7	11.8	11.9		
sep-11	$\text{DBOS}_{\text{límite}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	22.6	15.1	15.9	17.0	20.0	25.1	16.7	17.0	10.3	17.7	4.3
	$k$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.027	0.064	0.044	0.047	0.028	0.019	0.028	0.025	0.030	0.035	0.014
mar-12	$\text{DBOS}_{\text{límite}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	23.4	33.2	25.3	23.4	27.3	29.2	8.8	7.1	7.6	20.6	10.0
	$k$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.019	0.016	0.021	0.032	0.020	0.016	0.061	0.065	0.061	0.035	0.022



**Figura 101.** Datos de la evolución de la  $\text{DBOS}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en el punto 11 en las campañas 2011-12 y ajuste a modelo de primer orden. Cada serie de datos representa la respirometría de un sección del perfil, cuya nomenclatura sigue un orden correlativo de 11.1 a 11.9,

creciente con la profundidad. Las series de datos con forma de puntos son los datos experimentales, las series de datos con forma de línea continua corresponde al ajuste del modelo. A la izquierda se presentan los datos de sep-11 y a la derecha los de mar-12.

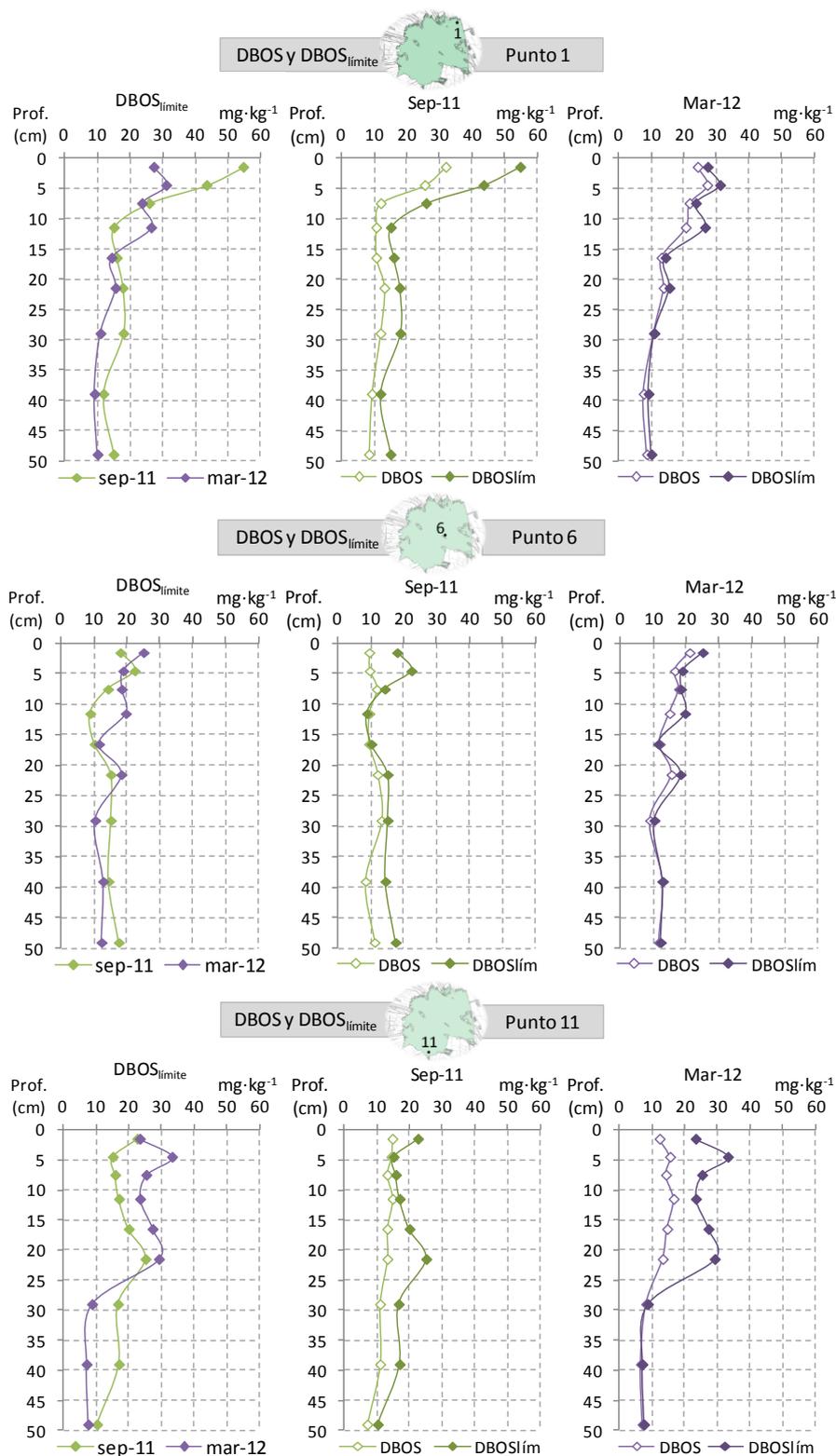


Figura 102. Resultados de DBOS<sub>límite</sub> (mg O<sub>2</sub>:g<sup>-1</sup> m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

En la Figura 102 se muestran los valores de la  $DBOS_{\text{límite}}$  obtenidos por ajuste y expuestos en las tablas anteriores junto con la DBOS ejercida a los 40 días. En dicha figura se puede observar que, en muchas de las secciones, a los 40 días se había ejercido ya una fracción elevada de la  $DBO_{\text{límite}}$ , alcanzándose el 100% en algunos casos. En término medio fue del 76%, por lo que 40 días puede considerarse una buena duración para ensayos de este tipo ya que se registró una fracción importante de la  $DBOS_{\text{límite}}$ . En el punto 11 se puede observar una separación mayor entre DBOS y  $DBOS_{\text{límite}}$ , siendo la primera como mínimo el 47% de la segunda, luego aun en el peor de los casos se pudo registrar en torno a un 50% de la demanda de oxígeno límite.

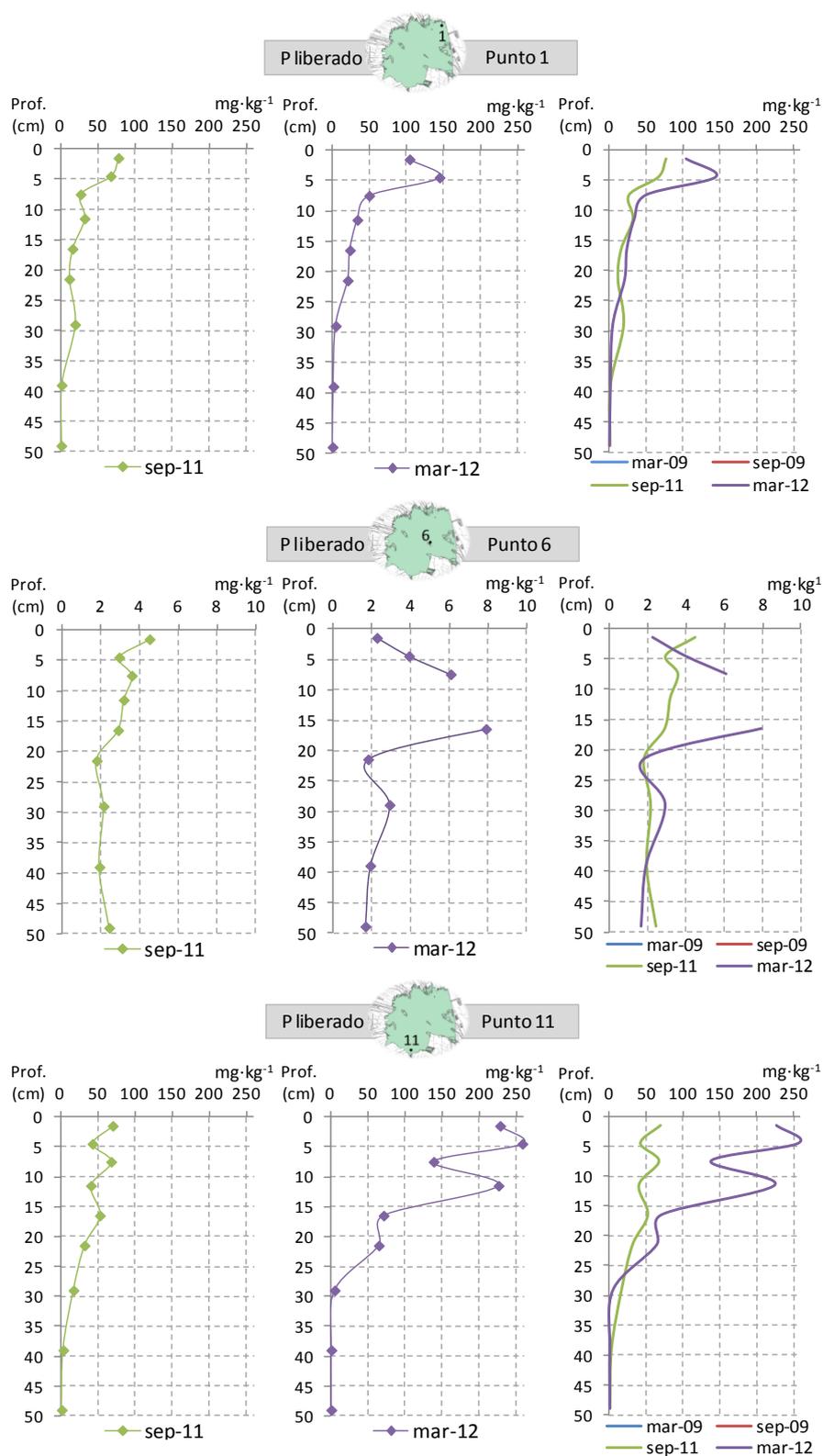
A continuación se pasa a comentar los resultados de liberación de nutrientes y zinc. En la Figura 103 se muestran los resultados del **fósforo**, en forma de ortofosfatos, liberado desde el sedimento durante las respirometrías, que pueden asimilarse a ensayos de agitación de larga duración y en condiciones aerobias.

El fósforo liberado durante las respirometrías varió entre 1.1 y 257.5  $\text{mgP}\cdot\text{kg}^{-1}$ , obteniéndose el valor máximo en el punto 11 en mar-12. En término medio, el fósforo liberado fue de 35.7, 3.2 y 73.5  $\text{mgP}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en los puntos 1, 6 y 11 respectivamente. Al igual que lo hacían las DBOS, el fósforo liberado también disminuye con la profundidad en los puntos 1 y 11, en el punto 6 se mantiene en niveles muy bajos en todo el perfil.

En los puntos 1 y 6 las diferencias entre muestreos no fueron significativas ( $p>0.05$ ), mientras que en el punto 11 se liberó una cantidad de fósforo significativamente superior en mar-12 ( $p<0.05$ ). Esta mayor diferencia en el punto 11, ha sido observada también en otros parámetros del sedimento como la materia orgánica o la concentración Zn en el sedimento, descritos en apartados anteriores, por lo que el sedimento tomado en este muestreo podría presentar también un mayor contenido de fósforo soluble. Sin embargo, la DBOS en este punto no fue significativamente superior en mar-12 ni tampoco el NID y el Zn liberados, como se verá más adelante.

Los puntos 1 y 11 pueden considerarse similares en lo que se refiere a la liberación de fósforo ( $p>0.05$ ), mientras que el punto 6 liberó una cantidad de fósforo significativamente inferior a aquéllos ( $p<0.05$ ).

Para tener una idea de qué porcentaje del fósforo total se había liberado se tomaron datos de estudios previos (Martín, 1998; MMA, 2004h) en puntos relativamente próximos a los aquí estudiados. En un punto cercano al punto 1 se midió una concentración total de fósforo de unos 762  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , por lo que la máxima liberación de fósforo habría sido de un 19% del fósforo total. En el punto 6 la concentración de PT podría encontrarse en torno a los 530  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , por lo que el porcentaje de liberación habría sido mucho menor (1%). Y en el punto 11 este porcentaje habría sido del 36%, suponiendo una concentración total entre 560 y 890  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .



**Figura 103.** Resultados de liberación de fósforo ( $\text{mgP}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.s.) desde el sedimento, en las respirometrías realizadas con los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

Por tanto, la liberación de fósforo medida en este estudio es importante en los puntos 1 y 11, la cual puede suponer una limitación sobre la efectividad de las medidas

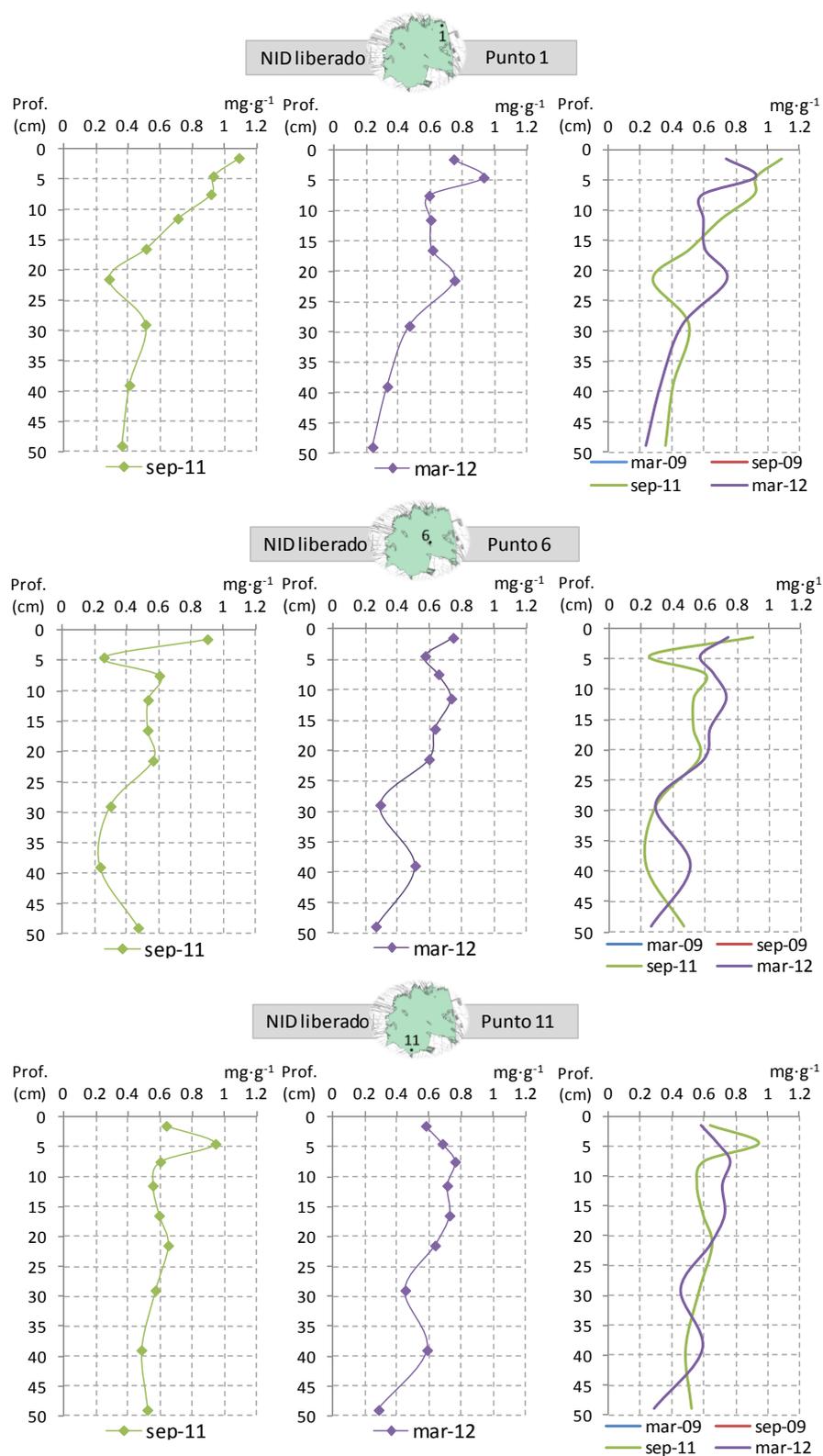
puestas en marcha para recuperar el lago, dada la facilidad de resuspensión del sedimento. De hecho, la resuspensión frecuente del sedimento, que suele ser importante en lagos superficiales, es considerada como un factor limitante en la recuperación de lagos eutróficos (Huang y Liu, 2009). Las condiciones simuladas en estos ensayos son claramente desfavorables en el sentido de que la agitación fue intensa y duradera. Por otro lado, las condiciones aerobias favorecen la adsorción de fosfatos aunque los altos pH medidos al final de los ensayos (entre 8 y 9) podrían haber favorecido su desorción (Moore *et al.* 1991). En comparación con otros estudios, fueron muy superiores a las medidas en un estudio en el que se realizaron experimentos de resuspensión de sedimentos de 14 días de duración en el que se midió una concentración máxima de  $0.32 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$  a partir de una concentración de sedimento de  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Morgan *et al.* 2012), lo que daría una liberación de  $6.4 \text{ mgP}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Dicha concentración máxima se produjo al inicio del experimento y transcurridas 2 horas la concentración en solución se redujo a niveles no detectables, comportamiento que los autores atribuyen al aporte por el agua intersticial y a una posterior re-adsorción por los oxihidróxidos de hierro generados por la oxidación de sulfuros de hierro.

En el caso del **nitrógeno**, se presentan los resultados de NID (nitrógeno inorgánico disuelto: amonio + nitritos + nitratos) en la Figura 104. En dicha figura se puede observar que el NID liberado también presentó una tendencia a la disminución con la profundidad, siendo más visible en el punto 1.

Los valores de NID liberado variaron entre  $0.23$  y  $1.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , lo cual supone una liberación importante de nitrógeno. El máximo valor se dio en el punto 1 en mar-12, los valores medios fueron de  $0.61$ ,  $0.52$  y  $0.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  en los puntos 1, 6 y 11 respectivamente. Tanto de los perfiles como de los valores medios se puede comentar que el punto 6 no difirió tanto de los puntos perimetrales como en otras variables estudiadas. De hecho, no se identificaron diferencias entre puntos ( $p>0.05$ ). El NID liberado tampoco difirió significativamente entre los dos muestreos realizados para ningún punto ( $p>0.05$ ).

Al igual que para el fósforo, se tomaron datos de otros estudios (Martín, 1998; MMA, 2004h) a fin de conocer el porcentaje del nitrógeno total que se había liberado en los ensayos. En el punto 1 la concentración de NKT podría ser de  $2944 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  tomando un punto cercano, lo que supondría una liberación máxima del 37%. En el 6 se tomó como concentración total un valor de  $4931 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , resultando una liberación máxima de 18%. En el punto 11 la liberación máxima sería del 16%, tomando como referencia un valor medio entre  $4500$  y  $7000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

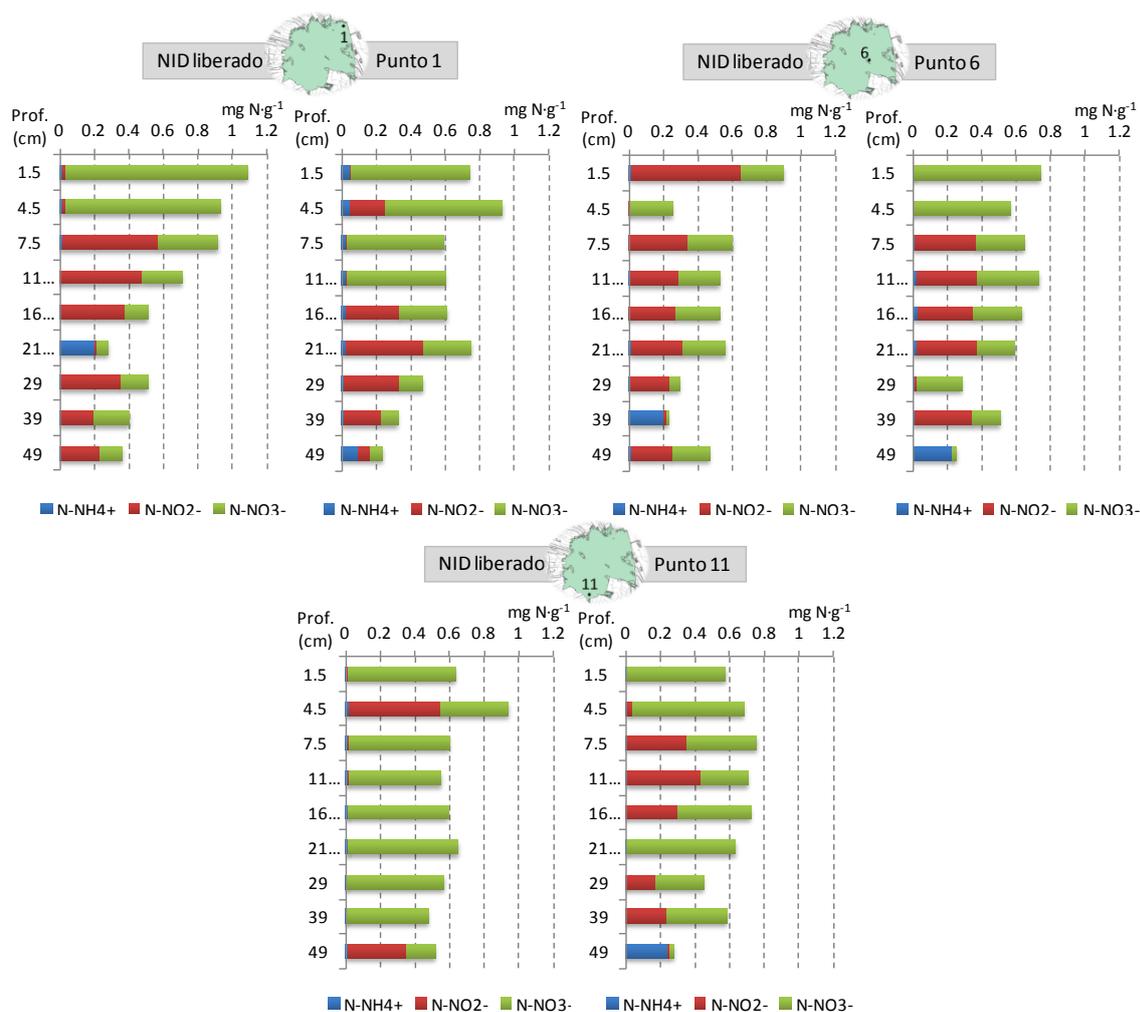
En cuanto a la composición del NID (Tabla 27), la forma predominante fue el nitrato, poniendo de manifiesto que se había producido la nitrificación del nitrógeno amoniacal, aunque en mayor o menor medida dependiendo del punto y el muestreo (ver Figura 105).



**Figura 104.** Resultados de liberación de nitrógeno inorgánico disuelto (NID,  $\text{mgN}\cdot\text{g}^{-1}$  m.s.) desde el sedimento, en las respirometrías realizadas con los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

**Tabla 27.** Composición media del NID liberado en los ensayos de agitación (respirometrías) realizadas sobre los perfiles extraídos en los puntos muestreados en las campañas de 2011-12.

Punto	1		6		11	
Muestreo	Sep-11	Mar-12	Sep-11	Mar-12	Sep-11	Mar-12
N-NH <sub>4</sub> (%)	9.9	8.7	11.7	12.6	2.5	10.4
N-NO <sub>2</sub> (%)	42.4	33.0	46.3	31.5	13.9	26.0
N-NO <sub>3</sub> (%)	47.8	58.3	42.1	55.6	83.6	63.6



**Figura 105.** Composición del NID liberado en los ensayos de agitación (respirometrías) realizadas sobre los perfiles extraídos en los puntos muestreados en las campañas de 2011-12.

En dicha figura se puede observar que en general los nitratos predominaron en las capas más superficiales y en el punto 11. En algunos casos el proceso de nitrificación no se produjo de forma completa, siendo importante la fracción de nitrito en el NID liberado. La concentración de nitritos en estos casos alcanzó valores de hasta  $3.1 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$  en el agua, por lo que se podría sospechar que la concentración de nitrito podría haber inhibido el proceso, dado sus efectos tóxicos. Sin embargo, Jiménez (2010) constató que

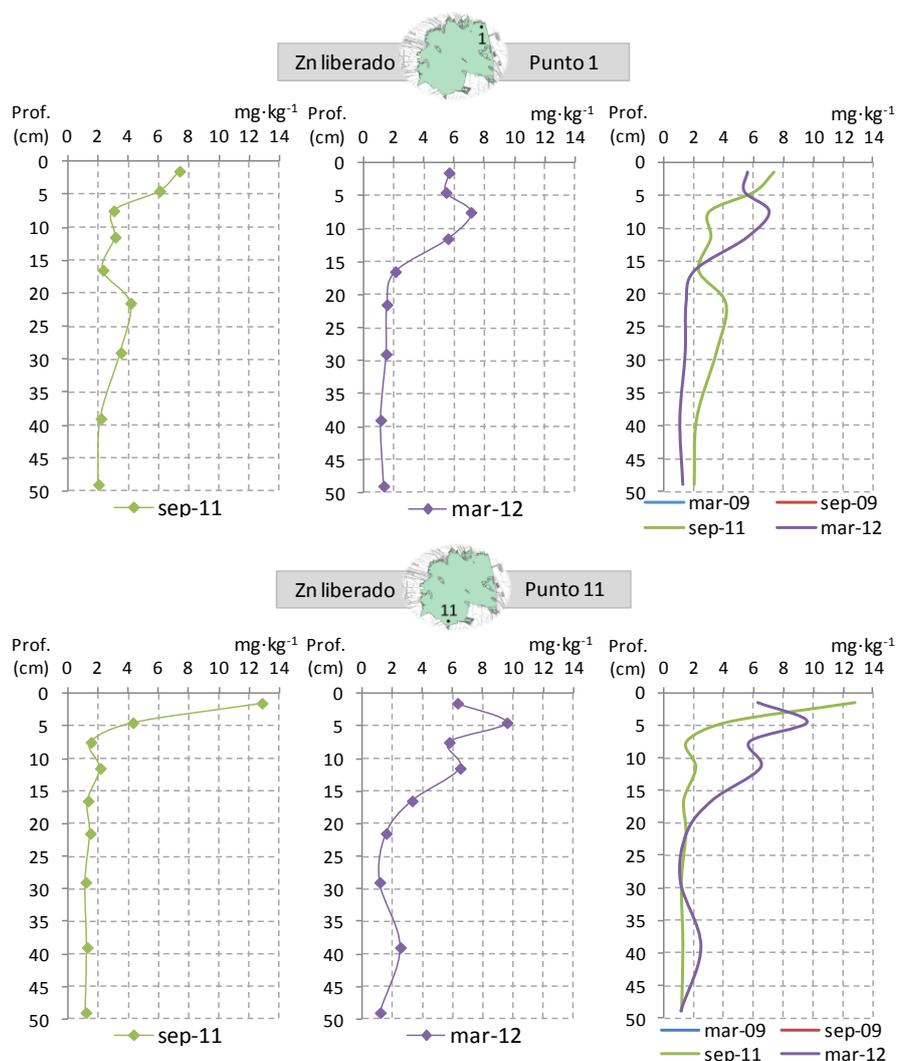
las bacterias nitritoxidantes no presentaban una inhibición por sustrato a las concentraciones ensayadas, con una máxima de  $10 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{TNO}_2$  (nitrito total). Por otro lado, los valores de pH fueron elevados al final de las respirometrías (entre 8 y 9), aunque no hubo una correlación entre los pH más altos y la proporción de nitritos al final del proceso. En este sentido, Jiménez (2010) evaluó la influencia del pH sobre las bacterias implicadas en el proceso de nitrificación, no observando una inhibición de las bacterias amonioxidantes ni de las nitritoxidantes por pH altos. Otros factores que podrían haber limitado que el proceso se completase podrían ser:

- La disponibilidad de sustrato al inicio de los experimentos, que sería el amonio presente en el agua intersticial diluido en el volumen de agua añadido. Esta concentración estaría en torno a  $0.38 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ , que se encuentra en el rango de valores de la constante de semisaturación ( $0.14\text{-}0.7 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Jiménez, 2010), que es la concentración de sustrato para la cual la velocidad del proceso se reduce a la mitad. Por lo que las velocidades de nitrificación podrían haber sido bajas.
- Que las bacterias hubieran tardado en activarse y/o desarrollarse ya que en el sedimento, en el medio natural, la nitrificación está limitada por la disponibilidad de oxígeno.

De los metales estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) únicamente fue detectable el zinc, cuyos resultados se presentan en la Figura 106. El **Zn liberado** desde el sedimento varió entre  $1.3$  y  $12.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , con el máximo valor en sep-11 en el punto 11. El valor máximo en el punto 1 fue  $7.4$  y en el punto 6 no se detectó Zn liberado. Estos valores de liberación máxima de zinc pueden considerarse bajos, suponiendo un 3 y un 5%, en los puntos 1 y 11 respectivamente, del zinc total presente en el sedimento, lo que pone de manifiesto la disponibilidad de otros ligandos de metales diferentes a los sulfuros, como pueden ser los carbonatos o los óxi-hidróxidos de hierro y manganeso.

En sedimentos con baja capacidad tampón, la acidificación del medio debida a los procesos de oxidación (nitrificación, oxidación de sulfuros) favorece la liberación de metales al agua (Burton *et al.* 2006b; Hong *et al.* 2011). En el presente estudio, la mezcla agua-sedimento se mantuvo en niveles altos de pH a pesar de la liberación de protones derivada de los procesos de oxidación, limitando así la liberación de metales al agua, siendo de escasa entidad en comparación con la liberación medida por Burton *et al.* (2006b), de un 39% del Zn total (pH~3.7) tras resuspensión durante 14 días. Otros autores (Di Nanno *et al.* 2007) midieron porcentajes de liberación de Zn similares a los medidos en el presente estudio: 0.08-7.25 % del Zn total en ensayos de 28 días, con valores de pH finales entre 4.6 y 7.6, presentando una relación inversa entre el Zn liberado y el pH.

Otro aspecto importante es que la liberación de Zn fue mayor en las capas más superficiales, enlazando con los resultados de otras variables estudiadas y en particular con la concentración de zinc en el sedimento.



**Figura 106.** Resultados de liberación de zinc ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.s.) desde el sedimento, en las respirometrías realizadas con los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.

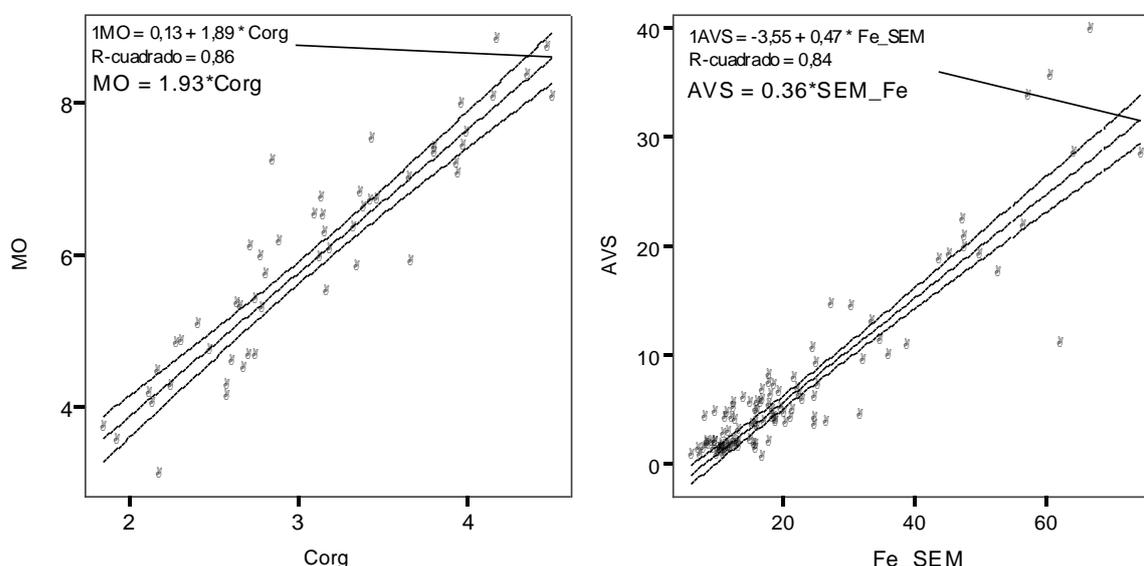
No se encontraron diferencias significativas entre muestreos ni entre puntos ( $p > 0.05$ ).

A la vista de los resultados obtenidos en estos ensayos, queda constatada la capacidad potencial del sedimento para aportar nutrientes, e incluso metales, a las aguas del lago, especialmente en momentos en los que se produzca una resuspensión importante de sedimento, retrasando así su recuperación. A partir de la información obtenida, se puede estimar la reserva de nutrientes y zinc potencialmente liberables, que para los 10 cm más superficiales sería de 3.2, 0.1 y 6.5  $\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}$ , 35.7, 19.4 y 33.9  $\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}$  en los puntos 1, 6 y 11 respectivamente, y de 0.24 y 0.32  $\text{g Zn}\cdot\text{m}^{-2}$  en los puntos 1 y 11. Tomando valores medios se puede estimar que, en los 10 cm más superficiales, existe en el lago una reserva media de 2.9  $\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}$ , 29.3  $\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}$  y 0.25  $\text{g Zn}\cdot\text{m}^{-2}$  potencialmente liberables.

### 5.2.3.11 Relaciones entre variables.

Con los resultados obtenidos de todas las variables y combinando todos los puntos y muestreos se realizó un análisis de correlaciones bivariadas. Aquéllas que resultaron significativas se estudian con más detalle en el presente apartado.

Por ejemplo, se obtuvo una correlación fuerte entre los resultados de materia orgánica (Figura 107 izquierda), medida como pérdida por calcinación y como carbono orgánico oxidable. En este caso se obtuvo un factor de conversión menor que en los resultados de la Fase I (sedimento superficial), concretamente este factor toma un valor de 1.93 g MO / g Corg. Dicho valor desciende a 1.45 si se aplica un factor de corrección de 1.33 al Corg para tener en cuenta que la oxidación no es completa en el método (Schumacher, 2002). El hecho de que en este caso dicho factor resultase menor que para los datos de sedimento superficial se debe a que en esta segunda fase la pérdida por calcinación fue corregida para la pérdida por volatilización de carbonatos. El factor de conversión obtenido en esta segunda fase, sin aplicar el 1.33 por oxidación incompleta, concuerda con los valores encontrados en la bibliografía: 1.724-2.5 (Schumacher, 2002), 2.13 (Konen *et al.* 2002) o  $\text{Corg} = 0.57 \cdot \text{MO} + 0.1$  (Bisutti *et al.* 2004). Por tanto, se dispone de un factor de conversión MO/Corg adaptado para los sedimentos del lago, el cual puede ser empleado para estimar el Corg a partir de determinaciones de MO mediante pérdida por calcinación, menos laboriosas.

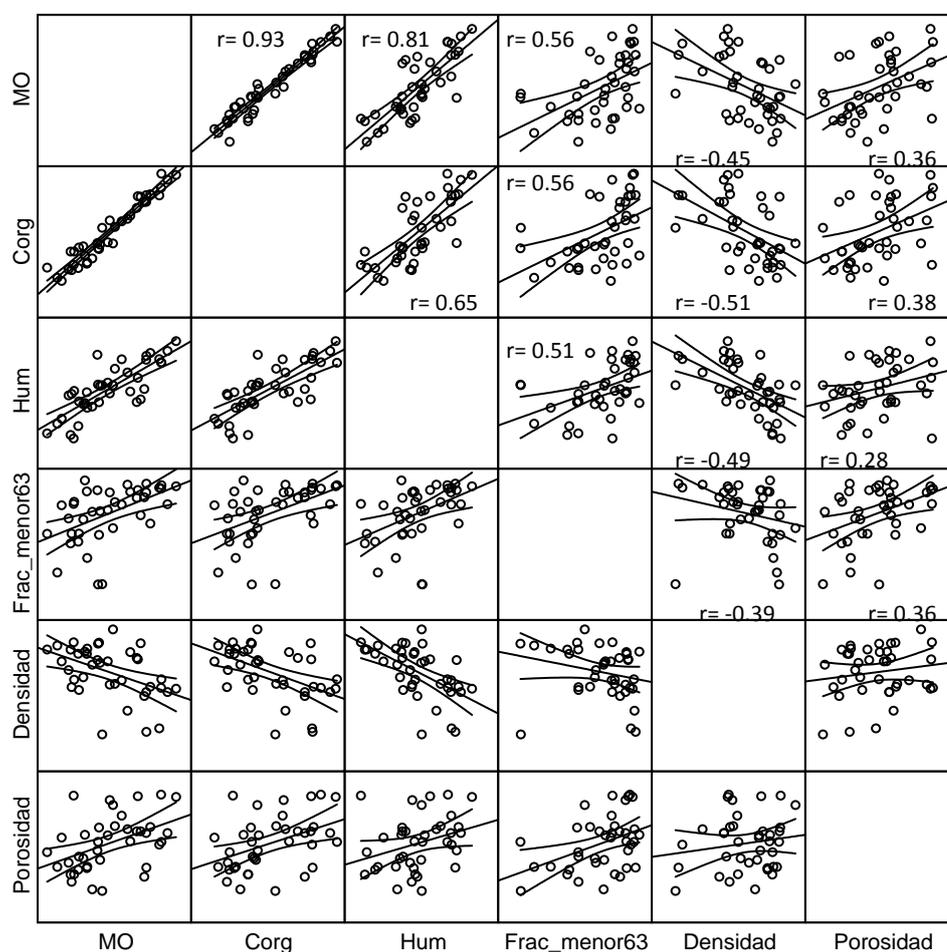


**Figura 107.** Correlaciones bivariadas entre las variables Corg (%) y MO (%) (izq.) y entre  $\text{SEM}_{\text{Fe}}$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y AVS ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (dcha.). Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%).

Al igual que en la Fase I, se obtuvo una buena relación entre el hierro extraído simultáneamente y los AVS (Figura 107 derecha). En este caso la pendiente de la recta que pasa por el origen (0.36) fue menor que en la Fase I (0.75), lo que indica una menor

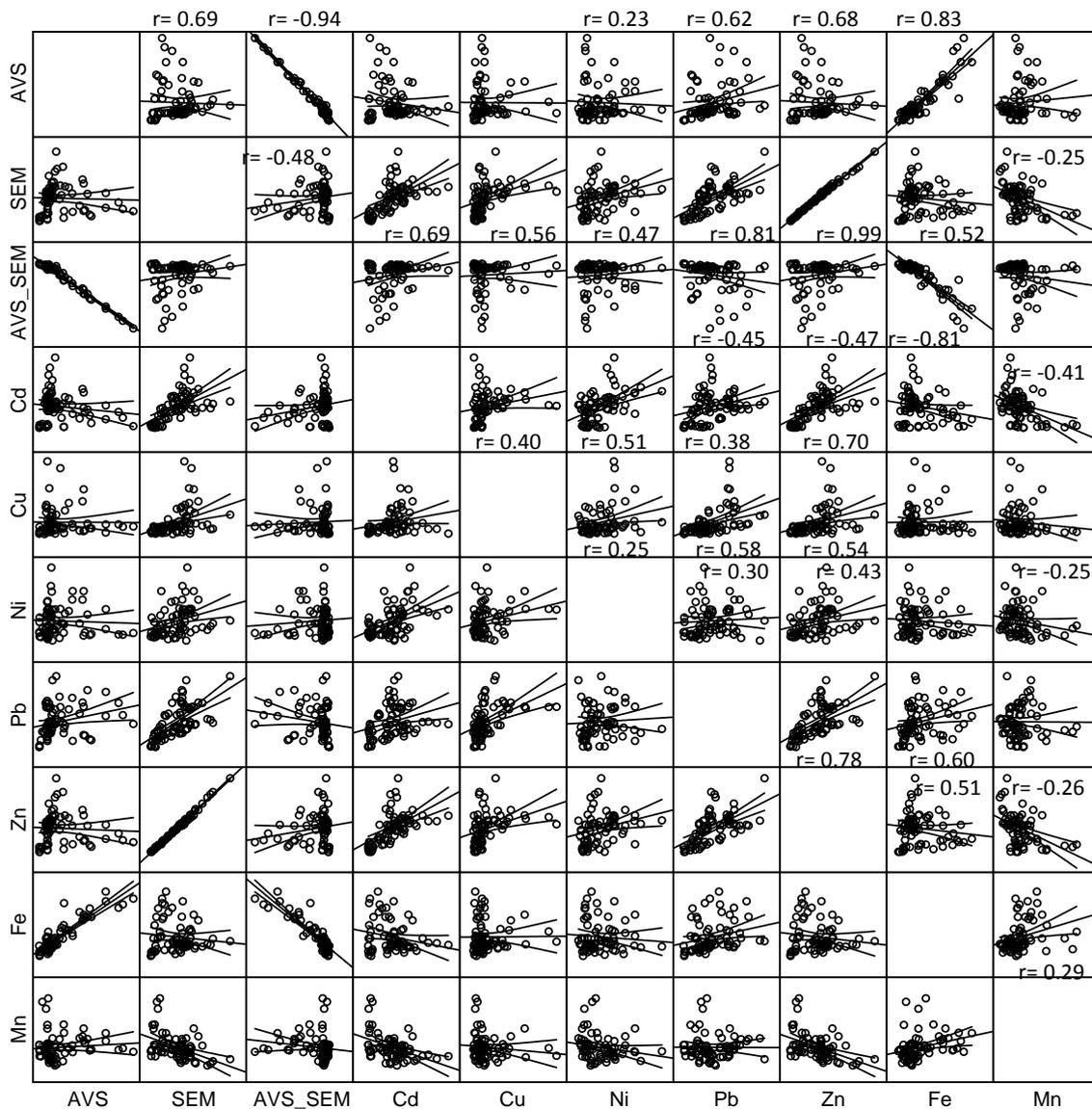
proporción entre AVS y  $SEM_{Fe}$ . Cabe recordar que la pendiente 0.75 de la Fase I estaba muy marcada por los puntos externos, que presentaron altas concentraciones de AVS y una relación AVS/ $SEM_{Fe}$  en torno a 1. Si dichos puntos eran extraídos de la relación, la pendiente descendía a 0.56, por lo que la relación se parece más a la encontrada en esta Fase II, aunque sigue siendo menor, debido a las disminuciones de AVS observadas y comentadas en el apartado 5.2.3.6.

En esta Fase II, se examinó asimismo la relación entre materia orgánica y AVS. Sin embargo, no se obtuvo una buena correlación entre ambas variables si se consideraban todos los datos obtenidos. Al separarlos por puntos, se observó que únicamente el punto 11 presentaba una relación entre AVS y materia orgánica, con los siguientes valores para el coeficiente de Spearman:  $r_{AVS-MO}=0.49$ ,  $r_{AVS-Corg}=0.81$ . La ausencia de una correlación general entre materia orgánica puede ser atribuida a que la materia orgánica sufre pequeñas variaciones en comparación con los AVS (Campana *et al.* 2009; Yin y Fan, 2011).



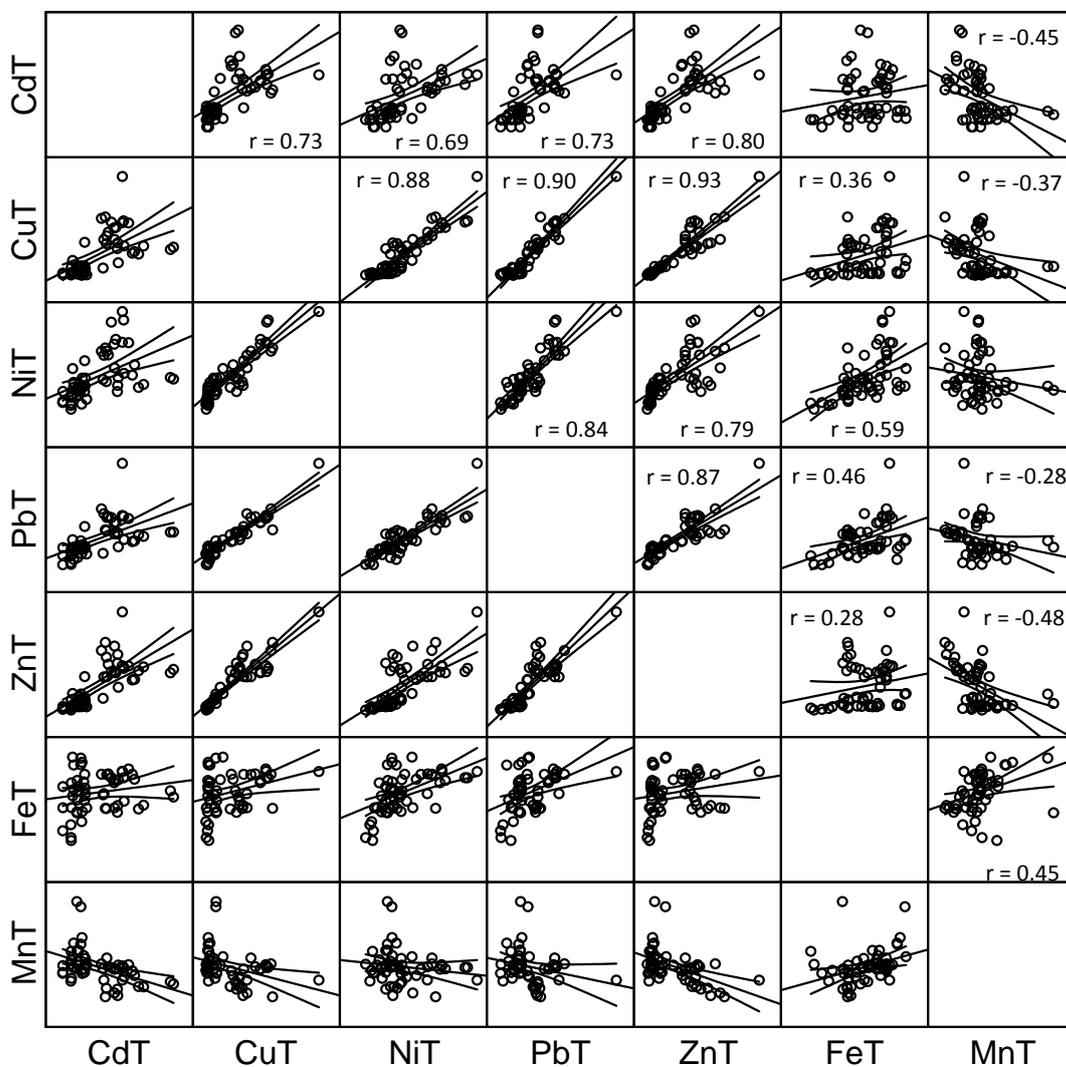
**Figura 108.** Matriz de dispersión de las propiedades generales del sedimento. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman que indicaron correlaciones significativas. Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%).

En la Figura 108 se muestra una matriz de dispersión para las variables generales del sedimento. Cabe mencionar que en esta matriz se ha eliminado un valor de la fracción de limos (capa 1.8 de sep-11) muy bajo en relación con el resto; los coeficientes de correlación no cambian de forma significativa a consecuencia de ello, pero la visualización de los datos en la matriz mejora sensiblemente. En esta matriz se puede observar la existencia de buenas relaciones entre humedad y materia orgánica, lo que parece razonable ya que la materia orgánica favorece la retención de humedad, como ya se observó en la Fase I. La densidad está inversamente relacionada con el contenido de materia orgánica y la humedad, lo que se traduce en que cuanto mayor es la humedad del sedimento éste es menos denso y más fluido. Por otro lado, el porcentaje de partículas menores de  $63 \mu\text{m}$  también está positivamente relacionado con la humedad y la materia orgánica.



**Figura 109.** Matriz de dispersión de las variables AVS, SEM, SEM-AVS y SEM<sub>Me</sub>. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman que indicaron correlaciones significativas. Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%).

En la Figura 109 se muestran las relaciones entre los AVS, los SEM, la diferencia SEM-AVS, los metales que componen  $\Sigma$ SEM, así como el hierro y el manganeso extraídos simultáneamente. En general se puede observar una buena relación entre los metales que componen el término  $\Sigma$ SEM y el propio término, así como los metales entre sí, lo que muestra que en términos generales existe un mismo patrón de contaminación por metales pesados, con concentraciones altas en las capas más superficiales y menores en profundidad, y mayor contaminación en los puntos 1 y 11, como se ha ido observando en la descripción de los perfiles de los distintos metales estudiados. Destaca la fuerte correlación entre Zn y  $\Sigma$ SEM porque éste es su componente mayoritario. Con el hierro y el manganeso las relaciones fueron poco fuertes e incluso negativas para el manganeso, indicando que estos metales no presentan el mismo patrón que el resto, siendo su origen más natural. Las variables AVS y  $\Sigma$ SEM se encuentran bien relacionadas (correlación significativa de acuerdo con la rho de Spearman), aunque la relación entre ambas variables no es lineal según se puede observar en la matriz de dispersión ( $r_{\text{Pearson}} = 0.23$ ).



**Figura 110.** Matriz de dispersión de los metales totales. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman que indicaron correlaciones significativas. Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%).

Las concentraciones totales de metales pesados también se encontraron muy bien relacionados entre sí, tal y como se puede observar en la Figura 110, presentando correlaciones significativas según Spearman que además fueron bastante lineales, con coeficientes de Pearson también significativos. Esto indica que los metales siguieron una distribución similar coincidiendo las concentraciones más altas en las mismas muestras, como se ha ido observando en los gráficos de los perfiles. En este caso las correlaciones han resultado más fuertes que en los datos del sedimento superficial debido en parte a que en esta fase se han medido unos gradientes importantes con la profundidad, lo que provoca un mayor rango de concentraciones que marca una mayor correlación, indicando que las capas más superficiales se encuentran más contaminadas. Las correlaciones de los anteriores con el hierro y el manganeso totales fueron menos fuertes y negativas para el manganeso, al igual que se ha visto en los metales extraídos simultáneamente.

Por otro lado, las correlaciones entre los  $SEM_{Me}$  individuales y los respectivos metales totales también fueron significativas con coeficientes de correlación de Spearman y de Pearson mayores que 0.9 para cadmio, plomo y zinc, mostrando que los porcentajes de extracción son bastante estables en estos casos. Para cobre, níquel, hierro y manganeso los coeficientes de correlación fueron menores, debido a mayores variaciones en los porcentajes de extracción.

#### 5.2.4. Resumen y conclusiones.

En esta segunda fase se han estudiado diversas características del perfil en profundidad del sedimento en tres puntos del lago de la Albufera, seleccionados a partir de los resultados en la Fase I, escogidos en base a la mayor contaminación por metales pesados observada en dicha fase (puntos 1 y 11) y un punto central (punto 6), más alejado de las vías de entrada de contaminantes y, por tanto, menos contaminado. Se ha evaluado la variación temporal de las mismas a lo largo de cuatro campañas de muestreo, abarcando un periodo de tres años (mar-09 a mar-12). Las variables estudiadas han sido las mismas que en la Fase I y adicionalmente se han evaluado otras características como la fracción de finos, la densidad del sedimento y su porosidad, el potencial redox, la demanda bioquímica de oxígeno del sedimento y la liberación de nutrientes y zinc bajo las condiciones de los ensayos de DBOS. Otro aspecto adicionalmente abordado en esta segunda fase ha sido el análisis de diferentes parámetros de la columna de agua y la extracción del agua intersticial para su análisis.

En relación con la calidad de la columna de agua del lago, se ha constatado el estado de hipereutrofia en el que todavía se encuentra, con altas concentraciones de sólidos en suspensión (20-60  $mg \cdot L^{-1}$ ), materia orgánica ( $DQO_{total}$ : 19-90  $mg \cdot L^{-1}$ ) y

nutrientes (PT: 0.1-0.3 mg·L<sup>-1</sup> y NT: 4-7 mg·L<sup>-1</sup>). En general, el punto 11 presentó un mejor aspecto, dándose en este punto los valores mínimos de SS, DQO y turbidez de los rangos especificados, sin embargo fue el que mayor contenido de NT presentó, con un alto componente de nitratos, relacionado con el carácter más agrícola de los aportes hídricos que recibe esta zona. Un aspecto destacable observado en esta segunda fase es el mayor nivel de oxigenación medido en toda la columna, encontrándose en general muy mezclada, con altos niveles de oxígeno incluso en la interfase con el sedimento.

El análisis del agua intersticial ha proporcionado resultados interesantes entre los cuales cabe destacar el aumento de la salinidad con la profundidad en los puntos 1 y 6, de 1.6 a 5 g·L<sup>-1</sup> y de 2.1 a 6 g·L<sup>-1</sup> respectivamente, que refleja cierta influencia marina, mientras que en el punto 11 fue más baja (1 g·L<sup>-1</sup>) y más uniforme con la profundidad. Otra cuestión interesante es la constatación de una disminución de la concentración de sulfatos con la profundidad, aunque sin llegar a agotarse (29-69 mg·L<sup>-1</sup> en las capas más profundas), debido a su consumo en la descomposición anaerobia de la materia orgánica. En contraste, las concentraciones de nitrógeno amoniacal fueron muy elevadas (en torno a 50 mg N·L<sup>-1</sup> en los puntos 1 y 6 y en torno a 100 mg N·L<sup>-1</sup> en el 11), indicando la baja disponibilidad de oxígeno para la nitrificación y la capacidad potencial de liberación de amonio hacia la columna de agua. Por último, se midieron concentraciones de Zn disuelto entre 0.03 y 0.09 mg·L<sup>-1</sup>, pudiendo considerarse no causantes de toxicidad en base al estándar de calidad para el agua intersticial.

Respecto a los resultados del sedimento, se confirma una conclusión general ya apreciada en la Fase I, relacionada con la diferencia existente entre los puntos perimetrales y el punto central, identificada tanto en las características generales del sedimento como en los niveles de AVS y metales.

Pasando a las características generales del sedimento, se ha observado que en los tres puntos la fracción de limos fue dominante en todo el perfil, con valores del 90% y superiores para la fracción de partículas menores de 63 μm, lo que se traduce en un material con una elevada capacidad de adsorción de metales y también fácilmente resuspendible. En los puntos 1 y 11 se observó una disminución de la fracción de limos a profundidades superiores a 30 cm, muy acusada en el punto 1 (sep-11) en la que se había llegado al estrato marino, con una abundancia importante de conchas. La humedad y la materia orgánica presentaron en general un patrón descendente con la profundidad, más evidente en los puntos 1 y 11. En el caso de la densidad, con valores en torno a los 1200 kg·m<sup>-3</sup>, y la porosidad, en torno a 0.7, no se observó una tendencia clara con la profundidad. Para el conjunto de variables generales el punto 6 fue significativamente diferente de 1 y 11, presentando valores mayores de fracción de limos, humedad, materia orgánica y porosidad, y menor densidad.

La concentración de AVS ha experimentado una disminución significativa entre muestreos y en relación con los resultados de la Fase I, especialmente en los puntos 1 y 11. En estos puntos, en la primera campaña de perfiles se obtuvieron valores de hasta  $40 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  a una profundidad de 30 cm (punto 1) y  $22 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  a 50 cm (punto 11), mientras que en las campañas posteriores las concentraciones medidas fueron manifiestamente inferiores en todo el perfil. El punto 6 se mantuvo relativamente estable con concentraciones en torno a  $6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  en la capa más superficial y menor que  $2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  en el resto del perfil. En los tres puntos las concentraciones de las capas más superficiales fueron considerablemente inferiores a las medidas en la Fase I, siendo la diferencia mayor en los puntos 1 y 11.

La disminución de los AVS, unida a la apreciación de un cambio en el color de los sedimentos de un gris oscuro a un gris más claro, y la observación de unas mejores condiciones de oxigenación en la columna de agua, son indicadores de un cambio del sedimento a un estado más oxidado. Por tanto, se ha observado una tendencia a la atenuación de las condiciones fuertemente anóxicas medidas en las primeras campañas del presente estudio. Esta tendencia hacia unas mejores condiciones de oxigenación, sin oscilaciones diarias tan bruscas, dependerá en gran medida del progreso hacia una mejor calidad del agua, lo que a su vez vendrá condicionado por la entrada de aportes hídricos de buena calidad y en cantidades suficientes para mantener una renovación apropiada de las aguas del lago.

En relación con los metales, se ha observado un patrón de disminución con la profundidad en los puntos 1 y 11, mientras que las concentraciones de los metales estudiados presentaron un perfil más uniforme en el punto 6. En el caso del Zn, que fue el que mayor gradiente presentó, el 65% (punto 1) y el 72% (punto 11) del metal presente en todo el perfil se encontraba en los 25 cm más superficiales.

Al igual que en la Fase I, la contaminación del sedimento por los metales pesados Cd, Cu, Ni, Pb y Zn ha sido evaluada mediante diferentes herramientas. En primer lugar se ha evaluado la disponibilidad de AVS para mantener fijados los metales en forma de sulfuros metálicos, mediante la diferencia  $\Sigma\text{SEM-AVS}$ , la cual ha resultado menor que cero para todos los puntos, excepto en las dos capas más profundas en el punto 1 (sep-11). No obstante, en el punto 6 desde la primera campaña y en los puntos 1 y 11 en los dos últimos muestreos, gran parte de los perfiles se encuentran muy próximos al valor de cero, indicando que la reserva de AVS es muy baja, lo que se traduce en la existencia de una toxicidad potencial por metales pesados. De hecho, como se ha comentado antes, el Zn disuelto en el agua intersticial alcanzó concentraciones detectables por lo que éste no se encontraba completamente fijado a la fase sólida. El acercamiento de la diferencia  $\Sigma\text{SEM-AVS}$  al valor crítico está asociado principalmente a la disminución de la concentración de AVS.

Puesto que el porcentaje de extracción del metal extraído simultáneamente respecto al metal total, para los metales cobre y níquel ha sido bajo, se consideró de interés evaluar la disponibilidad de AVS para precipitar metales a partir de las concentraciones totales, como situación más desfavorable. Calculando la diferencia  $\Sigma\text{Metal\_total}-\text{AVS}$  la situación empeora, aumentando el número de casos con diferencia positiva, al 40% de los casos.

Incorporando la fracción orgánica al indicador  $-(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/f_{\text{OC}}$  se obtienen todos los resultados por debajo del límite frontera entre sedimentos no tóxicos y de toxicidad dudosa ( $130 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ ). Aplicando la fracción orgánica al caso desfavorable  $(\Sigma\text{Metal\_total}-\text{AVS})/f_{\text{OC}}$ , únicamente resulta por encima de  $130 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$  el máximo detectado en la segunda capa del punto 1 en mar-12, el cual quedaría clasificado como de toxicidad dudosa.

En segundo lugar, las concentraciones totales de los metales objeto de estudio han sido valoradas teniendo en cuenta las SQGs propuestas por la NOAA y MacDonald (2000) para sedimentos de masas de agua dulce. Cabe recordar que, en general, los niveles consensuados de efecto umbral (TEL) y de efecto probable (PEL) propuestos por MacDonald son superiores a los de la NOAA. Teniendo en cuenta estos indicadores, el punto 6 se encontró en todo su perfil por debajo de los TEL para los cinco metales. Los puntos 1 y 11 presentaron en general concentraciones superiores a los TEL en los 20-30 cm más superficiales para los cinco metales, excepto Pb en el punto 11, que se encontró por debajo de los TEL. Para cadmio no se alcanzaron en ningún caso los PEL, ni tampoco el TEL de MacDonald en el punto 1. En el caso del cobre y el plomo, únicamente la capa más contaminada del punto 1 (2ª capa, mar-12), superó los PEL de MacDonald (Cu) y de la NOAA (Pb). El níquel y el zinc fueron los metales más problemáticos. El punto 1 presentó concentraciones de níquel superiores al PEL de la NOAA en los 25 cm más superficiales, alcanzándose el PEL de MacDonald en la capa subsuperficial más contaminada; también se superaron los PEL de Zn en dicha capa. El punto 11 superó los PEL de níquel y zinc de la NOAA únicamente en 1 y 2 ocasiones respectivamente, en las capas más superficiales; no obstante, el zinc en este punto presentó valores considerablemente superiores a los TEL hasta una profundidad de 25 cm.

Por tanto, se puede concluir que los puntos 1 y 11 presentaron concentraciones de los metales Cd, Cu y Pb asociadas a una probabilidad moderada de efectos tóxicos, con probabilidades altas para níquel y zinc en el punto 1 y zinc en el 11 en los 25 cm más superficiales.

En tercer lugar, se han calculado tres índices de contaminación (FE,  $I_{\text{geo}}$  e ICC) comúnmente empleados para evaluar el grado de contaminación del sedimento por metales pesados, los cuales relacionan la concentración total de metal con la concentración de fondo correspondiente. El punto 6 presentó valores de los índices de

contaminación correspondientes a concentraciones de fondo, es decir no contaminados, en todo el perfil. El punto 1 se clasificó como enriquecido mínimamente por Cd y Ni según los índices FE e  $I_{geo}$ , y contaminado moderadamente por Cu, Pb y Zn por ambos índices, alcanzando la capa más contaminada la clasificación de enriquecimiento significativo por Zn. El punto 11 fue clasificado mediante el FE como enriquecido mínimamente por Ni, en el límite entre enriquecimiento mínimo y moderado por Pb, y moderadamente por Cd, Cu y Zn, alcanzando para éste último la categoría de enriquecido significativamente hasta una profundidad de 20 cm. El  $I_{geo}$  fue en general menos crítico que el FE en este punto. El ICC indicó una contaminación global, del conjunto de los 5 metales, ligeramente mayor en el punto 1 que en el punto 11.

Los resultados de los índices calculados son bastante acordes con la valoración realizada a partir de los TEL y PEL. La mayor discordancia se dio para el níquel y el zinc. El níquel aun alcanzando niveles de PEL en varias capas en el punto 1, no adquirió una clasificación muy crítica en los índices de contaminación, concretamente el FE lo clasificó en general como enriquecido mínimamente y el  $I_{geo}$  como no contaminados. En el caso del Zn las capas que superaron los PEL fueron clasificadas como contaminadas significativamente (FE) y moderada-fuerte ( $I_{geo}$ ).

En base a las tres herramientas empleadas se puede decir que, en los puntos 1 y 11, aunque el indicador  $(\Sigma SEM-AVS)/f_{OC}$  presenta valores asociados a sedimentos que no producen efectos tóxicos, las concentraciones totales de metales registradas en las capas más superficiales (hasta 25 cm de profundidad) de estos puntos alcanzan niveles de toxicidad probable según las SQGs, especialmente para níquel y zinc, y niveles de enriquecimiento significativo de zinc según los índices de contaminación. Por tanto, en estos puntos los sedimentos deben ser considerados como con riesgo alto de producir efectos tóxicos. Ello sin olvidar otros efectos de toxicidad no aguda como la bioacumulación de metales y su transmisión a través de la cadena trófica.

A partir del análisis de las concentraciones totales de metales pesados registradas se ha visto que el punto 6, así como las capas más profundas de los puntos 1 y 11, presentan concentraciones en torno a los niveles de fondo. Por tanto, con los datos disponibles de estos sedimentos se puede formular una primera propuesta de valores de fondo para los sedimentos de la Albufera con los siguientes valores: Cd ( $0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Cu ( $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Ni ( $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Pb ( $21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y Zn ( $63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Adicionalmente se realizaron ensayos para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno del sedimento, constatándose que el sedimento ejerce una demanda de oxígeno importante, especialmente en una capa superficial de unos 20 cm de espesor, con valores medios de 19.8, 13.2 y  $14.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para dicha capa en los puntos 1, 6 y 11 respectivamente. Por otro lado, en estos ensayos se evaluó la liberación de nutrientes (N y P) y Zn al agua, evaluando así la transferencia de éstos desde el sedimento

al agua en condiciones de agitación intensa y prolongada. La liberación de fósforo fue importante en los puntos 1 y 11, desprendiéndose en término medio 35.7 y 73.5 mg P·kg<sup>-1</sup> respectivamente, mientras que fue menos importante en el punto 6 (3.2 mg P·kg<sup>-1</sup>). El nitrógeno se liberó de forma similar en los tres puntos con valores medios de 0.61, 0.52 y 0.61 g N·kg<sup>-1</sup> respectivamente. Ambas liberaciones supusieron porcentajes considerables de las concentraciones totales del sedimento medidas en otros estudios. En el caso del Zn la liberación fue detectada únicamente en los puntos 1 y 11, dándose liberaciones máximas de 7.4 y 12.5 mg·kg<sup>-1</sup> respectivamente, valores que representan porcentajes relativamente bajos del Zn total medido en el sedimento, concretamente un 3 y un 5%, reflejando la gran capacidad de adsorción de metales del sedimento. Estos resultados ponen de manifiesto la capacidad del sedimento para aportar nutrientes y, en menor medida, zinc, especialmente en momentos en los que se produzca una resuspensión importante de sedimento, retrasando así su recuperación. A partir de la información obtenida se puede estimar, en los 10 cm más superficiales, una reserva media de 2.9 g P·m<sup>-2</sup>, 29 g N·m<sup>-2</sup> y 0.25 g Zn·m<sup>-2</sup> potencialmente liberables.

El estudio en detalle de los perfiles ha proporcionado información muy relevante desde varios puntos de vista. Por un lado, se han observado diferentes comportamientos de la variación de AVS con la profundidad, obteniéndose perfiles característicos para cada uno de los puntos muestreados y se han detectado variaciones entre muestreos que afectan a todo el perfil del sedimento. Por otro lado, se ha podido delimitar una capa superficial de 30 cm de espesor de sedimentos más contaminados por metales pesados y con un potencial de demanda de oxígeno y de aporte de nutrientes mayor que los sedimentos más profundos. La discretización realizada ha posibilitado además observar que el punto 6 en toda la profundidad estudiada, así como los sedimentos más profundos de los puntos 1 y 11, han presentado concentraciones de metales pesados en torno a los valores de fondo empleados en el cálculo de los índices de contaminación. Ello ha permitido formular una primera aproximación de los valores de fondo de los metales pesados estudiados para los sedimentos del lago, lo que supone una aportación importante de cara a futuras evaluaciones de los sedimentos del lago.

### 5.3. Aplicación del modelo matemático.

En el presente apartado se procede a exponer los resultados obtenidos con el modelo matemático desarrollado, el cual incluye diversos procesos biogeoquímicos que ocurren en el sedimento. La descripción detallada del esquema del modelo y de las ecuaciones de balance de materia empleadas para las diversas variables de estado modeladas se encuentra en el apartado 4.4. En el presente apartado se presenta en primer lugar, la descripción de los parámetros y las condiciones iniciales introducidas en el modelo, y posteriormente la descripción de las simulaciones realizadas.

Las simulaciones realizadas tienen una duración igual al periodo de estudio de la tesis (3 años) con el objetivo de reproducir las variaciones observadas en las variables medidas en los cuatro muestreos realizados. Entre los puntos estudiados se ha seleccionado el punto 11 el cual ha presentado variaciones importantes en distintas variables. En este punto se puede simular un suministro de oxígeno desde la columna de agua por un lado y por otro desde un hipotético *ullal*, ya que en esta zona del lago alguna de las antiguas surgencias naturales de agua subterránea podría estar ejerciendo alguna influencia. Por otro lado, en el punto 6 las variaciones obtenidas son considerablemente inferiores, por lo que este punto podría encontrarse en estado estacionario, cuyo estudio no se aborda en esta tesis pero se considera un aspecto muy interesante a contemplar en una fase posterior, planteando para ello las ecuaciones correspondientes al estado estacionario.

#### 5.3.1. Estimación de parámetros y condiciones iniciales.

Como se desprende de la descripción del modelo, éste se compone de un número de parámetros relativamente elevado. A una gran parte de los parámetros (constantes cinéticas, coeficientes de dispersión y de adsorción, factores correctores de la temperatura, constantes de semisaturación) se les ha asignado valores tomados de la bibliografía. Otros han sido estimados a partir de la información experimental disponible del propio lago.

Los parámetros estimados a partir de información disponible son el flujo de carbono orgánico desde la columna de agua hacia el sedimento, la constante de degradación anaerobia y la fracción de carbono orgánico biodegradable.

Otros, como la densidad y la porosidad, han sido directamente medidos en laboratorio en el presente trabajo. Los valores medios de temperatura y concentración de oxígeno disuelto en el agua sobrenadante han sido tomados de los datos de la sonda instalada por la CHJ en la gola de Puchol, la cual dispone de punto de medición a

diferentes profundidades, de los cuales se ha tomado el más profundo. En relación con lo anterior se considera de gran interés introducir una función que haga variar dichas variables en función de la época del año, lo que hasta el momento no se ha llevado a cabo para no aumentar la complejidad del modelo.

El **flujo de carbono** desde la columna de agua se ha tomado de un estudio relacionado con la sedimentación de la materia orgánica presente en el lago (Guirado, 2008). En dicho estudio se evaluó la sedimentación de la materia orgánica presente en el agua del lago, con altas concentraciones de fitoplancton, mediante ensayos de sedimentación. El flujo de sólidos suspendidos volátiles se cifra en  $27.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ . Aplicando la relación C/SSV existente en la fórmula comúnmente empleada para la composición del fitoplancton ( $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}$ ), propuesta por Redfield (Di Toro, 2001), se puede obtener el flujo de carbono, que resulta de  $11 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .

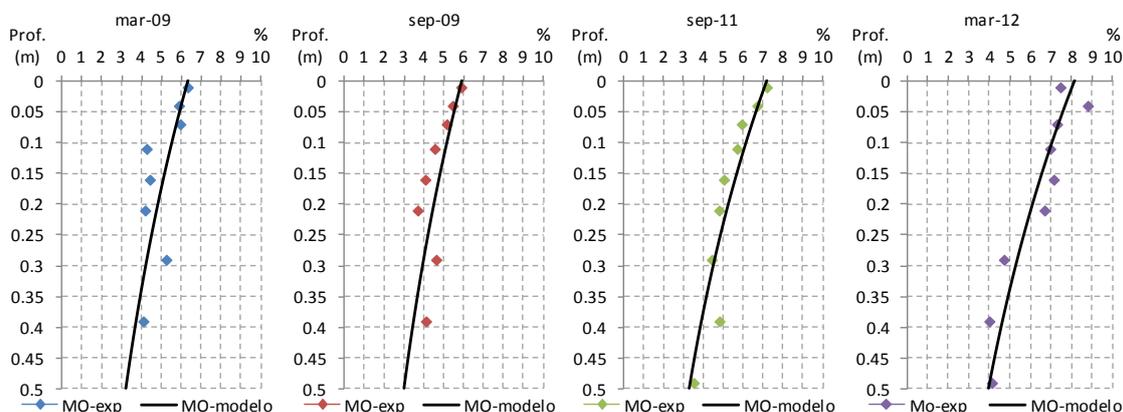
La estimación de la **constante de degradación** de la materia orgánica en el sedimento se puede realizar a partir de los perfiles obtenidos en la fase experimental. Asumiendo una serie de simplificaciones (estado estacionario, no existe bioturbación, materia orgánica principalmente en forma particulada de manera que no se ve afectada por el proceso de difusión y, por último, que las velocidades de sedimentación y degradación son constantes), la ecuación de balance de materia para una sustancia particulada se simplifica a la siguiente expresión (Chapra, 1997):

$$MO = MO_0 \cdot e^{-\frac{k}{w_s}z} \quad (49)$$

Donde MO es la concentración de materia orgánica en el perfil del sedimento,  $MO_0$  es la concentración de materia orgánica en la interfase agua-sedimento, k es la constante de degradación en las condiciones del sedimento, z es la profundidad y  $w_s$  es la velocidad de crecimiento del sedimento. Para estimar la k se ha tomado un valor de  $w_s$  igual a  $0.006 \text{ m}\cdot\text{año}^{-1}$  extraído de un estudio reciente en el que se dataron los sedimentos a partir del análisis de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{137}\text{Cs}$  en los perfiles del sedimento (Rodrigo *et al.* 2010). A  $MO_0$  se ha asignado el valor obtenido en la capa más superficial analizada. En la Figura 111 se muestran los perfiles que reproduce la ecuación simplificada de degradación de la materia orgánica. El valor de k es aquel que minimiza el error cuadrático entre los datos experimentales y los proporcionados por la ecuación (49).

Los valores de k resultantes del ajuste realizado son  $2.3\cdot 10^{-5}$ ,  $2.3\cdot 10^{-5}$ ,  $2.6\cdot 10^{-5}$  y  $2.4\cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1}$  respectivamente para las cuatro campañas, con un valor medio de  $2.4\cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1}$ . Como veremos a continuación, estos valores son muy bajos, situándose en el límite inferior del rango observado en la bibliografía. Esto indica que la materia orgánica remanente en el sedimento es muy lentamente biodegradable, lo que parece razonable

ya que durante el periodo comprendido por el presente estudio no se ha observado una disminución apreciable. Si se expresa el valor medio de la constante en unidades mayores ( $\text{año}^{-1}$ ) el valor es de  $0.009 \text{ año}^{-1}$ , lo que equivale a una vida media de unos 80 años y también se puede interpretar como una disminución anual del 0.9% del contenido de materia orgánica. Estas pequeñas variaciones anuales son difícilmente detectables mediante las mediciones realizadas.



**Figura 111.** Estimación de la constante de degradación de materia orgánica en condiciones anaerobias a partir de los perfiles de materia orgánica medidos en las campañas de muestreo 2009-12.

Este valor medio de la constante de degradación corresponde a la degradación de la materia orgánica total, por lo que puede tomarse como valor mínimo a asignar a las constantes o utilizarse en simulaciones de muy largo plazo, no abordadas por el momento. En las simulaciones realizadas (3 años) se modelan las fracciones POC1 y POC2, para las cuales se mantiene la proporción propuesta por Di Toro (1:10), siendo la suma de ambas equivalente al porcentaje de biodegradabilidad estimado en los ensayos de DBOS (apartado 5.2.3.10).

El coeficiente de partición del Zn puede estimarse relacionando la concentración de metal en la fase sólida y su concentración en el agua intersticial, empleando para ello los resultados de la campaña de mar-12, según la expresión:

$$\pi_{Zn} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{[Zn]_{\text{fase sólida}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})}{[Zn]_{\text{agua intersticial}} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})} \quad (50)$$

Los valores obtenidos para el coeficiente de partición disminuyen con la profundidad, debido a que la concentración de Zn total en el perfil del sedimento presenta una disminución con la profundidad mientras que la concentración medida en el agua intersticial no presentó una variación clara con ésta. Por tanto, el coeficiente de partición varía entre  $0.7$  y  $8.4 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ , tomándose el valor medio ( $5.0 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para el modelo.

Como **condiciones iniciales** se tomaron los datos de la primera campaña. La asignación de valores a las variables de estado del modelo a partir de las variables medidas experimentalmente se encuentra descrita en el apartado de descripción del modelo (4.4.5).

### 5.3.2. Resultados de las simulaciones.

Una vez implementado el modelo y estimados los parámetros de los cuales se disponía de información experimental, se han planteado una serie de simulaciones con el objetivo de averiguar bajo qué condiciones se podrían haber producido las variaciones observadas en diversas variables estudiadas entre las campañas de muestreo realizadas en la presente tesis, que abarcan un periodo de 3 años (mar-09 a mar-12). Entre las variaciones a estudiar se encuentra la disminución de AVS o los aumentos observados en la materia orgánica y el zinc entre sep-11 y mar-12.

Tras una primera simulación (Sim. 1) con los parámetros indicados en la Tabla 28 se han ido modificando las constantes de oxidación de FeS y otros parámetros (coeficientes de difusión) para intentar reproducir el descenso observado en los AVS. Los cambios introducidos en estas simulaciones (Sim. 2 y 3) se recogen en la Tabla 29.

En la Figura 112 se muestran los resultados de la simulación 1. En ella se puede observar que con las constantes de degradación asignadas a la fracción del carbono orgánico rápidamente biodegradable (POC1) éste disminuye de forma notable a lo largo de los tres años simulados, siendo la disminución mayor en los 10 cm más superficiales.

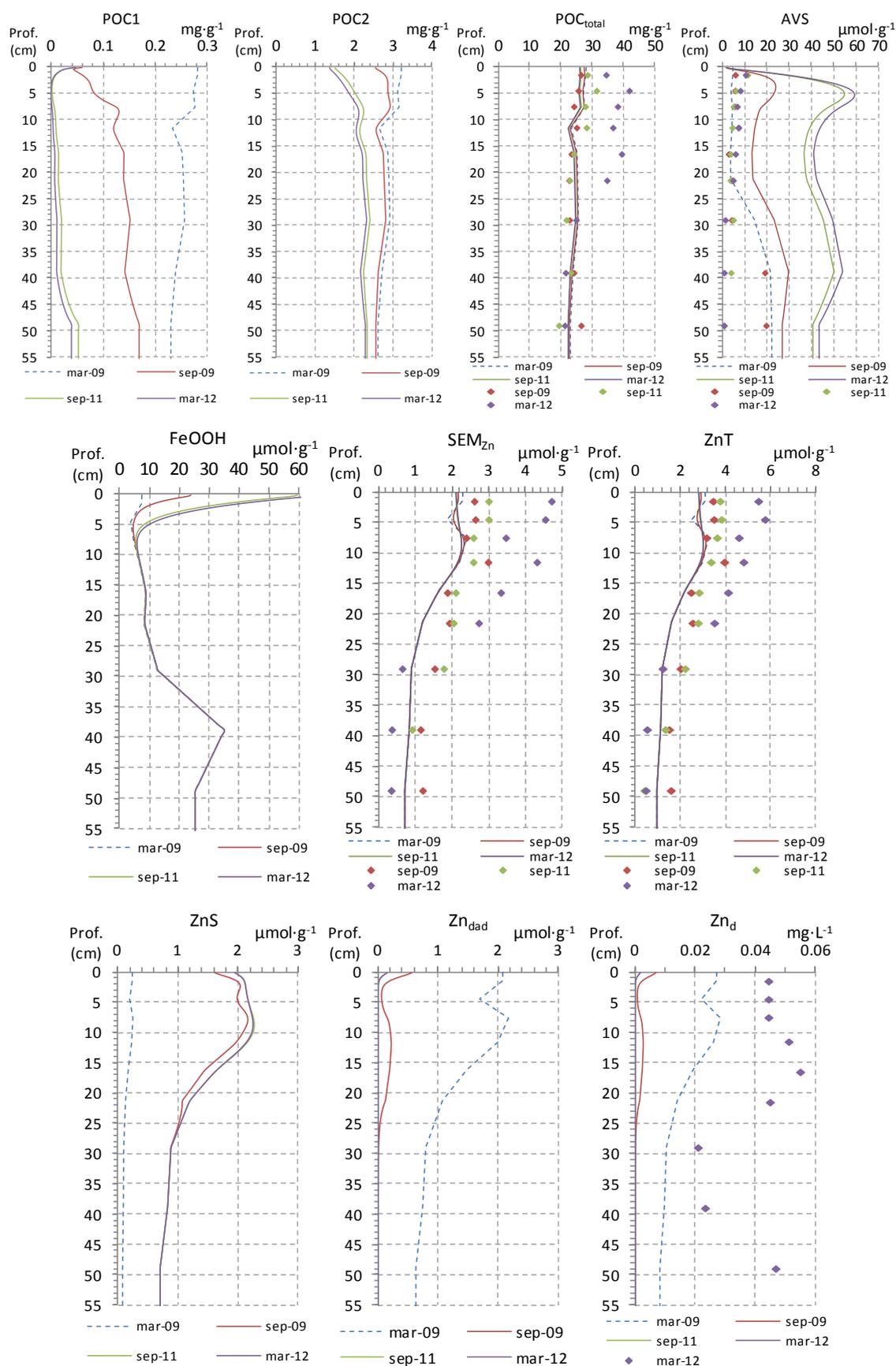
La mayor disminución de POC1 en esta capa más superficial está explicada por dos factores. Por un lado, en esta capa existe una mayor disponibilidad de oxígeno, aunque éste sólo penetra hasta los 3-4 mm de profundidad (Figura 113). Por otro lado, el efecto de mezcla por el coeficiente de mezcla particulada ( $D_p$ ) mezcla las capas más superficiales en las que la disponibilidad de oxígeno es mayor, con las capas inmediatamente inferiores, por lo que el efecto neto es una mayor disminución de POC1 en una capa de unos 10 cm, que es la profundidad hasta la cual penetra el coeficiente  $D_p$  según las condiciones inicialmente fijadas. Otro aspecto destacable es que la disminución producida de mar-09 a sep-09 es considerablemente mayor que la producida de sep-11 a mar-12, lo que parece sorprendente dado que ambos periodos son de la misma duración. Este hecho se debe a que en el primer periodo la concentración de sustrato (POC1) es superior que la existente en el segundo periodo, por tanto en el segundo periodo la menor concentración de sustrato está ralentizando el proceso de degradación.

La influencia del flujo de POC sobre la concentración de éste en el sedimento se ve reflejada en el punto de inflexión de la parte superficial del perfil de POC1, observándose

una acumulación apreciable de POC1 en los primeros centímetros al final del periodo. En POC2 la influencia del flujo es menos perceptible debido a que la fracción de POC2 (0.25) en el flujo es menor que la de POC1 (0.65). El incremento debido al flujo evita que la orgánica se agote, de manera que continúa ejerciendo una demanda de oxígeno y limitando la penetración de oxígeno a apenas unos milímetros.

**Tabla 28.** Parámetros del modelo, condiciones de contorno y características del sedimento. Rango bibliográfico y valores asignados en la simulación 1. Los superíndices entre paréntesis indican las referencias de las cuales se extraen los valores. Exp.: valor obtenido a partir de información experimental.

Parámetros		Rango bibliog.	Sim. 1	Fuente
Transporte	$D_{pz}$ ( $m^2 \cdot d^{-1}$ )	$1.4 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$ <sup>(1,8,9)</sup>	$1 \cdot 10^{-6}$	1
	$Z_{Dp}$ (m)	0.02-0.05 <sup>(1,8)</sup>	0.1	1
	$D_{dOD}$ ( $m^2 \cdot d^{-1}$ )	$7.5 \cdot 10^{-5} - 1.98 \cdot 10^{-4}$ <sup>(1,15)</sup>	$7.5 \cdot 10^{-5}$	1
	$D_{dZn}$ ( $m^2 \cdot d^{-1}$ )	$2.6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ <sup>(1-3,5,12,13)</sup>	$3.2 \cdot 10^{-5}$	2
Características del sedimento	T (°C)	5-18.4 <sup>(1)</sup>	19.1	Sonda GP
	$\Phi$	0.9 <sup>(1)</sup>	0.7	Exp.
	$\rho_s$ ( $kg \cdot m^{-3}$ sól.)	2500 <sup>(1)</sup>	1950	Exp.
Condiciones de contorno	OD <sub>agua sobrenadante</sub> ( $mg \cdot L^{-1}$ )		8.6	Sonda GP
	OD <sub>ullal</sub> ( $mg \cdot L^{-1}$ )		0	
	Zn <sub>d agua sobrenadante</sub> ( $mg \cdot L^{-1}$ )		0	
	$J_{POC}$ ( $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ )	0.015-0.1 <sup>(1,9)</sup>	0.011	Exp.
	$J_{Zn}$ ( $mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ )		0	
Degradación de materia orgánica rápida y lentamente biodegradable, de forma aerobia y anaerobia	$k_{POC1}$ ( $d^{-1}$ )	0.0027-0.35 <sup>(1,4,5,9-11,13-15)</sup>	0.066	10
	$\theta_{POC1}$	1.08 <sup>(1)</sup>	1.08	1
	$k_{MO2}$ ( $mgO_2 \cdot L^{-1}$ )	0.02-0.6 <sup>(1,4,7,9,12-15)</sup>	0.1	1
	$k_{POC1SO4}$ ( $d^{-1}$ )	0.012-0.035 <sup>(1,10,13)</sup>	0.012	10
	$\theta_{POC1SO4}$	1.15 <sup>(1)</sup>	1.15	1
	$k_{MSO4}$ ( $mgSO_4 \cdot L^{-1}$ )	0.48-156 <sup>(4-7,9,12,14)</sup>	150	
	$f_{POC1}$	0.65-0.74 <sup>(1,15)</sup>	0.65	1
	$k_{POC2}$ ( $d^{-1}$ )	$2.7 \cdot 10^{-5} - 0.018$ <sup>(1,5,6,9-11,13,15)</sup>	0.0038	10
	$\theta_{POC2}$	1.08 <sup>(1)</sup>	1.08	1
	$k_{POC2SO4}$ ( $d^{-1}$ )	0.0018-0.0027 <sup>(1,10,13)</sup>	0.0009	10
Oxidación, desplazamiento y partición de FeS	$k_{FeS}$ ( $mgO_2 \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ )	0.0032-3.1 <sup>(1,4,5,7,9,12,13)</sup>	0.3	
	$\theta_{FeS}$	1.08 <sup>(1)</sup>	1.08	1
	$k_{disp}$ ( $mM^{-1} \cdot d^{-1}$ )	$10 \cdot 10^3$ <sup>(1,8,12,13)</sup>	10	1
	$\pi_{FeS}$ ( $L \cdot g^{-1}$ )	0.10-10 <sup>(1,13)</sup>	10	1
Oxidación de ZnS y partición	$k_{ZnS}$ ( $mgO_2 \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ )	0.001-0.026 <sup>(1,8,12,13,16)</sup>	0.001	1
	$\theta_{ZnS}$	1.08 <sup>(1)</sup>	1.08	1
	$\pi_{Zn}$ ( $L \cdot g^{-1}$ )	0.3-2.0 <sup>(2)</sup>	5	Exp.
1: Di Toro <i>et al.</i> (1996, 2001)		6: Boudreau <i>et al.</i> (1998)	11: Meysman <i>et al.</i> (2003b)	
2: Campana <i>et al.</i> (2005)		7: Wang y Van Cappelen (1996)	12: Choi <i>et al.</i> (2006)	
3: Boudreau (1999)		8: Canavan <i>et al.</i> (2007)	13: Carbonaro <i>et al.</i> (2005)	
4: Boudreau (1996)		9: Wijsman <i>et al.</i> (2003)	14: Dittrich <i>et al.</i> (2009)	
5: Cai <i>et al.</i> (2010)		10: Westrich y Berner (1984)	15: Soetaert <i>et al.</i> (1996)	
			16: Hong <i>et al.</i> (2011)	



**Figura 112.** Resultados de la simulación 1. Se muestran los perfiles de las variables modeladas en líneas continuas y los datos experimentales en puntos.

En cuanto a la aproximación de los perfiles del modelo a los datos experimentales, únicamente se pueden comparar los datos de POCT, que es la variable determinada analíticamente. Dado que la fracción de POC1 asignada inicialmente es muy baja (1%) y la de POC2 tampoco representa una fracción muy elevada (11.4%), el agotamiento de la primera y la reducción de la segunda apenas tienen efecto sobre la concentración de POCT, por lo que el resultado del modelo se encuentra entre los datos experimentales, excepto el aumento medido en la última campaña que no se ha podido reproducir mediante el flujo introducido en el modelo. A la vista de los resultados, parece difícil que dicho aumento se haya producido debido a un flujo de POC, ya que se necesitaría un flujo muy elevado para provocar un aumento de tal magnitud. Este aspecto se aborda en una simulación posterior.

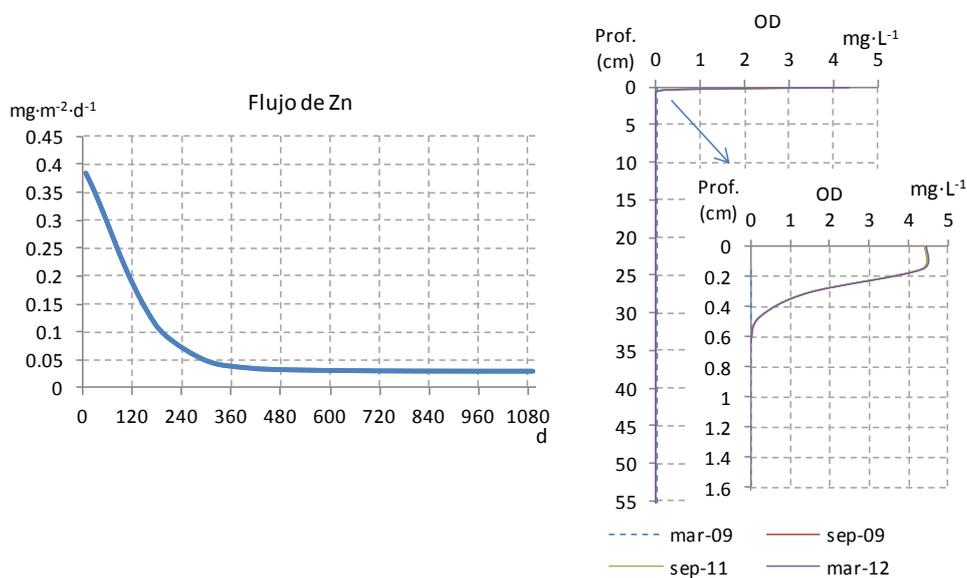
El FeS aumenta en lugar de disminuir, que es lo que se pretende conseguir para aproximar los resultados del modelo a los datos experimentales. Con relación a los resultados del modelo, se puede observar una disminución en los primeros 5 cm debida principalmente al proceso de oxidación, aunque también a la reacción de formación de ZnS a partir de FeS. En las capas más profundas se produce un aumento, que es mayor hasta unos 20 cm de profundidad, por debajo de la cual el aumento producido es menor debido a una menor disponibilidad de sulfatos y de sustrato.

Por tanto, para aproximar los resultados del modelo a los datos experimentales es necesario aumentar la disponibilidad de oxígeno, también se puede aumentar la velocidad de oxidación, ya que el primer valor probado es un valor central del rango bibliográfico. Estos cambios se abordan en las simulaciones 2 y 3.

La variable ZnS aumenta rápidamente desde el inicio de la simulación, encontrándose a los 6 meses al nivel al que permanecerá relativamente estable durante el resto del periodo simulado. Esto es debido a que se ha asumido una velocidad de formación de ZnS a partir del Zn disuelto muy alta, lo que provoca que el Zn presente en forma disuelta pase rápidamente a forma de ZnS si hay FeS disponible para que se dé la reacción de desplazamiento. Por un lado, este rápido secuestro de Zn provoca que la concentración de Zn disuelto sea muy baja, mucho menor que la medida experimentalmente en mar-12, pero por otro lado favorece la permanencia de Zn en el sedimento, disminuyendo la difusión de Zn hacia el agua, que disminuye al disminuir la concentración de Zn disuelto. En función de los resultados experimentales se debería bajar la constante cinética de la reacción de desplazamiento ( $k_{disp}$ ) para que la concentración de Zn disuelto se mantuviera en los niveles medidos en mar-12, aunque ello implicaría una mayor liberación de Zn desde el sedimento acompañada de una disminución de la concentración de éste en el sedimento. Más adelante se plantean simulaciones en las que se reduce el valor de  $k_{disp}$  para obtener unos resultados de Zn disuelto más próximos a los medidos experimentalmente (simulaciones 4 y 5).

En la simulación 1 la variable  $Zn_{dad}$  ( $Zn$  disuelto+adsorbido) también disminuye notablemente en el periodo simulado debido a que la fracción disuelta disminuye constantemente para formar  $ZnS$ , como ya se ha comentado antes.

En la simulación 1 no se ha incluido un flujo de  $Zn$  desde la columna de agua hacia el sedimento, el cual sería necesario para reproducir el aumento de  $ZnS$  encontrado en los datos experimentales en mar-12. Más adelante se muestra una simulación realizada para estimar los flujos de POC y  $Zn$  necesarios para reproducir dicho aumento (Sim. 6). Lo que sí se ha estudiado en la simulación 1 es el flujo de  $Zn$  del sedimento hacia la columna de agua (Figura 113). En dicha figura se puede observar cómo el flujo experimenta una bajada importante en los primeros 180 días, coincidiendo con el descenso del zinc disuelto (Figura 112). A partir de los 360 días se estabiliza en un valor considerablemente más bajo que el inicial, aunque continúa disminuyendo pero de forma menos acusada, debido a que la concentración de zinc disuelto es cada vez más baja. Así, los valores obtenidos para el flujo varían entre  $0.396$  y  $0.031$   $mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ , que es un rango de variación muy amplio; por otro lado se puede obtener el flujo diario medio a partir del flujo acumulado en el periodo simulado, el cual resulta de  $0.072$   $mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ . Este valor medio se encuentra en el orden de magnitud de los valores publicados en otros estudios:  $0.012$   $mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$  (Yu *et al.* 2000),  $0.015$   $mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$  (Ponce *et al.* 2000),  $0.043$   $mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$  (Canavan *et al.* 2007).



**Figura 113.** Simulación 1. Flujo de  $Zn$  ( $mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ ) a lo largo del periodo simulado y perfil de OD ( $mg \cdot L^{-1}$ ) en los momentos correspondientes a los muestreos.

Mediante el análisis de los resultados de la simulación 1 (Figura 112-Figura 113) se ha podido comprobar que el modelo reproduce de manera lógica y razonable los procesos modelados, por lo que puede ser considerado como una herramienta fiable y de

gran utilidad para simular posibles escenarios que ayuden a comprender las variaciones observadas en el sedimento.

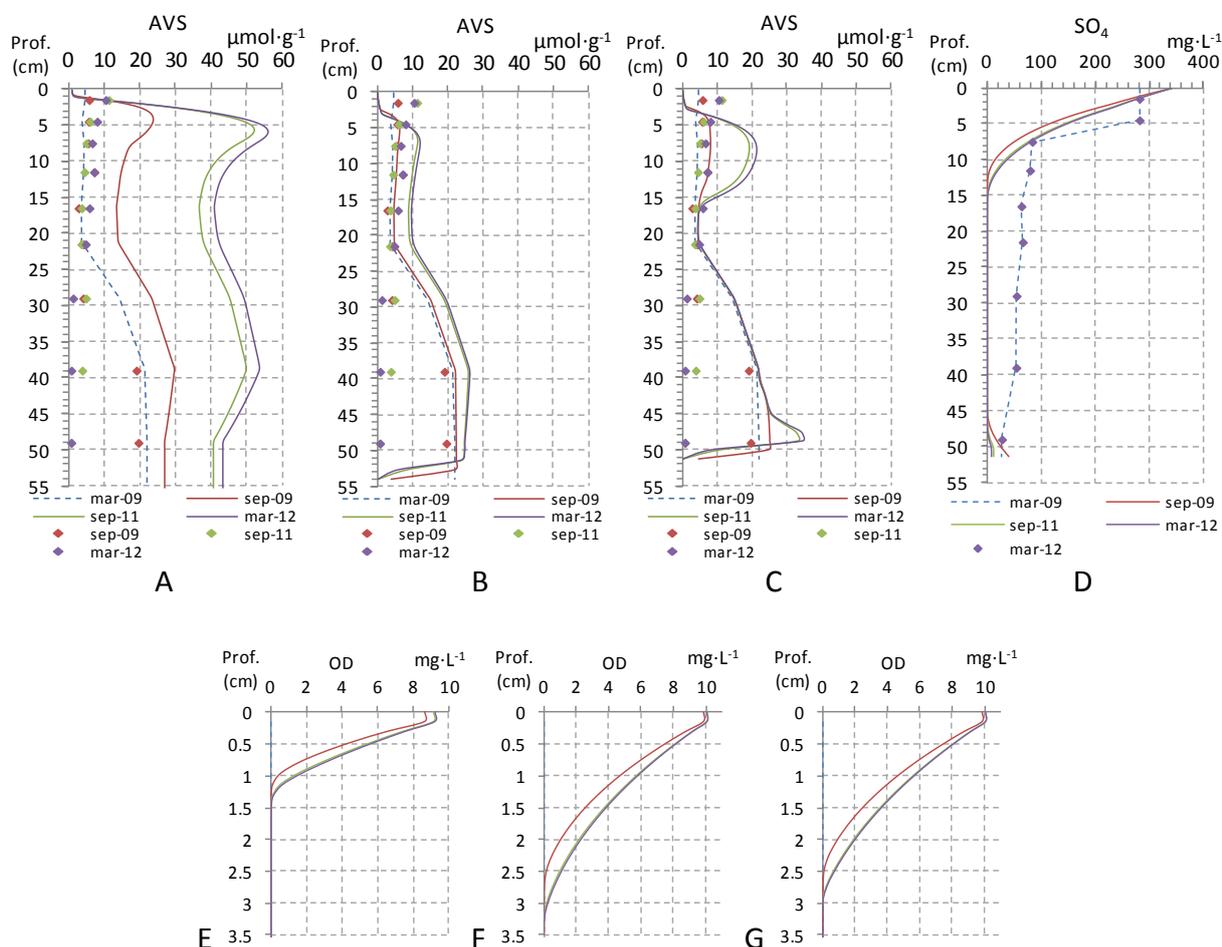
En la Figura 114 se muestran gráficos de AVS para sucesivas simulaciones en las que se han ido modificando parámetros para favorecer la oxidación de FeS, en concreto, se muestran los resultados de las simulaciones 2 y 3. En la Tabla 29 se presentan los valores de los parámetros modificados con respecto a la primera simulación. En la simulación 2 se han aumentado los siguientes parámetros: coeficiente de difusión del oxígeno, concentración de oxígeno disuelto en el agua sobrenadante, constantes cinéticas de oxidación de FeS y eliminación del flujo de POC desde la columna de agua. Adicionalmente, en la simulación 3 se han bajado las constantes de degradación aerobia y anaerobia y se ha introducido la influencia de un hipotético ullal, mediante la difusión de oxígeno desde la capa inferior del sedimento. La disminución de las constantes de degradación aerobia tiene la finalidad de disminuir el consumo de oxígeno por parte de la degradación y así permitir una mayor penetración del OD desde la columna de agua. Y la disminución de las constantes de degradación anaerobia tiene el objetivo de reducir la producción de sulfuros por degradación anaerobia de POC1.

**Tabla 29.** Valores de los parámetros modificados en las simulaciones 2, 3 y 3\*.

Parámetros	Sim. 1	Sim. 2	Sim. 3	Sim. 3*
$D_{pz}$ ( $m^2 \cdot d^{-1}$ )	$1 \cdot 10^{-6}$	=	=	=
$Z_{Dp}$ (m)	0.1	=	=	=
$D_{dOD}$ ( $m^2 \cdot d^{-1}$ )	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	=	=
$OD_{a-s}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	8.6	11	=	=
$OD_{ullal}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	0	0	3	3
$SO_{4a-s}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )				350
$J_{POC}$ ( $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ )	0.011	=	0	0
$k_{POC1}$ ( $d^{-1}$ )	0.066	=	0.0066	0.0066
$k_{POC1SO4}$ ( $d^{-1}$ )	0.012	=	0.0012	0.0012
$k_{POC2}$ ( $d^{-1}$ )	0.0038	=	0.00038	0.00038
$k_{POC2SO4}$ ( $d^{-1}$ )	0.0009	=	0.00009	0.00009
$k_{MSO4}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	150	=	=	0.5
$k_{FeS}$ ( $mgO_2 \cdot L^{-1}$ ) $^{-1} \cdot d^{-1}$	0.3	1	3.1	3.1

Los resultados de estas dos simulaciones (Figura 114) indican que se produce una oxidación prácticamente total de AVS en los 4 cm más superficiales. Sin embargo, a pesar de que las condiciones son muy favorables para la oxidación de AVS, con valores muy modificados respecto a la simulación 1, no se consigue reproducir el descenso de AVS en las capas profundas del sedimento observado en las mediciones. Por tanto, la variación observada en los datos experimentales no puede explicarse únicamente por una posible oxidación de los sulfuros por oxígeno, sino que otros factores deben haber influido sobre ello.

A raíz de los resultados de las simulaciones 2 y 3 se decidió incorporar la modelación de los sulfatos, que hasta el momento habían sido introducidos como un perfil constante cuya función era limitar la degradación anaerobia en las capas más profundas debido a la menor concentración de sulfatos a través de la función de Monod.

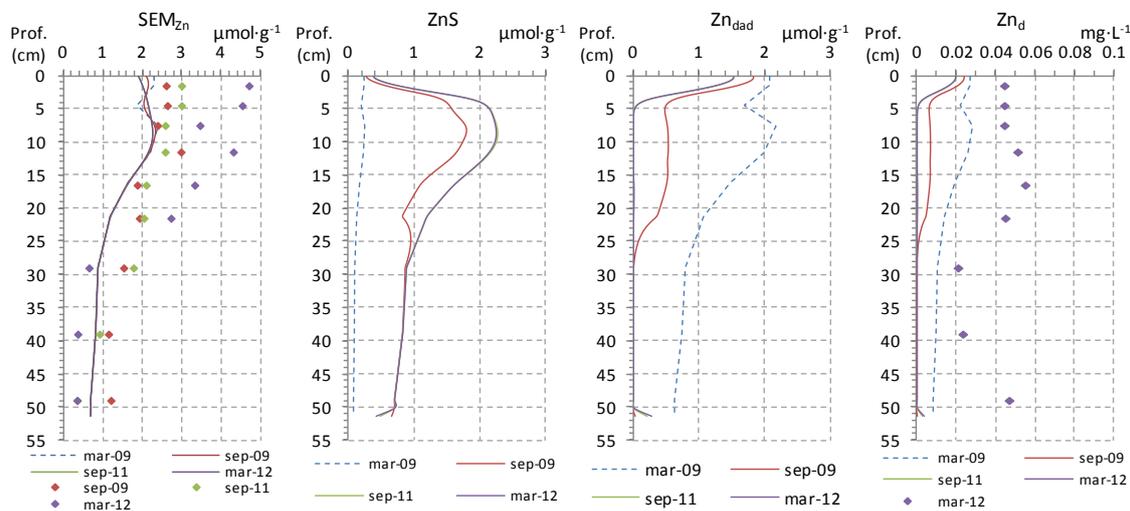


**Figura 114.** Resultados de AVS en las simulaciones 2 (A), 3 (B) y 3\* (C), de sulfatos en 3\* (D), de oxígeno disuelto (sim. 2: E; sim. 3: F, sim. 3\*: G). Se muestran los perfiles de las variables modeladas en líneas continuas y los datos experimentales en puntos.

Una vez incorporada la variable de sulfatos, se realizó la simulación 3\* (Tabla 29), cuyos resultados indican que a los 10 cm de profundidad los sulfatos habían sido prácticamente agotados (Figura 114D). El efecto sobre los AVS se muestra en la Figura 114C, en ella se puede observar que los AVS aumentan en la zona más superficial, en la que hay sulfatos disponibles, y permanecen en los valores de las condiciones iniciales a mayor profundidad debido a que el proceso de sulfatorreducción no puede tener lugar, a consecuencia del agotamiento de sulfatos. En la capa más profunda se puede observar una disminución inicial de AVS por oxidación (ocasionada por el suministro de oxígeno desde el hipotético *ullal*) y una posterior formación en la capa inmediatamente superior, debido a la disponibilidad de sulfatos derivada de la oxidación de sulfuros en la capa más profunda.

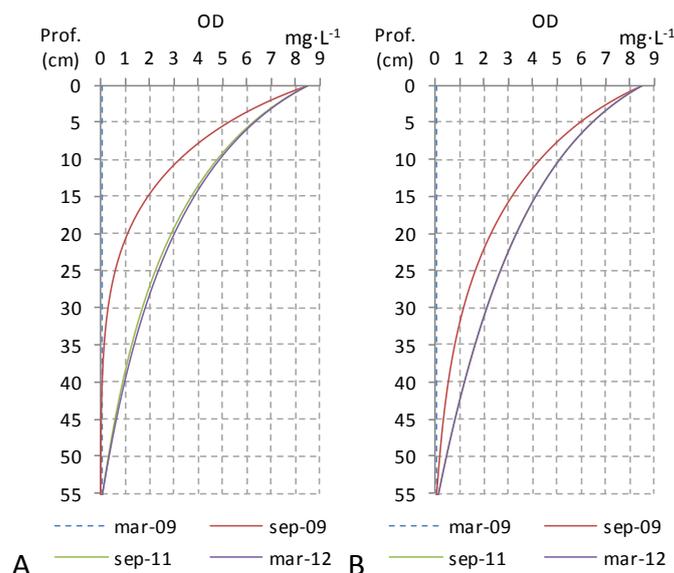
Mediante la introducción de la variable sulfatos en el modelo se ha podido limitar la formación de AVS, pero sigue sin poder reproducirse la disminución observada en los datos experimentales. Otros procesos que podrían haber contribuido son la oxidación anaerobia de sulfuros, por vía nitrato (Kamp *et al.* 2006) o vía óxidos de manganeso (Aller, 1988; Lovley, 1991; Schippers y Jorgensen, 2002), así como su transformación en pirita.

Las condiciones simuladas en los escenarios anteriores implican, como se ha visto, el agotamiento de AVS casi total, siendo el agotamiento de FeS completo y el de ZnS drástico pero no total (Figura 115). La oxidación del ZnS implica un aumento del  $Zn_{dad}$ , y consecuentemente, un aumento del Zn disuelto, lo que se traduce finalmente en un aumento importante del flujo de Zn hacia la columna de agua. En particular, para la simulación 3\* se registra un flujo medio de  $0.317 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .



**Figura 115.** Resultados de las variables de Zn en la simulación 3\*.

Otra prueba interesante a realizar con el modelo es averiguar si el OD podría llegar a penetrar hacia capas más profundas que las observadas en las simulaciones 1 a 3, en el hipotético caso de que desaparecieran los consumos de oxígeno. Este escenario se puede simular igualando a cero las constantes cinéticas de los procesos que consumen oxígeno. El resultado se muestra en la Figura 116, en la que se puede observar que el OD sí que podría llegar a difundirse hasta capas más profundas del sedimento, alcanzándose concentraciones superiores a  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  hasta una profundidad de 30 cm. Además se muestra el efecto del coeficiente de difusión, mostrando los resultados para los coeficientes de difusión empleados en las simulaciones 1 ( $7.5\cdot 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ ) y 2-3 ( $2\cdot 10^{-4} \text{ m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ ). En ambos casos el perfil de OD al final del periodo es muy similar, la diferencia debida a los distintos coeficientes se puede observar en el perfil correspondiente a sep-09. Para el coeficiente mayor, en sep-09 el OD ha penetrado a mayor profundidad y ha alcanzado concentraciones superiores en las capas más superficiales.



**Figura 116.** Perfil de oxígeno disuelto en un escenario sin procesos que consumen oxígeno ( $OD_{inicial} = 0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $OD_{a-s} = 8.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $D_d (\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}) = 7.5\cdot 10^{-5}$  (A),  $2\cdot 10^{-4}$  (B)).

En las simulaciones 4-5 (Tabla 30) se abordan aspectos sobre las variables relacionadas con el Zn. En primer lugar se asigna un valor considerablemente menor para la  $k_{disp}$  (Sim. 4) y en segundo lugar se reduce el coeficiente de partición ( $\pi_{Zn}$ ) (Sim. 5), para observar el efecto que tendrían estos cambios sobre los perfiles de ZnS,  $SEM_{Zn}$  y ZnT así como sobre el flujo de zinc.

**Tabla 30.** Valores de los parámetros modificados en las simulaciones 4-5.

Parámetros	Sim. 1	Sim. 4	Sim. 5
$D_{dOD} (\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1})$	$7.5\cdot 10^{-5}$	$2\cdot 10^{-4}$	=
$OD_{a-s} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	8.6	11	=
$J_{POC} (\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	0.015	0	=
$k_{disp} (\text{mM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$	10	0.1	=
$\pi_{Zn} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	5	=	2

En la Figura 117 se puede observar que bajando la  $k_{disp}$ , la concentración de las variables  $Zn_{dad}$  y Zn disuelto alcanzan valores mayores, aproximándose más el Zn disuelto a los datos experimentales, aunque quedando por debajo de éstos. No obstante, cabe mencionar que el valor de la  $k_{disp}$  asignado en estas simulaciones es muy bajo en comparación con los valores comúnmente utilizados en otros trabajos de modelación (Tabla 28), aunque sería el necesario para mantener los valores de la variable Zn disuelto en el orden de magnitud de los datos experimentales. Ello implica una importante disminución de la variable ZnS, lo que finalmente se traduce en una disminución en las variables  $SEM_{Zn}$  y ZnT, debido a un aumento considerable del flujo de salida de Zn ( $0.340 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  en término medio).

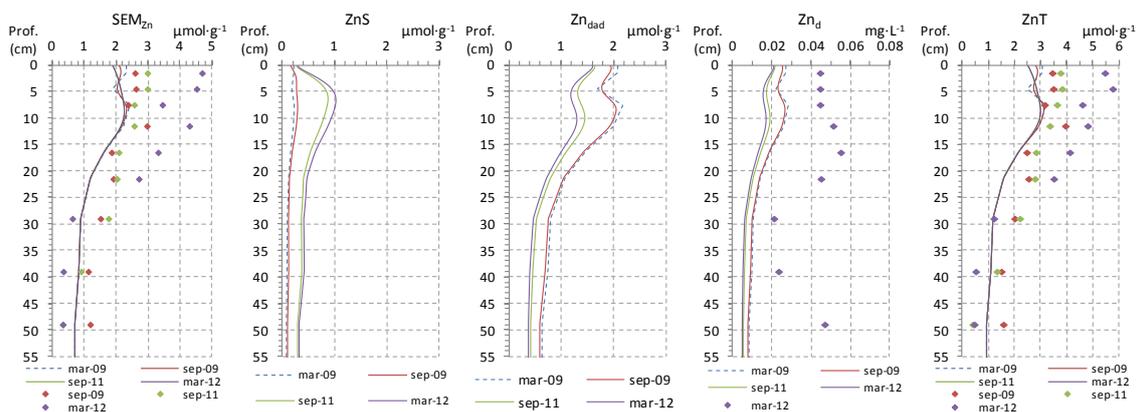


Figura 117. Resultados de la simulación 4.

Otra posibilidad para aumentar la fracción disuelta de Zn es disminuir el coeficiente de partición, al cual se ha asignado inicialmente el valor medio de los obtenidos a partir de las mediciones de Zn en el agua intersticial y de Zn total en el sedimento realizadas en mar-12. En la Tabla 30 se muestran las condiciones de la simulación 5 en la que se ha bajado el coeficiente de partición del Zn a  $2 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ . En la Figura 118 se muestran los resultados de esta simulación. En ella se puede observar que en un primer periodo (hasta sep-09) la concentración de  $\text{Zn}_d$  se mantiene en torno a los datos experimentales, mientras que en sep-11 se encuentra ya en niveles inferiores. El flujo aumenta considerablemente con esta nueva condición, adquiriendo un valor medio de  $0.696 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .

Estas dos simulaciones aproximan los resultados de zinc disuelto a los valores experimentales, pero implican flujos elevados de zinc hacia la columna de agua y disminuciones de éste en el sedimento. Por ello, y debido a que el valor de  $k_{\text{disp}}$  es considerablemente inferior al rango bibliográfico, se considera que la calibración de esta constante es un tema a desarrollar en un futuro.

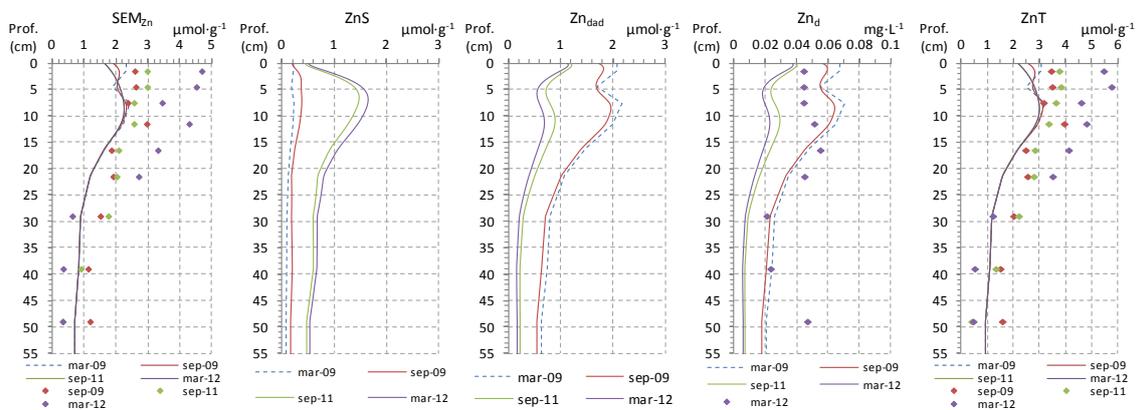


Figura 118. Resultados de la simulación 5.

Finalmente se ha realizado una simulación en la que se ha introducido un flujo de  $Zn_{\text{dad}}$  desde la columna de agua y se ha incrementado notablemente el flujo de carbono. El objetivo de esta simulación era estimar el flujo que habría sido necesario para provocar el aumento registrado en los datos experimentales para las concentraciones de carbono orgánico y zinc, en el último muestreo (mar-12). En la Tabla 31 se indican los valores asignados a los flujos, así como otros parámetros modificados para esta simulación y en la Figura 119 se presentan los resultados.

**Tabla 31.** Valores de los parámetros modificados en la simulación 6.

Parámetros	Sim. 6
$J_{\text{POC}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )	0.6
$f_{\text{POC1}}$	0.4
$f_{\text{POC2}}$	0.5
$J_{\text{Zn}}$ ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )	0.12

Como se puede observar en la Figura 119 el modelo reproduce un incremento importante de  $\text{POC}_{\text{total}}$  y  $\text{ZnT}$  en los cinco centímetros más superficiales, derivado de los flujos introducidos. Los flujos requeridos para reproducir dichos incrementos toman valores muy elevados (Tabla 31). En particular, el flujo de Zn impuesto equivaldría a considerar que durante los tres años habrían llegado a este punto, y se habrían mezclado con los allí presentes, sedimentos con una concentración de Zn de unos  $980 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Este valor, calculado a partir del flujo supuesto, la velocidad de sedimentación y la densidad y porosidad del sedimento<sup>11</sup>, es una concentración extremadamente alta, aunque dadas las concentraciones medidas en la acequia del puerto de Catarroja ( $772 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), podría ser que los sedimentos de la acequia Alqueresía pudieran alcanzar ese nivel. Por otro lado, el flujo de POC resulta asimismo muy elevado, realizando la misma estimación que para el Zn, el flujo introducido equivaldría a decir que los sedimentos depositados presentarían una concentración de POC de 7.5%. No obstante, parece más razonable relacionar el aumento producido en los datos experimentales de ambas variables con la heterogeneidad del sedimento, ya que un pequeño desplazamiento respecto al punto de muestreo podría habernos situado en una zona más afectada por los aportes de la acequia Alqueresía.

---

<sup>11</sup> 
$$\frac{J_{\text{Zn}}}{\omega_s \cdot \rho_s \cdot (1 - \phi)}$$

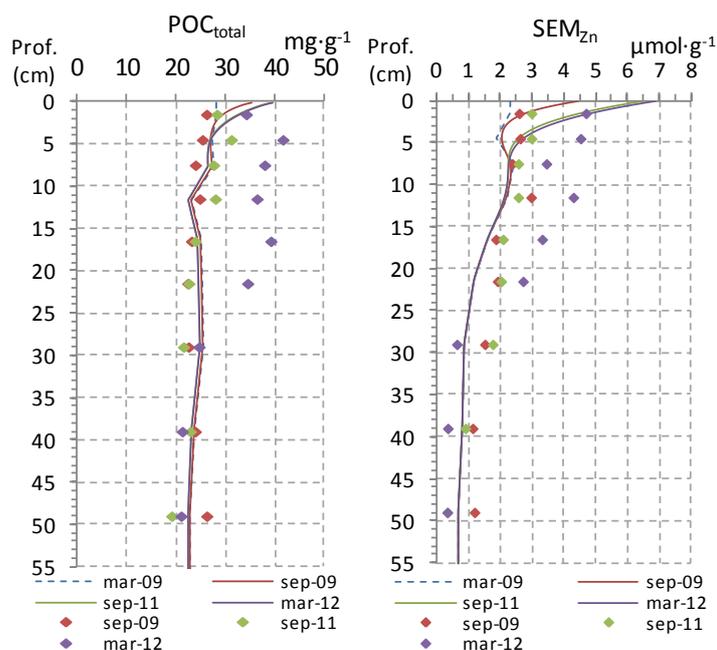


Figura 119. Resultados de la simulación 6.

La ejecución de la simulación 6 se considera interesante ya que por un lado se ha extraído la valoración anterior y, por otro lado, se ha observado que el flujo provoca un aumento muy localizado en las capas superficiales. Una mayor penetración, para acercarse más a los datos experimentales, no ha sido posible debido a la aparición de problemas de inestabilidad numérica al aumentar el coeficiente de mezcla particulada para simular una mayor mezcla. En este sentido, sería interesante que en el modelo a desarrollar en una siguiente fase se incluya la posibilidad de simular alteraciones de tipo impulso, para poder escenificar eventos singulares de resuspensiones muy intensas e incluso desplazamientos de sedimentos por efecto de temporales intensos con fuertes avenidas. Además, se hace necesaria la incorporación del proceso de crecimiento del sedimento, por sedimentación de nuevas capas de sedimento.



## 6. Conclusiones

---

A partir del análisis y discusión de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral, se pueden destacar las siguientes conclusiones.

Sobre la Fase I de estudio del sedimento superficial del lago de la Albufera y su entorno:

1. Se han analizado y discutido los resultados de las variables estudiadas (humedad, materia orgánica, carbono orgánico oxidable, sulfuros ácidos volátiles, metales extraídos simultáneamente y metales totales) en 9 puntos del lago, así como su variación temporal entre muestreos y su posible distribución en 4 zonas del lago (norte, centro, sur, sureste). Adicionalmente, se han estudiado las mismas variables en tres puntos del entorno del lago, dos acequias (acequia Overa, puerto de Catarroja) y un canal de salida (gola de Puchol).

2. Los resultados obtenidos para el sedimento superficial por un lado actualizan aspectos conocidos hasta el momento, como los altos contenidos de materia orgánica y concentraciones de metales pesados que varían entre niveles de enriquecimiento mínimo y significativo. Por otro lado, se aporta nueva información sobre los sedimentos, como la presencia de sulfuros ácidos volátiles en concentraciones apreciables ( $8.45-48.50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), suficientes para mantener los metales pesados estudiados inmovilizados en forma de sulfuros metálicos.
3. Se ha identificado una zona central diferente del resto, con mayores valores de las variables generales (humedad y materia orgánica) y menores valores de AVS. Estas características parecen estar determinadas por la proximidad de los puntos a las matas de vegetación palustre, que son fuente de materia orgánica, al tiempo que pueden mantener unas condiciones favorables para la oxidación de AVS. El resto de zonas analizadas en esta primera fase presentaron resultados similares para estas variables.
4. La variación temporal, entre muestreos, de las variables humedad y materia orgánica pueden considerarse poco significativas, mientras que la concentración de AVS presentó una variación temporal importante. Entre el primer (mar-07) y segundo (sep-07) muestreos se produjo una disminución significativa en los puntos del lago, para mantenerse en los niveles del segundo o incluso aumentar ligeramente en algunos puntos en el tercer muestreo (sep-08), de lo que se concluye que permanecieron estables dentro de un amplio rango de variación. La variación experimentada entre finales de invierno y finales de verano no presentó la dependencia de la temperatura esperada (mayor producción de sulfuros a mayor temperatura), de lo que se deduce que la temperatura no ejerció una influencia muy importante sobre la concentración de AVS en el lago.
5. En cuanto a los puntos del entorno del lago (PC, AO y GP), éstos presentaron concentraciones muy altas de AVS para contenidos de materia orgánica similares a los del lago. Entre ellos destaca el punto PC con concentraciones de AVS superiores a  $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  y de materia orgánica en torno al 16%. En estos puntos, la variación de AVS sí que presentó un aumento con la temperatura, aumentando de mar-07 a sep-07. Sin embargo, disminuyeron de sep-07 a sep-08.
6. La contaminación del sedimento por los metales pesados Cd, Cu, Ni, Pb y Zn fue evaluada mediante diferentes herramientas: la diferencia  $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ , los niveles TEL y PEL de las guías de calidad de sedimento y los índices de contaminación. A partir de los resultados de las tres herramientas empleadas, se puede decir que en el momento en el que se realizaron los muestreos existía una reserva de AVS suficiente para mantener los metales inmovilizados en la fase sólida del sedimento, en forma de sulfuros metálicos, por lo que según este indicador no deberían ejercer un efecto tóxico importante. No obstante, en algunos puntos del lago las concentraciones totales de algunos de los metales estudiados (Cd, Ni y Zn principalmente) fueron

elevadas, situándose próximas a los PEL y con valores altos de los índices de contaminación. Los puntos más contaminados en el lago fueron 1 y 11, ambos situados próximos a las desembocaduras de acequias que reciben aportes de aguas residuales tratadas. En el entorno destacó el punto PC con concentraciones de metales extraordinariamente altas. Por todo ello, los sedimentos no pueden considerarse no tóxicos o poco contaminados ya que, a pesar de la disponibilidad de AVS, los metales pueden movilizarse a otras fases más lábiles en caso de un aumento de las condiciones de oxigenación, que pueda dar lugar a la oxidación de los AVS, o ser bioacumulados por diferentes organismos en función de sus hábitos alimentarios.

7. En cuanto a la evolución de la concentración total de metales pesados, no se ha observado una disminución significativa de las concentraciones respecto a las medidas en 1999 por Peris y Requena (2001) pese a las actuaciones emprendidas para mejorar la calidad de los afluentes al lago. Ello podría deberse a que el sedimento extraído representa una mezcla del analizado en dicho estudio y el nuevo material sedimentado desde ese año, además de que puede encontrarse mezclado debido a la facilidad de resuspensión y posible redistribución que se dan en el lago. En este sentido, la calidad de los afluentes del lago puede verse deteriorada a su paso por algunas de las acequias que presentan altos niveles de contaminación.

Sobre la Fase II de estudio del perfil en profundidad del sedimento del lago de la Albufera:

1. Con relación al análisis del agua intersticial cabe destacar las elevadas concentraciones de nitrógeno amoniacal ( $> 40 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ ), las cuales indican una baja disponibilidad de oxígeno para que pueda tener lugar el proceso de nitrificación así como una alta capacidad potencial de liberación de amonio hacia la columna de agua. Se midieron concentraciones detectables de Zn disuelto, que resultaron no tóxicas en base al criterio de calidad del agua intersticial, e indicaron una gran capacidad del sedimento para inmovilizar metales, pero no de forma completa para este metal.
2. Respecto a los resultados del sedimento, se confirma una conclusión general ya apreciada en la Fase I, relacionada con la diferencia existente entre los puntos perimetrales y el punto central, identificada tanto en las características generales del sedimento como en los niveles de AVS y metales.
3. El punto 6 fue significativamente diferente de 1 y 11, presentando a lo largo del perfil valores mayores de fracción de limos, humedad, materia orgánica y porosidad, y menor densidad. Así mismo, el contenido de AVS también fue menor, con un perfil más uniforme con la profundidad que en los puntos perimetrales.
4. Una de las conclusiones más importantes es la constatación de un cambio progresivo del sedimento a un estado más oxidado, en el periodo abarcado por la tesis (2007-

- 2012). Prueba de ello, es que la concentración de AVS ha experimentado una disminución significativa entre muestreos y en relación con los resultados de la Fase I, especialmente en los puntos 1 y 11. La apreciación de un aclarado de los sedimentos, y la observación de unas mejores condiciones de oxigenación en el agua sobrenadante son también indicadores del cambio observado.
5. La evaluación de la contaminación por metales pesados ha sido realizada mediante los indicadores ya empleados en la Fase I. En base a las tres herramientas empleadas se puede decir que, en los puntos 1 y 11, el indicador  $(\Sigma\text{SEM-AVS})/f_{\text{OC}}$  presentó valores asociados a sedimentos que no producen efectos tóxicos. En contraste, las concentraciones totales de metales entre la superficie y 25 cm de profundidad alcanzaron niveles de toxicidad probable según las SQGs, especialmente para níquel y zinc. Por tanto, en estos puntos los sedimentos no deben ser considerados como no tóxicos o de bajo riesgo de producir efectos adversos sobre la comunidad biológica. Para llevar a cabo una evaluación del sedimento definitiva sería conveniente complementar las analíticas realizadas con evaluaciones de la respuesta biológica, mediante bioensayos y/o análisis de la bioacumulación en la fauna del lago.
  6. A diferencia de los anteriores, el punto 6 presentó concentraciones bajas de los metales estudiados, situándose por debajo de los PEL y en niveles correspondientes a las concentraciones de fondo en todo el perfil. De hecho, los resultados de este punto junto con los correspondientes a las capas más profundas de los puntos 1 y 11, podrían considerarse como los niveles de fondo para los sedimentos del lago. Por consiguiente, se proponen los siguientes niveles de fondo: Cd ( $0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Cu ( $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Ni ( $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Pb ( $21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y Zn ( $63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).
  7. Mediante los ensayos de agitación del sedimento en condiciones aerobias para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno del sedimento, se ha constatado que el sedimento ejerce una demanda de oxígeno importante, especialmente en una capa superficial de unos 20 cm de espesor, en torno a los  $16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Adicionalmente, en estos ensayos se evaluó la liberación de nutrientes (N y P) y Zn al agua. La liberación de fósforo en esta capa fue importante en los puntos 1 ( $58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y 11 ( $120 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) mientras que fue menos importante en el punto 6 ( $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). El nitrógeno se liberó de forma similar en los tres puntos ( $0.76$ ,  $0.62$ ,  $0.68 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  en 1, 6 y 11 respectivamente). En ambos casos, N y P, la liberación medida supuso porcentajes considerables de las concentraciones totales del sedimento medidas en otros estudios. En el caso del Zn la liberación fue detectada únicamente en los puntos 1 y 11, con valores máximos de  $7.4$  y  $12.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , representando una liberación respecto al metal total considerablemente inferior ( $\leq 5\%$ ) que la medida para nitrógeno y fósforo. Estos resultados ponen de manifiesto la capacidad del sedimento para aportar nutrientes y, en menor medida, zinc, especialmente en momentos en los que se produzca una resuspensión importante de sedimento, retrasando así su recuperación. De los valores medios de los 10 cm más superficiales se puede estimar

una reserva de nutrientes y de zinc potencialmente liberables de  $2.9 \text{ g P}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $29.3 \text{ g N}\cdot\text{m}^{-2}$  y  $0.25 \text{ g Zn}\cdot\text{m}^{-2}$ .

8. De todo lo anterior se desprende que el estudio en detalle de los perfiles ha proporcionado información muy relevante desde varios puntos de vista. Por un lado, se han observado diferentes comportamientos de la variación de AVS con la profundidad, obteniéndose perfiles característicos para cada uno de los puntos muestreados y se han detectado variaciones entre muestreos que afectan a todo el perfil del sedimento. Por otro lado, se ha podido delimitar una capa superficial de 30 cm de espesor de sedimentos más contaminados por metales pesados y con una capacidad potencial de demanda de oxígeno y de aporte de nutrientes mayor que los sedimentos más profundos. La discretización realizada ha posibilitado además observar que el punto 6 en toda la profundidad estudiada, así como los sedimentos más profundos de los puntos 1 y 11, han presentado concentraciones de metales pesados en torno a los valores de fondo empleados en el cálculo de los índices de contaminación. Ello ha permitido formular una primera aproximación a los valores de fondo de los metales pesados estudiados para los sedimentos del lago, lo que supone una aportación importante de cara a la evaluación de sedimentos del lago y como procedimiento a seguir para el estudio de los niveles de fondo en masas de agua similares.
9. En los doce años transcurridos desde el último estudio llevado a cabo sobre los sedimentos no se han observado cambios significativos en las concentraciones de metales pesados en los sedimentos del lago de la Albufera. Ello puede estar relacionado con la vulnerabilidad a la resuspensión y posible redistribución de los sedimentos, lo que dificulta la observación de una mejora en cuanto al contenido de metales en los sedimentos más recientes, asociada a las medidas ejecutadas para la recuperación del lago. Por tanto, el sedimento constituye todavía un elemento retardador de la recuperación ambiental del lago.

Sobre el modelo matemático desarrollado:

1. Se ha desarrollado un modelo matemático unidimensional en profundidad que incluye los principales procesos biogeoquímicos relacionados con los sulfuros y los metales, como son la producción de sulfuros por descomposición anaerobia de la materia orgánica y su oxidación, la formación de sulfuros metálicos y su oxidación, la adsorción de metales mediante un equilibrio de partición y el flujo del metal disuelto hacia la columna de agua.
2. Mediante los escenarios simulados se ha comprobado que el modelo reproduce adecuadamente las variaciones asociadas a los procesos implementados en el mismo, como el agotamiento del oxígeno en los primeros milímetros a consecuencia de los procesos de oxidación, la producción de sulfuros por degradación de materia orgánica

y la limitación de este proceso por parte de los sulfatos, o la mayor liberación de zinc en condiciones de mayor disponibilidad de oxígeno.

3. Respecto a los AVS, las simulaciones realizadas no han logrado reproducir la variación encontrada en los datos de AVS, ni aun imponiendo condiciones de oxigenación elevadas y disminuyendo los consumos por parte de la materia orgánica, de lo que se concluye que es necesario incorporar otros procesos como la piritización o la oxidación de sulfuros en condiciones anóxicas, que pueden haber influido para dar lugar al descenso observado en los AVS.
4. Así mismo, se han revelado otros aspectos mejorables en el mismo, que requieren un incremento sustancial del nivel de complejidad y quedan fuera del alcance de la presente tesis doctoral, por lo que se considera conveniente pasar a un software especializado y progresar en el conocimiento de la modelación de la diagénesis del sedimento en una fase posterior. No obstante, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado como una primera aproximación a la modelación de los procesos biogeoquímicos del sedimento, no abordada hasta el momento en ningún estudio en el caso de la Albufera.
5. Entre los aspectos a desarrollar en un futuro se encuentran la incorporación de procesos como el de crecimiento del sedimento mediante la sedimentación de nuevas capas sobre éste, otros procesos biogeoquímicos adicionales como la formación de pirita, la posibilidad de simular la resuspensión y movilización del sedimento a consecuencia de fuertes temporales y/o avenidas, o la adecuación del modelo para poder hacer que los parámetros de transporte y/o cinéticos puedan variar en función del tiempo y/o de la profundidad.

## 7. Bibliografía

---

- Allen HE, Fu G, Boothman W, Di Toro DM, Mahony JD (1991). Determination of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediment. EPA-821-R-91-100.
- Allen HE, Fu G, Deng B (1993). Analysis of Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. Environ Toxicol Chem 12:1441-1453.
- Allen HE, Hall RH, Brisbin TD (1980). Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. Environ Sci Technol 14:441-443.
- Aller RC, Rude PD (1988). Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. Geochim Cosmochim Acta 52:751-765.
- Almeida CM, Mucha AP, Vasconcelos MT (2005). The role of a salt marsh plant on trace metal bioavailability in sediments. Env Sci Pollut Res 12:271-277.
- Alonso JL (2011). Los carófitos en la restauración de ecosistemas acuáticos. Un caso práctico en el Parc Natural de l'Albufera de València. Tesis doctoral. Universitat de València.
- Alves JPH, Passos EA, Garcia CAB (2007). Metals and acid volatile sulfide in sediment cores from the Sergipe river estuary, Northeast, Brazil. J Braz Chem Soc 18:748-758.
- Anderson DM, Morel FM (1978). Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. Limnol Oceanogr 23:283-295.

- Andreu V, Gimeno-García E (1999). Evolution of heavy metals in marsh areas under rice farming. *Environ Pollut* 104:271-282.
- Ankley GT, Di Toro D, Hansen DJ, Berry WJ (1996). Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environ Toxicol Chem* 15:2056-2066.
- Ankley GT, Mattson VR, Leonard EN, West CW, Bennett JL (1993). Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of the role of acid volatile sulphide. *Environ Toxicol Chem* 12:315-320.
- Antequera M, Ruiz A (2006). Formas de gestión de material dragado. Situación en España. En *Caracterización y gestión de sedimentos y dragados. II Jornadas INTERSED (Red de Intercambio de Conocimiento sobre Sedimentos. Libro de resúmenes* (ISBN 84-690-0395-X). Santander, 184 pp.
- Bellés M, Rico A, Schuhmacher M, Domingo JL (1995). Reduction of lead concentrations in vegetables grown in Tarragona province, Spain, as a consequence of reduction of lead in gasoline. *Environ Internat* 21:821-825.
- Beneyto MC (2004). Evaluación de los rendimientos de depósitos de detención-aliviadero en redes de saneamiento unitarias en cuencas de la España húmeda. Tesis doctoral. Universidade da Coruña.
- Berner RA (1964a). Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California. *Mar Geol* 1:117-140.
- Berner RA (1964b). An idealized model of dissolved sulphate distribution in recent sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 28:1497-1503.
- Berner RA (1980). Early diagenesis. A theoretical approach. Princeton University Press, Princeton.
- Berner RA (1984). Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim Cosmochim Acta* 48:605-615.
- Berry WJ, Hansen DJ, Mahony JD, Robson DL, Di Toro DM, Shipley BP, Rogers B, Corbin JM, Boothman WS (1996). Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. *Environ Toxicol Chem* 15:2067-2079.
- Besser JM, Brumbaugh WG, Ivey CD, Ingersoll CG, Moran PW (2008). Biological and chemical characterization of metal bioavailability in sediments from Lake Roosevelt, Columbia river, Washington, USA. *Arch. Environ Contam Toxicol* 54:557-570.
- Blanco S, Romo S (2006). Ictiofauna del lago de la Albufera de Valencia: evolución histórica y situación actual. *Bol R Soc Esp His Nat (Sec Biol)* 101:45-56.
- Blasco J, Gomes T, García-Barrera T, Rodríguez-Romero A, González-Rey M, Morán-Roldán F, Trombini C, Miotk M, Gómez-Ariza JL, Bebianno MJ (2010). Trace metal concentrations in sediments from the southwest of the Iberian Peninsula. *Sci Mar* 74S1:99-106.
- Boluda R, Quintanilla JF, Bonilla JA, Sáez E, Gamón M (2002). Application of the Microtox<sup>®</sup> test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain). *Chemosphere* 46: 355-369.
- Bortone G, Arevalo E, Deibel I, Detzner HD, Proprijs L, Elskens F, Giordano A, Hakstege P, Hamer K, Harmsen J, Hauge A, Palumbo L, Veen J (2004). Sediment and dredged material treatment. Synthesis of the SedNet work package 4 outcomes. *J Soil Sedim* 4:225-232.
- Boudreau BP (1996). A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Comput Geosci* 22:479-496.
- Boudreau BP (1999). Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *J Paleolimnol* 22:227-251.

- Boudreau BP, Canfield DE (1988). A provisional diagenetic model for pH in anoxic porewaters: application to the FOAM site. *J Mar Res* 46:429-455.
- Boudreau BP, Mucci A, Sundby B, Luther G, Silverberg N (1998). Comparative diagenesis at three sites on the Canadian continental margin. *J Mar Res* 56:1259-1284.
- Brower H, Murphy TP (1994). Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. *Environ Toxicol Chem* 13:529-536.
- Buchman MF (1999). NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA HAZMAT Report 99-1, Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 12 pp.
- Burton ED, Bush RT, Sullivan LA (2006a). Reduced inorganic sulfur speciation in drain sediments from acid sulfate soil landscapes. *Environ Sci Technol* 40:889-893.
- Burton ED, Bush RT, Sullivan LA (2006b). Acid-volatile sulfide oxidation in coastal flood drains: iron-sulfur cycling and effects on water quality. *Environ Sci Technol* 40:1217-1222.
- Burton ED, Phillips IR, Hawker DW (2005). Reactive sulfide relationships with trace metal extractability in sediments from southern Moreton Bay, Australia. *Mar Pollut Bull* 50:583-608.
- Cai WJ, Luther III GW, Cornwell JC, Giblin AE (2010). Carbon cycling and the coupling between proton and electron transfer reactions in aquatic sediments in Lake Champlain. *Aquat Geochem* 16:421-446.
- Campana O, Rodríguez A, Blasco J (2005). Bioavailability of heavy metals in the Guadalete river estuary (SW Iberian Peninsula). *Ciencias Marinas* 31:135-147.
- Campana O, Rodríguez A, Blasco J (2009). Identification of a potential toxic hot spot associated with AVS spatial and seasonal variation. *Arch Environ Contam Toxicol* 56:416-425.
- Campana O, Simpson SL, Spadaro DA, Blasco J (2012). Sub-lethal effects of copper to benthic invertebrates explained by sediment properties and dietary exposure. *Environ Sci Technol* 46:6835-6842.
- Canavan RW, Van Cappellen P, Zwolsman JJG, Van den Berg GA, Slomp CP (2007). Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Sci Tot Environ* 381:263-279.
- Canet R, Chaves C, Pomares F, Albiach R (2003). Agricultural use of sediments from the Albufera Lake (eastern Spain). *Agr Ecosyst Environ* 95:29-36.
- Cano MA (2002). Contenidos totales y formas cambiables de Zn, Cu, Pb y Cd en suelos agrícolas de la zona suroccidental de Madrid. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- CAP. Conselleria d'Administració Pública (1990). Pla especial del Parc Natural de l'Albufera. València: Agència de Medi Ambient (assitència tècnica Epypsa).
- Caparuça HM, Válega M, Pereira E, Duarte AC (2004). Monitoring acid-volatile sulphide by a fast scan voltammetric method: application to mercury contamination studies in salt marsh sediments. *Anal Chem Acta* 524:127-131.
- Carbonaro RF, Mahony JD, Walter AD, Halper EB, Di Toro DM (2005). Experimental and modeling investigation of metal release from metal-spiked sediments. *Environ Toxicol Chem* 24:3007-3019.
- Casado-Martínez C (2006). Caracterización de material de dragado optimizando un método integrado de evaluación de la calidad ambiental. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz.
- Casado-Martínez MC, Blasco J, González-Castromil MA, Riba I, DelValls TA (2006). Interlaboratory assessment of marine bioassays to evaluate the environmental quality of coastal sediments

- in Spain. V. Whole sediment toxicity test using juveniles of the bivalve *Ruditapes philippinarum*. *Ciencias Marinas* 32:159-166.
- Casado-Martínez MC, Buceta JL, Belzunce MJ, Del Valls TA (2006) Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. *Environ Internat* 32:388-396.
- CEDEX. Centro de estudios y experimentación de obras públicas (1994). Recomendaciones para la gestión de dragados en puertos españoles. Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente.
- Chapman PM (1995). Ecotoxicology and pollution – key issues. *Mar Pollut Bull* 31:167-177.
- Chapra SC (1997). Surface water-quality modeling. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering.
- Chapra SC, Canale RP (2003). Métodos numéricos para ingenieros. McGraw-Hill/Interamericana.
- Charriau A, Lesven L, Gao Y, Leermakers M, Baeyens W, Ouddane B, Billon G (2011). Trace metal behaviour in riverine sediments: role of organic matter and sulfides. *App Geochem* 26:80-90.
- Chen Z, Mayer LM (1999). Sedimentary metal bioavailability determined by the digestive constraints of marine deposit feeders: gut retention time and dissolved amino acids. *Mar Ecol Prog Ser* 176:139-151.
- CHJ. Confederación Hidrográfica del Júcar (2004). Informe para la comisión europea sobre la conducción Júcar-Vinalopó. Comunidad Valenciana (España). Disponible online, último acceso agosto 2013: <http://www.chj.es/es-es/medioambiente/planificacionhidrologica>
- Choi JH, Park SS, Jaffé PR (2006). Simulating the dynamics of sulphur species and zinc in wetland sediments. *Ecol Model* 199:315-333.
- Copper DG, Morse JW (1998). Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ Sci Technol* 32:1076-1078.
- Cornwell JC, Morse JW (1987). The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Mar Chem* 22:193-206.
- Cross T, Summerfelt RC (1987). Oxygen demand of lakes: sediment and water column BOD. *Lake reserve manage* 3:109-116.
- De Jonge M, Blust R, Bervoets L (2010). The relation between Acid Volatile Sulfide (AVS) and metal accumulation in aquatic invertebrates: Implications of feeding behaviour and ecology. *Environ Pollut* 158:1381-1391.
- De Jonge M, Eyckmans M, Blust R, Bervoets L (2011). Are accumulated sulfide-bound metals metabolically available in the benthic oligochaete *Tubifex tubifex*? *Environ Sci Technol* 45:3131-3137.
- Del Barrio P, García A, García J, Álvarez C, Revilla J (2012). A model for describing the eutrophication in a heavily regulated coastal lagoon. Application to the Albufera of Valencia (Spain). *J Environ Manage* 112:340-352.
- Del Valls A, Casado-Martínez C (2006). Optimización de un método integrado para evaluar la calidad ambiental de materiales de dragado. Aplicación en la gestión de dragados de puertos españoles. II Jornadas INTERSED. Caracterización y gestión de sedimentos y dragados. Santander, España.
- Del Valls TA, Andrés A, Belzunce MJ, Buceta JL, Casado-Martínez MC, Castro R, Riba I, Viguri JR, Blasco J (2004). Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. *Trend Anal Chem* 23:819-828.

- Di Nanno MP, Curutchet G, Ratto S (2007). Anaerobic sediment potential acidification and metal release risk assessment by chemical characterization and batch resuspension experiments. *J Soil Sedim* 7:187-194.
- Di Toro DM (2001). *Sediment flux modeling*. John Wiley & Sons Intersciences Series, New York.
- Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Berry WJ (1996). A model of the oxidation of iron and cadmium sulfide in sediments. *Environ Toxicol Chem* 15:2168-2686.
- Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley, GT (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of Cadmium and Nickel in sediments. *Environ Sci Technol* 26:96-101
- Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Hicks B, Mayr SM, Redmond M (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environ Toxicol Chem* 9:1487-1502.
- Di Toro DM, McGrath JA, Hansen DJ, Berry WJ, Paquin PR, Mathew R, Wu KB, Santore RC (2005). Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: methodology and initial application. *Environ Toxicol Chem* 24:2410-2427.
- Di Toro DM, Zarba CS, Hansen DJ, Berry WJ, Swartz RC, Cowan CE, Pavlou SP, Allen HE, Paquin PR (1991). Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ Toxicol Chem* 10:1541-1583.
- Dittrich M, Wehrli B, Reichert P (2009). Lake sediments during the transient eutrophication period: Reactive-transport model and identifiability study. *Ecol Model* 220:2751-2769.
- Djordjević L, Živković N, Živković L (2012). Assessment of heavy metals pollution in sediments of the Korbevačka River in Southeastern Serbia. *Soil Sedim Contam* 21:889-900.
- Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, Meers E, Tack FMG (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci Total Environ* 407:3972-3985.
- Fan W, Wang WX (2003). Extraction of spiked metals from contaminated coastal sediments: A comparison of different methods. *Environ Toxicol Chem* 22:2659-2666.
- Fang T, Xiangdong L, Zhang G (2005). Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary South China. *Ecotoxicol Environ Saf* 61:420-431.
- Ferreira TO, Vidal-Torrado P, Otero XL, Macías F (2007). Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena* 70:79-91.
- Fiedler HD, Rubio R, Rauret G, Casals I (1999). Acid volatile sulfide determination in sediments using elemental analyzer with thermal conductivity detector. *Talanta* 48:403-407.
- Förstner U (1989). Assessment of metal mobility in sludges and solid wastes. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Metal Speciation in the Environment held in Cesme, Turkey. NATO ASI Series vol. G23. Springer-Verlag Berlin.
- Förstner U, Ahlf W, Calmano W (1993). Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Wat Sci Tech* 28:307-316.
- Foster IDL, Charlesworth SM (1996). Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrol Process* 10:227-261.
- Gimeno-García E, Andreu V, Boluda R (1996). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environ Pollut* 92:19-25
- Goldman SJ, Jackson K, Bursztynsky TA (1986). *Erosion and sediment control handbook*. McGraw-Hill. Nueva York, 454 pp.
- Gonzalez AM (2002). Oxidation chemistry of acid-volatile sulfide during analysis. *Environ Toxicol Chem* 21:980-983.

- Grabowski LA, Houpiis JL, Woods WI, Johnson KA (2001). Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain. *Chemosphere* 45:643-651.
- Guirado S (2008). Estudio de la evolución del aporte de nutrientes generados por la descomposición de la biomasa planctónica de la Albufera de Valencia. Influencia de la radiación solar. Proyecto final de carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universitat Politècnica de València.
- Hammerschmidt CR, Burton GA Jr. (2010). Measurements of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals are irreproducible among laboratories. *Environ Toxicol Chem* 29:1453-1456.
- Hansen DJ, Mahony JD, Berry WJ, Benyi SJ, Corbin JM, Pratt SD, Di Toro DM, Abel MB (1996). Chronic effect of cadmium in sediments on colonization by benthic marine organisms: an evaluation of the role of interstitial cadmium and acid-volatile sulfide in biological availability. *Environ Toxicol Chem* 15:2126-2137.
- Hare L, Carignan R, Huerta MA (1994). A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates, implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol Oceanogr* 37:1653-1668.
- Hernández-Crespo C., Martín M., Ferrís M., Oñate M., Torán M. 2010. Spatial variation of Acid Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) in sediments from Beniarriés, Amadorio and Guadalest reservoirs (Alicante, Spain). 20<sup>th</sup> SETAC Europe Annual Meeting. Science and Technology for Environmental Protection, Seville (Spain).
- Hong YS, Kinney KA, Reible DD (2011). Acid volatile sulfides oxidation and metals (Mn, Zn) release upon sediment resuspension: laboratory experiment and model development. *Environ Toxicol Chem* 30: 564-575.
- Hoop MA, Den Hollander HA, Kerdijk HN (1997). Spatial and seasonal variations of acid volatile sulphide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. *Chemosphere* 35:2307-2316.
- Howard DE, Evans RD (1993). Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial changes in sediment AVS. *Environ Toxicol Chem* 12:1051-1057.
- Hsieh YP, Chung SW, Tsau YJ, Sue CT (2002). Analysis of sulfides in the presence of ferric minerals by diffusion methods. *Chem Geol* 182:195-201.
- Hsieh YP, Shieh YN (1997). Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies. *Chem Geol* 137:255-261.
- Hsieh YP, Yang CH (1989). Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. *Limnol Oceanogr* 34:1126-1130.
- Huang P, Liu Z (2009). The effect of wave-reduction engineering on sediment resuspension in a large, shallow, eutrophic lake (Lake Taihu). *Ecol Engin* 35:1619-1623.
- Huerta-Díaz MA, Carignan R, Tessier A (1993). Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments. *Environ Sci Technol* 27:2367-2372.
- Huerta-Díaz MA, Tessier A, Carignan R (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *App Geochem* 13:213-233.
- ISO 6878 (2004). Determination of phosphorus. Ammonium molybdate spectrometric method.
- ITC-MMA.EECC-1/06. Instrucción técnica complementaria sobre determinaciones químicas y microbiológicas para el análisis de las aguas.
- ITGE (Instituto Tecnológico Geominero de España) (1994). Erosion y desertificación en España. ITGE, Madrid, 24 pp.

- Jiménez E (2010). Modelación matemática del proceso de nitrificación en dos etapas. Desarrollo de metodologías de calibración del modelo para un reactor SHARON y un proceso de fangos activados. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València.
- Jingchun L, Chongling Y, Spencer KL, Ruifeng Z, Haoliang L (2010). The distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediments from a mangrove forest and adjacent mudflat in Zhangjiang estuary, China. *Mar Pollut Bull* 60:1209-12016.
- Kamp A, Stief P, Schulz-Vogt HN (2006). Anaerobic sulfide oxidation with nitrate by a freshwater beggiatoa enrichment culture. *Appl Environ Microb* 72:4755-4760.
- Kelderman P, Osman AA (2007). Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Wat Res* 41:4251-4261.
- Kemp PF, Swartz RC (1986). Acute toxicity of interstitial and particle-bound cadmium to a marine infaunal amphipod. *Mar Environ Res* 26:135-153.
- Landner L, Reuther R (2005). Metals in society and in the environment. A critical review of current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk for adverse effects of Copper, Chromium, Nickel and Zinc. Springer Science + Business Media, Inc.
- Langeveld JG, Liefing HJ, Boogaard FC (2012). Uncertainties of stormwater characteristics and removal rates of stormwater treatment facilities: Implications for stormwater handling. *Wat Res* 46:6868-6880.
- Lasorsa B, Casa A (1996). A comparison of simple handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. *Mar Chem* 52:211-220.
- Lee BG, Lee JS, Luoma SN, Choi HJ, Koh CH (2000). Influence of acid volatile sulphide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. *Environ Sci Technol* 34:4517-4523
- Lee JS, Lee BG, Luoma SN, Yoo H (2004). Importance of equilibration time in the partitioning and toxicity of zinc in spiked sediment bioassays. *Environ Toxicol Chem* 23:65-71.
- Lee JS, Lee BG, Yoo H, Koh, Luoma SN (2001). Influence of reactive sulfide (AVS): and supplementary food on Ag, Cd and Zn bioaccumulation in the marine polychaete *Neanthes arenaceodentata*. *Mar Ecol Prog Ser* 216:129-140.
- Leonard EN, Cotter AM, Ankley GT (1996). Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment. *Environ Toxicol Chem* 15:1479-1481.
- Leonard EN, Mattson VR, Benoit DA, Hoke RA, Ankley GT (1993). Seasonal variation of acid volatile sulphide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesota lakes. *Hydrobiologia* 271:87-95.
- Lesven L, Gao Y, Billon G, Leermakers M, Ouddane B, Fischer J-C, Baeyens W (2008). Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. *Sci Tot Environ* 407:447-459.
- Li F, Hu YY, Liang SK, Wen YM, Song WW, Song MW (2010). Vertical profiles of Acid-volatile sulphide and toxicity of heavy metals in a municipal polluted river in PRD, China. 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE). IEEE conference publications.
- Li YH, Schoonmaker JE (2003). Chemical composition and mineralogy of marine sediments, pp. 1-35. In *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks* (ed. Mackenzie FT). Vol. 7 *Treatise on Geochemistry* (eds. Holland HD, Turekian KK), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Liu J, Yan C, Macnair MR, Hu J, Li Y (2007). Vertical distribution of Acid-volatile Sulfide and Simultaneously Extracted Metals in mangrove sediments from the Jiulong River Estuary, Fujian, China. *Env Sci Pollut Res* 14: 345-349

- Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manage* 19:81-97.
- Longhi D, Bartoli M, Viaroli P (2008). Decomposition of four macrophytes in wetland sediments: organic matter and nutrient decay and associated benthic processes. *Aquat Bot* 89:303-310.
- López J, Ballesteros BJ, Grima J (2003). Estado de la intrusión marina en la unidad hidrogeológica 08.26 Plana de Valencia Sur (Sector Oriental de la Península Ibérica). Tecnología de la intrusión de agua de mar en acuíferos costeros: países mediterráneos. IGME. Madrid.
- Lovley DR (1991). Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol Rev* 55:259-287.
- MAAMA. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2013). Confederación Hidrográfica del Júcar. Oficina de Planificación Hidrológica. Informe de seguimiento de indicadores de sequía en el ámbito territorial de la Confederación. Disponible online, último acceso agosto 2013: <http://www.chj.es/es-es/medioambiente/gestionsequia/Paginas/InformesdeSeguimiento.aspx>
- MacDonald DD, Carr RS, Calder FD, Long ER, Ingersoll CG (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology* 5:253-278.
- MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater sediments. *Arch Environ Contam Toxicol* 39:20-31
- Machado W, Carvalho MF, Santelli RE, Maddock JEL (2004). Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. *Mar Pollut Bull* 49:89-92.
- MAPA. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1994). Métodos oficiales de análisis. Madrid.
- Marín L (2007). Aproximación ecotoxicológica a la contaminación por metales pesados en la laguna costera del Mar Menor. Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- Martín M (2008). El sistema de filtros verdes del Tancat de la Pipa. *Ambienta* 83:53-56.
- Martín M, Hernández-Crespo C, Mondría M (2009). Estimación de la calidad de las aguas de descarga de sistemas unitarios. 2º Seminario de la Red de laboratorios de Hidráulica de España. Actividad experimental de I+D+I en ingeniería hidráulica en España. Madrid, España.
- Martín M, Oliver N, Hernández-Crespo C, Gargallo S, Regidor MC (2013). The use of free water surface constructed wetland to treat the eutrophicated waters of lake L'Albufera de Valencia (Spain). *Ecol Eng* 50:52-61.
- Martín M. (1998). Modelación de la calidad en aguas superficiales. Aplicación al caso de La Albufera de Valencia. Tesis Doctoral. Universitat de València.
- Martín-Díaz ML, Riba I, Casado-Martínez, Del Valls A (2006). Biodisponibilidad de metales en sedimentos de estuarios españoles utilizando *Carcinus maenas*. *Ciencias Marinas* 32:412-420.
- Martínez FJ (2003). Estudio agronómico y ambiental del riego con aguas depuradas en el cultivo del arroz. Aplicación a una línea de riego en el parque natural de la Albufera (Valencia). Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València.
- Menéndez M, Martínez M, Hernández O, Comín FA (2001). Comparison of leaf decomposition in two mediterranean rivers: a large eutrophic river and a oligotrophic stream (S Catalonia, NE Spain). *Internat Rev Hydrobiol* 86:475-486.

- Meysman FJR, Middelburg JJ, Herman PMJ, Heip CHR (2003). Reactive transport in surface sediments. II. Media: an object-oriented problem-solving environment for early diagenesis. *Comput Geosci* 29:301-318.
- Meysman FJR, Middelburg JJ, Herman PMJ, Heip CHR (2003). Reactive transport in surface sediments. I. Model complexity and software quality. *Comput Geosci* 29:291-300.
- Micó C (2005). Estudio de metales pesados en suelos agrícolas con cultivos hortícolas de la provincia de Alicante. Tesis doctoral. Universidad de Valencia.
- Micó C, Peris M, Recatalá L, Sánchez J (2007). Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Sci Tot Environ* 378:13-17.
- Miracle MR, García MP, Vicente E (1984). Heterogeneidad espacial de las comunidades fitoplanctónicas de la Albufera de Valencia. *Limnética* 1:20-31.
- MMA. Ministerio de Medio Ambiente (2004). Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia. Asistencia técnica TYPESA. Disponible online, último acceso agosto 2013: <http://www2.chj.gob.es/albufera/index.html>
- MMA (2004a). Estudio histórico de l'Albufera. En Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia.
- MMA (2004b). Geología. En Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia.
- MMA (2004c). Medio socioeconómico. En Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia.
- MMA (2004d). Sistema hídrico: apuntes. En Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia.
- MMA (2004e). Documento de conclusiones. En Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia.
- MMA (2004f). Caracterización de la calidad de aguas y sedimentos. En Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia.
- MMA (2004g). Construcción, calibración, validación y transferencia de los modelos de calidad de aguas. Sobek WQ. Fases 3 y 4. En Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia.
- MMA (2004h). Pruebas preliminares en zona piloto sobre la relación entre los sedimentos, los metales pesados y el ciclo de nutrientes. Informe final. Informe del DIHMA de la UPV en el marco del Estudio para el desarrollo sostenible de L'Albufera de Valencia.
- MMA (2004i). Modelos de transporte de sedimentos. DELFT-3D. Fases 3 y 4. En Estudio para el desarrollo sostenible de l'Albufera de Valencia.
- MMA. Ministerio de medio ambiente (2003). Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector de curtidos. Dirección General de Calidad Y Evaluación Ambiental.
- MMA. Ministerio de medio ambiente (2007). Manual para la gestión de vertidos. Autorización de vertido. Dirección General de Agua.
- MMAMRM. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2009a). Caracterización de los lodos de depuradoras generados en España.
- MMAMRM. Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino (2009b). Guía sobre las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas.
- MMAMRM. Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino (2009c). Esquema provisional de temas importantes. Confederación Hidrográfica del Júcar. Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino.

- Mondría M (2010). Infraestructuras y eutrofización en l'Albufera de València. El modelo Cabhal. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València.
- Moore PA Jr, Reddy KR, Graetz DA (1991). Phosphorus geochemistry in the sediment-water column of a hypereutrophic lake. *J Environ Qual* 20:869-875.
- Morgan B, Rate AW, Burton ED (2012). Water chemistry and nutrient release during the resuspension of FeS-rich sediments in a eutrophic estuarine system. *Sci Tot Environ* 432:47-56.
- Morse JW, Cornwell JC (1987). Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Mar Chem* 22:55-69.
- Morse JW, Rickard D (2004). Chemical dynamics of sedimentary acid volatile sulphide. *Environ Sci Technol* 38:131-136.
- Morse JW, Thomson H, Finneran DW (2007). Factors controlling sulfide geochemistry in subtropical estuarine and aby sediments. *Aquat Geochem* 13:143-156.
- Mortimer CH (1941). The Exchange of dissolved substances between mud and wáter in lakes. *J Ecol* 29:280-329.
- Mortimer CH (1942). The Exchange of dissolved substances between mud and wáter in lakes (cont.). *J Ecol* 30:147-201.
- Navarro B (2013). Estudio de alternativas de gestión para evitar la quema de paja de arroz. Efecto sobre la biodiversidad del suelo. Proyecto final de carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universitat Politècnica de València.
- OCDE (1982). Eutrophisation des eaux. Méthodes de surveillance, d'évaluation et de lute. Paris, 164 pp.
- Otero XL, Macías F (2002). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry* 61:247-268.
- Pascual-Aguilar JA, Andreu V, Gimeno E (2013). Geomatic techniques applied to the analysis of soil degradation (soil sealing and heavy metals) on traditional irrigation agricultural systems (L'Albufera de Valencia Natural Park, Spain). 9º Congreso Ibérico y 6º Iberoamericano de Contaminación y Toxicología Ambiental. Valencia, España.
- Peng SH, Wang WX, Li X, Yen YF (2004). Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches. *Chemosphere* 57:839-851.
- Peris E (1999). Caracterización de los materiales de fondo del lago de la Albufera evaluación del nivel de aterramiento y caracterización mineralógica de los materiales así como de la carga contaminante persistente residente en el lago. Departamento de Ingeniería de la Construcción. Universidad Politècnica de Valencia.
- Peris E (2006). Caracterización de la contaminación persistente en los sedimentos que aterran la laguna en el Parque Natural de la Albufera, y propuesta de alternativas de su valorización. II Jornadas INTERSED. Caracterización y gestión de sedimentos y dragados. Santander, España.
- Peris E, Bonilla M, Alonso JL, Amorós I (1986). Estudio de limos de fondo en la Albufera de Valencia. *Anales del Centro de Alzira (UNED)* 4:141-154.
- Peris M (2006). Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón. Tesis doctoral. Universidad de Valencia.
- Ponce R, Forja JM, Gómez-Parra A (2000). Influencia de la actividad antropogénica en la distribución vertical de Zn, Cd, Pb y Cu en agua intersticial y sedimentos marinos costeros (Bahía de Cádiz, SW de España). *Ciencias Marinas* 26:479-502.

- Porta J, López-Acevedo M, Rodríguez R (1986). Técnicas y experimentos de edafología. Col·legi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya, Barcelona.
- Pueyo M, Rauret G, Lück D, Yli-Halla M, Muntau H, Quevauviller Ph, López-Sánchez JF (2001). Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J Environ Monit* 3:243-250.
- Quevauviller Ph (2002). Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *TrAC-Trend Anal Chem* 21:774-785.
- Quevauviller Ph, Rauret G, López-Sánchez, Rubio R, Ure A, Muntau H (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci Tot Environ* 205:223-234.
- Rao CM, Sahuquillo A, López-Sánchez JF (2008). A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water Air Soil Pollut* 189:291-333.
- Rauret G, López-Sánchez JL, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller Ph (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monit* 1:57-61.
- RD 927/1988. Real Decreto 927/1988, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del agua y de la Planificación Hidrológica.
- Reddy KR, De Laune RD (2008) Biogeochemistry of wetlands: science and applications. CRC Press. Taylor and Francis Group. Boca Raton, 774 pp.
- Regidor y Martín, 2010. Ingeniería y Naturaleza. El Sistema de Filtros Verdes del Tancat de la Pipa (Albufera de Valencia). Semana de la Ingeniería Civil y Medio Ambiente, 2010.
- Requena S (2001). Caracterización y aprovechamiento de los sedimentos del lago de la Albufera de Valencia. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València.
- Rickard D (1997). Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: the rate equation. *Geochim Cosmochim Acta* 61:115-134.
- Rickard D, Morse JW (2005). Acid volatile sulphide (AVS). *Mar Chem* 97:141-197.
- Rodrigo MA, Alonso-Guillén JL, Soulié-Märsche I (2010). Reconstruction of the former charophyte community out of the fructifications indentified in Albufera de València lagoon sediments. *Aquat Bot* 92:14-22.
- Roig N (2012). Aplicació de tècniques ecotoxicològiques en diferents matrius ambientals. Viabilitat i complementarietat. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili.
- Roig N, Nadal M, Sierra J, Ginebreda A, Schumacher M, Domingo JL (2011). Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. *Environ Internat* 37:671-677.
- Romo S, García-Murcia A, Villena MJ, Sánchez V, Ballester A (2008). Tendencias del fitoplancton en el lago de la Albufera de Valencia e implicaciones para su ecología, gestión y recuperación. *Limnetica* 27:11-28.
- Romo S, Miracle MR (1994). Population dynamics and ecology of subdominant phytoplankton species in a shallow hypertrophic lake (Albufera of Valencia, Spain). *Hydrobiologia* 273:37-56.
- Rosas H (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña.

- Rovira JS (1993). Contaminación por metales pesados en los sedimentos del río Jarama y su bioasimilación por tubificidos (*Annelida: Oligochaeta, Tubificidae*). Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Ruiz F (2001). Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish coast. *Mar Pollut Bull* 42:482-490.
- Sánchez MI (2003). Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid.
- San Jaume E, Segura F, López MJ, Pardo J (1992). Tasas de sedimentación de L'Albufera de València. *Cuad Geogr* 51:63-81.
- Scheffer M (2004). *Ecology of shallow lakes*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, 363 pp.
- Schippers A, Jorgensen BB (2002). Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 66:85-92.
- Schnoor JL (1996). *Environmental modeling. Fate and transport of pollutants in water, air, and soil*. John Wiley & Sons Intersciences Series, New York.
- Scholz M, Grabowiecki P (2007). Review of permeable pavement systems. *Build Environ* 42:3830-3836.
- Schumacher B.A. 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. PhD. Ecological Risk Assessment Support Center. U.S. Environmental Protection Agency, Las Vegas, US.
- Scrimshaw MD, DeValls TA, Blasco J, Chapman PM (2007). Sediment Quality Guidelines and Weight of Evidence Assessments. In *Sustainable Management of Sediment Resources: Sediment quality and impact assessment of pollutants*. Vol 1: 295-309. Elsevier, Amsterdam.
- SedNet (2004). Contaminated sediments in European river basins. European sediment research network. [www.sednet.org](http://www.sednet.org) (última visita Julio-2013).
- Simpson SL (2001). A rapid screening method for acid-volatile sulfide in sediments. *Environ Toxicol Chem* 20:2657-2661.
- Simpson SL, Apte SC, Batley G (1998). Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environ Sci Technol* 32:620-625.
- Simpson SL, Batley GE, Charlton AA, Satuber JL, King CK, Chapman JC, Hyne RV, Gale SA, Roach AC, Maher WA (2005). *Handbook for sediment quality assessment*. CSIRO: Bangor, NSW, 126 pp.
- Simpson SL, Ward D, Strom D, Jolley DF (2012b). Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa*. *Chemosphere* 88:953-961.
- Simpson SL, Yvernau H, Cremazy, Jarolimek CV, Price HL, Jolley DF (2012a). DGT-Induced copper flux predicts bioaccumulation and toxicity to bivalves in sediments with varying properties. *Environ Sci Technol* 46:9038-46.
- Sinex SA, Helz GR (1981). Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay sediments. *Environ Geol* 3:315-323.
- Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field j (1996). A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res* 22:624-638
- Soetaert K, Herman PMJ, Middelburg JJ (1996). A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochim Cosmochim Acta* 60:1019-1040.

- Soria JM (1997). Estudio limnológico de los ecosistemas acuáticos del Parc Natural de L'Albufera de València. Tesis doctoral. Universitat de València.
- Soria JM, Miracle MR, Vicente E (1987). Aporte de nutrientes y eutrofización de la Albufera de Valencia. *Limnetica* 3:227-242.
- Soria JM, Sahuquillo M, Miracle R (2005). Relaciones entre las aportaciones a la zona regable del río Júcar y la conductividad de la Albufera de Valencia. *Limnetica* 24:155-160.
- Soria JM, Vicente E (2002). Estudio de los aportes hídricos al parque natural de la Albufera de Valencia. *Limnetica* 21:105-115.
- Speelmans M, Lock K, Vanthuyne DRJ, Hendrickx F, Du Laing G, Tack FMG, Janssen CR (2010). Hydrological regime and salinity alter the bioavailability of Cu and Zn in wetlands. *Environ Pollut* 158:1870-1875.
- Stumm W, Morgan JJ (1996). *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Ed John Wiley & Sons Intersciences Series, New York.
- Sunda WG, Engel DW, Thuotte RM (1978). Effect of chemical speciation of toxicity of cadmium to grass shrimp *Palaemonetes pugio*: Importance to free cadmium ion. *Environ Sci Technol* 12:409-413.
- Sunda WG, Guillard RRL (1976). The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *J Mar Res* 34:511-529.
- Sunda WG, Lewis JM (1978). Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to a unicellular alga, *Monochrysis lutheri*. *Limnol Oceanogr* 23:870-876.
- Sutherland RA (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol* 39:611-627.
- Swartz RC, Dittsworth GR, Schults DW, Lamberson JO (1985). Sediment toxicity to a marine infaunal amphipod: cadmium and its interaction with sewage sludge. *Mar Environ Res* 18:133-153.
- Swartz RC. (1999). Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. *Environ Toxicol Chem* 18:780-87.
- Taylor KG, Owens PN, Batalla RJ, García C (2008). Sediment and contaminant sources and transfers in river basins. In *Sustainable management of sediment resources: sediment management at the river basin scale*. Elsevier B.V. Amsterdam, 280 pp.
- Taylor SR (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim Cosmochim Acta* 28:1273-1285.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51: 844-851
- Tomlinson DL, Wilson JG, Harris CR, Jeffrey DW (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresunters* 33:566-575.
- Turekian KK, Wedepohl KH (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol Soc Am Bull* 72:175-192.
- Turner A, Olsen YS (2000). Chemical versus enzymatic digestion of contaminated estuarine sediment: relative importance of iron and manganese oxides in controlling trace metal bioavailability. *Est Coast Shelf Sci* 51: 717-728.
- UNE 103-101 (1995). Análisis granulométrico por tamizado.
- UNE 77034 (2002). Calidad del agua. Determinación de sólidos en suspensión fijos y volátiles.

- UNE 77309 (2001). Calidad del suelo. Determinación de cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, níquel y cinc en extractos del suelo en agua regia. Métodos espectrométricos de absorción atómica con llama y atomización electrotérmica (ISO 11047:1998).
- UNE 77311 (2000). Calidad del suelo. Determinación del contenido en materia seca y agua en base al peso. Método gravimétrico (ISO 11465:1993).
- UNE 77322 (2003). Calidad del suelo. Extracción de elementos traza solubles en *agua regia* (ISO 11466:1995).
- UNE-EN 872 (2006). Water quality. Determination of suspended solids. Method by filtration through glass fibre filters.
- Ure AM, Quevauviller P, Muntau H Grieping B (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int J Environ Anal Chem* 51:135-151.
- Ureña R, Peri S, del Ramo J, Torreblanca A (2007). Metal and metallothionein content in tissues from wild and farmed *Anguilla anguilla* at commercial size. *Environ Internat* 33:532-539.
- USEPA (2005). Procedures for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc). EPA-600-R-02-011. Office of Research and Development. Washington DC 20460
- Usero J, Morillo J, Bakouri HE (2008). A general integrated ecotoxicological method for marine sediment quality assessment: Application to sediments from littoral ecosystems on Southern Spain's Atlantic coast. *Mar Pollut Bull* 56: 2027-2036.
- Van den Berg G, Buykx SEJ, Van den Hoop MAGT, Van der Heijdt LM, Zwolsman JJG (2001). Vertical profiles of trace metals and acid-volatile sulphide in a dynamic sedimentary environment: Lake Ketel, The Netherlands. *App Geochem* 16:781-791.
- Van den Berg GA, Loch JPG, Van der Heijdt LM, Zwolsman JJG (1998). Vertical distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the river meuse in The Netherlands. *Environ Toxicol Chem* 17:758-763.
- Van den Berg GA, Meijers GGA, Van der Heijdt LM, Zwolsman JG (2001). Dredging related mobilization of trace metals: a case study in The Netherlands. *Wat Res* 35:1979-1986.
- Van Griethuysen C, De Lange HJ, Van den Heuji M, De Bies SC, Gilissen F, Koelmans AA (2006). Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes. *Appl Geochem* 21: 632-642.
- Van Griethuysen C, Gillissen F, Koelmans AA (2002). Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. *Chemosphere* 47:395-400.
- Vazquez-Roig P, Andreu V, Blasco C, Picó Y (2010). SPE and LC-MS/MS determination of 14 illicit drugs in surface waters from the Natural Park of L'Albufera (Valencia, Spain). *Anal Bioanal Chem* 397:2851-2864.
- Vazquez-Roig P, Andreu V, Onghena M, Blasco C, Picó Y (2011). Assessment of the occurrence and distribution of pharmaceuticals in a Mediterranean wetland (L'Albufera, Valencia, Spain) by LC-MS/MS. *Anal Bioanal Chem* 400:1287-1301.
- Vazquez-Roig P, Segarra R, Blasco C, Andreu V, Picó Y (2010). Determination of pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1217:2471-2483.
- Vicente M, Llusar M, Monrós G (2003). Caracterización cerámica de los sedimentos de la Albufera de Valencia. *Bol Soc Esp Cerámica y Vidrio* 42:145-150.

- Villena MJ (2006). Ecología de los lagos someros en la zona mediterránea. Importancia de los productores primarios. Tesis doctoral. Universitat de València.
- Villena MJ, Romo S. (2003). Phytoplankton changes in a shallow Mediterranean lake (Albufera of Valencia, Spain) after sewage diversion. *Hydrobiologia* 506-509:281-287.
- Wang Y, Van Cappellen P (1996). A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 60:2993-3014.
- Westrich JT, Berner RA (1984). The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnol Oceanogr* 29:236-249.
- Wijsman JW, Herman PMJ, Middelburg JJ, Soetaert K (2002). A model for early diagenetic processes in sediments of the continental shelf of the Black Sea. *Estuar Coast Shelf Sci* 54:403-421.
- Wijsman JWM, Middelburg JJ, Herman PMJ, Böttcher ME, Heip CHR (2001). Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. *Mar Chem* 74:261-278.
- Wilkin RT, Bishoff KJ (2006). Coulometric determination of total sulfur and reduced inorganic sulfur fractions in environmental samples. *Talanta* 70:766-773.
- Wood PJ, Armitage PD (1999). Biological effects of fine sediment in the lotic environment. *Environ Manage* 21:203-217.
- Xie Q, Li Z, Li Y, Huang G (2010). Seasonal and vertical variability of acid-volatile sulfide in the sediments of Taohua River, China. 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE). IEEE conference publications.
- Yin H, Fan C (2011). Dynamics of reactive sulphide and its control on metal bioavailability and toxicity in metal-polluted sediments from Lake Taihu, China. *Arch Environ Contam Toxicol* 60:656-675.
- Yin HB, Fan CX, Ding SM, Zhang L, Li B (2008). Acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in a metal-polluted area of Taihu Lake, China. *Bull Environ Contam Toxicol* 80:351-355.
- Yin HB, Fan CX, Ding SM, Zhang L, Li B (2008). Acid volatiles sulphides and simultaneously extracted metals in a metal-polluted area of Taihu Lake, China. *Bull Environ Contam Toxicol* 80:351-355.
- Yu K, Tsai L, Chen S, Ho S (2001). Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Wat Res* 35:4086-4094.
- Yu KT, Lam MHW, Yen YF, Leung APK (2000). Behavior of trace metals in the sediment pore waters of intertidal mudflats of a tropical wetland. *Environ Toxicol Chem* 19:535-542.
- Zamunda CD, Sunda WG (1982). Bioavailability of dissolved copper to the American oyster *Crassostrea virginica*: Importance of chemical speciation. *Mar Biol* 66:77-82.
- Zhang H, Davison W (2001). In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure Appl Chem* 73:9-15.
- Zheng L, Xu XQ, Xie P (2004). Seasonal and vertical distributions of Acid Volatile Sulfide and metal bioavailability in a shallow subtropical lake in China. *Bull Environ Contam Toxicol* 72:326-334.



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones (expresadas en partes por millón, excepto Fe (%)) de los metales objeto de estudio en varias rocas formadoras de suelo (fuente: Turekian y Wedepohl, 1961). X indica orden de magnitud. ____	6
Tabla 2. Contenido de nutrientes y metales pesados ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en algunos fertilizantes y pesticidas, usados en los campos de arroz del parque natural de la Albufera de Valencia (tomado de Gimeno-García et al. 1996). ____	7
Tabla 3. Estimación global de adición de metales pesados a suelos ( $\text{mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ ) por actividades agrícolas, tomado de Gimeno-García et al. 1996. ( $^{\circ}\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ ) _____	8
Tabla 4. Valores límite de concentración total de metales pesados en suelos y en lodos para uso agrario y cantidades anuales máximas de metales pesados que se podrán introducir en suelos basándose en una media de diez años (Real Decreto 1310/1990). _____	8
Tabla 5. Estimadores estadísticos ( $\text{mg}/\text{kg}$ de materia seca) de metales pesados en lodos de distintas depuradoras de España (fuente: MMAMRM, 2009a). _____	9
Tabla 6. Concentraciones medias de algunos metales pesados ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en aguas residuales de varias industrias no metálicas (tomado de Rovira, 1991). _____	9
Tabla 7. Guías de calidad de sedimentos propuestas por diversos autores para sedimentos de agua dulce. ____	18
Tabla 8. Categorías de contaminación según el resultado de los índices de contaminación FE, $I_{\text{geo}}$ y ICC. ____	20
Tabla 9. Productos de solubilidad de los sulfuros metálicos, ordenados de mayor a menor solubilidad. $K_{\text{sp},2}$ para la reacción $\text{M}^{2+} + \text{HS}^{-} \leftrightarrow \text{MS}_{(\text{s})} + \text{H}^{+}$ ; $K_{\text{sp}}$ para la reacción $\text{M}^{2+} + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{MS}_{(\text{s})}$ calculado a partir de $\log K_{\text{sp},2}$ y $\text{p}K_2$ ( $\text{p}K_2 = 18.75$ para la reacción $\text{HS}^{-} \leftrightarrow \text{H}^{+} + \text{S}^{2-}$ ). Tomado de USEPA (2005). _____	29
Tabla 10. Clasificación de la toxicidad de sedimentos en base al modelo $(\Sigma\text{SEM-AVS})/f_{\text{oc}}$ (USEPA, 2005). ____	30
Tabla 11. Secuencia de reacciones redox a pH 7 y 25°C (fuente: Schnoor, 1996). _____	43
Tabla 12. Resumen y análisis de los resultados de Requena (2001) mediante comparación con los valores guía las SQUIRTs de la NOAA. Se indica el número de muestras que supera cada nivel y el porcentaje que representan dichas muestras respecto al total de muestras analizadas. _____	72
Tabla 13. Coordenadas de los puntos de muestreo del lago de la Albufera de Valencia. _____	79
Tabla 14. Fechas de las campañas de muestreo realizadas y modalidad de las mismas. _____	80
Tabla 15. Espesor (cm) de los perfiles extraídos en los muestreos realizados. _____	83
Tabla 16. Características de los métodos empleados para el análisis de las muestras de agua. *Parámetros analizados en el agua intersticial. _____	84
Tabla 17. Indicaciones de la elaboración de la curva de calibrado. _____	93
Tabla 18. Porcentajes de recuperación de AVS. _____	94
Tabla 19. Condiciones instrumentales para la determinación de metales mediante EAA-llama. _____	95
Tabla 20. Porcentajes de recuperación de metales del material de referencia CRM-320. _____	97
Tabla 21. Niveles de fondo ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) propuestos por Micó (2005) y Peris (2006). En negrita se indican los niveles de fondo seleccionados para el cálculo de los índices de contaminación. _____	146
Tabla 22. Estimación de valores de fondo para el sedimento de la Albufera de Valencia. _____	218
Tabla 23. Estadísticos del porcentaje de biodegradabilidad de la materia orgánica en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos 1, 6 y 11 en las campañas 2011-12. _____	221
Tabla 24. Valores de $\text{DBOS}_{\text{límite}}$ y constantes cinéticas (k) en el punto 1. _____	223
Tabla 25. Valores de $\text{DBOS}_{\text{límite}}$ y constantes cinéticas (k) en el punto 6. _____	225
Tabla 26. Valores de $\text{DBOS}_{\text{límite}}$ y constantes cinéticas (k) en el punto 11. _____	226
Tabla 27. Composición media del NID liberado en los ensayos de agitación (respirometrías) realizadas sobre los perfiles extraídos en los puntos muestreados en las campañas de 2011-12. _____	232
Tabla 28. Parámetros del modelo, condiciones de contorno y características del sedimento. Rango bibliográfico y valores asignados en la simulación 1. Los superíndices entre paréntesis indican las referencias de las cuales se extraen los valores. Exp.: valor obtenido a partir de información experimental. _____	249
Tabla 29. Valores de los parámetros modificados en las simulaciones 2, 3 y 3*. _____	253
Tabla 30. Valores de los parámetros modificados en las simulaciones 4-5. _____	256
Tabla 31. Valores de los parámetros modificados en la simulación 6. _____	258



## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Emisiones a la atmósfera y al agua del grupo metales pesados, por sectores de actividad, en la Comunidad Valenciana en 2010.</i>	10
<i>Figura 2. Toxicidad aguda de cadmio total y de actividad del cadmio con diferentes concentraciones de agente acomplejante (NTA) sobre la gamba <i>P. pugio</i> (adaptado de Sunda et al. 1978).</i>	13
<i>Figura 3. Esquema de procesos y componentes que controlan la movilidad de los metales pesados en el sedimento (diversos autores).</i>	15
<i>Figura 4. Porcentaje de mortalidad de especies bentónicas de agua dulce y salada en tests de toxicidad de 10 días de duración en sedimentos enriquecidos artificialmente y tomados de campo. La mortalidad es representada frente a: A) Suma de las concentraciones de los respectivos metales (Cd, Cu, Pb, Ni, Ag o Zn) o mezcla de metales (SEM); B) diferencia SEM-AVS (adaptados de USEPA, 2005).</i>	26
<i>Figura 5. Fuentes potenciales de AVS (Rickard and Morse, 2005).</i>	28
<i>Figura 6. Esquema del montaje para la determinación de AVS según: a) método purga y trampa (1: botella de nitrógeno; 2: trampa de oxígeno; 3: rotámetro; 4: matraz de reacción; 5: agitador magnético; 6: borboteadotes (impingers)) (adaptado de Allen et al. 1993). b) método de difusión (adaptado de Leonard et al. 1996).</i>	34
<i>Figura 7. Perfil teórico simplificado de aceptores de electrones para modelo multicapa (adaptado de Di Toro, 2001) (izq.) y sulfuros (dcha.) en el sedimento.</i>	42
<i>Figura 8. Rango de potenciales redox, medidos con electrodo, para la secuencia de aceptores de electrones con reductores orgánicos (CH<sub>2</sub>O) en agua subterránea (adaptada de Schnoor, 1996). El orden de aceptores es el mismo que el orden de reacciones en la Tabla 11.</i>	43
<i>Figura 9. Esquemas modelo para diferentes tipos de relación entre FeS y TRS en función de la profundidad (adaptado de Rickard y Morse, 2005).</i>	45
<i>Figura 10. Esquema de los ciclos del hierro y del azufre en el sedimento (adaptado de varios autores).</i>	51
<i>Figura 11. Localización geográfica del lago de la Albufera de Valencia (fuente: Google earth).</i>	54
<i>Figura 12. Precipitación anual y evapotranspiración potencial anual en años hidrológicos (1 oct-30 sep) para el periodo 2001-2012, con líneas horizontales indicando los valores medios de precipitación (azul) y evapotranspiración (naranja).</i>	56
<i>Figura 13. Precipitación mensual (eje x) en años hidrológicos para el periodo 2006-12. Estación meteorológica de Picassent.</i>	57
<i>Figura 14. Dirección del viento media y velocidades media y máxima (km·h<sup>-1</sup>) entre paréntesis para el periodo 2002-2012 (izq.). Dirección del viento media por meses (centro y dcha.). Estación meteorológica de Picassent.</i>	57
<i>Figura 15. Distribución de la actividad industrial en los municipios de la cuenca vertiente a la Albufera (fuente: MMA, 2004c). Número total de instalaciones: 1941 (1990) y 956 (2001) Actividad industrial: 1-Alimentación, bebidas y tabaco; 2-Textil; 3-Cuero, calzado y confección; 4-Madera, corcho y muebles; 5-Papel, prensa y artes gráficas; 6-Química; 7-Cerámica, vidrio y cemento; 8-Básica metálica; 9-Transformados metálicos; 10-Agua, energía y extracciones; 11-Otras.</i>	58
<i>Figura 16. Serie de entradas anuales al lago de l'Albufera estimadas con el modelo Cabhal, desde 1970/71 a 2008/2009 (tomada de Mondría, 2010).</i>	59
<i>Figura 17. Evolución temporal de la media anual de clorofila-a en el periodo 1979/80-2007/08 (tomado de MMAMRM, 2009c).</i>	60
<i>Figura 18. Fuentes externas e internas de nutrientes en el lago (adaptado de Regidor y Martín, 2011).</i>	62
<i>Figura 19. Ubicación de los puntos de toma de muestras.</i>	78
<i>Figura 20. Imágenes del material empleado en el muestreo (a: draga, b: nevera, c: envases sedimento, d: maletín multisonda).</i>	81
<i>Figura 21. Imágenes del equipo y de la operación de muestreo.</i>	82

Figura 22. Imagen del seccionado de los testigos de sedimento. _____	83
Figura 23. Montaje para extracción de AVS y SEM en sedimento: (1) Botella de N <sub>2</sub> ; (2) Trampa de oxígeno comercial; (3) Rotámetro; (4) Matraz de reacción; (5) Agitador magnético; (6) Impingers. _____	90
Figura 24. Vistas de la instrumentación empleada en la determinación de AVS y SEM: (1) circuito para extracción de AVS y SEM del sedimento; (2) botella de nitrógeno, agitador magnético y botella para burbujeo de nitrógeno en agua; (3) cámara para atmósfera de nitrógeno. _____	91
Figura 25. Ejemplo de curvas de calibrado para la determinación de AVS. _____	93
Figura 26. Esquema del modelo desarrollado. _____	99
Figura 27. Diagrama de flujo del programa para la resolución del modelo. _____	110
Figura 28. Perfiles en profundidad de temperatura en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	112
Figura 29. Perfiles en profundidad de conductividad en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	114
Figura 30. Perfiles en profundidad de oxígeno disuelto en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	115
Figura 31. Perfiles en profundidad de pH en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	116
Figura 32. Resultados de humedad (% m.h.) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	117
Figura 33. Resultados de materia orgánica (% m.s.) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	119
Figura 34. Resultados de carbono orgánico oxidable (%C m.s.) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña de 2008. _____	121
Figura 35. Resultados de AVS ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	122
Figura 36. Resultados de $\Sigma\text{SEM}$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	125
Figura 37. Resultados de cadmio extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Cd}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	126
Figura 38. Resultados de cobre extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Cu}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	127
Figura 39. Resultados de níquel extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Ni}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	128
Figura 40. Resultados de plomo extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Pb}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	130
Figura 41. Resultados de zinc extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Zn}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	131
Figura 42. Resultados de hierro extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Fe}}$ , $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	133
Figura 43. Resultados de manganeso extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Mn}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	134
Figura 44. Resultados de la diferencia $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en las campañas 2007-08. _____	135
Figura 45. Resultados de cadmio total y extraído simultáneamente ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008. _____	137
Figura 46. Resultados de cobre total y extraído simultáneamente ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008. _____	138

Figura 47. Resultados de níquel total y extraído simultáneamente ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.	140
Figura 48. Resultados de plomo total y extraído simultáneamente ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.	141
Figura 49. Resultados de zinc total y extraído simultáneamente ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.	142
Figura 50. Resultados de hierro total y extraído simultáneamente ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.	144
Figura 51. Resultados de manganeso total y extraído simultáneamente ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008.	145
Figura 52. Factor de enriquecimiento de los cinco metales pesados estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) en el sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008. Las líneas horizontales continuas indican la separación de categorías de contaminación de acuerdo con el baremo de la Tabla 8.	147
Figura 53. Índice de geoacumulación de los cinco metales pesados estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) en el sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008. Las líneas horizontales continuas indican la separación de categorías de contaminación de acuerdo con el baremo de la Tabla 8.	148
Figura 54. Índice de carga contaminante en el sedimento superficial extraído en los puntos muestreados en la campaña 2008. La línea horizontal continua indica la separación de categorías de contaminación de acuerdo con el baremo de la Tabla 8.	148
Figura 55. Relaciones existentes entre diferentes variables del sedimento: humedad (%), MO (%), Corg (%), AVS ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y $\text{SEM}_{\text{Fe}}$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%).	150
Figura 56. Relación entre las variables AVS y MO. La ecuación corresponde al ajuste de los puntos extrayendo los datos correspondientes a los puntos 2, 5 y 6.	151
Figura 57. Relaciones entre los metales pesados ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), extrayendo el punto PC del análisis. Se indican los coeficientes de Pearson para las correlaciones significativas.	152
Figura 58. Perfiles en profundidad de conductividad en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	157
Figura 59. Perfiles en profundidad de temperatura en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	158
Figura 60. Perfiles en profundidad de oxígeno disuelto en la columna de agua en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	158
Figura 61. Perfiles de pH en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	159
Figura 62. Resultados de las variables de calidad del agua (Sólidos Suspendidos (SS), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) y Turbidez) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	160
Figura 63. Resultados de las variables de calidad del agua (DQO total y soluble) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	160
Figura 64. Resultados de las variables de calidad del agua (Fósforo total) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	161
Figura 65. Resultados de las variables de calidad del agua (Nitrógeno: total y formas inorgánicas) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	161
Figura 66. Resultados de las variables de calidad del agua (sulfatos y sílice) en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	162
Figura 67. Resultados de variables de calidad (pH, salinidad, sulfatos, zinc) medidas en el agua intersticial extraída en la campaña mar-12.	164
Figura 68. Resultados de variables de calidad (amonio, nitritos y nitratos) medidas en el agua intersticial extraída en la campaña mar-12.	165
Figura 69. Resultados de la fracción menor de $63\ \mu\text{m}$ (%) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	167

Figura 70. Resultados de humedad (% m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	168
Figura 71. Resultados de densidad del sedimento ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	170
Figura 72. Resultados de porosidad en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	171
Figura 73. Mediciones de potencial redox (Eh, mV) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. Las líneas grises continuas indican la separación entre sedimento moderadamente reducido (MR: $Eh > 100$ mV), reducido (R: $-100 < Eh < 100$ ) y fuertemente reducido (FR: $Eh < -100$ mV) (Burton et al. 2005).	172
Figura 74. Resultados de materia orgánica medida como pérdida por calcinación (% m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	174
Figura 75. Resultados de materia orgánica medida como carbono orgánico oxidable (% C m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	176
Figura 76. Resultados de Sulfuros Ácidos Volátiles (AVS, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	177
Figura 77. Datos de oxígeno disuelto registrados por la sonda de la Gola de Puchol (información cedida por CHJ). Concentración de oxígeno disuelto (puntos azules) y concentración de saturación de oxígeno disuelto (puntos rojos).	179
Figura 78. Resultados del sumatorio de metales extraídos simultáneamente ( $\Sigma\text{SEM}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	182
Figura 79. Resultados de Cd extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Cd}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	184
Figura 80. Resultados de Cu extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Cu}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	186
Figura 81. Resultados de Ni extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Ni}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	187
Figura 82. Resultados de Pb extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Pb}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	189
Figura 83. Resultados de Zn extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Zn}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	191
Figura 84. Resultados de Fe extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Fe}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	192
Figura 85. Resultados de Mn extraído simultáneamente ( $\text{SEM}_{\text{Mn}}$ , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	194
Figura 86. Resultados de la diferencia $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2009-12.	195
Figura 87. Resultados de Cd total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	197
Figura 88. Resultados de Cu total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	200
Figura 89. Resultados de Ni total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	204
Figura 90. Resultados de Pb total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	206
Figura 91. Resultados de Zn total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	208
Figura 92. Resultados de Fe total ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12.	211

- Figura 93. Resultados de Mn total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. \_\_\_\_\_ 213
- Figura 94. Factor de enriquecimiento (FE) de los cinco metales pesados estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. Las líneas verticales indican categorías del índice ( $\text{FE}<1$ : concentración de fondo;  $1<\text{FE}<2$ : enriquecimiento mínimo;  $2<\text{FE}<5$ : enriquecimiento moderado;  $5<\text{FE}<20$ : enriquecimiento significativo). \_\_\_\_\_ 215
- Figura 95. Índice de geoacumulación ( $I_{\text{geo}}$ ) de los cinco metales pesados estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. Las líneas verticales indican categorías del índice ( $I_{\text{geo}}<0$ : concentración de fondo;  $0<I_{\text{geo}}<1$ : no contaminado;  $1<I_{\text{geo}}<2$ : contaminación moderada;  $2<I_{\text{geo}}<3$ : contaminación moderada a fuerte). \_\_\_\_\_ 216
- Figura 96. Índice de carga contaminante (ICC) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. La línea vertical indica la separación entre categorías del índice ( $\text{ICC}\leq 1$ : contaminación correspondiente a niveles de fondo;  $\text{ICC}>1$ : deterioro progresivo). \_\_\_\_\_ 217
- Figura 97. Resultados de demanda bioquímica de oxígeno del sedimento ( $\text{mg O}_2\cdot\text{g}^{-1}$  m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. \_\_\_\_\_ 220
- Figura 98. Resultados de la estimación DBOS carbonosa ( $\text{mg O}_2\cdot\text{g}^{-1}$  m.s.) y de la DQO del sedimento en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. \_\_\_\_\_ 222
- Figura 99. Datos de la evolución de la DBOS ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en el punto 1 en las campañas 2011-12 y ajuste a modelo de primer orden. Cada serie de datos representa la respirometría de una sección del perfil, cuya nomenclatura sigue un orden correlativo de 1.1 a 1.9, creciente con la profundidad. Las series de datos con forma de puntos son los datos experimentales, las series de datos con forma de línea continua corresponde al ajuste del modelo. A la izquierda se presentan los datos de sep-11 y a la derecha los de mar-12. \_\_\_\_\_ 224
- Figura 100. Datos de la evolución de la DBOS ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en el punto 6 en las campañas 2011-12 y ajuste a modelo de primer orden. Cada serie de datos representa la respirometría de una sección del perfil, cuya nomenclatura sigue un orden correlativo de 6.1 a 6.9, creciente con la profundidad. Las series de datos con forma de puntos son los datos experimentales, las series de datos con forma de línea continua corresponde al ajuste del modelo. A la izquierda se presentan los datos de sep-11 y a la derecha los de mar-12. \_\_\_\_\_ 225
- Figura 101. Datos de la evolución de la DBOS ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los perfiles de sedimento extraídos en el punto 11 en las campañas 2011-12 y ajuste a modelo de primer orden. Cada serie de datos representa la respirometría de un sección del perfil, cuya nomenclatura sigue un orden correlativo de 11.1 a 11.9, creciente con la profundidad. Las series de datos con forma de puntos son los datos experimentales, las series de datos con forma de línea continua corresponde al ajuste del modelo. A la izquierda se presentan los datos de sep-11 y a la derecha los de mar-12. \_\_\_\_\_ 226
- Figura 102. Resultados de  $\text{DBOS}_{\text{límite}}$  ( $\text{mg O}_2\cdot\text{g}^{-1}$  m.s.) en los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. \_\_\_\_\_ 227
- Figura 103. Resultados de liberación de fósforo ( $\text{mgP}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.s.) desde el sedimento, en las respirometrías realizadas con los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. 229
- Figura 104. Resultados de liberación de nitrógeno inorgánico disuelto (NID,  $\text{mgN}\cdot\text{g}^{-1}$  m.s.) desde el sedimento, en las respirometrías realizadas con los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. \_\_\_\_\_ 231
- Figura 105. Composición del NID liberado en los ensayos de agitación (respirometrías) realizadas sobre los perfiles extraídos en los puntos muestreados en las campañas de 2011-12. \_\_\_\_\_ 232
- Figura 106. Resultados de liberación de zinc ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.s.) desde el sedimento, en las respirometrías realizadas con los perfiles de sedimento extraídos en los puntos muestreados en las campañas 2011-12. 234
- Figura 107. Correlaciones bivariadas entre las variables Corg (%) y MO (%) (izq.) y entre  $\text{SEM}_{\text{Fe}}$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y AVS ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (dcha.). Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%). \_\_\_\_\_ 235
- Figura 108. Matriz de dispersión de las propiedades generales del sedimento. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman que indicaron correlaciones significativas. Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%). \_\_\_\_\_ 236

<i>Figura 109. Matriz de dispersión de las variables AVS, SEM, SEM-AVS y SEM<sub>Me</sub>. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman que indicaron correlaciones significativas. Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%).</i>	237
<i>Figura 110. Matriz de dispersión de los metales totales. Se incluyen los coeficientes de correlación de Spearman que indicaron correlaciones significativas. Las líneas continuas indican el ajuste lineal y el intervalo de predicción de la media (95%).</i>	238
<i>Figura 111. Estimación de la constante de degradación de materia orgánica en condiciones anaerobias a partir de los perfiles de materia orgánica medidos en las campañas de muestreo 2009-12.</i>	247
<i>Figura 112. Resultados de la simulación 1. Se muestran los perfiles de las variables modeladas en líneas continuas y los datos experimentales en puntos.</i>	250
<i>Figura 113. Simulación 1. Flujo de Zn (<math>\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}</math>) a lo largo del periodo simulado y perfil de OD (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>) en los momentos correspondientes a los muestreos.</i>	252
<i>Figura 114. Resultados de AVS en las simulaciones 2 (A), 3 (B) y 3* (C), de sulfatos en 3* (D), de oxígeno disuelto (sim. 2: E; sim. 3: E, sim. 3*). Se muestran los perfiles de las variables modeladas en líneas continuas y los datos experimentales en puntos.</i>	254
<i>Figura 115. Resultados de las variables de Zn en la simulación 3*.</i>	255
<i>Figura 116. Perfil de oxígeno disuelto en un escenario sin procesos que consumen oxígeno (<math>\text{OD}_{\text{inicial}} = 0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>, <math>\text{OD}_{\text{a-s}} = 8.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>, <math>D_a (\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}) = 7.5\cdot 10^{-5}</math> (A), <math>2\cdot 10^{-4}</math> (B)).</i>	256
<i>Figura 117. Resultados de la simulación 4.</i>	257
<i>Figura 118. Resultados de la simulación 5.</i>	257
<i>Figura 119. Resultados de la simulación 6.</i>	259

## GLOSARIO Y ABREVIATURAS

AVS: acid volatile sulphide (sulfuros ácidos volátiles: sulfuros que forman sulfuro de hidrógeno al añadir HCl a temperatura ambiente).

BCR: Community Bureau of Reference (oficina de referencia de la Comunidad Europea).

$C_{org}$ : carbono orgánico del sedimento.

CRS: chromium reducible sulfur (azufre reducible con cromo).

CSV: cathodic stripping voltammetry (voltimetría de redisolución catódica).

DBOS: Demanda Bioquímica de Oxígeno del Sedimento.

DGTs: diffusive gradient in thin films (gradientes difusivos en películas delgadas).

DOC: dissolved organic carbon (carbono orgánico disuelto).

EC10: effect concentration 10% (concentración de contaminantes que produce efectos sobre el 10% de la población).

EC50: effect concentration 50% (concentración de contaminantes que produce efectos sobre el 50% de la población).

EqP: equilibrium partitioning (partición en equilibrio).

ERL: effects range-low (rango bajo de efectos).

ERM: effects range-medium (rango medio de efectos).

ESBs: equilibrium partitioning sediment benchmarcks (indicadores de referencia o estándares de sedimentos basados en el equilibrio de partición).

$ET_0$ : evapotranspiración potencial.

FC: factor de contaminación.

FCV: final chronic value (valor de toxicidad crónica, representa concentración de "no efecto").

FE: factor de enriquecimiento.

$f_{oc}$ : fracción de carbono orgánico.

ICC: índice de carga contaminante.

$I_{geo}$ : índice de geoacumulación.

ISQI: integrated sediment quality index (índice integrado de calidad de sedimentos).

IWBU: interstitial water benchmarck units (criterios o estándares de calidad para el agua intersticial).

LC50: lethal concentration 50 (concentración de contaminantes que causa la mortalidad del 50% de los organismos en intervalo de tiempo específico).

Metal total (pseudo-total): metal soluble en agua regia.

MO: materia orgánica.

MTDs: Mejores técnicas disponibles.

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration (Administración Nacional de Estados Unidos de los Océanos y la Atmósfera).

NTA: ácido nitrilotriacético.

PAHs: hidrocarburos aromáticos policíclicos.

PEC: probable effect concentration (concentración de efecto probable).

PEL: probable effect level (nivel de efecto probable: nivel por encima del cual se esperan efectos adversos frecuentes).

PID: photoionization detection (detección por fotoionización).

POC: particulate organic carbon (carbono orgánico particulado).

PRTR: pollutant release and transfer register (registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes).

RTM: reactive transport models (modelos de transporte reactivo).

SAOB: sulfide anti-oxidant buffer (solución tampón antioxidante de sulfuro).

SEM: simultaneously extracted metals (metales extraídos simultáneamente: metales solubles, al menos parcialmente, en las condiciones del test de extracción de AVS).

SEP: sequential extraction procedures (procedimientos de extracción secuencial).

SPMDs: semi permeable membrane devices (dispositivos de membrana semipermeable).

SQCs: sediment quality criteria (criterios de calidad de sedimentos).

SQGs: sediment quality guidelines (guías de calidad de sedimentos).

SQUIRTs: screening quick reference tables (tablas de referencia para el monitoreo de sedimentos).

TEC: threshold effect concentration (concentración de efecto umbral).

TEL: threshold effect level (nivel de efecto umbral: nivel por debajo del cual no se esperan efectos adversos).

TRS: total reduced sulfur (azufre reducido total).

USEPA: United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos).