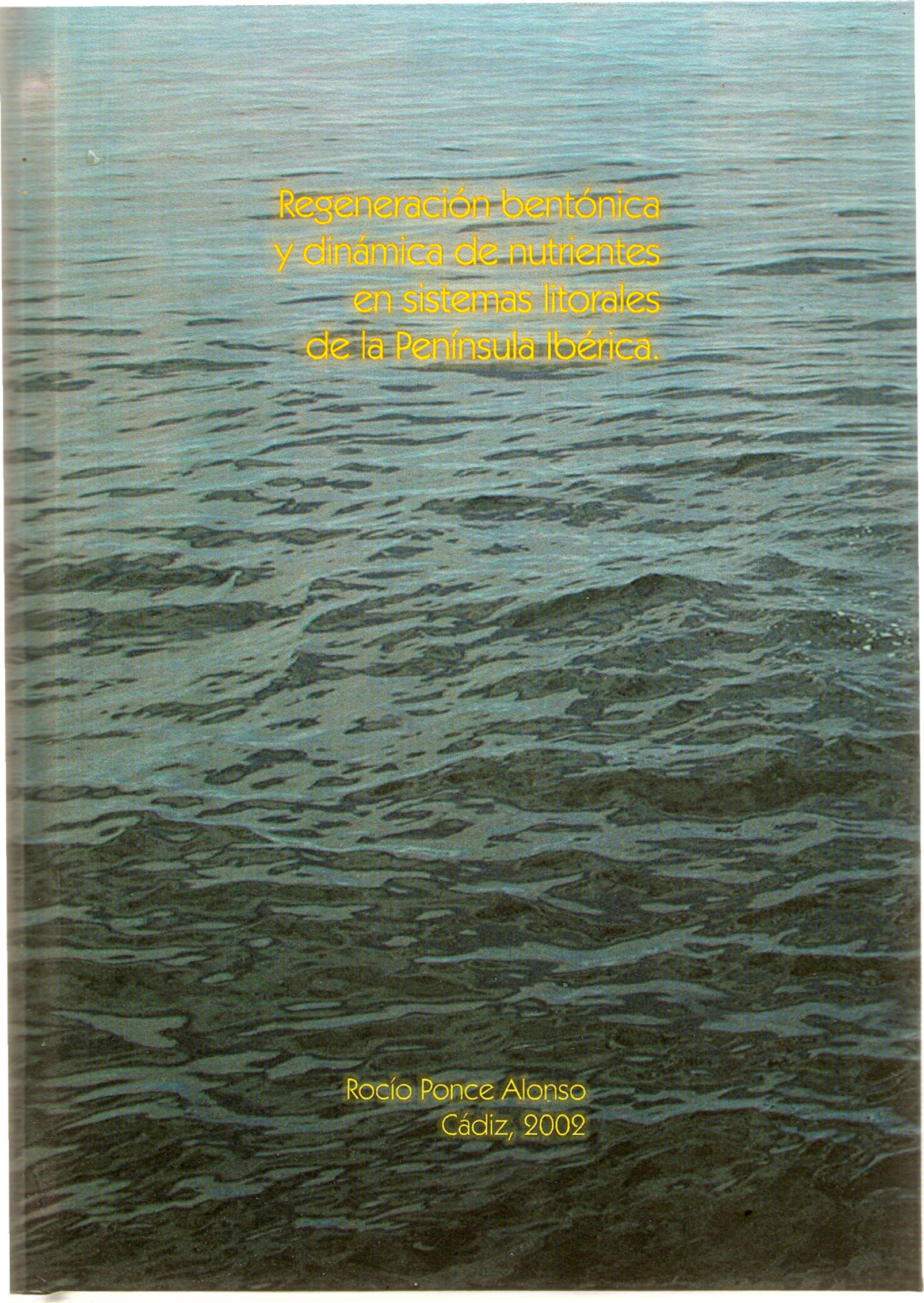


Regeneración bentónica y dinámica de nutrientes en sistemas litorales de la Península Ibérica.

Rocío Ponce Alonso

Cádiz, 2002

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES

REGENERACIÓN BENTÓNICA Y DINÁMICA DE NUTRIENTES EN SISTEMAS LITORALES DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

Mª DEL ROCÍO PONCE ALONSO

SEPTIEMBRE 2002

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada dentro del Grupo de Investigación del Plan Andaluz de Investigación *Oceanografía y Contaminación Litoral* (RNM 144). El trabajo experimental se ha financiado a través de los siguientes proyectos CICYT: “Cambios en el ciclo del fósforo y sus repercusiones ambientales en una cuenca de pequeño tamaño (río Palmones, Cádiz)” (AMB96-0782) y “Flujos biogeoquímicos de C, N y P en sistemas litorales: Impacto de la acuicultura intensiva y los vertidos residuales urbanos” (REN2001-3577/MAR). Por otra parte, la realización de los muestreos en los sistemas del cantábrico fue financiada por la Confederación Hidrográfica del Norte mediante el proyecto “Cuantificación de la demanda bentónica de oxígeno en tres sistemas estuáricos de la costa cantábrica”.

Memoria presentada por Mª del Rocío Ponce Alonso
para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas



Mª del Rocío Ponce Alonso

D. JESÚS M. FORJA PAJARES, Profesor Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Cádiz y D. ABELARDO GÓMEZ PARRA, Catedrático del Departamento de Química-Física de la Universidad de Cádiz, como sus directores

HACEN CONSTAR:

Que esta Memoria, titulada **"Regeneración bentónica y dinámica de nutrientes en sistemas litorales de la Península Ibérica"**, presentada por Dª. Mª del Rocío Ponce Alonso, resume su trabajo de Tesis y, considerando que reúne todos los requisitos legales, autorizan su presentación y defensa para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Cádiz.

Cádiz, Septiembre de 2002

Dr. Jesús M. Forja Pajares

Dr. Abelardo Gómez Parra

Agradecimientos

- ✓ *En primer lugar, quiero agradecerles sinceramente a los directores de esta Tesis, D. Jesús Forja Pajares y D. Abelardo Gómez Parra, por la oportunidad que me han brindado, así como por sus conocimientos y su apoyo a lo largo de todo este trabajo de investigación.*
- ✓ *A D. Manuel Fernández Prada, D. Manuel Arjonilla, D. Javier Benavente y D. Antonio Benítez Rodríguez por su aportación en la parte analítica de este trabajo. Al departamento de Física Aplicada, por la colaboración en los estudios de corrientes, sobre todo a Juan Vidal por su paciencia.*
- ✓ *Al personal del Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía, a D. Julián Blasco por su colaboración siempre que se la he pedido, y en especial a Dª Ruchi y a Dª Isabel, por todo lo que nos habéisenseñado y la ayuda que siempre nos brindasteis.*
- ✓ *A nuestros marineros, D. Pablo Vidal y D. Enrique García Luque, que aunque "esto no esté pagao", muchísmas gracias por vuestra ayuda, sin la cual los muestreos no hubiesen sido lo mismo.*
- ✓ *A Dori, has sido la mejor compañera de Tesis melliza y un placer trabajar contigo. Gracias por tus ánimos, tu predisposición permanente a echarle un cable a quien lo necesite, y esa fuerza que nos transmites a todos. Espero que sigamos haciendo muchas cosas juntas.*
- ✓ *A mis compis de momentos estrésicos, Mónica y Quique, por esos ánimos en los momentos chungos, y por esos parloteos donde hemos arreglado el mundo. ¡Me han comentado que existe vida después de la Tesis¡ o como dice un provervio de la tierra "la hora más oscura es la que viene antes del nacimiento del sol".*
- ✓ *A Idoia, por toda la ayuda desinteresada en muchísimos momentos de esta tesis, fuera y dentro de la facultad. Ya nos tomaremos esa cervecita juntas. Por mucho que te digan, no cambies.*

- Al resto mis compañeros del grupo de investigación OCOL, tanto al staff, por su experiencia y sus conocimientos, como a la morralla, que han aportado sabia nueva a este tinglao. Gracias, a Angel, Edu y Miguel por enseñarnos tantas cosas, y en especial a José Antonio, por ser un libro abierto del que todos los días se aprende. También, a Víctor y a Carola, que aunque os halla tirado más el Mediterráneo, ayudasteis lo vuestro. No me olvido del resto, Moni, Inma, Merche, Laurita, Carmen, Martín, Bibian, Loli, Irene, Pablo,..... Gracias a todos por la ayuda, que a pesar de vuestro trabajo, no prestasteis cuando la necesitamos.
- A nuestros compañeros de comidas, Anita, Javi, Laura, Manolo, Gloria, Nacho, ... por ayudarnos a desconectar y esos buenos ratos. Gracias Susana por el domingo hasta las 12 y pico. Laurita, la portada va por ti.
- A Marta, Manolo, Luisa, María, Anita,..... y a todos mis amigos, por su interés, ánimos y apoyos, en algunos casos desde muchos miles km de distacnia.
- A mis padres, y toda mi familia, porque lo que soy y donde estoy se lo debo a ellos. Especialmente a Chiqui y a María por cuidarme en estos últimos tiempos. También a Pablito, que 5 minutos contigo y se le olvidan las penas a cualquiera.
- A "movistar", sin el cual no habría sido posible la realización de esta Tesis.
- Lo mejor lo he dejado para el final. A Mingui, sin todo tu cariño y tu apoyo no habría podido tirar pá lante en muchos momentos. Gracias por ese peaso de mes de agosto. Formamos el mejor equipo, y ahora empieza lo mejor para los dos.

Nada en el mundo sustituye a la constancia. El talento no la sustituye pues nada es tan corriente como los inteligentes frustrados. El genio tampoco, ya que resulta tópico el caso de los genios ignorados. Ni siquiera la educación sustituye a la constancia, pues el mundo está lleno de fracasados bien educados. Solamente la constancia y la decisión lo consiguen todo.

Calvin Coolidge

A Mingui

A todos los que me quieren y me apoyan

ÍNDICE

REGENERACIÓN BENTÓNICA Y DINÁMICA DE NUTRIENTES EN SISTEMAS LITORALES DE LA PENÍNSULA IBÉRICA.

1. INTRODUCCIÓN 1

2. MATERIAL Y MÉTODOS 7

2.1. Descripción de zonas de estudio 9

2.1.1. Bahía de Cádiz 9

2.1.2. Río Palmones 12

2.1.3. Estuario del río Guadalquivir 13

2.1.4. Desembocadura del río Odiel y del río Tinto 15

2.1.5. Río Asón 18

2.1.6. Ría de Suances 20

2.1.7. Estuario de Urdaibai 23

2.2. Métodos analíticos 27

2.2.1. Nutrientes 27

2.2.2. Oxígeno disuelto 30

2.2.3. Salinidad 30

2.2.4. Carbono orgánico 31

2.2.5. Granulometría 31

3. DIAGÉNESIS DE LA MATERIA ORGÁNICA EN EL SEDIMENTO 33

3.1. Antecedentes 35

3.1.1. Nutrientes 35

Nitrógeno 47

Fósforo 58

Silicio 53

3.1.2. Degradación de la materia orgánica en el sedimento 61

Sucesión de las reacciones diagenéticas en el sedimento 61

Perfiles en el agua intersticial 72

Composición elemental y preservación en el sedimento 77

3.2. Material y métodos 84

3.2.1. Zonas de muestreos 84

3.2.2. Toma y procesamiento de los testigos 84

3.2.3. Métodos analíticos específicos 85
Cloruro 85
Calcio 86
Sulfato 87
Porosidad 88
Análisis Elemental 88
Especiación de P en sedimento 88
Fe total en sedimento 93
Actividad fosfatásica 93
3.3. Resultados y discusión 95
3.3.1. Sedimento 95
Características generales del sedimento superficial 95
Distribución vertical en el sedimento 102
Relaciones molares 103
Especiación de P en el sedimento 107
Actividad enzimática 114
3.3.2. Agua intersticial 117
Descripción de los perfiles de nutrientes en el agua intersticial 117
Iones mayoritarios en el agua intersticial 123
Formación de compuestos insolubles en el agua intersticial 125
Flujos difusivos en la interfase agua-sedimento 130

4. FLUJOS DE NUTRIENTES A TRAVÉS DE LA INTERFASE AGUA-SEDIMENTO 145
4.1. Antecedentes 147
4.1.1. Concepto de regeneración bentónica de nutrientes 147
4.1.2. Factores que afectan a la regeneración bentónica de nutrientes 149
Temperatura 149
Velocidad de sedimentación 150
Materia orgánica 151
Tipo de sedimento 152
Características de la columna de agua 153
Procesos físicos 153
Procesos biológicos 154
4.1.3. Acoplamiento de la regeneración bentónica con la productividad 157

primaria de la columna de agua
4.1.4. Importancia de la regeneración bentónica en las zonas litorales 159
4.1.5. Técnicas de medida de la regeneración bentónica 161
Perfiles de concentración en el agua intersticial 161
Incubación de testigos 163
Medidas con cámaras bentónicas 163
4.2. Método experimental 167
4.2.1. Descripción de las cámaras bentónicas 167
4.2.2. Zonas de estudio 168
4.2.3. Estrategia de muestreo 169
4.3. Resultados y discusión 170
4.3.1. Flujos bentónicos de nutrientes y de oxígeno en las diferentes estaciones de estudio 171
4.3.2. Relaciones de los flujos bentónicos con los flujos difusivos 187
4.3.3. Variaciones estacionales de los flujos bentónicos 190
Bahía de Cádiz 190
Estuario del río Palmones 192
Desembocadura del Tinto y el Odiel 194
4.3.4. Relaciones estequiométricas entre los flujos bentónicos 194
4.3.5. Análisis estadístico 199
Análisis global 200
Análisis de los sistemas del sur 204
Análisis de los sistemas del sur 208

5. DINÁMICA DE NUTRIENTES EN SISTEMAS LITORALES 211
5.1. Antecedentes 213
5.1.1. Ciclo de nutrientes en zonas costeras 213
5.1.2. Dinámica de nutrientes en sistemas estuáricos 218
Nitrógeno inorgánico 221
Fósforo inorgánico 222
Sílice disuelta 225
5.2. Material y métodos 227
5.2.1. Zonas de estudios y descripción de las estrategias de muestreo 227
5.2.2. Métodos analíticos específicos 232
5.3. Resultados y discusión 234

5.3.1. Comportamiento en estuarios 234
5.3.2. Intercambio de nutrientes con las mareas en sistemas litorales 245
Estuario del río Guadalquivir 246
Caño de Sancti Petri 251
Estuario del río Palmones 259
5.3.3. Intercambio de nutrientes con las mareas en sistemas litorales 263
Salina "Esperanza S.XIX" 264
Estuario del río Palmones 267

CONCLUSIONES 273
BIBLIOGRAFÍA 277
ANEXOS 315
Anexo I: Distribución en el sedimento 317
Anexo II: Distribución en el agua intersticial 343
Anexo III: Cámaras Bentónicas 389

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los ciclos globales del N y P, los grandes flujos entre compartimentos ambientales se conocen de forma aproximada. No obstante, existe un aumento de la preocupación social y del esfuerzo científico por reconocer el grado de alteración que introduce la actividad humana. En este sentido, no sólo se incluye la variación de las principales entradas en los sistemas costeros, sino todos aquellos procesos ligados al cambio global y que afectan a la composición del agua de mar o a su productividad.

En los sistemas oceánicos parece existir una disminución de la intensidad de regeneración bentónica con la profundidad, así como una menor repercusión en los procesos que ocurren en la columna de agua. De hecho, un 90 % del N y P que proviene del material planctónico se mineraliza en las masas de agua superficiales del océano.

Por el contrario, los sistemas litorales se caracterizan por su elevada productividad, asociada entre otros factores, a la disponibilidad de nutrientes. En el ciclo natural, existe un rápido reciclaje de N y P desde el sedimento que es consecuencia de la mineralización de la materia orgánica. La actividad humana está afectando a los flujos de entrada de estos elementos desde los ríos y otras zonas costeras, bien como aportes directos de estos nutrientes, o debido a la acumulación de materia orgánica antropogénica.

Las entradas de nutrientes desde los ríos se encuentran incluidas en los ciclos biogeoquímicos del N y P. Actualmente, su cuantificación es muy aproximada, y no se han descrito de forma generalizada las variaciones de estos aportes de nutrientes desde los ríos que son introducidas por la actividad humana.

Más complicado es caracterizar la evolución de los flujos bentónicos en los sistemas costeros y estuarios en las últimas décadas. En primer lugar, existen muy pocos sistemas de los que se dispone de un registro histórico del metabolismo bentónico, y la comparación con zonas de características similares y no afectadas por aportes externos de materia orgánica es arriesgada, si se considera el elevado número de factores que inciden en los flujos sedimento-agua (disponibilidad de materia orgánica y su origen, profundidad, hidrodinámica, tipo de sustrato sedimentario, actividad irrigadora en el bentos, perturbaciones físicas de la superficie del sedimento, distribución y fisiología bacteriana, etc). Bajo estas condiciones, la información disponible suele tener carácter

local, y se requiere un aumento de la base de datos para poder modelizar estas variaciones.

Los sistemas litorales son altamente sensibles a este aumento de materia orgánica. Produce modificaciones en la estructura de las comunidades bentónicas, uno de los principales factores capaces de potenciar los flujos bentónicos, así como una proliferación de macrófitos y otros organismos oportunistas. También causa una mayor colonización bacteriana en el sedimento que a su vez genera una mayor mineralización de la materia orgánica. Además de intensificar los procesos de transferencia, se reduce la profundidad de penetración de oxígeno en el sedimento y se potencian rutas anaeróbicas de oxidación en los procesos diagenéticos. A una escala de tiempo mayor, estos procesos afectarán presumiblemente a la cantidad y forma geoquímica en las que el N y P queden preservados en el sedimento.

El comportamiento del Si en los sistemas costeros se encuentra influido en menor medida por la actividad antropogénica. No existen vertidos importantes que contengan Si, aunque la mayor disponibilidad de N y P promuevan un desarrollo más intenso de diatomeas, y los procesos de consumo/regeneración de Si en sistemas costeros puedan adquirir una mayor importancia en el ciclo. La disolución de sílice biogénica en sedimentos costeros produce a su vez intensos flujos bentónicos, aunque en este caso, no es un proceso mediado biológicamente y responde más a las condiciones fisicoquímicas del medio y a la alteración física de los sedimentos superficiales.

Dentro de este contexto, se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral. Su objetivo general consiste en “determinar la importancia de los procesos de regeneración bentónica sobre la dinámica de nutrientes en sistemas litorales”. Para ello, se ha abordado el estudio de algunos procesos relacionados con la dinámica de nutrientes en siete sistemas litorales de las costas españolas. Se han seleccionado de forma que respondan a distintos ambientes sedimentarios y se encuentren afectados por distintos tipos de vertidos urbanos e industriales. En el sur, se han incluido la bahía de Cádiz, y los estuarios de los ríos Tinto y Odiel, Guadalquivir y Palmones. En la cornisa cantábrica, se han estudiado los estuarios del Asón, Suances y Urdaibai. La mayor parte son sistemas estuáricos, y en algunos de ellos, se ha caracterizado el transporte con las mareas.

Ya que los flujos bentónicos se originan como consecuencia de los procesos de diagénesis de la materia orgánica, tanto la formulación de los objetivos específicos como la organización de la memoria se ha realizado de la siguiente forma:

1. Identificar las principales rutas de oxidación de la materia orgánica a partir de perfiles verticales de concentración en el sedimento y agua intersticial. A partir de ellos, cuantificar los flujos difusivos de nutrientes y relacionarlos con las principales características del sedimento.

2. Caracterizar la especiación del P en fases reactivas en el sedimento, y su posible relación con la diagénesis de la materia orgánica y los aportes antropogénicos.

3. Cuantificar los flujos bentónicos “in situ” en distintos sistemas litorales de la península Ibérica. Explicar las variaciones encontradas considerando un conjunto amplio de factores ambientales de cada zona.

4. Establecer el tipo de comportamiento de los nutrientes en los sistemas estuáricos estudiados, así como el intercambio que se produce como consecuencia de la acción de las mareas y el caudal del río.

5. Estudiar la incidencia de los flujos bentónicos sobre las variaciones espacio-temporales de la concentración de nutrientes y otros parámetros en la columna de agua para sistemas costeros semicerrados.

La inclusión de siete sistemas no ha permitido obtener, para cada uno de ellos, una información lo suficientemente completa como para poder establecer predicciones en el comportamiento de los nutrientes. Debido a la falta de estudios similares en las costas de la península Ibérica, se ha preferido aumentar la base de datos sobre su dinámica, aunque esta circunstancia conlleve a una discusión más descriptiva.

En trabajo experimental ha sido financiado a través de diferentes proyectos nacionales y contratos con administraciones. Como resultado de estos proyectos, se ha generado una cierta base de datos de parámetros complementarios, incluidos en los anexos, y cuyo uso es compartido con Ortega (2001).

La memoria que recoge el trabajo realizado se ha organizado en cinco capítulos temáticos, y en aquellos casos en que procede, se incluye una revisión actualizada del estado de conocimiento de las distintas cuestiones que abordan. En el capítulo 2 se describen los sistemas estudiados, la metodología seguida y los métodos de análisis generales que se han utilizado.

El capítulo 3 se centra en la diagénesis de la materia orgánica en los sistemas costeros. Se inicia considerando los procesos que intervienen y los factores que afectan a la mineralización de la materia orgánica, sobre todo en la zona litoral. En él se presentan los resultados obtenidos sobre la distribución de nutrientes y de otras especies relacionadas

con la mineralización de la materia orgánica en el agua intersticial de los distintos sistemas estudiados.

En el capítulo siguiente se describen los flujos bentónicos de nutrientes medidos *in situ* en las distintas estaciones muestreadas. La discusión de los resultados obtenidos con cámaras bentónicas está precedida por una revisión y comparación de las distintas técnicas disponibles para la estimación de la transferencia de especies químicas a través de la interfase agua-sedimento.

A continuación, en el capítulo 5, al que se le ha dado un título muy general: “Dinámica de nutrientes en sistemas costeros”, se abordan temas diversos, tales como el tipo de comportamiento de los nutrientes en los estuarios y el papel que juegan las mareas en el intercambio de nutrientes con el entorno marino próximo. En algunos de los sistemas estudiados también se analizaron los ritmos circadianos de la concentración de oxígeno y nutrientes en la columna de agua y su relación con el metabolismo bentónico.

Tras las conclusiones y bibliografía, se han incluido 3 anexos en los que se presentan de manera gráfica los datos experimentales correspondientes a la caracterización del sedimento (anexo I) y los perfiles verticales en el agua intersticial (anexo II), así como las evoluciones temporales de las concentraciones de nutrientes y oxígeno disuelto durante la incubación de cámaras bentónicas (anexo III).

CAPÍTULO 2

MATERIAL Y MÉTODOS

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. DESCRIPCIÓN DE ZONAS DE ESTUDIO

En este apartado se describe brevemente varias zonas del sur de la Península Ibérica (bahía de Cádiz, río Palmones, río Guadalquivir, marismas del Odiel) y tres sistemas de la zona cantábrica de la Península (río Asón, ría de Suances, estuario de Urdaibai) donde se han realizado los diferentes muestreos de este trabajo.

Los sistemas del sur de la Península estudiados tienen una climatología común. Las temperaturas medias son muy suaves a lo largo del año, con ausencia de heladas y temperaturas en verano que no sobrepasan los 40 ºC. Asimismo, el régimen de precipitaciones tiene un carácter claramente estacional, con unos valores totales anuales que no suelen sobrepasar los 600 mm, y una casi total ausencia de ellas en la estación seca de verano. Otra característica de esta zona es la alta media de insolación que supera las 3000 horas·año^{-1} (Múñoz Pérez y Sánchez de Lamadrid, 1994).

Los tres últimos sistemas estuáricos están localizados en la Cornisa Cantábrica, la cual se sitúa entre las coordenadas 42º 46´y 43º 31´ N, y 3º 9´ y 4º 52´ W. En esta zona de la Península, las precipitaciones se producen a lo largo de todo el año y alcanzan un promedio de 1200 mm anuales. La lluvia es abundante en la costa y aumenta en las montañas, donde puede llegar a los 2000 mm.

Como característica diferenciadora respecto los sistemas del sur de la Península Ibérica, los ríos cántabros son cortos y caudalosos, y en sus cabeceras presentan características propias de la erosión glaciar.

2.1.1. Bahía de Cádiz

Geográficamente, la bahía de Cádiz está situada al SW de España, a 36º30’ de latitud N y a 6º10’ de longitud W. Es una bahía marina de poca profundidad, con una zona intermareal y de salinas amplias. La bahía de Cádiz consta de un área aproximada de 10000 ha que están declaradas como Parque Natural de la Bahía de Cádiz desde 1989, y que comprende las Marismas del río Guadalete, Marismas de Toruños, Isla del Trocadero y Marismas de Sancti Petri, con terrenos pertenecientes a los términos municipales de San Fernando, Chiclana de la Frontera, Puerto Real, Puerto de Santa María y Cádiz

(figura 2.1). El Parque Natural tiene dos Reservas Naturales (Isla del Trocadero y Marismas de Sancti Petri) y está incluido en la lista de Zonas de Especial Protección para las Aves.

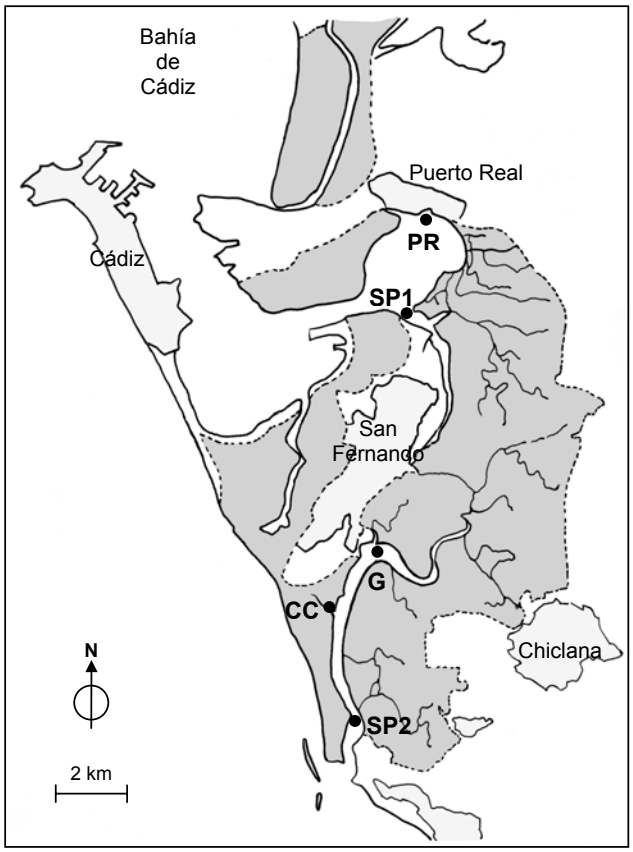


Figura 2.1: Bahía de Cádiz y sus zonas de marismas. Se indica la localización de las diferentes estaciones de muestreo y otras zonas de interés reseñadas en el texto.

En correspondencia con la diversidad de biotopos aparece una amplia y rica biocenesis, tanto en comunidades vegetales como faunísticas, especialmente en lo referente a aves acuáticas, ya que es un importante lugar de tránsito, invernada y cría para muchas de ellas, siendo un área clave después de Doñana para las migraciones. Asimismo, la elevada producción de las marismas, es causa de una diversa y rica fauna de moluscos, crustáceos y peces.

La problemática actual que afecta a la conservación de este espacio se centra en la elevada población (algo más de 400000 habitantes) concentrada en la zona en las

últimas décadas, que ha modificado enormemente su aspecto original, desapareciendo gran parte de sus lagunas y marismas naturales por desecación. La proliferación urbanística lleva aparejada otros problemas como la acumulación de contaminantes, la introducción de especies alóctonas, caza y pesca incontroladas, etc.

Son escasas las salinas que funcionan en la actualidad, estando la mayoría de ellas dedicadas al cultivo de especies marinas. Sin embargo, aún se conservan reducidos enclaves de marismas naturales casi intactas. Es el caso de las marismas de los Toruños, las marismas de Sancti Petri y las situadas en la Isla del Trocadero.

Los estudios se han centrado principalmente en dos zonas dentro de la bahía de Cádiz:

-Saco interno de la bahía: tiene un área aproximado de 33.6 km^2, y alberga aguas bastante someras, con grandes zonas intermareales, y donde las influencias marítimas exteriores son atenuadas. El sedimento es de tipo fangoso y, en la actualidad, se encuentra en proceso de colmatación. La profundidad máxima es de 17 m y corresponden al canal central, dispuesto para la navegación, y la profundidad media del resto del saco interno es de 0.89 m en bajamar escorada. El régimen mareal al que se encuentra sometido el saco de la bahía es el único factor determinante de la existencia de corrientes en su interior. Las corrientes discurren principalmente por el canal central de navegación. En el muelle de Puerto Real se situó una de las estaciones de la bahía de Cádiz (PR, figura 2.1).

-Las marismas de Sancti Petri: el caño de Sancti Petri es la principal arteria de agua de mar que abastece directamente a muchas salinas, y de la que a su vez parten multitud de caños secundarios que llegan a zonas más interiores, formando todo el conjunto las marismas de Sancti Petri. El caño de Sancti Petri tiene una longitud de 18 km y sigue un sinuoso recorrido que comunica la bahía interior o saco interno con el océano Atlántico. Su profundidad varía considerablemente a lo largo del recorrido. El cauce es más profundo en los extremos, con unos 8 m en la bajamar viva escorada, y muy somero en la zona central.

Se trata de una zona antigua de marismas, formadas a partir de depósitos de limo y arcilla aportados por el río Guadalete, que han sido transformadas en salinas, y explotada tradicionalmente por el hombre con una superficie total de 170 ha aproximadamente. En la actualidad, las antiguas salinas se están reconvirtiendo en granjas marinas para el cultivo de especies comercialmente interesantes. El caño se encuentra afectado por el vertido sin depurar de la ciudad de San Fernando, a 3 km de la salida del caño al saco

interno de la bahía. En el caño de Sancti Petri se han seleccionado las siguientes estaciones (figura 2.1):

- G: Situada en el muelle de Gallineras, a 6 km aproximadamente de la entrada por el océano Atlántico.
- SP1 y SP2: Localizadas en los extremos del caño de Sancti Petri. La SP1 corresponde al extremo norte, a la altura de la Clica, y la SP2 se encuentra en el poblado de Sancti Petri, en el extremo sur del caño.
- CC: En la salina "Esperanza S.XIX", situada en la parte sur del caño a unos 4 km de su desembocadura por el Atlántico.

2.1.2. Río Palmones

Se encuentra situado al sur de la provincia de Cádiz y su curso discurre íntegramente dentro del término municipal de Los Barrios, a 36º 11' N y 5º 29' W. El cauce principal nace en el Alto de las Presillas y desemboca en la bahía de Algeciras, formando una marisma que lleva el mismo nombre que el río. Es una cuenca amplia que atraviesa materiales y relieves muy diversos, por lo que el tipo de red no es homogéneo. En esta cuenca existe un embalse, el de Charco Redondo, de gran tamaño (capacidad de 82 hm^3), localizado en la parte superior de la cuenca. La longitud del cauce principal del río Palmones es de algo más de 45 km y el área de la cuenca es 308 km^2 (figura 2.2).

Las marismas del río Palmones tienen una extensión de casi 60 ha y están declaradas como Paraje Natural desde 1989. Este espacio marismeño a nivel del mar está formado por acumulación de materiales aluviales cuaternarios en la desembocadura del río Palmones, que incluye una zona formada por numerosos canales y pozas intermareales, y un terreno encharcable, que se transforma en humedal con la llegada de las lluvias. El área protegida está próxima a un sistema de dunas costeras de unos 800 m de longitud y un ancho que varía entre los 100 y los 300 m. Tienen el valor de ser una de las escasas zonas húmedas que quedan en la bahía de Algeciras, siendo importante desde el punto de vista faunístico, florístico y paisajístico.

La problemática actual del río Palmones se centra en los derivados de residuos y vertidos de la actividad industrial adyacente y de un vertedero incontrolado cercano, así como los derivados de la caza incontrolada.

A lo largo del río se situaron 5 estaciones, desde la parte alta del río (B), tras la confluencia del embalse del Charco Redondo y el río Botafuego, hasta la desembocadura

(E). La estacíon A se situó a unos 3 km de la desembocadura, y las estaciones C y D en sendos pantalanes de la pedanía de Palmones, en las inmediaciones de la desembocadura del río (figura 2.2).

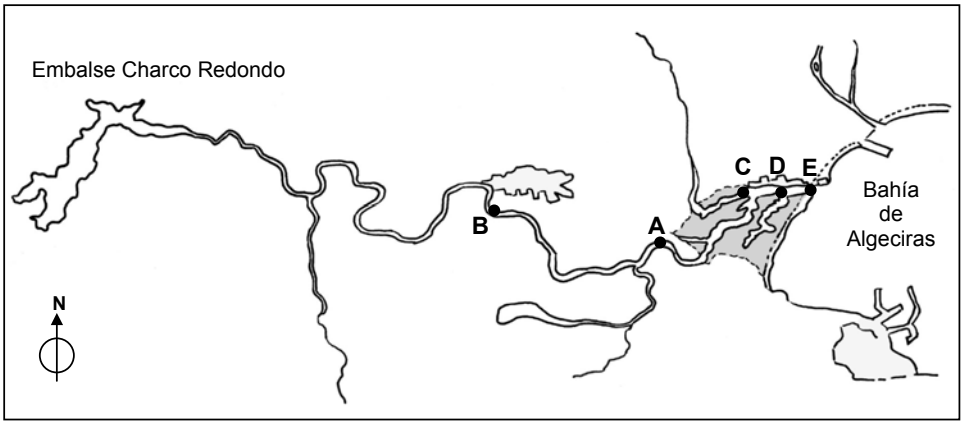


Figura 2.2: Río Palmones con zonas de marismas (señalizadas en gris). Se indica la localización de las estaciones de muestreo.

2.1.3. Estuario del río Guadalquivir

El río Guadalquivir recorre gran parte del sur de la Península Ibérica, con una. longitud total de 560 km y una cuenca de 56978 km^2, que ocupa más de la mitad del territorio andaluz.

El estuario del río Guadalquivir comprende los 108 km últimos de cauce principal, entre la presa de Alcalá del Río (Sevilla) y la desembocadura en Sanlúcar de Barrameda (Cádiz). Este tramo de río constituye el sistema fluvial más importante de la Península Ibérica, tanto por su papel de vía de comunicación de primer orden, como por ser la reserva fundamental de agua para las actividades económicas (agricultura, acuicultura, salinas, etc.) que se desarrollan en gran parte de lo que fueron sus marismas.

La importancia ecológica del estuario se proyecta a sus zonas húmedas incluidas en el Parque Nacional de Doñana y en el Parque Natural del Entorno de Doñana, sistemas acuáticos declarados Reserva de la Biosfera y Patrimonio de la Humanidad desde 1981. Constituyen los últimos reductos europeos de algunas especies autóctonas de flora y fauna, y son áreas de invernada de nutridas poblaciones de aves migratorias en sus desplazamientos entre Europa y África.

Como consecuencia de múltiples transformaciones desde el siglo XVIII, el estuario del Guadalquivir se reduce hoy en día a un cauce corto (108 km), con un lecho de escasa pendiente (0.12 $m \cdot km^{-1}$), muy irregular, con tramos estrechos y profundos y tramos anchos y someros, sometido a dragados más o menos periódicos para mantener el canal de navegación. Su caudal se encuentra regulado por las necesidades de riego de los cultivos agrícolas, y generalmente es pequeño la mayor parte del año (185 $m^3 \cdot s^{-1}$), pero puede alcanzar valores extremadamente alto en épocas de grandes precipitaciones (5000 $m^3 \cdot s^{-1}$).

Los últimos 50 km, entre La Horcada y Bonanza, aún conservan el verdadero ambiente estuárico, y constituye un sistema costero altamente productivo que desempeña un papel fundamental como zona de alevinaje de especies marinas del Golfo de Cádiz.

El estuario del río Guadalquivir presenta mezcla vertical de agua salada y dulce y, con pequeñas diferencias de salinidad entre la superficie y el fondo, puede considerarse como un estuario bien mezclado. La salinidad presenta una variación horizontal a lo largo del río, de forma que el agua salada permanece separada de la dulce por un “tapón” de agua salobre, o “tapón salino”. Las dimensiones y el desplazamiento de este tapón en el estuario depende del caudal del río y de la intensidad de las mareas, y en años secos puede llegar a penetrar muchos kilómetros dentro del mismo.

A pesar de su enorme riqueza ecológica, el Guadalquivir es un río “herido”, que presenta una baja calidad de aguas en algunos tramos, y que ha experimentado episodios puntuales de gran impacto, cuyas consecuencias ecológicas pueden tardar generaciones en cuantificarse, como el ocurrido en el río Guadiamar en la primavera de 1998.

A lo largo del estuario del río Guadalquivir, se realizaron diversos estudios en 8 estaciones, desde la estación GL1, localizada en la misma desembocadura, hasta GL8, situada a 38 km aproximadamente de la primera. Las otras 6 estaciones se seleccionaron de forma que estuvieran aproximadamente equidistantes. En el río Guadiamar también se fijaron 6 estaciones, desde GR1 situada en el Brazo de la Torre, donde confluyen el Guadiamar y el Guadalquivir, hasta la estación GR6 próxima a la zona de Entremuros, donde fueron retenidas las aguas ácidas tras el accidente minero de Aznalcóllar (figura 2.3).

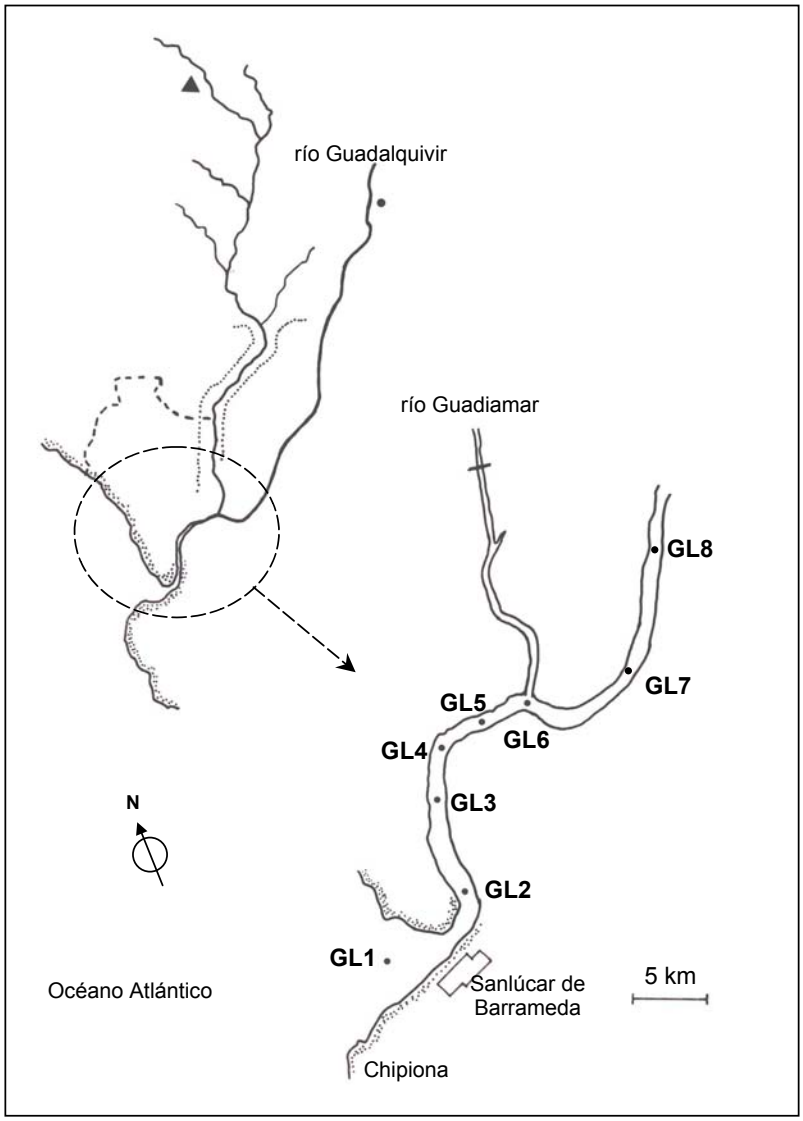


Figura 2.3: Localización de las estaciones situadas en el río Guadalquivir y en el río Guadiamar.

2.1.4. Desembocadura del río Odiel y del río Tinto

El río Odiel nace en la sierra de Huelva y posee una longitud aproximada de 107 km, con un caudal medio de 75 $hm^3 \cdot año^{-1}$. En su desembocadura forma una ría con un ensanchamiento considerable y se une a la ría del Tinto en el canal del Padre Santo, formando un estuario que, con una longitud de unos 13 km, desemboca en el océano

Atlántico en la playa de Mazagón. La dinámica litoral de esta zona tiene una componente "principal" de poniente, con dirección poniente-levante. Además de los sedimentos marinos, las desembocaduras de los ríos Tinto y Odiel aportan también considerables cantidades de material en suspensión.

Cabe destacar en esta zona las marismas del Odiel, que se forman en la unión de la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, dentro de los términos municipales de Huelva, Gibraleòn, Aljaraque y Punta Umbría (figura 2.4). Están declaradas como Paraje Natural desde 1989, y tiene una superficie ligeramente mayor a 7000 ha. En su interior se localizan las Reservas Naturales de Isla de Enmedio (480 ha) y de las marismas del Burro (597 ha), que destacan por el buen estado de conservación del ecosistema y por la importante presencia de aves. De hecho, la riqueza ornitológica del complejo es elevadísima, existiendo más de 200 especies diferentes de aves, con una importante población de invernantes y migratorias, cuya dinámica se encuentra íntimamente relacionada con el Parque Nacional de Doñana.

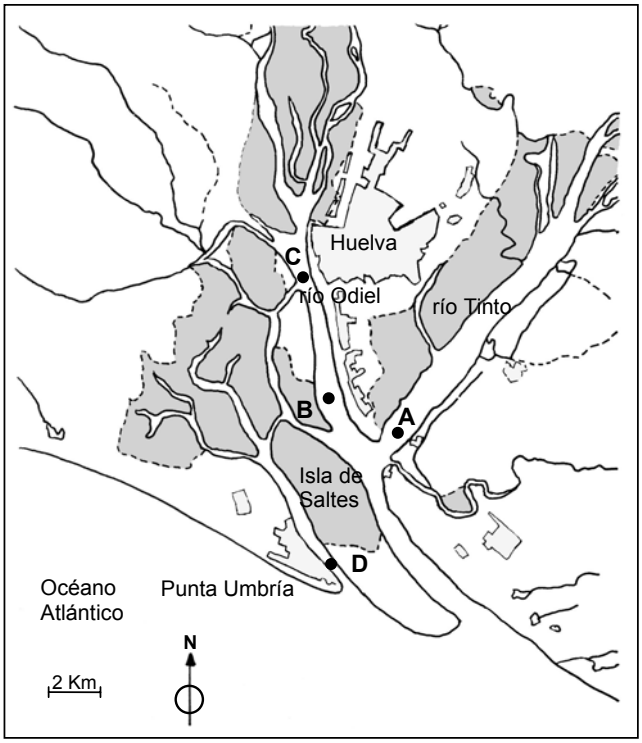


Figura 2.4: Situación geográfica de las estaciones de muestreo localizadas en la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, y zonas de marismas más importantes de la zona.

Todas estas marismas tienen distintos estados evolutivos, que incluyen ecosistemas litorales en proceso de formación, marismas mareales y continentalizadas, así como ecosistemas de arenales costeros. La diversidad de comunidades, junto a su elevada productividad, confieren a las marismas un elevado interés ecológico y botánico, a la par que geomorfológico.

Otra característica de este sistema es la existencia de costas bajas, con desarrollo de bandas arenosas y marismas asociadas en las desembocaduras de los principales ríos que vierten sus aguas en esta franja litoral. El principal determinante físico está constituido por la oscilación de las mareas, cuyo rango puede superar los 3.5 metros. La redistribución de sedimentos y nutrientes por las mareas determina el crecimiento de la marisma, único ecosistema en expansión. Los suelos están poco desarrollados, y poseen una gran abundancia de sedimentos (fangos y arenas), con niveles de encharcamiento variado y ausencia de estacionalidad.

Las marismas del Odiel destacan como la más importante de las marismas mareales del litoral andaluz, lo que ha llevado al Parlamento Andaluz a declararlas Paraje Natural de Interés Nacional y al programa de MAB (Man and Biosphere) de la UNESCO, Reserva de la Biosfera. La firma del convenio RAMSAR por el Estado español y la inclusión de las marismas del Odiel como zona húmeda a proteger, aumentan aún más la relevancia internacional de esta área. Asimismo, se incluyen en la lista de Zonas de Especial Protección para las Aves. Todas estas figuras de protección favorecen la preservación de ecosistemas singulares, sobre todo en zonas húmedas especialmente frágiles a intervenciones humanas.

De hecho, la actividad humana interfiere con la conservación de este ecosistema. Cabe destacar los graves problemas de contaminación industrial debidos a la ubicación en las proximidades de un complejo petroquímico, ocasionando diversos vertidos urbanos, agrícolas e industriales y los efectos de una excesiva presión turística, cinegética, pesquera y marisquera. La cercana ciudad de Huelva ha sido utilizada como asentamiento de una industria química muy concentrada cuyos vertidos y focos de emisión repercuten directamente sobre las marismas. Para mantener esta actividad industrial, se han venido realizando continuos dragados en la zona, hasta la construcción del dique “Juan Carlos I” el cual ha frenado la dinámica de la marisma deteriorando gravemente su drenaje natural.

En la figura 2.4 se muestran las 4 estaciones seleccionadas en este ecosistema. La estación A está situada en la margen izquierda de la desembocadura del río Tinto, concretamente en el muelle de La Rábida, muy cercana a la unión con el río Odiel.

Las estaciones B y C están localizadas en la margen derecha del río Odiel, y próximas a los vertidos de los polos químicos de este río. En concreto, la C está situada justo enfrente de la ciudad de Huelva, y la B algo más al sur.

La estación D se situó en la flecha de Punta Umbría, en la zona que da al río del mismo nombre y cercana al océano Atlántico.

2.1.5. Río Asón

El río Asón tiene su nacimiento en las montañas de Soba, y continúa su curso hacia el norte, pasando por Ampuero y Limpias. En su desembocadura, entre Santoña y Laredo, forma un importante estuario ocupado por las marismas más destacadas del Cantábrico.

El estuario del Asón es un área de alto valor ecológico, y su zona plana intermareal está declarada como Reserva Natural. La Reserva está constituida por las marismas litorales de Santoña, que se forman en la confluencia de las rías de Limpias, Escalante, Argoños y Rada. Éstas aportan materia orgánica y sedimentos procedentes de la zona terrestre, y se produce una rápida sedimentación de estos materiales favorecida por la escasa pendiente del terreno (menor al 1%). Entre el Puntal de Laredo y la Punta de San Carlos penetran las aguas marinas, que tienden a mezclarse en toda la bahía, y que se infiltran por debajo de la dulce a modo de cuña. La masa de agua marina entrante transporta también materiales y organismos en suspensión hacia el interior de este ambiente que, al igual que los de origen continental, tienden a sedimentarse. Como resultado, el lecho de la bahía consiste en son unos fangos muy finos y con una renovación pobre de agua y por lo tanto de oxígeno.

El equilibrio ecológico este ecosistema se basa en el intercambio continuo de materias entre el medio continental y el marino. Esto da lugar a una mezcla de aguas dulces y salobres estableciéndose corrientes que favorecen una alta productividad biológica (~200 $kcal \cdot m^{-2} \cdot año^{-1}$) muy cercana a los bosques lluviosos tropicales y a los arrecifes de coral, lo que hace que la concentración de biomasa sea muy alta en las amplias extensiones de fangos intermareales. La biodiversidad es muy baja debido a las características físicas intrínsecas del estuario, que determinan unas condiciones óptimas para la acumulación de nutrientes, tanto de origen terrestre como marinos.

Actualmente las marismas están protegidas como Refugio Nacional de Aves Acuáticas y Reserva Natural. Asimismo, están incluidas en la lista del Convenio de Ramsar y de ZEPA. El núcleo de la Reserva Natural está constituido por las marismas de Santoña, formado por la bahía de Santoña y las rías que confluyen a ella, con una extensión descubierta en bajamar de más de 3000 ha, siendo en la actualidad el sistema de bahía-estuario con mayor extensión del litoral Cantábrico. Asimismo, quedan dentro de la zona protegida Montehano, y las marismas de Victoria y Joyel, dos enclaves estos últimos que están aislados del resto del espacio protegido y ubicados en los alrededores de Noja.

Las actuales marismas de Victoria y Joyel son una de las diez zonas húmedas más importantes de la Península Ibérica y consideradas de importancia internacional como refugio para las aves migratorias del continente europeo. El alto valor de este espacio natural se complementa con una variedad de biotopos de gran interés ecológico en los alrededores.

La importancia de esta zona también se relaciona con las numerosas especies piscícolas, además de ser zona de descanso de aves migratorias que atraviesan Europa hacia África u otros lugares de la Península Ibérica y zona de invernada.

Una de las problemáticas a la que se enfrentan estos ecosistemas son la desecación de algunas zonas marismeñas, provocando desertización de las mismas en su conjunto, derivada de la reciente intervención del hombre por la alta presión turística. Además, se encuentran sometidos a continuos vertidos de cultivos marinos, vertidos urbanos e industriales (como los de áridos de la cantera de Montehano en Escalante), así como a una intensa caza incontrolada.

En el sistema del río Asón se seleccionaron las siguientes 5 estaciones de estudio (figura 2.5):

- SA1: En la playa de Santoña, en las cercanías del embarcadero de la línea regular Santoña-Laredo.

- SA2: En la ría de Escalante, en la zona de Montehano. Esta estación se sitúa a 5 km aproximadamente de la playa de Berria, en Santoña y a 6 km de las playas de Noja.

- SA3: En el canal de Ano, bajo el puente de la ría de Escalante.

- SA4: En la ría de Treto, en el muelle de los astilleros de Colindres.

- SA5: En el canal de Limpias, en la parte final del muelle de Limpias.

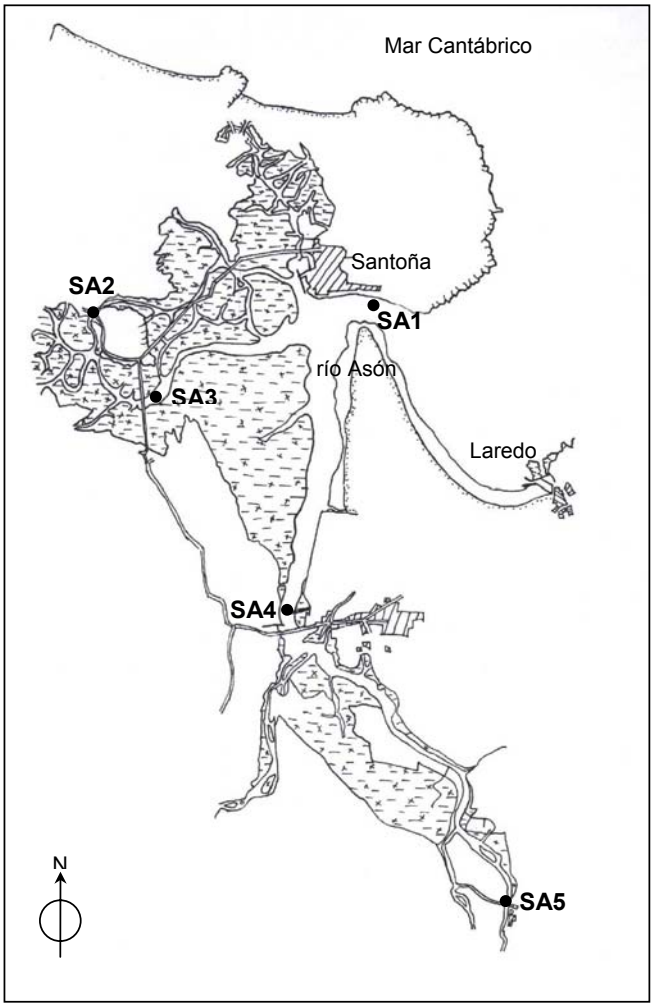


Figura 2.5: Localización de las estaciones de muestreo en el sistema del río Asón.

2.1.6. Ría de Suances

La ría de Suances, también conocida como la ría de San Martín de la Arena, está formada a partir de la unión del río Saja y el río Besaya en Torrelavega, a pocos kilómetros de su desembocadura en el mar Cantábrico, entre los acantilados de la punta del Dichoso y el pico de la Barra.

El río Saja es de régimen pluvial, con caudales máximos en diciembre y enero, y mínimos en agosto y septiembre. Su caudal medio es de 11.7 $m^3 \cdot s^{-1}$, antes de su confluencia con el río Besaya y de 25.4 $m^3 \cdot s^{-1}$, en la desembocadura.

Los ríos Saja y Besaya forman el Parque Natural de Saja-Besaya desde 1988, con una extensión de 24500 ha. Este Parque Natural es sólo una parte de la inmensa Reserva Nacional del Saja, la mayor reserva cinegética de España por su extensión.

La ría de Suances es uno de los sistemas más contaminados por metales pesados del Cantábrico, especialmente por Pb y Zn. El río Saja-Besaya y la ría de Suances soportan una contaminación intensa y compleja de origen mixto, aunque muy agravada por las actividades del polo industrial de Torrelavega, especialmente la minera (REOCIN), papelera (SNIACE) y de carbonatos y otros (SOLVAY). Son actividades que datan algunas de ellas de finales del S. XIX y que, entre otros contaminantes, han introducido considerables cantidades de metales pesados al sistema. La carga residual que recibe a la altura de Torrelavega lo convierte en un río extremadamente contaminado y afecta incluso a la plataforma costera adyacente.

En la parte posterior de la ría la ausencia de vida es total y se va recuperando hacia la desembocadura por efecto de la mayor influencia de las aguas talásicas. La contaminación afecta tanto al medio pelágico como al bentónico, siendo este último mucho más difícil de recuperar, con un alto grado de degradación y casi total ausencia de fauna bentónica y piscícola. En determinadas zonas se retiene el flujo en verano y se producen situaciones de anoxia. Los vertidos más agresivos de tipo industrial se producen aguas abajo, en zona de influencia de mareas o próximas.

Los vertidos más importantes que se realizan en sistema el Saja-Besaya y en la ría de Suances son:

-REOCIN: Realiza vertidos en el río Saja y en el Besaya. El volumen total del vertido es de 1 $m^3 \cdot s^{-1}$ aproximadamente, la mayor parte al río Saja. Se caracterizan por un intenso color y elevados valores de DQO, sólidos en suspensión, metales pesados (Cd, Zn, Pb, Cu, Cr y Fe), cianuros y fenoles.

-SNIACE: La industria papelera consume grandes cantidades de agua y genera elevados caudales de aguas residuales con una fuerte carga contaminante. Se pueden llegar a verter unos 2.9 $kg \cdot s^{-1}$ de lejías negras, 1.54 $m^3 \cdot s^{-1}$ de vertido ácido (pH entre 1 y 3), con conductividad alta (1500 a 7000 $\mu mhos \cdot cm^{-1}$) y metales pesados como Zn (13 ppm), Pb (3.62 ppm) y Fe (172 ppm).

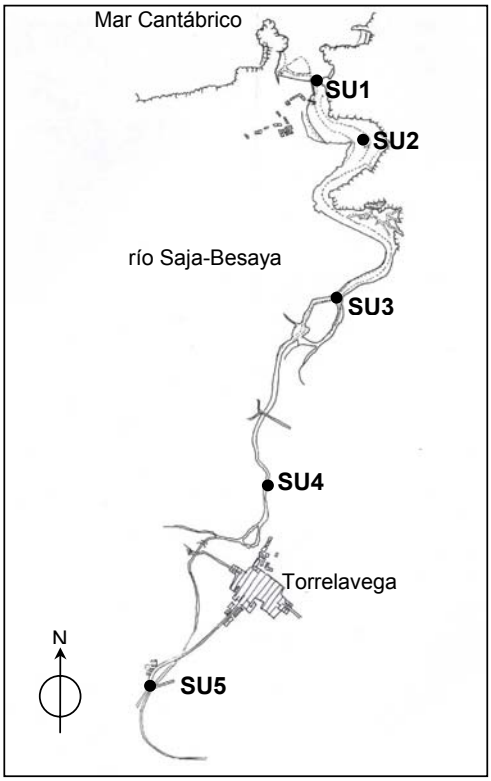


Figura 2.6: Situación de las estaciones de muestreo en la ría de Suances.

-SOLVAY: Produce hasta 14 productos distintos. Se realizan vertidos a la ría de Suances y otro directamente al mar. En el primero de ellos (0.8 $m^3 \cdot s^{-1}$) se detecta la presencia de As, Cd, Zn, Cu, Pb y Fe, y elevadas concentraciones de Hg (hasta 25 ppm). Otras características de este vertido son los altos valores de pH (hasta 11.5), conductividad (entre 1300 y 62500 $\mu mhos \cdot cm^{-1}$) y amoniaco (16-1000 $mg \cdot L^{-1}$). El segundo vertido (0.3 $m^3 \cdot s^{-1}$) se realiza a través de un emisario directamente de la fábrica al mar y contiene básicamente Cl_2Ca y ClNa.

-AZSA: La fábrica de Hinojedo produce ácido sulfúrico y anhídrido sulfuroso líquido, aunque recientemente se ha cerrado la planta del primero. Se encuentra situada a 5 km al norte de Torrelavega, en el margen izquierdo de la ría de Suances. Su actividad consiste en la tostación de concentrados de zinc (sulfuro de zinc), obteniendo como productos finales óxido de zinc (calcine) y anhídrido sulfuroso líquido. Esta fábrica genera 4 vertidos diferentes con pH entre 2.3 y 3, conductividades entre 45000 y 60000

μmhos·cm^{-1}, DQO de hasta 8700 mg·L^{-1}, y elevadas concentraciones de Zn (99 ppm), Cd (0.4 ppm), Pb (4.13 ppm), Cu (46.6 ppm), Fe (101 ppm) y As (0.08 ppm).

En este sistema se seleccionaron 5 estaciones, 4 de ellas situadas en la ría de Suances y la última en el río Besaya, como se detalla a continuación (figura 2.6):

- SU1: Situada en el exterior del puerto deportivo-pesquero de Suances, en la bocana de la ría de Suances.

- SU2: En la cercanías de la cantera de Cuchía, en la zona de denimonada El Abrigo.

- SU3: En las marismas de Miondo, entre el muelle de Solvay y la isla de San Martín.

- SU4: En el sistema fluvial del Saja-Besaya, a la altura del puente de los Italianos, cerca de la ciudad de Torrelavega.

- SU5: En el río Besaya, en el tramo de las Hoces, en concreto en el puente de Cartes.

2.1.7 Estuario de Urdaibai

Urdaibai se halla enclavada en plena vertiente atlántica del País Vasco, en el Golfo de Vizcaya, a 30 km de Bilbao. Es un estuario poco profundo y amplio, de un kilómetro de anchura en la desembocadura por 12 km de largo, que presenta extensas superficies de limo y bancos de arena de carácter intermareal.

Urdaibai es una de las joyas naturales de Vizcaya y comprende una serie de hábitats de una gran riqueza ecológica. En las laderas del monte Oiz nace el río Oka que a partir de Guernica se transforma en ría, recorriendo 12 km hasta su desembocadura. Se extiende a lo largo de 220 km^2 y está determinada por la cuenca hidrográfica del río Oka, principalmente, y las cuencas de los ríos Golaco, Mape, Artique y Laga.

Por su extensión y grado de conservación Urdaibai constituye, no sólo la zona húmeda más importante del País Vasco, sino también un área de interés internacional, ya que constituye un importante lugar de reposo e invernada de las aves migratorias. La UNESCO le concedió el título de Reserva de la Biosfera en 1.984, y está incluida en los listados del Convenio de RAMSAR y de ZEPA.

La comarca cuenta con una población de unos 45000 habitantes, y mantiene una actividad económica basada fundamentalmente en el sector metalúrgico y marítimo-pesquero por una parte, y en el desarrollo de sus propios recursos naturales por otra, destacando la agricultura, la ganadería, el sector forestal y el turismo.

Se pueden resaltar varios sistemas naturales de extraordinaria importancia y aceptable nivel de conservación, destacando el sistema estuárico, el sistema kárstico, que soporta un extenso bosque de encinar cantábrico, y un litoral costero con playas y acantilados, enmarcado por la presencia de la isla de Ízaro.

En el litoral de Urdaibai cabe destacar dos tipos de hábitats:

- Marisma: Es la más importante de todas las existentes en el País Vasco, por su estado de conservación y su extensión, con mas de 1.300 ha. Se asienta en el estuario donde los diferentes tipos de sustrato y salinidad propician ambientes que permiten el establecimiento de numerosas formaciones o comunidades vegetales. La marisma de Urdaibai ha sido utilizada tradicionalmente con fines agrícola-ganaderos y dado que la salinidad impide los cultivos tradicionales, se realizan desecaciones masivas mediante la construcción de lezones o munas y canales para drenar las tierras durante la bajamar. De ahí los prados y huertas que se conservan actualmente.

- Arenales: representan una pequeña porción de costa y están muy degradados como consecuencia de la gran presión antrópica que soportan. Existen playas donde aparece aún vegetación propia de estos ecosistemas, como Las Aranas, Gorliz, Laga, Zumaya o Zarauz.

Los problemas de conservación existentes en esta zona son la fuerte presión turística y el marisqueo, así como el sector metalúrgico y el marítimo-pesquero.

A lo largo del estuario de Urdaibai, se han realizado estudios de diversa naturaleza en las estaciones (figura 2.7):

- UR1: Localizada en el interior del puerto de la localidad de Mundaca, en la margen izquierda de Urdaibai.

- UR2: Se sitúa en la zona intermareal de Mundaca, entre la playa de Laida y la isla de Chacharramendi, en la margen derecha.

- UR3: También se localiza en la margen izquierda, concretamente en los astilleros de Mureta de la zona de Goierri.

- En el río Oka: La UR4 está a la altura de la ciudad de Guernica, justo antes de que el río Oka se convierta en ría.

- UR5: en el río Oka, entre la ermita de Santa Luisa y la ermita de San Juan.

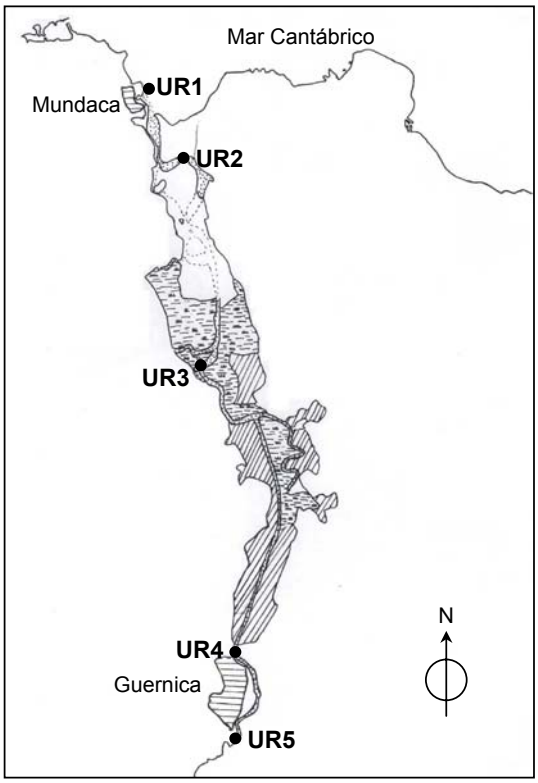


Figura 2.7: Localización de las estaciones de estudio seleccionadas a lo largo del estuario de Urdaibai

En la tabla 2.1 se detallan las características y fechas de los estudios realizados en cada una de las zonas.

Tabla 2.1: Relación de los muestreos realizados en cada zona de estudio y el tipo de estudio realizado en cada caso.

Zona	Muestreo	Fecha	Nº Estac.	Regeneración Bentónica	Diagénesis Mat. Org.	OTROS
Bahía de Cádiz	Puerto Real 1	4/12/97	1	X	--	--
	Puerto Real 2	25/02/98	1	X	X	--
	Puerto Real 3	12/11/98	1	X	X	--
	Gallineras 0	29/07/96	1	X	X	--
	Gallineras 1	11/12/97	1	X	--	--
	Gallineras 2	5/03/98	1	X	X	--
	Gallineras 3	11/11/98	1	X	X	--
	Sancti Petri	6 y 13-14/7/99	2	--	--	Intercambio con las Mareas
	Sancti Petri	2-3/3/2000	1	--	--	Intercambio con las Mareas
	Esperanza S. XIX	1-2/7/97	1	X	X	Ciclo Circadiano
Río Palmones	Palmones 1	1-3/4/97?	2	X	X	--
	Palmones 2	21-24/7/97	5	X	X	Intercambio con las Mareas
	Palmones 3	19-22/1/98	5	X	X	Intercambio con las Mareas
	Palmones 4	20-22/7/98	4	X	X	Ciclo Circadiano
	Palmones 5	19-22/7/99	4	X	--	Ciclo Circadiano
Estuarios del Tinto y del Odiel	Huelva 1	10-11/6/96	2	X	X	--
	Huelva 2	14-16/9/98	4	X	X	--
Río Asón	Santoña	9-11/6/98	5	X	X	Estuario
Ría de Suances	Suances	5-7/6/98	5	X	X	Estuario
Estuario de Urdaibai	Urdaibai	13-15/6/98	5	X	X	Estuario
Río Guadalquivir	Doñana 1	20/05/98	8	--	--	Estuario
	Doñana 2	28/07/98	14	--	--	Estuario
	Doñana 3	21/08/98	14	--	--	Estuario
	Doñana 4	21/09/98	6	--	--	Estuario
	Doñana 5	22/09/98	14	--	--	Estuario
	Doñana 6	16/12/98	14	--	--	Estuario
	Doñana 7	27/01/99	10	--	--	Estuario
	E	26-27/1/99	2	--	--	Intercambio con las Mareas

2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

En este apartado se detallan los métodos de análisis utilizados de forma sistemática en todos los estudios realizados en este trabajo.

2.2.1 Nutrientes

Los análisis de nutrientes (NH_4^+, HPO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^- y $Si(OH)_4$) se han realizado con un autoanalizador de flujo continuo segmentado, (TRAACS 800, Technicon), adaptando los métodos espectrofotométricos descritos por Grasshoff et al. (1983) a los volúmenes de muestra empleados.

Los métodos automatizados permiten procesar un elevado número de muestras por unidad de tiempo y evitan muchos problemas existentes en los procedimientos analíticos manuales. Las muestras situadas en un muestreador automático, entran de forma continua en el sistema por medio de una bomba peristáltica y son divididas en tantas alícuotas como canales de análisis posee el sistema. Una vez que una muestra se encuentra en un determinado canal, se segmenta mediante burbujas de aire o nitrógeno a intervalos regulares de tiempo (una cada segundo) y se le adiciona de forma continua los reactivos, que se mezclan convenientemente a través de serpentines. La detección del color formado se realiza en celdas fotométricas de 30 y 50 mm de longitud.

La mayoría de las reacciones químicas que se inducen entre el compuesto a analizar y los reactivos suelen ser similares a las de los análisis convencionales, y las modificaciones que se introducen suelen promover el aumento de velocidad de las reacciones y la disminución de la cantidad de muestra necesaria para el análisis.

Los resultados son registrados por un ordenador, que los interpreta y los transforma en datos de concentración a partir de la calibración realizada previamente. La linealidad entre la absorbancia y la concentración se comprueba midiendo una secuencia de diluciones de una solución estándar o patrón de la sustancia que se desea cuantificar. Asimismo, el ordenador permite corregir los datos por variación de la línea base, arrastre de color de una muestra a otra y variación de la ganancia del detector.

La determinación de los nutrientes tanto en muestras de agua como en los patrones se llevaron a cabo en todos los casos por duplicado, tras diluirlas convenientemente.

a) Amonio

El amonio es sin duda el nutriente más problemático de analizar en el agua de mar, debido a la variabilidad de las concentraciones a la que puede encontrarse, a la posibilidad de contaminación vía atmosférica de las muestras y a la pérdida de sensibilidad que se produce a medida que aumenta la concentración de iones, fundamentalmente el Mg^{2+}, en aguas estuáricas y marinas (Grasshoff y Johannsen, 1974).

El método utilizado está basado en la Reacción de Berthelot (1859), en el cual se forma un complejo azul-verdoso de la sal de amonio en presencia de ión fenóxido, que se mide a 630 nm. Dentro de la variedad de métodos basados en la reacción de Berthelot, se ha utilizado el del sistema Salicitato sódico-Nitroprusiato-Dicloroisocianato (Krom, 1980). El salicitato sódico (100 $g \cdot L^{-1}$) se utiliza como compuesto fenólico principal, con la ventaja sobre otros de que es mucho menos tóxico, comparado con el fenol habitualmente utilizado. El nitroprusiato sódico (0.22 $g \cdot L^{-1}$) actúa como catalizador de la reacción, y el dicloroisocianurato sódico (5.37 $g \cdot L^{-1}$) como fuente de cloro activo.

El control del pH en la reacción de Berthelot es importante, realizándose en todos los casos en un medio fuertemente básico. A estos valores altos de pH pueden aparecer problemas debido a la precipitación de Ca y Mg como hidróxidos y carbonatos, sobre todo en muestras de agua de mar. Por ello, cuando se analizan muestras de aguas naturales se requiere la utilización de un agente complejante. En este caso se ha utilizado una solución que incluye citrato sódico (38 $g \cdot L^{-1}$) y EDTA (3.45 $g \cdot L^{-1}$).

La reproducibilidad de este método es de ± 0.1 µM en el intervalo de concentración de 0 a 5 µM de NH_4^+ (Grasshoff, 1983).

b) Nitrito

El método utilizado para determinar la concentración de nitrito está basado en la formación de un diazocompuesto con la sulfanilamida, que posteriormente con la N-1-Naftiletilendiamina da lugar un azocompuesto intensamente coloreado, cuya absobancia se mide a 550 nm. Este método no tiene errores asociados a los cambios de la fuerza iónica.

El método es válido para concentraciones de nitrito comprendidas entre 0 y 10 µM, aunque debido al elevado coeficiente de extinción molar (~ $4.6 \cdot 10^4$) se recomienda la

dilución de las muestras con concentraciones superiores a 2.5 µM (Grasshoff et al., 1983).

La precisión de este método automatizado es similar a la del método manual, e igual a ± 0.02 µM (Grasshoff, 1983).

c) Nitrato

El análisis de nitrato se realiza tras su reducción a nitrito, haciendo pasar la muestra por una columna rellena de amalgama de Cd-Cu. El procesamiento de las muestras se realiza a una menor velocidad con objeto de asegurar la reducción cuantitativa del nitrato. La concentración del nitrato contenido en la muestra se obtiene por diferencia entre el resultado de este análisis y la concentración de nitrito.

Este método no presenta interferencias para aguas naturales, aunque la presencia de sulfhídrico puede provocar la aparición de precipitados metálicos al paso de la muestra por la columna reductora (Grasshoff et al., 1983).

La reproducibilidad de este método es de ± 0.1 µM en el intervalo de concentración de 0 a 5 µM de NO_3^-, y el doble para concentraciones de hasta 10 µM de NO_3^- (Grasshoff, 1983).

d) Fosfato

El método analítico utilizado para la cuantificación de fosfato se basa en la reacción de los iones fosfato con molibdato en medio ácido, formando un complejo de fosfomolibdato, que se reduce con ácido ascórbico a un compuesto azul que se mide a 880 nm.

No presenta interferencias con el silicato, debido a la extrema acidez de los reactivos (pH entre 0.8 y 1), ni con el arseniato por razones cinéticas. Sin embargo, si existe interferencia en muestras con alta concentración de sulfhídrico (~5µM), que se pueden evitar con facilidad, dejando airear la muestra unas dos horas (Grasshoff et al., 1983).

La desviación estándar de este método es de ± 0.03 µM para el nivel de 1 µM de fosfato, y ± 0.05 µM para concentraciones de 3 µM de fosfato (Grasshoff, 1983).

e) Silicato

El método descrito por Koroleff (1971) fue el empleado para el análisis de silicato. Dicho método está basado en la formación de un ácido β-silicomolíbdico amarillo cuando la

muestra acidificada es tratada con una solución de molibdato. Al tener el silicomolibdato una baja intensidad, la mayoría de los métodos reducen este compuesto con una solución de ácido ascórbico, formándose un complejo azul intensamente coloreado cuya absorbancia se mide a 880 nm. Este método utiliza también como reactivo el ácido oxálico para evitar el exceso de molibdato y para eliminar la interferencia con el fosfato presente en la muestra. Asimismo, es importante utilizar material de plástico con la finalidad de evitar la contaminación por sílice que podrían provocar los recipientes de vidrio.

La desviación estándar de la determinación automatizada de silicato es de ± 0.1 µM para un intervalo de concentraciones de 0 a 10 µM de silicato (Grasshoff, 1983).

2.2.2 Oxígeno Disuelto

La determinación de oxígeno disuelto se realizó utilizando una adaptación de Strickland y Parsons (1972) del método iodométrico clásico de Winkler (Grasshoff et al., 1983).

El método consiste en fijar el oxígeno disuelto mediante la adición de un exceso de $MnSO_4$ y una disolución fuertemente básica de KI. El precipitado formado se disuelve con H_2SO_4 concentrado, reduciendo el Mn^{3+} a Mn^{2+} y oxidando el I^- a I_3^-. El I_3^- producido se valora con una disolución de $S_2O_3^{2-}$ factorizada, y utilizando almidón como indicador.

Este procedimiento posee una precisión de $\pm$ 1 µM (Grasshoff et al., 1983).

De forma simultánea en muchos casos, se registró la evolución de la concentración de oxígeno disuelto mediante la utilización de electrodos polarográficos (YSI, mod. 57; WTW, Oxi 325/323).

2.2.3 Salinidad

La salinidad se ha determinado con un salinómetro de inducción (Rosemount, mod. RS-10), equipado con un control automático de la temperatura. La conductividad relativa de las muestras se obtuvo tras la calibración del equipo con agua de mar estándar (IAPSO, Bach P93). Con este equipo se obtiene una precisión en la medida de la salinidad de 0.001.

2.2.4 Carbono orgánico en sedimento

La cuantificación del contenido de carbono orgánico en sedimento se realizó utilizando la modificación de El Rayis (1985) al método descrito por Gaudette et al. (1974). Dicho método consiste en una oxidación de la materia orgánica de las muestras en un medio fuertemente ácido y favorecida por calor.

Sobre 0.2-0.5 g de sedimento seco y molido se añaden exactamente 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ (1 N) y 20 mL de H_2SO_4 concentrado. La oxidación se continúa en estufa a 140ºC durante 30 min. Trascurrido ese periodo, se le añaden 200 mL de agua destilada, 10 mL de H_3PO_4 (85%), se añade 0.2 g de NaF y unas gotas de indicador de difenilamina. El exceso de dicromato se valora con una disolución de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 N) en medio ácido. En todas las series de muestras se han introducido un mínimo de dos blancos.

2.2.5 Granulometría

Para la realización del análisis granulométrico se pesaron 100 g aproximadamente de sedimento húmedo, el cual se secó en estufa (85 ºC / 24 h). A continuación, se introdujeron las muestras secas en vasos de precipitado de 200 mL, a los que se les añade una solución alcalina de 2 $g \cdot L^{-1}$ de metafosfato sódico y agua destilada. Esta solución actúa como dispersante facilitando la homogenización de las muestras. Los vasos de precipitado se colocaron en agitadores magnéticos y se mantuvo la suspensión en agitación durante 48 h.

Una vez disgregadas, las muestras se pasaron a través de un tamiz de 63 µm de diámetro para separar las fracciones fina y gruesa de cada muestra. La fracción gruesa (> 63 µm) se secó en estufa a 80 ºC hasta alcanzar un peso constante. La fracción fina (< 63 µm) se conserva homogeneizada en tubos de ensayo con agua destilada hasta su posterior análisis con láser.

Posteriormente, se dispuso la fracción gruesa en una batería de tamices de diámetros 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125 y 0.063 mm, provista de agitación mecánica.

La distribución de tamaños de la fracción fina se realizó con un analizador de partículas láser (FRITSCH, mod. Analysette 22). El intervalo de tamaños de partícula que permite este equipo oscila entre 0.1 y 1000 µm. En este caso se seleccionó un intervalo de trabajo con el límite inferior en 0.44 µm y el superior en 63.31 µm.

Para cada muestra, se calcularon los siguientes parámetros granulométricos:

-Abundancia relativa de las distintas fracciones, expresada como el porcentaje en peso del sedimento seco. A efectos prácticos, se han diferenciado 8 intervalos : gravilla (>3000 μm), arena muy gruesa (1000-3000 μm), arena gruesa (500-1000 μm), arena media (250-500 μm), arena fina (125-250 μm), arena muy fina (63-125 μm), fango-limo (2-63 μm) y fango-arcilla (<4 μm).

-Tamaño medio de grano (η)

La textura de las muestras de sedimento se clasificó por el sistema propuesto por Shepard (1954), que comprende 10 clases de textura (figura 2.8). Las diferentes texturas se han enumerado del 1 al 9 siguiendo el sentido del reloj, y la textura 10 corresponde a la porción central del triángulo.

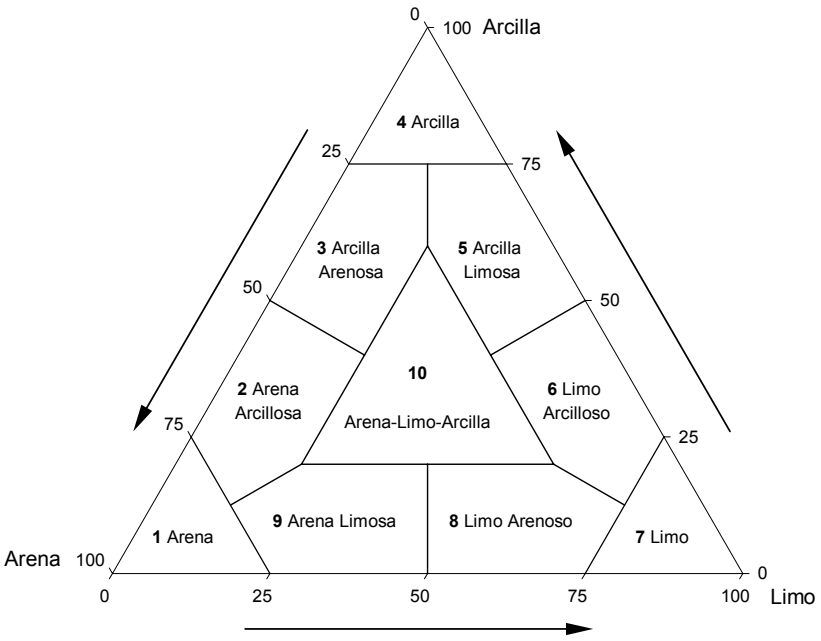


Figura 2.8: Clases de textura en función del contenido (%) en arcilla, limo y arena, según el sistema de clasificación propuesto por Shepard (1954).

CAPÍTULO 3

DIAGÉNESIS DE LA MATERIA ORGÁNICA EN EL SEDIMENTO

3. DIAGÉNESIS DE LA MATERIA ORGÁNICA EN EL SEDIMENTO

3.1 ANTECEDENTES

La importancia del estudio del sedimento radica en que en él se reflejan muchas de las condiciones pasadas del sistema, como condiciones climáticas y/o historia de contaminantes (Evans, 2001). En sistemas costeros someros y con un sedimento fino, los procesos diagenéticos juegan un papel predominante en los ciclos biogeoquímicos de los nutrientes, es decir, determinan la cantidad de nutrientes acumulados frente a la cantidad de nutrientes reciclados a la columna de agua (Aller, 1980a,b; Elderfield, 1981; Klump y Martens, 1981; Hammond et al., 1985). El retorno de los nutrientes regenerados al agua sobrenadante está controlado principalmente por la velocidad de la degradación de la materia orgánica en el sedimento, así como por procesos físicos de transporte y otros procesos químicos y biológicos (Klump y Martens, 1981). Las reacciones diagenéticas de la descomposición de la materia orgánica consisten en diferentes procesos de oxidación, la mayoría de los cuales están mediadas biológicamente (Barbanti et al., 1995). Pueden ser estudiadas primariamente considerando sus productos de reacción (composición del agua intersticial) y la naturaleza de la materia orgánica sedimentaria. Otra información importante puede adquirirse a partir de la textura del sedimento y su composición. Además, las reacciones diagenéticas están controladas por factores externos como la temperatura, la velocidad de sedimentación y la química del agua del fondo, así como por perturbaciones físicas debidas a la acción de las olas y corrientes (Sholkovitz, 1973).

3.1.1 Nutrientes

a) Nitrógeno

La complejidad del ciclo del N se debe a que es un elemento muy sensible a una gran variedad de perturbaciones naturales y antropogénicas (Mackenzie et al., 1993). El nitrógeno está presente en sistemas acuáticos en estados de oxidación que varían de -3 a +5. Las formas químicas más importantes son las especies disueltas NH_4^+, N_2, NO, N_2O, NO_2^- y NO_3^-, el nitrógeno orgánico disuelto y particulado (NOD y NOP). De todas ellas, sólo el NO_3^- es termodinámicamente estables bajo las condiciones normales de pE y pH en sistemas naturales (Santschi et al., 1990). La abundante presencia del NH_4^+ se

debe a procesos de producción a partir de la materia orgánica, y la de N_2 a la composición de la atmósfera y a su inercia a la oxidación.

En agua de mar, el nitrógeno molecular (N_2) es la especie más abundante, pero relativamente inerte tanto química como bioquímicamente. Entre las formas combinadas de nitrógeno inorgánico, el NO_3^- es el más abundante, lo cual puede ser explicado a partir del modelo estequiométrico de Redfield (Redfield et al., 1963), así como por la oxidación de NH_4^+. Por contra, la abundancia del NH_4^+, NO_2^- y N_2O es menor. Tanto el nitrato como el amonio son especies biológicamente reactivas, y son las principales fuentes de N para el fitoplancton.

En el caso del amonio, puede estar presente en disolución bajo las formas NH_3 y NH_4^+. La proporción relativa de estas especies está regulada por el siguiente equilibrio de disociación:

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3(ac) + H^+$$

De acuerdo con esta reacción, la especiación depende del valor de pH, estando desplazado el equilibrio hacia la izquierda en medios alcalinos. El ion amonio es en gran parte la especie dominante en medios neutros o ligeramente básicos.

Clegg y Whitfield (1995) han propuesto una expresión para esta constante de disociación, válido en un amplio intervalo de temperatura (-2 a 40 ºC) y de salinidad (0 a 40):

$$pK'_{NH4+}(T,S) = pK'_{NH4+}(T) + f_1(T)\cdot S^{1/2} + f_2(T)\cdot S + f_3(T)\cdot S^2 + f_4(T)\cdot S^3$$

donde T es la temperatura absoluta y S la salinidad. La función pK'_{NH4+} (T), que da el valor de la constante de disociación para salinidad 0, y las funciones f_1 a f_4 se detallan a continuación:

$pK'_{NH4+}(T) = a_0 + a_1/T$	$a_0 = 9.0387\cdot10^{-2}$ $a_1 = 2.72933\cdot10^{3}$
$f_1(T) = b_0 + b_1/T + b_2\cdot T^2$	$b_0 = 5.00616\cdot10^{-2}$ $b_1 = -9.412696$ $b_2 = -2.029559\cdot10^{-7}$
$f_2(T) = c_0 + c_1\cdot T + c_2/T$	$c_0 = -1.42372\cdot10^{-2}$ $c_1 = 1.46041\cdot10^{-5}$ $c_2 = 3.730005$
$f_3(T) = d_0 + d_1/T$	$d_0 = 7.1047\cdot10^{-5}$ $d_1 = -2.29021\cdot10^{-2}$
$f_4(T) = e_0 + e_1/T$	$e_0 = -5.521278\cdot10^{-7}$ $e_1 = 1.95413\cdot10^{-4}$

El valor del pK'_{NH4+} varía desde 8.806 (a 40 ºC y salinidad 0) hasta 10.287 (-2 ºC y salinidad 40) e implica una proporción de NH_4^+ comprendida entre el 85% y el 99% a pH 8.0, o entre el 95% y 99% a pH 7.5. En la figura 3.1 se muestra la variación de la distribución relativa de las especies de amonio con el pH, temperatura y salinidad.

En el caso de las formas orgánicas, el nitrógeno se encuentra tanto en forma disuelta como particulada, y puede llegar a ser un 48% aproximadamente del nitrógeno total combinado. Sin embargo, sólo cantidades ínfimas de nitrógeno orgánico se llegan a conservar en el sedimento en una amplia escala de tiempo (Wollast, 1993).

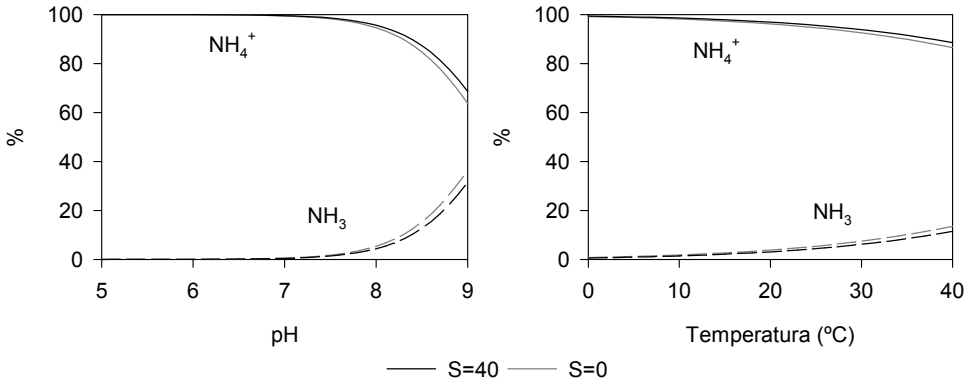


Figura 3.1: Variación con el pH y la temperatura de la distribución relativa de las especies del equilibrio amonio-amoniaco a dos salinidades.

Por otra parte, las formas de nitrógeno participan en numerosas reacciones de interconversión en las cercanías de la interfase agua-sedimento (figura 3.2). Los principales procesos en los que están envueltas las especies de N son:

- La asimilación por parte de los organismos autrótofos.
- La oxidación de amonio a nitrito, con producción asociada de óxido nitroso.
- La oxidación de nitrito a nitrato.
- La nitratorreducción a N2O, y a N2 bajo condiciones anóxicas.

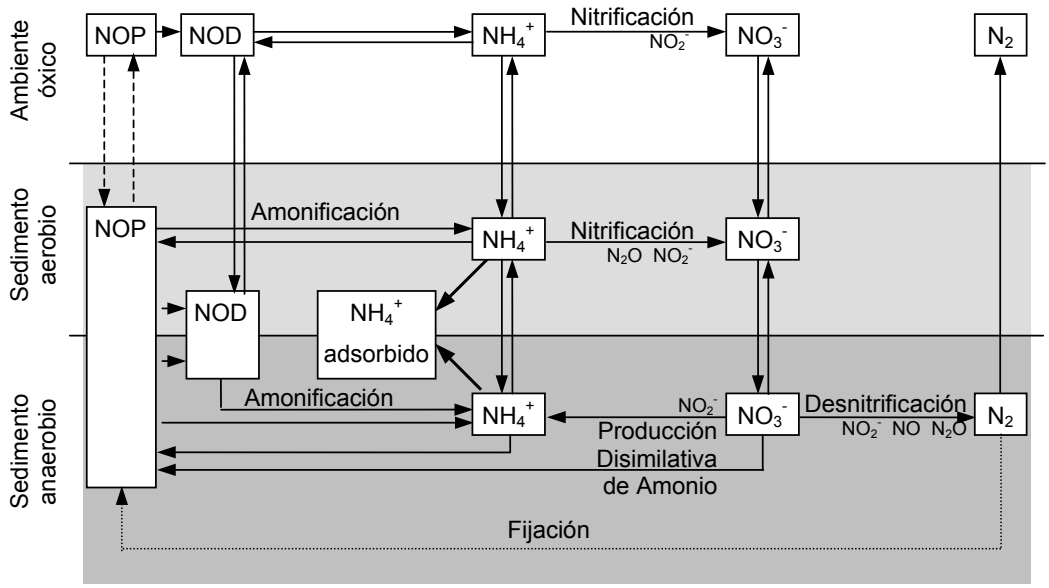


Figura 3.2: Principales reacciones de transformación de las especies del N cerca de la interfase agua-sedimento (Santschi et al., 1990).

Se comentan a continuación los principales procesos que implican a las diferentes especies del N.

1. Amonificación

La amonificación es el resultado de la utilización heterotrófica de la materia orgánica, y está controlado por la concentración de O_2 en la capa superior del sedimento y de SO_4^{2-} en la capa inferior del mismo (Vanderborgth et al., 1977). Una fracción importante de N en el sedimento superficial está en forma de NOP, el cuál tiene una relación relativamente constante con el COP en el sedimento (Kamp-Nielsen y Andersen, 1977). Durante la amonificación las macromoléculas orgánicas se hidrolizan y el N unido orgánicamente, la mayoría en forma de aminoácidos, es liberado como NH_4^+. Se forma NH_4^+ debido a la desaminización de los aminoácidos y a la hidrólisis de aminas, y una cierta cantidad de ese amonio es adsorbido sobre partículas ($K_d \approx 1\text{-}2$ mL·g^{-1}; Murray et al., 1978 en Santschi et al., 1990; Mackin y Aller, 1984), por lo que las concentraciones de NH_4^+ en el agua intersticial son generalmente más bajas de lo esperable, quedando una menor cantidad disponible para la difusión al agua sobrenadante. Los sedimentos de

aguas dulces tienen probablemente una capacidad mayor de adsorción de NH_4^+ (Santschi et al., 1990; Rysgaard et al., 1999), y por tanto liberan menos amonio que los sedimentos marinos respecto a la misma cantidad de entrada de N (Santschi et al., 1990).

El proceso de forma simplificada puede representarse como:

$$\text{Hidrólisis R-}NH_2 + HOH \text{ hidrólisis enzimática} \rightarrow \text{R-OH} + NH_3$$

$$2NH_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow CO_3(NH_4)_2 \leftrightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

Otros mecanismos acoplados que pueden contribuir a la amonificación son: liberación de NOD debido a la autolisis de algas muertas, la excreción de NOD por macrófitos o fauna bentónica, el consumo y digestión de NOP por invertebrados bentónicos y la rotura de NOP por exoenzimas bacterianas (Santschi et al., 1990).

Por ello, en sedimentos marinos ricos en materia orgánica se liberan grandes cantidades de amonio. Esta liberación debida a la mineralización es mucho más rápida que su consumo ya que la asimilación y oxidación de amonio están más limitadas (Wada y Hattori, 1991). La amonificación tiene un papel importante en la mineralización de la materia orgánica en las capas superficiales del sedimento, donde su intensidad es mayor (Bolalek y Graca, 1996).

2. Fijación de N_2

El nitrógeno molecular es la forma de N más abundante en la Tierra. En sí mismo, es estable e inerte y la mayoría de los organismos no tienen la capacidad de asimilarlo. Sin embargo, el N se combina con otros elementos biofílicos como el H, el O y el C, y forma compuestos que pueden ser fácilmente utilizados por la mayoría de los organismos. De esta forma, la fijación biológica del N juega un papel importante en la conversión de N_2 a otras formas de nitrógeno asimilables por la mayoría de los productores primarios.

La fijación de N_2 a NH_4^+ es energéticamente desfavorable. Sin embargo, bajo situaciones de limitación de N se lleva a cabo por cianobacterias activas fotosintéticamente y por otras muchas bacterias en agua y en sedimento de lago. En sistemas costeros y estuarios, aunque numerosas bacterias fijadoras de N están presentes en el sedimento, las altas concentraciones de nitrato y amonio provoca que este proceso no sea cuantitativamente importante en el ciclo del N en estos sistemas (Santschi et al., 1990; Wada y Hattori, 1991). Sin embargo, en sistemas someros no puede ser despreciado, ya

que con frecuencia se encuentra una apreciable actividad de bacterias bentónicas fijadoras de N_2 en estos ambientes (Wada y Hattori, 1991; Wollast, 1993).

Las nitrogenasas, enzimas responsables de la fijación de nitrógeno, son extremadamente sensibles al O_2. Determinadas especies de microorganismos producen nitrogenasas sólo cuando se encuentran bajo condiciones anaerobias. Por otra parte, la presencia de amonio inhibe la síntesis de nitrogenasa. También el nitrato tiene ese efecto inhibidor aunque con menor eficiencia. Por contra, la actividad fijadora de nitrógeno de bacterias fotosintéticas se intensifica a bajas concentraciones de aminoácidos y amonio (Wada y Hattori, 1991).

3. Nitrificación

El proceso denominado "nitrificación" consta de dos reacciones, de oxidación de amonio a nitrito y de nitrito a nitrato:

$$NH_4^+ + 3/2\ O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O \qquad \Delta G^o = -272.1\ kJ/mol$$

$$NO_2^- + 1/2\ O_2 \rightarrow NO_3^- \qquad \Delta G^o = -76.05\ kJ/mol$$

Las bacterias amonio-oxidativas (*Nitrosomonas, Nitrisococcus*) son las responsables de la primera reacción y las bacterias nitrito-oxidativas (*Nitrobacter*) de la segunda oxidación (Santschi et al., 1990; libro del N). Las bacterias nitrificantes son quimio-lito-autótrofas, es decir, acoplan la energía liberada en la oxidación de compuestos inorgánicos de N a la fijación de CO_2 con objeto de satisfacer su demanda de carbono y así sintetizar material celular orgánico (Santschi et al., 1990; Wada y Hattori, 1991).

La existencia de bacterias amonio-oxidativas y nitrito-oxidativas en el medio marino está bien documentada desde los años 60 (Watson, 1965; Carlucci y Stricklans, 1968; Watson y Waterbury, 1971). Gundersen y Mountain (1973) sugirieron que aproximadamente 0.2 moles de CO_2 son asimilados en asociación con la oxidación de 1 mol de amonio a nitrato.

Asimismo, se puede producir la liberación de N_2O como un bioproducto en el proceso de nitrificación (Yoshida y Alexander, 1970; Koike y Terauchi, 1996). La producción de N_2O durante la oxidación de amonio a nitrito en océano abierto fue sugerida en primer lugar por Yoshinari (1976).

La nitrificación es un proceso aerobio estricto y por tanto tiene lugar en la capa superior oxigenada del sedimento (Vanderborgth et al., 1977; Nicholson y Longmore, 1999). En sedimentos marinos, la nitrificación está limitada por la profundidad de penetración de O_2,

la cual decrece con la temperatura y aumenta como consecuencia del aumento de la actividad de la macrofauna en el sedimento (Seitzinger et al., 1984). Cuantitativamente, la nitrificación es la suma de la producción de NO_2^- y NO_3^- en el sedimento. Se estima que más de un 30% del consumo de O_2 puede ser debido a la nitrificación en el sedimento (Seitzinger et al., 1984).

Bajo condiciones aerobias, las reacciones de oxidación de las diferentes formas de N inorgánico son espontáneas. Sin embargo, la velocidad real de estas reacciones de oxidación química es extremadamente baja, y sólo las reacciones mediadas biológicamente dan velocidades detectables en el océano (Wada y Hattori, 1991).

La velocidad de crecimiento de estas bacterias sigue una cinética de tipo Monod, con una constante Monod que es función de la temperatura, de la concentración de amonio, de oxígeno y del pH. La superficie de partículas es probablemente dónde tiene lugar de la nitrificación, mientras que el proceso de desnitrificación ocurre probablemente en su interior, que es un ambiente anaerobio (Jahnke, 1985).

4. Desnitrificación

Bajo condiciones anóxicas, muchas bacterias utilizan el NO_3^- y/o NO_2^- como aceptores finales de e^- en la respiración. Este proceso se denomina “nitratorrespiración” o “nitratorreducción”. El NO_3^- y/o NO_2^- no son utilizados como fuente de N, y los productos de esta reacción son normalmente liberados hacia el exterior de las células. Cuando los productos finales de la nitratoreducción son gases, como N_2, N_2O y NO, este proceso se denomina “desnitrificación”, ya que el retorno del N a la atmósfera se lleva a cabo a través de este proceso. La reducción bacteriana del NO_3^- sigue dos caminos principales, la desnitrificación con el N_2 como producto final, y la reducción a NH_4^+, aunque este último camino se ha encontrado que tiene poca importancia en el sedimento (Thamdrup y Canfield, 2000). La velocidad de producción de N_2 a partir de NO_2^- es casi idéntica que desde NO_3^-, sugiriendo que la reducción de nitrito es la etapa limitante para el proceso en su conjunto de nitratorreducción en sedimento costeros (Koike y Hattori, 1978).

La desnitrificación puede ser representada por la siguiente secuencia de especies:

$$\begin{array}{c} NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \\ \qquad\quad \downarrow \\ (HNO) \rightarrow NH_4^+ \end{array}$$

Los e^- son transferidos desde el sustrato oxidado (ácidos orgánicos y carbohidratos) hacia el NO_3^-, NO_2^-, NO o N_2O a través de la cadena transportadora de e^- contenida en el

citocromo, y el ATP es producido por la fosforilación acoplada a la cadena de transporte. En la tabla 3.1 se muestran las variaciones de energía libre de estas reacciones.

Tabla 3.1: Variaciones en la energía libre de las reacciones de reducción de nitrato, nitrito, óxido nítrico y óxido nitroso (kJ·mol^{-1} de sustrato) (Wada y Hattori, 1991).

Reacción	**ΔG^o**
$NO_3^- + H_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O$	-160.6
$2NO_3^- + 2H^+ + 5H_2 \rightarrow N_2(g) + 6H_2O$	-1121
$2NO_2^- + 2H^+ + 2H_2 \rightarrow N_2O(g) + 3H_2O$	-460.1
$2NO(g) + H_2 \rightarrow N_2O(g) + H_2O$	-75.29
$N_2O(g) + H_2 \rightarrow N_2(g) + H_2O$	-340.1

Generalmente, las bacterias heterotróficas son las responsables de este proceso. Muchas de las bacterias desnitrificadoras son anaerobias facultativas. Unas horas después de que el O_2 se ha consumido, las enzimas necesarias para la reducción del NO_3^- y/o NO_2^- se sintetizan (Knowles, 1982). Sin embargo, las enzimas para la reducción de oxígeno son producidas de nuevo tan pronto como esté disponible este aceptor de e^- (Santschi et al., 1990).

El nitrógeno molecular es, en general, el producto final de la desnitrificación, aunque, en muchos casos también se produce N_2O además del N_2. La reducción de N_2O a N_2 por poblaciones de desnitrificadores está inhibida por el NO_3^-. La disponibilidad de NO_3^- y materia orgánica junto con la escasez de O_2 son las condiciones que favorecen la formación del N_2O por desnitrificación (Koike y Terauchi, 1996). En presencia de un exceso de NO_3^-, más del 90% del nitrato que ha sido reducido se convierte a N_2O (Wada y Hattori, 1991).

El porcentaje de N orgánico mineralizado en el sedimento como N_2O respecto al N_2 o a NO_3^-+NO_2^- es más alto en sedimentos contaminados que en sedimentos relativamente no polucionados, pero en casi todos los casos es menor al 10% (Seitzinger et al., 1984; Wollast, 1993). La desnitrificación supone una pérdida de nutrientes en el sistema y también produce N_2O, un gas con un importante efecto invernadero, y ocurre preferentemente en sedimentos de zonas costeras debido a la abundancia de materia orgánica en estos sedimentos (Wollast, 1993).

Brandt (1899) sugirió que las bacterias desnitrificantes tenían mucha importancia en el control de la disponibilidad de N en los océanos, y por tanto, en la producción de plancton. Billen (1978) encontró que entre el 15 y el 22% de la mineralización de la materia orgánica en sedimento del Mar del Norte se produjo por procesos de desnitrificación (Seitzinger et al., 1984). En la bahía de Narraganset y en el estuario del Potomac, la desnitrificación representa la mayor pérdida de N fijado en la bahía; aproximadamente el 35% del N orgánico mineralizado en el sedimento se retira del ecosistema por desnitrificación (Seitzinger et al., 1984; Seitzinger, 1991). En la bahía de Galveston se he encontrado que entre un 13 y un 37% de la mineralización total del carbono orgánico se debe también a procesos de desnitrificación (Zimmerman y Benner, 1994). Las estimaciones globales de la contribución de la desnitrificación a la oxidación de la materia orgánica varían entre un 3 y un 11% (Thamdrup y Canfield, 2000). También en sedimentos de sistemas profundos se ha encontrado desnitrificación. La existencia de la desnitrificación durante la diagénesis en sedimentos pelágicos fue demostrada en primer lugar por Goering y Pamatmat (1970) en la plataforma continental de Perú. La desnitrificación evidentemente ocurre incluso en sedimentos de océano profundo bajo condiciones de alta presión hidrostática. La desnitrificación sedimentaria anual se estima en 15 t de N para estuarios y bahías, 25 t de N para la plataforma continental, 0.9 t de N para las cuencas marginales, y 3 t de N para océano abierto (Hattori, 1983). La velocidad de desnitrificación total en el sedimento (44 $t \cdot año^{-1}$) es del mismo orden de magnitud que en la columna de agua. Los datos disponibles sugieren que la desnitrificación está limitada por la disponibilidad de NO_3^- en sedimento de aguas someras, o de materia orgánica en sedimentos costeros (Wada y Hattori, 1991).

El papel de la desnitrificación puede ser especialmente evidente en estuarios y otras zonas costeras, donde una significativa porción del suministro de nutrientes proviene de la mineralización de la materia orgánica en el sedimento (Nixon, 1981). La elevada cantidad de materia orgánica, junto con la disminución de O_2 en sedimentos costeros, son condiciones que favorecen la desnitrificación (Seitzinger et al., 1984; Wollast, 1993). En áreas costeras y estuáricas, las condiciones altamente anóxicas que se encuentran bajo los primeros milímetros del sedimento favorecen la desnitrificación (Wada y Hattori, 1991). Por esto, se estima que la velocidad de desnitrificación (y nitrificación) en sistemas marinos costeros puede haber aumentado en los últimos años debido al aumento del aporte de materia orgánica fluvial y causado por el aumento de eutrofización de estos sistemas (Mackenzie et al., 1993; Wollast, 1993).

El proceso puede ser más importante en sedimentos donde el agua sobrenadante posee una concentración baja de O_2 asociada con niveles elevados de NO_3^-, o en áreas con altos niveles de NO_3^- debido a la eutrofización (Thamdrup y Canfield, 2000). Hay autores que apuntan a que en sistemas con baja concentración de O_2 la relación $[NO_3^-]/[O_2]$ es el factor más importante que controla la desnitrificación, y cuando esta relación tiene un valor próximo a 2, la respiración óxica y la desnitrificación comienzan a tener la misma importancia en el sedimento (Canfield, 1993). En cualquier caso, la desnitrificación no puede tener lugar en sistemas completamente anóxicos debido a la carencia de NO_3^-, y por tanto la oxidación de la materia orgánica seguirá otras rutas anaerobias (Canfield, 1993).

Se ha observado con frecuencia un fuerte acoplamiento entre la nitrificación y la desnitrificación (Thamdrup y Canfield, 2000). Cuando la concentración de O_2 es suficiente en el sedimento, el NH_4^+ resultante de la mineralización del N orgánico se convierte en NO_3^- por las bacterias aerobias (Nicholson y Longmore, 1999). De hecho, la mayor fuente de NO_2^- y/o NO_3^- para la desnitrificación proviene de la nitrificación de NH_4^+ dentro del sedimento, y no el difundido desde la columna de agua (Seitzinger et al., 1984; Heggie et al.,1999; Nicholson y Longmore, 1999). Cuando el NH_4^+ no es limitante, la producción de O_2 por parte de microalgas bentónicas aumenta la velocidad y el acoplamiento entre la nitrificación y la desnitrificación, ya que provee indirectamente de NO_3^- a los desnitrificadores (An y Joye, 2001). Sin embargo, cuando la fotosíntesis o producción primaria bentónica es muy intensa, se puede llegar a producir la inhibición de la desnitrificación (An y Joye, 2001), debido a la competencia con los nitrificadores y desnitrificadores por el NH_4^+ y el NO_3^- disponibles (Christensen et al., 2000). La contribución de NO_3^- producido por la nitrificación *in situ* en sedimentos costeros varía dependiendo de la concentración de nitrato del agua sobrenadante. La coexistencia de la desnitrificación y la nitrificación en sedimento ha sido explicada por la presencia de microambientes anóxicos en sedimentos óxicos y/o microambientes óxicos en sedimentos anóxicos (Wada y Hattori, 1991).

La eficiencia de la desnitrificación es muy alta cuando la velocidad de oxidación de la materia orgánica es moderada y/o el sedimento está bien aireado, pero baja o cercana a cero si la velocidad de respiración en el sedimento es excesivamente alta y por tanto el N retorna en forma de amonio a la columna de agua. Esto último puede deberse al HS^- producido por la sulfatorreducción que inhibe la nitrificación, y por lo tanto, a la desnitrificación (Heggie et al.,1999).

A bajas salinidades, el intercambio catiónico puede tener un papel importante en la adsorción de NH_4^+ en el sedimento, ya que aumenta su tiempo de residencia favoreciendo la nitrificación: Por tanto, dicho proceso y la desnitrificación acoplada en sedimentos estuáricos aumenta con la disminución de la salinidad (Zimmerman y Benner, 1994; Rysgaard et al., 1999). Además, la disminución de la nitrificación y la desnitrificación con la salinidad se encuentra relacionada con la menor capacidad de adsorción del NH_4^+ por la formación de pares iónicos, con la intensificación de la producción de sulfuros en el sedimento, y con el efecto inhibidor de la salinidad sobre la fisiología de organismos nitrificantes (Rysgaard et al., 1999).

La desnitrificación es un proceso con una cinética de primer orden cuando la concentración de NO_3^- es superior a 10 mM, pero estudios con niveles bajos de nitrato indican que el sistema de enzimas de los microorganismos involucrados tiene baja afinidad ($k_m < 15$ μM), lo cual da como resultado una cinética de orden cero (Santschi et al., 1990). La influencia de la temperatura sobre la desnitrificación está ampliamente documentada, al igual que en la mayoría de las reacciones diagenéticas (Klump y Martens, 1989; Golterman, 1995a; Nicholson y Longmore, 1999; Golterman, 2000; Sundbäck et al., 2000), aunque algunos autores apuntan que está favorecida sólo en un estrecho intervalo de temperaturas (14 a 17 ºC) (Kelly-Gerreyn et al., 2001). El aumento de la desnitrificación con la temperatura es especialmente importante en sedimentos ricos en materia orgánica (Golterman, 1995a; Golterman, 2000), y se debe tanto al aumento de la actividad bacteriana, sobre todo cuando ésta es baja, como al aumento de la difusión (Golterman, 2000).

Las velocidades de desnitrificación medidas en ríos y estuarios son de un orden de magnitud mayor que en lagos (e.g. Seitzinger, 1988). Las reacciones de desnitrificación cerca de la interfase agua-sedimento ocurren a velocidades relativamente más rápidas, por lo que podrían llegar a estar limitadas por los procesos de transferencia de masa, lo cual daría velocidades más grandes en regímenes turbulentos. La cinética de desnitrificación aparentemente de primer orden observada en el sedimento con altas concentraciones de nitrato, puede ser consecuencia de la limitación del transporte de NO_3^- por difusión hacia los microorganismos.

En suma, la desnitrificación tiene una alta variabilidad, que algunos autores asocian en un 58% con la temperatura, en un 28% con el contenido de carbono orgánico en el sedimento y en un 15% con las variaciones de la salinidad (Zimmerman y Benner, 1994).

Por otro lado, se ha demostrado que la conversión de N combinado a N_2 en sedimentos marinos no sólo tiene lugar por los procesos bacterianos acoplados de nitrificación-desnitrificación. También se puede producir N_2 por la oxidación de NH_4^+ y N orgánico con MnO_2 (Luther III et al., 1997). El Mn reducido que se forma fácilmente se oxida con el O_2, generando formas reactivas de Mn (+3,+4) para continuar la oxidación del NH_4^+ y N orgánico a N_2. Se han encontrado evidencias de que la reducción de NO_3^- a N_2 no tiene lugar sólo por procesos de desnitrificación bacteriana, sino también a partir de la oxidación de Mn^{2+} disuelto (Luther III et al., 1997). El conjunto de reacciones entre las especies de N y de Mn incluyen reducción de NO_3^- con Mn^{2+} y oxidación de NH_3/NH_4^+ con MnO_2, y pueden describirse como:

$$5\ Mn^{2+} + 2\ NO_3^- + 4\ H_2O \rightarrow 5\ MnO_2 + N_2 + 8\ H^+ \qquad \Delta G^0 = -14.20\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$5\ Mn^{2+} + 2\ NO_3^- + 8\ OH^- \rightarrow 5\ MnO_2 + N_2 + 4\ H_2O \qquad \Delta G^0 = -653.2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$2\ NH_3 + 3\ MnO_2 + 6\ H^+ \rightarrow 3\ Mn^{2+} + N_2 + 6\ H_2O \qquad \Delta G^0 = -658.6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$NH_3 + 4\ MnO_2 + 7\ H^+ \rightarrow 4\ Mn^{2+} + NO_3^- + 5\ H_2O \qquad \Delta G^0 = -322.2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Estas reacciones ocurren tanto en presencia como en ausencia de O_2, e incluso en presencia de éste compite con la oxidación de NH_4^+ a NO_3^- en sedimentos marinos costeros ricos en Mn. La reacción catalizada por el MnO_2 puede explicar hasta el 90% de la formación de N_2 en sedimentos de márgenes continentales, que a su vez son los ambientes más importantes en la producción de N_2 en sistemas marinos. La oxidación de NH_4^+ y N orgánico por MnO_2 en presencia de O_2 puede explicar la formación de N_2 en sedimentos óxicos (Luther III et al., 1997).

Además de la materia orgánica, algunos compuestos inorgánicos reducidos (Fe^{2+}, H_2S) pueden servir de donadores de e^- (Thamdrup y Canfield, 2000). Por ejemplo, el FeS puede actuar como reductor en la desnitrificación, siguiendo la reacción: $5\ FeS + 9\ NO_3^- + 3\ H_2O \leftrightarrow 5\ Fe(OH)_3 + 5\ SO_4^{2-} + 4.5\ N_2$, lo cual queda demostrado por el incremento en la velocidad de desnitrificación con la adición de ese reductor (Golterman, 1991; Golterman, 1995a).

5. Reducción de nitrato a amonio

La reducción de NO_3^- y/o NO_2^- a NH_4^+ o NOD se denomina frecuentemente "inmovilización de nitrógeno". En ecosistemas completamente anaerobios, la reducción de nitrato a amonio es una reacción favorecida energéticamente. En aguas naturales, la formación de amonio y la desnitrificación vienen a ser igual de importantes (Santschi et

al., 1990). Este proceso es de mucha menor importancia que la desnitrificación en sistemas marinos (Jørgensen, 1996).

Además, quedarían varias cuestiones concernientes al ciclo del N cerca de la interfase por definir. Por ejemplo, la cinética de las diferentes reacciones de transformación de N, así como las limitaciones en el transporte de masa, que no están bien establecidas en la mayoría de ambientes lacustres y marinos. Tanto en océanos como en lagos, la fracción de N transformado en el sedimento cerca de la interfase puede ser comparada en magnitud al transformado en la columna de agua (Santschi et al., 1990).

b) Fósforo

El P difiere de los otros elementos biogeoquímicos principales (C, N, S, O y H), en varios aspectos importantes (Mackenzie et al., 1993; Jahnke, 2000):

1º) No se han encontrado en el medio natural cantidades significativas de formas gaseosas. Por ello, la atmósfera juega un papel poco significativo en el ciclo global del P. Sin embargo, en ciertas localizaciones podrían ser importantes pequeñas fuentes atmosféricas de P, como por ejemplo, en aguas superficiales de los giros centrales oceánicos, dónde la cantidad de P es extremadamente baja y el transporte desde otras fuentes potenciales también es escaso.

2º) Las reacciones de reducción-oxidación tienen un papel minoritario en el control de la reactividad y la distribución de P en ambientes naturales. Aunque químicamente sean posibles varios estados de oxidación para el P, en sistemas naturales este elemento está únicamente presente en el estado de oxidación +5, como PO_4^{-3}. Casi todas las formas de P disueltas y particuladas son formas combinadas o acomplejadas.

3º) Sólo domina un isótopo estable, el ^{31}P. Existen de forma natural dos formas radioactivas de P: el ^{32}P y ^{33}P, las cuales son producidas en la atmósfera por reacciones nucleares con el Ar. Una pequeña cantidad de ^{32}P también podría estar generada en la secuencia del decaimiento del ^{32}Si. Debido a que la vida media de estos isótopos es muy corta (días), su proporción es muy escasa respecto al P total de la Tierra.

1. Fósforo inorgánico disuelto (PID)

El fósforo inorgánico disuelto se encuentra fundamentalmente como ortofosfato. La distribución relativa de las especies de ortofosfato en disolución está controlada por el equilibrio de disociación del ácido fosfórico, como se detalla a continuación:

$$H_3PO_4 \overset{K'_{1P}}{\leftrightarrow} H_2PO_4^- + H^+ \overset{K'_{2P}}{\leftrightarrow} HPO_4^{2-} + H^+ \overset{K'_{3P}}{\leftrightarrow} PO_4^{3-} + H^+$$

cuyas constantes de equilibrio se recogen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Constantes aparentes de disociación del ácido fosfórico en medio acuoso en función de la salinidad y la temperatura (Millero, 1994, citado en DOE, 1994).

K'_{1P}=	$\exp [-4676.752 \cdot T^{-1} + 115.525 - 18.453 \cdot \log T - (-106.736 \cdot T^{-1} + 0.69171) \cdot S^{1/2} + (-0.65643 \cdot T^{-1} - 0.01844) \cdot S]$
K'_{2P}=	$\exp [-8814.715 \cdot T^{-1} + 172.0883 - 27.927 \cdot \log T - (-160.340 \cdot T^{-1} + 1.3566) \cdot S^{1/2} + (0.37335 \cdot T^{-1} - 0.05778) \cdot S]$
K'_{3P}=	$\exp [-3070.75 \cdot T^{-1} - 18.141 + (17.27039 \cdot T^{-1} + 2.8197) \cdot S^{1/2} + (-44.9986 \cdot T^{-1} - 0.09984) \cdot S]$

La especiación del ácido fosfórico depende, entre otros factores, de la salinidad y la temperatura, así como del pH del medio. En la figura 3.3 se muestra la variación de las proporciones relativas de cada una de las especies debido a estos tres factores.

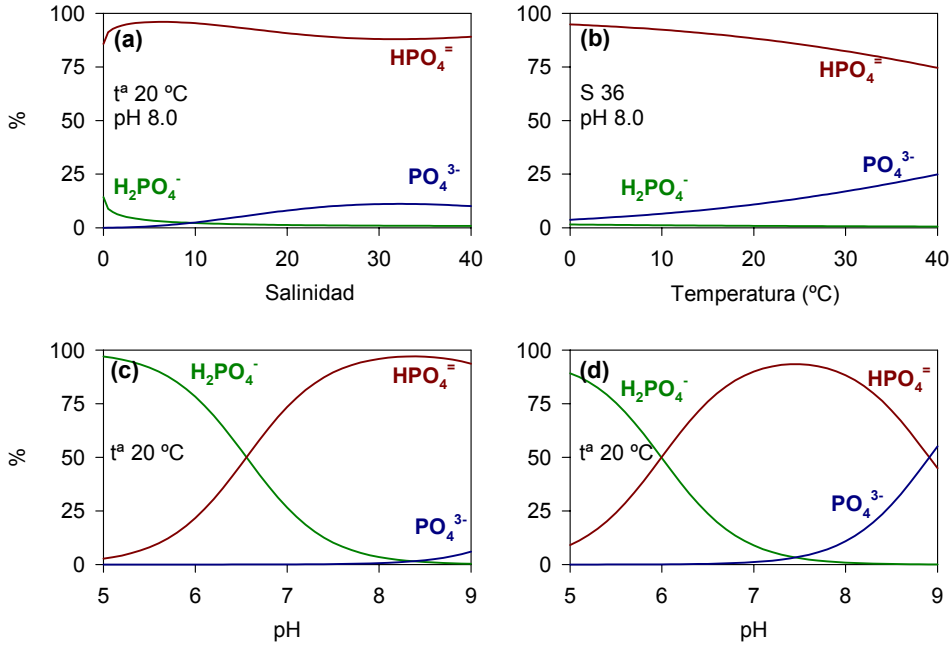


Figura 3.3: Distribución relativa de las distintas especies del equilibrio del ácido fosfórico en función de la salinidad (a), la temperatura (b) y el pH a salinidad 5 (c) y 36 (d). Asimismo, se señala el valor de las variables que en cada caso se han mantenido constantes.

En la figura 3.3 no se ha representado la especie H_3PO_4, debido a que su proporción relativa sólo supera el 2% en condiciones de pH muy bajo (<5).

Por ejemplo, para una temperatura de 25 ºC, un pH de 8.0 y una salinidad de 36, las proporciones relativas de las distintas especies de fosfato disuelto son $1.78 \cdot 10^{-5}$% de H_3PO_4, 0.8% de $H_2PO_4^-$, 85.6% de HPO_4^{2-} y 13.7% de PO_4^{3-}. En el caso de agua dulce (S=1) en las mismas condiciones, las proporciones varían y tienen un valor despreciable para el H_3PO_4, 7.26% de $H_2PO_4^-$, 92.7% de HPO_4^{2-} y 0.05% de PO_4^{3-}, aunque al pH de sistemas dulces (6-7) la especie más abundante es el $H_2PO_4^-$. Por eso, cuando se haga referencia en este trabajo al fosfato disuelto total emplearemos la nomenclatura HPO_4^{2-}, por ser ésta la especie dominante en la mayoría de las condiciones ambientales habituales en los sistemas litorales.

La alta fuerza iónica del agua de mar y la presencia de cationes, como Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+ y Na^+ que forman pares iónicos con las distintas especies del fosfato, alteran significativamente la disociación de ácido fosfórico (Jahnke, 2000). Las constantes de formación de dichos pares iónicos se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Valores de $\log_{10} \beta^*$ para la formación de pares iónicos de las especies del fosfato disuelto con Na^+, K^+, Mg^{2+} y Ca^{2+} para salinidad 1 y 36 (Turner et al., 1981).

Especie del fosfórico	Catión	Par iónico	$\log_{10} \beta^*$ S=1	$\log_{10} \beta^*$ S=36
PO_4^{3-}	Mg^{2+}	$MgPO_4^-$	4.147	2.689
	Ca^{2+}	$CaPO_4^-$	5.757	4.299
HPO_4^{2-}	Na^+	$NaHPO_4^-$	0.920	0.359
	K^+	$KHPO_4^-$	0.810	0.249
	Mg^{2+}	$MgHPO_4^0$	2.349	0.905
	Ca^{2+}	$CaHPO_4^0$	2.082	1.122
$H_2PO_4^-$	Mg^{2+}	$MgH_2PO_4^+$	0.937	0.548
	Ca^{2+}	$CaH_2PO_4^+$	1.167	0.778

Por ejemplo, para una salinidad de 1 y 36, un pH de 8.0 y una temperatura de 25 ºC, el porcentaje relativo de las distintas especies de fosfato disuelto quedaría como se muestra en la tabla 3.4.

Por tanto, más del 90% en agua dulce y casi un 70% del fosfato en agua de mar disuelto está formando pares iónicos con los iones Na^+, K^+, Mg^{2+}, y Ca^{2+}.

Por consiguiente, la reactividad química del fosfato en sistemas acuáticos es altamente dependiente de la composición y del pH de la disolución. Las reacciones ácido-base y de complejación no sólo son importantes en agua de mar, sino que también influyen en los sistemas de agua dulce y de aguas subterráneas.

Tabla 3.4: Proporción relativa de las especies de fosfato disuelto a dos salinidades diferentes. Los subíndices Tot y L indican respectivamente el porcentaje total y el libre de cada una de las especies.

		S=1	S=36
PO_4^{3-}	$PO_4^{3-}{}_{Tot}$	0.05	10.91
	$PO_4^{3-}{}_{L}$	0.00	0.05
	$MgPO_4^-$	0.01	1.22
	$CaPO_4^-$	0.04	9.65
HPO_4^{2-}	$HPO_4^{2-}{}_{Tot}$	92.70	88.22
	$HPO_4^{2-}{}_{L}$	5.15	33.29
	$NaHPO_4^-$	20.06	35.67
	$KHPO_4^-$	0.34	0.60
	$MgHPO_4^0$	60.76	14.13
	$CaHPO_4^0$	6.39	4.53
$H_2PO_4^-$	$H_2PO_4^-{}_{Tot}$	7.25	0.870
	$H_2PO_4^-{}_{L}$	4.51	0.70
	$MgH_2PO_4^+$	2.06	0.13
	$CaH_2PO_4^+$	0.68	0.04

Otra clase importante de compuestos de fósforo inorgánico disuelto son los polifosfatos o fosfatos condensados, que son dos o más grupos de fosfato unidos por un enlace del tipo P-O-P, formando cadenas o incluso compuestos cíclicos en algunos casos (Jahnke, 2000). Aunque los polifosfatos se encuentran generalmente en una proporción muy pequeña del fósforo disuelto total en aguas naturales, son compuestos extremadamente reactivos y se utilizan de forma rutinaria en aplicaciones industriales y comerciales (Jahnke, 2000).

2. Fósforo orgánico disuelto (POD)

El P es uno de los componentes mayoritarios de todos los organismos. Muchos de los compuestos bioquímicos fundamentales para la vida contienen átomos de P, moléculas orgánicas complejas con uniones fosfoésteres, como por ejemplo ácidos nucleicos (ARN y ADN), ATP, fosfolípidos y apatito biogénico (Jahnke, 2000).

Por eso, una cantidad importante del fósforo reactivo son los compuestos orgánicos disueltos que contienen fósforo, particularmente en la zona eufótica dónde su concentración puede exceder a la del fosfato inorgánico disuelto (Smith et al., 1986; Karl y Yanagi, 1997). Las formas de P orgánico disuelto no están bien determinadas, pero dominan entre las moléculas de alto peso molecular los ésteres de fosfato y los fosfonatos. (Clark et al., 1998; Jahnke, 2000), con una proporción de 75% de ésteres de

fosfato y 25% de fosfonatos (Kolowith et al., 2001). Los fosfoésteres en el plancton marino están presentes en macromoléculas, como los ácidos nucleicos y membrana fosfolipídica, tanto como monoésteres como diésteres de fosfato. Los fosfonatos son un grupo de compuestos que contienen un enlace C-P, y con frecuencia se asocian a fosfoproteínas y fosfolípidos de membrana, estructuras que protegen a las células de la degradación enzimática o rigidez extrema (Clark et al., 1998). El fósforo orgánico disuelto es la materia orgánica disuelta que se regenera con mayor eficiencia, y dentro del POD, los fosfoésteres disueltos se descomponen con mayor rapidez que los fosfonatos, considerados estos últimos químicamente más estables, más resistentes a la hidrólisis, a la fotolisis y a la degradación bacteriana (Clark et al., 1998; Kolowith et al., 2001).

3. Fósforo orgánico particulado (POP)

A diferencia del material disuelto, en el material particulado sólo se han encontrado fosfoésteres, debido al diferente origen respecto de los fosfonatos, y a que cuando el material particulado se descompone, los fosfonatos pasan al material disuelto donde se acumulan al ser menos reactivos (Kolowith et al., 2001).

4. Fósforo inorgánico particulado (PIP)

Las principales reacciones inorgánicas que tienen lugar en el agua intersticial y en material particulado, y que influyen sobre la concentración de fosfato disuelto, son los equilibrios de adsorción-desorción sobre y desde superficies minerales y los de disolución-precipitación de minerales que contienen P (Jahnke, 2000).

a) Adsorción de fósforo inorgánico:

Se produce principalmente sobre arcillas y otros aluminosilicatos, sobre hidróxidos de Fe y/o Al, y sobre materia orgánica particulada (Berner, 1976).

La adsorción de fosfato disuelto sobre partículas es un proceso reversible que tiene lugar en dos pasos (Froelich, 1988). En primer lugar ocurre el equilibrio de adsorción-desorción sobre la superficie, que tiene una cinética rápida (horas/minutos), y depende del área superficial del sólido y del balance de cargas de la superficie del mismo. En segundo lugar, tiene lugar la difusión del fosfato adsorbido hacia el interior de la partícula con una cinética lenta (días/meses) que depende de las características químicas de la capa sólida difusiva. Este segundo paso lento es altamente dependiente de la composición de la partícula, siendo mucho mayor la capacidad de adsorción para los hidróxidos de Fe y Al

y/o para superficies cubiertas de esta fase, como las arcillas (Froelich, 1988). También la capacidad de adsorción sobre los hidróxidos de Fe y Al se ve disminuida con la edad y la cristalinidad aparente del mineral (Froelich, 1988).

De todas formas, el proceso de intercambio de fosfato con sólidos es mucho más complejo que una adsorción superficial, y no obedece, en general, a las leyes químico-físicas de la adsorción (Froelich, 1988). Aún así, algunos autores han ajustado el proceso de adsorción de fosfato a la isoterma de Langmuir (López et al., 1996; Millero et al., 2001) o a la isoterma de Freundlich en el caso de la adsorción sobre hidróxidos de Fe y sedimento (Golterman, 1991; Golterman, 1995b; Golterman, 1998; Miltenburg y Golterman, 1998; Golterman, 1999; Baldwin et al., 2000), e incluso incluyen este proceso en modelos diagenéticos (Berner, 1976).

Este proceso de adsorción se ve afectado por numerosas variables físico-químicas. Por ejemplo, la temperatura actúa reduciendo la adsorción de fósforo por minerales en el sedimento (Berkheiser et al., 1980; Redshaw et al., 1990), aunque también se ha descrito el efecto contrario, el incremento con la temperatura del equilibrio de adsorción sobre carbonato cálcico (Millero et al., 2001). La relación de la adsorción de fosfato con la salinidad es más compleja. Hay algunos iones que producen un descenso de la adsorción de fosfato. Por ejemplo, la concentración de HCO_3^- produce un descenso de este proceso especialmente a bajas salinidades, debido a la competencia con el fosfato por la superficies positivas de Ca sobre el carbonato cálcico (Millero et al., 2001). Electrolitos con aniones (F^-, $B(OH)_4^-$, OH^-) que compiten por los sitios de adsorción, reducen el fosfato adsorbido durante la reacción rápida, y consecuentemente, afectan a la velocidad y masa de fosfato tomado o liberado durante la reacción lenta (Fichez, 1990). En el caso del SO_4^{2-}, existe un fuerte acoplamiento con el ciclo de Fe en sedimentos marinos que también hace reducir la adsorción de fosfato sobre hidróxidos férricos (Perkins y Underwood, 2001).

Sin embargo, cationes como el Mg^{2+} y el Ca^{2+} pueden actuar como puentes de unión con el fosfato, por lo que favorecen la adsorción de fosfato a mayor salinidad (Millero et al., 2001).

El pH influye de una forma importante sobre la forma en la que el fosfato se acumula en el sedimento. La dependencia de la adsorción de fosfato con el pH no es simple (Froelich, 1988), aunque diferentes autores han sugerido que está favorecida a bajos valores de pH (Lijklema, 1977, citado en Golterman, 1995b; Golterman, 1991; Gunnars y Blomqvist, 1997; Jahnke, 2000; Perkins y Underwood, 2001). Se han descrito experimentos en los

cuales los máximos de adsorción se dan en el intervalo de pH 4.8-6, donde la especie dominante es el $H_2PO_4^-$. Esos resultados se han interpretado como una evidencia de que esta especie es la que está adsorbida sobre las superficies (Froelich, 1988). Por otra parte, un aumento del pH favorecería la formación de fosfatos cálcicos insolubles y la adsorción de fosfato sobre calcita, en detrimento de la asociación del fosfato con los hidróxidos de Fe (Golterman, 1999). Además, puede ser debido a que a altos valores de pH se puede reducir la disponibilidad de los sitios de unión sobre complejos férricos (Perkins y Underwood, 2001).

La cantidad de minerales de $CaCO_3$ puede tener también un control significativo sobre la química del fosfato. Por ello, se encuentran menores concentraciones de fosfato soluble en el agua intersticial de sedimentos ricos en $CaCO_3$. A su vez, la adsorción de fosfato sobre carbonatos cálcicos puede conducir a la formación de apatitos (Millero et al., 2001). En contraste, Louchouarn et al. (1997) indican que altas concentraciones de CO_3^{2-} y la presencia de calcita en sedimentos marinos puede inhibir la formación de carbonato fluorapatito. La captura inicial de fosfato sobre calcita tiene lugar por un proceso de quimisorción, a lo cuál le sigue la transformación lenta de fosfato cálcico amorfo hacia apatito cristalino (Stumm y Leckie, 1970)

Por otro lado, se ha encontrado que los coeficientes de adsorción para el fosfato en sedimentos marinos oxidados son de 1 a 3 órdenes de magnitud superior que en sedimento anóxicos. Este hecho se encuentra asociado a una fuerte adsorción de fosfato sobre hidróxidos de Fe, y explica la sensibilidad de los flujos de fosfato a los cambios de las condiciones redox en la interfase agua-sedimento (Klump y Martens, 1989). En condiciones óxicas, el fosfato disuelto se inmoviliza en la fase mineral con la formación de hidróxidos de Fe^{3+}, que se pueden liberar con el cambio a condiciones anóxicas (Ingall y Jahnke, 1994; Ingall y Jahnke, 1997).

b) Formación de fosfatos insolubles:

Los minerales autigénicos que forman parte del sedimento del fondo de sistemas naturales más comúnmente citados son los fosfatos cálcicos y de hierro (Emerson y Widmer, 1978; Martens et al., 1978; Ruttenberg y Berner, 1993), como por ejemplo, los diferentes fosfatos de calcio ($CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3OH$). El hidroxiapatito a su vez se va transformando lentamente en fluorapatito. El apatito es el compuesto de fosfato cálcico menos soluble en aguas naturales, principalmente en aguas duras (Golterman, 1995b). La precipitación de apatito en agua de mar parece que está inhibida por la

presencia de iones Mg^{2+}, pero puede crecer sobre superficies de minerales de carbonatos (Gaudette y Lyons, 1980; Giordani y Hammond, 1985), y está favorecida por las concentraciones de F^- típicas en el agua intersticial de sistemas marinos (Ingall y Jahnke, 1997). La precipitación de carbonato fluorapatito (CFA) ha sido ampliamente demostrada (Jahnke et al., 1983; Froelich et al., 1988; Berner et al., 1993; Ruttenberg, 1993a). Incluso hay autores que sugieren que el CFA se forma a expensas de P orgánico a partir de su diagénesis (Pettersson et al., 1988; Sundby et al., 1992; Ruttenberg, 1993a; Van Capellen et al., 1993; Schuffert et al., 1994; Vink et al., 1997), principalmente en sedimentos carbonatados (Gaudette y Lyons, 1980).

En el agua intersticial óxica se produce la precipitación de fosfato con hidróxidos férricos, mientras que en la zona anaerobia del sedimento se produce la precipitación de fosfato ferroso, como la vivianita y la coprecipitación con calcita (House y Denison, 2002).

Además, en el sedimento se puede producir a pH bajos la solubilización de hidroxiapatitos y la formación de fosfatos insolubles de Al^{3+} y Fe^{3+} (Vidal, 1988; Petticrew y Arocena, 2001).

De todos estos mecanismos, la adsorción sobre hidróxidos de Fe y la precipitación con Ca^{2+} para formar apatitos son los principales procesos que regulan el equilibrio liberación-captura del fosfato disuelto entre el sedimento y el agua intersticial (Golterman, 1991; Golterman, 1995a,b; Golterman, 1998). En primer lugar tiene lugar la adsorción sobre los hidróxidos de Fe, y cuando sigue aumentando la concentración de fosfato en el agua intersticial y se excede el producto de solubilidad, tendrá lugar la formación de los apatitos, que se formarán, en su mayor proporción por adsorción superficial sobre el $CaCO_3$ (Golterman, 1995b; Golterman, 1998).

Las diferencias fundamentales en el intercambio de P entre sistemas marinos y dulces se deben a la disponibilidad de Fe. Los modelos clásicos de la dinámica del P en función de las condiciones redox originados a partir de estudios en sistemas continentales no son directamente aplicables a sistemas marinos (Gunnars y Blomqvist, 1997).

5. Fósforo en sedimento

El P se incorpora al sedimento tanto en forma orgánica como inorgánica, incluyendo el adsorbido sobre superficies del sedimento, químicamente unido a minerales, biológicamente asimilado por células, y en el detritus orgánico originado por la infauna del sedimento (House y Denison, 2002).

Entre los compuestos de P orgánico se incluyen ésteres, diésteres, fosfolípidos y fosfonatos, aunque De Groot y Golterman (1993) han observado que el P orgánico está también parcialmente compuesto por fitatos.

Entre los compuestos de P inorgánico, los que cobran mayor importancia son el asociado a óxidos férricos, carbonato fluorapatito autigénico (francolita), hidroxiapatito de deshechos esqueléticos, P incorporado en $CaCO_3$, y P adsorbido sobre otras sustancias como minerales de arcilla (Berner et al.,1993).

Hay más de 250 minerales en los cuales el fosfato es un componente estructural (Froelich, 1988; Jahnke, 2000). Además, también puede estar presente en muchos minerales como elemento traza dentro de la estructura cristalina o por adsorción de PO_4^{3-} sobre superficies minerales (Jahnke, 2000). El mineral de fosfato más abundante es el apatito, que puede ser el 95% de todo el P de la corteza terrestre (Jahnke, 2000). Otros minerales típicos son el octocalciofosfato, hidroxiapatito, fluorapatito, carbonato fluorapatito, carbonato hidroxiapatito, estrengita, vivianita, variscita y wavelitta.

La composición básica del apatito es $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$, dónde X pueden ser F^- (fluorapatito), OH^- (hidroxiapatito) o Cl^- (cloroapatito). El apatito presenta una estructura cristalina de tipo hexagonal. Su forma pura raramente se encuentra en ambientes naturales, siendo habituales las sustituciones del ion Ca^{2+} (Na^+, K^+, Ag^+, ...) y del PO_4^{3-} (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{3-}, ...). Las sustituciones más importantes son las del CO_3^{2-}, seguida del Na^+, SO_4^{2-} y Mg^{2+} (Jahnke, 2000). La forma más común de los apatitos naturales en rocas sedimentarias es la francolita, una forma sustituida de carbonato fluorapatito (CFA) depositada en sistemas marinos. La sustitución de iones CO_3^{2-} dentro de la red mineral altera drásticamente la solubilidad del apatito, por eso es una fase termodinámicamente estable en disoluciones con mucho carbonato como es el agua de mar (Jahnke, 1984).

La importancia del apatito también está demostrada por la diversidad de sus fuentes, desde rocas ígneas que contienen entre 0.02 y 1.2% de apatito, y la acumulación de guano, hasta organismos vivos, que tienen apatito en partes estructurales de su cuerpo como dientes, huesos, espinas y escamas, y que tras su muerte tiende a acumularse en sedimentos y suelos (Jahnke, 2000).

Las acumulaciones de P sobre la superficie de la Tierra son depósitos de apatito sedimentario, llamado fosforita. Los principales depósitos de fosforita son de origen marino con un espesor de centímetros hasta decenas de metros, y suelen estar localizadas a lo largo de los márgenes continentales, debido a que estas zonas están caracterizadas por los afloramientos costeros y la alta producción primaria, y a que la

formación del apatito autigénico procede en última instancia de la descomposición de la materia orgánica en el fondo marino (Schuffert et al., 1994; Jahnke, 2000). La formación de depósitos de fosforita es un importante sumidero de P en el océano (Schuffert et al., 1994). Algunos autores definen la importancia de los CFA como un sumidero que funciona intercambiando las formas más lábiles, como el P orgánico o el P asociado a hidróxidos, hacia el P autigénico (Delaney, 1998; Beusekom et al., 1999). Delaney, 1998 encuentra un aumento de la proporción de las formas autigénicas de P respecto del P total con el incremento de la profundidad y la edad de enterramiento en aguas profundas (2500-4400 m). Slomp et al. (1996) también demuestran la importancia de las transformaciones diagenéticas del P, especialmente de P asociado a hidróxidos, hacia P autigénico en sistemas profundos. Todo ello sugiere que la formación y retención de apatitos autigénicos es el principal proceso de retirada de P en su ciclo biogeoquímico costero (Beusekom y Jonge, 1997).

Otros minerales de fosfato en el sedimento son la vivianita ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$) y la struvita ($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$), y minerales que pueden formarse como productos secundarios en depósitos de fosfato son la crandallita ($CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot 8H_2O$), la brushita ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), la witlokita ($Ca_3(PO_4)_2$), y otros. En suelos neutros o ácidos, los minerales calcáreos de fosfato pueden ser progresivamente convertidos en formas ricas en Al como crandallita y wavellita ($Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$) (Jahnke, 2000).

Los métodos de extracción en el sedimento y en el material particulado resaltan las dos formas de P inorgánico más abundantes y más importantes desde el punto de vista práctico:

P asociado a Ca:

Se incluyen restos biológicos esqueléticos como espinas y escamas de peces (hidroxiapatito), fosfato verdaderamente incorporado a $CaCO_3$, y CFA precipitado en el sedimento (Berner et al., 1993). Existen muchas evidencias de la precipitación de francolita a partir de fosfato disuelto en el agua intersticial proveniente del P orgánico, de restos esqueléticos y del que resulta de la disolución y/o desorción de P asociado al ciclo del Fe (Berner et al., 1993; Schuffert et al., 1994; Vink et al., 1997). Se calcula que hasta el 3% del P procedente de la diagénesis puede precipitar como fosfato cálcico (Vink et al., 1997).

Hay autores que incluso distinguen otra forma de apatito, el apatito detrítico. Es fluorapatito de origen ígneo o metamórfico, que se transporta por las corrientes hacia ambientes marinos donde se incorpora a los sedimentos (Berner et al., 1993; Ruttenberg, 1993b). La distinción de este tipo de apatito se debe a que tiene importantes diferencias de solubilidad y biodisponibilidad respecto del CFA, del apatito biogénico o del P unido a $CaCO_3$ (Ruttenberg, 1993b).

P asociado a Fe

La asociación de P con hidróxidos de Fe se produce generalmente mediante adsorción y también por formación de fosfatos férricos insolubles. Debido a la descomposición bacteriana de la materia orgánica, la concentración de fosfato disuelto aumenta generalmente en el agua intersticial de sedimentos marinos hasta niveles mucho más altos que los del agua de mar. Consecuentemente, si el P se adsorbe fácilmente sobre óxidos férricos, se podría esperar una captura apreciable de P disuelto en sedimentos donde los óxidos de Fe son abundantes (Berner et al., 1993; Ingall y Jahnke, 1994). Los iones ferrosos difunden hacia arriba desde la porción del sedimento más profundo y anóxico, y precipitan como hidróxidos férricos en la capa superior aerobia del sedimento. La precipitación oxidativa del Fe^{2+} actúa como un sumidero de fosfato liberado durante la diagénesis en el agua intersticial (Ingall y Jahnke, 1994). Hasta un 15% del P liberado en la descomposición de la materia orgánica podría ser retirado por adsorción (Vink et al., 1997) o hasta un 20% del fosfato total del sedimento por precipitación de fosfatos férricos insolubles (Giordani y Hammond, 1985).

La interacción del fosfato con las fases de óxidos de Fe puede alterar la eficiencia de la acumulación del P total sedimentario. El P adsorbido sobre óxidos de Fe, y posiblemente de Mn, permite que el fosfato pueda ser atrapado o liberado en la interfase de los sedimentos marinos, en función de la profundidad de penetración del O_2, existiendo una verdadera trampa para el fosfato liberado desde la diagénesis de la materia orgánica en la zona aerobia del sedimento (Ingall y Jahnke, 1994; Ingall y Jahnke, 1997; McManus et al., 1997).

Esta fracción no está presente en algunos sedimentos anóxicos debido a la abundancia de H_2S, que reacciona fácilmente con óxidos férricos, produciendo su disolución reductiva y la liberación del fosfato a la disolución (Berner et al., 1993; Golterman, 1995b). Este mecanismo puede ser importante para la regeneración de fósforo en la zona superficial

de sedimentos costeros y estuáricos, así como en sedimentos de lagos (Berner et al., 1993).

Durante la mineralización, hay una liberación neta de fosfato hacia el agua sobrenadante, que está fuertemente regulada por la cinética de adsorción sobre hidróxido de Fe en el sedimento superficial. En comparación con los sistemas continentales, en los que los minerales de Fe reducido tienen una cierta capacidad para capturar el fosfato, en sedimentos marinos el Fe^{2+} reacciona principalmente con sulfuros, y como consecuencia, la retención de P por parte de los hidróxidos de Fe en sedimentos marinos es menos eficiente que en sedimentos de aguas continentales (Caraco et al., 1990; Gunnars y; Jørgensen, 1996; Richard y Jørgensen, 1996; Blomqvist, 1997). La menor precipitación de fosfatos férricos en condiciones óxicas en agua de mar se debe a que su producto de solubilidad es 100-1000 veces mayor que en dulce y porque el 90% está como HPO_4^{2-} (Vidal, 1988). Además, en sistemas marinos el sulfato y el sulfuro pueden interaccionar debido a la formación de compuestos insolubles con el Fe (Perkins y Underwood, 2001). Sin embargo, en ambos sistemas, existe un acoplamiento cercano entre geoquímica del P y del Fe (Jørgensen, 1996). El ciclo del Fe domina en el intercambio de P principalmente en lugares con gran cantidad de Fe reactivo y poca penetración del O_2 en el sedimento, y con aguas del fondo bien oxigenadas (McManus et al., 1997).

c) Silicio

Fase disuelta

Las formas de sílice disuelta en un medio acuoso son dos, el $Si(OH)_4$ y el $Si(OH)_3^-$. Entre ellas se establece el siguiente equilibrio:

$$Si(OH)_4 \leftrightarrow SiO(OH)_3^- + H^+$$

cuya constante de disociación fue propuesta por Millero (1994; citado en DOE, 1994):

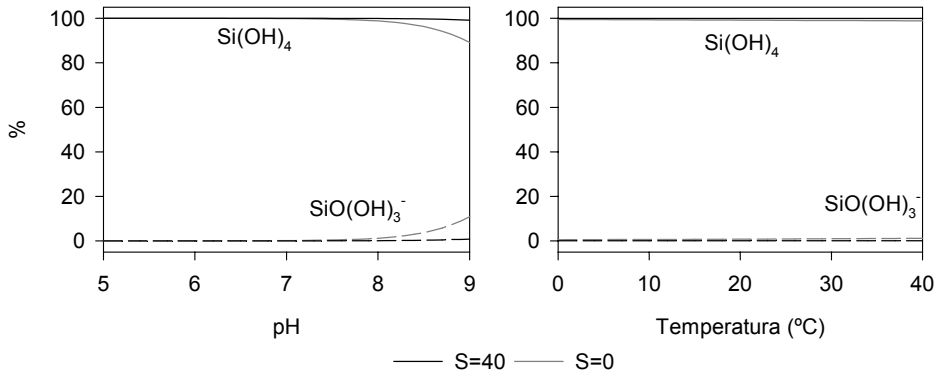
$$K'_{Si} = \exp [-8904.2\cdot T^{-1}+117.385-19.334\cdot \log T - (-458.79\cdot T^{-1}+3.5913)\cdot I^{1/2} + (188.74\cdot T^{-1}- -1.5998)\cdot I + (-12.1652\cdot T^{-1}+0.07871)\cdot I^2 + \log(1-0.001005\cdot S)]$$

donde la fuerza iónica es $I = (19.942\cdot S)\cdot(1000-1.005\cdot S)^{-1}$

En condiciones ambientales habituales, más del 99% se encuentra en forma de $Si(OH)_4$. Por eso, la sílice disuelta será representada como la especie mayoritaria o $Si(OH)_4$. La especie iónica ($SiO(OH)_3^-$) sólo tiene importancia relativa superior al 1% a pH muy altos (> 8.5), salinidades bajas (< 5) y/o temperaturas muy altas (> 30 ºC) (figura 3.4).

Asimismo, el ácido silícico puede encontrarse en disolución o adsorbido reversiblemente sobre la fase sólida (McManus et al., 1995).

Figura 3.4: Variación con el pH y la temperatura de la distribución relativa de las especies del



equilibrio del silicato disuelto a dos salinidades diferentes.

Fase sólida. Sílice biogénica

Opal es un término que se refiere a la fase sólida de la sílice biogénica, mineral amorfo con diferentes grados de hidratación ($SiO_2 \cdot n(H_2O)$). Esta sílice biogénica se produce en la zona eufótica de los océanos por el plancton silíceo, como por ejemplo diatomeas, radiolarios y silicoflagelados (Van Cappellen, 1996; Schlüter y Sauter, 2000; Dixit et al., 2001). Entre un 50% y un 60% del Si se disuelve durante el transporte a través de la columna de agua antes de llegar al sedimento (Schlüter et al., 1998; Dixit et al., 2001). El resto de la sílice biogénica accede a los sedimentos, donde la disolución que ha comenzado en la columna de agua continua tras la deposición de los restos silíceos en el fondo del mar (Broecker y Peng, 1982). La entrada de Si biogénica al sedimento, en una escala global, no es homogénea, produciéndose más del 50% en sedimentos bajo el océano Antártico (De Master, 1981).

Más del 90% del Si que llega al sedimento se disuelve en la capa más superficial del sedimento, y se recicla como sílice disuelta a la columna de agua (Calvert, 1983; Schlüter et al., 1998). La disolución neta de Si en el sedimento está restringida a los primeros centímetros por debajo de la interfase agua-sedimento (Van Cappellen, 1996).

En la cinética de disolución de la Si biogénica, el proceso crítico que la controla es la hidrólisis de la unión Si-O-Si en la interfase sólido-disolución, y por ello el aumento del pH tiene un efecto catalizador sobre este proceso (Van Cappellen y Qiu, 1997a). En general, la velocidad de disolución de la Si biogénica depende de diversos factores (Hurd y Birdwhistell, 1983; Van Cappellen, 1996; Van Cappellen y Qiu, 1997a, b):

- La temperatura, el pH, y la composición electrolítica de la disolución.
- La reactividad intrínseca de la superficie de la Si biogénica.
- La cantidad de superficie reactiva expuesta.
- El grado de subsaturación del agua intersticial, que depende directamente de la solubilidad de la Si biogénica.

La velocidad de la disolución de la sílice disminuye generalmente con la profundidad en el sedimento, lo cual no está causado por la formación de cubiertas protectoras orgánicas (McManus et al., 1995; Van Cappellen y Qiu, 1997a). La disminución de la velocidad de disolución se debe a que la reactividad de las superficies de partículas biosilíceas disminuye significativamente en una escala de tiempo diagenético, llegando a descender hasta un orden de magnitud entre la interfase y una profundidad de 1.5 cm. La superficie reactiva también disminuye en un factor de 3 desde la interfase hasta una profundidad de 15-20 cm, profundidad que corresponde a una escala de tiempo de 10^3-10^4 años, y que podría reflejar el envejecimiento de las superficies expuestas al agua del mar e intersticial, así como la progresiva eliminación de lugares reactivos durante el enterramiento (Van Cappellen, 1996).

La solubilidad de la Si biogénica tiene una variabilidad muy alta en ambientes marinos, debido principalmente a la influencia de la temperatura y la presión, a las diferencias en el área superficial específica y en el contenido de aluminio en los fragmentos biosilíceos (Dixit et al., 2001). La solubilidad de la sílice es mucho menor en agua de mar, debido a que la sílice biogénica no es la única fuente de Si en estos sedimentos, y probablemente las arcillas también están involucradas en procesos de disolución (Cermelj et al., 2001). Sin embargo, Yamada y D'Elia (1984) encuentran un aumento de la velocidad de disolución de sílice a salinidades comprendidas entre 10 y 20.

La producción de Si en el sedimento superficial depende principalmente de la temperatura, siendo 3 veces superior a 20 ºC que a 5 ºC, y podría ser el principal factor que gobierna la producción de Si en el sedimento (Cermelj et al., 2001). Incluso hay autores que proponen ecuaciones experimentales de la variación de la solubilidad en

función de variables como la temperatura, área específica y geometría de las partículas silíceas (Hurd y Birdwhistell, 1983; Van Cappellen y Qiu, 1997b).

El Al^{3+} liberado a partir de la disolución del material detrítico influye en la acumulación de silicato en el sedimento, ya que disminuye la solubilidad de la Si biogénica debido a la incorporación del Al^{3+} dentro de la estructura silícea. Asimismo, reduce la velocidad de disolución de fragmentos biosilíceos e induce la precipitación de alumino-silicatos (Dixit et al., 2001) (figura 3.5).

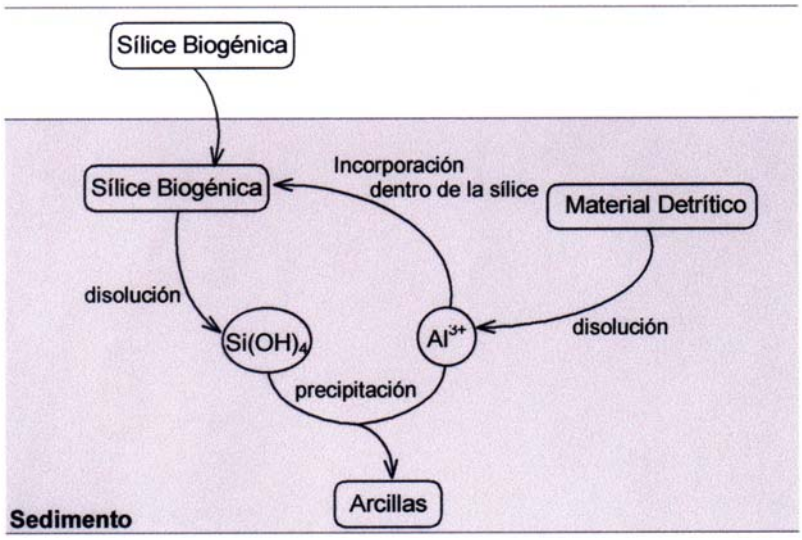


Figura 3.5: Representación esquemática de las interacciones entre el material detrítico y la sílice biogénica en el sedimento debido a la implicación del Al^{3+} (adaptado de Dixit et al., 2001).

3.1.2 Degradación de la materia orgánica en el sedimento

a) Sucesión de las reacciones diagenéticas en el sedimento

La materia orgánica en el océano abierto se produce inicialmente por la acción del fitoplancton en la capa eufótica. El detritus orgánico es material derivado de organismos de todos los niveles tróficos como consecuencia de la excreción, secreción, muerte o lisis (Nedwell, 1984). A partir de la mineralización de la materia orgánica, se produce la regeneración de los nutrientes y el consumo de oxígeno disuelto. El conjunto de las

reacciones de la mineralización de la materia orgánica, mediadas microbiológicamente y que producen la regeneración de nutrientes, se denomina “diagenésis de la materia orgánica”.

El esquema generalizado de la mineralización de la materia orgánica en el sedimento incluye, además de la hidrólisis celular, las transformaciones fermentativas y la oxidación respiratoria por bacterias y zoobentos, la respiración bacteriana que utiliza como aceptores finales de e^- al NO_3^-, óxidos de Mn y Fe y el SO_4^{2-} (Van Capellen et al., 1993; Thamdrup y Canfield, 2000). Los microorganismos autótrofos y heterótrofos, cuya actividad puede causar la acumulación temporal de nutrientes o su liberación, con frecuencia forman “mats” en la interfase. Estos organismos facilitan la oxidación natural de la materia orgánica, causando la aparición de gradientes verticales de pH, potencial redox y composición iónica en la zona más superficial del sedimento (Santschi et al., 1990).

Los procesos diagenéticos que ocurren en el sedimento marino pueden describirse de una forma sencilla a partir del modelo estequiométrico de Redfield et al. (1963). La velocidad de las reacciones en el sedimento depende fundamentalmente de la tasa de incorporación de la materia orgánica, de la propia velocidad de descomposición y de la cantidad de oxidantes requeridos para la descomposición (Wada y Hattori, 1991; Thamdrup y Canfield, 2000). La oxidación de la materia orgánica está acoplada a la reducción de oxidantes disponibles, y se asume que los oxidantes se utilizan sucesivamente en orden de su variación de energía libre según la secuencia idealizada de las reacciones redox (Mortimer, 1941, 1942; Froelich et al., 1979; Stumm y Morgan, 1970): O_2, NO_3^-, MnO_2, $Fe(OH)_3$, SO_4^{2-} y CO_2 (tabla 3.5). En este sentido, se observa generalmente una zonación vertical de oxidantes en sedimentos naturales que coincide con esta secuencia (Santschi et al., 1990; Wada y Hattori, 1991; Jørgensen, 1996; Thamdrup y Canfield, 2000).

En la parte superior del sedimento, el O_2 se suministra desde el agua sobrenadante, pero la cantidad total de oxidantes en el sedimento está restringida a una determinada profundidad, que depende de la composición química del mismo. La materia orgánica acumulada se oxida y mineraliza parcialmente dentro del sedimento por oxidantes como el O_2, NO_3^-, NO_2^-, MnO_2, $Fe(OH)_3$ y SO_4^{2-}. Los oxidantes se suministran por difusión desde el agua sobrenadante o se producen por reacciones diagenéticas dentro del mismo sedimento.

Tabla3.5: Valores típicos de pE para las principales reacciones de reducción en medio acuoso (a 25 ºC) (Ehº volt = 0.059 pE) (Wada y Hattori, 1991).

Reacción	pE
$O_2 \rightarrow H_2O$	+13.75
$NO_3^- \rightarrow N_2$	+12.65
$MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$	+8.5
$NO_3^- \rightarrow NH_4^+$	+6.5
$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe^{2+}$	-1.67
$SO_4^= \rightarrow H_2S$	-3.50
$CO_2 \rightarrow CH_4$	-4.13

Paralelamente a la oxidación de la materia orgánica, los aceptores pueden ser consumidos en la reoxidación de los metabolitos inorgánicos reducidos que se han producido durante la mineralización. Esto incluye al Mn y Fe reducido, sulfuro, metano, así como al amonio. Cada especie reducida puede ser potencialmente oxidada con un aceptor de e^- que está por encima en la lista de secuencia redox. Esto confiere una complejidad considerable a los procesos bentónicos. La reoxidación es una parte esencial en el ciclo del Mn, Fe y sulfuro en el sedimento, donde típicamente el 90% o más de las especies reducidas durante la mineralización son de nuevo oxidadas. Asimismo, una gran parte del amonio formado se nitrifica a nitrato, y de este modo, puede volver a ser reutilizado (Thamdrup y Canfield, 2000).

Por tanto, la degradación de la materia orgánica en el sedimento se produce por una progresión de reacciones diagenéticas, que tienen lugar en una secuencia impuesta por la energía liberada en la reacción particular y por la disponibilidad de los oxidantes (Stum y Morgan, 1970; Claypool y Kaplan, 1974; Frolich et al., 1979; Berner, 1980) (tabla 3.5).

Por ejemplo, la respiración óxica es la más energética de todas las reacciones de oxidación y debería proceder primero, en la parte más superficial del sedimento (Canfield, 1993). Cuando el O_2 tiende a desaparecer, ya no es el principal oxidante, y el N, Mn, Fe, S y C se utilizan como aceptores finales de e^-, siguiendo la secuencia de la menor energía libre de Gibbs (Barbanti et al., 1995). En estas condiciones, la siguiente reacción será la desnitrificación, y tras ella, la oxidación de Mn y así sucesivamente. La progresión hacia reacciones menos energéticas también refleja un decrecimiento general del potencial redox en el sedimento, una transición hacia condiciones más reducidas (Canfield, 1993). De hecho, las reacciones de descomposición de la materia orgánica no tendrán lugar hasta que el Eh del sedimento alcance un valor en el cual una reacción en

particular empieza a ser favorable termodinámicamente (Stumm y Morgan, 1970; Canfield, 1993).

En estas condiciones, existe una demanda excesiva de e^-, y ello provoca una rápida disminución del oxígeno en el sedimento, y la remineralización seguirá modos anaerobios de respiración (Claypool y Kaplan, 1974; Martens, 1978; Froelich et al., 1979). El modo de respiración anaerobia dominante en la mayoría de los sedimentos marinos costeros ricos en materia orgánica es la sulfatorreducción (Canfield, 1993), y una comunidad diversa de heterótrofos microbianos llevan a cabo simultáneamente una variedad de degradaciones fermentativas anaerobias (Klump y Martens, 1981).

Todas estas reacciones liberan nutrientes al agua intersticial, que posteriormente pueden retirarse (por adsorción y/o procesos de precipitación) o difundirse a áreas con menor concentración de dichos nutrientes, como suele ser el caso de la columna de agua (Barbanti et al., 1995).

En la tabla 3.6 se detalla la sucesión de reacciones de oxidación de la materia orgánica en el sedimento, asumiendo que dicha materia orgánica tiene una composición tipo Redfield (C:N:P=106:16:1). Esta secuencia de reacciones idealizadas se considera generalmente sólo en sentido vertical, pero con frecuencia ocurre en dos o tres dimensiones cerca de la interfase agua-sedimento (Santschi et al., 1990).

Las características generales de las reacciones diagenéticas que se detallan en la tabla 3.6 son que las reacciones 1, 7 y 8 se producen en ambientes óxicos, las reacciones de la 2 a la 4 en ambientes subóxicos, y las reacciones 5 y 6 en ambientes anóxicos. La oxidación aeróbica se lleva a cabo hasta que la concentración de oxígeno disuelto en el agua intersticial se reduce hasta un nivel relativamente bajo (<9 μM), a partir del cual comienzan a ser más operativas las reacciones 2 y 3. Ya que los valores de cambio de energía libre de estas dos reacciones están muy próximos y que la reacción 3 varía dependiendo de la disponibilidad de MnO_2, estas reacciones suelen llevarse a cabo de forma simultánea en el sedimento. El amonio liberado durante la oxidación aerobia será cuantitativamente oxidado a nitrato, que puede ser convertido en N_2 y/o N_2O por medio de la desnitrificación. Una vez que el nitrato se ha consumido por desnitrificación, el amonio restante queda invariable. La diagénesis de la materia orgánica continúa utilizando hidróxido de hierro y, posteriormente, el sulfato como oxidantes.

Otras características de las reacciones 1-6 son, en primer lugar, que la fuente de materia orgánica está en su mayor parte depositada en fase sólida, mientras que el NH_4^+ se está liberando al agua intersticial, y en segundo lugar, que la velocidad de esas reacciones

está determinada por el tipo de compuestos orgánicos presentes, y es relativamente independiente de la concentración de NH_4^+ en disolución (Berner, 1980; Aller et al, 1985). Estas reacciones por lo tanto, siguen idealmente una cinética de orden cero respecto a la concentración de NH_4^+ (Aller et al., 1985).

Por último, las reacciones 7 y 8 están catalizadas por diferentes organismos, pero están ecológicamente acopladas en procesos totales de nitrificación autotrófica. Respiración óxica

Respiración óxica

A nivel global, el oxígeno es el aceptor electrónico más importante en la respiración bentónica, pudiendo ser la respiración óxica hasta el 50% de la oxidación de la materia orgánica, aunque este punto está muy discutido (Thamdrup y Canfield, 2000). La importancia de la respiración óxica en la oxidación de la materia orgánica depende de la velocidad de deposición de la materia orgánica, ya que controla el tiempo sobre el que la respiración óxica puede estar ocurriendo (Canfield, 1993).

La reducción de oxígeno en sedimentos está catalizada principalmente por procesos biológicos como el consumo de carbono orgánico por organismos bentónicos o bacterias aerobias, así como la oxidación de especies inorgánicas reducidas (NH_4^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, H_2S y CH_4) y otras reacciones abióticas (Santschi et al., 1990;Canfield, 1993; Thamdrup y Canfield, 2000). Las velocidades típicas de consumo de oxígeno en sedimento varían desde 0.1 hasta 141 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ para sistemas continentales y marinos (Santschi et al., 1990). La gran variabilidad de los datos es el resultado de las diferencias en la velocidad de oxidación de la materia orgánica, en la concentración de oxígeno en el agua sobrenadante y en el régimen de turbulencias que controla el espesor de la subcapa difusiva.

La cinética de consumo de oxígeno en la interfase agua-sedimento puede estar controlada tanto por micro como por macroorganismos. Las bacterias heterotróficas alcanzan la mitad de su velocidad de crecimiento máxima a concentraciones de oxígeno de 3μM, mientras que bacterias nitrificantes la alcanzan a 16-125 μM (Stenstrøm y Poduska, 1980).

Tabla 3.6: Estratificación de las reacciones de oxidación de la materia orgánica en el sedimento. Se incluye la energía libre de cada una de las reacciones (en $KJ \cdot mol^{-1}$ de glucosa) (Froelich et al., 1979; Aller et al., 1985).

	Reacción	ΔG°
1. Respiración aerobia	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 138O_2 \leftrightarrow 106CO_2 + 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O$	-3190
2. Desnitrificación	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 94.4HNO_3 \leftrightarrow 106CO_2 + 55.2N_2 + H_3PO_4 + 177.2H_2$	-3030
	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 84.8HNO_3 \leftrightarrow 106CO_2 + 42.4N_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 148.4H_2$	-2750
3. Reducción de óxidos de Mn	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 236MnO_2 + 427H^+ \leftrightarrow 236Mn^{2+} + 106\ CO_2 + 8N_2 + H_3PO_4 + 366H_2O$	-3090
4. Reducción de óxidos de Fe	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 212Fe_2O_3$ (ó $FeOOH$) $848H^+ \leftrightarrow 424Fe^{2+} + 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 530H_2O$ (ó $742\ H_2O$)	-1410 (ó-1330)
5. Sulfatorreducción	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 53SO_4^{=} \leftrightarrow 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 53S^{=} + 106H_2O$	-380
6. Metanogénesis	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) \leftrightarrow 53CO_2 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_3PO_4$	-350
7. Oxidación quimioautotrófica del nitrógeno inorgánico	$NH_4^+ + 3/2O_2 \leftrightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O$	-272.1
8.	$NO_2^- + 1/2O_2 \leftrightarrow NO_3^-$	-76.05

Asumiendo que las bacterias heterotróficas son las responsables de la mayoría del consumo de oxígeno en el sedimento, seguirá una cinética de orden cero para los niveles más bajos de oxígeno. Si en cambio, el consumo está parcialmente controlado por la resistencia difusiva sobre la interfase agua-sedimento, la disminución de O_2 en esta zona seguirá una cinética de primer orden a concentraciones por debajo de 94-156 µM (Hall et al., 1989).

En aguas mesotróficas y eutróficas el consumo es tan rápido que el O_2 está sólo presente en los primeros milímetros del sedimento, mientras que en el sedimento de sistemas pelágicos puede detectarse a varios centímetros de profundidad.

La transferencia de O_2 dentro del sedimento, por debajo de la interfase, está frecuentemente potenciada por el bombeo de agua intersticial por acción de la irrigación de macroinvertebrados, por corrientes o por acción del oleaje (e.g. Emerson et al., 1984). En ausencia de estos, la penetración sólo se debe a difusión molecular a través de la subcapa difusiva. El oxígeno también puede producirse en sedimentos someros por actividad fotosintética de diatomeas autotróficas y otras algas bénticas (Santschi et al., 1990).

Reducción de metales

Se conoce desde hace mucho tiempo que los en sistemas naturales los microorganismos son capaces de reducir óxidos metálicos en la oxidación de la materia orgánica, principalmente óxidos e hidróxidos de Fe y Mn (e.g., Broomfield, 1954; Lovley, 1991; Thamdrup y Canfield, 2000). El conocimiento acerca de la velocidad de reducción de óxidos metálicos por mediación microbiológica en sedimentos marinos es reducido (Canfield, 1993). La reducción bacteriana de Fe y Mn compite con reacciones rápidas abióticas con el H_2S (Thamdrup y Canfield, 2000)

Los datos disponibles indican que no hay diferencias significativas en los procesos entre sedimentos marinos y sistemas dulces (Thamdrup, 2000).

En sedimentos ricos en Mn, se calcula de forma aproximada que la reducción de Mn oxida alrededor de 50 a 100 veces menos carbono orgánico que la respiración óxica, y que la reducción de Fe es 2-3 veces menos importante que la reducción de Mn (Aller, 1980, citado en Canfield, 1993). Sin embargo, estos datos sólo son estimativos ya que numerosas reacciones químicas, además de la reducción microbiológica pueden afectar a las concentraciones de Fe y Mn en el sedimento (Canfield, 1993). En algunos

sedimentos el proceso de reducción de óxidos de Fe y Mn podría explicar hasta un 40% de la oxidación anaerobia. La adsorción y/o la precipitación química en el agua intersticial de Mn^{2+} y Fe^{2+} disueltos podría reducir los gradientes de estas especies, y por tanto, dan lugar a una subestimación de estos procesos (Canfield, 1993; Thamdrup y Canfield, 2000). Debido a ello, resulta complicado establecer la contribución real de la reducción de óxidos de Fe y Mn a la oxidación de la materia orgánica (Canfield, 1993).

Thamdrup (2000) establece que la contribución directa de la reducción de Mn a la oxidación del carbono es pequeña, menor al 10% de la mineralización bentónica total, y que la reducción de Mn está acoplada principalmente a la reoxidación del Fe^{2+} y de compuestos de sulfuros. Sin embargo, en sedimentos extremadamente ricos en Mn, la reducción microbiana de Mn es capaz de oxidar más del 90% del carbono orgánico presente. De forma alternativa, los hidróxidos de Fe y Mn también pueden utilizarse como oxidantes del sulfuro producido en el sedimento por las bacterias sulfatorreductoras, y por tanto, contribuir indirectamente en la oxidación de la materia orgánica (Aller, 1994).

En todos los sedimentos, sólo pueden sostenerse altas velocidades de reducción de Mn y Fe si los óxidos metálicos reactivos se suministran a la zona de reducción por remoción del sedimento (oleaje, corrientes, ebullición de metano, ...). Por tanto, la reducción de Fe y Mn está afectada por la abundancia y la actividad de la macrofauna, y tiene una mayor importancia en sedimentos fuertemente bioturbados (Thamdrup, 2000; Thamdrup y Canfield, 2000).

En sedimentos subóxicos o anóxicos, el mecanismo de reacción de la reducción de Mn no está del todo bien determinado, y no produce la removilización completa del Mn, ya que la concentración de Mn^{2+} también se encuentra regulada por la solubilidad de diferentes compuestos (Santschi et al., 1990).

La reducción de Fe^{3+} sólo es eficaz cuando responde a una catálisis enzimática. Aunque la reducción del Fe^{3+} se encuentra termodinámicamente favorecida (Stumm y Morgan, 1970), muchas sustancias orgánicas naturales en sedimentos superficiales no son oxidadas a velocidades apreciables mediante este mecanismo (Lovely y Philips, 1988). La presencia de nitrato en el sedimento estabiliza el potencial redox a aproximadamente 100 mV, y previene la precipitación de sulfuros de hierro que son típicos de condiciones anaerobias en sedimentos costeros. Hay indicios de que a bajas concentraciones de nitrato, el hierro puede ser reducido por bacterias desnitrificantes (Sørensen, 1982; Lovely y Philips, 1988). La velocidad de reducción de Fe^{3+} suele se superior a la

velocidad observada en el sedimento, porque parte del Fe^{2+} producido forma minerales de sulfuro, fosfato y carbonato (Santschi et al., 1990).

En contraste con el Mn, la reducción de Fe contribuye significativamente a la oxidación de la materia orgánica en la mayoría de los sedimentos, en un intervalo desde valores insignificantes hasta más del 50%, con una media del 17% para el sedimento de márgenes continentales (Thamdrup, 2000). En este sentido, la media de la contribución de la reducción de Fe es similar a la respiración óxica, y sólo es superada significativamente por la sulfatorreducción (Thamdrup, 2000).

La reducción de Fe se detecta generalmente por debajo de las zonas de reducción del O_2, NO_3^- y de las superficies de óxidos de Mn, compitiendo con la sulfatorreducción y la metanogénesis. En presencia de gran cantidad de Fe^{3+} reactivo, la reducción microbiana de Fe inhibe la sulfatorreducción y la metanogénesis, aunque la primera nunca se ve por completo inhibida en sedimentos marinos y coexisten los dos procesos de forma simultánea. Es posible que esta coexistencia se produzca debido a la heterogeneidad en la distribución espacial de los óxidos de Fe, y el requerimiento del contacto entre las células y los óxidos para que tenga lugar la reducción (Thamdrup, 2000).

Sulfatorreducción

La sulfatorreducción se lleva a cabo por bacterias anaerobias estrictas, y por tanto se produce en sedimentos anóxicos, cuando no hay O_2 y NO_3^- para utilizarse como oxidantes. En general, se considera que las bacterias sulfatorreductoras están especialmente adaptadas a la degradación de compuestos orgánicos C-3 y C-4. El lactato es su principal fuente de energía, por lo que están asociadas a organismos fermentadores que producen lactato a partir de materia orgánica más compleja (Vanderborgth et al., 1977).

La sulfatorreducción contribuye normalmente en un 50% a la oxidación del C orgánico en sedimentos costeros (Canfield, 1993; Jørgensen, 1996; Thamdrup y Canfield, 2000;), y puede suponer un porcentaje mayor en marismas y sedimentos submareales (Thamdrup y Canfield, 2000).

La velocidad de la sulfatorreducción está directamente acoplada a la disponibilidad de materia orgánica reactiva. Sin embargo, la retención neta y acumulación de sulfuros reducidos está ampliamente controlada por la bioturbación y la disponibilidad de Fe reducido (Martens, 1993).

En sistemas donde existe una elevada velocidad de sedimentación de materia orgánica, la profundidad de penetración de O_2 es reducida, y la sulfatorreducción es muy intensa (Canfield, 1993). Las altas concentraciones de sulfato en agua de mar (28 mM) aseguran que la sulfatorreducción pueda oxidar el carbono orgánico en una proporción importante, y en el balance global, la cantidad de carbono orgánico descompuesto mediante este mecanismo iguala aproximadamente a la oxidada por respiración óxica (Canfield, 1993). Por contra, en sistemas continentales, este proceso está limitado por la somera penetración del SO_4^{2-} en el sedimento (Thamdrup y Canfield, 2000).

A velocidades de sedimentación bajas, el espesor de la zona óxica y el tiempo que permanece la materia orgánica sujeta a esta vía de mineralización aumenta. De esta forma, en sedimentos marinos profundos, la respiración óxica suele ser proporcionalmente más importante en la oxidación de carbono que la sulfatorreducción (Canfield, 1993). En general, la cantidad de carbono orgánico oxidado en sedimentos marinos por sulfatorreducción parece estar comprendida entre 34 y $295 \cdot 10^9$ $mol \cdot d^{-1}$ (Canfield, 1993).

En sedimentos del margen continental, suele existir una disminución de la concentración del SO_4^{2-} en el agua intersticial con la profundidad, aunque en muchos casos estos perfiles verticales se encuentran claramente afectados por la bioirrigación y la oxidación de sulfuros, lo que supone un fuerte inconveniente en el modelado de la sulfatorreducción. En sedimentos marinos anóxicos, más del 90% del sulfuro formado por sulfatorreducción es de nuevo oxidado a sulfato (Canfield, 1993).

Metanogénesis

En ausencia de aceptores inorgánicos de e^-, la materia orgánica se oxida a través de procesos fermentativos, con la metanogénesis como paso final, sin que ocurra oxidación neta de carbono (Thamdrup y Canfield, 2000). La metanogénesis se produce por bacterias anaerobias estrictas, en un ambiente muy reductor por debajo de la zona de bioturbación e irrigación en el sedimento (Canfield, 1993). En la metanogénesis se utiliza el CO_2 y acetato como sustratos (Thamdrup y Canfield, 2000). Es un proceso antagónico a la sulfatorreducción, ya que el sulfuro inhibe la actividad de las bacterias responsables de la metanogénesis. Sin embargo, en sistemas ricos en materia orgánica, se ha encontrado que estos dos procesos pueden coexistir, al existir un exceso de sustrato o cuando los sustratos no se utilizan competitivamente (Holmer y Kristensen, 1994).

Este proceso es mucho menos relevante en sedimentos marinos que en los de agua dulce, debido a la alta concentración de sulfato en agua de mar que provoca que la sulfatorreducción sea más importante en estos sistemas. Por el contrario, en sistemas continentales, la ruta anaeróbica predominante es la metanogénesis (Van Capellen et al., 1993), donde puede llegar a ser responsable de entre un 20 y un 90% de la descomposición de la materia orgánica (Thamdrup y Canfield, 2000).

El aumento relativo de la importancia de la metanogénesis en el sedimento se encuentra relacionado con elevadas tasas de sedimentación de materia orgánica, que origina una entrada de materia orgánica relativamente lábil en la zona de metanogénesis (Thamdrup y Canfield, 2000). Dentro de la estratificación vertical en el sedimento, la metanogénesis no adquiere una intensidad importante hasta que el sulfato ha sido consumido del agua intersticial.

En la mayoría de los sedimentos marinos, el metano formado se consume completamente dentro del mismo sedimento por procesos de oxidación anaerobios pobremente conocidos, los cuales están aparentemente ligados a la sulfatorreducción. En sistemas costeros sometidos a importantes entradas de materia orgánica, una parte del metano formado escapa del sedimento y no alimenta a la sulfatorreducción, como es típico en sedimentos anaerobios que han sido depositados más lentamente.

Asumiendo que la media de velocidad de descomposición del carbono por metanogénesis es 5-10 veces menor que por sulfatorreducción, y que la media global de la velocidad de sulfatorreducción es de $101 \cdot 10^9$ mol·d^{-1}, se obtiene una descomposición de carbono orgánico por metanogénesis en sedimentos marinos de $10\text{-}20 \cdot 10^9$ mol·d^{-1} (Canfield, 1993).

Otro grupo importante de reacciones diagenéticas que no se ha incluido en la tabla 3.6 son las reacciones de disolución de la fase silícea sedimentaria, tanto sílice biogénica como la disolución de arcilla (Aller et al., 1985).

La evolución de la diagénesis de la materia orgánica en el sedimento puede ilustrarse siguiendo los cambios de concentración de las distintas especies implicadas (figura 3.6). En primer lugar, debido a la respiración aerobia, se produce el descenso del O_2 y un aumento del NO_3^- hasta alcanzar un valor máximo. Cuando se consume el O_2, comienza la reducción de óxidos metálicos que provocará que la concentración de Mn^{2+} aumente hasta un valor aproximadamente constante. De forma simultánea, el NO_3^- disminuye hasta desaparecer consumido por la desnitrificación. A continuación, la reducción de los hidróxidos de Fe provoca el aumento del ion Fe^{2+} disuelto, mientras que el Mn^{2+} disuelto

se mantiene constante. A lo largo de estos procesos, las concentraciones de carbonato total y de fosfato disuelto aumentan linealmente con el tiempo y con la profundidad.

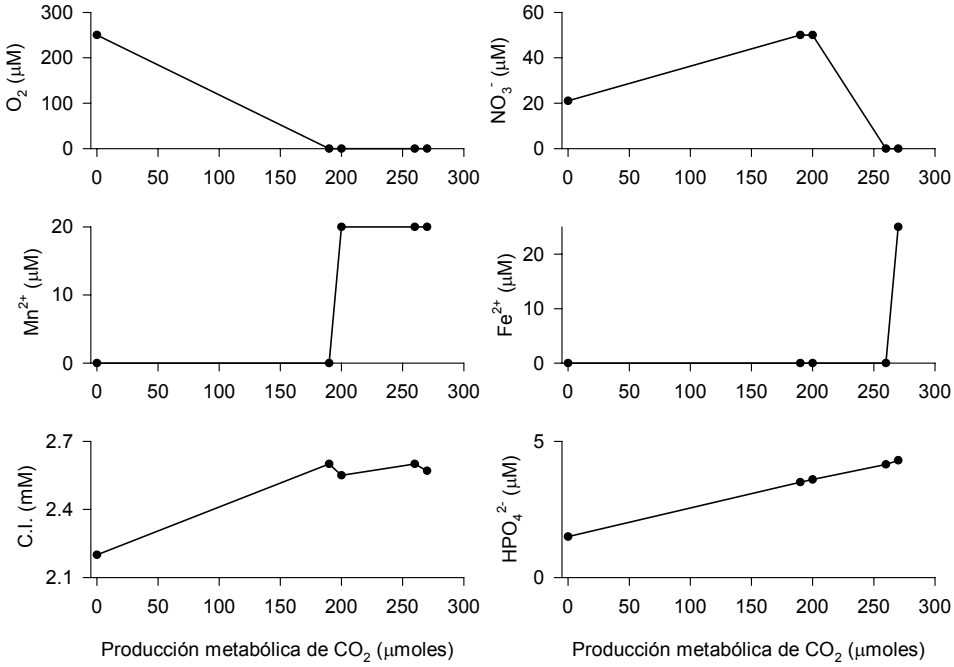


Figura 3.6: Predicción de los cambios en la concentración de los constituyentes disueltos durante la oxidación de la materia orgánica en el sedimento. La producción metabólica de CO_2 corresponde al producido únicamente a partir de la oxidación de CH_2O (Wada y Hattori, 1991).

b) Perfiles en el agua intersticial

Los gradientes verticales de las distintas especies disueltas están controlados por la velocidad de producción junto con otros procesos como la adsorción y el transporte específico de los constituyentes en el agua intersticial (Berner, 1980; Klump y Martens, 1981). Por tanto, los perfiles verticales reflejan el transcurso de la diagénesis, obteniéndose perfiles típicos para las distintas especies en función de sus zonas de producción y retirada.

De forma general, se suele encontrar una primera zona superficial caracterizada por el consumo del O_2 en la oxidación de la materia orgánica, liberando NH_4^+, que a su vez es oxidado a NO_3^-. Por debajo del máximo de NO_3^-, suele existir una disminución lineal del

NO_3^- con la profundidad como consecuencia de la desnitrificación. En una zona más profunda del sedimento, se produce la reducción del MnO_2, y el ion Mn^{2+} producido difunde hacia la parte superior del sedimento, donde es de nuevo reoxidado.

En este apartado se presentan los principales factores que afectan a los perfiles verticales de la concentración de nutrientes en el agua intersticial.

Nitrógeno inorgánico disuelto

Generalmente, se encuentran dos tipos de perfiles de NO_3^- en el agua intersticial (Vanderborght y Billen, 1975):

a) Existe una rápida disminución de la concentración de NO_3^- con la profundidad. Ocurre cuando la concentración de NO_3^- en el agua intersticial es menor que en el agua sobrenadante, y rápidamente disminuye con la profundidad (Aller et al., 1985). Como el gradiente es negativo, el NO_3^- difunde desde el agua sobrenadante hacia el interior del sedimento, el cual actúa como sumidero de NO_3^-. Este tipo de perfil se encuentra en sedimento de tipos fangoso, y en sedimentos arenosos cuando la concentración de NO_3^- en el agua sobrenadante es superior a 100 µM.

b) Presenta un máximo de la concentración de NO_3^- + NO_2^- en los primeros centímetros del sedimento, y posteriormente disminuye a medida que aumenta la profundidad del sedimento. En este caso, el gradiente respecto al agua sobrenadante es positivo, y el NO_3^- difunde hacia fuera del sedimento. Se encuentra casi siempre en sedimentos de tipo arenoso. La concentración de NO_3^- en el agua intersticial es mayor que en la columna de agua debido a la nitrificación (Simon, 1988).

El máximo de NO_3^- se encuentra a varios centímetros de profundidad en sedimentos arenosos y pobres en materia orgánica, mientras que en sedimentos fangosos y ricos en materia orgánica, el NO_3^- es menor en el agua intersticial que en el agua sobrenadante, y disminuye rápidamente con la profundidad (Vanderborght y Billen, 1975). Esta rápida disminución de NO_3^- en el agua intersticial puede ser atribuida a la desnitrificación bacteriana (Vanderborght y Billen, 1975).

La distribución de NO_3^- en agua intersticial puede describirse a través de modelos diagenéticos que incluyen la velocidad de nitrificación y la profundidad hasta la que llega, la velocidad de desnitrificación de primer orden respecto a la concentración de NO_3^-, el coeficiente de difusión del NO_3^- y la velocidad de sedimentación, aunque esta última es despreciada con frecuencia (Vanderborght y Billen, 1975).

Cuando la deposición de carbono orgánico se incrementa, el sedimento se vuelve más anóxico y se incrementa primero la desnitrificación. Bajo condiciones extremas, el sedimento puede llegar a ser completamente anóxico impidiendo la nitrificación y subsiguiente desnitrificación. El sedimento puede entonces actuar como un sumidero de nitratos presentes en la columna de agua, que son transferidos al agua intersticial del sedimento por difusión (Wollast, 1993).

Los perfiles en el agua intersticial tienen cambios estaciones, debido principalmente a la influencia de la temperatura sobre los procesos diagenéticos (Barbanti et al., 1995). Sin embargo, las variaciones estacionales de la concentración de NO_3^- en el agua sobrenadante tienen poca relevancia (Vanderborght y Billen, 1975).

En el caso del NH_4^+, se produce en general un aumento de la concentración con la profundidad del sedimento (Giordani y Hammond, 1985) o un aumento por debajo de la capa más superficial (Aller et al., 1985). Sin embargo, otros autores encuentran dos máximos relativos de NH_4^+ en el agua intersticial, que son a su vez el resultado de dos procesos microbiológicos, la amonificación y la producción desasimilatoria de amonio respectivamente (Bolalek y Graca, 1996).

Los factores básicos que afectan a la concentración de NH_4^+ en el agua intersticial son la entrada de aguas dulces subterráneas, que hace disminuir la concentración de NH_4^+ en el agua intersticial, la proporción de fracción fina del sedimento, y la cantidad de materia orgánica fácilmente asimilable, factores que aumentan la concentración de NH_4^+ (Bolalek y Graca, 1996).

La producción de amonio es un efecto de la actividad heterotrófica, y su velocidad está relacionada con la velocidad de consumo de O_2 en la capa superior del sedimento y con la velocidad de sulfatorreducción en la capa inferior (Vanderborgth et al., 1977). El amonio liberado durante la mineralización de la materia orgánica puede sufrir nitrificación, si existen condiciones óxicas en la columna sedimentaria. Bajo condiciones anaerobias, el nitrato es utilizado por bacterias desnitrificantes y transformado en N_2 o parcialmente en N_2O (Wollast, 1993).

Sørensen (1978) confirmó, mediante la utilización de isótopos ^{15}N, que la reducción de NO_3^- a N_2 (desnitrificación) decrece rápidamente con la profundidad, que la reducción de NO_3^- a NH_4^+ (nitroamonificación) es relativamente intensa en capas más profundas y juega un papel importante en la transformación de N, y que la producción desasimilatoria de NH_4^+ depende de la existencia de NO_3^- en el sedimento, y por tanto, la profundidad a la que existe este proceso depende de la bioturbación.

Fosfato disuelto

La producción de fosfato disuelto en los primeros centímetros del sedimento se encuentra directamente relacionada con la diagénesis de la materia orgánica (Schuffert et al., 1994; Vink et al., 1997). En el caso del fosfato, el modelado sólo es posible en los primeros centímetros del agua intersticial, porque a mayores profundidades la velocidad de retirada de fases autigénicas excede a la velocidad de producción de fosfato (Barbanti et al., 1995).

Además hay otros mecanismos de producción de fosfato disuelto en la columna sedimentaria, como el proveniente de mats de algas filamentosas, la disolución parcial de estructuras esqueléticas que contienen hidroxiapatito, y la desorción de fosfato durante la reducción de hidróxidos de Fe, con la consecuente aparición de Fe^{2+} en el agua intersticial (Schuffert et al., 1994; Vink et al., 1997).

Las formas más comunes de los perfiles de fosfato en el agua intersticial son el resultado de la interacción entre su velocidad de producción neta, la capacidad de tamponamiento del sedimento y el espesor de la capa límite, que controlan la pendiente de los perfiles de agua intersticial, y se pueden clasificar en (Sundby et al., 1992):

a) Cuando la producción neta es baja, no se excede la capacidad tampón del sedimento y la adsorción está en equilibrio. En este caso, la capa límite no influye en el flujo en la interfase. Esto provoca perfiles en forma de S.

b) Si existe una alta producción neta, la capa límite empieza a condicionar el flujo y se empieza a acumular fosfato adsorbido en el sedimento. Es un estado transitorio entre los otros dos perfiles.

c) Si la velocidad de producción de fosfato es excesivamente alta, se excede la capacidad tampón del sedimento y la concentración de fosfato en el agua intersticial no estará tamponada en gran medida. El gradiente de concentración a través de la interfase aumenta hasta que el flujo se empareja con la producción neta de fosfato, y provoca que el fosfato en el agua intersticial tenga un perfil de pendiente cóncava.

También puede aparecer una disminución de la concentración de fosfato con la profundidad, que cuando va acompañada de la disminución de la concentración de F^- indica la formación de fluorapatito (Schuffert et al., 1994). Otra tendencia descrita para los perfiles de fosfato es que, tras el máximo cerca de la superficie, la concentración de

fosfato disminuye debido a disolución de Fe y la descomposición de la materia orgánica con la consiguiente formación de fosfato férrico insoluble (Giordani y Hammond, 1985).

Silicato

La sílice biogénica del sedimento se suministra a través de por la columna de agua, y se somete a procesos de disolución durante el enterramiento progresivo en el sedimento (Dixit et al., 2001). Los procesos diagenéticos causan una disolución significativa de la Si biogénica particulada, lo cual se equilibra con el transporte difusivo hacia capas superiores provocado por el gradiente de concentración de Si disuelta en el agua intersticial (Schlüter et al., 1998).

Los perfiles típicos de silicato en el agua intersticial presentan un aumento exponencial de la concentración hasta un valor asintótico (C_{Si}) a profundidades que varían entre 5 y 30 cm por debajo de la interfase agua-sedimento (Giordani et al., 1992; McManus et al., 1995; Schlüter y Sauter, 2000; Dixit et al., 2001), e incluso a veces se detecta un aumento de silicato por debajo de esa capa más superficial (Aller et al., 1985). Este valor asintótico se ha interpretado como el valor de la solubilidad en el equilibrio de la sílice biogénica (Dixit et al., 2001). Sin embargo, los valores de C_{Si} casi siempre están por debajo del valor de solubilidad esperados, lo que indica que las concentraciones de silicato se encuentran subsaturadas respecto a la Si biogénica (Van Cappellen y Qiu, 1997b; Schlüter et al., 1998; Dixit et al., 2001). Hurd (1973) aporta varias explicaciones para el hecho de que no se alcance la saturación en el agua intersticial, así como modelos matemáticos que contemplan una disminución exponencial de la velocidad de reacción con la profundidad. Algunos autores consideran que esta tendencia se debe a la influencia del envejecimiento y a la desactivación de la superficie silícea sobre la disolución del opal (McManus et al., 1995; Van Cappellen, 1996; Van Cappellen y Qiu, 1997a).

Sin embargo, otros autores proporcionan otras dos explicaciones acerca de que la C_{Si} no alcance el valor de saturación. Por ejemplo, la reprecipitación simultánea de Al y Si disueltos, que impiden que el silicato alcance la saturación en el agua intersticial a partir de la disolución de sílice biogénica. En sedimentos ricos en material detrítico se puede alterar la disolución de la Si biogénica, disminuyéndose la solubilidad aparente de la sílice y la cinética de disolución, ya que se induce la precipitación de minerales autigénicos de alumino-silicatos (Dixit et al., 2001). Por ello, existe una relación inversa entre el C_{Si} del agua intersticial, y la relación entre el contenido detrítico y la Si biogénica en el sedimento

(Van Cappellen y Qiu, 1997b; Dixit et al., 2001;). En este sentido, se ha encontrado correlación entre la disminución de los valores de C_{Si} y los máximos de Al^{3+} en el agua intersticial (Van Cappellen y Qiu, 1997b).

Por tanto, los perfiles de silicato en el agua intersticial quedan bien explicados a partir de modelos que tienen en cuenta las interacciones diagenéticas entre la Si biogénica y el Al^{3+} derivado del material detrítico, incluso quedan mejor explicados que por la diferencia de solubilidad de los esqueletos silíceos producidos en aguas superficiales (Van Cappellen y Qiu, 1997b). Las interacciones entre los depósitos de Si biogénicos y el material detrítico causan las amplias variaciones detectadas de la C_{Si} en sedimentos marinos (Dixit et al., 2001).

Además, el valor asintótico varía con la latitud (McManus et al., 1995) y con la profundidad del sistema, disminuyendo con la profundidad de la columna de agua, ya que el flujo de entrada de Si disminuye considerablemente (Schlüter et al., 1998; Schlüter y Sauter, 2000).

c) Composición elemental y preservación de la materia orgánica

Los elementos mayoritarios de la materia orgánica están presentes en diferentes proporciones. En principio, los elementos C, N, S y P se encuentran principalmente como formas químicas separadas. La productividad biológica representa, entre otras cosas, un mecanismo de acoplamiento que une los ciclos biogeoquímicos de los diferentes elementos (Mackenzie et al., 1993). Las conexiones biogeoquímicas entre los ciclos del C, N y P suelen expresarse mediante la relación C:N:S:P:Si para diferentes tipos de materia orgánica (tabla 3.7).

Las relaciones elementales en la materia orgánica sedimentaria se utilizan con frecuencia para describir la fuente y posteriormente los mecanismos de la mineralización en el sedimento. En general, el sedimento marino dominado por materia orgánica terrestre se caracteriza por altas relaciones C/N y C/P, mientras que la materia orgánica autóctona se encuentra enriquecida por P y N, lo que produce bajos índices C/N/P (Ruttenberg y Goñi, 1997).

El detritus orgánico consiste en material derivado de organismos de todos los niveles tróficos como consecuencia de la excreción, secreción, muerte o lisis (Nedwell, 1984). En los márgenes continentales, entre el 10 y el 50% de la producción primaria local de la columna de agua accede al sedimento (Wollast y Mackenzie, 1989; Jørgensen, 1996;

Thamdrup y Canfield, 2000) La mayoría del material orgánico particulado que llega al sedimento se mineraliza principalmente cerca de la interfase agua-sedimento (Santschi et al., 1990; Delaney, 1998). Sólo alrededor de un 10% llega a ser permanentemente enterrado y contribuye a la media del contenido orgánico de 1-3% de peso seco en sedimentos de plataforma continental (Berner, 1982).

Tabla 3.7: Composición elemental de diferentes tipos de materia orgánica y sistemas acuáticos (Todas las referencias en Mackenzie et al. (1993) y Borum (1996)).

	C	N	S	P	Si	Referencias
Fitoplancton marino	106	16	1.7	1	--	Redfield et al., 1963
Fitobentos marino	550	30	--	1	--	Atkinson y Smith, 1983
Plantas terrestres	882	9	0.6	1	--	Deevy, 1973
	510	4	0.8	1	--	Delwiche y Likens, 1977
	2057	17	3	1	--	Likens et al., 1981
Fitoplancton	102	11.1	0.54	1	96	Hecky y Kilham, 1988
Macroalgas (crecimiento lento)	800	49	--	1	--	Duarte, 1992
Macroalgas (crecimiento rápido)	137	23	--	1	--	Atkinson y Smith, 1984
Fanerógamas marinas	474	24	--	1	--	Duarte, 1990
Aguas fluviales	738	28	146	1	146	Hecky y Kilham, 1988
Aguas oceánicas	1000	13	12000	1	43	Hecky y Kilham, 1988
Materia orgánica en sedimento	250	20	--	1	--	Redfield et al., 1963

En general, la velocidad de descomposición en el sedimento decrece monotónicamente con la profundidad, descendiendo hasta valores poco significativos a mayores profundidades (McCaffrey et al., 1980; Wada y Hattori, 1991; Van Capellen et al., 1993; Cermelj et al., 2001).

La oxidación de la materia orgánica en el sedimento superficial ocurre en varios estadios. Este tema ha sido frecuentemente tratado de forma simplificada en “modelos multi-G” (Billen, 1982; Carignan y Lean, 1991; Van Capellen et al., 1993; Cermelj et al., 2001). En estos modelos, el material lábil se hidroliza y oxida cerca de la interfase agua-sedimento a una escala de tiempo de meses a años, y el material más resistente se descompone en capas más profundas del sedimento a una escala de tiempo de décadas. Esto se debe a que los compuestos más lábiles son preferentemente remineralizados por la comunidad bacteriana (Klump y Martens, 1989). La materia orgánica más resistente, el material del tipo de los ácidos húmicos (precursor de los combustibles fósiles) se transforma sólo a una escala de tiempo de millones de años (Santschi et al., 1990).

La materia orgánica que escapa de la oxidación en sedimentos marinos será acumulada y preservada. La preservación de la materia orgánica se define normalmente como la fracción del flujo sedimentario que ha sido acumulada después de que la diagénesis haya sido completada (Wollast, 1998). Otros autores limitan esta definición a la fracción de la producción primaria de la columna de agua o la fracción del flujo sedimentario de carbono que llega a ser acumulada en el sedimento (Canfield, 1993).

Entre las principales variables que determinan la clase y abundancia de compuestos orgánicos preservados en el sedimento se incluyen el tipo de material fuente, la disponibilidad de aceptores electrónicos, la velocidad de sedimentación y la actividad de la macrofauna (Aller et al., 1985; Wollast, 1998).

El factor que más influye sobre la preservación del carbono orgánico en el sedimento es la velocidad de sedimentación; a velocidades altas (>0.1 $g \cdot cm^{-2} \cdot año^{-1}$) el 50% o más del carbono orgánico depositado escapa a la oxidación y se acumula, mientras que a velocidades de sedimentación bajas (<10^{-3} $g \cdot cm^{-2} \cdot año^{-1}$) sólo un 1% aproximadamente se preserva (Canfield, 1993). Numerosos autores describen esta dependencia de la cantidad de materia preservada con la velocidad de sedimentación (Aller et al., 1985; Klump y Martens, 1989; Giordani et al., 1992; Canfield, 1993; Vink et al., 1997; Wollast, 1998). Con el aumento de la velocidad de sedimentación también aumenta el flujo de carbono orgánico, que provoca la desaparición más rápida de los oxidantes utilizados en la diagénesis de la materia orgánica (O_2, NO_3^-, SO_4^{2-}, ...). De esta forma, se produce un rápido enterramiento del carbono orgánico fuera de la zona dónde ocurre la oxidación aeróbica (Canfield, 1993).

El alto contenido de carbono orgánico en el sedimento favorece el desarrollo de condiciones anóxicas, que promueven la preservación de la materia orgánica (Wollast, 1993), ya que los procesos anaerobios son menos eficientes que los procesos óxicos en la descomposición del carbono orgánico (Canfield, 1989; Canfield, 1993; Van Capellen et al., 1993)

La materia orgánica que accede al sedimento tiene valores de C, N y P diferentes en función del origen de la misma (ver tabla 3.7) y, normalmente, presenta una menor proporción de N y P con respecto a la relación Redfield típica para el fitoplancton (Jørgensen, 1996). Esto se debe a que el N y el P se liberan preferentemente de la materia orgánica autóctona con respecto al C (Van Capellen et al., 1993; Cermelj et al., 2001).

La remineralización del C, N y P está fuertemente acoplada y soportada por la fracción reactiva de la materia orgánica total, la cual representa desde menos de un 30% hasta casi 100% de la que sedimenta. Esta fracción reactiva tiene una baja relación C/N, cercana a la del plancton marino (Martens, 1993).

La materia orgánica de baja reactividad se almacena con mayor eficiencia que la altamente reactiva (Aller et al., 1985). Por ejemplo, la mineralización de los macrófitos es un proceso mucho más lento que el del fitoplancton, probablemente debido a su alto índice C/N y a la composición en aminoácidos (Golterman, 1995a).

La principal fuente de materia orgánica en sedimentos de estuarios y de plataforma es la deposición de material detrítico desde la comunidad planctónica del agua sobrenadante. Consecuentemente, hay una fuerte correlación entre la producción primaria fitoplanctónica, la profundidad del agua a través de la cual el detritus cae bajo una descomposición progresiva, y la sedimentación primaria sobre el fondo (Jørgensen, 1996).

Ya que tanto la velocidad de deposición de materia orgánica como la de sedimentación de material continental detrítico son altas sobre la plataforma continental, estas áreas constituyen zonas privilegiadas para la acumulación de carbono orgánico en la columna sedimentaria (Wollast, 1998). Se calcula que aproximadamente el 90% del flujo global de carbono orgánico particulado de origen fluvial queda atrapado en los regiones deltaicas y en la plataforma continental (Jørgensen, 1996).

En general, se encuentra una clara reducción en los valores absolutos del contenido de C, P orgánicos y de N total (50-80%) desde la superficie hasta capas de sedimentos más profundos (Martens, 1993; Louchouarrn et al., 1997).

Una relación C/N baja es indicativa de que la materia orgánica está relativamente fresca, poco degradada, ya que los compuestos nitrogenados son más lábiles que los carbohidratos y se mineralizan en primer lugar en el sedimento (Charpy-Ruobaud et al., 1996), por eso la mayoría de la regeneración del N tiene lugar cerca de la interfase agua-sedimento (Added, 2001). La mineralización rápida en el sedimento reduce el N orgánico a un C/N>10 y se suele encontrar un incremento sistemático de la relación C/N con la profundidad del sedimento (Martens, 1993; Jørgensen, 1996). La relación C/N de la materia orgánica consolidada en el sedimento es mucho mayor que la relación tipo Redfield, y sólo una pequeña cantidad de N orgánico se conserva en el sedimento (Wollast, 1998). Generalmente, la preservación de N constituye uno de los

componentes menos importantes en el balance del N en la mayoría de los sistemas marinos (Jørgensen, 1996).

Los constituyentes de P orgánico sedimentario más abundantes son ésteres y diésteres de fosfato, como fosfolípidos, pero también existe una cierta cantidad de compuestos de fosfonatos. La gran fuerza de las uniones C-P hace que estos compuestos sean resistentes a la hidrólisis ácida y básica, y presumiblemente al ataque bacteriano (Clark et al., 1998; Berner et al., 1993). La presencia de fosfonatos en sedimentos depositados muy lentamente ayuda a explicar el carácter resistente del P orgánico a ser degradado por bacterias presentes en él. Más específicamente, los fosfonatos pueden representar un residuo refractario del plancton porque el ácido etilaminofosfónico es un componente minoritario del P total planctónico (~ 3%) (Clark et al., 1998; Berner et al., 1993).

En cuanto al índice C/P, algunos autores han encontrado que esta relación se mantiene esencialmente constante para todos los sedimentos y es mayor que la relación Redfield, indicando la liberación preferencial de P orgánico en la diagénesis (Mach et al., 1987; Ingall et al., 1993; Delaney, 1998). Sin embargo la mayoría de los autores coinciden en que la relación C/P orgánicos varía con el contenido de carbono orgánico, y con la profundidad del sedimento y/o con la velocidad de sedimentación (Delaney, 1998). De hecho, es muy frecuente encontrar que se incrementa el índice C/P orgánicos con la profundidad del sedimento (Reimers, 1982; Burdige, 1991; Reimers et al., 1996). Más que el origen del material, las principales causas de la variación del índice C/P en la materia orgánica sedimentaria marina son la diagénesis y la velocidad de sedimentación (Berner et al., 1993).

Por ejemplo, Ingall y Van Capellen (1990) e Ingall et al. (1993) observan que el índice C/P de la materia orgánica sedimentaria no es constante, y depende de la velocidad de sedimentación. Los valores más bajos, próximos a la relación de Redfield, se obtuvieron a valores de la velocidad de sedimentación bajas (< 0.002 cm·año^{-1}) o muy altas (> 1 cm·año^{-1}). Las relaciones más altas, incluso 5 veces por encima del valor de Redfield, se han encontrado a velocidades de sedimentación intermedias (0.002-1 cm·año^{-1}). La disminución de la relación C/P a velocidades altas y bajas de sedimentación se debe a la mejor preservación del P orgánico como resultado del rápido enterramiento en la zona anóxica subsuperficial del sedimento, y a la pérdida preferencial de P orgánico respecto al C orgánico que ocurre en aguas bien oxigenadas.

Las bajas relaciones de C/P cuando la velocidad de sedimentación es pequeña pueden ser debida a dos causas. En primer lugar, un enterramiento muy lento permite la retirada

preferencial de todo el P más lábil, pero las formas más refractarias se concentran, mientras que el C orgánico más reactivo se retira de forma continua. En segundo lugar, la conversión de materia orgánica detrítica a biomasa bentónica puede dar como resultado el enriquecimiento de P respecto a C. Gran parte de la biomasa que puede estar presente es de origen bacteriano, y exhibe una relación C/P baja (Ingall et al., 1993). Lo más probable es que el bajo valor de la relación C/P sea debido a la combinación tanto de la acumulación de compuestos originales de P orgánico refractario, como a la producción de biomasa bacteriana enriquecida en P (Ingall y Van Cappellen, 1990; Berner et al., 1993; Ingall et al., 1993).

Sin embargo, otros autores indican que la preservación en el sedimento del P orgánico a diferencia del C orgánico es mucho más independiente de la velocidad de sedimentación (Froelich et al., 1982; Ingall y Van Capellen, 1990).

Por otro lado, existen muchas evidencias de que la eficiencia de la acumulación de P es más reducida en ambientes con baja concentración de O_2 respecto a ambientes bien oxigenados, ya que el ciclo del P está fuertemente ligado al del Fe, y por tanto, depende de las condiciones óxicas/anóxicas del medio (McManus et al., 1997). Se ha sugerido que el oxígeno disuelto del fondo juega un papel determinante en la relación C/P orgánicos en los sedimentos marinos (e.g., Ingall y Van Capellen, 1990; Ingall et al., 1993; Ingall et al., 1993; Ingall y Jahnke, 1994; Ingall y Jahnke, 1997; McManus et al., 1997). De esta forma, las bajas relaciones de C/P orgánicos se dan en ambientes oxigenados, donde ciertas bacterias almacenan preferentemente P como resultado de la fosforilación oxidativa, y se produce una acumulación progresiva de compuestos ricos en P altamente refractario. La biomasa bacteriana y la extensa oxidación de la materia orgánica que provoca la formación de materia orgánica residual hacen que aparezcan bajos C/P en estos ambientes (Ingall et al., 1993; Ingall y Jahnke, 1994; McManus et al., 1997). Por contra, se encuentran altas relaciones C/P orgánicos en sedimentos anóxicos, ya que se produce una limitada disponibilidad para que las bacterias almacenen P, y un aumento relativo de la regeneración de P, con respecto al C (Ingall et al., 1993; Ingall y Jahnke, 1994; Ingall y Jahnke, 1997; McManus et al., 1997). Además, Montigny y Prairie (1993) sugieren que la liberación de fosfato disuelto en anoxia también se debe a la lisis y/o inhibición de las células bacterianas en el sedimento.

Por tanto, las diferencias observadas en la retención de P pueden ser explicadas por cambios en la fisiología de los microorganismos dependientes de las condiciones redox del sedimento, así como a su reactividad con los óxidos de Fe (Ingall y Jahnke, 1994). El

reciclaje de P orgánico por la remineralización está controlada también por procesos de adsorción/precipitación con hidróxidos de Fe y Mn, y exhibe una estacionalidad más pronunciada como resultado de cambios en las condiciones redox del sedimento superficial (Martens, 1993).

En el caso de la Si biogénica, la fracción preservada es pequeña y en casi todos los casos es menor al 10% de la que se deposita (Hurd, 1973; Berelson et al., 1987a).

A nivel global, existen importantes diferencias en la preservación de la sílice biogénica debido a diferencias en la cinética de disolución, causadas principalmente por dos factores (Van Cappellen, 1996; Van Cappellen y Qiu, 1997a, b; Schlüter et al., 1998; Dixit et al., 2001):

- El contenido en metales traza, como el Al. La disolución de minerales detríticos libera Al^{3+} al agua intersticial, que se incorpora a las estructuras de los depósitos biosilíceos durante la diagénesis, provocando una rápida disminución de su solubilidad. Por ejemplo, en las frústulas de diatomeas, la solubilidad disminuye un 25% cuando un átomo de Si se sustituye por un ion de Al^{3+}. El Al actúa como inhibidor cinético porque los grupos Al-OH presentan una menor acidez que los Si-OH. En cambio, otros elementos traza como el Co^{2+} aumentan la reactividad de la sílice.

- El envejecimiento superficial. La disolución preferencial de estructuras esqueléticas delicadas y frústulas de diatomeas, con alta área superficial, produce una disminución progresiva de la superficie específica y que se traduce en la reducción de la solubilidad de los depósitos biosilíceos.

También se observan variaciones en la preservación de la Si biogénica debido a las diferencias en los tiempos de residencia de la Si biogénica en la columna de agua y el sedimento superficial, debido a la formación de agregados de partículas (Nelson et al., 1995).

Por todo ello, algunos autores hablan de 3 tipos de opal o Si biogénica: una de vida media corta (4-25 años) muy reactiva, otra de disolución lenta con vida media alta (> 2000 años), y una tercera no reactiva (McManus et al., 1995).

3.2 MATERIAL Y MÉTODOS

3.2.1 Zonas de muestreos

En la tabla 3.8 se detallan las zonas y fechas en las cuales se han tomado testigos de sedimento, así como los códigos que se han asignado para facilitar la posterior discusión de los resultados obtenidos.

Tabla 3.8: Relación de las estaciones dónde se han tomado testigos de sedimento así como la nomenclatura utilizada para cada uno de estos muestreos.

Zona		Nomenclatura	Fecha
Bahía de Cádiz	Puerto Real	PR2, PR3	25/2/98, 12/11/98
	Sancti Petri	G0	29/7/96
		G2	5/3/98
		G3	11/11/98
	Esperanza S.XIX	CC	1-2/7/97
Estuario del Palmones	P1	P1A, P1C	1-3/4/97
	P2	P2A, P2C, P2D	21-24/7/97
	P3	P3A, P3B, P3C, P3D	19-22/1/98
	P4	P4A, P4B, P4C, P4D	20-22/7/98
Estuarios del Tinto y del Odiel	H1	H2B, H2C	10-11/6/96
	H2	H2A, H2C, H2D	14-16/9/98
Río Asón		SA2, SA3, SA4, SA5	9-11/6/98
Ría de Suances		SU2, SU3	5-7/6/98
Estuario de Urdaibai		UR2, UR4	13-15/6/98

3.2.2 Toma y procesamiento de los testigos

Se han utilizado testigos de PVC de 60 mm de diámetro interno y 50 cm de longitud que fueron tomados manualmente por buzos. Los testigos se transportaron verticalmente y se congelaron en la misma posición a -30 ºC en un plazo inferior a 2 h desde su toma, conservándose en estas condiciones hasta su posterior procesamiento.

En cada estación, se han procesado 3 ó 4 testigos de forma simultánea. Se cortaron secciones de 1 cm de espesor, a profundidades continuas en la cercanía de la interfase agua-sedimento, y más distantes a medida que se profundiza en los testigos, uniendo las

secciones correspondientes a la misma profundidad de los diferentes testigos. La selección de las profundidades a analizar en cada estación se realizó en función de la longitud de los testigos, aunque en casi todos los casos se obtuvieron entre 10 y 12 secciones, hasta una profundidad máxima de 25-30 cm aproximadamente. De cada una de las secciones se recogió una porción se sedimento húmedo para la determinación de la actividad fosfatásica.

Una vez descongeladas estas fracciones, se centrifugaron en tubos de teflón o polipropileno de 80 mL de capacidad a 15000 g a 4 ºC durante 30 min (Sigma, mod. 3K30). Mediante este procedimiento, y según la naturaleza del sedimento, se obtiene entre un 79 y un 85% de todo el agua intersticial que contienen las muestras.

El agua intersticial obtenida se separó en diferentes alícuotas, que fueron diluidas y conservadas de distinta forma en función de los compuestos a analizar (tabla 3.9).

Tabla 3.9: Dilución y condiciones de conservación del agua intersticial según las sustancias a analizar.

	Dilución	Parámetro	Conservación
Alícuota 1,2,3	1/2, 1/10, 1/50	Nutrientes	-30 ºC, N_2
Alícuota 4	sin dilución	Cl^-, SO_4^{2-}	-30 ºC
Alícuota 5	1/50	Ca^{2+}	4ºC, ácido

El sedimento obtenido se secó a 85 ºC durante 48 h. Posteriormente se pulverizó con un molino de bolas de óxido de zirconio (FRITSH, mod. Pulversette 6) a velocidad 8 durante 30 min, para a continuación tamizarlo a través de 63 µm. La fracción que pasa por dicha malla es la que luego se utilizó para la medida del contenido de carbono orgánico, análisis elemental, especiación de P y cantidad de Fe total en sedimento.

3.2.3 Métodos analíticos específicos

A continuación se describen los métodos analíticos utilizados para muestras de agua intersticial y sedimento, y que no se han considerado con anterioridad en el apartado 2.2.

a) Cloruros

La concentración de cloruros se ha determinado por valoración potenciométrica con $AgNO_3$ (0.1 M) sobre volúmenes de muestras que variaban entre 0.4 y 1 mL. Se ha realizado con un sistema formado por un equipo de medida potenciométrica (Metrohm, mod. 670 Titroprocesor), acoplado a una bureta automática (Metrohm, mod. Dosimat 665)

y conectado a un electrodo combinado de potencial redox (Metrohm, mod. 6.0412.100). En la figura 3.7 se muestra una curva de valoración potenciométrica de cloruro en una muestra de agua intersticial.

Los volúmenes de equivalencia se han obtenido por el método diferencial. Las disoluciones de Ag^+ han sido factorizadas en cada serie de muestras utilizando patrones de KCl (0.1 M).

Debido al poco volumen de muestra del que se dispone, la salinidad del agua intersticial se ha estimado a partir de los datos de clorinidad, asumiendo la constancia relativa de los iones mayoritarios en agua de mar:

$$S = 64.132 \cdot [Cl] \ (M)$$

b) Calcio

La determinación de la concentración de iones Ca^{2+} en las muestras de agua intersticial se realizó por medio de una valoración potenciométrica, utilizando para ello el mismo sistema empleado para la determinación de cloruro pero conectado a un electrodo selectivo de Ca^{2+} (Metrohm, mod. 6.1241.050). Como valorante se utilizó el ácido etilenglicol-bis-(2-aminoetileter)-N,N,N',N' tetracético (EGTA) (5 mM), que reduce sensiblemente las interferencias de otros iones alcalinotérreos, especialmente Mg^{2+} y Sr^{2+}. Las muestras se tamponaron a un pH próximo a 9, añadiendo 10 mL de Borax (0.1M) para 0.1 mL de muestra y agua destilada hasta un volumen aproximado de 50 mL. En cada serie de medidas, se factorizó el EGTA con patrones de $CaCO_3$ (1.3008 $g \cdot L^{-1}$).

En la figura 3.7 se muestra a modo de ejemplo una curva de valoración de una muestra de agua intersticial. El volumen de equivalencia se obtuvo mediante el método diferencial.

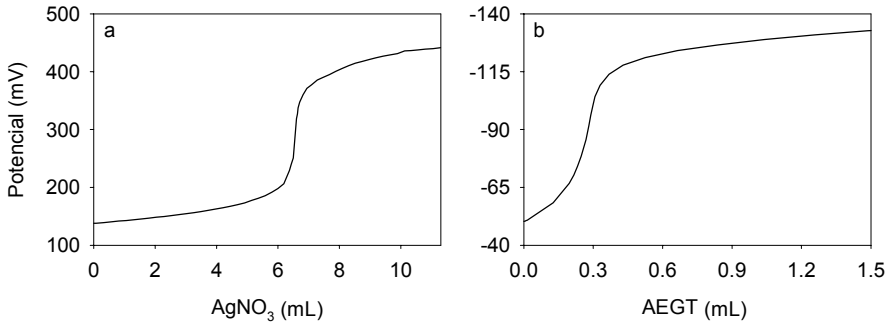


Figura 3.7: Curvas típicas de la valoración potenciométrica de Cl^- (a) y Ca^{2+} (b) en muestras de agua intersticial.

c) Sulfato

La concentración de SO_4^{2-} se ha medido empleando una modificación del método gravimétrico convencional para pequeños volúmenes de muestra (Forja, 1991).

Sobre 2 mL de muestra se añaden 2 mL de AEDT (0.04M) y 10 mL de HCl (0.25 N), y se calienta a 60 ºC durante 30 min. De esta forma, se produce la complejación de los metales presentes en la muestra y se evita su posterior coprecipitación. Posteriormente, se adicionan 10 mL de $BaCl_2$ al 10%, y el precipitado que se forma de $BaSO_4$ se recoge sobre un filtro de fibra de vidrio (Millipore, AP1502200), lavando cuidadosamente el erlenmeyer empleado con agua destilada acidificada (5 mL de HCl 0.05N + 20 mL de agua destilada) para obtener la totalidad del precipitado. Los filtros se calcinan a 450 ºC durante 60 min, y por diferencia de peso se obtiene la cantidad de $BaSO_4$ precipitado, y por tanto, la concentración de SO_4^{2-} de la muestra.

Aunque la temperatura de calcinación es la recomendada por el fabricante para la determinación de sólidos volátiles, se ha detectado una pérdida de peso en el filtro de 0.7±0.05 mg, que se produce en los primeros 15 min de la calcinación. A partir de este momento, la estabilidad térmica del filtro es aceptable.

La concentración de SO_4^{2-} de cada muestra se ha cuantificado a partir de rectas de calibración (figura 3.8) realizadas con patrones por triplicado de Na_2SO_4 a diferentes concentraciones. Asimismo, en todas las series de medidas, se utilizaron al menos 2 blancos, con objeto de corregir los resultados obtenidos por la pérdida de peso de los filtros utilizados.

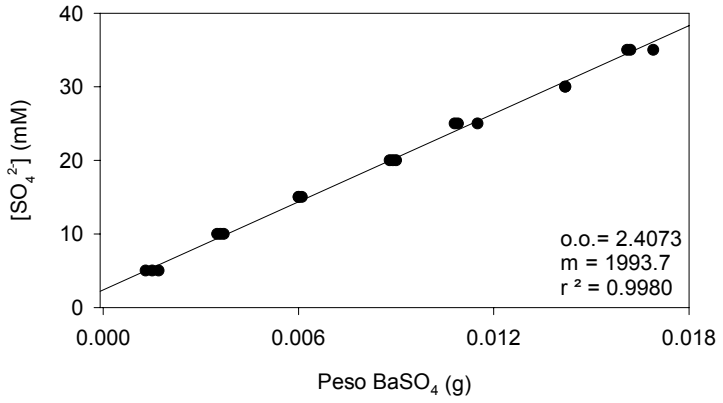


Figura 3.8: Rectas de calibración tipo utilizadas para la determinación gravimétrica de SO_4^{2-} en muestras de agua intersticial.

d) Porosidad

La porosidad del sedimento se ha calculado a partir de la pérdida de peso tras secarlo a 85 ºC durante 48 h. La porosidad, además de ser un parámetro imprescindible para el cálculo de los flujos difusivos, proporciona una cierta información sobre la granulometría del sedimento. A este respecto, el contenido en agua de un sedimento puede utilizarse como una medida semicuantitativa de su contenido en arcillas.

e) Análisis Elemental

El contenido de C, H y N en las muestras de sedimento se ha determinado con un analizador elemental Carlo Erba (mod. 1106). Las determinaciones se han realizado por duplicado sobre muestras previamente secas (85 ºC / 48 h), pulverizadas y tamizadas. El peso de muestra necesario para una determinación porcentual de su contenido en C, H, y N varía entre 7 y 10 mg. Las muestras se han pesado en el interior de cápsulas de estaño, con una precisión de ±0.1 µg en una ultrabalanza Metter UM3. Para la calibración del equipo se utilizó acetanilida como sustancia patrón, cuyos porcentajes de C, N e H son conocidos (10.36, 71.09 y 6.71%, respectivamente).

A intervalos preseleccionados de tiempo se introduce automáticamente la muestra en un tubo vertical de cuarzo a 1030 ºC, por el que circula una corriente constante de He. En este instante, la corriente de He que arrastra la muestra, se enriquece con O_2 puro y tiene lugar la combustión. La oxidación de la muestra se asegura que sea cuantitativa pasando la mezcla de gases por Cr_2O_3. A continuación, se conduce la mezcla de gases a través de una columna rellena de Cu, que reduce selectivamente los óxidos de N a N_2. La separación de los gases se realiza en una columna cromatográfica (Porapak QS) calentada a 100 ºC. La medida de la cantidad de CO_2, N_2 y H_2O se realiza mediante un detector de conductividad térmica, y la señal obtenida es tratada posteriormente con un integrador potenciométrico.

f) Especiación de P en sedimento

La especiación del P en sedimentos se ha realizado utilizando un método de extracción secuencial sobre sedimento seco (85 ºC / 48 h), molido y tamizado. El fósforo contenido en el sedimento es extraído con una serie de matrices, escogidas para disolver selectivamente una fase simple o grupo de fases de similares características químicas. Todas las extracciones se realizaron sobre 0.5 g de sedimento seco en 50 mL de

extractante en tubos de polipropileno, durante 16 horas, a temperatura ambiente, y con agitación continua. Estas condiciones de operación son fijas, de forma que los valores obtenidos en el material de referencia puede ser comparado con los valores certificados, y así conocer la eficiencia de las extracciones.

En la figura 3.9 se esquematiza el procedimiento que se ha utilizado para la extracción de P en sedimento. Se trata de una modificación del método propuesto por Williams (Williams, 1980 en Ruban et al., 1999). El protocolo de Williams tiene como ventajas que es simple y práctico, ya que algunos de los pasos son independientes, no secuenciales, y tiene una buena reproducibilidad (Ruban et al., 1999). Se ha incluido un paso previo, que corresponde a la primera extracción del método de Ruttenberg (1992). Esta extracción se realiza con $MgCl_2$ (1 M), y de forma que se obtiene el P débilmente adsorbido (F1), que es la forma más lábil de fósforo sedimentario. El pH de la solución de $MgCl_2$ ha sido ajustado a 8.0 para minimizar la disolución de carbonatos antes de la extracción de la fracción F3.

Sobre el residuo enjuagado obtenido de esta primera etapa, se extrae el P unido a Fe ó P no apatítico (F2) con una matriz de NaOH (1 M) y posterior neutralización con HCl (3.5 M). De esta disolución se tomó una alícuota con el fin de medir en ella la cantidad de Fe asociado a esta fracción. Asimismo, el residuo de la F2 se enjuagó con agua destilada antes de la tercera extracción. La F3 está constituida por el P apatítico ó unido a Ca, y se obtiene tras un tratamiento con HCl (1 M) sobre el residuo de la anterior fracción.

Por otra parte, se determinó el P inorgánico (F4) y el P orgánico (F5) sobre una cantidad independiente de sedimento seco. La F4 se analiza en el extracto obtenido al tratar 0.5 g de sedimento con HCl (1 M). El residuo de la F4 se secó (85 ºC / 24 h) y se calcinó a 450 ºC durante 3 h. Sobre este residuo calcinado se determinó la F5 tras una nueva extracción con HCl (1 M).

Por último, para la medida de la cantidad de fósforo total en sedimento (PT) se realizó una extracción con HCl (3.5 M) sobre otra porción de sedimento calcinado (450 ºC / 3 h). En la tabla 3.10 se muestra de manera resumida las fracciones de P extraídas y los mecanismos de reacción implicados en la obtención de cada una de las fases.

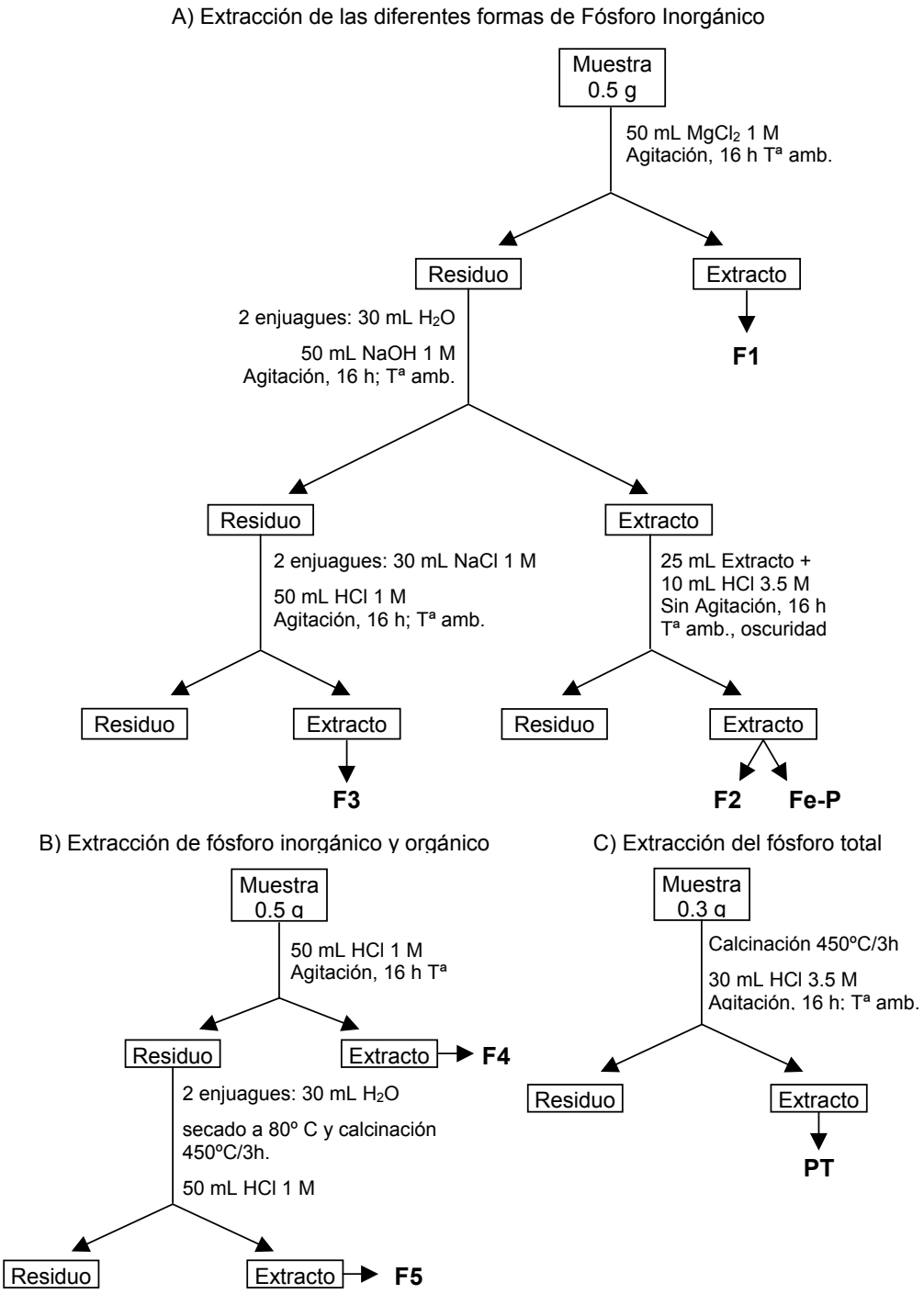


Figura 3.9: Esquema del procedimiento seguido para la extracción de las diferentes formas de fósforo en sedimento.

Tabla 3.10: Resumen de las características de las diferentes fases del método de extracción secuencial de P en sedimento.

Fase	Extractante	Fracción de P extraído	Reacción
F1	$MgCl_2$ (1 M, pH 8)	P intercambiable o perdido por adsorción. Biodisponible.	Formación complejo de $MgPO_4^-$ y/o desplazamiento por Cl^-.
F2	NaOH (1 M)	Fácilmente reducible o unido a Fe, Al o Mn. No apatítico. Biodisponible.	Solubilización del Fe
F3	HCl (1 M)	Apatítico. No biodisponible.	Disolución ácida
F4	HCl (1 M)	Inorgánico	Disolución ácida
F5	Calcinación a 450ºC + HCl (1 M)	Orgánico. Parcialmente biodisponible.	Oxidación seca a 450ºC y extracción ácida del residuo calcinado
PT	Calcinación a 450ºC + HCl (3.5 M)	Total	Oxidación seca a 450ºC y extracción ácida del residuo calcinado

Para separar en las diferentes fracciones el extracto o enjuague del residuo correspondiente, se centrifugaron las muestras a 15000 g durante 15 minutos y a 4 ºC. El análisis del sobrenadante se realizó utilizando el método colorimétrico clásico (Koroleff, 1983), realizando diluciones previas en función de la concentración esperada en cada caso y para ajustar las muestras a un pH cercano a 1. La absorbancia de las muestras se midió a 880 nm en un espectrofotómetro (Perkin Elmer, mod. LAMBDA 11). La concentración de fosfato se cuantificó utilizando rectas de calibración independientes para cada una de las matrices de extracción (figura 3.10), realizadas el mismo día del análisis de la fase correspondiente.

Se utilizó un material de referencia (S25) para validar todo el procedimiento de extracción secuencial y la determinación del P en cada una de las fases. Este material de referencia fue facilitado por el departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona. En la tabla 3.11 se observa como los valores de recuperación alcanzados están cercanos al 100% comparados con los valores certificados (López Sánchez, comunicación personal). También se incluye la reproducibilidad de las determinaciones, expresada como el coeficiente de variación para una serie de medidas realizadas sobre la misma muestra. Hay que puntualizar que el procedimiento de extracción utilizado por el grupo que suministró el material de referencia no incluye la primera fase del procedimiento seguido en este caso. Por tanto, los valores de recuperación de las fases F2 y F3 están referidos a la extracción secuencial obviando la primera extracción.

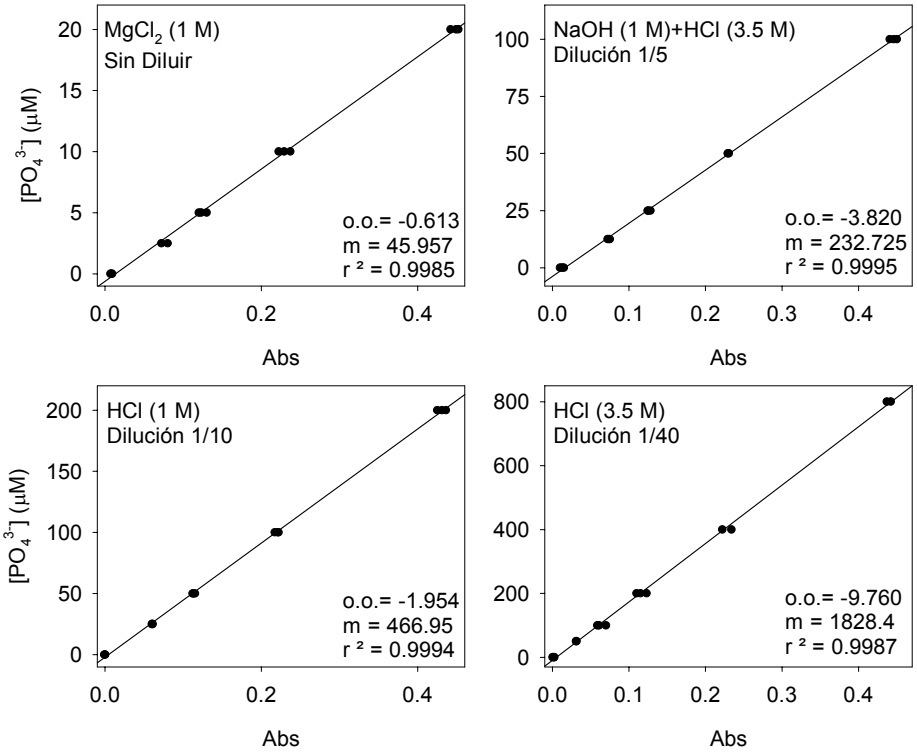


Figura 3.10: Ejemplo de las rectas de calibración para las diferentes matrices utilizadas. Se indica el tipo de matriz, la dilución mínima realizada y los parámetros de ajuste. La concentración de fosfato en todos los casos hace referencia a la concentración de los patrones antes de su dilución.

Tabla 3.11: Resultados obtenidos en los análisis del material de referencia S25 (concentraciones en µg P·g-1sed.seco)

	Valor medido	Valor certificado	Recuperación (%)
P.T.	1378.43±20.70	1365±17	101
F1	95.00±19.51	--	--
F2	489.27±89.63 (468.88±35.47)	584±10	80.3
F3	424.75±13.37 (466.42±29.13)	495±23	94
F4	1084.67±35.92	1117.0±29	97
F5	284.67±59.54	200±10	142

(--) Extracción secuencial obviando el 1º paso (sin P.L.)

g) Fe total en sedimento

El análisis de la cantidad de Fe total en el sedimento se realizó por espectrometría de absorción atómica (UNICAM, mod. 939), tras la digestión ácida (HNO_3:HCl, 3:1 v/v) de aproximadamente 0.25 g muestra mediante microondas (MILESTONE, mod. ETHOS 1600), filtración y posterior enrase a 50 mL, siguiendo el método 3051A de la USEPA (1998).

Como se muestra en la tabla 3.12, para comprobar la precisión del método se analizaron junto con las muestras dos materiales de referencia, obteniéndose óptimos resultados en ambos casos.

Tabla 3.12: Valores obtenidos para los materiales de referencia (en $mg \cdot g^{-1}$).

Material de Referencia	Valor medido	Valor certificado	n	% Recuperación
B.C.R. (Nº 277)	44.0±0.4	45.5	3	96.7
MESS	42.7±1.7	43.0	3	99.3

h) Actividades fosfatásicas potenciales

Los métodos empleados tradicionalmente para el análisis de actividades enzimáticas están basados fundamentalmente en el empleo de sustratos específicos fácilmente degradables (Reichardt et al., 1967; Perry, 1972). En el caso de la actividad fosfatásica, el sustrato más utilizado es el 4-pNitrofenilfosfato (pNPP) (Aaranson y Patni, 1976).

Las actividades fosfatásicas potenciales (ácida y alcalina) se han determinado por el procedimiento descrito por Hayashi (1972) y posteriormente modificado por Frutos (1995) para muestras de sedimento.

El método consiste en realizar una suspensión del sedimento húmedo en 20 mL de una solución salina (NaCl, 36 $g \cdot L^{-1}$) preparada en un medio estéril. La suspensión se sometió a agitación fuerte hasta conseguir su homogeneización. De esta suspensión se toman 3 alícuotas de 1 mL, que se utilizan como inóculo para el medio de cultivo, y otra alícuota de 5 mL para llevarla a sequedad y por diferencia de peso poder expresar las actividades enzimáticas por gramo de sedimento seco.

Los tampones necesarios se prepararon en agua de mar filtrada a 0.2 µm y conservada de forma apropiada para asegurar su esterilidad. Para la determinación de la actividad

fosfatásica alcalina se utilizó un tampón de Tris-HCl (pH=8.5) y de cítrico-citrato (pH=5.5) en el caso de la actividad fosfatásica ácida.

En tubos de ensayos, previamente esterilizados, se introducen 9 mL del tampón correspondiente, 2.5 mL de pNPP (15 mM) como sustrato de la enzima, y 1 mL de inóculo. La disolución del sustrato hay que prepararla a diario debido la inestabilidad del reactivo. La incubación se realizó por triplicado tanto para las muestras como para los blancos de solución salina.

El tiempo de incubación fue de 24 h a una temperatura de 28 ºC. Una vez terminado ese período de incubación, se detiene la reacción enzimática añadiendo 2.5 mL de una disolución saturada de Na_2CO_3 y 1.5 mL de EDTA al 3%, que evita la turbidez producida por la precipitación de sales de Ca^{2+} a pH alcalino. Transcurrido 10 min, se mide la absorbancia que presenta el 4-Nitrofenol (pNP) liberado, al máximo de longitud de onda de este compuesto (405 nm) en un espectrofotómetro (Perkin Elmer, mod. LAMBDA 11).

La actividad enzimática potencial, ácida y alcalina, se expresa como µmol pNP liberado por hora y por gramo de sedimento seco ($U \cdot g^{-1}$), teniendo en cuenta la diferencia de absorbancia entre la muestra y el blanco, el volumen total y el coeficiente de extinción molar del pNP (18.5).

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que a continuación se van a discutir se presentan en su totalidad en los anexos I y II, en los que se incluyen todas las variables medidas en el sedimento y en agua intersticial respectivamente. En el anexo I se muestra la granulometría de cada estación, y la variación con la profundidad del sedimento del contenido de C, H, N, P y Fe totales, la porosidad, el carbono orgánico, así como la distribución de las diferentes fracciones de P y la actividad fosfatásica.

Por otro lado, en el anexo II se han representado las variaciones verticales de la concentración de los diferentes nutrientes en el agua intersticial, y otras variables complementarias, como las concentraciones de distintos iones mayoritarios y el pH.

3.3.1 Sedimento

a) Características generales del sedimento superficial

Con el fin de establecer unas primeras diferencias entre las distintas estaciones, se ha calculado la media y la desviación estándar de los diferentes parámetros determinados en la fracción más superficial de los testigos (hasta 5.5 cm) (tablas 3.13, 3.14 y 3.15). En el caso del sedimento de la estación H2B, como no se dispuso de testigo, los datos aportados en este apartado corresponden a las medidas realizadas sobre una muestra recogida con una draga tipo Van Veen. Asimismo, la granulometría se ha determinado a partir de sedimento superficial de todas las estaciones recogido con el mismo sistema.

Aún teniendo en cuenta que los muestreos han incluido diferentes estaciones del año y distintos sistemas de la Península Ibérica, en todos los casos se ha encontrado que se trata de zonas templadas, con temperaturas moderadas que oscilan entre 13.3 y 27.0 ºC. Por tanto, no se han encontrado diferencias significativas de la temperatura entre los sistemas del sur y del norte de la Península Ibérica, probablemente debido a la propia estrategia de muestreo.

La salinidad en la mayoría de los casos es próxima a un valor de 35, salvo excepciones como la estación CC situada en la salina “Esperanza S.XIX” que supera los 50 de salinidad, y algunas estaciones de naturaleza estuárica, que incluso llegan a tener una salinidad inferior a la unidad.

La mayoría de los datos del contenido en carbono orgánico en el sedimento están comprendidos entre 1.5 y 3%. Para todo el conjunto de datos no se observa ninguna relación clara entre el contenido de carbono orgánico en el sedimento y la porosidad o el tamaño medio de grano. Sin embargo, como se muestra en la figura 3.11, parece que por zonas de estudio sí existe una cierta tendencia a aumentar el contenido de carbono orgánico con la porosidad del sedimento. Estas variaciones son usuales en los sistemas litorales, ya que la capacidad de retención de la materia orgánica en los sedimentos depende de su granulometría. El hecho de que no se observe para el conjunto de los sistemas estudiados pone de manifiesto la elevada heterogeneidad que presentan, así como la posible importancia de la sedimentación de materia orgánica autóctona o la presencia de vertidos de diferente origen y cuantía en cada una de las zonas.

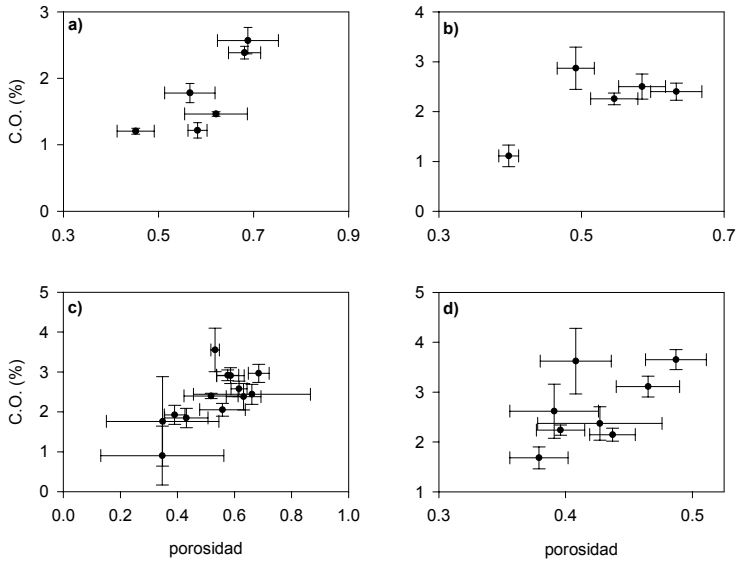


Figura 3.11: Relación entre el contenido de carbono orgánico y la porosidad en el sedimento superficial en las diferentes zonas de estudio. a) Bahía de Cádiz, b) Desembocadura del Tinto y el Odiel, c) Estuario del río Palmones, d) Estuarios del norte de la Península Ibérica.

En cuanto a la granulometría, se ha representado en las figuras I.1 y I.2 la distribución por tamaño de grano de cada una de las estaciones y, en ellas se observa cómo en la mayoría de los casos existen una o dos fracciones predominantes, cuya suma está cercana al 100 %, lo cual indica que se trata de sedimentos relativamente homogéneos. Sólo estaciones, como PR, PB y UR1, presentan una distribución más heterogénea del sedimento.

Tabla 3.13: Características generales de las estaciones y del sedimento superficial de cada una de ellas.

Estaciones	tª (ºC)	Salinidad	η (mm)	Granulometría	ϕ_0
CC	24.1	56.202	--	--	0.552
GO	24.45	38.978	--	--	0.730
G2	17.3	35.092	0.10±0.22	Arcilla limosa	0.615
G3	17.7	37.248	0.20±0.51	Arcilla limosa	0.731
PR2	13.9	35.119	--	--	0.735
PR3	18.2	36.329	0.33±0.44	Arena limosa	0.835
H1B	22.8	33.436	--	--	0.721
H1C	20.4	34.285	--	--	0.390
H2A	23.9	37.315	0.13±0.22	Limo arcilloso	0.551
H2B	22.2	36.459	0.08±0.07	Limo arenoso	--
H2C	22.2	36.459	0.03±0.02	Limo arcilloso	0.475
H2D	23.9	38.422	0.18±0.09	Arena	0.420
P1A	--	--	--	--	0.686
P1C	18.2	--	--	--	0.514
P2A	24.1	--	--	--	0.460
P2C	22.4	--	--	--	0.863
P2D	24.4	36.604	--	--	0.653
P3A	15.8	17.837	0.08±0.10	Arcilla limosa	0.654
P3B	13.3	6.987	0.28±0.41	Arena limosa	0.581
P3C	15.5	36.575	0.05±0.07	Limo arcilloso	0.755
P3D	15.6	30.848	0.03±0.03	Limo arcilloso	0.661
P4A	23.2	36.629	--		0.711
P4B	27.0	30.199	0.28±0.10	Arena limosa	0.725
P4C	21.0	36.802	0.08±0.12	Limo arcilloso	0.728
P4D	20.9	36.649	0.07±0.10	Limo arcilloso	0.684
SA2	21.3	33.117	0.044±0.01	Arcilla	0.529
SA3	21.3	32.245	0.337±0.36	Arena	0.418
SA4	20.2	25.066	0.035±0.01	Arcilla	0.512
SA5	20.4	22.481	0.084±0.05	Arcilla arenosa	0.329
SU2	19.1	33.474	0.026±0.01	Arcilla limosa	0.413
SU3	18.8	5.332	0.08±0.05	Arcilla arenosa	0.452
UR2	17.6	34.320	0.095±0.03	Arcilla arenosa	0.345
UR4	18.3	0.255	0.011±0.00	Arcilla limosa	0.413

Tabla 3.14: Composición elemental, contenido de carbono orgánico y de Fe total en el sedimento superficial de las estaciones de estudio.

Estaciones	C(%)	H(%)	N(%)	P(%)	C.O.(%)	Fe ($mg \cdot g^{-1}$)
CC	--	--	--	--	1.20±0.04	--
GO	3.10±0.10	--	0.060±0.010	--	1.78±0.14	--
G2	3.36±0.06	1.25±0.03	0.005±0.010	0.066±0.003	1.22±0.11	--
G3	3.15±0.08	1.05±0.02	0.055±0.015	0.110±0.003	1.46±0.03	37.12±0.70
PR2	4.58±0.12	1.27±0.06	0.073±0.022	0.089±0.002	2.38±0.10	--
PR3	4.70±0.10	1.07±0.07	0.070±0.024	0.103±0.010	2.57±0.20	32.78±1.57
H1B	1.71±0.08	--	0.000±0.000	--	2.50±0.25	--
H1C	2.40±0.52	--	0.000±0.000	--	2.87±0.42	--
H2A	1.81±0.03	1.38±0.09	0.044±0.009	1.512±0.213	2.40±0.17	81.10±3.64
H2B	1.77	1.27	0.000	0.680	2.08	59.30±0.50
H2C	1.79±0.21	1.14±0.07	0.001±0.002	1.422±0.096	2.26±0.12	66.27±4.74
H2D	1.12±0.13	0.41±0.06	0.000±0.000	0.198±0.085	1.11±0.22	29.68±4.09
P1A	--	--	--	--	2.40±0.07	--
P1C	--	--	--	--	3.55±0.54	--
P2A	--	--	--	--	1.92±0.24	--
P2C	--	--	--	--	2.44±0.25	--
P2D	--	--	--	--	2.92±0.13	--
P3A	1.62±1.20	0.76±0.64	0.050±0.077	0.057±0.047	1.76±1.12	20.41±16.22
P3B	1.46±0.25	0.59±0.09	0.011±0.014	0.043±0.004	1.85±0.24	21.00±3.81
P3C	2.89±0.18	1.27±0.13	0.085±0.026	0.084±0.008	2.38±0.33	42.60±1.07
P3D	3.38±0.14	1.28±0.10	0.088±0.022	0.089±0.003	2.91±0.20	38.82±2.54
P4A	1.79±0.25	0.80±0.08	0.039±0.025	0.047±0.006	2.05±0.16	30.07±1.01
P4B	0.86±0.65	0.33±0.27	0.023±0.052	0.040±0.017	0.90±0.74	14.46±9.31
P4C	3.12±0.30	1.19±0.03	0.120±0.025	0.095±0.007	2.97±0.22	39.92±0.88
P4D	3.03±0.23	1.06±0.09	0.109±0.022	0.086±0.005	2.58±0.19	37.05±2.86
SA2	--	--	--	--	3.11±0.21	--
SA3	--	--	--	--	2.37±0.34	20.47±2.56
SA4	--	--	--	--	3.65±0.20	31.62±0.99
SA5	--	--	--	--	2.62±0.54	--
SU2	--	--	--	--	2.14±0.13	38.62±1.97
SU3	--	--	--	--	3.62±0.66	31.00±4.55
UR2	--	--	--	--	1.68±0.22	25.32±3.92
UR4	--	--	--	--	2.24±0.10	25.97±1.05

Tabla 3.15: Valores medios y desviación estándar de la actividad fosfatásica ($U \cdot g^{-1}$) y de las diferentes fracciones del fósforo ($\mu g \cdot g^{-1}$) en el sedimento superficial.

Estaciones	AcP	ALP	PT	F1	F2	F3	F4	F5
G2	0.426±0.079	1.032±0.234	--	--	--	--	--	--
G3	0.213±0.043	0.678±0.368	1100±27.3	81.9±6.5	125.3±13.8	382.2±6.7	653.3±27.7	210.2±13.8
PR2	0.870±0.238	1.912±0.551	--	--	--	--	--	--
PR3	2.107±0.532	1.010±0.718	1029±97.0	50.5±12.2	68.6±31.6	450.0±10.8	622.5±48.9	230.9±31.9
H2A	0.298±0.122	0.416±0.234	19602±3266	715±110	10684±1888	2725±468	15871±2143	588±71
H2B	--	--	6801±0.0	201±7.2	4873±43	329±13	5289±30	453±8.8
H2C	0.263±0.109	0.406±0.214	14216±964	473±46	10175±1552	2341±585	12529±1257	559±45
H2D	0.224±0.139	0.291±0.188	2423±1040	243±82	1242±725	312±56	1882±823	139±23
P1A	--	--	--	--	--	--	--	--
P1C	0.526±0.184	0.300±0.137	--	--	--	--	--	--
P2A	0.344±0.114	0.379±0.184	--	--	--	--	--	--
P3A	--	--	569.5±472.7	42.7±17.1	143.0±179.3	233.5±174.6	387.0±327.5	106.0±86.7
P3B	--	--	428.6±44.8	15.6±4.9	151.4±30.7	139.4±17.1	335.4±40.8	88.7±8.9
P3C	0.757±0.206	0.519±0.132	837.8±84.8	30.8±1.9	155.1±39.2	346.5±6.3	596.0±44.7	228.9±31.2
P3D	0.885±0.203	0.959±0.167	893.5±31.9	39.8±6.1	213.0±29.4	327.1±16.4	647.6±28.0	191.0±17.8
P4A	0.189±0.140	0.120±0.069	466.9±61.6	27.2±6.7	99.0±40.8	218.2±10.2	368.1±48.4	119.6±26.7
P4B	0.434±0.373	0.307±0.101	395.7±171.5	56.2±55.8	166.9±55.3	81.2±37.6	307.1±151.0	78.9±52.1
P4C	3.220±3.073	3.864±4.172	951.7±66.2	47.6±10.8	194.9±26.1	371.1±9.7	647.8±61.1	252.9±13.9
P4D	0.781±0.152	0.920±0.689	860.4±45.0	55.3±10.8	164.5±9.8	358.0±21.1	602.1±24.9	211.0±9.7

Como se observa en la figura 3.12, se podrían distinguir dos grandes grupo de tipos de sedimento. El primero de ellos comprende a las estaciones con un carácter entre arcilloso y limoso, e incluye a las estaciones de Gallineras, casi todas las del estuario del río Palmones y del sistema del Tinto y del Odiel, y algunas estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la Península Ibérica.

El otro gran grupo está compuesto por aquellas estaciones que tienen un carácter mucho más arenoso, y en él se incluyen la mayoría de las estaciones de los tres sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica (SA, SU y UR), las estaciones más marinas del estuario del Odiel (H2D) y del estuario de río Palmones (PC o PD), y la estación situada en el interior de la bahía de Cádiz (PR).

En lo que respecta a la composición elemental, destaca la estación PR por su alto contenido en carbono total, superior al 4.5%. En todas las estaciones de las desembocaduras del Tinto y el Odiel, el contenido en carbono orgánico es superior al de carbono total, lo cual puede deberse al alto contenido en pirita y sulfuros metálicos en estos sedimentos, que pueden oxidarse bajo las condiciones utilizadas en la determinación del contenido en carbono orgánico sobrestimando su valor.

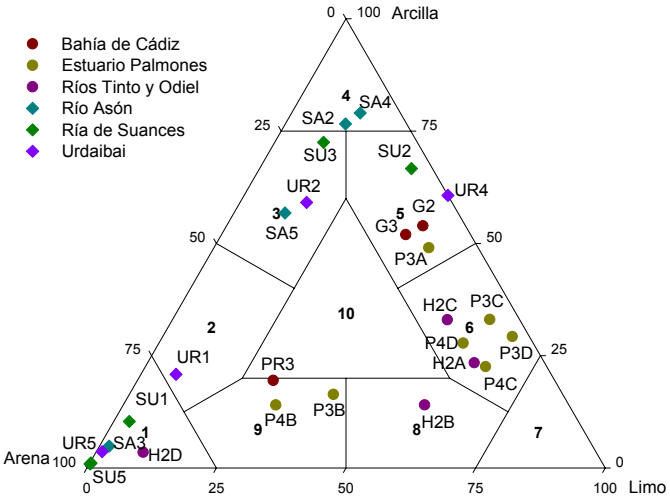


Figura 3.12: Tipo de sedimento de las estaciones analizadas, en función de la granulometría y según el sistema de clasificación propuesto por Shepard (1954).

Los contenidos de nitrógeno en el sedimento son bajos en todas las estaciones, incluso no se ha detectado en algunos casos, con un valor máximo de un 0.12% en P4C.

En el caso del fósforo, su contenido en el sedimento superficial varía, y en el caso de los valores encontrados en el sedimento del estuario del río Palmones son similares a los hallados por Clavero et al. (2000) en el mismo sistema y fechas similares. Destacan por sus elevados valores las cuatro estaciones del sistema del Tinto y el Odiel, con un contenido de P similar al de C total en H2A y H2B. En esta zona, la gran cantidad de fósforo en el sedimento se debe principalmente a P asociado a Fe (F2), a diferencia del resto de los sistemas donde predomina la fracción de P apatítica (F3).

En casi todos los casos, la fracción más lábil de P (F1) es la menos abundante, no llegando en ningún caso a alcanzar el 15% del fósforo total en el sedimento. Por último, la fracción orgánica del P (F5), en la mayoría de las estaciones, está próxima al 20%, a excepción del sistema del Tinto y el Odiel, donde el porcentaje de esta fracción es muy bajo, por lo que puede deducirse que la contaminación de esa zona tiene un origen principalmente industrial.

La bahía de Cádiz y el estuario del río Palmones poseen unos valores de las diferentes fracciones de fósforo en sedimento del mismo orden que los encontrados en otros sistemas costeros (tabla 3.16). Asimismo, la distribución relativa de las diferentes fases

Tabla 3.16: Valores de las diferentes fracciones de P (en $\mu g \cdot g^{-1}$) en el sedimento de las zonas de estudio y datos bibliográficos.

Zona	PT	P lábil	P unido a Fe	P apatítico	P orgánico	Referencia
Bahía de Cádiz	1065±50.32	66.23±22.21 (6.1±1.8 %)	96.97±40.12 (8.9±3.4 %)	416.1±47.95 (39.4±6.6 %)	220.5±14.66 (20.7±2.3 %)	Este trabajo
Desembocadura del Tinto y el Odiel	10760±7644	408.0±236.7 (5.1±3.6 %)	6743±4512 (61.2±12.3 %)	1427±1287 (12.5±5.2 %)	434.9±205.4 (5.1±1.9 %)	Este trabajo
Estuario del río Palmones	675.5±232.5	39.40±4.14 (6.5±3.3 %)	161.0±34.20 (26.9±14.5 %)	259.4±108.8 (37.0±7.5 %)	159.6±68.81 (23.5±2.7 %)	Este trabajo
Islas Medes y Bahía Fangar	150-250	0.08-0.39	--	--	--	Vidal (1988)
Golfo de St. Lawrence, NY	1625	34	694	793	105	Sundby et al. (1992)
Margen continental americano	118.9-574.2	--	--	--	4.95-118.6	Ingall et al. (1993)
Delta del Mississippi	586-605	23-48	141-182	206-211	117-169	Ruttenberg y Berner (1993)
Long Island, NY	436	35	nd	305	96	Ruttenberg y Berner (1993)
Margen continental americano	715.5-1363	--	--	--	99.12-309.7	Ingall y Jahnke (1994)
Costa de Florida	54-1473	0.5-1.7	15-554	15-354	24-527	Koch (1997)
Bahía de Tomales, California	654.2-952.1	8.1-50.2	nd	73.1-154.9	158.3-475.8	Vink et al. (1997)
Islas Bermudas	82-168	2.2-6.2	14-28	58-129	2.2-4.6	Jensen et al. (1998)
Lago Tabor, Canadá	84-208	--	19-28	--	--	Petticrew y Arocena (2001)
Embalse de Alton Water, UK	--	80-620	460-3220	460-3330	--	Perkins y Underwood (2001)
Bahía de Florida	56-369	0.1-19	<1.0-68	34-151	20-70	Koch et al. (2001)

es también similar, siendo la fracción apatítica la más abundante en la mayoría de los casos seguida de la fracción de P asociada a Fe. En esta misma tabla, se observa que los valores de P hallados en el sedimento de la desembocadura del Tinto y el Odiel son muy altos comparados con los de otros sistemas costeros, y son del orden de los encontrados en el embalse de Alton Water por Perkins y Underwood (2001).

En cuanto a la cantidad total de Fe en el sedimento, se observa que los valores más elevados se han encontrado en las tres estaciones más interiores del sistema del Tinto y el Odiel, con valores de 59.3 en H2B, 66.3 en H2C y 81.1 $mg \cdot g^{-1}$ en H2A, coherentes con datos previos de la misma zona, y aunque estos valores se consideran altos, atendiendo sólo a este metal, esta zona se clasificaría a entre moderadamente contaminada y no contaminada (Sáenz, 1998).

La distribución de Fe en los sedimentos superficiales de esta zona se corresponde con la de P, pudiéndose intuir que tienen el mismo origen. Estas estaciones, están sometidas en diferente grado de contaminación por parte de numerosas industrias localizadas a lo largo de los cauces de los ríos Tinto y Odiel.

Para el resto de los valores de Fe en el sedimento, no se encuentran diferencias significativas entre zonas de estudio, estando comprendidos entre 14.5 y 42.6 $mg \cdot g^{-1}$. Este intervalo de variación puede considerarse normal de sistemas no contaminados por este metal. En el caso de las estaciones situadas en la bahía de Cádiz, el contenido de Fe es similar al descrito con anterioridad (Gómez-Parra, 1983; Gómez-Parra et al., 1984; Del Valls, 1995; Sáenz, 1998).

b) Distribución vertical en el sedimento

Las variaciones verticales de la composición elemental en el sedimento se han representado en las figuras I.3 a I.7. En general, el carbono total en el sedimento disminuye con la profundidad. Esta tendencia puede relacionarse con la liberación de carbono durante la diagénesis (Giordani et al., 1992; Hammond et al., 1999; Mucci et al., 2000). Una excepción se observa en las estaciones G3, H1B, H2D y P3D, donde existe un aumento hasta una determinada profundidad, a partir de la cual se mantiene aproximadamente constante o disminuye, variando ese límite entre las diferentes estaciones. Estas variaciones pueden ser debidas a cambios en la hidrodinámica de estos sistemas litorales, o en la velocidad de aporte de materia orgánica al sedimento.

En cuanto a la variación del contenido de H con la profundidad, se han encontrado dos tipos de perfiles. Uno en el cual existe una disminución con distinta intensidad con la profundidad, y en este grupo se incluirían todas las estaciones de la bahía de Cádiz y del estuario del río Palmones, y el otro tipo de perfil que corresponde a tres estaciones de H2, que presentan un claro aumento con la profundidad.

Los valores de N en el sedimento son muy bajos en muchos casos, principalmente en las zonas más profundas del mismo. De hecho, se han encontrado perfiles en los que en su totalidad no se ha detectado N, como por ejemplo, H1B, H1C y H2D. En el resto de los casos, el N disminuye con la profundidad, debido su liberación durante la diagénesis de la materia orgánica, como es típico en sedimentos litorales (Louchouarn et al., 1997).

En los perfiles del contenido de P en el sedimento, se ha encontrado como tendencia general una disminución con la profundidad en las estaciones de la bahía de Cádiz y en las del estuario del río Palmones. La pérdida de P total con la profundidad en el sedimento indica la liberación de P, debido tanto a la mineralización del P orgánico como a la reducción de hidróxidos de Fe a asociado a los procesos diagenéticos (Sundby et al., 1992).

Sin embargo, en las estaciones H2A, H2C y H2D del sistema del Tinto y el Odiel, se observa un aumento progresivo del P con la profundidad, además de poseer en términos absolutos unos valores más de 10 veces superiores al resto de las estaciones analizadas. Este tipo de comportamiento puede indicar una disminución progresiva de la entrada al sistema de carga contaminante que contiene P.

Respecto al contenido en carbono orgánico en el sedimento (figuras I.8 a I.11), los perfiles muestran una disminución progresiva en las estaciones PR, G, PD, SA3, SA4, UR2 y UR4. Sin embargo, los perfiles del contenido de carbono orgánico en el sedimento presentan en muchos casos aumento con la profundidad del sedimento, como por ejemplo, en las estaciones del sistema del Tinto y el Odiel, PA, SA5, SU2. En el caso de las estaciones de la desembocadura del Tinto y el Odiel, podría tener la misma explicación que el carbono total. Además, se ha apreciado que existen variaciones en la misma estación entre las diferentes fechas analizadas, poniéndose de manifiesto la heterogeneidad en el sedimento de mucho de los sistemas estudiados. En el caso de las estaciones del estuario del río Palmones, Clavero et al. (2000) encontraron también valores superiores de carbono orgánico en sedimento más profundo a los valores superficiales.

La porosidad (figuras I.12 a I.15) exhibe en muchos casos el perfil típico para esta variable, con una disminución de tipo exponencial con la profundidad (Murray et al., 1978; Klump y Martens, 1989; Hyacinthe et al., 2002). Sin embargo, también se han encontrado otros perfiles más erráticos, probablemente debido a cambios de velocidad de sedimentación o a fenómenos de remoción de distinta naturaleza.

Los perfiles de Fe total en el sedimento presentan formas muy diversas (figuras I.16 a I.19). Por ejemplo, se ha encontrado una distribución aproximadamente constante en PR3, y una disminución con la profundidad en PC, SA4, SA3. Por otra parte, el contenido de Fe aumenta con la profundidad en las estaciones de la desembocadura del Tinto y el Odiel, en SU2, SU3 y G3. En UR2 y UR4 se ha observado un aumento en la zona más superficial, y una posterior disminución con la profundidad. También en el caso del contenido de Fe en sedimento se han encontrado variaciones anuales en las estaciones PA, PB y PD, y de igual forma puede ser explicado por la heterogeneidad de los sedimentos costeros estudiados. Tanto los valores como la forma de los perfiles de PR3, G3 y H2C son similares a los que Gómez-Parra (1983) y Sáenz (1998) han descrito en las mismas estaciones con anterioridad.

c) Relaciones molares

Se han calculado las relaciones molares en el sedimento entre los principales elementos del mismo a partir de la composición elemental. En la figura 3.13 se han representado la variación de esos índices para tres estaciones características de diferentes zonas del sur de la Península Ibérica.

Con respecto a la variación con la profundidad de las relaciones entre el carbono y el nitrógeno totales, se ha encontrado que en todos los casos está principalmente influida por la variación del contenido de N total. En la mayoría de los casos, este índice aumenta con la profundidad del sedimento, desde valores en superficie de 20 a 50, hasta valores superiores a 300 a mayor profundidad en el caso de la estación PR3. En la mayoría de los casos el aumento es más suave, y se suelen encontrar valores inferiores a 100 en el sedimento profundo. Este aumento del índice C/N totales en el sedimento con la profundidad ha sido encontrado por numerosos autores y denota la degradación preferencial del N respecto del C durante la diagénesis de la materia orgánica (Martens, 1993; Barbanti et al., 1995; Cermelj et al., 2001).

Sólo se ha encontrado un caso donde este índice disminuye con la profundidad, en la estación H2C, debido fundamentalmente al aumento del N en esta estación. En otras

estaciones, como G0 y P4D, la relación C/N permanece aproximadamente constante en todo el sedimento, con valores similares a los encontrados en superficie de otras estaciones. Por último, hay un conjunto de testigos en los que no se posee este índice, ya que no se ha detectado N en el sedimento (G2, P4B, H1B y H1C).

Por otra parte, cabe resaltar que los valores de esta relación son en todos los casos superiores a los valores tipo descrito para el fitoplancton, fitobentos, macroalgas y fanerógamas marinas, y del mismo orden que los índices descritos para plantas terrestres, como puede apreciarse en la tabla 3.7. Este hecho se relaciona con una entrada de la materia orgánica al sedimento parcialmente mineralizada, y no con que en todas las estaciones el origen de la materia orgánica que accede al sedimento sea principalmente terrestre.

Las relaciones entre el carbono y el fósforo totales presentan unas variaciones verticales menores que para el caso C/N. En valores absolutos, se ha encontrado que la mayoría de las estaciones poseen índices dentro de un intervalo comprendido entre 60 y 160, cercanos a los valores incluidos en la tabla 3.7 para el fitoplancton marino y macroalgas de crecimiento rápido. Por tanto, en este caso el índice C/P tiene probablemente valores mucho más cercanos al de la materia orgánica autóctona que en el caso del N. Este hecho se debe a la mayor fuerza de las uniones C-P en la materia orgánica (Berner et al., 1993; Clark et al., 1998), a lo que se suma que parte del P remineralizado es rápidamente retirado desde el agua intersticial hacia el sedimento, adsorbido y/o precipitado (Sundby et al., 1992; Vink et al., 1997).

Esta tendencia no se verifica en las estaciones H2A, H2C y H2D, que poseen unos valores muy bajos del índice C/P, comprendidos entre 1.5 y 25, debido fundamentalmente a la gran cantidad de P que poseen los sedimentos de esta zona, como ya se ha comentado con anterioridad.

Aunque las variaciones con la profundidad no son especialmente acusadas, se ha encontrado un grupo de estaciones que presentan un aumento de este índice, como son las estaciones de la bahía de Cádiz y algunas del estuario del río Palmones (P3C, P3D y P4A), probablemente debido a la regeneración preferencial de P frente al C en la materia orgánica lábil (Van Capellen et al., 1993; Cermelj et al., 2001).

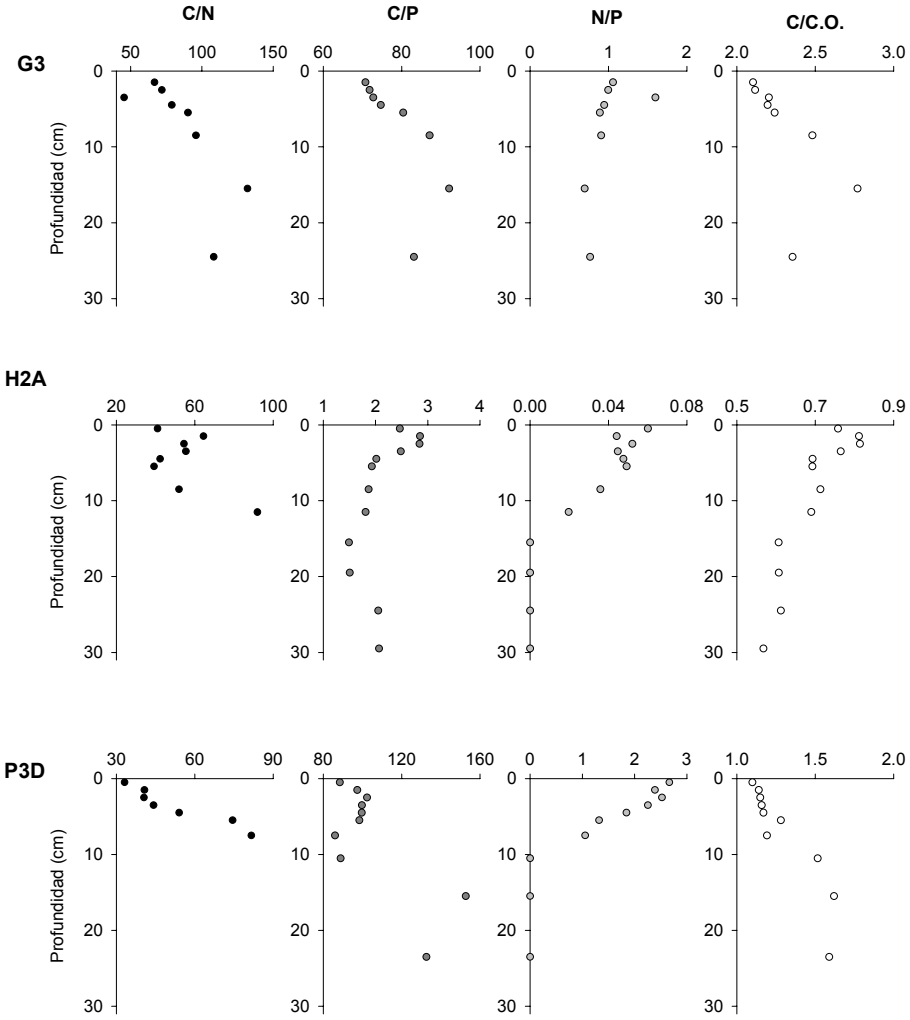


Figura 3.13: Variaciones verticales de las relaciones atómicas entre los principales componentes del sedimento de tres estaciones del sur de la Península Ibérica.

El resto de las estaciones del estuario del río Palmones, y en las del sistema del Tinto y el Odiel, presentan una distribución contraria, con valores del índice C/P mayores en el sedimento superficial. Los bajos índices C/P en profundidad pueden estar provocados por la acumulación de P refractario (Ingall y Van Cappellen, 1990; Berner et al., 1993; Ingall et al., 1993), aunque en el caso de las estaciones de la desembocadura del Tinto y el

Odiel se deben principalmente al aumento sistemático de la cantidad de P total en el sedimento.

Por otra parte, se ha encontrado que en todos los casos el índice N/P disminuye progresivamente con la profundidad del sedimento, poniendo de nuevo de manifiesto la liberación o pérdida preferencial de N frente al C y al P durante los procesos de mineralización de la materia orgánica (Seitzinger et al., 1984; Van Capellen et al., 1993; Charpy et al., 1996). Su valor es inferior a 5, y en muchos casos a la unidad, y son más bajos que los descritos en la tabla 3.7, con lo que se vuelve a poner de manifiesto que la materia orgánica ha accedido al sedimento parcialmente mineralizada.

La relación entre el carbono total y el carbono orgánico en el sedimento presenta valores inferiores a la unidad en las estaciones de la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, y en las del estuario del río Palmones. Como ya se ha comentado, puede deberse al alto contenido en pirita y sulfuros metálicos en estos sedimentos, que pueden oxidarse bajo las condiciones utilizadas en la determinación del contenido en carbono orgánico. De hecho, en las estaciones del Tinto y el Odiel se han encontrado altas concentraciones de sulfuros totales en el sedimento, superiores en algún caso a 80 $\mu mol \cdot g^{-1}$ (Ortega, 2001). En el caso de las estaciones situadas en el estuario del río Palmones, los valores de este índice inferiores a la unidad se han encontrado en aquellos sedimentos que poseen a su vez contenidos de carbono total relativamente bajos, como en P3B, que posee valores cercanos al 1%. Sin embargo, las estaciones de la bahía de Cádiz tienen el índice $C/C_{orgánico}$ con valores cercanos a 2, e incluso superior, sugiriendo la naturaleza carbonatada de estos sedimentos.

La variación con la profundidad de este índice no es muy pronunciada en ninguno de los casos estudiados, salvo en las estaciones del sistema del Tinto y el Odiel que disminuye debido al aumento del contenido de carbono orgánico con la profundidad.

d) Especiación de P en el sedimento

La mayoría de los métodos de separación y cuantificación de los diferentes depósitos de P en sedimentos marinos son técnicas de extracción secuencial. Las extracciones son desorciones extremas en las que la matriz es sustituida por extractantes químicos para lixiviar fases de P conocidas. En la actualidad, se utilizan varios métodos de extracción secuencial de P en sedimento, y en la tabla 3.17 se han recogido algunos de los métodos más extendidos. El problema radica en que en ausencia de un único método estandarizado, no es posible en muchos casos comparar datos de diferentes laboratorios.

Tabla 3.17: Esquemas de extracción de las fracciones de P en sedimento.

Extractantes principales	Fracción	Incovenientes	Referencia
1. NH_4Cl 1 M	P lábil	Extracción de P-Fe por NH_4F resorción por CaF_2	Chang y Jackson (1957)
2. NH_4F 0.5 M pH 8.2	P unido a Al		
3. NaOH 0.1 M	P unido a Fe	Precipitación de fosfato con hierro	
4. HCl 0.5 M	P unido a Ca		
5. CDB	P soluble reducido		
6. NaOH	P refractario		
1. NaOH/NaCl 0.1/1 M	P unido a Fe y a Al	Resorción por carbonatos en sedimentos calcáreos	Williams et al. (1971)
2. CDB 85 ºC	P soluble reducido		
3. HCl 0.5 M	P apatítico	P-Ca liberado por CDB	
1. CDB 0.22/1 g/0.1 M	P no apatítico	Resorción por carbonatos en sedimentos calcáreos	Williams et al. (1976)
2. NaOH 1 M			
3. HCl 0.5 M	P apatítico	P-Ca y P orgánico liberado por CDB	
1. NH_4Cl 1 M pH 7	P lábil	Disolución de pequeñas cantidades de P-Fe y P-Al por NH_4Cl	Hieltjes y Lijklma (1980)
2. NaOH 0.1 M	P unido a Fe y a Al		
3. HCl 0.5 M	P unido a Ca		
1. H_2O	P soluble en agua	Resorción por carbonatos en sedimentos calcáreos	Psenner et al. (1985)
2. DB 0.11 M 40 ºC	P soluble reducido		
3. NaOH 1 M	P unido a Fe y a Al		
4. HCl 0.5 M	P unido a Ca		
5. NaOH 1 M 85 ºC	P refractario		
1. $MgCl_2$ pH 8	P débilmente adsorbido	Muy largo y poco práctico	Ruttenberg (1992)
2. CDB 0.3/1 M/1.125 g	P unido a Fe	La extracción con isobutanol posee muchas interferencias	
3. AcONa 1M pH 4	P unido a Ca, apatito autigénico y biogénico		
4. HCl 1 M	Apatíto detrítico		
5. 550 ºC HCl 1 M	P orgánico		
1. EDTA-Ca 0.05 M	P unido a Fe	Poco práctico	Golterman (1996)
3. EDTA-Na_2 0.1 M	P unido a Ca	El EDTA interfieren en la determinación del P.	
4. H_2SO_4 0.5 N	P orgánico soluble en ácido		
5. NaOH 2 M	P orgánico soluble en medio alcalino		

En principio, existen dos formas de realizar ese fraccionamiento:

a) Extracciones con reactivos fuertes, como bases y ácidos. Este tipo de extracción tienen el inconveniente de que el pH durante la extracción es muy diferente al pH del sedimento, causando cambios en la composición original del fósforo. A este tipo de

métodos pertenecen, por ejemplo, los propuestos por Williams et al. (1976), Hieltjes y Lijklma (1980), Psenner et al. (1985) y Ruttenberg (1992).

Los métodos de Williams et al. (1976) y Hieltjes y Lijklma (1980) utilizan NaOH para solubilizar el Fe y HCl para disolver los fosfatos cálcicos. La extracción con NaOH del P unido a Fe puede sobrestimar esta fracción, probablemente debido a la hidrólisis de P orgánico (Pettersson et al., 1988; Golterman, 1996; Golterman et al., 1998). Además, la presencia en los sedimentos de distintas formas de P orgánico, que es parcialmente hidrolizado por NaOH y HCl, no suele ser tenida en cuenta, si bien estos compuestos se comportan biológicamente de forma distinta que el P unido a Fe y a Ca (Golterman, 1996). Algunas de las formas de P orgánico que pueden extraerse con NaOH son fosfosacáridos, ácidos nucleicos y fosfolípidos, así como P húmico y P inorgánico como polifosfatos (Penn et al., 1995).

Por ello, Vink et al. (1997) realizan la extracción del P orgánico de forma previa a la del P inorgánico. En este caso, el P orgánico se extrae con un surfactante (SDS, dodecilsulfato sódico), que no interfiere en la posterior extracción de las diferentes formas de P inorgánico.

b) Extracciones con compuestos quelantes, como el EDTA, que reaccionan con compuestos específicos presentes en el sedimento. Estas extracciones se llevan a cabo a un pH cercano al del sedimento (Golterman, 1996). Generalmente, estos agentes quelantes poseen una baja especificidad, lo que implica que las interpretaciones se tengan que realizar con precaución (Pettersson et al., 1988).

Además, la determinación de fosfato realizada en las extracciones con CDB (citrato bicarbonato ditionito), requiere en la mayoría de los casos una extracción previa con isobutanol, afectando a la precisión de las medidas.

De todas formas, estos métodos presentan varias ventajas, como la extracción de diferentes formas de P orgánico en el método de Golterman (1996), y la distinción entre distintas formas de P apatítico que se realiza en el método de Ruttenberg (1992).

En este trabajo se ha utilizado un método de extracción secuencial de las diferentes formas de P sedimentario, que se basa en la modificación realizada por Ruban et al. (1999) del método de Williams et al. (1976). Además, se ha añadido una etapa previa para la extracción del P lábil, como se describe en el apartado 3.2 de este trabajo.

Las razones por las que se eligió el método de Ruban et al. (1999) fueron que presenta un esquema simple y relativamente rápido, y que no se encuentran importantes

diferencias en su aplicación a sedimentos de diferente naturaleza, con lo que el método parece indicado para todo tipo de sedimentos.

Como ya se ha comentado con anterioridad, se han encontrado diferentes comportamientos en la distribución del P total en el sedimento (figuras I.20 a I.23). Mientras que la tendencia general es la disminución de la cantidad de P o que se mantengan aproximadamente constante, en las estaciones H2A, H2C y H2D se ha observado que la cantidad de P en el sedimento aumenta con la profundidad.

La fracción de P inorgánico es mayoritaria en todos los casos, especialmente en las estaciones antes mencionadas, llegando incluso a ser casi el 100 % respecto al P total en la estación H2C a 5 cm de profundidad.

En la figura 3.14 se ha representado la variación con la profundidad del sedimento de los porcentajes de cada una de las fracciones inorgánicas respecto al P inorgánico total (F4). También se ha calculado el porcentaje de residuo no extraído durante las primeras etapas de la extracción secuencial. Este residuo se debe al error propio del método de extracción secuencial, ya que durante las diferentes etapas y sus respectivos enjuagues existe la posibilidad de pérdidas de P. Se observa que este residuo generalmente representa un 10% aproximadamente del P inorgánico, y sólo en algunos casos llega a alcanzar porcentajes mayores.

En todas las estaciones analizadas, la fracción de P más lábil (F1) es la fracción minoritaria, representando generalmente entre el 3 y el 10% del P total, con valores algo superiores cuando se refieren los datos al P inorgánico, pero sólo en casos puntuales puede llegar al superar el 20%. Salvo algunas excepciones, la variación vertical de esta fracción no es muy acusada, con valores menores en el sedimento más profundo que en el más superficial.

La distribución de las fracciones de P inorgánico presenta dos tipos muy claros. En primer lugar, las tres estaciones de Huelva tienen unas cantidades de P asociado a Fe muy altos, con valores medios en los testigos de 12827 ± 2619 $\mu g \cdot g^{-1}$ en H2A, 12061 ± 3784 $\mu g \cdot g^{-1}$ en H2C y 1622 ± 943 $\mu g \cdot g^{-1}$ en H2D, lo que representa alrededor del 70% en H2A, del 80% en H2C, y entre el 40 y el 80% en H2D del P inorgánico. Por tanto, se observa que es ampliamente la fracción mayoritaria de P inorgánico. En estas tres estaciones, existe una tendencia al aumento del porcentaje de esta fracción con la profundidad del sedimento, lo que podría indicar una disminución de la entrada de carga contaminante en esta zona, ya que además esta misma distribución se ha observado en los perfiles de Fe total en el sedimento. El P unido a Ca o apatítico es la segunda fase más abundante de P

en el sedimento de esta zona, suponiendo alrededor del 20-25% del P inorgánico y el 10-20% del P total.

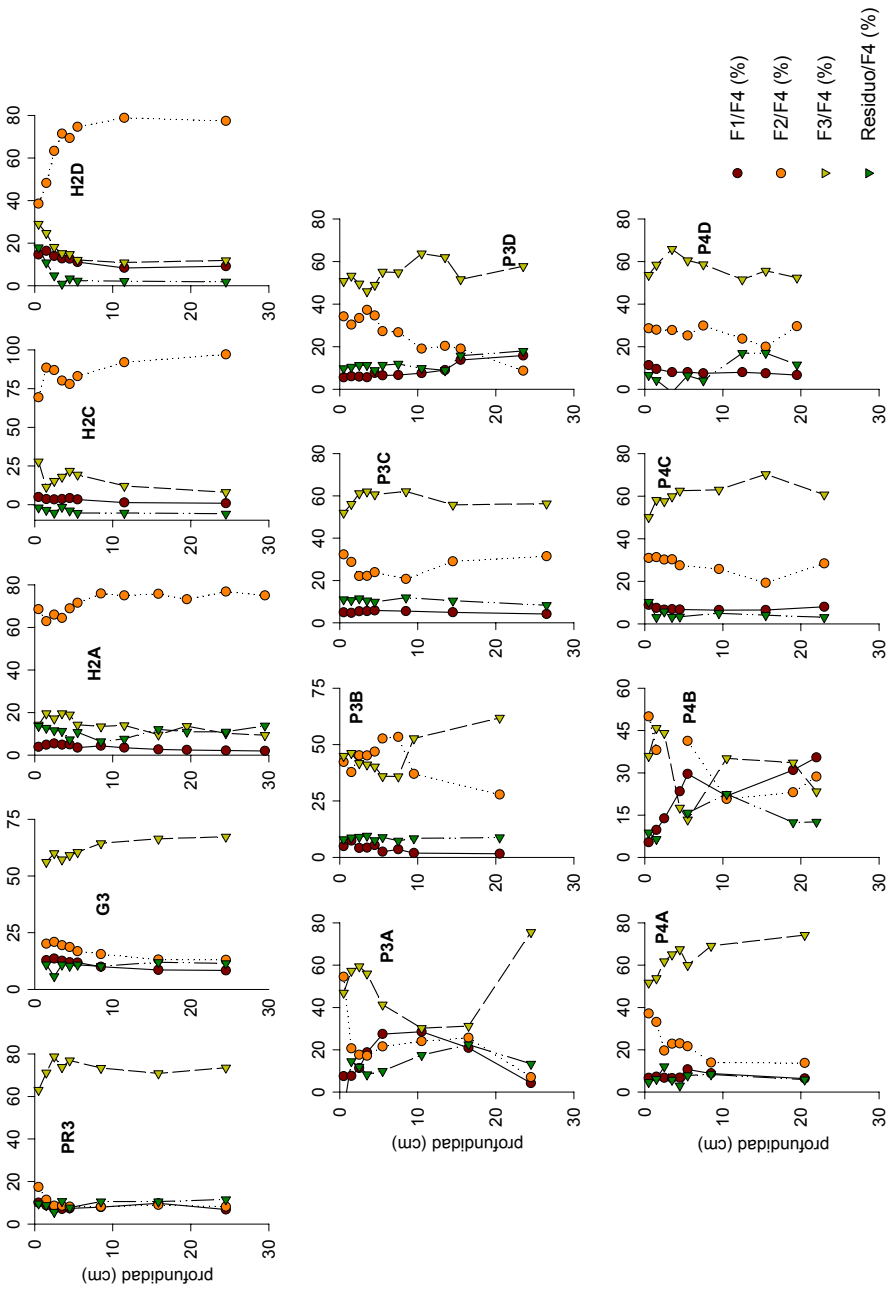


Figura 3.14: Variaciones verticales de las proporciones de las diferentes fracciones de P respecto del P inorgánico.

El otro tipo de perfil se ha encontrado en las estaciones de la bahía de Cádiz, y en las del estuario del río Palmones. En estos testigos, la fracción más abundante es el P apatítico, que constituye entre el 50 y el 80% del P inorgánico, y la fracción de P asociado a Fe posee una contribución ligeramente menor. En los dos perfiles de la bahía de Cádiz, la diferencia entre las dos fracciones mayoritarias es más importante. La F3 tiene valores entorno a los 400 $mg \cdot g^{-1}$ y al 35-45% del P total, y aunque en cantidades absolutas tiende a disminuir con la profundidad, en términos relativos presenta un ligero aumento.

La F2 o P asociado a Fe, representa la segunda fracción de P inorgánico y P total en estas estaciones. Tiene unos valores comprendidos a 40-140 $mg \cdot g^{-1}$, y aunque tienden a disminuir con la profundidad, en términos relativos al P inorgánico tiene una tendencia totalmente simétrica con la F3 (figura 3.14). Este fenómeno se ha encontrado en casi todos los testigos analizados, y muestra la fuerte interacción que existe entre estas dos formas de P en el sedimento.

Las estaciones del estuario del río Palmones más cercanas a la desembocadura (PC y PD), poseen valores ligeramente superiores de todas las fracciones de P que las más alejadas de la misma, y del mismo orden de magnitud que las de la bahía de Cádiz. En todas las estaciones del estuario del río Palmones, las diferencias entre las fracciones F2 y F3 son menores que en la bahía de Cádiz, aunque sigue siendo mayoritaria la F3. En este sistema, los perfiles no presentan una distribución tan regular, y es difícil por tanto, obtener un conocimiento claro del comportamiento de estas fracciones, aunque lo que sí observa claramente es la simetría en el porcentaje relativo respecto del P inorgánico de las fracciones F2 y F3 (figura 3.14). En los dos periodos muestreados en este sistema estuárico, sólo se aprecian pequeñas diferencias, presumiblemente debidas a la variabilidad espacial del sistema más que a la existencia de cambios estacionales en la distribución del P en el sedimento.

La fracción de P orgánico (F5) representa generalmente entre el 20 y el 30% del P total en el sedimento, exceptuando las estaciones del sistema del Tinto y el Odiel. En esta zona, sólo en la estación más alejada de los vertidos (H2D) se alcanzan valores de P orgánico cercanos al 10% en el sedimento más superficial. En líneas generales, se ha encontrado un descenso generalizado en los valores absolutos y en el porcentaje de P orgánico respecto del P total en el sedimento con la profundidad, debido a la descomposición de la materia orgánica durante la diagénesis. En muchos casos, el P orgánico se reduce a la mitad en los primeros 10 cm de sedimento. Si se analiza conjuntamente la disminución con la profundidad del P orgánico y la constancia relativa

que experimenta la relación C/P totales en los testigos, se refuerza la hipótesis de la retirada al sedimento del P mineralizado por adsorción y precipitación de minerales autigénicos (Vink et al., 1997).

También para esta fracción, las estaciones analizadas del sistema del Tinto y del Odiel presentan un comportamiento diferente, con un aumento de P orgánico con la profundidad. Sin embargo, esta distribución está producida por el aumento de P total, ya que en términos relativos también se ha encontrado una disminución con la profundidad en estas estaciones.

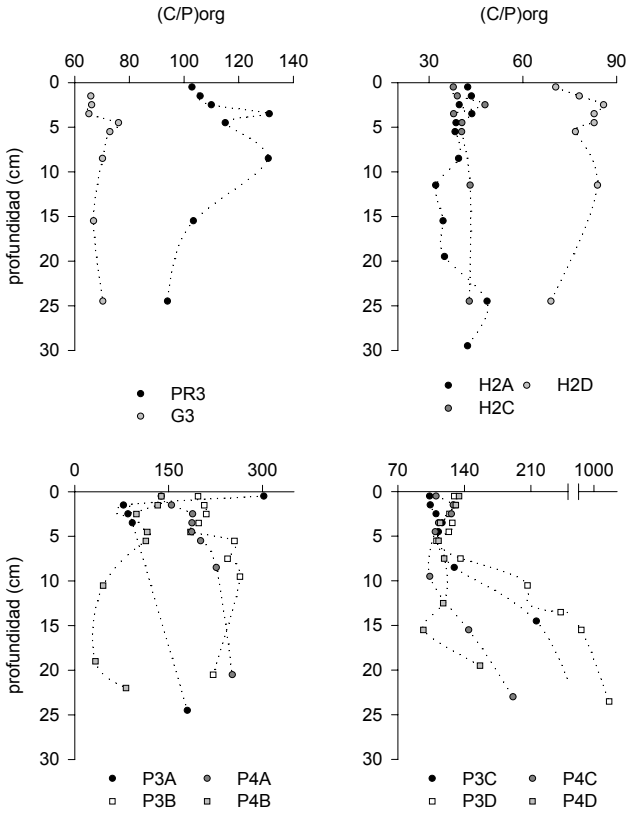


Figura 3.15: Variación vertical de las relaciones entre los porcentajes del contenido en sedimento de carbono y fósforo orgánicos en las diferentes estaciones de estudio.

En la figura 3.15 se muestra la variación con la profundidad de la relación entre el contenido de carbono y fósforo orgánicos en el sedimento. En las estaciones de la bahía de Cádiz se observa un aumento en los primeros centímetros y en muchos casos una

cierta disminución a profundidades mayores. Esta distribución está provocada por la mineralización de P más lábil en la parte superficial y la acumulación del P orgánico poco reactivo en la parte más profunda del sedimento (Ingall et al., 1993; Ingall y Jahnke, 1994; McManus et al., 1997; Cermelj et al., 2001).

En términos absolutos, los menores valores de esta relación corresponden a las estaciones del sistema del Tinto y del Odiel, principalmente H2A y H2C, debido a sus altas cantidades de P orgánico. En cuanto a las estaciones del estuario del río Palmones, las más cercanas a la desembocadura, PC y PD, poseen unos valores muy altos de este índice en el sedimento más profundo, superando en algún caso 1000, y que están producidos a su vez por la importante reducción de los valores de P orgánico con la profundidad.

Exceptuando las estaciones situadas en la desembocadura del Tinto y del Odiel y la estación G3, que tienen valores del índice C/P orgánicos relativamente bajos, el resto de las estaciones analizadas poseen valores que se encuentran dentro del amplio intervalo de variación de esta relación para los diferentes tipos de materia orgánica (tabla 3.7).

e) Actividad enzimática

En las figuras 3.16 y 3.17 se muestra la distribución en el sedimento de la actividad fosfatásica ácida y alcalina determinadas en los testigos de la bahía de Cádiz, de la desembocadura del Tinto y del Odiel, y del estuario del río Palmones. La tendencia general en estos perfiles consiste en una disminución con la profundidad de la actividad enzimática, principalmente en los centímetros más superficiales. De hecho, a partir de 10-15 cm de profundidad la actividad fosfatásica es del orden de un 60-80% de la superficial, e incluso cercana a cero en algunos casos. En general, salvo algunas estaciones concretas, la actividad fosfatásica alcalina es superior a la ácida, aunque la diferencia no es excesiva, y la secuencia de variación con la profundidad en ambos casos es similar.

En las estaciones de la bahía de Cádiz, PR y G, no se han observado variaciones estacionales de la actividad fosfatásica en el sedimento, ya que no se aprecian diferencias significativas entre los testigos analizados en invierno y otoño del mismo año. Por otro lado, los valores encontrados en los testigos de la desembocadura del Tinto y del Odiel indican una actividad enzimática potencial baja, entorno a 0.5 $U \cdot g^{-1}$ (U = µmol $pNP \cdot h^{-1}$) en la mayoría de los casos.

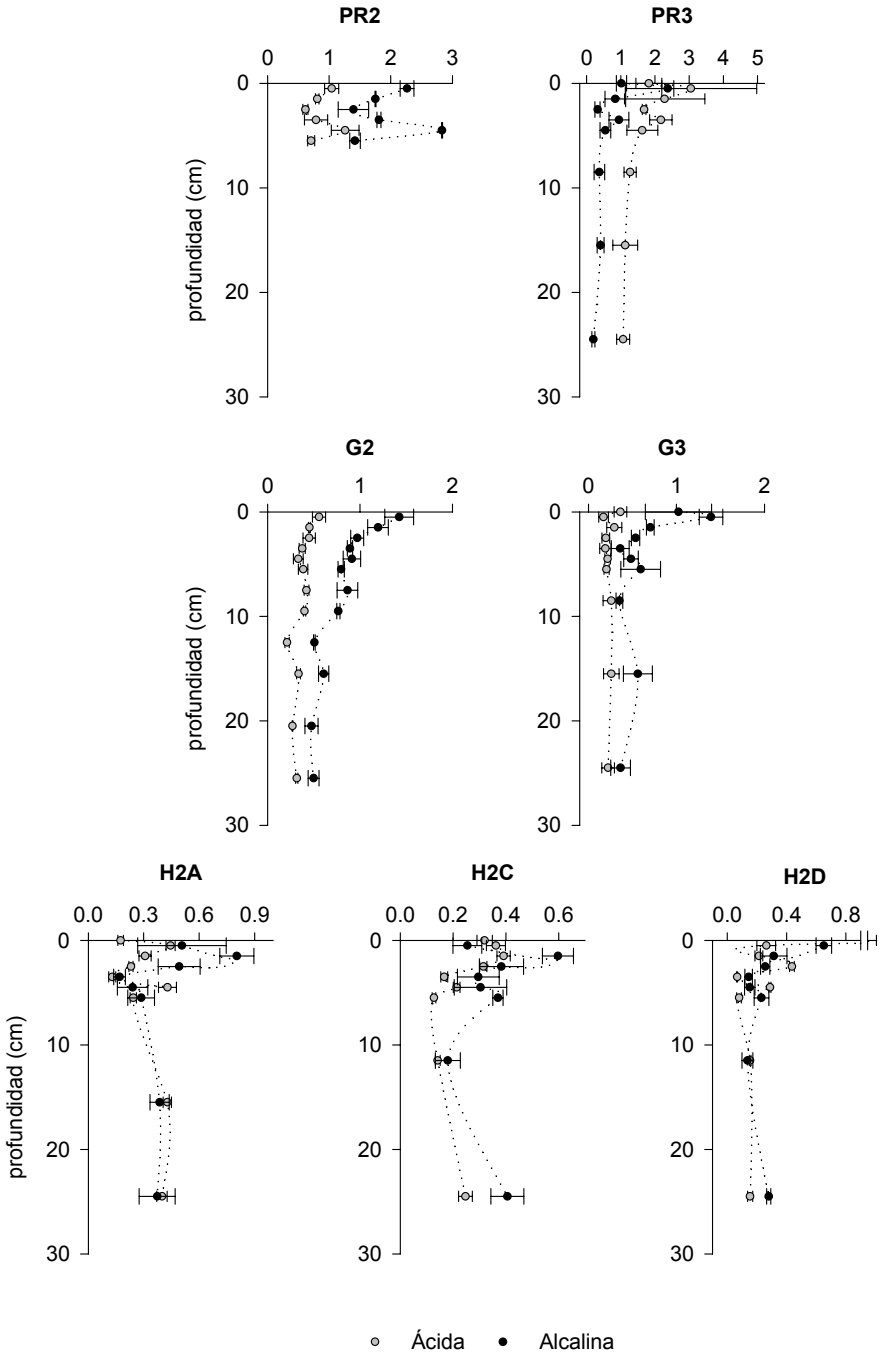


Figura 3.16: Variaciones verticales de la actividad fosfatásica potencial ($U \cdot g^{-1}$) en el sedimento de las estaciones del Golfo de Cádiz. Se ha incluido la desviación estándar de cada una de las medidas realizadas.

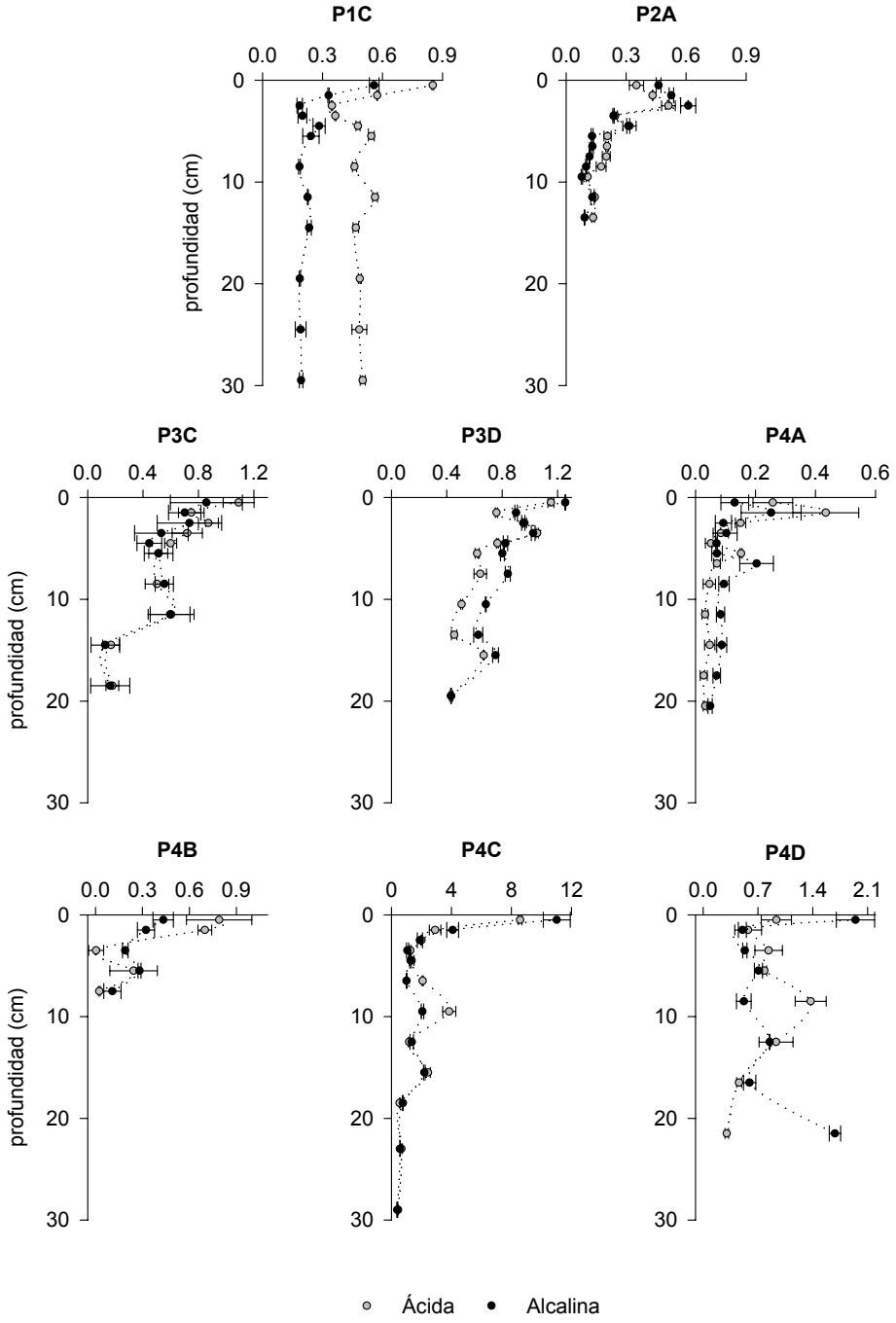


Figura 3.17: Variaciones verticales de la actividad fosfatásica potencial ($U \cdot g^{-1}$) en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones. Se ha incluido la desviación estándar de cada una de las medidas realizadas.

En el estuario del río Palmones, en los diferentes muestreos realizados en una misma estación, la distribución vertical y los intervalos de variación con la profundidad son similares. Sin embargo, en la estación PC, los valores máximos en superficie varían considerablemente, con valores próximos a 1 $U \cdot g^{-1}$ en los muestreos de invierno (P1C y P3C) y próximos a 10 $U \cdot g^{-1}$ en verano (P4C). Los valores encontrados en este sistema son relativamente bajos en las estaciones PA y PB, y más parecidos a los de la bahía de Cádiz en las dos estaciones con mayor carácter marino (PC y PD).

En todos los casos, los valores son similares a los encontrados por Frutos (1995) y Frutos et al. (2002) en sedimentos de esteros de la bahía de Cádiz, que a su vez son 2 ó 3 veces superiores a los encontrados por Huber et al. (1985).

3.3.2 Agua Intersticial

En el anexo II de esta memoria se muestran las variaciones de las sustancias disueltas analizadas en el agua intersticial, tanto nutrientes como iones mayoritarios (calcio, cloruro y sulfato). En las gráficas correspondientes a la distribución vertical de la concentración de nutrientes (figuras II.1 a II.32) se han incluido los valores de los datos iniciales medios de los fondeos con cámaras bentónicas en la estación correspondiente, incorporándolas como concentraciones a profundidad cero.

a) Descripción de los perfiles de nutrientes en el agua intersticial

Nitrógeno inorgánico disuelto

Los valores de la concentración de nitrato y de nitrito no son en general especialmente elevados, y menores a 10 µM en casi todos los casos, salvo casos excepcionales como en la estación PR2, que incluso superan los 200 µM. También en algunos casos no se han detectado estos nutrientes, principalmente a profundidades relativamente grandes.

La distribución vertical de la concentración de nitrato y nitrito presenta dos tipos bien definidos. Se han encontrado que, en muchas de las estaciones, la concentración de estos nutrientes en la columna de agua es inferior a la del agua intersticial de los sedimentos más superficiales (sección 0-1 cm). Esto provoca que aparezca un máximo muy acusado de la concentración a una profundidad muy somera, seguido de una rápida disminución, e incluso pueden llegar prácticamente a desaparecer a mayores profundidades (figura 3.18, a). Este tipo de perfil normalmente corresponde a sedimentos

arenosos, y provoca un flujo de nitrito y nitrato hacia la columna de agua (Vanderborght y Billen, 1975).

Cuando la concentración en el agua intersticial excede la del agua sobrenadante, se considera que es indicativo de nitrificación activa en el sedimento (Simon, 1988; Lohse et al., 1993), que está restringida a una capa óxica cerca de la interfase agua-sedimento, por debajo de la cual el proceso dominante que tiene lugar es la desnitrificación (Aller et al., 1985; Lohse et al., 1993). El espesor de esta capa suele reducirse a los primeros milímetros del sedimento (Aller et al., 1985).

En sedimentos con menor granulometría y/o mayor cantidad de materia orgánica, la concentración en el agua intersticial suele ser menor que en la columna de agua, y disminuye rápidamente con la profundidad (figura 3.18, b). Podría considerarse que el máximo se sitúa en la misma interfase, y existe un consumo de nitrito y nitrato por parte del sedimento (Vanderborght y Billen, 1975). Se consideran condiciones extremas, ya que el sedimento puede considerarse completamente anóxico. Bajo estas condiciones, no existe zona de nitrificación y el sedimento actúa como un sumidero de nitratos presentes en la columna de agua, que son transferidos al agua intersticial por difusión (Wollast, 1993).

En aquellos testigos en los que se encontraron este máximo superficial, el flujo difusivo se ha calculado considerando sólo las primeras concentraciones en los primeros centímetros de profundidad. Este procedimiento ha sido utilizado frecuentemente en la bibliografía sobre este tema (Aller et al., 1985; Lohse et al., 1993; Gehlen et al., 1997; Grandel et al., 2000; Black et al., 2001; Hyacinthe et al., 2002).

Son numerosos los autores que, a partir de los perfiles de nitrato en el agua intersticial, proponen diversos modelos diagenéticos, que dividen el sedimento en una zona superficial, donde calculan la velocidad de nitrificación y, a partir del máximo de nitrato, la velocidad de desnitrificación en el sedimento más profundo (Vanderborght y Billen, 1975; Vanderborght et al., 1977; Goloway y Bender, 1982; Aller et al., 1985; Ruardij y Van Raaphorst, 1995).

El amonio es la forma de nitrógeno inorgánico disuelto predominante en todos los sedimentos estudiados. Parece existir un patrón claro de distribución en el agua intersticial, con un aumento exponencial de la concentración con la profundidad. Sólo en algunos casos se detecta una ligera reducción de la concentración de amonio a partir de determinada profundidad.

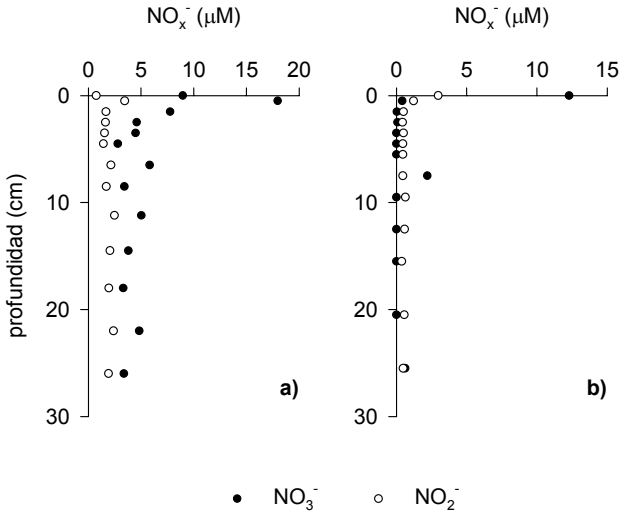


Figura 3.18: Variación de las concentraciones de nitrato y nitrito (en μM) en dos estaciones que representan los dos tipos de distribuciones encontradas en el agua intersticial de las estaciones estudiadas (a) SA5 y b) G3).

Las concentraciones de NH_4^+ en el agua intersticial son del orden de mM, 3 órdenes de magnitud superiores a las de NO_2^- y NO_3^-. Tanto estos valores como el tipo de perfil hallados son frecuentemente encontrados en sedimentos marinos (Aller et al., 1985; Giordani y Hammond, 1985; Berelson et al., 1987a; Devol et al., 1997; Burdige y Zheng, 1998; Burdige, 2001). Hay casos como en la estación H2A, donde la concentración de NH_4^+ en el agua intersticial supera los 6 mM a 30 cm de profundidad. De hecho, los valores más elevados se han encontrado en las estaciones del sistema del Tinto y el Odiel, aunque lo más habitual es encontrar concentraciones comprendidas entre 0 y 3 mM.

Fosfato

La distribución de fosfato en el agua intersticial de las estaciones analizadas puede clasificarse en cuatro tipos de perfiles diferentes.

En las estaciones CC y G0, se ha encontrado que en los primeros centímetros la concentración de fosfato se mantiene aproximadamente constante, y a partir de unos 5 cm aumenta con la profundidad. En el caso del testigo de la estación CC se debe a que en este sistema se encontraron numerosas macroalgas. El consumo a través de las

raíces provoca que los primeros centímetros del sedimento estén más homogeneizados, lo que también queda reflejado en los perfiles de otras sustancias disueltas, como el amonio y el silicato.

En el segundo tipo de perfil se observa un aumento constante de la concentración de fosfato disuelto con la profundidad, lo que indica una continua liberación de fosfato por diagénesis de la materia orgánica en el sedimento superficial (Sundby et al., 1992). Este tipo de perfil se ha encontrado en PR3, H2D, la mayoría de las estaciones del estuario del río Palmones, y en SA5.

El grupo más numeroso de estaciones presentan una distribución vertical que se caracteriza por un aumento de fosfato en la parte más superficial del sedimento, hasta una determinada profundidad a partir de la cual se observa un cambio a gradiente negativo, lo cual sugiere una retirada sistemática de fosfato, por procesos que podrían ser, por ejemplo, la formación de compuestos insolubles autigénicos de Fe y/o Ca (Sundby et al., 1992; Barbanti et al., 1995). A este tipo de perfil pertenecen las estaciones G2 y G3, PR2, H2A, las restantes estaciones del estuario del río Palmones, SA2, SA3, SA4, SU3, UR2. Quizás también la UR4, pero es un perfil más irregular.

En el último tipo de perfil se ha encontrado un descenso de la concentración de fosfato disuelto en el agua intersticial, principalmente en los primeros centímetros, y reflejan un importante mecanismo de retirada de fosfato en el sedimento, debido a formación de distintos apatitos (Schuffert et al., 1994) o de fosfatos férricos/ferrosos insolubles (Giordani y Hammond, 1985).

A partir de la concentración analítica de fosfato y las constantes de disociación para el sistema del fosfórico presentadas en la tabla 3.2, se han estudiado las variaciones verticales de las distintas especies del ácido fosfórico en el agua intersticial. Para ello, se han empleado los valores medios de la temperatura y la salinidad inicial correspondiente a los fondeos de cámaras bentónicas en estas estaciones. Para el pH, se han utilizado los valores de esta variable en el agua intersticial descritos en Ortega (2001) para estas mismas estaciones. En los casos en que no se dispuso de esta información, la especiación se ha realizado a partir del pH inicial de las cámaras correspondientes a esas estaciones, y considerándolo constante con la profundidad.

Se ha encontrado que en la mayoría de los perfiles de agua intersticial no hay importantes variaciones de la especiación de este nutriente con la profundidad del sedimento, debido principalmente a que el pH no experimenta importantes variaciones en el agua intersticial. En lo que respecta a los valores medios de los testigos, en todos los

casos la especie mayoritaria es el HPO_4^{2-}, con un porcentaje que varía de desde un 67% en la estación UR4 hasta más del 95% en la estación CC, encontrándose en torno a un 90% en la mayoría de las estaciones. Como cabría esperar, la especie H_3PO_4 presenta porcentajes muy bajos en el intervalo de variación del pH del agua intersticial, no llegando a alcanzar el 0.001% en ninguno de los testigos analizados. Los porcentajes de las otras dos especies que participan en el equilibrio, $H_2PO_4^-$ y PO_4^{3-}, fluctúan entre el 0.2 y el 32% según los casos, con un porcentaje próximo al 5% en la mayoría de los casos.

En la figura 3.19 se muestran tres perfiles característicos de la especiación del fosfórico en el agua intersticial. Las estaciones CC y UR4 representan la estación más salina y la más dulce, con valores de salinidad superior a 50 e inferior a 0.3 respectivamente. La estación P3C puede considerarse una estación típica de carácter marino. Se observa cómo en los dos primeros perfiles las proporciones relativas de cada una de las especies se mantienen prácticamente constantes con la profundidad. En el perfil de la estación UR4, sin embargo, hay una clara interconversión entre el $H_2PO_4^-$ y el HPO_4^{2-}, debido a la importante disminución del pH en el agua intersticial, desde 8.617 en la interfase agua-sedimento hasta 6.645 a 9-10 cm de profundidad.

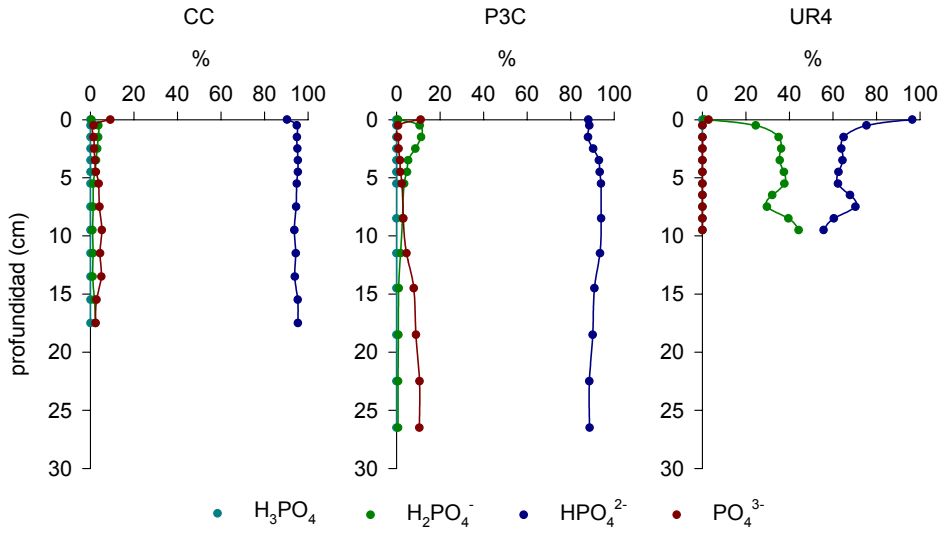


Figura 3.19: Distribución vertical de las diferentes especies del equilibrio del ácido fosfórico en el agua intersticial de tres estaciones distintas.

Si se analizan con más detalle las variaciones con la profundidad de la distribución de las especies de fosfato, puede observarse que las principales variaciones suelen producirse en los primeros centímetros del sedimento. Este hecho se encuentra relacionado con la disminución del pH durante la oxidación aeróbica de la materia orgánica que se ha detectado en muchas de las estaciones, y el posterior aumento asociado a rutas metabólicas anaerobias (Ortega, 2001).

Silicato

A excepción de los testigos de las estaciones H1C, P3A, SU3 y UR4, se ha observado un aumento de la concentración de silicato con la profundidad, siguiendo una curva de tipo exponencial que tiende hacia una concentración más o menos asintótica, aunque en algunos testigos, en las secciones más profundas existen ciertas irregularidades. Este tipo de perfil es característico de sistemas litorales (Booij et al., 1994; McManus et al., 1995; Schlüter et al., 1998; Schlüter y Sauter, 2000) y se debe a la progresiva disolución de los diferentes tipos de sílice en el sedimento (Schlüter et al., 1998).

El caso de las estaciones antes mencionadas, todas pertenecen a sistemas estuáricos que caracterizan por tener altas concentraciones de $Si(OH)_4$ en la columna de agua, lo cual provoca que en los primeros centímetros del sedimento exista un flujo de este nutriente hacia el agua intersticial. A partir de una determinada profundidad (2-5 cm), predomina en el sedimento el proceso de disolución de sílice, con lo que se observa el aumento de la concertación de $Si(OH)_4$ en el agua intersticial con la profundidad.

A partir de los ajustes exponenciales de la variación de la concentración de $Si(OH)_4$ en el agua intersticial con la profundidad realizados para el cálculo de los flujos difusivos, se han obtenido los valores de la concentración asintótica, C_{Si}. En la tabla 3.18 se muestran sus valores, calculados a partir de los parámetros de ajuste a ecuaciones del tipo:

$$[Si(OH)_4] = C_{Si} - (C_{Si}-C_0)\cdot e^{-\beta\cdot z}$$

En las estaciones H1C, SU3 y UR4 se ha realizado el ajuste a partir de la profundidad a la que comienza el aumento de la concertación de $Si(OH)_4$ en el agua intersticial, aunque estos ajustes no se utilizaron para el cálculo de los flujos difusivos.

Puede observarse que no existe una variación importante de C_{Si} entre las distintas zonas estudiadas. Hay que resaltar que los valores que se han encontrado en todos los sistemas son bajos comparados con los descritos en la bibliografía, aunque hay que tener en cuenta que esta revisión corresponde a sistemas muy profundos.

Tabla 3.18: Intervalo de variación de los valores de la concentración asintótica, C_{Si}, en las diferentes estaciones de estudio.

Zona de estudio	C_{Si} (µM)	Referencia
Bahía de Cádiz	57.5-160	Este trabajo
Desembocadura del Tinto y el Odiel	46.5-79.9	Este trabajo
Estuario del río Palmones	39.3-136	Este trabajo
Río Asón	53.5-92	Este trabajo
Ría de Suances	29.7-86.66	Este trabajo
Urdaibai	81.14-101.9	Este trabajo
Pacífico Ecuatorial	168-582	McManus et al. (1995)
Atlántico Sur	150-850	Schlüter et al. (1998)
Mar Greenland	100-300	Schlüter y Sauter (2000)
Océano Antártico	519-875	Dixit et al. (2001)

Sin embargo, los valores de la concentración de $Si(OH)_4$ encontrados en este estudio sí son del mismo orden de magnitud que los encontrados para sistemas poco profundos (Charpy-Roubaud et al., 1996; Marinelli et al., 1998). A nivel global, la concentración asintótica varía considerablemente entre sedimentos que contienen sílice biogénica, y este valor siempre es menor que la solubilidad esperada (Dixit et al., 2001).

b) Iones mayoritarios en el agua intersticial

La distribución vertical de los elementos mayoritarios, y del pH en el agua intersticial de los distintos sistemas, se muestran en el anexo II (figuras II.33 a II.44).

Ortega (2001) realiza una amplia discusión de estos perfiles. En líneas generales, el pH del agua intersticial responde al tipo de procesos diagenéticos que experimenta la materia orgánica (Cai et al., 2000; Mucci et al., 2000). Una disminución del pH en la zona óxica del sedimento, seguido de un aumento asintótico relacionado con rutas anaerobias y precipitación de sulfuros es común en los sistemas costeros.

En el caso del cloruro, y debido a que este ion no participa de forma activa en los diferentes procesos diagenéticos, no se espera en principio que su concentración varíe de forma importante con la profundidad del agua intersticial (Added, 2001). En los testigos del Golfo de Cádiz y la mayoría de los estudiados en el estuario del río Palmones, se ha observado una ligera disminución con la profundidad. Este hecho se ha descrito en diferentes zonas, como en sedimentos costeros de Limfjorden (Dinamarca), donde la concentración disminuye considerablemente con la profundidad (hasta un 55%

de su valor en 170 cm) debido a una entrada de agua dulce a cierta profundidad del sedimento (Jørgensen, 1977). Added (2001) también encuentra en una laguna costera un cierto aumento superficial en la concentración de cloruros en el agua intersticial, y lo atribuye a la difusión provocada por un aumento de la salinidad en la columna de agua.

Sin embargo, en el resto de las estaciones del estuario del río Palmones (P2A, P2C, P2D y P4A) y en todas las del norte de la Península Ibérica, se ha encontrado que la concentración de cloruro aumenta con la profundidad, lo cual podría estar motivado por la existencia de intrusión salina en los sedimentos de estos sistemas estuáricos. Este hecho se ve corroborado con los perfiles de otros elementos mayoritarios en el agua de mar, como Ca^{2+} y SO_4^{2-}, que aumentan con la profundidad en las mismas estaciones que el Cl^-.

En cuanto a la concentración del Ca^{2+} en el agua intersticial, por lo general, los valores medios de los testigos de zonas de influencia marina son próximos a 10 mM (PR, G, H2, PA, PC, PD) que es la concentración típica del agua de mar, a excepción de la estación CC donde la elevada salinidad encontrada (~56) provoca que la concentración de Ca^{2+} en el agua intersticial sea muy elevada, incluso superior a 20 mM. Para el resto de las estaciones estuáricas, las concentraciones medias de Ca^{2+} son sensiblemente menores (PB, sistema del Tinto y el Odiel, y norte de la Península Ibérica).

En muchos casos, las variaciones de la concentración del Ca^{2+} con la profundidad son poco importantes, como suele ser usual sedimentos costeros (Sayles, 1985; Charpy-Roubaud, et al., 1996; Thamdrup y Candfield, 1996; Hammond et al., 1999). Sin embargo, los procesos de disolución/precipitación de $CaCO_3$ pueden afectar a la distribución vertical de la concentración de Ca^{2+}. En las estaciones de la bahía de Cádiz, suele observarse un aumento de la concentración de Ca^{2+} en la zona más superficial del sedimento. En este sentido, la oxidación aeróbica y la nitratorreducción producen un aumento de la concentración de H^+ del medio que favorece la disolución del $CaCO_3$ (Froelich et al., 1979; Emerson y Bender, 1981; Archer et al., 1989; Cai et al., 1995; Jahnke et al., 1997).

Contrariamente, la oxidación de materia orgánica por óxidos de hierro y manganeso y sulfato producen un aumento de la alcalinidad que puede inducir la precipitación de $CaCO_3$ (Sholkovitz, 1973; Gaillard et al., 1989; Boudreau et al., 1992). Este proceso puede explicar en parte la disminución progresiva de la concentración de Ca^{2+} en algunos testigos.

En el caso de los sistemas estuáricos puede existir, además, variaciones inducidas por el cambio de salinidad en el agua sobrenadante, que provoca que las variaciones verticales

sean más complejas de interpretar. Por ejemplo, en algunas estaciones del estuario del río Palmones, se han observado variaciones verticales muy diferentes en los distintos muestreos efectuados (PA y PD), que pueden ser el resultado de la conjunción de todos estos procesos y la propia heterogeneidad espacial de este sistema. En el caso de los estuarios del norte de la Península Ibérica, existe un aumento progresivo de las concentraciones de iones mayoritarios con la profundidad, posiblemente asociada a procesos de intrusión salina.

La concentración de sulfato en los sedimentos de las zonas costeras generalmente presenta una importante disminución con la profundidad, debido a su participación activa en la degradación de la materia orgánica en estas áreas (Jørgensen, 1982; Kristensen et al., 1991, 1994; Canfield, 1993c; Thamdrup y Canfield, 1996; Thamdrup et al., 1996; Kostka et al., 1999; Glud et al., 2000). Otros autores también encontraron zonas donde su concentración en el agua intersticial apenas varía (Mucci et al., 2000), pero la existencia de considerables cantidades de pirita autigénica y de amonio disuelto (como producto de la oxidación de la materia orgánica por sulfatorreducción) en el sedimento nos revela su participación en los procesos de degradación.

En la mayoría de los sistemas estudiados, se ha detectado esta tendencia general, y en el caso de las estaciones del norte, aumenta la concentración de SO_4^{2-}, al igual que en el caso de otros elementos mayoritarios.

c) Formación de compuestos insolubles en el agua intersticial

Se han calculado los valores de índices de saturación de determinados compuestos insolubles en el agua intersticial, utilizando para ello un programa en Visual Basic, el MINTEQ.

El Visual MINTEQ es una versión de Windows del MINTEQA2 4.0, el cual fue liberado por la USEPA en 1999. El programa MINTEQA2 es un modelo iterativo de especiación de equilibrios geoquímicos utilizado en sistemas acuosos diluidos. Probablemente, es el modelo más extendido y renombrado en la actualidad por su estabilidad (Allinson et al., 1991). Asimismo, el programa está apoyado por los dos Consejos de Investigación suecos, NFR y MISTRA. Algunos ejemplos de las posibilidades que ofrece el Visual MINTEQ son los cálculos de especiación iónica, de solubilidad envolviendo a fases sólidas, de adsorción, de uniones redox y solubilidad de gases, etc.

De todo el amplio conjunto de datos calculados por este programa, en este trabajo sólo se ha utilizado el índice de saturación (Ω), que es la relación logarítmica entre el producto de las actividades iónicas (IAP) y la constante del equilibrio de formación del sólido:

$$\Omega = \log \frac{IAP}{K_S}$$

Si el Ω es negativo para un determinado mineral, el medio está subsaturado respecto a ese mineral, mientras que cuando Ω es positivo la disolución está sobresaturada, y por tanto, existe tendencia termodinámica a la formación del sólido.

En cierto modo, el índice de saturación es una medida de la energía que conduce a una fase a precipitar o disolverse, lo cual no significa que en realidad una fase mineral sobresaturada precipite desde la disolución, o que una fase subsaturada se disuelva. También habría que tener en cuenta consideraciones cinéticas relacionadas con la nucleación y la disolución (Matisoff et al., 1981).

Los datos termodinámicos están referidos a 25 ºC y a una fuerza iónica cero, y el programa calcula las constantes de equilibrio en función de la temperatura y la fuerza iónica del sistema, utilizando respectivamente la ecuación de van't Hoff y las ecuaciones de Debye-Hückel o de Davies, según el caso. Realizar estas correcciones es muy importante, ya que por ejemplo, para algunos apatitos la solubilidad a 0 ºC es 1000 veces superior que a 25 ºC (Viellard y Tardy, 1984).

Como entradas del programa, se han utilizado los valores experimentales de pH, temperatura y fuerza iónica de cada estación, así como los datos de concentración de carbono inorgánico, sulfato, cloruro, calcio, fosfato, nitrato, nitrito y amonio. Aunque no todas las especies mencionadas están directamente implicadas en la formación de estos compuestos insolubles, sí pueden interaccionar de diferente forma con las especies que participan en el equilibrio.

Existen algunas consideraciones previas que son importantes para evaluar el grado de aproximación de los resultados ofrecidos por el programa. En primer lugar, no se han incluido, al no disponer de ellos, los datos de concentración de especies susceptibles de formar compuestos insolubles con el fosfato disuelto, como son el Fe^{2+} y el Fe^{3+}, ni cationes mayoritarios, como el Na^+, K^+ y Mg^{2+}, que además de compuestos insolubles forman pares iónicos con las diferentes especies del fosfato disuelto. Otro ion fundamental como el F^- en la formación de apatitos tampoco ha sido incluido, al no estar determinado.

En segundo lugar, las constantes de equilibrio utilizadas por el programa en el cálculo de la disociación de los diferentes equilibrios y de la formación de los pares iónicos no están actualizadas. También sería discutible la utilización de las ecuaciones de Debye-Hückel y Davies para el cálculo de los coeficientes de actividad cuando la fuerza iónica es superior a 0.5 M. A fuerzas iónicas mayores, como es el caso del agua de mar, las correcciones con estas ecuaciones podrían utilizarse pero verificando los resultados en cada sistema. Una posible solución sería utilizar la ecuación de Debye-Hückel expandida, que incluye términos que tienen en cuenta las interacciones que ocurren en soluciones más concentradas (Pitzer, 1973; Pitzer y Mayorga, 1973; Pitzer y Kim, 1974).

Por último, existe una amplia dispersión en la bibliografía de los valores de las constantes de solubilidad de determinados minerales, debido principalmente a la dificultad en su determinación, así como a las diferentes formas naturales que presentan determinados algunos de ellos, como el apatito. Por ejemplo, Robertson (1966) y Nriagu (1976) proporcionan valores de la constante de solubilidad para el carbonatofluorapatito que se diferencian en 4 órdenes de magnitud entre ambos. Por otra parte, en una disolución de multicomponentes como es el agua intersticial, la precipitación de los minerales no ocurrirá de la igual forma que en una disolución de fases puras, en la que han sido calculadas las constantes de solubilidad (Matisoff et al., 1981).

Respecto a los minerales que puede formar el fosfato disuelto, se ha encontrado sobresaturación de hidroxiapatito ($Ca_5(PO_4)_3 \cdot (OH)$) en todas las estaciones estudiadas, y de β-witlokita (β-$Ca_3(PO_4)_2$) en algunos de los testigos analizados. Otros fosfatos insolubles como la brushita ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), la monetita ($CaHPO_4$) y el $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ no presentan en general valores de sobresaturación.

El índice de saturación del hidroxiapatito presenta valores muy altos en todos los casos, y tienden a aumentar con la profundidad del sedimento. El valor del índice de saturación para este mineral está comprendido entre valores cercanos a 4 en el sedimento más superficial y valores de 7-8 en la parte más profunda, que pueden llegar incluso a superar 10 en muchos testigos, lo cual indica una sobresaturación de 10^{10}, como por ejemplo, en la bahía de Cádiz y algunos casos del estuario del río Palmones.

Cuando el hidroxiapatito precipita a partir de disoluciones altamente sobresaturadas, con valores de sobresaturación superiores a 10^9, se ha descrito la formación de un precursor sólido amorfo de fosfato cálcico inestable. Sin embargo, la formación de esta fase sólida amorfa no se detecta cuando la sobresaturación varía entre 10^5 y 10^9, al producirse dicha precipitación de una forma más lenta y ordenada (Boskey y Posner, 1974).

Los valores del índice de saturación del hidroxiapatito que se han calculado, así como su distribución vertical, son similares a los descritos por otros autores para sistemas costeros (Giordani y Hammond, 1985) y a los obtenidos para el CFA y el flourapatito por otros autores (Gaudette y Lyons, 1980; Barbanti et al., 1995).

Por tanto, los índices de saturación obtenidos para los sedimentos estudiados corresponden, en la mayor parte de los casos, a disoluciones normalmente saturadas respecto a hidroxiapatito, y sólo excepcionalmente se han detectado sistemas altamente sobresaturados respecto a este mineral. De todas formas, la sobresatuaración y la presencia en el sedimento de hidroxiapatito no implica directamente el crecimiento autigénico del mineral (Matisoff et al., 1981). Stumm y Leckie (1970) demostraron que el hidroxiapatito se forma sobre la superficie de la calcita, pero la velocidad de esta reacción es muy lenta bajo las condiciones normales del sedimento.

En el caso de la β-witlokita (β-$Ca_3(PO_4)_2$), se ha encontrado sobresaturación en parte o en todo el testigo de casi todas las estaciones estudiadas, aunque los valores del índice de saturación son mucho menores que para el hidroxiapatito. También se ha observado un aumento con la profundidad del índice de saturación de este mineral, debido al aumento de las actividades de las diferentes especies que participan. Los valores encontrados varían desde -4 en el sedimento más superficial de G2, hasta 5 a 30 cm de profundidad en P3C, estando la mayoría de ellos comprendidos entre -2 y 2.

En cuanto al aragonito y a la calcita, presentan valores de sobresaturación en la mayoría de las estaciones. En ambos casos, los valores de los índices de saturación están comprendidos entre 0 y 1, obteniéndose valores cercanos a 2 en algunos puntos relativamente profundos del sedimento. Estos valores son coherentes con los resultados obtenidos por Ortega (2001) para los mismos sistemas, pero realizando el cálculo de la saturación de estos minerales a partir de relaciones empíricas de la solubilidad con la salinidad y la temperatura, así como con datos encontrados por otros autores en sistemas costeros (Giordani y Hammond, 1985; Barbanti et al., 1995).

En la figura 3.20 se muestran las variaciones verticales, en tres estaciones tipo, de los índices de saturación para estos cuatro minerales que presentan valores de sobresaturación. Se puede observar en dicha figura el aumento sistemático con la profundidad de los valores de los diferentes índices de saturación, así como la mayor cercanía al equilibrio del aragonito y la calcita.

Tampoco presentan valores de sobresaturación los minerales de calcio y sulfato, como el $CaSO_4$ y el $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, a excepción de la estación CC debido a los altas

concentraciones de SO_4^{2-} en el agua intersticial de esta estación, que alcanzan valores próximos a 50 mM.

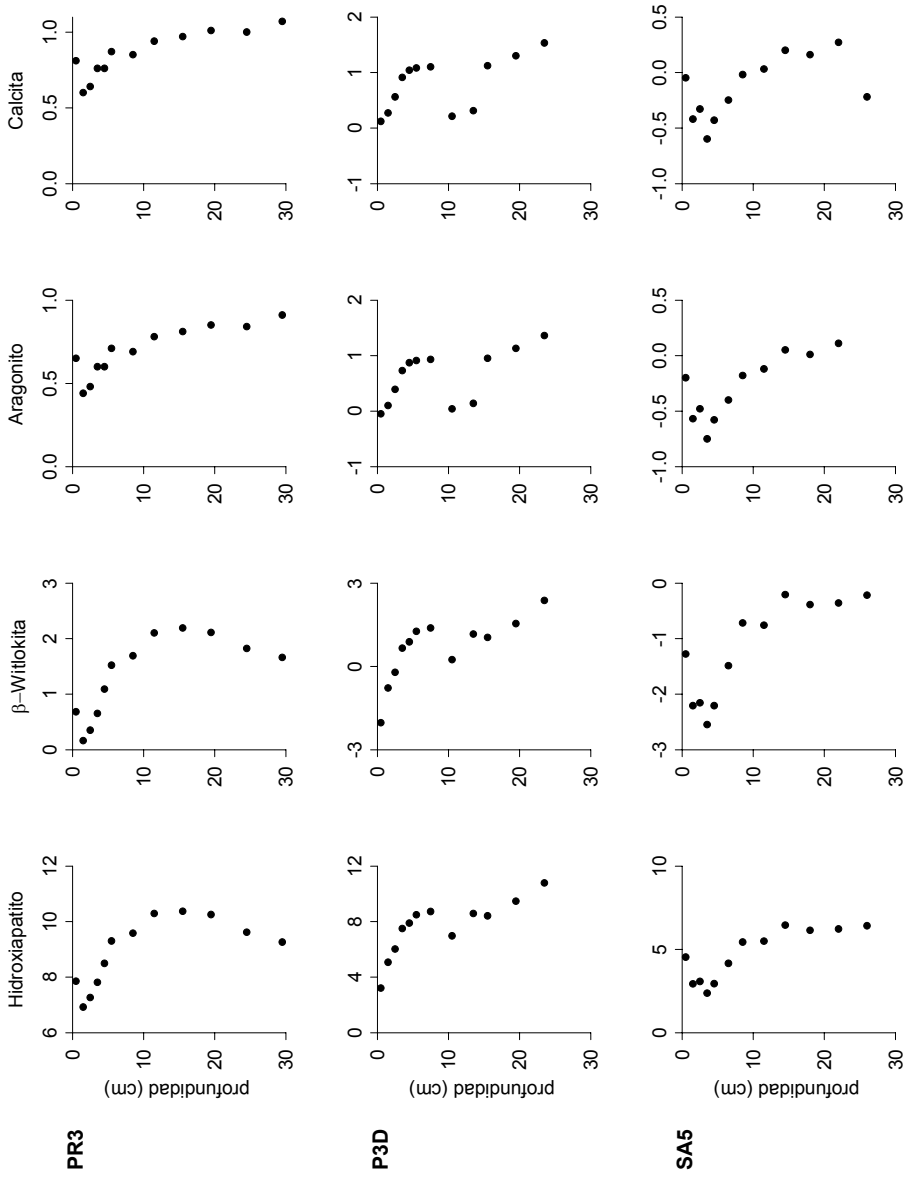


Figura 3.20: Distribución vertical de los índices de saturación del hidroxiapatito, la β-witlokita, el aragonito y la calcita, en el agua intersticial de tres estaciones de la Península Ibérica.

d) Flujos difusivos en la interfase agua-sedimento

El cálculo de los flujos difusivos a través de la interfase agua-sedimento se puede realizar a partir de los perfiles verticales de concentración de los nutrientes en el agua intersticial, mediante la aplicación la primera ley de Fick:

$$J_d = \phi \cdot D_S \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0}$$

donde J_d es el flujo de la especie a través de la interfase, ϕ es la porosidad y D_S es el coeficiente de difusión de la especie en la parte superficial del sedimento.

Con frecuencia se asume que la difusión molecular tiene lugar a través de una superficie plana, y se modifican los coeficientes de difusión molecular a dilución infinita (D^0) con los efectos debidos a la porosidad del sedimento (Klump y Martens, 1981). Los coeficientes de difusión pueden corregirse con los valores de la "tortuosidad" (θ) en el sedimento, obtenidos a partir de las medidas de resistividad eléctrica (Manheim, 1970; Manheim y Waterman, 1974; Krom y Berner, 1980). En este sentido, Berner (1980) propone la expresión:

$$D_S = D^0 / \theta^2$$

Posteriormente, Sweerts et al. (1991) establecen una relación entre la tortuosidad y la porosidad, que sustituyéndola en la expresión anterior, permite relacionar D_S directamente con la porosidad:

$$D_S = D^0 \cdot (-0.73 \cdot \phi + 2.17)^{-1}$$

El efecto de la viscosidad del agua de mar sobre la difusión molecular es pequeño (<8%) y por eso suele ser ignorado (Li y Gregory, 1974; Lasaga, 1979).

Para el cálculo de los coeficientes de dilución y de los flujos difusivos se ha utilizado la porosidad a profundidad cero. Para ello, se ha realizado un ajuste de la porosidad con la profundidad (figuras I.12 a I.15) a una función del tipo:

$$\phi = a + b \cdot e^{-c \cdot z}$$

En la tabla 3.19 se muestran los resultados de dichos ajustes, así como los valores de la porosidad a profundidad cero. En algunos casos, no ha sido posible ajustar los datos experimentales a una función exponencial, y la porosidad en la interfase se ha obtenido mediante ajustes lineales.

Tabla 3.19: Parámetros de ajuste de la variación de la porosidad con la profundidad a una ecuación exponencial. Se incluyen los coeficientes de correlación y el número de datos empleados, así como la porosidad a profundidad cero obtenida a partir de ellos.

Zona	Estación	a	b	c	r^2	n	ϕ_0
Bahía de Cádiz	PR2	0.572	0.162	0.142	0.949	12	0.735
	PR3	0.595	0.240	0.391	0.950	12	0.835
	CC	0.411	0.141	5.478	0.959	6	0.552
	G0	0.530	0.200	0.972	0.976	11	0.730
	G2	0.371	0.244	0.0518	0.982	11	0.615
	G3	0.731	-0.0383	--	0.972	5	0.731
Desembocadura del Tinto y el Odiel	H1B	0.560	0.160	1.216	0.922	8	0.720
	H1C	0.518	-0.128	1.184	0.883	12	0.390
	H2A	0.551	0.0245	--	0.981	5	0.551
	H2C	0.475	0.0395	--	0.963	4	0.475
	H2D	0.419	-0.0091	--	0.831	5	0.420
Estuario del río Palmones	P1A	0.319	0.367	0.213	0.954	12	0.686
	P1C	0.514	0.0078	--	0.957	5	0.514
	P2A	0.460	-0.028	--	0.963	4	0.460
	P2C	0.863	-0.018	--	0.858	6	0.863
	P2D	0.653	-0.032	--	0.948	4	0.653
	P3A	0.654	-0.102	--	0.938	6	0.654
	P3B	0.581	-0.064	--	0.928	4	0.581
	P3C	0/755	-0.052	--	0.974	4	0.755
	P3D	0.661	-0.025	--	0.976	6	0.661
	P4A	0.360	0.351	0.252	0.960	10	0.711
	P4B	0.149	0.575	0.285	0.969	10	0.725
	P4C	0.321	0.407	0.0443	0.950	12	0.728
	P4D	0.684	-0.00355	--	0.995	3	0.684
río Asón	SA2	0.529	-0.021	--	0.954	3	0.529
	SA3	0.418	0.0115	--	0.970	3	0.418
	SA4	0.512	-0.0047	--	0.670	4	0.512
	SA5	0.329	0.0272	--	0.974	4	0.329
ría de Suances	SU2	0.413	0.014	--	0.645	3	0.413
	SU3	0.452	-0.0365	--	0.968	3	0.452
Urdaibai	UR2	0.345	1.30	--	0.675	5	0.345
	UR4	0.479	-0.0665	9.273	0.883	11	0.413

Los valores de coeficientes de difusión a dilución infinita utilizados en el cálculo de los flujos difusivos de las especies de nitrógeno inorgánico disuelto y de silicato se han hallado a partir de las expresiones que se muestran en la tabla 3.20. La relación con la temperatura de los coeficientes de difusión a dilución infinita para el NO_2^- y el NO_3^- han sido calculadas de la misma forma que Krom y Berner (1980) la realizaron para el NH_4^+, a

partir del valor del coeficiente a 25 ºC y la relación entre D^0_{25}/D^0_0, aportadas ambas por Li y Gregory (1974). Para el caso del $Si(OH)_4$ se ha utilizado la expresión descrita por Ridgwell (2001).

Tabla 3.20: Relaciones con la temperatura (en ºC) de los coeficientes de difusión a dilución infinita para las distintas especies disueltas de nitrógeno inorgánico y de silicio.

Especie	D^0 (10^{-6} $cm^2 \cdot s^{-1}$)
NO_2^-	19.1 + 0.41516·(t-25)
NO_3^-	19.0 + 0.41296·(t-25)
NH_4^+	19.8 + 0.40·(t-25)
$Si(OH)_4$	4.59 + 0.174·t

Cálculo de los coeficientes de difusión efectivos para el fosfato disuelto

Para un ion en particular su "coeficiente de difusión molecular efectivo" depende de su propia especiación, de la interacción con otros iones debido a la formación de pares iónicos, así como de sus propios coeficientes de difusión individuales (Klump y Martens, 1981).

Para el caso de iones muy diluidos en soluciones salinas, como es el caso de los nutrientes en el agua de mar, la migración debido a un campo eléctrico no es importante comparado con la difusión. Para iones diluidos, el requerimiento de electroneutralidad tiene un efecto pequeño sobre la velocidad de difusión (Klump y Martens, 1981).

En el caso del amonio, aproximadamente entre el 85% hasta más del 99% está en forma iónica en aguas continentales y marinas, y aproximadamente el 90% del NH_4^+ está en su forma libre. En este caso, por tanto, el D^0 no varía sustancialmente del coeficiente de difusión efectivo.

Lo contrario ocurre para el fosfato disuelto. En aguas naturales, con un pH aproximado entre 7.5 y 8.0, más del 90% del fosfato total existe como HPO_4^{2-}, pero sólo entre el 5 y el 32% de éste existe como ion libre, debido a la formación de pares iónicos neutros y/o cargados. En este caso, el coeficiente de difusión efectivo puede suponer el 50 % del valor de D^0 (Klump y Martens, 1981).

Según Klump y Martens (1981), los flujos difusivos de fosfato disuelto total pueden ser descritos por la siguiente expresión:

$$J_{(PO_4)_T} = \phi \cdot \frac{\partial (PO_4)_T}{\partial z} \cdot (\sum \alpha_i \cdot D_i)$$

donde α_i son las proporciones de cada una de las especies del equilibrio del fosfórico, incluyendo a los pares iónicos que se forman, y D_i son los coeficientes de difusión a dilución infinita de cada una de las especies implicadas. Como desafortunadamente no existen datos de coeficientes de difusión a dilución infinita de los pares iónicos, se asume que estas especies se mueven aproximadamente a la misma velocidad que la especie con la misma carga, y que las especies con carga neutra tienen una difusividad de $1.4 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ a 25 ºC (Klump y Martens, 1981). Al término $\sum \alpha_i \cdot D_i$ se le denomina "coeficiente de difusión efectivo" (D_{ef}).

El cálculo de D_{ef} se ha realizado a partir de la especiación del fosfórico ya comentada en el apartado anterior, utilizando el valor medio de las proporciones relativas de las distintas especies en todo el sedimento. El Ca^{2+} es el único catión del que se disponen datos experimentales en el agua intersticial. Para el resto de los cationes mayoritarios que forman parte de los pares iónicos, sus concentraciones se han determinado a partir de las concentraciones de Cl^- en el agua intersticial, y considerando que presentan un comportamiento conservativo.

Debido a que la concentración de la especie H_3PO_4 no llega al 0.0017% en ningún caso, se ha despreciado en el cálculo del D_{ef}. Por otro lado, como no existen valores de coeficientes de difusión para los pares iónicos de las especies del fosfórico con cargas positivas y, que el $H_2PO_4^-$ libre es más del 70% del $H_2PO_4^-$ total en la mayoría de los casos, la proporción de la especie $H_2PO_4^-$ incluida en el cálculo del D_{ef} corresponde a la total, y por tanto, no se considera la formación de pares iónicos en este caso. El error cometido haciendo esta suposición es pequeño, si se tiene en cuenta además que la proporción del $H_2PO_4^-$ total es aproximadamente entre un 5 y un 10% del total del fosfato disuelto. Una excepción es sin embargo la estación UR4, dónde esta especie representa un 32%, del cual sólo la mitad está en forma iónica libre.

Otra consideración que se ha tenido en cuenta, al igual que Klump y Martens (1981), es que la concentración de los diferentes cationes apenas varía con la profundidad, y por tanto, la derivada con respecto a la profundidad es nula.

En la tabla 3.21 se especifican las relaciones con la temperatura de los diferentes coeficientes de difusión a dilución infinita empleadas, así como a las especies a las que se les ha aplicado. Los valores de los coeficientes de difusión para las especies HPO_4^{2-} y $H_2PO_4^-$ han sido descritas por Krom y Berner (1980), que dan una expresión dependiente de la temperatura, calculada a partir del valor del coeficiente a 25 ºC y la relación D^0_{25}/D^0_0, aportadas ambas por Li y Gregory (1974).

Las expresiones de la dependencia de coeficientes de difusión para el PO_4^{3-} y para las especies neutras, se han calculados a partir de los coeficientes a 25 ºC y utilizando la misma relación entre los coeficientes a diferentes temperaturas que en el caso anterior. El valor del coeficiente de difusión a dilución infinita del PO_4^{3-} utilizado es el propuesto por Li y Gregoy (1974). En el caso de las especies neutras, Klump y Martens (1981) proponen un coeficiente de difusión, que es el que se ha utilizado en el cálculo del D_{ef}.

Tabla 3.21: Coeficientes de difusión a dilución infinita para las diferentes especies del equilibrio del ácido fosfórico y las especies a las que han sido aplicados cada uno de ellos.

	D^0 (10^{-6} $cm^2 \cdot s^{-1}$)	**Especies aplicadas**
$H_2PO_4^-$	8.46 + 0.19·(t-25)	$H_2PO_4^-{}_T$, $NaHPO_4^-$, $KHPO_4^-$, $MgPO_4^-$, $MgPO_4^-$
HPO_4^{2-}	7.34 + 0.16·(t-25)	$HPO_4^{2-}{}_L$
PO_4^{3-}	6.12 + 0.1332·(t-25)	$PO_4^{3-}{}_L$
	14 + 0.3044·(t-25)	$MgHPO_4$, $CaHPO_4$

Tradicionalmente, se ha considerado solamente la especie mayoritaria al pH del agua de mar (HPO_4^{2-}) para el cálculo de los flujos difusivos de fosfato disuelto, y se utiliza el coeficiente de difusión de esta especie. Si se compara este método con los resultados obtenidos para D_{ef} en las zonas estudiadas, se comete un error medio de un 10% en los valores de los coeficientes de difusión a dilución infinita del fosfato disuelto, y por tanto, en los flujos difusivos, y que puede llegar hasta un 20% en el caso de las estaciones SU2 y UR4. Klump y Martens (1981) han encontrado incluso errores mayores, próximos al 50%, fundamentalmente relacionados con la variación del pH en el agua intersticial. Por ello, en el cálculo de los flujos difusivos que se discuten a continuación, se han utilizado el coeficiente de difusión efectivo.

Los flujos difusivos de nutrientes cuantificados en las diferentes estaciones se presentan en la tabla 3.22. En dicha tabla se adjuntan los parámetros y coeficientes de los ajustes utilizados en dichos cálculos.

Tabla 3.22: Flujos difusivos ($mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) de los diferentes nutrientes. Se incluyen los parámetros de los ajustes de la variación de la concentración (C) con respecto a la profundidad (z) a ecuaciones de tipo exponenciales ($C = a + b \cdot e^{-c \cdot z}$) o lineal ($C = a + b \cdot z$).

Sistema	Estación	Nutriente	a	b	c	r^2	n	J_d
Bahía de Cádiz	CC	NO_3^-	0.8900	3.902	--	1	2	0.0196
		NO_2^-	0.2720	1.536	--	1	2	0.0077
		NH_4^+	0.0000	0.3158	--	1	2	1.66
		HPO_4^{2-}	0.9305	17.72	--	1	2	0.0441
		$Si(OH)_4$	95.81	-89.22	0.1251	0.974	10	0.0265
	G0	NO_3^-	6.215	4.434	--	1	2	0.0321
		NO_2^-	0.4088	3.861	1.416	0.977	12	-0.040
		NH_4^+	0.1606	-0.1365	3.587	0.980	4	3.69
		HPO_4^{2-}	1.243	1.333	--	0.949	12	0.00394
		$Si(OH)_4$	121.0	-89.75	0.0991	0.800	8	0.0303
	G2	NO_3^-	12.29	-23.74	--	1	2	-0.116
		NO_2^-	0.4586	2.513	2.409	0.999	8	-0.030
		NH_4^+	0.0269	0.1077	--	0.964	3	0.556
		HPO_4^{2-}	-1.170	3.070	--	0.790	8	0.0721
		$Si(OH)_4$	59.16	-46.53	3.020	0.983	4	0.330
	G3	NO_3^-	2.920	-1.990	--	0.961	3	-0.0123
		NO_2^-	3.206	-1.629	--	0.951	3	-0.0101
		NH_4^+	0.6130	-0.5652	0.8343	0.973	5	3.07
		HPO_4^{2-}	107.4	-100.6	0.0558	0.864	6	0.0167
		$Si(OH)_4$	57.45	-40.89	0.5457	0.835	9	0.0655
	PR2	NO_3^-	7.004	20.69	--	0.982	3	0.116
		NO_2^-	1.550	0.7400	--	1	2	0.0042
		NH_4^+	0.3734	-0.3619	0.8343	0.985	5	1.80
		HPO_4^{2-}	16.48	8.233	--	0.673	10	0.0221
		$Si(OH)_4$	93.45	-77.02	0.1894	0.954	10	0.0397
	PR3	NO_3^-	0.7800	10.16	--	1	2	0.0761
		NO_2^-	0.4409	0.1919	--	0.579	7	0.0014
		NH_4^+	0.4577	-0.4412	1.368	0.948	5	4.77
		HPO_4^{2-}	101.4	-97.82	0.0688	0.983	13	0.0245
		$Si(OH)_4$	159.6	-143.9	0.3595	0.922	11	0.185
Desembocadura del Tinto y el Odiel	H1B	NO_3^-	1.915	5.162	--	1	2	0.0334
		NO_2^-	1.398	2.090	--	1	2	0.0136
		NH_4^+	1.640	-1.543	0.1096	0.980	9	1.15
		HPO_4^{2-}	13.05	28.26	1.127	0.991	6	-0.0099
		$Si(OH)_4$	79.89	-52.37	0.6987	0.988	5	0.113
	H1C	NO_3^-	1.512	31.86	--	1	2	0.103
		NO_2^-	1.845	8.994	--	1	2	0.0292
		NH_4^+	0.0092	0.9286	--	1	2	3.14
		HPO_4^{2-}	23.24	28.24	1.460	0.988	5	-0.0642
		$Si(OH)_4$	38.61	-32.37	1.952	0.981	6	-0.0966

Tabla 3.22 (Cont.) Flujos difusivos (mmol·m^{-2}·d^{-1}) de los diferentes nutrientes. Se incluyen los parámetros de los ajustes de la variación de la concentración (C) con respecto a la profundidad (z) a ecuaciones de tipo exponenciales (C = a + b·e$^{-c·z}$) o lineal (C = a + b·z).

Desembocadura delTinto y el Odiel	H2A	NO_3^-	0.1856	4.224	-0.0679	0.993	7	-0.130
		NO_2^-	1.018	4.032	5.618	0.998	7	-0.114
		NH_4^+	4.808	-2.226	0.8872	0.995	5	10.3
		HPO_4^{2-}	27.27	-1.123	--	0.500	4	-0.0027
		$Si(OH)_4$	58.35	-51.44	2.522	0.906	13	0.299
	H2C	NO_3^-	0.2512	-0.2362	0.1346	0.933	10	0.00013
		NO_2^-	1.117	-0.2357	--	0.869	3	-0.0009
		NH_4^+	0.0042	2.120	--	1	2	8.91
		HPO_4^{2-}	38.84	-1.309	--	0.603	6	-0.0025
		$Si(OH)_4$	46.66	-42.56	0.4592	0.975	11	0.0372
	H2D	NO_3^-	0.000	3.840	--	1	2	0.0139
		NO_2^-	0.5300	6.840	--	1	2	0.0248
		NH_4^+	0.5316	-0.5261	2.918	0.956	6	5.79
		HPO_4^{2-}	62.22	-58.23	0.1388	0.996	8	0.0139
		$Si(OH)_4$	46.46	-39.01	0.4226	0.965	12	0.0281
Estuario del río Palmones	P1A	NO_3^-	45.20	-13.01	--	0.937	5	-0.0782
		NO_2^-	1.260	-0.440	--	1	2	-0.0027
		NH_4^+	0.2107	-0.1745	0.1220	0.970	10	0.127
		HPO_4^{2-}	4.858	1.770	--	0.987	3	0.0051
		$Si(OH)_4$	39.77	-23.56	0.7883	0.953	7	0.0532
	P1C	NO_3^-	2.683	45.21	6.152	0.997	4	-1.11
		NO_2^-	4.166	-7.133	--	1	2	-0.0287
		NH_4^+	0.8485	-0.8273	0.1003	0.992	9	0.351
		HPO_4^{2-}	437.9	-435.5	0.0240	0.988	10	0.0200
		$Si(OH)_4$	54.79	-39.43	0.4373	0.944	9	0.0331
	P2A	NO_3^-	1.031	19.50	5.091	1	3	-0.401
		NO_2^-	2.349	-2.178	--	1	2	-0.0088
		NH_4^+	0.0781	-0.0643	0.5264	0.921	5	0.143
		HPO_4^{2-}	9.166	-5.121	1.500	0.998	5	0.0148
		$Si(OH)_4$	57.74	-50.18	0.3849	0.953	10	0.0368
	P2C	NO_3^-	2.400	8.720	--	1	2	0.0757
		NO_2^-	0.7500	8.180	--	1	2	0.0714
		NH_4^+	0.0079	0.0176	--	0.983	5	0.160
		HPO_4^{2-}	-0.3355	4.247	--	0.949	6	0.0175
		$Si(OH)_4$	47.74	-45.36	0.1753	0.933	10	0.0327
	P2D	NO_3^-	0.3281	2.746	0.7051	0.989	7	-0.0121
		NO_2^-	0.5822	0.6700	0.2469	0.782	8	-0.0010
		NH_4^+	0.0096	0.1301	--	1	2	0.848
		HPO_4^{2-}	15.60	-11.02	1.215	1	3	0.0402
		$Si(OH)_4$	56.89	-47.98	0.1083	0.956	9	0.0153

Tabla 3.22 (Cont.) Flujos difusivos ($mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) de los diferentes nutrientes. Se incluyen los parámetros de los ajustes de la variación de la concentración (C) con respecto a la profundidad (z) a ecuaciones de tipo exponenciales ($C = a + b \cdot e^{-c \cdot z}$) o lineal ($C = a + b \cdot z$).

Estuario del río Palmones	P3A	NO_3^-	1.807	11.13	1.316	1	3	-0.0743
		NO_2^-	1.808	0.277	--	0.765	3	0.0014
		NH_4^+	0.2325	-0.2142	3.058	0.994	4	3.52
		HPO_4^{2-}	11.80	-0.8730	--	0.118	4	0.0140
		$Si(OH)_4$	49.72	9.648	3.648	0.996	4	-0.0722
	P3B	NO_3^-	12.45	-9.331	--	0.752	3	-0.0380
		NO_2^-	2.180	3.880	--	1	2	0.0159
		NH_4^+	0.2218	-0.1802	0.2577	0.930	8	0.202
		HPO_4^{2-}	1.958	4.83	--	0.954	4	0.0096
		$Si(OH)_4$	135.6	-105.7	0.2037	0.896	11	0.0427
	P3C	NO_3^-	5.685	5.070	--	1	2	0.0308
		NO_2^-	0.880	0.200	--	1	2	0.0012
		NH_4^+	0.3923	-0.3833	0.6527	0.952	7	1.61
		HPO_4^{2-}	31.57	-31.21	0.1451	0.968	7	0.0133
		$Si(OH)_4$	63.42	-53.08	0.5826	0.970	8	0.0908
	P3D	NO_3^-	8.290	-16.22	--	1	2	-0.0830
		NO_2^-	1.077	-0.4257	--	0.978	3	-0.0022
		NH_4^+	1.129	-1.077	0.2547	0.989	8	1.49
		HPO_4^{2-}	119.4	-119.5	0.0677	0.992	8	0.0199
		$Si(OH)_4$	133.7	-104.1	0.2076	0.933	9	0.0534
	P4A	NO_3^-	5.350	-10.68	--	1	2	-0.0725
		NO_2^-	2.135	-7.500	--	2	2	-0.0512
		NH_4^+	0.4390	-0.4144	0.5481	0.977	6	1.61
		HPO_4^{2-}	22.26	-19.42	2.728	0.933	8	0.176
		$Si(OH)_4$	39.30	-37.18	2.312	0.988	8	0.276
	P4B	NO_3^-	0.4583	2.626	2.039	0.989	4	-0.0405
		NO_2^-	2.839	-0.7614	--	0.411	3	-0.0058
		NH_4^+	0.4769	0.7081	--	0.508	3	5.57
		HPO_4^{2-}	13.29	29.65	--	1	2	0.108
		$Si(OH)_4$	21.12	-25.47	--	0.792	3	0.0903
	P4C	NO_3^-	1.554	-0.3794	--	0.979	5	-0.0025
		NO_2^-	1.924	-1.294	0.8444	0.981	4	0.0073
		NH_4^+	0.7424	-0.6857	0.7577	0.929	7	3.63
		HPO_4^{2-}	22.46	-21.08	1.648	0.931	5	0.112
		$Si(OH)_4$	56.03	-43.49	0.5152	0.764	11	0.0709
	P4D	NO_3^-	0.1499	3.185	7.131	1	3	-0.139
		NO_2^-	1.040	0.6600	--	1	2	0.0041
		NH_4^+	0.07791	0.6893	--	0.974	3	4.43
		HPO_4^{2-}	87.11	-85.52	0.1950	0.989	8	0.0490
		$Si(OH)_4$	69.12	-56.19	0.3634	0.835	13	0.0594

Tabla 3.22 (Cont.) Flujos difusivos ($mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) de los diferentes nutrientes. Se incluyen los parámetros de los ajustes de la variación de la concentración (C) con respecto a la profundidad (z) a ecuaciones de tipo exponenciales ($C = a + b \cdot e^{-c \cdot z}$) o lineal ($C = a + b \cdot z$).

Río Asón	SA2	NO_3^-	0.415	17.73	--	1	2	0.0794
		NO_2^-	2.392	-2.111	2.244	0.8880	6	0.0213
		NH_4^+	0.0236	0.8173	--	1	2	3.84
		HPO_4^{2-}	21.68	-20.92	2.216	0.846	5	0.1109
		$Si(OH)_4$	55.96	-47.20	0.2028	0.897	13	0.0203
	SA3	NO_3^-	0.4800	52.54	--	1	2	0.178
		NO_2^-	0.4400	9.78	--	1	2	0.0333
		NH_4^+	0.5700	-0.5568	1.127	0.990	6	2.23
		HPO_4^{2-}	3.531	14.64	--	0.962	6	0.0237
		$Si(OH)_4$	57.69	-50.50	0.3643	0.934	10	0.0296
	SA4	NO_3^-	7.180	30.76	--	1	2	0.129
		NO_2^-	0.8600	13.84	--	1	2	0.0583
		NH_4^+	32.46	-32.49	0.0652	0.995	5	9.32
		HPO_4^{2-}	6.973	14.17	1.321	0.994	4	-0.0375
		$Si(OH)_4$	91.95	-79.87	0.1048	0.945	9	0.0167
	SA5	NO_3^-	8.9200	18.08	--	1	2	0.0455
		NO_2^-	0.7400	5.400	--	1	2	0.0137
		NH_4^+	0.0131	1.657	--	1	2	4.38
		HPO_4^{2-}	2.015	1.539	--	0.972	7	0.0019
		$Si(OH)_4$	53.51	-46.61	2.634	0.792	10	0.0147
Ría de Suances	SU2	NO_3^-	1.110	4.580	--	1	2	0.0145
		NO_2^-	0.330	4.340	--	1	2	0.0138
		NH_4^+	0.0687	0.0788	--	0.814	7	0.262
		HPO_4^{2-}	5.433	7.590	0.4867	0.968	8	-0.0068
		$Si(OH)_4$	29.70	-21.27	0.1055	0.835	10	0.00339
	SU3	NO_3^-	0.3475	4.673	6.981	0.999	6	-0.114
		NO_2^-	0.6438	1.968	0.7789	0.939	5	-0.0054
		NH_4^+	-0.00385	0.1299	--	0.888	5	0.477
		HPO_4^{2-}	38.52	-32.05	0.1747	0.749	8	0.0093
		$Si(OH)_4$	36.05	-12.19	--	0.873	3	-0.0203
Urdaibai	UR2	NO_3^-	-0.09961	2.634	0.5690	0.965	8	-0.0037
		NO_2^-	0.3200	6.680	--	1	2	0.0166
		NH_4^+	0.000985	3,220	--	1	2	8.43
		HPO_4^{2-}	2.664	17.90	--	0.880	4	0.0214
		$Si(OH)_4$	81.14	-77.07	0.5692	0.996	5	0.0522
	UR4	NO_3^-	1.687	39.16	6.414	0.999	10	-0.779
		NO_2^-	1.008	2.317	1.143	0.997	5	-0.0082
		NH_4^+	0.00926	2.040	--	1	2	6.67
		HPO_4^{2-}	25.66	-24.40	0.1318	0.969	5	0.0056
		$Si(OH)_4$	123.9	-48.09	--	0.772	3	-0.0714

En las figuras 3.21 y 3.22 se han representado los flujos difusivos de todas las especies en las estaciones estudiadas. Se observa la gran variabilidad de los valores encontrados

para los diferentes nutrientes, lo cual es lógico ya que se incluyen estaciones y zonas con características muy diversas.

En el caso de los flujos difusivos de nitrato, se ha encontrado que poseen unos valores relativamente pequeños, comprendidos entre -1.11 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en la estación P1C y + 0.18 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en SA3, con un valor medio de -0.07 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$. Al igual que para los flujos difusivos de nitrito, los valores positivos se han determinado en las estaciones en las que aparece el máximo de concentración en profundidades muy someras en el agua intersticial. Esto significa que la nitrificación ocurre muy cerca de la interfase agua-sedimento, y por tanto, el sedimento actúa como fuente de nitrato a la columna de agua. Por contra, en aquellos testigos donde no se ha encontrado zona de nitrificación, el sedimento actúa como sumidero de nitrato, lo que queda reflejado en el signo negativo del flujo difusivo.

En la figura 3.21 se observa que las estaciones del río Asón poseen en todos los casos valores positivos y superiores al resto de las estaciones del norte. En el resto de las estaciones de la Península Ibérica, no parece que exista un comportamiento bien definido que explique las variaciones en valores y sentido de los flujos difusivos de nitrato.

Los flujos difusivos del nitrito presentan un comportamiento similar. Su variación se encuentra acotada entre un valor mínimo en la estación H2A de -0.11 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ y un valor máximo en la estación P2C de 0.07 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$. En este caso, el flujo difusivo medio de todas las estaciones analizadas es de $9.7 \cdot 10^{-4}$ $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, un valor muy pequeño debido a la gran dispersión encontrada entre todas las estaciones. Al igual que para el caso del nitrato, las estaciones del río Asón poseen valores positivos y superiores al resto de las estaciones del norte, y tampoco se encuentra un patrón de distribución evidente para el conjunto de los sistemas estudiados.

Como es habitual, el sedimento actúa como fuente de amonio en todos los casos, estando sus flujos difusivos comprendidos entre 0.13 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en P1A y 10.3 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en H2A, con un valor medio de 3.25 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$. Entre las zonas estudiadas, cabe destacar las estaciones de la desembocadura del Tinto y el Odiel en el segundo muestreo realizado, donde se han detectado valores de flujo difusivo de amonio relativamente altos (8.91-10.3 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$). También cabe resaltar el aumento progresivo de los flujos difusivos medios de esta sustancia con el tiempo en el estuario del río Palmones (de 0.24 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en P1 a 3.81 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en P4), así como los altos valores encontrados en el río Asón y en Urdaibai, que contrastan con los de la ría de Suances.

En casi todos los casos, el fosfato liberado durante la diagénesis de la materia orgánica es exportado desde el sedimento hacia la columna de agua. Los valores de los flujos de fosfato en esta dirección están en un intervalo comprendido entre $1.9 \cdot 10^{-3}$ y 0.18 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, en las estaciones SA5 y P4A respectivamente. También en el caso de los flujos difusivos de fosfato se ha encontrado en el estuario del río Palmones un aumento progresivo en los sucesivos muestreos realizados en esta zona.

Sólo se ha detectado retirada de fosfato por el sedimento en las estaciones de la desembocadura del Tinto y el Odiel más interiores, probablemente debido a que poseen alto contenido de Fe en sedimento y, en muchos casos, altas concentraciones de fosfato en el agua sobrenadante. En esta zona, los flujos difusivos de fosfato varían entre $-2.5 \cdot 10^{-3}$ y -0.064 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$. También en las estaciones del norte SA4 y SU2 se ha observado un flujo negativo de fosfato de -0.037 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, aunque ambas estaciones poseen cantidades de Fe en sedimento relativamente bajas.

Por último, los valores de los flujos difusivos de silicato son positivos en casi todas las estaciones, entre $3 \cdot 10^{-3}$ $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en G0 y 0.33 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en G2, obteniéndose valores de retirada de silicato por parte del sedimento sólo en cuatro estaciones, H1C, P3A, SU3 y UR4. Al igual que en los flujos difusivos de amonio y fosfato, se ha observado un aumento sus valores en los últimos muestreos realizados en el estuario del río Palmones (P4).

En el análisis de los resultados de los flujos difusivos, en cualquier caso, hay que tener en cuenta que existen importantes fuentes de errores en la cuantificación. Entre ellos, se pueden destacar (Klump y Martens, 1981; Aller et al., 1985):

1. La no certeza o subestimación del gradiente de concentración. Los gradientes estimados normalmente tienen una densidad insuficiente de datos cerca de la interfase agua-sedimento, lo cual es inherente a la forma de muestreo en los primeros milímetros superficiales, donde resulta casi imposible no distorsionarlos.

   Carignan y Lean (1991), por ejemplo, concluyen que la resolución espacial de 1 cm es suficiente para determinar gradientes químicos en la estimación de flujos difusivos desde el sedimento. Aunque esta resolución podría subestimar los flujos reales si una fracción importante de la regeneración ocurre en el sedimento más superficial.

   Este hecho es especialmente importante en el caso de los perfiles de concentración de nitrato y nitrito, que se caracterizan por tener un máximo muy acusado cerca de la

interfase agua-sedimento, pero a la resolución espacial de los muestreos realizados no es posible determinar con exactitud su profundidad.

2. La asunción de que la difusión molecular simple se produce a través de una superficie plana, sobre todo en presencia de mecanismos intensificadores del transporte.

3. La influencia de procesos no detectados en la interfase. El mayor inconveniente del método de cálculo de flujos a partir de los perfiles en el agua intersticial es que sólo tienen en cuenta el transporte de solutos debido a procesos de difusión molecular (Nicholson et al., 1999).

Es probable que la resolución espacial empleada y la influencia de la capa superior perturbada sea más importante en regiones costeras que en el océano abierto profundo, ya que la intensidad con que se produce la estratificación se encuentra relacionada con las tasas de sedimentación y la actividad biológica. En general, las estimaciones de flujos a partir de perfiles en el agua intersticial producen probablemente una subestimación debido a la dificultad de procesar la capa más superficial durante el tratamiento de los testigos. En este sentido, la profundidad de penetración del O_2 en sedimentos costeros es de unos pocos milímetros, y sin embargo la oxidación aerobia es el mecanismo más importante involucrado en la descomposición de la materia orgánica en los sistemas litorales (Vanderborght et al., 1977). A pesar de estos problemas, los flujos predichos por difusión en el sedimento están bien relacionados con medidas directas en sistemas poco o nada bioturbados, como por ejemplo cuando existe anoxia (Devol, 1987), o cuando las velocidades de las reacciones están atenuadas por debajo de la interfase agua-sedimento (Aller, 1982).

En valor absoluto, los flujos difusivos de las especies de nitrógeno inorgánico son altos comparados con los determinados por otros autores en diferentes sistemas costeros (tabla 3.23). En el caso del nitrito y el nitrato, los valores que se han encontrado en este trabajo, son en algunos casos ligeramente más negativos que los recogidos en la tabla. El valor medio de los flujos difusivos de amonio sí es similar a los datos aportados por diferentes autores, aunque en este estudio se han hallado varias estaciones con valores superiores a los encontrados en la bibliografía, como algunas en el sistema del Tinto y el Odiel, y SA4, UR2 y UR4 en el norte. Sin embargo, los flujos difusivos de fosfato y de silicato son similares a los encontrados en diferentes sistemas costeros.

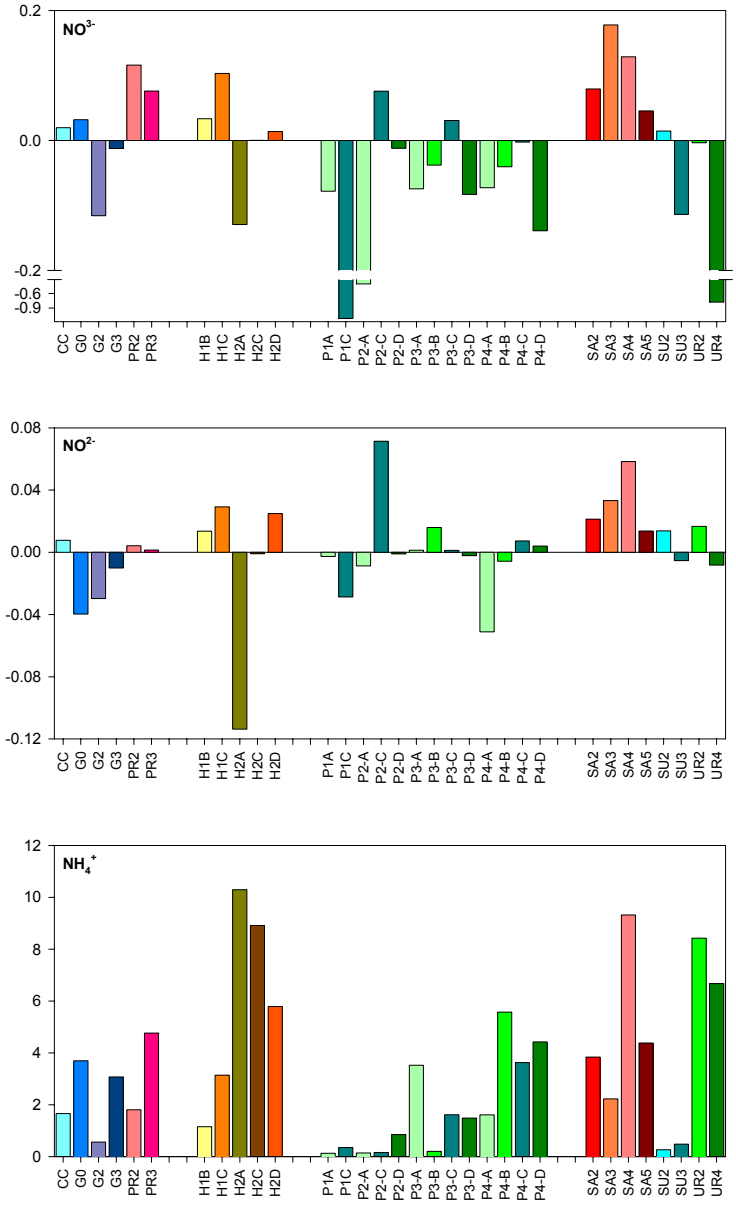


Figura 3.21: Flujos difusivos (en mmol·m^{-2}·d^{-1}) de las especies de nitrógeno inorgánico disuelto en las distintas estaciones de estudio.

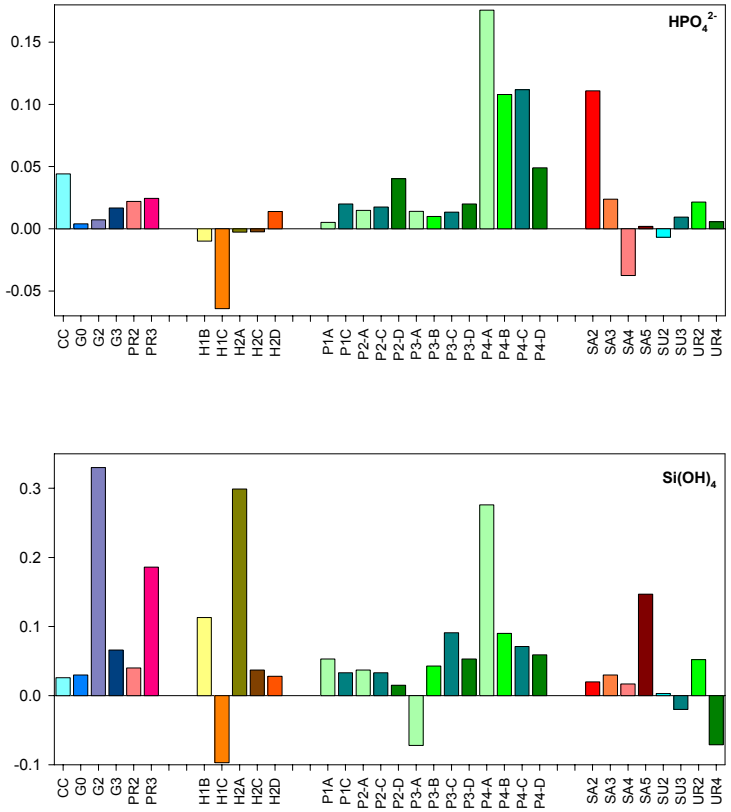


Figura 3.22: Flujos difusivos (en $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) de fosfato y silicato en las distintas estaciones de estudio.

Tabla 3.23: Flujos difusivos de nutrientes (en mmol·m^{-2}·d^{-1}) estimados en sistemas costeros.

NO_3^-	$NO_3^- + NO_2^-$	NH_4^+	HPO_4^{2-}	$Si(OH)_4$	Referencia
0.068	--	--	--	--	Bender et al. (1977)
--	--	0.200	0.007	0.070	McCaffrey et al. (1980)
--	--	0.816	0.043	0.840	Lyons et al. (1982)
--	--	0.10 – 0.58	0.0001 – 0.0020	0.30 - 0.60	Giordani y Hammond (1985)
	-0.51 – (-0.02)	0.13 – 2.62	0.00 – 0.52	0.19 – 4.79	Hammond et al. (1985)
--	--	--	0.007-0.156	--	Clavero et al. (1991)
--	--	0.14 – 2.07	0.007 – 0.260	--	Barbanti et al. (1995)
--	--	5.306	0.332	--	López et al. (1995)
--	--	0.005 – 1.434	--	--	Bolalek y Graca (1996)
--	--	0.004 – 0.601	0.0006 – 0.0103	0.000 – 0.079	Charpy-Roubaud et al. (1996)
--	--	--	--	1.1 – 4.2	Hammond et al. (1999)
--	--	0.114 – 0.174	0.030 - 0.067	--	Clavero et al. (2000)
--	0.10 – 0.49	--	10.0 – 51.0	0.2 – 0.9	Grandel et al (2000)
0.161	--	--	0.0008	--	Black et al. (2001)
0.06 – 0.13	--	0.03 – 0.31	--	--	Hyacinthe et al. (2001)

CAPÍTULO 4

FLUJOS DE NUTRIENTES A TRAVÉS DE LA INTERFASE AGUA-SEDIMENTO

4. FLUJOS DE NUTRIENTES A TRAVÉS DE LA INTERFASE AGUA-SEDIMENTO

4.1. ANTECEDENTES

4.1.1. Concepto de regeneración bentónica de nutrientes

La regeneración de nutrientes es el resultado de un elevado número de procesos físicos, químicos y biológicos, a través de los cuales se produce la mineralización parcial o total de la materia orgánica, devolviendo el C, N y P a sus formas inorgánicas menos energéticas, y su difusión hacia zonas donde pueden volver a ser reutilizados por los productores primarios.

Este conjunto de procesos permite el sostenimiento de la productividad primaria en los ecosistemas acuáticos. La existencia del fenómeno de la regeneración, así como su importancia relativa en la dinámica de nutrientes, se pusieron de manifiesto a partir de los trabajos de Atkins (1930) y Cooper (1933) realizados en las costas inglesas, en los que se determinó de forma sistemática la concentración de nutrientes en aguas superficiales. Encontraron que la concentración de nutrientes era insuficiente para mantener la productividad primaria de la zona, principalmente en los meses de verano. Por ello, se propuso por primera vez el concepto de regeneración como el rápido reciclaje de los nutrientes, que tiene una extraordinaria importancia en el medio marino.

A nivel oceánico, la mayor parte de la regeneración ocurre en la columna de agua (Grill y Richards, 1964; Wollast, 1998). La regeneración de nutrientes en la columna de agua se produce a través de varios procesos, la mayoría de los cuales ocurren en la zona fótica. Entre estos procesos pueden destacarse la excreción heterotrófica, la exudación y, principalmente, la producción bacteriana (Kiørboe, 1996).

El zooplancton regenera nutrientes por excreción heterotrófica de amonio, además de urea, aminoácidos y P inorgánico (Fisher et al., 1982; Liss y Galloway, 1993), siendo la mayoría de la excreción debida a microheterótrofos de pequeño tamaño (Fisher et al., 1982; Kiørboe, 1996).

El bucle microbiano asociado a la cadena trófica es esencial en la regeneración de nutrientes en los sistemas marinos (Wollast, 1998). La producción bacteriana es un

proceso muy eficiente y en los sistemas acuáticos representa aproximadamente el 30% de la producción primaria (Cole et al., 1988, citado en Kiorbe 1996). En algunos sistemas, la alta productividad bacteriana puede llegar a ser igual o incluso superior a la producción primaria (e.g. Børsheim, 1992)

La regeneración bentónica de nutrientes es la continuación en el sedimento de la regeneración que ha comenzado en la columna de agua. Se diferencia respecto de la regeneración en la columna de agua en la mayor refractariedad de la materia orgánica que accede al sedimento, así como en la limitación del intercambio de especies con el agua sobrenadante por procesos de difusión dentro del sedimento y a través de la interfase agua-sedimento (Klump y Martens, 1983).

En los sedimentos, existe una mayor acumulación de materia orgánica que en la columna de agua. Por esta razón, las variaciones verticales de la intensidad con que se produce la degradación de la materia orgánica son mucho más acusadas, y la concentración de partículas en el agua intersticial puede llegar a ser hasta cuatro órdenes de magnitud superior a la del agua sobrenadante. Además, el ambiente sedimentario constituye un lugar mucho más idóneo que la columna de agua para el crecimiento de numerosos microorganismos que participan en la degradación de la materia orgánica (Aller y Yingst, 1980; Liu y Kaplan, 1984).

Existen dos razones principales que explican el interés por el estudio de la regeneración bentónica que se ha producido en los últimos 20 años. En primer lugar, el intercambio de sustancias a través de la interfase agua-sedimento es de gran importancia en el control de las concentraciones de ciertas especies en la columna de agua, como el caso del O_2 y de los nutrientes (Hammond et al., 1985; Berelson y Hammond, 1986; Berelson et al., 1987a). De hecho, la interacción entre el sedimento y el agua se considera que es uno de los procesos determinantes en la calidad del agua en distintos sistemas acuáticos, que incluyen ríos, estuarios y áreas costeras (Evans, 2001).

La segunda razón se encuentra relacionada con la información indirecta que proporciona el conocimiento de los flujos bentónicos. En un sistema en estado estacionario, el flujo de especies disueltas a través de cualquier interfase es una medida de las reacciones que están ocurriendo justo debajo de esa interfase. Por tanto, los flujos bentónicos pueden ser utilizados para identificar y cuantificar reacciones diagenéticas que se están produciendo en el sedimento (Berner, 1980; Hammond et al., 1985).

4.1.2. Factores que afectan a la regeneración bentónica de nutrientes

La intensidad de las reacciones diagenéticas están controladas por factores externos, como la temperatura, la velocidad de sedimentación y las características químicas de la lámina de agua sobrenadante en contacto con el sedimento (Sholkovitz, 1973), así como por la calidad y cantidad de la materia orgánica depositada y la disponibilidad de los distintos oxidantes utilizados en su diagénesis (Wollast, 1998). Además, los flujos bentónicos pueden estar potenciados por otros mecanismos de transporte diferentes a la difusión, generalmente relacionados con factores biológicos (bioturbación, bioirrigación) y físicos (olas y corrientes, resuspensión, ...) (Goldhaber et al., 1977; Martens et al., 1978; Hammond et al., 1985; Ray y Aller, 1985).

A continuación, se describen los principales factores que condicionan los flujos bentónicos.

a) Temperatura

La influencia que tiene este parámetro sobre la regeneración bentónica de nutrientes se debe al efecto que posee sobre el metabolismo microbiano, las velocidades de las reacciones en el sedimento y el transporte de especies en el agua intersticial y en la interfase (Fisher et al., 1982; Klump y Martens, 1989; Yoon y Berner, 1992; Nicholson y Longmore, 1999; Cermelj et al., 2001).

A este respecto, se ha encontrado que, variaciones anuales de la temperatura del agua mayores a 20 ºC, pueden inducir cambios de hasta de un orden de magnitud en el metabolismo bentónico, la regeneración de nutrientes y el intercambio iónico en la interfase (Klump y Martens, 1989). Esta estacionalidad es debida en su mayor parte a la respuesta biológica a las oscilaciones de la temperatura (Klump y Martens, 1989; Nicholson y Longmore, 1999; Clavero et al., 2000). De todos los procesos de degradación de la materia orgánica, la sulfatorreducción es la más sensible a los cambios de temperatura (Nedwell y Floodgate, 1972; Klump y Martens, 1989). Algunos autores sugieren que los altos valores de sulfatorreducción que tienen lugar en verano pueden producir un aumento de la liberación de N y P desde el sedimento (Jørgensen y Sørensen, 1985; Klump y Martens, 1987). En el caso del Si, la temperatura es el principal factor que controla su producción e intercambio a través de la interfase agua-sedimento (Cermelj et al., 2001).

De esta forma, los valores más altos de flujos bentónicos se obtienen generalmente al final de la primavera y en verano (Reay et al., 1995). Klump y Martens (1989) encontraron que hasta el 60% de los flujos anuales de C y N, y el 90% de P se obtienen entre Junio y Septiembre. En los meses de verano, se produce hasta el 80% de la remineralización de la materia orgánica lábil en los 10 cm superficiales del sedimento. Son muchos los autores que han descrito altas correlaciones positivas entre los flujos bentónicos y la temperatura (Dollar et al., 1991; Clavero et al., 2000).

En el caso del fosfato, esta dependencia con la temperatura no se encuentra tan bien establecida, sobre todo en sistemas donde existe una elevada reactividad química del mismo en el agua intersticial (Klump y Martens, 1989).

En sistemas acuáticos, la influencia de la temperatura sobre la regeneración bentónica también se ha relacionado con su acoplamiento con la producción primaria en la columna de agua (Hammond et al., 1985; Dollar et al., 1991). En primavera, la mayor intensidad de luz provoca también un aumento de la producción primaria y de la respiración en la columna de agua. En verano, sedimenta parte de ese material particulado generado en primavera. De esta forma, el aumento de la temperatura y de la disponibilidad de materia orgánica lábil son las responsables de la intensificación de la respiración bentónica, que puede llegar a exceder a la que se produce en la columna de agua (Dollar et al., 1991). Generalmente, existe un ligero desacoplamiento entre la deposición y la descomposición de la materia orgánica, de forma que los máximos de velocidad de reacción, gradientes de concentración y flujos se observan antes que el de temperatura (Klump y Martens, 1989).

En zonas donde la irrigación de la macrofauna es intensa, pueden no detectarse las variaciones estacionales. La macrofauna puede verse afectada por la anoxia de los sedimentos superficiales durante el verano que, junto con el aumento de la actividad de la macrofauna con la disminución de la temperatura, inciden directamente sobre los flujos bentónicos (Klump y Martens, 1981).

b) Velocidad de sedimentación

La intensidad con que se produce la sedimentación es muy variable, y a su vez depende de multitud de factores, como la profundidad de la columna de agua, las condiciones hidrodinámicas del sistema, la productividad primaria y las entradas de materia de diferente origen a la zona.

Por regla general, en sistemas con baja sedimentación la descomposición de la materia orgánica ocurre preferentemente cerca de la interfase (Klump y Martens, 1989). Por el contrario, el rápido enterramiento de la materia orgánica metabolizable de sistemas con una alta velocidad de sedimentación provoca que la degradación primaria ocurra a mayor profundidad en el sedimento (Aller et al., 1985; Klump y Martens, 1989). Bajo estas condiciones, disminuye la eficiencia del reciclaje de nutrientes y se almacena una alta proporción de materia orgánica reactiva en el sedimento (Aller et al., 1985; Giordani et al., 1992). De hecho, si se consideran ciclos anuales, existe relación entre la sedimentación de materia orgánica y la cantidad de materia orgánica mineralizada en el sedimento (Nixon, 1981).

c) Materia orgánica

La composición de la materia orgánica que se incorpora al sedimento superficial afecta a la magnitud y a la velocidad de los flujos bentónicos (Clavero et al., 2000). La materia orgánica puede llegar al sedimento en diferentes estadios de degradación, como resultado de la regeneración parcial en la columna de agua y de su origen primario.

La materia orgánica de origen terrestre suele ser más refractaria a la degradación microbiana, debido tanto a su propia naturaleza como a que ha sido degradada varias veces durante su tránsito hasta llegar al medio marino (Barbanti et al., 1995). Sin embargo, la materia orgánica proveniente de organismos marinos es relativamente lábil y fácil de degradar. Los microorganismos actúan preferentemente sobre la materia orgánica más lábil (Klump y Martens, 1989), de origen marino, y luego sobre la de origen terrestre, lo que produce un progresivo enriquecimiento de material terrestre refractario en el sedimento a medida que transcurre la diagenésis (Barbanti et al., 1995).

Los principales factores que determinan la clase y abundancia de compuestos orgánicos preservados en sedimento profundo son: el tipo de material fuente, la disponibilidad de aceptores de electrones, la velocidad de sedimentación y la actividad de la macrofauna (Aller y Mackin, 1984; Aller et al., 1985; Wollast, 1998). Canfield (1989b) destaca la importancia del ambiente químico en el sedimento sobre la preservación de la materia orgánica, ya que las bacterias anaerobias tienen una capacidad inferior para la descomposición de la materia orgánica que las bacterias aerobias.

Las relaciones entre los diferentes elementos que componen el sedimento y entre los diferentes flujos bentónicos, aportan evidencias sobre el material fuente utilizado en la diagenésis y la naturaleza de los procesos metabólicos que están ocurriendo en el

sedimento. En la tabla 3.7 del capítulo anterior se detallan algunos valores típicos de relaciones entre los principales elementos constitutivos de diferentes tipos de materia orgánica.

La más utilizada es la relación de Redfield, que corresponde a la composición media del fitoplancton marino y que, en principio, describiría la materia orgánica autóctona cuando accede al sedimento. Las variaciones encontradas respecto a esta relación son el resultado de la degradación de la materia orgánica en el mismo sedimento, y también del origen de la materia orgánica y a su estado de degradación cuando se incorporó al sedimento (Barbanti et al., 1995).

En principio, la estequiometría entre los flujos bentónicos de las diferentes especies debería ser similar a las relaciones C/N/P de la materia orgánica que se está degradando. Sin embargo, ya que pueden estar ocurriendo de forma simultánea varios procesos, la interpretación de la relación entre los flujos bentónicos de NH_4^+ y HPO_4^{2-} respecto a la composición de fitoplancton debe hacerse de forma cautelosa, principalmente en sistemas que están sujetos a la entrada de material alóctono con relaciones N/P variables (Fisher et al., 1982).

Una disminución de la relación entre los flujos bentónicos de N y P puede ser en parte resultado de la desnitrificación (Seitzinger et al., 1984; Sweerts et al., 1991; Giordani et al., 1992). La pérdida de N_2 en este proceso provoca que exista un déficit relativo de los flujos de N a la columna de agua respecto a los flujos de P, que pueden alcanzar hasta un 60% cuando se utiliza como base de cálculo los flujos de P, y un 42% si se refiere a los flujos de C (Dollar et al., 1991). Debido a procesos de desnitrificación se puede perder hasta un 50% del N liberado en la degradación de la materia orgánica en los milímetros más superficiales de la columna de sedimento (DeGobbis et al., 1986, citado en Giordani et al., 1992; Giordani et al., 1992).

d) Tipo de sedimento

Otra característica del sedimento que influye en la intensidad de la regeneración bentónica es la porosidad y el tamaño de partícula. Existe una relación inversa entre el tamaño de partícula y la capacidad de retención de materia orgánica por el sedimento (Dale, 1974) y, por tanto, el sedimento con mayor porosidad tiende a acumular mayor cantidad de materia orgánica factible de ser metabolizada. Por otra parte, a medida que aumenta la porosidad, lo hace también la superficie específica, y se favorece la colonización bacteriana y, por tanto, la intensidad de los procesos diagenéticos (Dale,

1974). En general, los flujos de nutrientes suelen ser mayores en sedimento finos o fangosos que en sedimento arenosos (Reay et al., 1995; Bolalek y Graca, 1996).

e) Características de la columna de agua

Las características físico-químicas de la columna de agua también pueden influir en el intercambio de especies a través de la interfase agua-sedimento. Por ejemplo, un aumento de pH puede provocar la liberación de P, sobre todo en sedimentos calcáreos con un bajo contenido en Fe (Istvanovics y Pettersson, 1998). Cuando el pH del agua sobrenadante alcanza valores de 9.5-10, valores de pH que pueden ser alcanzados como consecuencia de una intensa fotosíntesis, se produce un marcado incremento del flujo de fosfato desde el sedimento hacia la columna de agua, probablemente relacionado con una disminución de la adsorción de fosfato sobre hidróxidos de Fe (Seitzinger, 1991). También se asocia esta liberación de P a valores altos de pH a la disolución de compuestos amorfos de P-Al bajo estas condiciones (Broderick, 1986). En condiciones naturales, el aumento del pH con la fotosíntesis en la columna de agua, provoca el incremento de los flujos de P desde el sedimento que a su vez estimula la fotosíntesis, produciéndose un acoplamiento entre ambos procesos (Seitzinger, 1991).

La regeneración bentónica también puede estar afectada por la concentración de O_2 en la columna de agua, aunque este punto se encuentra muy debatido en la bibliografía. Emerson (1985) encontró que la velocidad de respiración óxica en el sedimento podría decrecer con la disminución de los niveles de O_2 en el agua próxima al fondo. Por contra, Jahnke et al. (1990) sostiene que la regeneración óxica en los sistemas estudiados por ellos no está controlada por la concentración de O_2 en el fondo, pero sí por la demanda de O_2 del sedimento. Sin embargo, en otros estudios (Pamatmat y Banse, 1969) no detectaron una dependencia entre el consumo de O_2 y los niveles de O_2 en el fondo. Además, para nutrientes como el HPO_4^{2-}, las condiciones redox condicionan considerablemente su liberación o retención por parte del sedimento (Klump y Martens, 1981; Koop et al., 1990; Sundby et al., 1992; Gunnars y Blomqvist, 1997).

f) Procesos físicos

Existen distintos procesos físicos que influyen sobre el intercambio de especies entre el sedimento y la columna de agua.

La resuspensión del sedimento debido a la acción del oleaje constituye un mecanismo capaz de potenciar los flujos bentónicos (Klump y Martens, 1981; Hammond et al., 1985). La resuspensión del sedimento origina la mezcla directa del agua intersticial de los sedimentos superficiales con el agua sobrenadante y, además, aumenta la disponibilidad de oxígeno en zonas del sedimento que se encuentran en condiciones anóxicas.

Los procesos de advección del agua intersticial en sedimentos intermareales por acción de las mareas contribuyen en gran medida al enriquecimiento de nutrientes en la columna de agua, y han sido citados como uno de los principales mecanismos responsables de la exportación de nutrientes en ecosistemas litorales (Whiting y Childers, 1989).

La irrigación de sedimentos anóxicos debido a la ebullición de gases desde su interior constituye otro proceso que actúa sobre la intensidad del intercambio a través de la interfase (Klump y Martens, 1981; Hammond et al., 1985). Por una parte, la creación de tubos, como consecuencia de la ebullición de gases aumenta la relación superficie/volumen disponible para el intercambio químico. Además, a través de estos tubos se produce un importante intercambio de especies con el agua intersticial en dirección axial.

Puesto que el agua de los tubos está relativamente estancada, el contacto prolongado del agua intersticial del fondo puede conseguir elevadas concentraciones de nutrientes en su interior y potenciar el transporte durante la ebullición de burbujas de gas (Klump y Martens, 1981).

Todos estos mecanismos provocan que aumenten el tiempo y la profundidad de la degradación óxica de la materia orgánica y, de este modo, se reduce la importancia relativa de otras reacciones diagenéticas en el interior del sedimento (Barbanti et al., 1995).

g) Procesos biológicos

Las comunidades bentónicas pueden provocar alteraciones físicas en el sedimento, como las producidas por la macrofauna con la creación de estructuras, o incidir directamente sobre la concentración e intercambio de los solutos como hacen los autrótofos bénticos.

Los efectos de la bioturbación pueden incluir el aumento de la superficie del sedimento por creación de diferentes estructuras, la mezcla física del sedimento, la biodifusión, la bioirrigación, la generación de gradientes redox horizontales, verticales y esféricos

(McCaffrey et al., 1980; Klump y Martens, 1981; Giordani y Hammond, 1985; Hammond et al., 1985; Devol, 1987; Nicholson et al., 1999).

La acción de la macrofauna se debe principalmente a los invertebrados bentónicos, y se caracteriza por la creación de estructuras irrigadoras que mezclan y oxigenan los sedimentos, lo que sostiene a la comunidad bacteriana aeróbica remineralizando la materia orgánica a varios centímetros por debajo de la interfase agua-sedimento (Nicholson y Longmore, 1999).

En el caso del NH_4^+, la acción de los invertebrados bentónicos puede influir sobre la intensidad de la nitrificación al introducir O_2 dentro de los microambientes generados en las paredes de los tubos de irrigación (Aller et al., 1985). El movimiento de la macrofauna puede provocar también la rotura de la microzona superficial oxidada, lo que genera una rápida liberación de P producido bajo condiciones anóxicas, especialmente en sedimentos con un alto contenido de Fe (Istvanovics y Pettersson, 1998). En sedimentos anóxicos con alta cantidad de carbonatos, la irrigación puede cambiar sustancialmente la ruta de descomposición de la materia orgánica, por bombeo de agua con O_2 a través de los tubos de irrigación y mezclando sedimento superficial oxidado con las capas anóxicas subsuperficiales (Cermelj et al., 2001).

La velocidad de irrigación de organismos bentónicos puede llegar a ser muy alta. Por ejemplo, en la bahía de Port Phillips se ha estimado que puede llegar a procesar hasta $8 \cdot 10^5$ t de sedimento diariamente (Bird, 1994, citado en Nicholson y Longmore, 1999).

Además, las paredes de los tubos creados por la infauna bentónica aumenta la superficie de la interfase agua-sedimento y, por tanto, se produce un aumento del intercambio de solutos provenientes de la diagénesis de la materia orgánica (Clavero et al., 1991; Nicholson y Longmore, 1999; Nicholson et al., 1999).

El resultado final es que la difusión simple de los metabolitos se ve potenciada por el transporte advectivo guiado por la macrofauna, que provoca que los flujos bentónicos encontrados sean mucho más altos que los calculados por difusión simple (Devol, 1987; Devol et al., 1997; Clavero et al., 1991). Se han encontrado flujos bentónicos de HPO_4^{2-}, $Si(OH)_4$ y NH_4^+ entre 1 y 10 veces más altos respectivamente que los calculados por difusión molecular, probablemente debido a la acción de la macrofauna en el sedimento (McCaffrey et al., 1980; Lyons et al., 1982; Hammond et al., 1985; Devol, 1987; López et al., 1995; Hammond et al., 1999;).

Incluso se han realizado modelos que evalúan el efecto de la macrofauna bentónica sobre los procesos de intercambio en la interfase. McCaffrey et al. (1980) propusieron dos modelos, haciendo una distinción entre biodifusión y bombeo producidos por la macrofauna bentónica. Como "biodifusión" se considera el proceso aleatorio por el cual los organismos mueven agua a través del sedimento isotrópicamente, y da como resultado la difusión simple de los metabolitos más el transporte advectivo provocado por la infauna, que sería el proceso dominante. En el bombeo de agua a través de los tubos de irrigación ("biopumping") los organismos dirigen el transporte de material entre el sedimento y la capa de agua sobrenadante. En este caso, el modelo asume que el transporte de los metabolitos se produce por difusión simple más "biopumping" (McCaffrey et al., 1980).

La acción de la macrofauna bentónica sobre los flujos de nutrientes en la interfase se ha puesto de manifiesto en numerosos estudios realizados con trazadores como ^{222}Rn (Hammond et al., 1984, citado en Giordani et al., 1992; Giordani y Hammond, 1985), ^{22}Na (McCaffrey et al., 1980) y ^{3}H (Emerson et al., 1984). Por ejemplo, a partir de los flujos de ^{222}Rn en diferentes sistemas, se observa que existen procesos diferentes a la simple difusión molecular que son importantes en el control del transporte en la interfase agua-sedimento. En este sentido, la actividad de la macrofauna es responsable de la suavización de los perfiles verticales de concentración en el agua intersticial en la zona más superficial del sedimento, o de la presencia de mínimos relativos de concentración (Aller et al., 1985). La potenciación por parte de la macrofauna produce que los flujos bentónicos de nutrientes y Rn sean superiores en más de un orden de magnitud a los calculados por difusión molecular unidimensional, (Giordani y Hammond, 1985).

También es importante la influencia de algunos autótrofos bénticos en la regeneración de nutrientes. Por ejemplo, las fanerógamas marinas tienen un papel clave en el ciclo de nutrientes en aguas costeras, porque actúan como una bomba de nutrientes desde el sedimento y/o modifican sus características físico-químicas, las cuales gobiernan a su vez la movilidad de los nutrientes (Vidal, 1988; Havens et al., 2001).

Las macroalgas también pueden influir en la transferencia de nutrientes entre el sedimento y el agua. Valiela et al. (1997) observaron que, en sistemas eutrofizados, las macroalgas toman nutrientes tanto de la columna de agua, como los regenerados en el sedimento por descomposición bacteriana. Este hecho provoca un desacoplamiento del ciclo biogeoquímico entre el sedimento y la columna de agua (Havens et al., 2001) y origina una disminución del crecimiento del fitoplancton.

También se conocen desde hace más de 20 años los efectos sobre la regeneración de nutrientes de las comunidades de microalgas bénticas, que funcionan como un filtro controlando el flujo de nutrientes disueltos en la interfase agua-sedimento (Henriksen et al., 1980; Blackburn y Henriksen, 1983). El funcionamiento de este filtro se debe al menos a dos procesos algales: la asimilación nutrientes y la oxigenación fotosintética de la superficie del sedimento. Además del O_2 y el flujo de NH_4^+, que puede disminuir de forma importante, se puede inhibir la desnitrificación en zonas con poco N (Sundbäck et al., 2000).

Asimismo, hay que tener en cuenta que tanto los autótrofos como los heterótrofos bentónicos constituyen una entrada directa al sedimento de materia orgánica autóctona, que puede ser regenerada con facilidad.

4.1.3. Acoplamiento de la regeneración bentónica con la productividad primaria de la columna de agua

La regeneración bentónica de nutrientes depende en una proporción importante de la materia orgánica que llega al sedimento desde la columna de agua. Por tanto, todos los procesos que estén afectando a la producción primaria, en primer lugar, y a la producción secundaria de la columna de agua, incidirán directamente sobre la producción bentónica.

En principio, la regeneración bentónica será mayor en aquellos sedimentos que se encuentran bajo una columna de agua altamente productiva (Nixon, 1981; Fisher et al., 1982). Además, parte de esa producción debe llegar al fondo, lo cual se ve favorecido por una sedimentación relativamente alta, así como por la desconexión entre productores primarios y consumidores en la columna de agua, que conlleva un mayor flujo vertical de materia. Sin embargo, una excesiva sedimentación puede interferir en el desarrollo de las comunidades bentónicas y en la intensidad de la regeneración de la materia orgánica que se acumula en sedimentos profundos (Aller et al., 1985).

El aumento del material suspendido, las perturbaciones físicas del fondo y cambios de la sedimentación neta del sistema inhiben la producción primaria de materia orgánica en la columna de agua y el establecimiento de una comunidad bentónica bien definida (Aller et al., 1985). En general, las áreas con menor reactividad corresponden a zonas de mayor velocidad de sedimentación (DeMaster et al., 1983), y están bajo una columna de agua con alto contenido de material en suspensión (0.5 a 1.5 g/L, Milliaman et al.,1983). En estos sistemas existe una inhibición de la productividad del fitoplancton debido a la alta

concentración del material en suspensión y/ o al alto transporte vertical del material particulado.

Como resultado de ello, la materia orgánica depositada en las regiones de alta velocidad de sedimentación y alto contenido de material en suspensión en la columna de agua posee una relativamente escasa cantidad de material reactivo planctónico rico en compuestos con N lábil, en comparación con regiones circundantes con menor turbidez y aguas más productivas (Aller et al., 1985).

En sistemas con elevadas entradas de material terrestre, la proporción de material planctónico que accede al sedimento es relativamente baja, y de este modo existe una fuerte disminución de la reactividad total aparente de estos depósitos (Aller y Mackin, 1984).

Aller et al. (1985) habla de la “Paradoja Diagenética”, que hace referencia a la interacción entre la comunidad bentónica y las características de la sedimentación. Esta paradoja establece que la intensidad de la regeneración bentónica en el sedimento es mayor en zonas con velocidades de sedimentación intermedias y, por tanto, con una reactividad inicial menor en el sedimento, ya que en sistemas con elevadas cantidades de material en suspensión y alta velocidad de sedimentación, la producción en la columna de agua está limitada.

A su vez, la regeneración bentónica de nutrientes puede actuar como un estimulador de la producción primaria de la columna de agua adyacente. Cuando la materia orgánica se acumula en el sedimento debido a la alta productividad, este sedimento puede actuar como fuente de N y P, aumentando a su vez la producción primaria en la zona (Furrer et al., 1996; Van Cappellen y Gaillard, 1996).

La exportación de materia orgánica de la columna de agua al sedimento en sistemas oceánicos suele ser sólo una pequeña fracción de la producción primaria, debido al equilibrio existente entre el consumo y los requerimientos de la zona fótica (Wollast, 1998). A modo de ejemplo, Charpy-Raubaud et al. (1996) encontraron en un arrecife con mucha materia orgánica, que los flujos de N y P representan el 6-4% de las deposiciones de N y P, y entre 0.1 y 6.8% del requerimiento de N, y 0.1-1.7% del requerimiento de P para los productores primarios.

4.1.4. Importancia de la regeneración bentónica en las zonas litorales

Estas zonas se caracterizan principalmente por que tienen una menor profundidad y, por tanto, una mayor relación entre la superficie del sedimento y el volumen de agua. Esta alta relación superficie/volumen en muchos sistemas costeros hace que aumente la importancia relativa de la interacción agua-sedimento (Nowicki y Nixon, 1985; Sand-Jensen y Borum, 1991; Grenz et al., 2000). Por eso, la regeneración bentónica de nutrientes adquiere una especial relevancia en los sistemas costeros o litorales, particularmente con respecto a la dinámica del N y del P (Vidal, 1988; Wollast, 1993).

Además, al ser los ecosistemas litorales una frontera entre el sistema terrestre y el marino, reciben directamente altas entradas de nutrientes naturales y/o antropogénicos desde estuarios, bahías, marismas, etc. (Aller et al., 1985). Alrededor del 90% de los flujos globales de material de origen fluvial queda con frecuencia atrapado en la plataforma continental y en grandes deltas (Gibbs, 1981).

Debido a que los sistemas costeros están fertilizados por ríos, afloramientos costeros o por intrusión de aguas profundas en la plataforma, alrededor del 30% de la producción primaria oceánica tiene lugar dentro del 10% de la extensión de los océanos que comprende estas zonas (Jørgensen, 1996). De hecho, existe una fuerte correlación entre la productividad del fitoplancton, la profundidad de la columna de agua y la sedimentación en los sistemas marinos (e.g., Suess, 1980; Hargrave, 1984).

Los sistemas litorales se caracterizan por poseer una productividad primaria cercana al doble de la observada en el océano abierto. Además, la alta eficiencia del reciclaje de la materia orgánica en la columna de agua en los sistemas oceánicos hace que los flujos de materia orgánica que accede al sedimento sea un orden de magnitud menor que en los sistemas litorales (Wollast, 1998). De esta forma, en los sistemas litorales sólo una pequeña fracción del material detrítico es utilizada por los predadores o por bacterias, de forma que sólo se regenera en la columna de agua aproximadamente un 30% de la producción primaria. El 70% restante es transferido al sedimento o exportado a través del margen continental a aguas oceánicas (Wollast, 1998). Por el contrario, en los océanos tan sólo un 4-5% de la producción total llega al sedimento (Mackenzie et al., 1993).

Por lo tanto, la elevada proporción de la productividad primaria que accede a los sedimentos en las zonas costeras produce una intensificación del acoplamiento entre la actividad biológica pelágica y bentónica (Wollast, 1993). En general, entre el 25 y el 50% de la materia orgánica producida por la comunidad planctónica local es incorporada al

sedimento (Nixon, 1981; Wollast, 1991), donde es mineralizada y sólo un 10% llega a ser almacenada permanentemente (Berner, 1982).

Berner (1978) considera que en las zonas costeras las interacciones bentónico-pelágicas suceden en una escala de tiempo y espacio más corta, la materia orgánica accede al sedimento en mayor cantidad y en un estado de menor degradación, a lo que se suma la alta variabilidad de las condiciones físicas de estos sistemas.

Puesto que una parte importante de la materia orgánica que se deposita en el sedimento proviene de la producción primaria en esta zona, ésta posee un carácter relativamente lábil (Rittenberg et al., 1955; Borodovskiy, 1965; Sholkovitz, 1973; Suess, 1976). En sistemas costeros, donde las entradas sedimentarias son muy altas, la remineralización de los desechos orgánicos mediada microbiológicamente es un camino importante para el reciclaje, y puede llegar a suplir una fracción significativa de los requerimientos de nutrientes de los productores primarios del agua sobrenadante (Seki et al., 1968; Davies, 1975; Smith, 1975; Nixon et al., 1976; Rowe et al., 1977; Billen, 1978; Gómez-Parra y Forja, 1993; Wollast, 1993).

En sistemas marinos costeros, con aguas poco profundas y sedimentos finos, la regeneración bentónica constituye uno de los procesos más importantes en el ciclo biogeoquímico de nutrientes. De hecho, determina la cantidad de nutrientes preservados en el sedimento frente la reciclada al agua mediante flujos bentónicos (Aller, 1980a y b; Elderfield, 1981; Klump y Martens, 1981; Rosenfeld, 1981; Hammond et al., 1985). La liberación de nutrientes por regeneración bentónica proporciona una fracción importante de los requerimientos de los productores primarios en la columna de agua (Dollar et al., 1991). Hasta un 79% del N y el 75% del P demandado por el fitoplancton son suministrados directamente por los flujos bentónicos (Fisher et al., 1982), aunque estos valores suelen ser menores y muy variables dependiendo de las características propias de cada sistema (Boyton et al., 1980; Callender y Hammond, 1982; Fisher et al, 1982; Rizzo, 1990; Reay et al., 1995). La importancia de la interacción entre el agua y el sedimento en zonas costeras ha sido demostrada en términos tanto de la dinámica de nutrientes como del O_2 (Zeitzschel, 1979; Garber, 1987).

Además, en las aguas costeras la zona eufótica llega prácticamente al fondo, por lo que los autrótofos bentónicos pueden constituir una fuente significativa de O_2 (Sundbäck et al., 2000) y de materia orgánica sedimentaria fácilmente degradable (Rizzo, 1990).

4.1.5. Técnicas de medida de la regeneración bentónica

Existen diferentes técnicas de medida de la velocidad de intercambio de solutos a través de la interfase agua-sedimento. En este apartado se destacan y discuten las técnicas más comunes encontradas en la bibliografía.

a) Perfiles de concentración en el agua intersticial

A partir de los gradientes verticales de la concentración de nutrientes en el agua intersticial se pueden calcular los flujos difusivos mediante la aplicación de la 1ª ley de Fick, como se ha descrito en el capítulo 3.

El cálculo de los flujos difusivos tiene como ventaja el hecho de que logísticamente es un método relativamente sencillo, con la utilidad añadida de que aporta información adicional acerca de la distribución de especies y de procesos diagenéticos que están ocurriendo en el sedimento (Hammond et al., 1985).

Una de las principales limitaciones que posee se debe a la precisa caracterización del gradiente vertical de concentraciones, necesaria para el cálculo de los flujos difusivos, sobre todo cerca de la interfase (Klump y Martens, 1981; Hammond et al., 1985). Los gradientes estimados normalmente utilizan una resolución espacial insuficiente cerca de la interfase agua-sedimento, lo cual es inherente a la forma de muestreo en los primeros milímetros superficiales sin distorsionarlos. La incertidumbre en el valor de los flujos difusivos es especialmente alta cuando las concentraciones tienden a variar exponencialmente en las proximidades de la interfase (Klump y Martens, 1981). El gradiente de concentración puede desviarse de la función utilizada en la zona más superficial del sedimento, debido a la oxidación aerobia y a otras reacciones no explicables (Aller et al., 1985).

Normalmente, una resolución espacial de 1 cm es suficiente para estimar los flujos difusivos, pero si una fracción importante de la regeneración se produce en los primeros milímetros del sedimento, los flujos difusivos estarían subestimados (Carignan y Lean, 1991). En los últimos años, se han desarrollado diferentes dispositivos equipados con mini y microelectrodos que realizan las medidas de los perfiles "in situ", y que poseen la ventaja de realizar medidas con alta resolución espacial sin distorsionar excesivamente el sedimento (Tengberg et al., 1995).

Asimismo, el transporte de los metabolitos puede no ser unidimensional tal y como se define en la ley de Fick, como en el caso de un sedimento bioturbado (Aller et al., 1985).

Otro problema asociado a la utilización de los flujos difusivos es la imposibilidad de cuantificar el transporte como resultado de procesos no difusivos intensificadores del mismo (Klump y Martens, 1981; Hammond et al., 1985). El método de cálculo de flujos a partir de los perfiles en agua intersticial sólo cuantifica el transporte de solutos debido a procesos de difusión molecular (Nicholson et al., 1999). En condiciones anóxicas, la actividad biológica suele ser baja, y los flujos pueden ser calculados aplicando la ley de Fick (Devol, 1987). En este caso, el flujo predicho por difusión simple está bien relacionado con medidas directas en sedimentos no bioturbados o cuando las velocidades de reacción están atenuadas por debajo de la interfase agua-sedimento (Aller, 1982).

Sin embargo, en sedimentos con una elevada actividad biológica los flujos bentónicos difieren de los calculados por difusión, debido al aumento del intercambio resultante de la actividad de los organismos bentónicos (Aller, 1980; McCffrey et al., 1980; Aller et al., 1985). Estas diferencias son mayores en los sedimentos litorales, donde la densidad de la infauna bentónica es mucho mayor que en el océano abierto (Devol, 1987).

Otro proceso que no se cuantifica en los flujos difusivos es la retirada de nutrientes en la interfase (Klump y Martens, 1981). En algunos casos, los flujos bentónicos de fosfato observados en sedimentos con mucha materia orgánica son menores que los predichos por difusión, como consecuencia de su retirada en la interfase agua-sedimento (Klump y Martens, 1981; Sundby et al., 1992). El proceso más importante que provoca esta retirada de P es la formación de complejos insolubles de Fe-Mn y la adsorción bajo condiciones aerobias (Klump y Martens, 1981; Sundby et al., 1992) y quizás en parte también la captura biológica, por ejemplo, por autótrofos bentónicos (Klump y Martens, 1981).

Por otra parte, la existencia de una interfase de espesor variable también puede afectar al transporte de especies entre el agua y el sedimento (Boudreau y Guinasso, 1982 en Aller et al., 1985; Forja y Gómez-Parra, 1998).

La difusión vertical simple a través de una superficie plana homogénea e imaginaria debe considerarse sólo como una estimación de la velocidad de intercambio a través de la interfase agua-sedimento (Devol, 1987).

b) Incubación de testigos

Es una técnica sencilla y ampliamente utilizada en la determinación de flujos bentónicos a través de la interfase agua-sedimento (Seitzinger et al., 1984; Gunnars y Blomqvist, 1997; Cermelj et al., 2001; Lourey et al., 2001). Sólo se requiere la recogida de testigos de sedimento y su incubación en el laboratorio, generalmente con el mismo agua y a la misma temperatura del sistema considerado. Los flujos se obtienen mediante la medida a determinados intervalos de tiempo de la concentración en el agua sobrenadante de la especie a estudiar.

Puesto que las incubaciones se realizan en el laboratorio, este método permite simular condiciones físico-químicas diferentes (Gunnars y Blomqvist, 1997), incluso también existe la posibilidad de utilizar marcadores radioactivos e inhibidores de determinadas actividades enzimáticas, como es el caso del acetileno en el estudio de la desnitrificación (Christensen et al., 2000).

Uno de los principales inconvenientes que presenta es la dificultad de reproducir en el laboratorio determinadas condiciones físicas y biológicas existentes en el sistema. Además, la macrofauna y autrótofos bentónicos pueden ser perturbados durante el proceso de toma de muestra, lo cual puede afectar de modo importante a los flujos cuantificados mediante esta técnica (Hammond et al., 1985).

En el caso de sistemas pelágicos, hay que considerar la dependencia del metabolismo bacteriano implicado en la regeneración con la presión (Jannash et al., 1976; Smith, 1978).

En suma, la incubación de testigos es satisfactoria para la medida de flujos en muchos casos, pero estos datos habría que interpretarlos con precaución en sedimento donde la macrofauna es importante (Hammond et al., 1985).

c) Medidas con cámaras bentónicas

Este método consiste en aislar una porción de agua y sedimento *in situ,* y determinar la evolución de la concentración de las especies con el tiempo en el interior de la cámara. Se asume que los compuestos considerados constituyen reactivos o productos de la regeneración bentónica de nutrientes en el caso de las cámaras opacas. Este método es de uso muy extendido y se lleva utilizando desde 1969 (Pamatmat y Bansen, 1969).

Las cámaras bentónicas constituyen la técnica que consigue una mejor estimación de los flujos a través de la interfase agua-sedimento, ya que incluyen tanto los efectos por difusión simple como el intercambio activo de nutrientes entre el sedimento y la columna de agua debido a la bioturbación, siendo además el método que produce menos perturbaciones en el sistema natural (Hammond et al., 1985; Berelson et al., 1987a, b; Nicholson et al., 1999). Los flujos calculados con esta técnica representan la velocidad instantánea de transferencia, que es el resultado de procesos biológicos, químicos y físicos (producción de oxígeno por fotosíntesis, respiración, excreción, producción o consumo bacteriano de nutrientes, difusión bioquímica o física, etc.) (Grenz et al., 1991).

Se han realizado muchos estudios para comprobar que las incubaciones con cámaras proporcionan una buena medida de los flujos naturales, tanto en sistemas profundos como en zonas costeras (Pamamtmat y Banse, 1969; Smith et al., 1976; Weiss et al., 1977; Hargrave y Connolly, 1978; Callendar y Hammond, 1979, 1982; Hinga et al., 1979; Martens y Klump, 1980; Nixon et al., 1980; Boynton et al., 1981; Fisher et al., 1982; Berelson y Hammond, 1986; Berelson et al., 1987a, b, 1994; Reay et al., 1995).

En los sistemas litorales, dónde suele existir una elevada heterogeneidad espacial a pequeña escala, son más eficientes los equipos con cámaras múltiples. El muestreo simultáneo de cámaras suministra información sobre esta heterogeneidad espacial y permite una mayor fiabilidad de los flujos experimentales (Nicholson et al., 1999).

La mayoría de las cámaras bentónicas utilizadas hoy en día disponen de algún dispositivo que permite la agitación del agua incubada (Berelson y Hammond, 1986; Berelson et al., 1987a, b; Devol et al., 1997; Nicholson y Longmore, 1999). La turbulencia creada dentro de la cámara debe reproducir el régimen de corrientes cerca de la interfase que existe en condiciones naturales. La velocidad de agitación es crítica ya que puede alterar el espesor y propiedades de la capa límite difusiva que constituye la interfase (Hammond et al., 1985). La difusión a través de la capa límite es la etapa limitante de la velocidad de transferencia, sobre todo para solutos que presentan mayores gradientes de concentración en la interfase (por ejemplo, O_2 y NO_3^-) (Hammond et al., 1985; Berelson y Hammond, 1986; Devol, 1987). De todas formas, no todos los flujos bentónicos están afectados de la misma forma por la existencia de la capa límite. Por ejemplo, Callender y Hammond (1982) sostienen que los flujos de NH_4^+ y de $Si(OH)_4$ presentan poca dependencia con el espesor de la capa límite, debido a que sus reacciones de producción son lentas, en comparación por ejemplo con el consumo de oxígeno.

En numerosos trabajos se ha descrito una curvatura en las variaciones del soluto con el tiempo. Esta curvatura se puede producir por dos motivos e ilustra, cómo una cámara de flujo y el aislamiento de una porción de sedimento, pueden afectar a los flujos "in situ". En primer lugar, una variación de la concentración de especies en el interior de la cámara conlleva una variación del flujo a través de la interfase, que puede ser modelado si se acepta que no existe una variación significativa de las concentraciones en el agua intersticial (Devol, 1987; Forja y Gómez-Parra, 1998). Por otra parte, para cámaras que no posean sistemas de compensación de volumen, la toma de muestras introduce una cantidad análoga de agua sobrenadante que tiende a aumentar la curvatura durante la incubación. Este problema puede ser eliminado si se conoce la evolución de las concentraciones en el exterior de la cámara.

Generalmente, la incubación provoca una disminución de O_2 dentro de la cámara, la cual puede alterar las velocidades de transferencia de nutrientes en la interfase en ambientes óxicos (Hammond et al., 1985; Dollar et al., 1991; Golterman, 1995). Por ejemplo, Bulleid (1984) demostró que hay un cambio en la relación entre los flujos de O_2 y de nutrientes (N y P) cuando se está próximo a condiciones anóxicas ($O_2 < 44$ µM). Por eso, algunos autores procuran que las concentraciones de oxígeno disuelto no disminuyan por debajo de 30 µM durante la incubación (Dollar et al., 1991). En el caso del P, la anoxia incrementa la liberación de fosfato debido a la removilización de complejos insolubles formados presumiblemente en la interfase bajo condiciones óxicas (Klump y Martens, 1981), y la mayor diferencia en el intercambio bentónico de P se produce precisamente en la transición entre condiciones óxicas-anóxicas (Gunnars y Blomqvist, 1997).

También el pH puede variar con mayor rapidez en el interior de la cámara que en el agua del exterior. Se han descrito varios casos donde la liberación de fosfato podría ser explicada completamente por el gran aumento de la solubilidad del apatito debido al descenso de pH (Grenz et al.1991; Golterman, 1995).

Para evitar los problemas derivados de las variaciones de oxígeno disuelto y pH en el interior de la cámara, algunos autores utilizan diferentes sistemas que mantienen estas dos variables al mismo nivel que la columna de agua durante el periodo de incubación (Tengberg et al., 1995).

Otro problema derivado de la utilización de cámaras bentónicas es que los flujos de O_2 subestiman el metabolismo bentónico, ya que también existe liberación de carbono inorgánico disuelto producido a partir de procesos anaerobios (Dollar et al., 1991).

Otros inconvenientes que presenta la cuantificación de flujos bentónicos mediante el uso de cámaras son la dificultad de medir flujos pequeños, que no aportan información acerca de la dependencia con la profundidad de las velocidades de reacción y que para sustancias como el NO_3^- que están envueltas en más de una reacción sólo se puede medir su flujo neto (Hammond et al., 1985).

Algunos autores utilizan de forma simultánea cámaras bentónicas opacas y transparentes con el fin de tener también una estimación de la producción de la comunidad bentónica del sistema, además de la respiración bentónica y la oxidación química de compuestos inorgánicos formados en la diagénesis (Reay et al., 1995; Nicholson y Longmore, 1999).

Aunque hay que tener encuentra que todos los métodos que aíslan una porción de sedimento probablemente alteran los flujos en algún grado, los flujos bentónicos medidos con cámaras agitadas dan estimaciones razonables de flujos “in situ” para solutos cuyo intercambio con el sedimento no está limitado por la presencia de la interfase agua-sedimento. Para solutos limitados por la resistencia en esta subcapa, hay que controlar el grado de agitación para que el espesor de la interfase sea lo más similar posible al que existe fuera de las cámaras (Hammond et al., 1985). Si son conocidos el espesor en el interior y el exterior de la cámara, sería posible corregir los flujos medidos con cámaras respecto al valor “in situ” (Devol, 1987).

4.2. MÉTODO EXPERIMENTAL

4.2.1. Descripción de las cámaras bentónicas

Se utilizaron dos cámaras bentónicas opacas y de forma semiesférica (figura 4.1). Ambas cubren una superficie de 0.385 m^2, y tienen un volumen de 78.3 y 89.8 L respectivamente. En la base están provistas de una pestaña de unos 8 cm que facilita el anclaje de las cámaras en el sedimento y aseguran su estanqueidad. El diseño y funcionamiento de las cámaras es el mismo que se describe en Forja (1991). La superficie de sedimento que cubren las cámaras es elevada, lo que asegura una buena representatividad de los valores de flujos obtenidos, al tener una escasa incidencia en ellos las microheterogeneidades que generalmente presentan los sedimentos de los sistemas costeros.

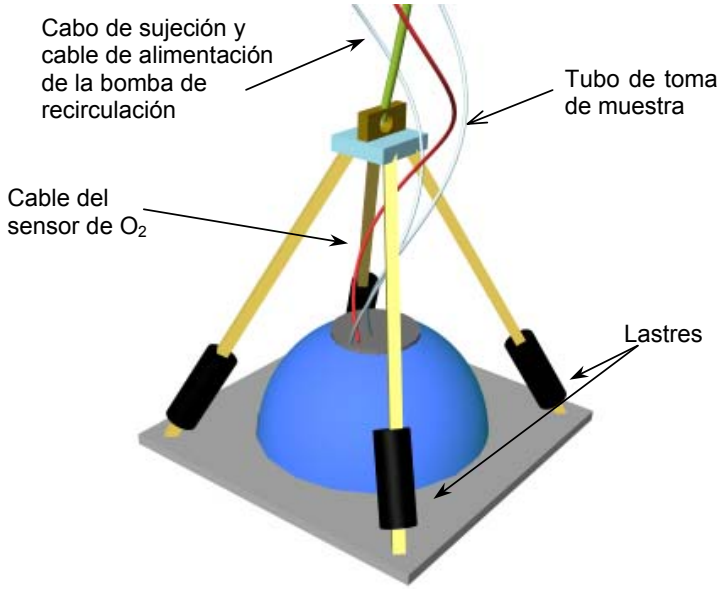


Figura 4.1: Esquema simplificado de la cámara bentónica.

Las cámaras poseen un sistema de agitación continua con bombas de recirculación, de forma que se asegura la mezcla completa del volumen de agua incubado evitando la estratificación, y se simulan en las cámaras las velocidades de corriente habituales en las proximidades del fondo, pero sin producir perturbaciones en el sedimento. Además, la

circulación en el interior de la cámara es necesaria para asegurar el correcto funcionamiento de la membrana del sensor polarográfico de oxígeno disuelto.

La toma de las muestras se realizó desde superficie (figura 4.2), con un dispositivo que permite la aspiración a presión controlada, sin producir la desgasificación de las mismas (Gómez-Parra et al., 1987).

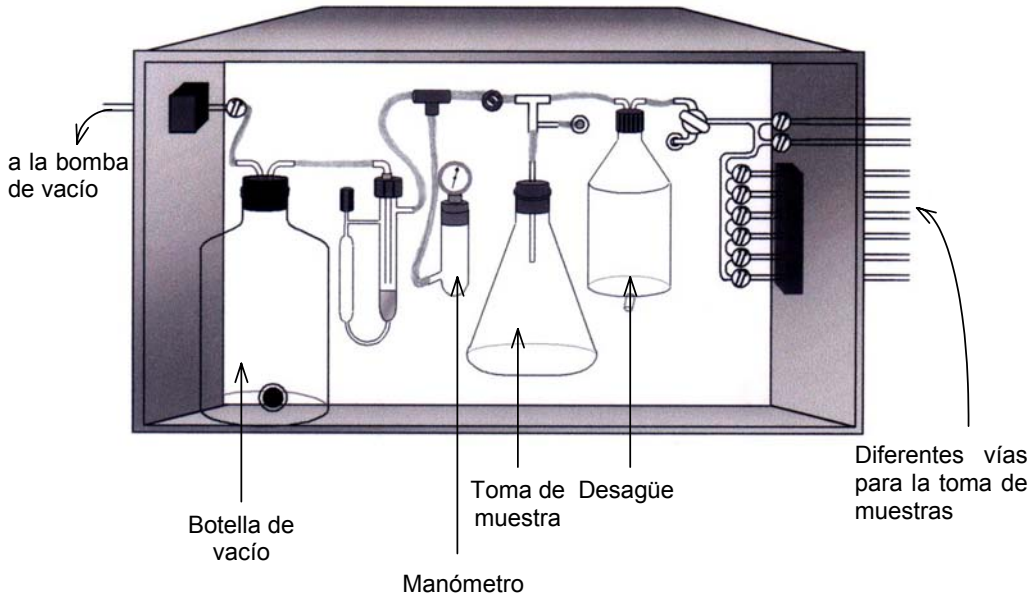


Figura 4.2: Dispositivo diseñado para la toma de muestras de las cámaras bentónicas desde la superficie.

4.2.2. Zonas de estudio

El estudio de la regeneración bentónica de nutrientes mediante el uso de cámaras bentónicas ha sido realizado en varios sistemas costeros de la Península Ibérica. En la tabla 4.1 se detallan el lugar y la fecha de los muestreos que se han llevado a cabo. Las estaciones a las que se hace referencia en esta tabla han sido descritas con anterioridad en el apartado 2.1.

Tabla 4.1: Zonas de muestreo, nomenclatura y fecha de cada uno de ellos.

	Zona	Nomenclatura	Fecha
Bahía de Cádiz	Puerto Real	PR1	4/12/97
		PR2	25/2/98
		PR3	12/11/98
	Sancti Petri	G0	24/7/96
		G1	11/12/97
		G2	5/3/98
		G3	11/11/98
	Esperanza S.XIX	CC	2/7/97
Río Palmones	P1	P1C	1-3/4/97
	P2	P2A, P2B, P2C, P2D	21-24/7/97
	P3	P3B, P3C, P3D	19-22/1/98
	P4	P4A, P4B, P4C, P4D	20-22/7/98
	P5	P5A, P5B, P5C, P5D	19-22/7/99
	Desembocadura del Tinto y el Odiel	H1B, H1C	10-11/6/96
		H2A, H2B, H2C, H2D	14-16/9/98
	Río Asón	SA1, SA2, SA3, SA4, SA5	9-11/6/98
	Ría de Suances	SU4, SU5	5-7/6/98
	Urdaibai	UR1, UR2, UR3, UR4, UR5	13-15/6/98

4.2.3. Estrategia de muestreo

Las cámaras fueron fondeadas con ayuda de buzos con objeto de asegurar la idoneidad del lugar y el anclaje de las mismas en el sedimento.

Se recogieron muestras cada 30 min aproximadamente de cada una de las cámaras. La temperatura y la concentración de oxígeno disuelto fueron medidas inmediatamente después de la obtención de la muestra, y las alícuotas destinadas al análisis de nutrientes se conservaron a 4 ºC y oscuridad hasta su posterior traslado al laboratorio. Además, en las muestras iniciales y finales, se determinó la salinidad en el interior de las cámaras.

El período total de fondeo fue variable, con un mínimo de 4 h en la mayoría de los muestreos. Este período se amplió en los sistemas en los que también se estudiaron la evolución circadiana de nutrientes en la columna de agua, llegándose incluso a las 24 h en algunos casos.

También se tomaron muestras de sedimento en las proximidades de las cámaras con una draga tipo Van Veen, para la determinación del contenido en carbono orgánico y la granulometría.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el anexo III de este trabajo se muestra la evolución de la concentración de los nutrientes y del oxígeno disuelto en el interior de las cámaras bentónicas para los diferentes muestreos realizados en las zonas de estudio. Asimismo, se han superpuesto los ajustes de los datos experimentales frente al tiempo que se han utilizado para el cálculo de los flujos a través de la interfase agua-sedimento.

En todos los casos, se aprecia una disminución lineal de la concentración de oxígeno disuelto en el interior de las cámaras. Este consumo se debe principalmente a la oxidación de la materia orgánica del sedimento y a la oxidación de determinados compuestos inorgánicos en estado reducido, que se producen en la diagénesis a mayores profundidades.

El amonio también presenta un comportamiento similar en todas las estaciones, con un aumento de su concentración durante la incubación, aunque en este caso se han encontrado variaciones tanto lineales como exponenciales. Esta liberación de amonio desde el sedimento es consecuencia de la diagénesis de la materia orgánica.

Para el resto de los nutrientes, se han encontrado variaciones diferentes en función del sistema estudiado. Así por ejemplo, en todos los muestreos realizados en la bahía de Cádiz y en la mayoría de los realizados en el estuario del río Palmones se observa un aumento de la concentración de fosfato con el tiempo. Sin embargo, existe una evolución inversa en la mayoría de las cámaras del sistema del Tinto y el Odiel y de los estuarios del norte de la Península Ibérica estudiados.

El silicato presenta, en la mayoría de las estaciones, un aumento de su concentración con el tiempo, y sólo se aprecia el comportamiento contrario en tres muestreos (P3D, SA3 y SA4).

El intervalo de variación de la concentración de nitrato y nitrito en el interior de las cámaras es menor que para el resto de los nutrientes, y no presenta, en principio, una tendencia bien definida, encontrándose tanto aumento como disminución de la concentración de estos nutrientes en el interior de las cámaras.

4.3.1. Flujos bentónicos de nutrientes y de oxígeno en las diferentes estaciones de estudio

El cálculo de los flujos a través de la interfase agua-sedimento se ha realizado a partir del ajuste a una ecuación de tipo exponencial o lineal de los datos de concentración en el interior de las cámaras frente al tiempo. El valor de los flujos "in situ" se obtiene mediante la expresión:

$$J_S = (dC/dt) \cdot R^{-1}$$

donde dC/dt es la derivada inicial de la concentración frente al tiempo y R la relación superficie-volumen para cada una de las cámaras utilizadas (5.5979 m^{-1} para la cámara 1 y 4.8810 m^{-1} para la cámara 2). Valores negativos de estos flujos indican que hay un consumo de la especie por parte del sedimento.

En la figura 4.3, se muestra un ejemplo de la evolución de la concentración de las diferentes especies en el interior de las cámaras bentónicas, y se observa la gran similitud que se ha encontrado entre las dos cámaras empleadas en este trabajo. En esta figura también se puede comprobar que, en este caso concreto, los ajustes fueron lineales y con altos coeficientes de correlación.

Conviene destacar que no todos los fondeos que se han realizado han podido utilizarse para el cálculo de los flujos "in situ". En algunas ocasiones se encontró un aumento de la concentración del oxígeno disuelto, que suele ir acompañado de una disminución de la concentración del amonio, y es indicativo de que la cámara no estaba bien anclada en el sedimento, y por tanto, se estaba produciendo un intercambio de agua con el exterior.

En otros casos, como algunos de los fondeos de la ría de Suances, no se han utilizado los datos experimentales debido a la baja concentración de oxígeno disuelto en el interior de las cámaras durante todo el fondeo, como en el caso de SU1 y SU3. En este último caso, como se puede observar en la figura 4.4, su concentración no llegó a 31 μM. Bajo estas condiciones, tanto la intensidad con que se produce la oxidación aerobia de la materia orgánica, como el comportamiento de los nutrientes en la interfase agua-sedimento pueden verse afectados (Seitzinger et al., 1984; Dollar et al., 1991) y las medidas de flujos bentónicos obtenidos pueden no ser representativas del intercambio real de especies que se produce en el sistema. Además, en estas estaciones se encontró un pH en las cámaras relativamente bajo, inferior a 7.5 en algún caso (Ortega, 2001).

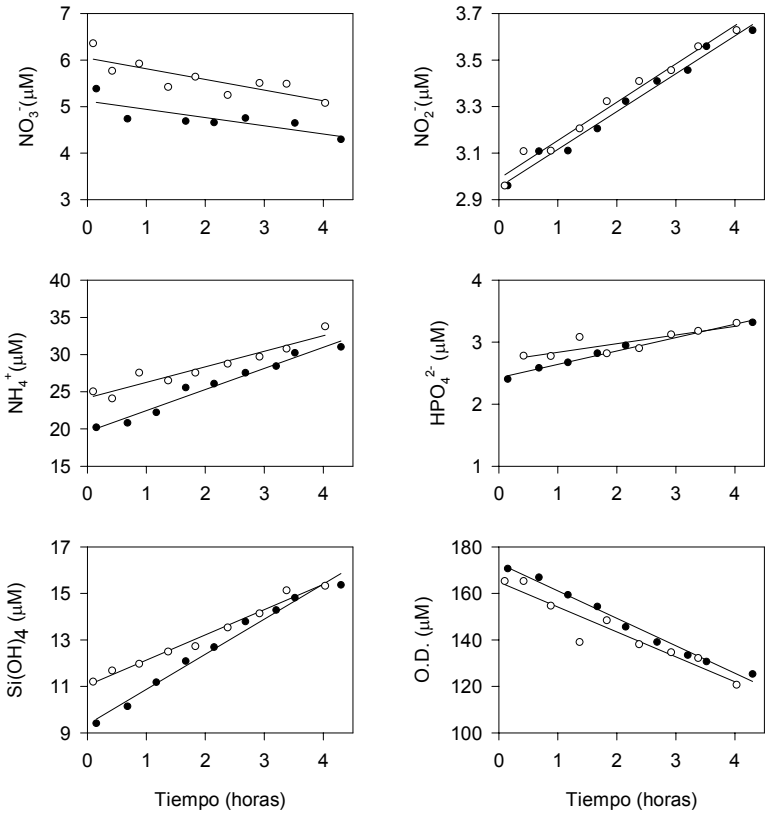


Figura 4.3: Evolución temporal de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de las cámaras durante el fondeo G3 (● cámara 1; ○ cámara 2).

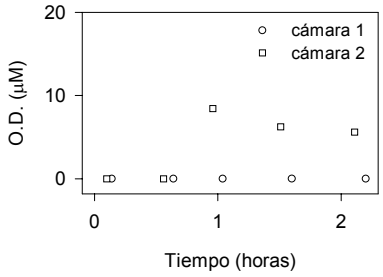


Figura 4.4: Variación de la concentración de oxígeno disuelto en el interior de las dos cámaras fondeadas en la estación SU3.

En las tablas 4.2 y 4.3 se muestran los valores de los flujos bentónicos determinados para cada uno de los nutrientes así como para el oxígeno disuelto en todas las estaciones. También se ha incluido en dichas tablas el número de datos empleados para los correspondientes ajustes (n) y el coeficiente de correlación obtenido (r^2). A efectos comparativos, se ha realizado una revisión de datos publicados de flujos bentónicos en sistemas marinos, que se muestra en las tablas 4.4 y 4.5. En dichas tablas, también se han incluido los intervalos de variación obtenidos en este trabajo para las diferentes variables en las zonas de estudio.

En lo que respecta a los valores medios por estaciones, los flujos de nitrato varían entre -36.6 y 27.7 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, obtenidos en las estaciones P2A y SA1 respectivamente. En la mayoría de los casos, estos flujos se producen hacia el interior del sedimento. Cuando el sedimento es completamente anóxico, la nitrificación y la subsiguiente desnitrificación están impedidas, por lo que el sedimento puede actuar como un sumidero de nitratos desde la columna de agua (Wollast, 1993).

También la mayor parte de los flujos de nitrito tienen en su mayoría signo negativo, lo que indica un consumo por parte del sedimento. En valores absolutos, son los más pequeños de todos los nutrientes y varían entre los -2.44 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de UR4 y los 6.8 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ hallados en el primer muestreo de Gallineras (G0).

Tanto los flujos bentónicos de nitrato como los de nitrito, presentan unos valores similares a los descritos en otros trabajos realizados en sistemas de la misma naturaleza (tabla 4.4), e incluso los altos valores extremos también han sido encontrados por otros autores (e.g., Callender y Hammond, 1982; Ogilvie et al., 1997).

En todas las estaciones se han obtenido valores de flujos bentónicos de amonio positivos, lo que indica una liberación desde el sedimento como consecuencia de la diagénesis de la materia orgánica. Sus valores están comprendidos entre 1.28 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en CC y 262 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en UR4, que a su vez coincide con el máximo consumo de oxígeno que se ha encontrado. Como se observa en la tabla 4.4, la mayor parte de sus valores están dentro del intervalo de variación típico de sistemas costeros. Sólo hay un grupo de estaciones (HB, PB y UR4) con valores considerablemente más altos en la producción de amonio que los encontrados en la bibliografía, ya que, como se observa en la tabla 4.4 el flujo máximo recogido es de 59 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ determinado en la albufera de Mallorca (López et al., 1995).

Tabla 4.2: Flujos bentónicos de nitrato, nitrito y amonio (en $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$). Se incluye el número de datos considerados en el ajuste (n) y el coeficiente de correlación (r^2).

Estación	NO_3^-			NO_2^-			NH_4^+		
	n	r^2	J_S	n	r^2	J_S	n	r^2	J_S
CC	3	0.791	0.675	5	0.857	-0.1801	3	0.747	1.28
PR1	8	0.767±0.149	-8.70±9.56	7	0.946±0.077	-0.00275±3.59	6	0.837±0.210	7.15±2.62
PR2	3	0.957±0.058	0.729±1.90	4	0.949±0.0714	-1.73±1.85	4	0.993±0.008	10.9±5.28
PR3	7	0.857±0.120	0.845±0.752	8	0.980±0.021	-0.989±1.22	8	0.900±0.052	6.55±3.93
G0	7	0.674±0.432	0.659±3.31	6	0.901±0.135	6.81±5.66	7	0.978±0.004	21.5±0.22
G1	7	0.882±0.035	-0.940±0.128	7	0.874±0.126	-0.333±0.185	6	0.855±0.204	0.750±0.716
G2	7	0.917±0.111	0.146±1.62	6	0.862±0.118	0.436±0.067	6	0.921±0.085	4.91±0.078
G3	9	0.664±0.011	-1.06±0.094	9	0.982±0.003	0.757±0.215	9	0.940±0.041	13.0±4.00
H1B	6	0.829±0.064	-2.44±2.34	7	0.974±0.029	0.404±0.0797	8	0.986±0.005	41.9±4.69
H1C	6	0.957±0.028	4.94±1.43	8	0.947±0.031	1.14±0.396	9	0.953±0.049	22.1±8.81
H2A	6	0.962	1.82	6	0.992	1.02	6	0.95	12.6
H2B	6	0.74	-1.27	5	0.916	1.08	6	0.97	97.3
H2C				6	0.965±0.014	0.915±0.325	6	0.983±0.010	16.8±1.42
H2D	5	0.922±0.062	2.46±0.837	5	0.931±0.067	3.47±1.49	6	0.955±0.018	13.4±1.60
P1C	6	0.455	-2.28	8	0.81	-0.323	8	0.898	39.5
P2A	5	0.888±0.109	-36.6±30.5	7	0.977±0.015	-4.78±4.40	7	0.979±0.015	12.7±1.29
P2B				6	0.948±0.070	-2.45±3.31	8	0.895±0.062	56.4±63.3
P2C	4	0.920±0.008	2.07±2.20	6	0.955±0.028	-0.593±0.202	7	0.996±0.001	14.0±1.15
P2D	6	0.858±0.072	-1.22±0.355	6	0.821±0.068	-1.65±0.948	7	0.991±0.006	34.7±3.28
P3B	7	0.916±0.015	-4.26±4.77	7	0.964±0.040	-0.225±0.053	5	0.937±0.048	6.29±1.85
P3C	5	0.968	-0.888	7	0.958	-1.78	6	0.995	18.4
P3D	7	0.91	-0.882	6	0.934	-0.296	5	0.579	3.60
P4A	5	0.476±0.326	-0.407±0.237	6	0.997±0.002	-0.911±0.285	5	0.967±0.005	18.8±3.89
P4B	9	0.975±0.003	-4.72±1.29	9	0.912±0.014	-3.96±1.21	13	0.902±0.047	116±11.0
P4C	5	0.872±0.180	-0.621±0.024	4	0.978±0.024	-0.100±0.028	7	0.963±0.027	41.6±6.64
P4D	7	0.897±0.018	-0.775±0.001	7	0.934±0.015	-0.499±0.265	7	0.896±0.112	19.4±10.3

Tabla 4.2 (cont.): Flujos bentónicos de nitrato, nitrito y amonio (en $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$). Se incluye el número de datos considerados en el ajuste (n) y el coeficiente de correlación (r^2).

Estación	NO_3^-			NO_2^-			NH_4^+		
	n	r^2	J_S	n	r^2	J_S	n	r^2	J_S
P5A	6	0.616±0.200	-5.46±2.19	6	0.914±0.026	-1.46±0.531	6	0.847±0.179	25.5±11.9
P5B	8	0.877±0.125	-0.585±0.578	9	0.876±0.034	-0.290±0.035	7	0.956±0.040	33.1±31.5
P5C	6	0.820±0.089	-1.00±0.245	4	0.591±0.202	-0.735±0.773	7	0.990±0.008	32.8±12.7
P5D	6	0.835±0.015	-4.80±0.328	4	0.818	-0.758	7	0.982±0.003	32.4±9.22
SA1	5	0.999±0.000	27.7±1.74	5	0.963±0.024	0.467±0.089	4	0.953±0.047	8.34±4.29
SA2	4	0.987	-0.502	5	0.878	-0.315	4	0.987	6.85
SA3	6	0.940±0.001	1.23±0.987	7	0.452±0.084	-0.100±0.055	7	0.540±0.260	3.80±1.83
SA4	6	0.977±0.032	-1.12±0.653	5	0.892±0.065	-0.286±0.0305	5	0.873±0.170	5.29±4.49
SA5	5	0.950±0.012	-5.47±3.23	4	0.971±0.029	-0.317±0.012	5	0.974±0.030	27.9±10.6
SU4	4	0.967	-3.48	5	0.706	-0.140	4	0.284	5.82
SU5	4	0.985±0.012	-30.4±4.67	4	0.982±0.0178	-0.859±0.225	4	0.975±0.011	19.8±3.39
UR1	6	0.950±0.037	-2.05±1.80	5	0.851±0.156	-0.246±0.0874	5	0.868±0.132	3.73±0.05
UR2	5	0.902±0.132	3.73±1.00	4	0.928±0.094	-0.124±0.0318	5	0.946±0.076	8.39±1.69
UR3	4	0.729	-0.397	4	0.139	0.0240	4	0.854	1.93
UR4	4	0.930±0.099	-20.6±4.32	4	0.948±0.011	-2.44±0.064	5	0.926±0.019	262±25.2
UR5	4	0.911±0.125	-8.45±1.50	5	0.988±0.017	-2.01±1.10	5	0.995±0.003	36.6±2.66

Tabla 4.3: Flujos bentónicos de silicato, fosfato y oxígeno disuelto (en $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$). Se incluye el número de datos considerados en el ajuste (n) y el coeficiente de correlación (r^2)..

Estación	HPO_4^{2-}			$Si(OH)_4$			O_2		
	n	r^2	J_S	n	r^2	J_S	n	r^2	J_S
CC	4	0.942	0.468	6	0.997	3.045	5	0.885	-26.4
PR1	9	0.834±0.036	0.843±0.124	9	0.847±0.135	2.59±1.39	8	0.793±0.129	-41±7
PR2	4	0.767±0.216	1.70±1.99	4	0.984±0.018	3.83±2.29	3	0.980±0.017	-74±48
PR3	7	0.906±0.085	0.571±0.137	8	0.924±0.066	1.76±0.927	8	0.934	-32
G0	5	0.778±0.267	16.6±22.6	6	0.974±0.035	20.6±14.4	8	0.941±0.040	-64±8
G1	7	0.820±0.148	2.14±1.07	7	0.933±0.063	6.76±2.79	7	0.867±0.024	-45±7
G2	6	0.866±0.034	0.861±0.708	7	0.968±0.028	6.91±0.629	7	0.835±0.003	-24±12
G3	8	0.859±0.174	0.946±0.374	9	0.983±0.002	6.87±2.23	8	0.948±0.039	-65±7
H1B	6	0.946±0.071	-9.48±9.39	6	0.647±0.283	4.06±7.23	8	0.971±0.022	-42±4
H1C	8	0.953±0.030	-22.8±4.23	6	0.930±0.087	22.0±6.00	6	0.974±0.014	-103±14
H2A	7	0.973	-8.12	6	0.976	1.90	6	0.926	-120
H2B	4	1	-7.77	6	0.973	1.32	6	0.993	-50
H2C	5	0.712±0.012	-6.28±1.11	5	0.918±0.069	1.26±0.348	5	0.951±0.014	-94±14
H2D	6	0.880±0.058	8.86±4.40	5	0.944±0.061	2.91±1.96	5	0.937±0.037	-37±4
P1C	6	0.966	3.23	5	0.994	5.97	6	0.893	-15
P2A	6	0.947±0.035	3.15±1.70	6	0.992±0.008	6.49±0.991	7	0.933±0.049	-73±22
P2B	8	0.964±0.035	49.5±62.2	6	0.849±0.125	21.0±17.1	7	0.847	-45
P2C	6	0.723±0.147	0.494±0.079	6	0.977±0.031	3.36±1.42	7	0.983±0.013	-126±30
P2D	7	0.987±0.003	5.13±3.86	7	0.994±0.001	10.5±0.21	7	0.969±0.021	-104±19
P3B	7	0.941±0.045	2.93±0.479	7	0.844±0.006	30.3±16.7	7	0.971	-117
P3C	6	0.924	0.473	6	0.996	5.10	4	0.928±0.072	-30±0.4
P3D	7	0.958	-0.539	7	0.906	-6.10	4	0.885	-3.00
P4A	6	0.984±0.007	-0.961±0.541	6	0.976±0.016	4.70±0.548	6	0.907±0.093	-78±34
P4B	14	0.944±0.031	27.9±5.34	14	0.991±0.006	33.6±8.65	4	0.840±0.019	-151±2
P4C	7	0.988±0.010	1.54±0.717	7	0.998±0.002	6.44±0.238	7	0.960±0.200	-80±31
P4D	7	0.981±0.009	1.46±0.177	7	0.990±0.009	4.58±0.697	7	0.963±0.025	-112±10

Tabla 4.3 (cont.): Flujos bentónicos de silicato, fosfato y oxígeno disuelto (en mmol·m^{-2}·d^{-1}). Se incluye el número de datos considerados en el ajuste (n) y el coeficiente de correlación (r^2)..

Estación	HPO_4^{2-}			$Si(OH)_4$			O_2		
	n	r^2	J_S	n	r^2	J_S	n	r^2	J_S
P5A	6	0.932	-5.56	5	0.978±0.002	6.55±7.47	7	0.999	-105
P5B	10	0.984±0.001	7.99±4.33	9	0.916±0.061	7.02±2.20	4	0.986±0.013	-119±14
P5C	6	0.922±0.066	1.84±0.63	6	0.949±0.024	5.19±0.779	6	0.999±0.000	-117±6
P5D	7	0.946±0.014	0.989±0.050	7	0.977±0.007	5.61±0.327	7	0.967	-140
SA1	5	0.850±0.183	-0.461±0.567	4	0.910±0.016	4.48±1.89	17	0.560±0.178	-45±12
SA2	5	0.880	0.396	5	0.936	1.70	15	0.906±0.072	-42±4
SA3	7	0.873±0.040	-0.964±0.194	7	0.850±0.130	-2.34±1.32	13	0.933±0.049	-75±8
SA4	5	0.842±0.190	-0.306±0.111	6	0.926±0.052	0.651±7.22	7	0.867±0.050	-69±14
SA5	5	0.884±0.007	-1.95±0.869	5	0.937±0.055	2.00±1.57	16	0.853±0.109	-118±14
SU4	4	0.995	-4.52	5	0.637	6.05	10	0.582	-30.2
SU5	4	0.969±0.041	-0.594±0.444	4	0.895±0.100	32.8±7.13	17	0.867±0.034	-44±3
UR1	6	0.935±0.009	-0.506±0.658	4	0.892±0.056	0.319±0.053	32	0.709±0.130	-46±9
UR2	5	0.901±0.038	-1.13±0.577	6	0.892±0.111	33.3±2.64	20	0.848±0.055	-181±26
UR3	4	0.971	-2.47	3	0.983	6.04	16	0.877±0.044	-121±11
UR4	4	0.888±0.132	10.7±1.23	4	0.728±0.225	54.8±59.0	14	0.948±0.008	-261±13
UR5	5	0.972±0.039	-4.02±0.760	5	0.979±0.006	82.8±0.849	21	0.864±0.061	-134±8

El fosfato es retirado desde la columna de agua en muchos de los sistemas estudiados, con flujos comprendidos entre -0.306 y -14.54 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, encontrados respectivamente en SA4 y HC. De hecho, en las estaciones más internas del sistema del Tinto y el Odiel es donde se produce una mayor retirada de fosfato hacia el sedimento, con flujos inferiores en todos los casos a -8 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$. Cabe recordar que estas estaciones son las que poseen un mayor contenido de P en el sedimento, entre 10 y 20 veces superior a las otras estaciones del sur de la Península.

Sin embargo, en las estaciones de la bahía de Cádiz, la mayoría del estuario del río Palmones y alguna del norte, el sedimento actúa como una fuente de fosfato hacia la columna de agua, con flujos comprendidos entre 0.396 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en la estación SA2 y 22.1 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ como valor medio en la estación PB, que presenta un máximo de 49.5 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en el muestreo correspondiente a P2.

Aunque la mayoría de los valores de flujos bentónicos de fosfato están dentro del intervalo de variación típico de sistemas litorales, los valores extremos tanto negativos como positivos son superiores a los encontrados por otros autores (tabla 4.4).

En el caso del silicato, prácticamente todos los flujos muestran una salida hacia la columna de agua, a excepción de la estación SA3 (-2.34 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) y de la estación PD en el muestreo P3 (-6.1 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$). En las demás estaciones, los flujos de silicato varían entre 0.319 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en UR1 y 83.8 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en la estación UR5. Cabe destacar que el conjunto de estaciones con valores de flujo de silicato altos, coinciden con muestreos donde se han observado elevadas concentraciones iniciales de silicato en las cámaras, superiores incluso a 150 µM en UR5.

Si no se consideran algunos valores extremos obtenidos en Urdaibai, los flujos bentónicos de silicatos son similares a los encontrados por otros autores en sistemas litorales (tabla 4.4).

En la mayoría de los casos, los flujos bentónicos de oxígeno disuelto tienen valores comprendidos entre -20 y -100 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, aunque algunas estaciones presentan valores más negativos, como en UR2, UR4, SA5, PB y HA. En algunas de las estaciones, el contenido de carbono orgánico en la superficie del sedimento es bajo, por lo que el consumo probablemente esté provocado por la oxidación de especies reducidas como NH_4^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, H_2S y CH_4 (Santschi et al., 1990; Canfield, 1993; Thandrup y Canfield, 2000). En general, los valores más altos del consumo de oxígeno corresponden a zonas con una elevada producción de amonio.

Tabla 4.4: Flujos bentónicos de nutrientes ($mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) en diferentes ecosistemas marinos.

Lugar	Prof (m)	Técnica	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	HPO_4^{2-}	$Si(OH)_4$	Referencia
Bahía Chesapeake	3-12	Cámara	-6.3→6.0	--	-3.1→26	-0.6→4.0	1→25	Callender y Hammond (1982)
Mar Adriático	8-28	Cámara	-0.78→3.0	--	-0.8→1.4	-0.03→0.07	-5.3→14	Giordani y Hammond (1985)
Bahía San Francisco	<15	Cámara	-0.8→0.8[1]		0.1→5.0	-0.1→1.3	-2.0→7.0	Hammond et al. (1985)
Mar del Norte		Incubación	-0.35→0.17	-0.031→0.048	-2.9→0.37	--	-2.6→1.5	Asmus (1986)
Gran Barrera Arrecifes, Australia	4-15	Incubación	-0.064→0.67[1]		-0.50→3.34	0→0.157	0→6.5	Alongi (1990)
Bahía Tomales, California	4-6	Cámara	0.01→0.17	--	2.0→2.4	0.24→0.40	3.4→3.6	Dollar et al. (1991)
Mar Adriático	40	Cámara	-0.01→0.39	--	0.17→1.8	0.001→0.12	2.1→3.9	Giordani et al. (1992)
Bahía de Cádiz	4	Cámara	--	--	6.2→37	0.5→9.1	6.2→36	Forja et al. (1994)
Desembocadura Changjiang, China	100-200	Incubación	-1.4→3.2	--	-2.6→3.4	--	0.13→13	Aller et al. (1995)
Mar Adriático	10-25	Cámara	--	--	0.39→0.66	-0.003→0.025	--	Barbanti et al. (1995)
Albufera de Mallorca, Mediterráneo	--	Cámara	--	--	-0.14→59	1.4	--	López et al. (1995)
Skagerrak, Mar Norte	<700	Cámara	-0.14→0.30	-0.02→0.01	-0.06→0.05	-0.02→0.1	0.55→4.0	Hall et al. (1996)
Puerto de Boston, Massachusetts	3.5-13	Incubación	-0.03→20[2]			-0.40→7.8	-3.0→34	Giblin et al. (1997)
Estuario Colne, Reino Unido	--	Incubación	-70→23	--	-19→43	--	--	Ogilve et al. (1997)
Bahía Port Phillips, Australia	14	Cámara	-0.04→0.91[1]		0.10→12	0.04→2.0	1.6→34	Berelson et al. (1998)
Bahía Chesapeake	10-15	Incubación	-0.46→0.22[1]		0→10	--	--	Burgdige y Zheng (1998)
Mar Negro	11-142	Cámara	--	--	0→4.5	0→0.60	0→6.7	Friedl et al. (1998)
Estuario río Humber, Reino Unido	--	Incubación	-4.3→15	-1.5→1.4	-6.7→26	-1.1→2.2	-5.1→3.6	Mortimer et al. (1999)
Bahía Port Phillips, Australia	<24	Cámara	-0.3→0.55[1]		0→3.5	0→0.4	0.9→12	Nicholson et al. (1999)
Mar Adriático	<40	Cámara	-0.01→0.49	--	0.17→2.6	<0.001→0.20	2.2→4.8	Hammond et al. (1999)
Bahía San Francisco	2-15	Incubación	-0.43→2.1	--	-0.72→3.3	0→0.31	0.72→9.6	Grenz et al. (2000)

Tabla 4.4 (cont.): Flujos bentónicos de nutrientes ($mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) en diferentes ecosistemas marinos.

Lugar	Prof (m)	Técnica	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	HPO_4^{2-}	$Si(OH)_4$	Referencia
Estuario Horsens, Dinamarca	2.9	Incubación	-5→0	--	-1→12	-0.5→4	--	Christensen et al. (2000)
Plataforma Carolina del Norte	730-2927	Cámara	-0.26→0.16	--	0.052→1.3	0.019→0.15	0.77→5.3	Jahnke y Jahnke (2000)
Plataforma California	~ 65	Cámara	-1.1→-0.3	--	0.4→5.6	0.04→2.35	1.3→5.4	Berelson et al. (2002)
Mar Negro	<200	Cámara	-0.18→0.30	-0.04→0.07	-0.28→4.5	-0.14→0.60	-0.77→6.7	Friedrich et al. (2002)
Bahía Gazi, Kenia	<5	Cámara	-1.9→0.98	-1.4→1.5	-6.5→3.6	-1.9→1.8	0.72→8.4	Mwashote y Jumba (2002)
Desembocadura Tinto y Odiel	2-5	Cámara	-2.4→4.9	0.40→3.5	13→97	-22→8.9	1.3→22	Este trabajo
Bahía de Cádiz	2-6	Cámara	-8.7→0.85	-1.7→6.8	0.75→21	0.47→16	1.8→21	Este trabajo
Estuario río Palmones	2-5	Cámara	-36→2.1	-4.8→-0.10	3.6→116	-5.6→50	-6.1→34	Este trabajo
Estuario río Asón	2-4	Cámara	-5.5→28	-0.32→0.47	3.8→28	-1.9→0.40	-2.3→4.5	Este trabajo
Ría de Suances	1-3	Cámara	-30→-3.5	-0.86→-0.14	5.8→20	-4.5→-0.59	6.0→33	Este trabajo
Urdaibai	1-6	Cámara	-21→3.7	-2.4→0.024	1.9→262	-4.0→11	0.32→83	Este trabajo

(1) J (NO_3^-+NO_2^-) (2) J (NO_3^-+NO_2^-+NH_4^+)

Tabla 4.5: Flujos bentónicos de oxígeno disuelto ($mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) en diferentes ecosistemas marinos.

Lugar	Técnica	Prof (m)	Temp (ºC)	CO (%)	Flujo de OD	Referencia
Puerto de Halifax, Canada	Cámara	~ 2	1.0–16.0	0.1-1.1	-8.3→–41.1	Hargrave y Phillips (1981)
Bahía Chesapeake	Cámara	3-12	--	--	-3.9→-84	Callender y Hammond (1982)
Bahía Cobequid, Nueva Escocia	Incubación	--	7.5–17.5	--	-7.2→–52.6	Andersen y Hargrave (1984)
Bahía de S. Francisco, S. California	Cámara	1.5–14	14.3–14.5	1.4	-1.1 →–7.7	Hammond et al. (1985)
Cuencas de S. Pedro y S. Nicolás, S. California	Cámara	740–1100	--	0.2–6.0	-0.7	Berelson et al. (1987)
Fiordo Norsminde, Dinamarca	Incubación	~ 0.5	15.0	0.3–5.0	-25.4→–54.2	Andersen y Kristensen (1988)
Laguna Gran Barrera Arrecifes, Australia	Incubación	4-15	--	0.2-3.9	-8.7→–60.2	Alongi (1990)
Bahía de Tomales, California	Cámara	4–6	--	--	-3.7→–15.0	Dollar et al. (1991)
Manglar Ao Nam Bor, Tailandia	Incubación	< 2	28–33	0.6–1.8	-44.7→-61.1	Kristensen et al. (1991)
Norte del Mar Adriático	Cámara	~ 40	18-22	0.5–1.3	-5.3→-19.9	Giordani et al. (1992)
Costas danesas y noruegas	Incubación	190–365	--	--	-10.4→–16.1	Canfield et al. (1993)
Lago de Nueva Caledonia	Incubación	10–17	30–28	--	-20.9→–105	Boucher et al. (1994)
Bahía Oyster, Jamaica	Incubación	< 2	29–31	--	-31.0→–103	Nedwell et al. (1994)
Manglar Ao Nam Bor, Thailandia	Incubación	< 2	28–33	0.1–2.5	-23.0→–34.0	Kristensen et al. (1994)
Bahía de Cádiz	Cámara	~ 4	12-27	1.4-2.9	-70→-236	Forja et al. (1994)
Albufera de Mallorca, Mediterráneo	Cámara	--	28–32	--	-32.4→–97.2	López et al. (1995)
Océano Pacífico ecuatorial	Cámara	3300-5000	--	0.2-1.0	-0.1→–0.8	Hammond et al. (1996)
Bahía Concepción, Chile	Incubación	34-2000	4–12	3-8	0 →–1.4	Thamdrup y Canfield (1996)
Puerto de Boston, Massachusetts	Incubación	3.5-13	0.0–20	0.1–0.4	-7.0→-220	Giblin et al. (1997)
Margen continental de California	Cámara	790-3745	--	2.9–4.6	-0.3→–1.8	Jahnke et al. (1997)
Sur del Mar de Weddell, Antártico	Incubación	280-2514	-2.2–(-1.3)	<0.05-0.8	-1.7→-3.6	Hulth et al. (1997)
Bahía Port Phillip, Australia	Cámara	14	10–13	--	-19→-102	Berelson et al. (1998)

Tabla 4.5 (cont.): Flujos bentónicos de oxígeno disuelto ($mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) en diferentes ecosistemas marinos.

Lugar	Técnica	Prof (m)	Temp (ºC)	CO (%)	Flujo de OD	Referencia
Fiordos árticos de Noruega	Cámara	115–329	-1.7–7.0	1.5–2.4	-9.0→-16.4	Glud et al. (1998)
Young Sound, N.E. Groenlandia	Incubación	36	-1.2–(-1.8)	1.3	-5.0→–13.0	Rysgaard et al. (1998)
Zona de upwelling de Chile	Cámara	34–4079	1.7–12	0.6–6.3	0→–15.7	Glud et al. (1999)
Mar Adriático	Cámara	<40	18-20	0.2-1.6	-5.3→-20	Hammond et al. (1999)
Estuario Parker, Massachussets	Incubación	0.5-4	3.6–28	0.2–10.26	-6.0→-433	Hopkinson et al. (1999)
Costa Ártica	Incubación	115-329	-1.7–7.0	0.6–2.4	-1.1→–1.6	Kostka et al. (1999)
Estuario río Palmones	Cámara	<1.5	14-20	1.1-2.7	-62.5→-87.4	Clavero et al. (2000)
Plataforma Carolina del Norte	Cámara	730-2927	--	--	-1.4→-13.5	Jahnke y Jahnke (2000)
Bahía San Francisco	Incubación	2-15	12-18	--	0→-48	Grenz et al. (2000)
Península Ibérica	Cámara	2–20	11–27	0.9–7.0	-98→-199	Forja et al. (2001)
Bahía Galveston, Texas	Cámara	~ 4	14-32	--	-1.8-→-9.23	An y Joye (2001)
Plataforma California	Cámara	~ 65	11-14	--	-13→-42	Berelson et al. (2002)
Mar Negro	Cámara	<200	--	--	0→–25.9	Friedrich et al. (2002)
Desembocadura Tinto y Odiel	Cámara	2-5	19-24	1.1-2.8	-37→-120	Este trabajo
Bahía de Cádiz	Cámara	2-6	14-18	1.2-2.6	-24→-74	Este trabajo
Estuario río Palmones	Cámara	2-5	13-30	0.9-3.0	-3→-140	Este trabajo
Estuario río Asón	Cámara	2-4	19-21	0.2-3.7	-43→-118	Este trabajo
Ría de Suances	Cámara	1-3	17-19	0.4-3.9	-30→-44	Este trabajo
Urdaibai	Cámara	1-6	15-18	0.4-2.3	-46→-261	Este trabajo

Como se puede comprobar en la tabla 4.5, la mayoría de los valores de consumo de oxígeno obtenidos están dentro de las velocidades típicas en sedimentos de sistemas dulces y marinos (entre 0.1 y 141 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$; Santschi et al., 1990), aunque también se han descrito valores más extremos, con un mínimo de 0 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (Thamdrup y Canfield, 1996) y un máximo de 433 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (Hopkinson et al., 1999).

Por otra parte, los valores más altos de consumo de oxígeno son similares a los encontrados por otros autores en sistemas someros (e.g., Forja et al., 1994; Nedwell et al., 1994; Giblin et al., 1997; Berelson et al., 1998; Hopkinson et al., 1999).

En la figura 4.5 se ha representado la variación de los flujos bentónicos de los diferentes nutrientes, así como la demanda bentónica de oxígeno, frente a variables como la temperatura, el contenido en carbono orgánico del sedimento superficial y la salinidad. En el caso de los flujos de nitrato y nitrito, se ha considerado la suma de ambos, ya que están involucrados en las mismas rutas diagenéticas en el sedimento. Como se puede observar, no se encuentran relaciones evidentes entre estas variables, debido fundamentalmente a la gran heterogeneidad de los sistemas estudiados, incluso dentro de ellos mismos. También hay que tener en cuenta que los intervalos de variación de la temperatura y del contenido de carbono orgánico no son excesivamente amplios y, en el caso de la salinidad, la mayoría de los flujos disponibles han sido determinados a salinidades comprendidas entre 30 y 40.

Salvo los flujos de nitrito y nitrato, que aumentan ligeramente con la salinidad, parece que esta variable tiene poco efecto en las variaciones de los flujos bentónicos de las diferentes especies analizadas. Sin embargo, otros autores apuntan que la nitrificación y la desnitrificación acoplada están favorecidas con la disminución de la salinidad (Zimmerman y Benner, 1994; Rysgaard et al., 1999).

En el caso del amonio, parece existir un cierto aumento de las producción de este nutriente con la temperatura, lo cual es lógico si se considera que la mayoría de los procesos diagenéticos se ven intensificados con la temperatura (Dollar et al., 1991; Nicholson et al., 1999; Clavero et al., 2000; Cermelj et al., 2001). Por ejemplo, Klump y Martens (1989) describen variaciones de hasta un orden de magnitud en el metabolismo bentónico, en sistemas con cambios de la temperatura superiores a 20 ºC. También, y exceptuando algunas estaciones, se ha encontrado que la producción de amonio aumenta con la cantidad de carbono orgánico en el sedimento, debido a que proviene principalmente de la mineralización de dicha materia orgánica.

Los flujos de amonio no parecen tener una relación clara con la salinidad, aunque Santschi et al. (1990) encontraron que los sedimentos marinos liberan mayor cantidad de este nutriente respecto a los sedimentos de sistemas continentales, debido a la mayor capacidad de adsorción de amonio de estos últimos.

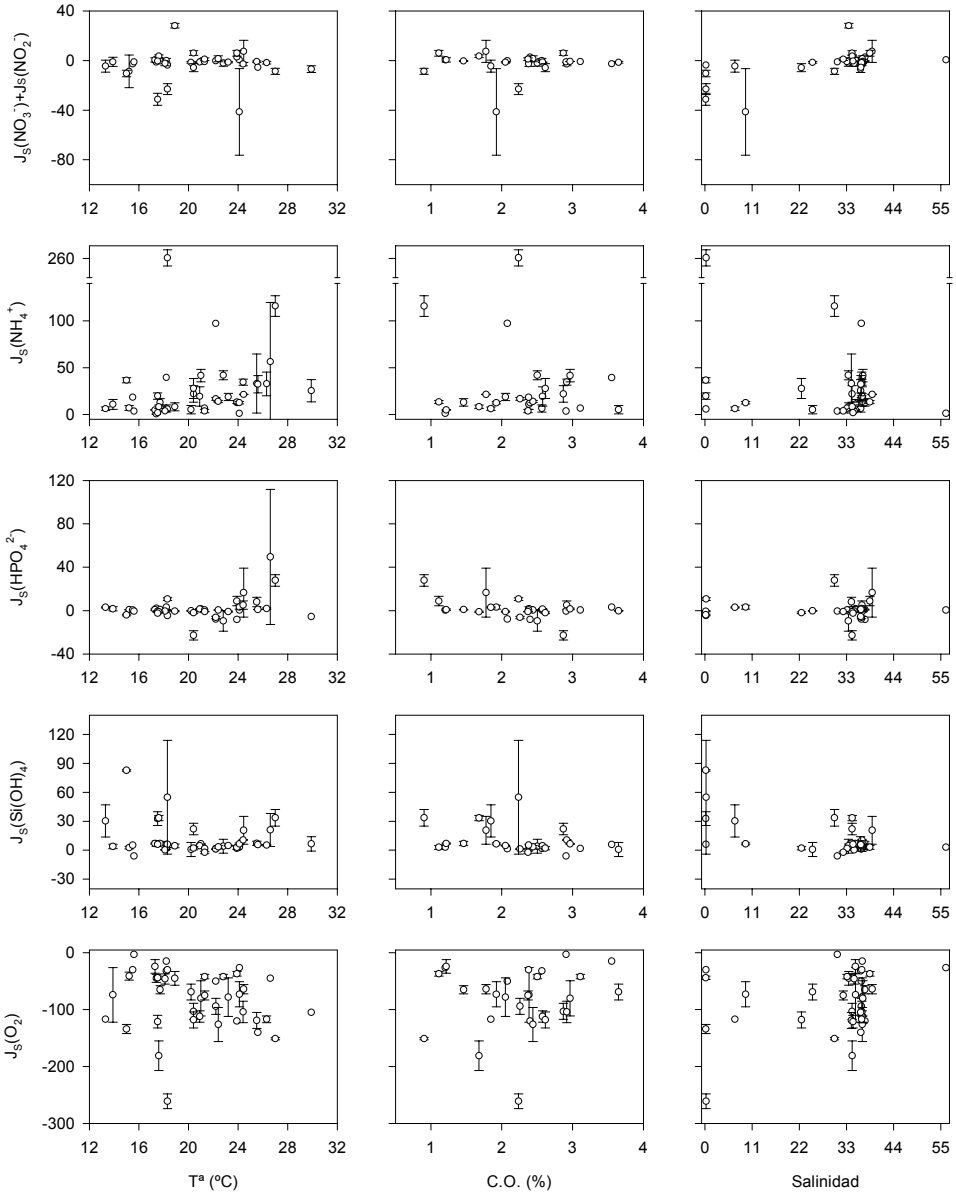


Figura 4.5: Dependencia de los flujos bentónicos de los nutrientes y la demanda bentónica de oxígeno (en $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) con la temperatura, el contenido de carbono orgánico del sedimento superficial y la salinidad.

También en el caso de los flujos bentónicos de fosfato parece existir un aumento con la temperatura, principalmente a partir de 20 ºC, pero sin embargo se ha detectado un leve descenso con el contenido de carbono orgánico.

La estacionalidad de los flujos de fosfato es menor que para otros nutrientes, sobre todo en sistemas en los que dominan los mecanismos de intercambio no biológicos (Klump y Martens, 1989). Algunos autores señalan que el aumento de los flujos de fosfato en verano es consecuencia de la liberación de fosfato asociado a los hidróxidos de Fe debido a la existencia de anoxia más que al efecto directo de la temperatura sobre el metabolismo bentónico (Conley et al., 1995; Clavero et al., 2000; Perkins y Undewood, 2001).

De todos modos, el ciclo del P es complejo, y está afectado por otras variables fisico-químicas, como la presencia de oxígeno en el sistema, la reactividad con compuestos que pueden provocar su inmovilización, así como los cambios en las condiciones redox del sistema (Klump y Martens, 1989). Por ejemplo, el fosfato adsorbido sobre hidróxidos férricos en condiciones óxicas puede ser liberado cuando cambian a condiciones anóxicas (Ingall y Jahnke, 1994; Ingall y Jahnke, 1997).

Otros mecanismos de inmovilización del fosfato disuelto generado por la diagénesis son la formación de carbonatofluorapatito (Sundby et al., 1992; Ruttenberg, 1993a; Van Capellen et al., 1993; Schuffert et al., 1994; Vink et al., 1997) y la precipitación oxidativa con el Fe^{2+} (Ingall y Jahnke, 1994).

Se calcula que hasta un 15% del fosfato liberado por la descomposición de la materia orgánica podría ser retirado por adsorción (Vink et al., 1997) o hasta un 20% por precipitación de fosfatos férricos insolubles (Giordani y Hammond, 1985).

Por ello, se han ensayado otras variables que pudieran estar más relacionadas con los flujos de este nutriente. Se ha encontrado que existe una buena dependencia entre los flujos bentónicos de fosfato y el contenido de P y Fe totales en el sedimento superficial en aquellas estaciones en las que se cuantificaron estos elementos (figura 4.6).

Los mayores flujos de fosfato desde la columna de agua hacia el sedimento se han hallado en aquellas estaciones que tienen una cantidad elevada tanto de Fe como de P en sus sedimentos. En concreto, se trata de las estaciones más internas de la desembocadura del Tinto y el Odiel (HA, HB y HC). En ellas, las importantes retiradas de fósforo por parte del sedimento están principalmente controladas por la cantidad de Fe

encontrada en el sedimento, probablemente debido a la formación de fosfatos férricos insolubles y/o a la adsorción sobre hidróxidos de Fe.

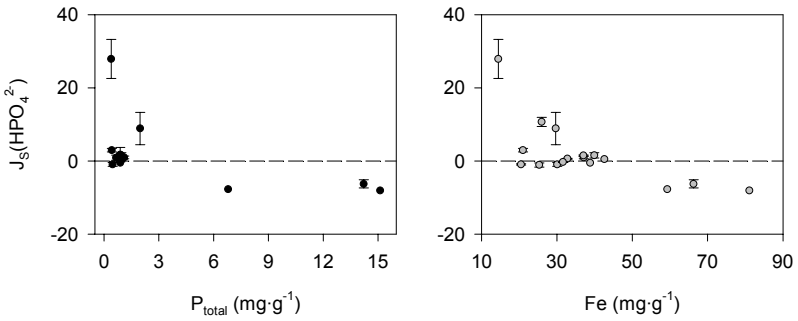


Figura 4.6: Variación de los flujos bentónicos de fosfato (en mmol·m^{-2}·d^{-1}) con respecto al contenido de P y Fe totales en el sedimento superficial.

En este sentido, McManus et al. (1997) consideran que el ciclo del Fe domina en el intercambio de P principalmente en lugares con gran cantidad de Fe reactivo, escasa penetración del O_2 en el sedimento y una columna de agua bien oxigenada.

En el caso del silicato, no se ha encontrado ninguna relación aparente entre su flujo y las variables indicadas. Sin embargo, Cermelj et al. (2001), entre otros autores, proponen que la producción de Si es dependiente de la temperatura, principalmente en sedimentos superficiales, pero estudian un intervalo de temperatura mucho más amplio que en este trabajo.

Los procesos en los que está involucrada la sílice, como su disolución y posterior transporte hacia la columna de agua, además de la temperatura dependen de otros factores no tenidos en cuenta en este trabajo. Entre estos factores se incluyen, por ejemplo, el porcentaje de sílice detrítica en el sedimento debida a su envejecimiento, la cantidad de Al en su red cristalina, la propia naturaleza de la sílice biogénica o el pH del medio (Hurd y Birdwhistell, 1983; Van Cappellen, 1996; Van Cappellen y Qiu, 1997a y b; Dixit et al., 2001).

Se ha detectado una cierta dependencia a que los flujos de oxígeno disuelto por parte del sedimento aumenten con la temperatura y con la cantidad de carbono orgánico en el sedimento superficial. Ambas tendencias están ampliamente recogidas en la bibliografía (Hargrave y Phillips, 1981; Archer y Devol, 1992, Giordani et al., 1992; Forja et al., 1994;

Glud et al., 1994; Friedl et al., 1998; Hopkinson et al., 1999; Clavero et al., 2000; Cermelj et al. 2001). Forja et al. (1994) proponen una energía de activación para los flujos bentónicos de oxígeno disuelto de 11.29 ± 2.43 kcal mol^{-1} en la bahía de Cádiz, que explica la fuerte dependencia de los flujos de oxígeno con la temperatura en esta zona.

Ya que la intensidad de las reacciones diagenéticas está controlada entre otros factores por la refractariedad de la materia orgánica (Boynton y Kemp, 1985 citado en Clavero et al., 2000; Wollast, 1998), se han representado el valor de los flujos de amonio y de oxígeno disuelto frente al índice C/N del sedimento superficial de aquellas estaciones en que se poseía este dato. En la figura 4.7, se observa la disminución exponencial de la producción de amonio y del consumo de oxígeno a medida que aumenta este índice, lo que indica la existencia de una materia orgánica más refractaria. Esta misma tendencia exponencial para el amonio fue encontrada en el estuario del río Palmones (Clavero et al., 2000) y en la bahía de Cádiz (Forja, 1991; Forja et a., 1994), si bien en este último caso la variación encontrada fue lineal.

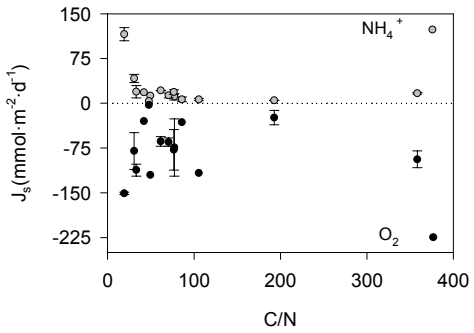


Figura 4.7: Variación de los flujos de amonio y oxígeno con el índice C/N en el sedimento superficial.

4.3.2. Relaciones de los flujos bentónicos con los flujos difusivos

Los valores de estas relaciones son, en todos los casos, superiores a la unidad, y pueden considerarse altos en la mayoría de dichos casos, principalmente para el fosfato. Este hecho también ha sido encontrado por Ortega (2001) para el cociente entre los flujos de carbono inorgánico en los mismos sistemas que en este trabajo.

Es habitual encontrar valores de la relación entre los flujos bentónicos y difusivos de nutrientes mayores a la unidad, e incluso próximos a 20 (McCaffrey et al., 1980; Lyons et al., 1982; Giordani y Hammond, 1985; Hammond et al., 1985; Devol, 1987; López et al., 1995; Giblin et al., 1997; Hammond et al., 1999;), pero en cualquier caso, las relaciones encontradas en este trabajo son en su mayoría muy altas.

Los altos valores del cociente de los flujos se deben, principalmente, a dos causas. En primer lugar, en el cálculo de los flujos difusivos sólo se tiene en cuenta el transporte debido a la difusión molecular simple y en una sola dimensión, y no se considera el efecto de numerosos procesos físicos y biológicos que incrementan este transporte a través la interfase agua sedimento (McCaffrey et al., 1980; Klump y Martens, 1981; Aller et al., 1985; Hammond et al., 1985; Devol, 1987; Nicholson et al., 1999).

Los flujos difusivos generalmente sólo se encuentran bien relacionados con medidas directas en aquellos sistemas que poseen un sedimento poco o nada bioturbado (Aller, 1982), y están subestimados en sedimentos de la plataforma continental y la pendiente, donde la población de infauna bentónica es mucho mayor que en el océano abierto (Devol, 1987). En el caso de este estudio, todos los muestreos se han realizado en sistemas litorales costeros, con un población bentónica previsiblemente importante.

En segundo lugar, la resolución espacial con la que han sido calculados los flujos difusivos en este trabajo es de 1 cm. Aunque la separación del sedimento en secciones de 1 cm de espesor es un procedimiento habitual (Giordani y Hammond, 1985; Barbanti et al., 1995; López et al., 1995; Charpy-Raubaud et al., 1996), esta densidad de puntos puede ser insuficiente, principalmente cerca de la interfase, ya que en esta zona se produce una parte importante de la regeneración y, además, es donde se producen los mayores gradientes de concentración en el agua intersticial (Carignan y Lean, 1991).

La influencia de la capa superior del sedimento es más importante en las zonas costeras que en el océano profundo, y la subestimación de los flujos difusivos está muy relacionada con la dificultad de recuperar la capa óxica, donde precisamente tienen lugar un aporte importante de los procesos de descomposición de la materia orgánica durante el tratamiento de los testigos (Vanderborght et al., 1977).

En el caso del nitrato y nitrito, estos nutrientes están involucrados en varias reacciones tanto de producción como de consumo dentro del sedimento, como la nitrificación y la desnitrificación, que provocan la forma característica de sus perfiles en el agua intersticial. Por esta razón, los gradientes verticales de concentración de estas especies cerca de la interfase no implican directamente la existencia de un transporte a través de

la interfase agua-sedimento. Este hecho también es la causa de que en multitud de ocasiones los flujos bentónicos y los flujos difusivos de estas especies tengan signos contrarios. Por ejemplo, esto último también ha sido descrito por Hammond et al. (1985) en la bahía de San Francisco.

El amonio es el nutriente que presenta unos valores del cociente entre los flujos más moderados, en un intervalo de 1 a 113, estando la mayoría comprendidos entre 10 y 20. Las variaciones de la concentración de amonio en el agua intersticial son lo suficientemente intensas para que la resolución espacial empleada en el cálculo de los flujos difusivos tenga un menor efecto sobre su valor. Además, el amonio es la especie estudiada que posee una mayor movilidad (D^0=19.8 $cm^2 \cdot s^{-1}$ a 25 ºC).

Para el caso del fosfato, los cocientes entre los flujos están comprendidos entre 4 y 4000. También se ha encontrado en cinco estaciones que este cociente tiene signo negativo, y en todas ellas, este hecho está provocado por el propio signo negativo de los flujos bentónicos medidos con cámaras, que además tienen valores relativamente bajos en estos casos. En este sentido, los flujos de fosfato son muy sensibles a cambios en las condiciones del sistema, como las variaciones en la concentración de oxígeno disuelto y en el pH que se producen en el interior de las cámaras durante el fondeo.

Por ejemplo, una disminución de la concentración de oxígeno disuelto y del pH podrían causar un aumento del intercambio de fosfato, debido a la movilización de fosfatos insolubles del sedimento superficial formados en condiciones óxicas (Klump y Martens, 1981; Gunnars y Blomqvist, 1997) y al aumento de la solubilidad del apatito (Golterman, 1995b), respectivamente.

Existen pocos casos donde los cocientes entre los flujos bentónicos y difusivos de silicato tengan signo negativo, y dos de ellos (H1C y UR4) corresponden situaciones excepcionales en las que se han encontrado flujos difusivos con signo negativo. En valores absolutos, el cociente para este nutriente varía desde 9 en PR3 hasta más de 700 en P3B.

Los valores encontrados de la relación entre flujos para el caso del fosfato y del silicato en la bahía de Cádiz son similares a los descritos por Forja (1991) en la misma zona de estudio. Sin embargo, en este mismo sistema el amonio presenta unos valores de esta relación ligeramente inferiores a los descrito por el mismo autor.

Para el caso del amonio, el intervalo de variación de los valores en el estuario del río Palmones (2-113) es más amplio que el encontrado por Clavero et al. (2000) en este

mismo sistema pero del mismo orden de magnitud. Sin embargo, las relaciones de los flujos de fosfato encontradas en este trabajo son en la mayoría muy superiores, hasta diez veces superiores, a las encontradas con anterioridad en el río Palmones (Clavero et al., 1991; Clavero et al.; 2000).

4.3.3. Variaciones estacionales de los flujos bentónicos

En algunos de los sistemas se realizaron muestreos en diferentes estaciones del año y en años diferentes. En concreto, este estudio de la estacionalidad de los flujos bentónicos se realizó en dos estaciones de la bahía de Cádiz (PR y G) y en el estuario del río Palmones. También se disponen flujos correspondientes a diferentes años en dos estaciones del sistema del Tinto y el Odiel.

a) Bahía de Cádiz

En la figura 4.8 se han representado los flujos bentónicos en las fechas en las que fueron determinados. Como se puede comprobar, casi todos los muestreos están realizados en invierno o comienzos de la primavera, y sólo el muestreo en Gallineras G0 se realizó en época estival.

En los sucesivos muestreos realizados en Puerto Real (PR), se ha detectado un progresivo aumento en los flujos de nitrato, pasando de haber desnitrificación en diciembre de 1997 a detectarse el proceso inverso en el siguiente año. Este fenómeno también se ha observado en los flujos de nitrito, que presentan una tendencia hacia valores menos negativos con el tiempo. En esta estación no se ha apreciado una tendencia bien establecida en la variación temporal de los flujos del resto de las sustancias analizadas.

Sin embargo, en la estación situada en el muelle de Gallineras (G) existe un máximo en el muestreo realizado en verano, principalmente en los flujos de nitrito, amonio, fosfato y silicato, duplicando en muchos casos los valores invernales.

La intensificación de los procesos diagenéticos en esta época del año está ampliamente documentada (Klump y Martens, 1989; Reay et al., 1995). Este hecho no sólo se debe al efecto de la temperatura, sino también al aumento de la producción primaria en primavera que genera una mayor entrada de materia orgánica en el sedimento durante el verano (Dollar et al., 1991).

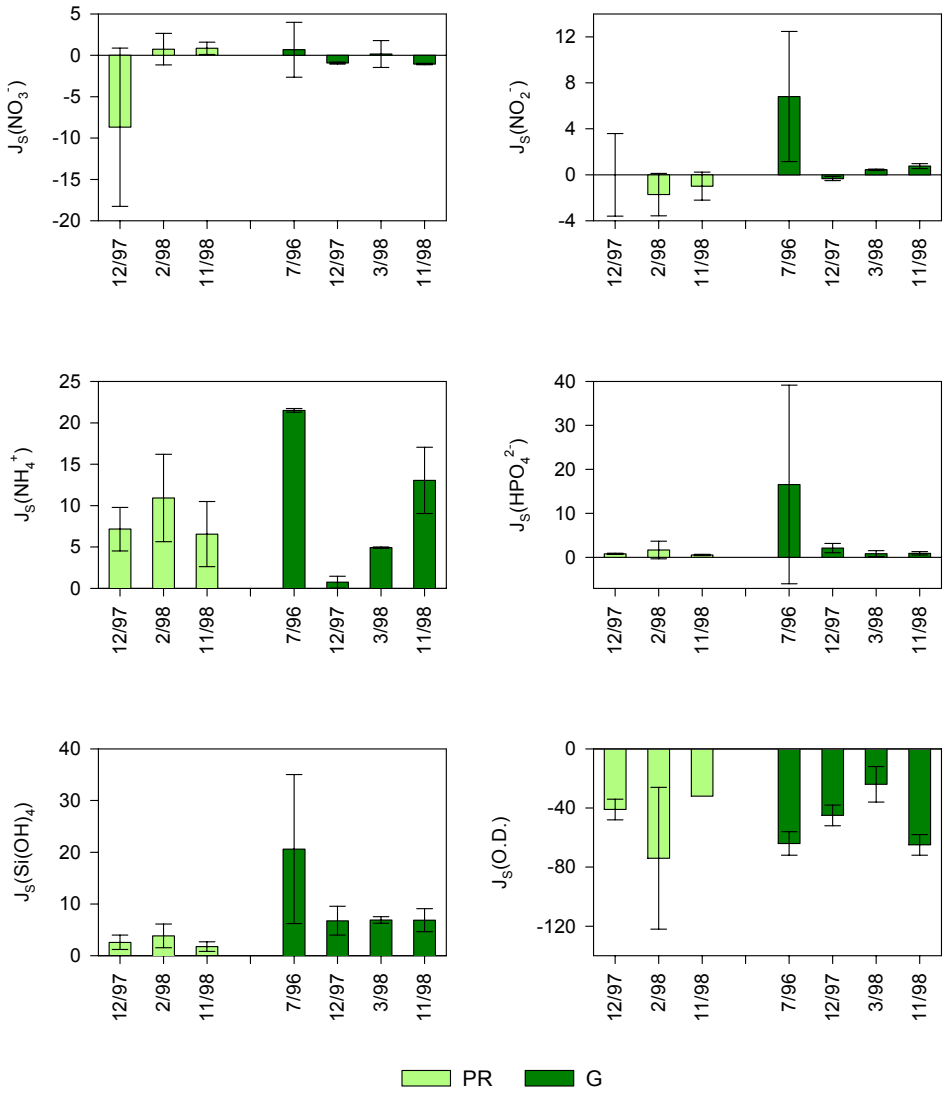


Figura 4.8: Variación estacional de los flujos bentónicos de los nutrientes y de oxígeno disuelto (en $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) en dos estaciones de la bahía de Cádiz.

En este sentido, Forja (1991) encontró en este mismo sistema una marcada estacionalidad de los flujos bentónicos de nutrientes y de oxígeno disuelto, con valores mayores en los meses estivales y mínimos en invierno. Asimismo, encuentra que el intercambio a través de la interfase está influido decisivamente por la variación de

temperatura, principalmente en el caso del silicato, aunque el intervalo de temperatura considerado, de 10 a 30 ºC, es sensiblemente superior al utilizado en este trabajo.

b) Estuario del río Palmones

Para este sistema se dispone de un mayor número de determinaciones de flujos bentónicos. Sin embargo, a diferencia de la bahía de Cádiz, la mayoría de los muestreos corresponden a una situación de verano, a excepción del muestreo P1, que se realizó en primavera y sólo en la estación PC, y del muestreo P3 que fue efectuado en invierno. En la figura 4.9 se ha representado la variación estacional de los flujos bentónicos de nutrientes y de oxígeno disuelto en este sistema estuárico.

En la estación PA, todos los muestreos se realizaron en verano. Si se tiene en cuenta que la temperatura es similar en tres muestreos de esta estación, cabría esperar que los flujos bentónicos permanecieran relativamente constantes. Sin embargo, esta constancia sólo se aprecia para los flujos de silicato. Se observa cómo existe un ligero aumento de la producción de amonio y del consumo de oxígeno durante este periodo, así como una disminución de los flujos de fosfato hasta valores negativos. Estas secuencias temporales, no son producidas por cambios de la temperatura, sino que son el reflejo de la propia inestabilidad del sistema provocada por las variaciones intermareales de su hidrodinámica y del grado de afectación por vertidos urbanos e industriales. Además, estas tendencias pueden responder a la propia heterogeneidad de los sedimentos de esta estación (e.g., flujos de nitrato y nitrito en el muestreo de 7/97).

La estación PB está situada en la parte alta del estuario, en una zona de relativo estancamiento de las aguas, donde existen importantes efectos debido a los cambios de caudal del río y de los aportes de origen terrestre. En este caso, se ha encontrado que sólo los flujos de amonio y fosfato presentan una cierta variación estacional, con valores menores en invierno.

La única estación de la que se dispone de flujos de todos los muestreos realizados en este sistema es en PC. En ella, se han hallado valores superiores de consumo de oxígeno disuelto en verano. Este comportamiento es lógico ya que la diagénesis aumenta en esta época del año debido a la temperatura y a la entrada de materia orgánica proveniente de los "blooms" primaverales (Hammond et al., 1985; Dollar et al., 1991). Sin embargo, este hecho no se ve corroborado con un aumento de la producción de amonio con la temperatura. Tampoco los flujos del resto de los nutrientes presentan una variación

estacional en la estación PC, ya que los flujos tienen valores muy similares en todos los muestreos realizados.

La estación PD es la más cercana a la desembocadura del río Palmones. En esta estación, sí se ha encontrado que todos los flujos analizados son menores en el muestreo realizado en invierno, e incluso en el caso del fosfato y del silicato tienen signo contrario a los obtenidos en la estación estival.

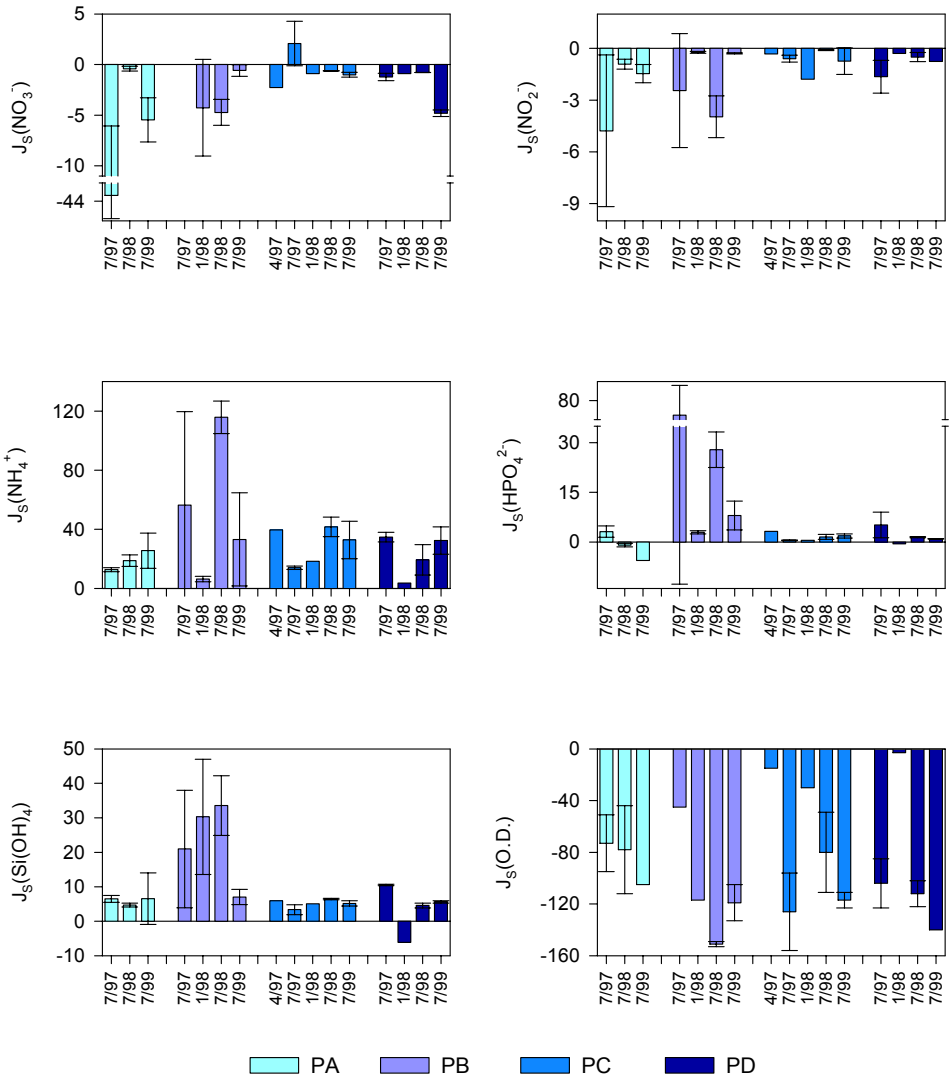


Figura 4.9: Variación estacional de los flujos bentónicos de nutrientes y de oxígeno disuelto (en $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) en las cuatro estaciones del estuario del río Palmones.

La estacionalidad de los flujos bentónicos de oxígeno disuelto, amonio y fosfato en este sistema se ha descrito con anterioridad, aunque los valores de los flujos bentónicos determinados en este caso son muy superiores a otros trabajos en la zona (Clavero et al., 1991; Clavero et al., 2000).

c) Desembocadura del Tinto y el Odiel

Como se observa en figura 4.10, en el caso de este sistema, sólo se poseen datos de diferentes fechas de dos de sus estaciones, la HB y la HC, ambas situadas en la desembocadura del río Odiel. Además, los muestreos H1 y H2 no están realizados en épocas del año extremas, sino al comienzo y al final del verano, respectivamente.

El comportamiento en cuanto a la variación estacional de estas dos estaciones es muy diferente. Mientras que en la estación HB se aprecia una intensificación del metabolismo bentónico en el muestro realizado en septiembre, confirmado por el aumento de la producción de amonio y el consumo de oxígeno, en la estación HC no se aprecia esta tendencia.

En esta última estación, los valores de producción de amonio y consumo de oxígeno son similares en los dos muestreos. Sin embargo, se han encontrado diferencias significativas al comparar los flujos bentónicos de fosfato y silicato, encontrándose menor intercambio a través de la interfase agua-sedimento en el muestreo realizado al final del verano.

De todas formas, y aunque este sistema presente aparentemente sedimentos más homogéneos que el estuario del río Palmones, los flujos bentónicos pueden encontrarse afectados por otros factores, relacionados con los importantes vertidos industriales y/o urbanos que recibe la zona.

4.3.4. Relaciones estequiométricas entre los flujos bentónicos

Las relaciones entre los diferentes flujos bentónicos aportan información del material fuente utilizado en la respiración, así como de la naturaleza de los procesos diagenéticos que están ocurriendo en el sedimento.

Por ello, se han calculado las relaciones entre los flujos "in situ" de las principales especies involucradas. En el caso del nitrógeno, se ha utilizado el valor del flujo bentónico de amonio para determinar estos cocientes, ya que ésta es la especie de nitrógeno producida mayoritariamente durante la diagénesis de la materia orgánica en el sedimento. Además, su liberación es mucho más rápida que su consumo, ya que su

asimilación y su oxidación están más restringidas en el sedimento en comparación con otras especies de nitrógeno inorgánico disuelto (Wada y Hattori, 1991).

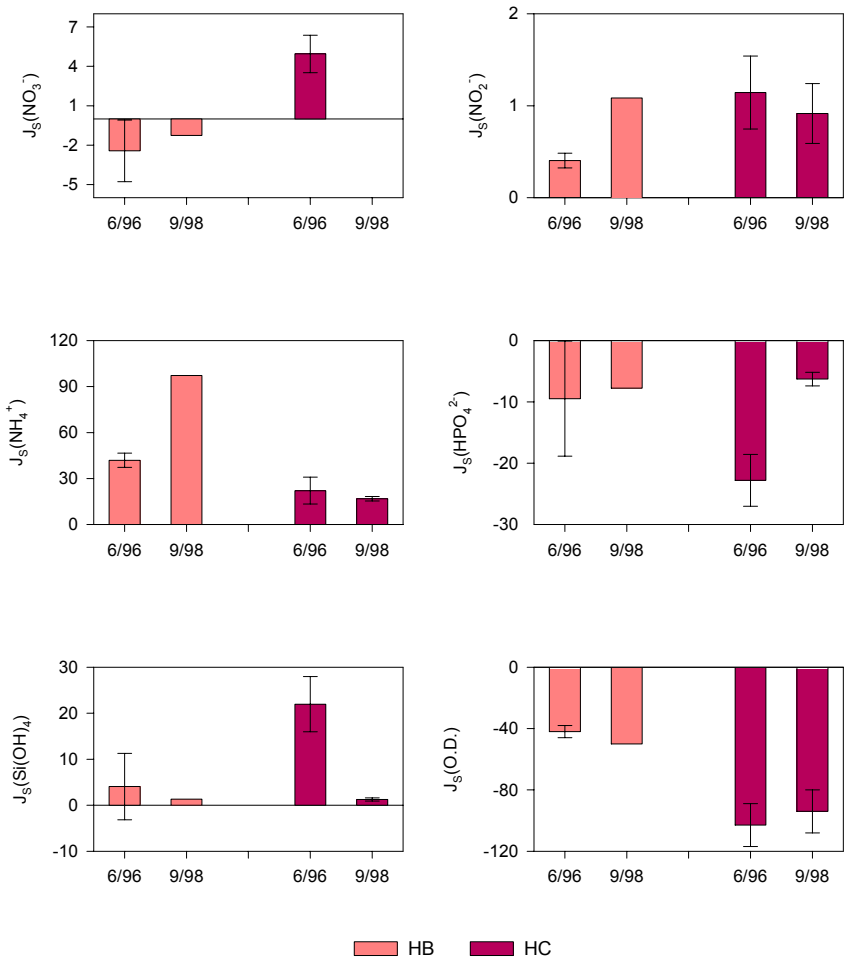


Figura 4.10: Variación estacional de los flujos bentónicos de los nutrientes y de oxígeno disuelto (en $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) en dos estaciones de la desembocadura del río Odiel.

En la figura 4.11 se muestran los valores de dichos cocientes en los diferentes muestreos realizados. La línea discontinua roja indica el valor de la relación entre los flujos que se produciría si la diagénesis siguiese la ecuación correspondiente a la respiración aerobia (tabla 3.6), que asume que la materia orgánica en descomposición tiene una relación tipo Redfield.

Se observa en dicha figura que la mayoría de los casos el valor de la relación entre los flujos de amonio y fosfato se encuentran por debajo de la relación típica de Redfield, lo cual indica que la liberación de P desde el sedimento incluye otras vías distintas de la diagénesis de la materia orgánica o que la materia orgánica depositada tampoco tenga esta relación. Resultados similares han sido aportados por otros autores, y lo asocian a la liberación más rápida del P en las primeras etapas de la diagénesis (e.g., Berner, 1977; Forja et al., 1994)

Otros mecanismos de producción de fosfato consisten en la descomposición de "mats" de algas filamentosas, la disolución parcial de estructuras esqueléticas que contienen hidroxiapatito, y la desorción de fosfato durante la reducción de hidróxidos férricos en condiciones anóxicas (Schuffert et al., 1994; Vink et al., 1997; Clavero et al., 2000; Janhke y Janhke, 2000).

Otros autores apuntan a que la principal causa de los bajos valores de la relación N/P de los flujos bentónicos puede ser el resultado de la desnitrificación (Seitzinger et al., 1984; Sweerts et al., 1991; Giordani et al., 1992; Friedrich et al., 2002).

En cuanto a los valores de esta relación encontrados en la bahía de Cádiz, éstos varían entre 0.35 en la estación G1 y 13.8 en la G3. De hecho, en la estación G se aprecia un aumento con el tiempo en el valor de este índice. Estos valores presentan un intervalo de variación más amplio que el encontrado por Forja et al. (1994) para el mismo sistema, aunque no se ha hallado un patrón de variación estacional como el descrito por Forja (1991).

En el estuario del río Palmones, Clavero et al. (2000) también encontraron valores de este índice entre 6 y 12, con los valores mínimos en verano debido a la mayor importancia de la degradación anaerobia en esta época del año. En este trabajo, los valores de las estaciones PC y PD son superiores a los de estos autores, y no se ha encontrado esa estacionalidad tan evidente.

Sólo en la estación C del estuario del río Palmones, en un muestreo de la estación D del mismo sistema y en las estaciones SA2 y UR4 del norte, se han encontrado valores de las relaciones entre los flujos de amonio y fosfato superiores a los de la relación tipo Redfield. Por tanto, en estas estaciones predominan los mecanismos de retención de P en el sedimento, como la retirada por parte de bacterias bentónicas y mediante equilibrios de adsorción o precipitación.

En cualquiera de los casos, estas relaciones son similares a las encontradas por otros autores en diferentes sistemas litorales (Fisher et al., 1982; Dollar et al., 1991; Reay et al., 1995; Friedrich et al., 2002), e incluso se han descrito valores superiores, tales como 42 en la albufera de Mallorca (López et al., 1995) y hasta 61 en el puerto de Boston (Giblin et al., 1997).

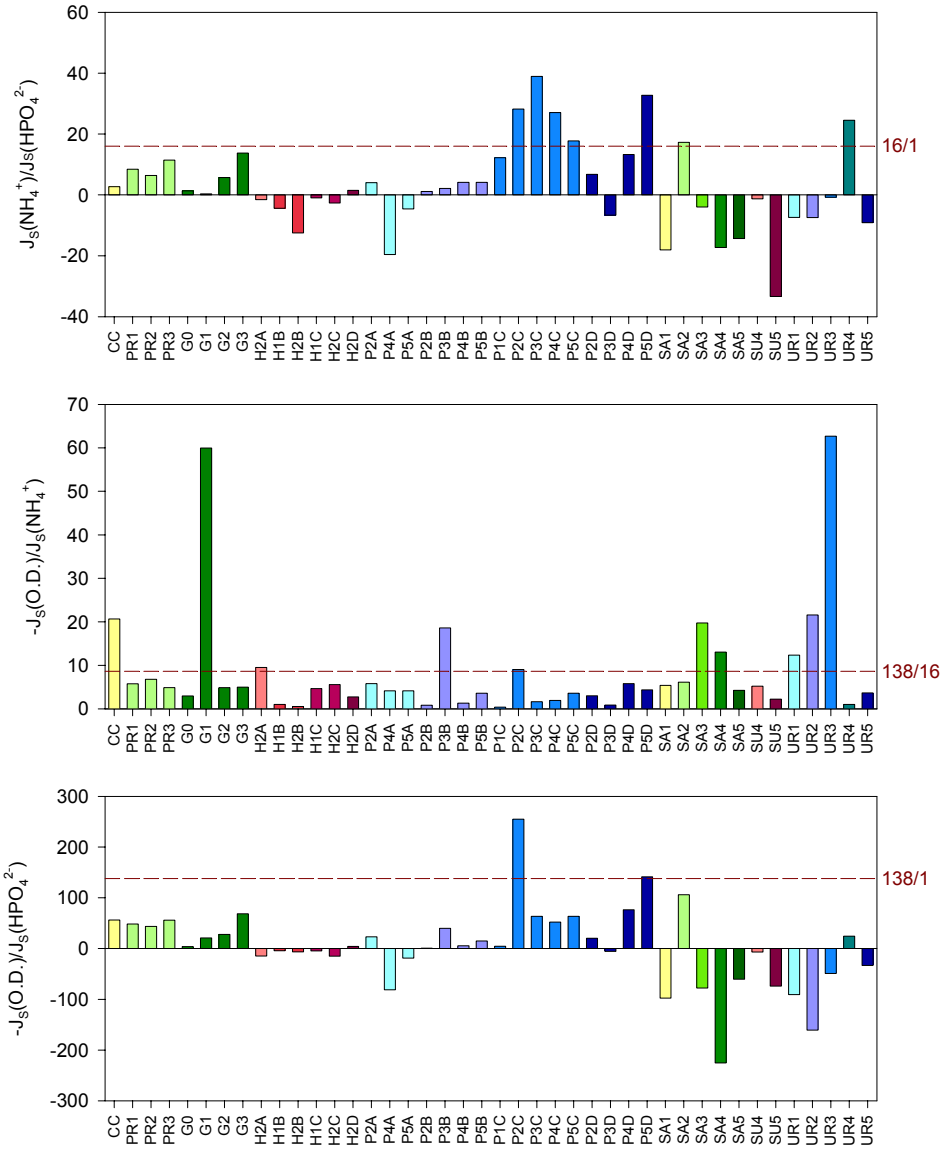


Figura 4.11: Relaciones estequiométricas entre los diferentes flujos bentónicos. a) Amonio/Fosfato; b) Oxígeno/Amonio; c) Oxígeno/Fosfato.

Se ha representado la relación entre estos flujos frente al índice N/P del sedimento superficial, que proporciona información tanto del origen como del estado de degradación de la materia orgánica en el sedimento. En la figura 4.12 se observa que la relación entre estos flujos aumenta con el valor del índice N/P, tanto cuando se calcula a partir del contenido total de P como cuando se hace a partir del P orgánico en el sedimento.

Además, se observa que el cociente entre los flujos de estos nutrientes es entre 7 y 10 veces superior a la relación entre el N y el P del sedimento superficial, y aproximadamente 2 veces superior cuando se representa frente al índice N/P orgánico del sedimento.

En otros casos, esta relación tiene signo negativo debido a que el sedimento está actuando en esas estaciones como un sumidero de fosfato. Este comportamiento se ha encontrado tanto en las estaciones internas de la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, como en algunos casos del estuario del río Palmones y de los estuarios del norte.

En el caso de la relación entre los flujos de amonio y el consumo de oxígeno disuelto (figura 4.11), sus valores están comprendidos entre 0.38 en P1C y 63 en UR3. En la mayoría de los casos está cercana o ligeramente por debajo de la relación tipo Redfield, y son similares en cualquier caso a los encontrados en otros sistemas costeros (Alongi, 1990; Clavero et al., 2000).

El hecho de que estos valores sean inferiores a la relación tipo Redfield puede estar provocado principalmente porque la degradación de la materia orgánica en el sedimento de los sistemas estudiados se esté produciendo en gran medida por procesos anaerobios, como describe Ortega (2001) en los mismo sistemas.

La sulfatorreducción, por ejemplo, contribuye alrededor del 50% de la oxidación del carbono orgánico en sedimentos de sistemas costeros (Canfield, 1993; Jørgensen, 1996; Thamdrup y Canfield, 2000). Esta contribución puede ser mayor en zonas donde la profundidad de la columna de agua es pequeña y/o existen entradas altas de materia orgánica al sedimento (Canfield, 1993). Otro proceso anaerobio importante, fundamentalmente en sedimentos de sistemas continentales, es la metanogénesis, que puede llegar a explicar entre un 20 y un 90% de la degradación de la materia orgánica sedimentaria (Thamdrup y Canfield, 2000).

Destacan los altos valores encontrados en las estaciones G1 y UR3. En la primera de ellas, se debe al bajo valor del flujo de amonio, aunque posee una demanda bentónica de oxígeno también relativamente baja.

Sin embargo, en el caso de la estación UR3, la demanda bentónica de oxígeno es relativamente alta (-121 mmol·m^{-2}·d^{-1}), a lo cual se le suma un bajo valor de la producción de amonio (1.93 mmol·m^{-2}·d^{-1}). En esta misma estación, los flujos de las otras especies de N son asimismo muy pequeños, y existe una retirada de P por parte del sedimento. Por tanto, parece existir en esta zona un considerable consumo de oxígeno producido por la oxidación de especies reducidas, además de la diagénesis de la materia orgánica en el sedimento.

En el sedimento, es típico que alrededor de un 90% de las especies reducidas durante la mineralización de la materia orgánica sean reoxidadas, como por ejemplo, compuestos de Fe, de Mn y S, así como el amonio (Thamdrup y Canfield, 2000).

En el caso de la relación entre los flujos de oxígeno y de fosfato (figura 4.11), se observa aproximadamente la misma distribución que la relación entre los flujos de amonio y fosfato. Destacan, por sus elevados valores absolutos, las estaciones más marinas del estuario del río Palmones y la mayoría de las estaciones de los tres estuarios del norte de la Península Ibérica, con valores que oscilan entre -200 y 200, aunque la mayoría de las estaciones presentan relaciones comprendidas entre -50 y 50.

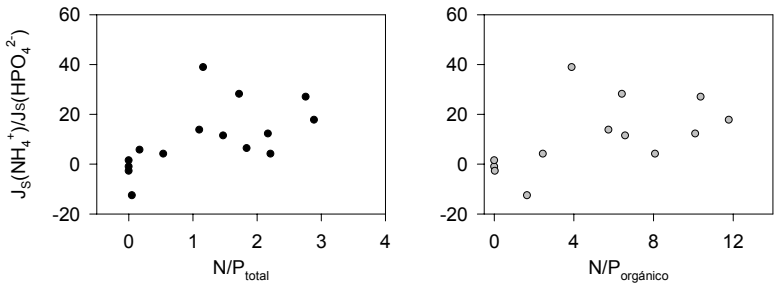


Figura 4.12: Variación de la relación entre los flujos de amonio y fosfato frente al índice N/P en el sedimento superficial.

4.3.5. Análisis estadístico

Con objeto de determinar las posibles causas que originan la variabilidad de los flujos a través de la interfase agua-sedimento, se ha realizado un análisis estadístico de las variables estudiadas en todos los sistemas de forma conjunta, así como en las estaciones del sur y del norte por separado. Para ello, se ha realizado un análisis factorial de componentes principales, y se han considerado en casi todos los casos 3 factores.

En la siguiente tabla se indican las variables utilizadas en los diferentes análisis y la nomenclatura utilizadas en los mismos. Hay que indicar que en todos los análisis los flujos de nitrato y de nitrito, tanto bentónicos como difusivos, se han introducido como suma de ambos, ya que ambos nutrientes provienen y/o se consumen en los mismos procesos. Asimismo, los flujos bentónicos de oxígeno disuelto se han introducido en la matriz de datos como consumo de oxígeno (BO_2).

Tabla 4.6: Nomenclatura de las variables utilizadas en el análisis estadístico.

	Variable	**Abreviatura**
Flujos bentónicos	HPO_4^{2-}	BP
	NH_4^+	BNH
	NO_3^- y NO_2^-	BNO
	$Si(OH)_4$	BSi
	$-O_2$	BO_2
Flujos difusivos	HPO_4^{2-}	DP
	NH_4^+	DNH
	NO_3^- y NO_2^-	DNO
	$Si(OH)_4$	DSi
Parámetros físico-químicos	O_2 inicial	OD
	pH inicial	pH
	salinidad	S
	temperatura	T
Sedimento superficial	porosidad	ϕ
	carbono orgánico	CO
	cantidad de fósforo total	P
	fracciones 1 y 5 de P	F1+F5
	índice C/P	CP
	actividad fosfatásica alcalina	ALP
	cantidad de hierro total	Fe

a) Análisis global

Con el conjunto de todos los datos disponibles de flujos bentónicos se han realizado dos análisis estadísticos. En el primero de ellos (A.1), se han estudiado las variaciones de los flujos con las variables físico-químicas determinadas durante los fondeos de las cámaras bentónicas, e incluye 9 variables y 38 muestreos, el mayor número de casos posibles. En el segundo de los análisis (A.2), además de las variables anteriores, se incluyeron el contenido de carbono orgánico y la porosidad del sedimento superficial. Al no disponer de

datos de estas últimas variables en todas las estaciones, el número de casos en el segundo análisis disminuye hasta 27, y se realizó con un total de 11 variables.

En los dos análisis efectuados sobre el conjunto de estos datos se han encontrado 3 factores que agrupan a las diferentes variables. En la tabla 4.7 se muestra la varianza explicada y a qué factores están asociadas principalmente las diferentes variables en los dos análisis realizados. En ambos análisis, aunque el primer factor lógicamente explica una mayor varianza, sin embargo, no es significativamente muy superior al resto de los factores, debido a la heterogeneidad de la base de datos empleada.

Tabla 4.7: Distribución de las diferentes variables en los factores. Las variables entre paréntesis son las que tienen un peso intermedio en el factor correspondiente. También se incluye el valor de la varianza explicada en el análisis y en cada uno de los factores encontrados.

	Factor 1	**Factor 2**	**Factor 3**
Análisis A.1	BNH, BSi, BO_2, -BNO, -S, (BP)	-OD, T, (BP)	BP, pH, (OD)
(65.7%)	(33.1%)	(19.1%)	(13.5%)
Análisis A.2	BNH, BSi, BO_2, -BNO, -S, (-ϕ)	BP, -CO, T, ϕ	OD, pH
(63.2%)	(32.9%)	(17%)	(13.3%)

El factor 1 del análisis A.1 representa la mineralización de la materia orgánica en el sedimento y, en este primer factor se agrupan los flujos bentónicos de la mayoría de las especies junto con el consumo de oxígeno disuelto que, a excepción de la suma de los flujos de nitrato y nitrito, tienen una relación negativa con la salinidad de las estaciones.

Por tanto, para los sistemas estuáricos estudiados, parece existir una disminución de la intensidad de la regeneración bentónica a medida que la estación está más próxima al mar.

También se observa que el flujo de fosfato tiene un cierto peso en este factor. De hecho, aunque su peso es mayor en el tercer factor, se encuentra muy repartido entre los tres.

En el segundo factor, aparece explicada la tendencia de los flujos de fosfato a aumentar con la temperatura y con la disminución de la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua.

Por último, el tercer factor muestra una relación positiva entre los flujos de fosfato y el pH y, en menor medida, con el oxígeno disuelto en la columna de agua, como ya se observó

en el factor anterior. Por tanto, los flujos de fosfato están influidos por varios factores de forma simultánea, como la diagénesis en el sedimento y las características físico-químicas del sistema.

En el análisis A.2 se observa cómo al introducir las dos variables del sedimento superficial, el factor 1 sigue representando la mineralización de la materia orgánica en el sedimento. Exceptuando el flujo de fosfato, aparecen las mismas variables que en el análisis anterior y con la misma relación con la salinidad. Con un menor peso, la porosidad se asocia a este factor con el mismo signo que la salinidad. En este sentido, un aumento de la salinidad en los sistemas estuáricos estudiados implica una menor distancia a la desembocadura y, por tanto, una disminución de la intensidad del régimen hidrodinámico y una mayor deposición de partículas finas, lo que aumenta la porosidad del sedimento.

Además, en menor medida, también parece que disminuye la intensidad de la regeneración bentónica con la porosidad del sedimento.

En este análisis, el flujo de fosfato se encuentra incluido con un peso significativo en el factor 2, asociado positivamente con la temperatura y con la porosidad, y negativamente con el contenido de carbono orgánico del sedimento superficial.

Por último, en el tercer factor sólo aparecen características físico-químicas de la columna de agua, como la concentración de oxígeno disuelto y el pH, que en principio no parecen tener una influencia importante sobre la regeneración bentónica de los sistemas estudiados.

En la figura 4.13 se muestra el peso de las variables en los diferentes factores en los dos análisis estadísticos realizados con el conjunto de datos. En dichas gráficas se observa la distribución de las variables en torno a los distintos factores hallados en los análisis.

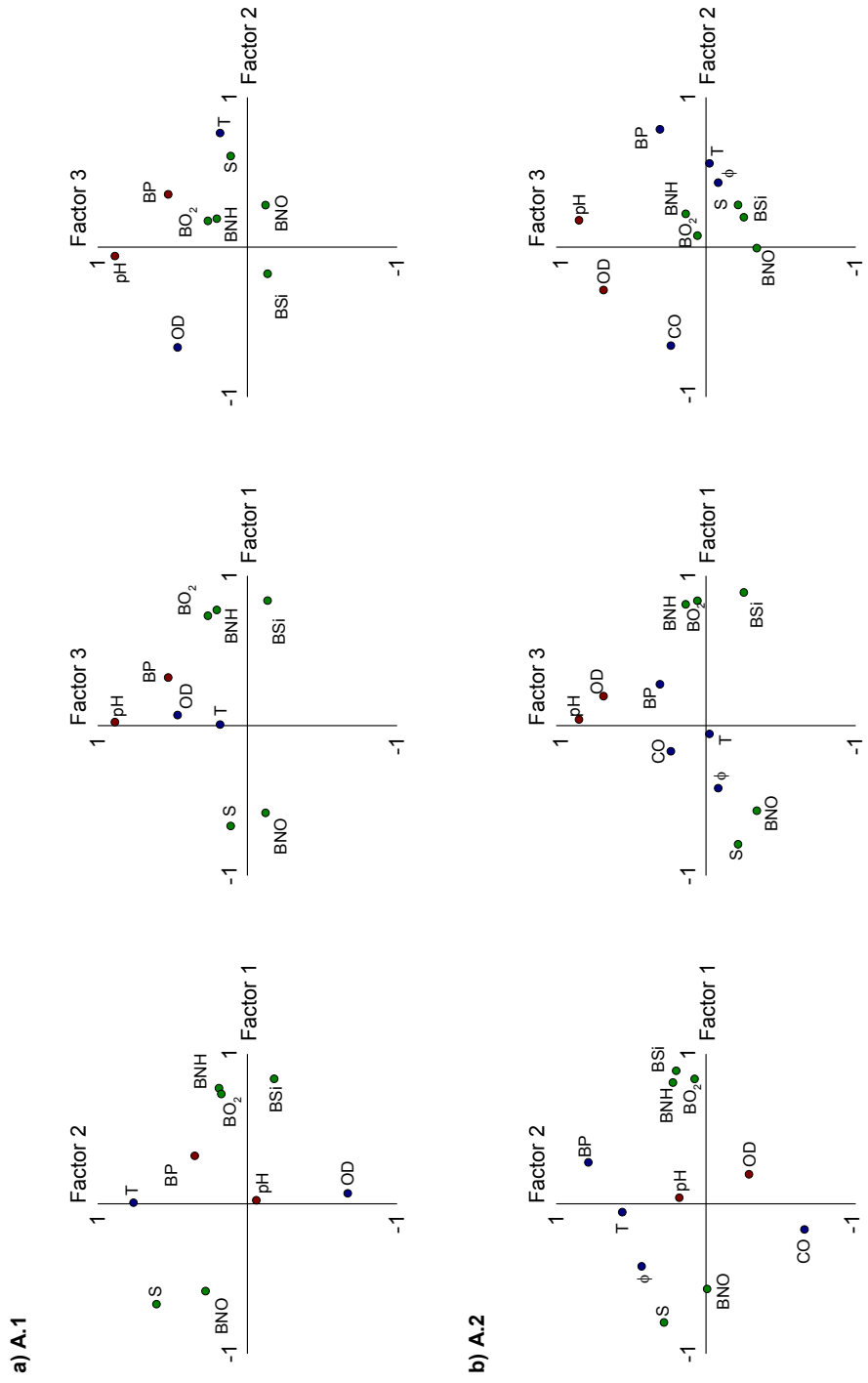


Figura 4.13: Distribución por factores de las distintas variables relacionadas con los flujos bentónicos en los análisis realizados para todos los sistemas de la Península Ibérica. Los colores indican el factor en el que las variables tienen su mayor peso: • Factor 1, • Factor 2, • Factor 3.

b) Análisis de los sistemas del sur

En el caso de los sistemas del sur de la Península Ibérica (desembocadura del Tinto y el Odiel, bahía de Cádiz y estuario del río Palmones), se han realizado 3 análisis estadísticos. Al igual que en el análisis global, en primer lugar se ha efectuado un análisis (B.1) tan sólo con los flujos bentónicos y las variables físico-químicas de la columna de agua, con el fin de utilizar el mayor número de casos posibles (26 casos). Posteriormente, se realizó un segundo análisis (B.2) en que se incluyeron los flujos difusivos y características del sedimento superficial. En este análisis, aunque disminuye el número de casos (21 casos), se puede obtener una mayor información de los procesos que están ocurriendo en estos sistemas.

Por último, se ha llevado a cabo un tercer análisis (B.3) con las variables relacionadas con el ciclo biogeoquímico del fósforo, ya que en los sistemas del sur de la Península Ibérica se dispone de una mayor información sobre este tema.

En la tabla 4.8 se muestran los resultados agrupados por factores para estos análisis. En dicha tabla se asocian las diferentes variables en los factores donde tienen su mayor peso, y se incluye la varianza explicada por cada uno de los factores y por los análisis en su conjunto.

Tabla 4.8: Distribución de las diferentes variables en los factores. Las variables entre paréntesis tienen un peso intermedio en el factor correspondiente. También se incluye el valor de la varianza explicada en el análisis y en cada uno de los factores encontrados.

	Factor 1	**Factor 2**	**Factor 3**
Análisis B.1	BNH, BO_2, BP, T (BSi)	S, BNO	OD, pH, -BSi
(64%)	(26.4%)	(19.2%)	(18.4%)
Análisis B.2	BNH, BO_2, BP, BSi, DP, T, -CO, -ϕ (-OD)	BNO, DNO, DSi, S, pH, ϕ, (BSi, BP, DP)	DNH, OD, (pH, BO_2) (13.9%)
(50.4%)	(19.9%)	(16.6%)	
Análisis B.3	-BP, DP, OD, P, Fe, F1+F5, -ϕ	BO_2, pH, T, -ALP	
(54%)	(36.5%)	(17.5%)	

En el primer análisis (B.1) los tres factores obtenidos explican el 64% de la varianza del conjunto de los datos. Se observa cómo el factor 1, que representa la diagénesis en el sedimento, engloba a casi todos los flujos bentónicos, y la temperatura de la columna de

agua. Esta relación, que no se había puesto de manifiesto en el análisis conjunto de todos los sistemas, indica la intensificación de la regeneración bentónica con la temperatura. A este respecto, hay que considerar que sólo en los sistemas del sur de la Península Ibérica se disponen de datos de flujos bentónicos en las mismas estaciones y en distintas épocas del año.

En el segundo factor aparece el flujo bentónico de nitrato más nitrito y, como en los análisis anteriores, muestra una correspondencia positiva con la salinidad. Esta relación podría explicarse si se considera la disminución progresiva de la concentración de nitrato y nitrito en los estuarios a medida que se acerca a la desembocadura. De esta forma, un aumento de la salinidad puede provocar una intensificación del gradiente de concentraciones en la interfase, y por tanto, el flujo bentónico de estas especies tiende hacia valores menos negativos.

El último factor recoge la variación de los flujos de silicato con el pH y la concentración de oxígeno disuelto de la columna de agua. La asociación de los flujos de silicato en el factor 3 y, con menor peso, en el factor 1 donde se incluye la temperatura, pone de manifiesto la importancia de las condiciones físico-químicas en la disolución de la sílice biogénica.

En el segundo análisis (B.2) siguen apareciendo en el factor 1 aquellos flujos más relacionados con la diagénesis y, al igual que en el análisis B.1, el efecto de la temperatura sobre este proceso. También aparecen con signo negativo en este factor, aunque con pesos relativamente bajos, el oxígeno disuelto, el carbono orgánico y la porosidad.

El factor 2 de este análisis engloba a los flujos no relacionados directamente con la mineralización de la materia orgánica en el sedimento, como la suma de los flujos bentónicos y difusivos de nitrato y nitrito, que parecen estar más influidos por características del sistema como la salinidad, la porosidad y el pH. Asimismo, aparecen con menores pesos otros flujos difusivos, como los de silicato y fosfato.

Por último, el factor 3 relaciona de forma positiva la variación de los flujos difusivos de amonio con el oxígeno de la columna de agua y, en menor medida, con el consumo de oxígeno y el pH.

En la figura 4.14 se ha representado la distribución de las distintas variables en los tres factores encontrados en estos dos análisis de los sistemas del de la Península Ibérica.

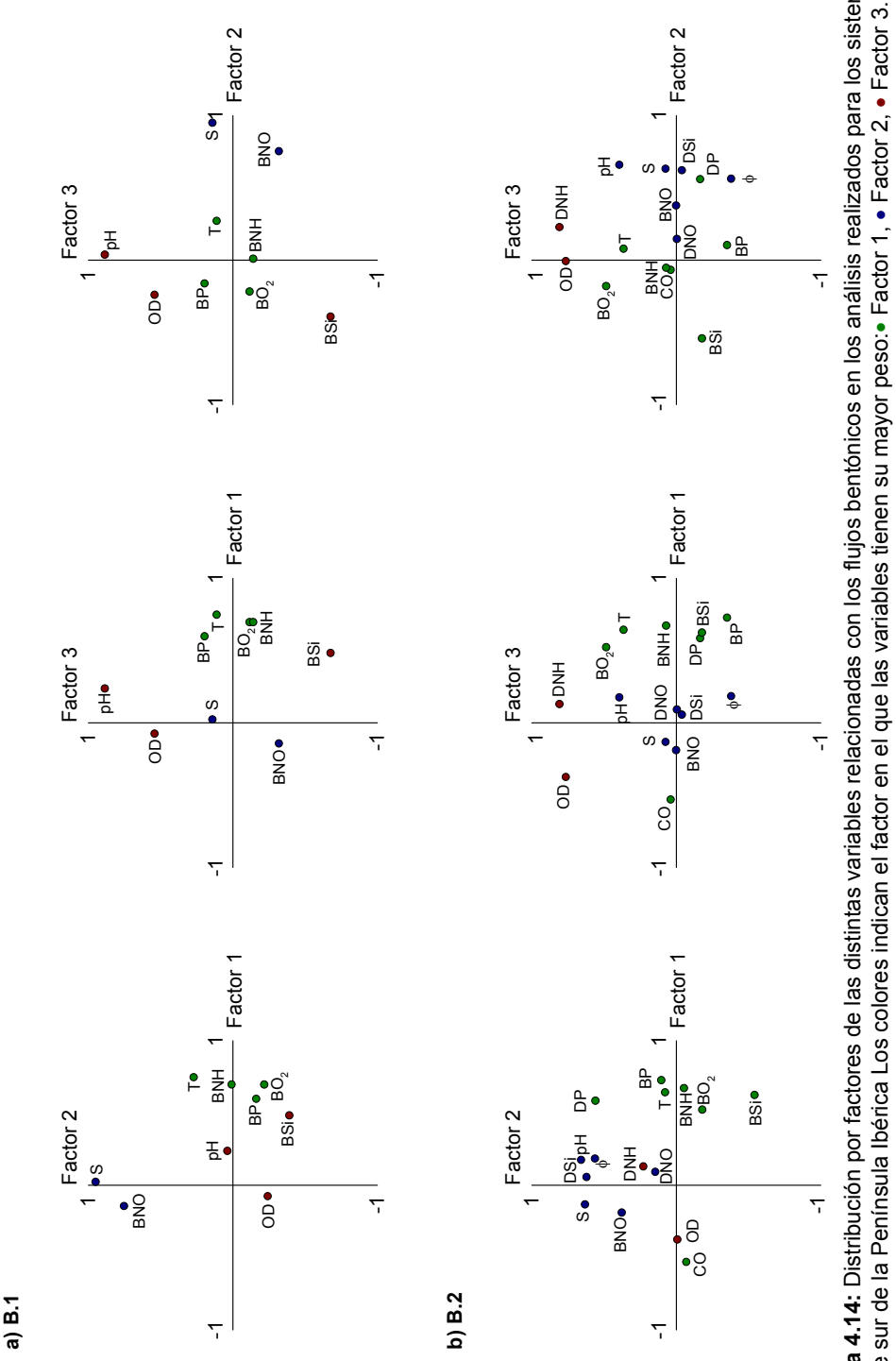


Figura 4.14: Distribución por factores de las distintas variables relacionadas con los flujos bentónicos en los análisis realizados para los sistemas de sur de la Península Ibérica Los colores indican el factor en el que las variables tienen su mayor peso: ● Factor 1, ● Factor 2, ● Factor 3.

Para un estudio más profundo de los procesos que afectan al ciclo del fósforo, en el análisis B.3 se han introducido nuevas variables que se encuentran relacionadas con la liberación o retirada de fosfato en el sedimento superficial. Se ha incluido la actividad fosfatásica alcalina, ya que los sistemas estudiados poseen en todos los casos pH básicos, y por tanto, se considera que esta actividad enzimática es más representativa que la actividad fosfatásica ácida en el sedimento. También se han contemplado los valores de dos fracciones de la extracción secuencial de P en sedimento superficial. En concreto, la F1 (P lábil) y F5 (P orgánico), al ser éstas a priori las que están más directamente implicadas en la regeneración bentónica de fosfato.

En este tercer análisis de los sistemas del sur de la Península Ibérica sólo se obtuvieron dos factores principales. El primero de ellos explica claramente la relación inversa que existe entre el contenido en el sedimento de Fe y P, ya sea total o la suma de sus fracciones más lábiles, así como la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua, con los flujos de fosfato. Los flujos de fosfato hacia el sedimento, y por tanto su acumulación en el mismo, se darán en sistemas con alto contenido en Fe en sus sedimentos y con una columna de agua bien oxigenada. Es muy probable que este factor esté muy condicionado por los altos valores de flujos bentónicos encontrados en las estaciones del sistema del Tinto y el Odiel, que poseen un sedimento con altos contenidos tanto de P como de Fe.

El segundo factor de este análisis agrupa simplemente a las variables que no están relacionadas directamente con el proceso anterior. Entre esas variables cabe destacar el consumo de oxígeno y la actividad fosfátasica, que indican que el intercambio de fosfato a través de la interfase agua-sedimento no está directamente controlado por la diagénesis de la materia orgánica en el sedimento.

De todas formas, en este análisis se han hallado algunas variables con poco peso en los dos factores, como por ejemplo la salinidad y la porosidad.

En la figura 4.15 se observa la relación existente entre las diferentes variables así como el peso de las mismas en los dos factores encontrados en este último análisis.

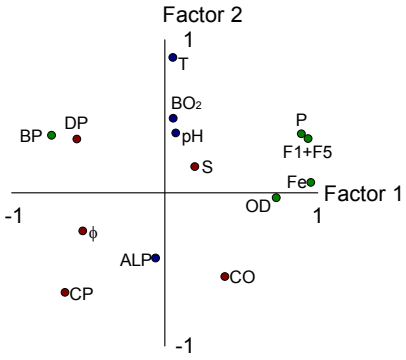


Figura 4.15: Distribución por factores de las distintas variables relacionadas con el ciclo del fósforo en el sur de la Península Ibérica. Los colores indican el factor en el que las variables tienen su mayor peso: • Factor 1, • Factor 2, • Intermedio.

c) Análisis de los sistemas del norte

Con las variables determinadas en los sistemas estudiados del norte de la Península Ibérica también se han realizado dos análisis estadísticos, con la misma filosofía argumentada en los análisis anteriores. Se han incluido las estaciones muestreadas en la ría de Suances, el río Asón y Urdaibai.

En el análisis C.1 se ha realizado un primer estudio sólo con los flujos bentónicos y las características físico-químicas del sistema, comprendiendo un total de 12 casos y 9 variables.

En el segundo análisis (C.2), disminuye el número de casos (6 casos) al incluir hasta 5 variables más referentes al sedimento, que no han sido determinadas en todas las estaciones de estudio. En este análisis, las variables carbono orgánico y porosidad se han unido en una sola variable, como producto de ambas ($CO \cdot \phi$). La inclusión por separado de estas dos variables provoca una alta dependencia con otras variables, que no permite este análisis estadístico. Hay que indicar que en este segundo análisis no se ha considerado la ría de Suances, debido a que no se dispone de datos en el sedimento en las mismas estaciones que se midieron los flujos bentónicos.

En la tabla 4.9 se muestran la varianza explicada y a que factores están asociadas las diferentes variables, y en la figura 4.16 la distribución de las distintas variables en los dos factores encontrados en estos análisis.

Tabla 4.9: Distribución de las diferentes variables en los factores. Las variables entre paréntesis tienen un peso medio en el factor correspondiente. También se incluye el valor de la varianza explicada en el análisis y en cada uno de los factores encontrados.

	Factor 1	**Factor 2**
Análisis C.1	BP, BNH, BO_2, pH (BSi, -BNO)	S, T, BNO, -BSi, -OD (pH, BNH)
(67.2%)	(42.3%)	(24.9%)
Análisis C.2	BP, BNH, BO_2, pH, -DSi, -DNO (BSi, DNH, -BNO, -S)	S, T, BNO, -BSi, $CO{\cdot}\phi$ (pH, BNH, DP, DNO, -BO_2, -OD)
(58.5%)	(40.3%)	(18.2%)

En el análisis C.1, el primer factor explica un porcentaje importante de la varianza total del conjunto de datos (42.3%). Este factor informa del proceso de mineralización de la materia orgánica en el sedimento, ya que agrupa a los principales flujos bentónicos implicados en este proceso. La diagénesis parece sólo afectada por el pH del medio, que principalmente influye sobre el flujo de fosfato (figura 4.16).

En el factor 2 aparecen las variables físico-químicas del sistema como la salinidad, la temperatura, el oxígeno disuelto y, en menor medida, el pH, relacionadas con los flujos de las especies oxidadas del nitrógeno y de silicato, y con un menor peso al flujo de amonio. Por tanto, se pone de manifiesto nuevamente la relación entre los flujos de nitrito más nitrato con la salinidad, y la dependencia de los flujos de silicato con las condiciones físico-químicas del medio. En la figura 4.16 se muestra la distribución de estas variables en torno a los dos factores. Puede observarse cómo los flujos de silicato están relativamente próximos a otras variables relacionadas con la regeneración bentónica. En este sentido, los flujos de silicato se encuentran controlados en gran medida por las condiciones físico-químicas, aunque la sílice biogénica forma parte del material detrítico y su disolución ocurre de forma simultánea a la mineralización de la materia orgánica.

En el segundo análisis (C.2), el factor 1 sigue representando la mineralización de la materia orgánica en el sedimento, proceso en principio sólo relacionado con el pH en los sistemas del norte. Además, aparecen algunos flujos difusivos, como el de amonio, silicato y nitrito más nitrato, que posiblemente se encuentren afectados por sus velocidades de producción y consumo en la zona más superficial del sedimento durante la diagénesis de la materia orgánica.

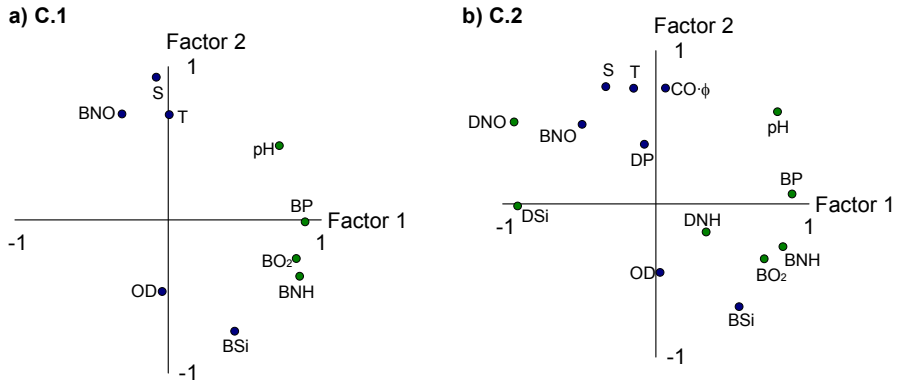


Figura 4.16: Distribución de las distintas variables en los 2 factores del análisis de las variables del norte de la Península Ibérica. Los colores representan el factor en el que las variables tienen su mayor peso: ● Factor 1, ● Factor 2, ● Intermedio.

Sin embargo, los flujos difusivos del resto de las especies aparecen en el factor 2, asociados a las variables físico-químicas del sistema. En el factor 2, además de las variables asociadas en el análisis C.1, se incluyen algunos flujos difusivos aunque con poco significación estadística. Se observa una relación inversa entre los flujos difusivos de fosfato y la concentración de oxígeno, que pone de manifiesto su retirada en condiciones óxicas.

En la figura 4.16 se observa que, al igual que en otros análisis multivariantes realizados con los datos de la Península Ibérica, la suma de los flujos bentónicos y difusivos de las especies oxidadas de nitrógeno sólo se asocian con la salinidad, y en menor medida con la temperatura. En dicha figura también se observa la similitud entre los dos análisis realizados con el conjunto de datos del norte, y la distribución de las variables comunes en los análisis es análoga.

En los análisis de componentes principales realizados en los sistemas del norte, el factor 1 explica un mayor porcentaje de la varianza total de los datos que en los sistemas del sur, y por tanto, podría decirse que son sistemas más homogéneos. La relativa heterogeneidad encontrada en los sistemas del sur de la Península Ibérica probablemente esté en cierto modo provocada por las estaciones de la desembocadura del Tinto y el Odiel.

CAPÍTULO 5

DINÁMICA DE NUTRIENTES EN SISTEMAS LITORALES

5. DINÁMICA DE NUTRIENTES EN SISTEMAS LITORALES

5.1. ANTECEDENTES

5.1.1. Ciclo de nutrientes en zonas costeras

Estas zonas se consideran cada vez más como un compartimento diferenciado dentro de los ciclos biogeoquímicos del C, N y P en los sistemas marinos, y son denominados por algunos autores como “océanos litorales”.

Las zonas costeras comprenden una gran diversidad de ecosistemas y tipos geomorfológicos (bahías, lagunas, estuarios, humedales y playas), los cuales presenta una gran variabilidad en cuanto a sus características físicas y biogeoquímicas, y se encuentran fuertemente afectados por los tres grandes reservorios con los que interaccionan: los continentes, el océano y la atmósfera. Se caracterizan porque son lugares de importante deposición y regeneración de materia orgánica, y de producción "in situ" de carbonato cálcico biogénico (Mackenzie et al., 1998a). De hecho, en los sistemas litorales se acumula alrededor del 80% del carbono orgánico de los océanos (Wollast y Mackenzie, 1989; Milliman, 1993; Smith y Hollibaugh, 1993; Wollast, 1998). Al ser zonas de conexión, actúan como trampas de la materia orgánica natural y de origen antropogénico procedentes de los continentes.

El límite entre la zona costera y el océano lo marca el cambio batimétrico que se produce entre la plataforma y el talud continental. Actualmente dicho límite a nivel mundial se ha establecido en 200 m (Gattuso et al., 1998; Mackenzie et al., 1998b; Ver et al., 1999).

También es importante destacar el concepto de "aguas costeras someras", que incluye sistemas marinos y salobres con profundidad menor a 20 m, que representa aproximadamente la profundidad límite a la cual las plantas bentónicas pueden contribuir sustancialmente a la producción primaria (Borum, 1996).

A pesar de que las zonas litorales sólo constituyen un 10% de la superficie de los océanos ($26\ 10^6$ km^2) (Mackenzie et al., 1998b), tienen un importante papel en los ciclos biogeoquímicos del C, N, P y S, debido a que reciben importantes cantidades de materia orgánica y nutrientes procedentes de los continentes y regulan el intercambio de materia y energía con el océano. Por esta razón, en la actualidad se consideran como las áreas más activas de la biosfera desde el punto de vista geoquímico y biológico. En ellos se

produce un 20%, o más, de la producción marina, que en estas zonas además de depender de la disponibilidad de luz y de la cantidad de nutrientes está muy influenciada por la descarga de los ríos y por los intercambios con el océano (Wollast, 1998). Los mayores aportes de materia orgánica que reciben las zonas costeras proceden de los ríos y entre un 70-75% de su carga suspendida se deposita en ellas (Milliman, 1991, citado en Wollast, 1998).

Los sistemas costeros están altamente antropizados, ya que próximos a ellos se encuentra asentado el 50% de la población mundial (cifra que crece un 1.5% cada año; Goldberg, 1994) y soportan más del 60% de la pesca comercial mundial (World Resources Institute, 1996 citado en Ver et al., 1999). La descarga de material antropogénico está provocando un aumento de los aportes de nutrientes (Sabine y Mackenzie, 1991) y de carbono orgánico e inorgánico (Wollast y Mackenzie, 1989) a las zonas costeras a través de los ríos.

Estas entradas de origen humano pueden producir modificaciones sustanciales en las características biogeoquímicas de los “océanos litorales”, debido a que los procesos cíclicos naturales capaces de regular estos aportes en los sistemas costeros no son lo suficientemente rápidos para disipar los efectos estas perturbaciones. Si la velocidad de crecimiento de las descargas de materia orgánica y de nutrientes se mantiene en su valor actual, el océano costero próximo podría llegar a ser cada vez más heterotrófico, y la producción primaria podría aumentar. Potencialmente, estos cambios podrían causar blooms nocivos, que incluso podrían llegar a ser un fenómeno generalizado en el océano costero próximo (Rabouille et al., 2001).

Generalmente, el nitrógeno está considerado el elemento limitante de la producción primaria a escala global en sistemas marinos donde la intensidad de luz es suficiente. Aunque su forma más abundante como nutriente es el nitrato, puede estar presente como amonio proveniente de la remineralización de la materia orgánica o como nitrito suministrado principalmente por aguas profundas o por ríos (Wollast, 1998).

La dinámica del N y su ciclo biogeoquímico global no se encuentran bien establecidos, debido principalmente a su complejidad y a la variedad de formas en las que este elemento se puede encontrar. Debido a esta complejidad, el ciclo del N es extremadamente sensible a una gran variedad de perturbaciones naturales y antropogénicas (Mackenzie et al., 1993).

En la figura 5.1 se presentan los flujos principales de nitrógeno que se han propuesto para las zonas costeras. La entrada al océano de este elemento se realiza fundamentalmente a través de las descargas de los ríos. Se estima que este flujo ha sido multiplicado por 2.5 debido a la actividad antropogénica (Wollast, 1993; Wollast, 1998).

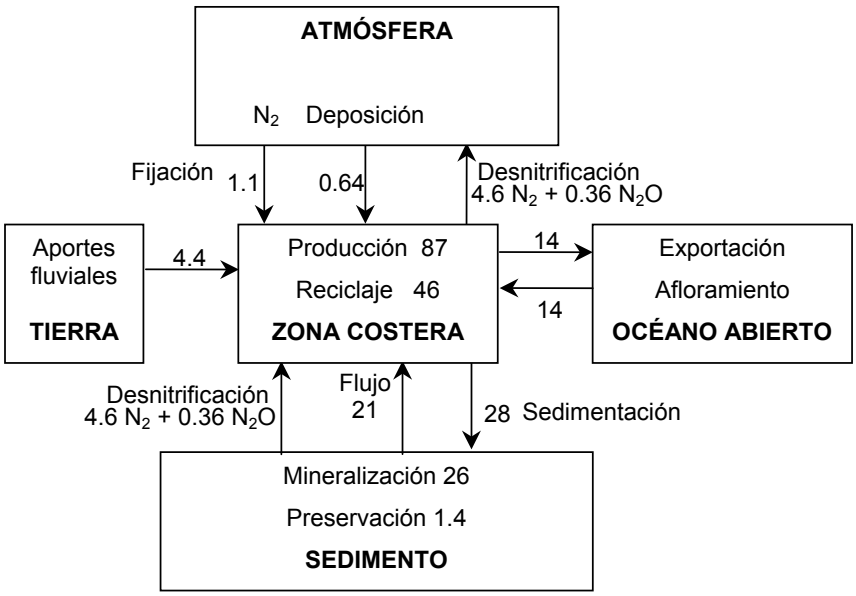


Figura 5.1: Flujos globales de nitrógeno en las zonas costeras (en 10^{12} mol·año^{-1}) (Wollast, 1993; Wollast, 1998)

Otra fuente cuantitativamente importante es la fijación de nitrógeno. Aunque esta entrada no está bien determinada, se calcula que es del orden de 1.1 10^{12} mol·año^{-1} en sistemas costeros, mientras que en océano abierto sólo representa 0.36 10^{12} mol·año^{-1} de N (Capone y Carpenter, 1982; Capone, 1988).

Las entradas atmosféricas a la superficie del océano también están significativamente influenciadas por la actividad humana. Así, en zonas costeras el agua de la lluvia posee concentraciones significativamente mayores de nitrato y amonio que en el océano abierto, reflejando la fuerte influencia de las fuentes continentales y de la actividad antropogénica (Wollast, 1993; Wollast, 1998). La contribución de las entradas atmosféricas de N son potencialmente significativas en el ciclo y pueden constituir entre un 20 y un 50% de la carga externa de N en aguas estuáricas y costeras (Asman y Larsen, 1996).

Por otra parte, debido a la actividad industrial se ha producido un rápido incremento de los flujos de N_2O a la atmósfera, pero sólo ha producido un leve impacto sobre el N_2 debido a las altas concentraciones de este gas en la atmósfera (Mackenzie et al, 1993).

La evaluación del intercambio que se produce entre las zonas costeras y el océano abierto es muy difícil de establecer, debido a la complejidad de los factores físicos que controlan este intercambio, y se ha estimado basándose en la exportación de carbono.

Por otro lado, la velocidad de la nitrificación y la desnitrificación en sistemas marinos costeros se ha incrementado debido al aumento de las descargas fluviales de materia orgánica hacia estos sistemas, y a una intensificación de la eutrofización en estos sistemas relacionada con la entrada directa de nutrientes como consecuencia de vertidos urbanos e industriales, y al uso de fertilizantes (Mackenzie et al., 1993; Wollast, 1993).

Este hecho provoca un desacoplamiento en el ciclo del N, ya que la desnitrificación, en una escala de tiempo geológica, es un proceso que tiende a compensar la retirada del N_2 atmosférico por la fijación (Hutchinson, 1975 y Delwiche, 1981 en Devol et al., 1997). En una escala de tiempo más corta, la desnitrificación, y sus variaciones producidas por la actividad antropogénica, puede influir en los niveles de N_2O atmosférico y en la productividad biológica de los océanos (Devol et al., 1997).

En suma, la entrada de nutrientes en las zonas costeras produce un aumento en la producción primaria de estos sistemas, que induce a una mayor acumulación de materia orgánica en el sedimento. Estas condiciones favorecen la desnitrificación, y por consiguiente, las pérdidas de N desde los sistemas marinos (Wollast, 1993). Este mecanismo de “feed-back” positivo se reduce en ambientes anóxicos, debido a la inhibición de la desnitrificación en el sedimento (Blackburn, 1991 citado en Wollast, 1993).

Otras zonas oceánicas cercanas a los sistemas costeros también se ven afectadas. Por ejemplo, Wollast (1998) sugiere que el incremento observado en la producción primaria en aguas superficiales del talud se debe, lugar a la exportación y al reciclaje de nitrógeno orgánico desde la plataforma continental.

Al igual que el N, el P se considera un elemento limitante de la producción primaria en ambientes marinos. Sin embargo, en una escala global y de tiempo amplia, el P parece ser el elemento limitante, debido principalmente a que el N_2 atmosférico constituye una fuente inagotable de N capaz de ser fijado en los sistemas acuáticos (Mackenzie et al., 1993).

A diferencia del N, C, y S, las entradas atmosféricas del fósforo a aguas estuáricas y costeras son despreciable comparadas con la contribución de otras fuentes (Mackenzie et al., 1993; Asman y Larse, 1996).

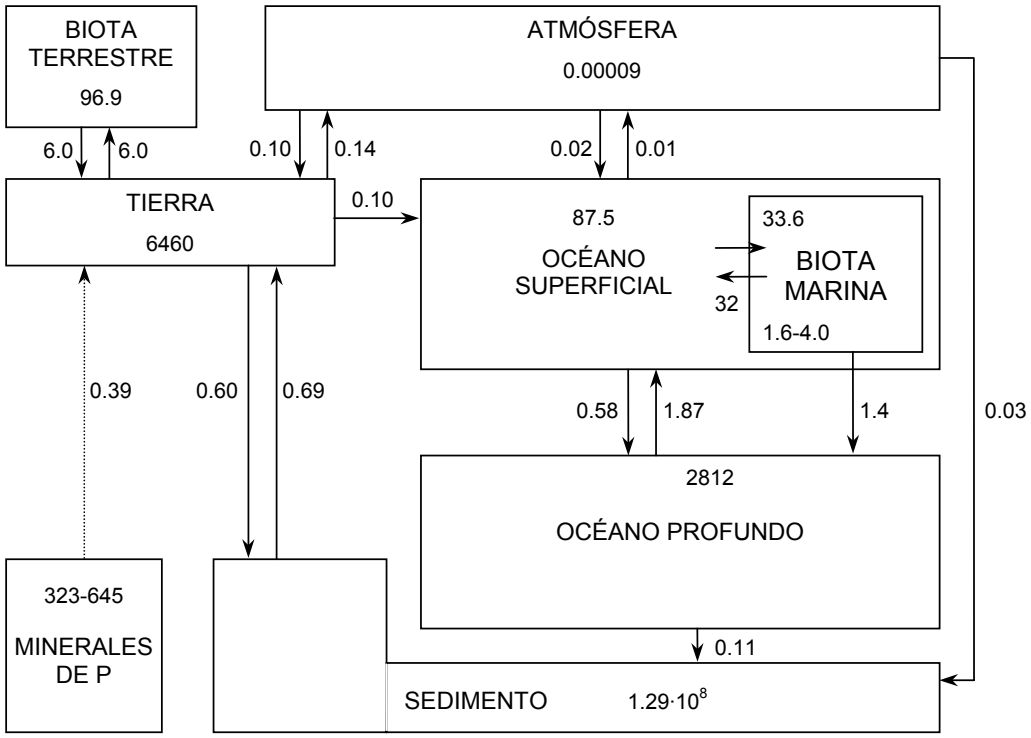


Figura 5.2: Ciclo biogeoquímico global del fósforo. Los valores aparecen en 10^{12} mol y en 10^{12}·mol·año^{-1} para los compartimentos ambientales y flujos, respectivamente (Jahnke, 2000).

El transporte de P particulado a través de los ríos incluye tanto materia orgánica particulada como partículas que contienen P inorgánico detrítico, y este material permite el sostenimiento de la productividad oceánica de las regiones costeras adyacentes. El mayor impacto antropogénico sobre el ciclo del P se debe al uso de fertilizantes, que ha provocado un aumento en el transporte de P disuelto en diversos sistemas acuáticos, y ha producido un incremento en la eutrofización de aquellos sistemas donde el P es un elemento limitante (Mackenzie et al., 1993).

5.1.2. Dinámica de nutrientes en sistemas estuáricos

Los sistemas estuáricos son zonas de gran interés desde el punto de vista químico, ya que constituyen la vía de acceso al medio marino de numerosas sustancias de origen terrestre. Además, se encuentran sometidos a importantes gradientes generados por la distinta composición de las aguas de río y del mar.

Ambas circunstancias hacen que estos sistemas sean con frecuencia lugares altamente contaminados, y que en la medida que la mezcla estuárica induce a una elevada reactividad, los estuarios regulen la entrada de muchas sustancias al medio marino. En muchos casos, también determinan su comportamiento posterior.

La existencia de un acusado gradiente en la fuerza iónica es la responsable de la elevada reactividad que muchas sustancias experimentan en estas zonas, ya que esta variable afecta de modo directo a todas las constantes que rigen el equilibrio químico (Burton, 1976). En los estuarios esta variable varía entre valores próximos a cero y 0.7 M, en un ámbito espacial relativamente pequeño para las dimensiones planteadas en Oceanografía.

En estas zonas de mezcla, el pH también experimenta importantes variaciones. Aunque el agua de mar está bien tamponada, el pH del agua de río es muy variable, en el espacio y en el tiempo, ya que depende de la naturaleza de la cuenca hidrográfica y de los aportes antropogénicos que recibe. La influencia del pH sobre numerosos procesos que afectan al comportamiento químico de los elementos es sobradamente conocida (e.g., Carrit y Goodgal, 1954; Burns y Salomons, 1969; Mook et al., 1975).

El potencial redox suele ser sensiblemente menor en algunas zonas del estuario que en los ríos y en el mar. Ello está motivado, principalmente, por el carácter altamente productivo de estos sistemas, que hace que exista en ellos un aporte intenso de materia orgánica particulada al sedimento. Este aporte genera a su vez una fuerte demanda de oxígeno que suele producir en zonas próximas al fondo condiciones anóxicas o, al menos, subóxicas.

Estas características específicas de los estuarios hacen que muchas especies químicas que tienen un comportamiento conservativo en el medio oceánico presenten, en estos sistemas litorales, una alta reactividad.

La retirada de algunas sustancias desde la fase disuelta a la fase particulada, y su posterior acumulación en el sedimento, hace que los estuarios actúen como importantes sumideros de determinados nutrientes, así como de muchos metales y numerosas

sustancias orgánicas aportados por los ríos. Este hecho condiciona en la mayoría de los casos su biodisponibilidad y su comportamiento biogeoquímico en amplias zonas del litoral.

La cuantificación del proceso de mezcla en las distintas zonas del estuario y la descripción de la circulación estuárica, se basan en los principios de la dinámica y el balance de determinadas sustancias conservativas que forman parte de las masas de agua involucradas en la mezcla. Así, se entiende por sustancia conservativa aquella cuya concentración en la fase disuelta depende exclusivamente del grado de mezcla de las distintas masas de agua que la contienen (Morris, 1985).

Por el contrario, para las sustancias cuyo comportamiento es no conservativo, la concentración varía debido al proceso de dilución que implica la mezcla estuárica y a su participación en otros procesos que determinan su paso desde la fase disuelta a la fase particulada.

De todas formas, el comportamiento conservativo de un elemento en un estuario no implica que no tenga ninguna reactividad, ya que puede estar involucrado en reacciones, como la formación de complejos, asociaciones iónicas, u otras en las que varíe su estado de oxidación, que no determinen su incorporación al material en suspensión o al sedimento.

A diferencia de los elementos mayoritarios que tienen una concentración en agua de mar sensiblemente superior a la de un agua de río típica, los nutrientes se encuentran sustancialmente en mayores concentraciones en agua dulce que en agua de mar.

Dentro de los elementos minoritarios, el comportamiento de los nutrientes durante la mezcla estuárica ha sido ampliamente estudiado, y se ha encontrado que su reactividad puede variar mucho de un estuario a otro, e incluso pueden existir diferencias importantes dentro de un mismo estuario dependiendo de sus condiciones ambientales (Cloern et al., 1983). Por ejemplo, se han encontrado variaciones estacionales en la concentración de los distintos nutrientes (Clark et al., 1991). En este trabajo realizado en el río Hudson, se señala que el fosfato disuelto presenta valores altos en primavera, mientras que en el resto del año se encuentran concentraciones relativamente pequeñas. Balls (1994), en un estudio realizado en 9 estuarios del Mar del Norte, comprobó como en la mayoría de ellos, el nitrato y el silicato presentaban mayores concentraciones en invierno que en verano, ocurriendo lo contrario con el fosfato. Este hecho se imputó a variaciones estacionales en los requerimientos de los distintos nutrientes.

Las variaciones estacionales no sólo afectan a la concentración de los diferentes nutrientes, sino también a su comportamiento en el estuario. En este sentido, Ragueneau et al. (2002) detectaron retiradas de nutrientes relacionadas con el crecimiento fitoplanctónico en primavera y en verano en el estuario del Danubio.

Aston (1980) resumió una lista de características físicas, químicas, sedimentológicas y biológicas del medio que están implicadas en el comportamiento de los nutrientes en los estuarios:

1. La mezcla de agua dulce y salada, y los correspondientes cambios en el volumen de agua en el estuario producidos por la acción de las mareas, provocan variaciones temporales de período corto en los aportes de nutrientes y gases disueltos desde fuentes marinas y dulces. Si bien los estuarios están generalmente enriquecidos en nutrientes con respecto a las aguas oceánicas debido, en muchos casos, a la contaminación provocada por la agricultura intensiva en las áreas que drenan los ríos tributarios.

2. La circulación, y especialmente la estratificación de algunos estuarios, genera la posibilidad de variaciones verticales y horizontales en las concentraciones de nutrientes.

3. El régimen de corrientes en aguas costeras y estuáricas permite la deposición de varios tipos de material sedimentario. La deposición y resuspensión de sedimentos en estuarios pueden influir sobre el conjunto de constituyentes disueltos en aguas estuáricas, incluidos los nutrientes.

4. Las reacciones químicas que suceden durante la mezcla estuárica pueden provocar la retirada o adición de los nutrientes disueltos a la lámina de agua del estuario.

5. La producción biológica primaria y el metabolismo de toda la biota tienen una influencia notable en la presencia y distribución de nutrientes en las aguas estuáricas.

La concentración de los elementos nutrientes es variable tanto temporal como espacialmente en las aguas de los ríos y del mar. La fuente original de la mayor parte del nitrógeno y del fósforo en los estuarios es el meteorismo de las rocas y el lixiviado de suelos terrestres (Day, 1981). La mayor parte de los compuestos de nitrógeno y de fósforo acceden a los estuarios a través de los ríos, existiendo una fracción minoritaria aportada por el agua del mar y las precipitaciones. La actividad antropogénica es una fuente predominante de nutrientes en algunos sistemas (Carpenter et al., 1969; Nixon, 1981), ya que una gran cantidad de nitrógeno y fósforo es transportada por los vertidos

urbanos, agrícolas e industriales (Jaworski, 1981). El incremento de la producción de vertidos y de la utilización de fertilizantes en la agricultura ha provocado una entrada masiva de N y P inorgánicos en los estuarios durante las tres últimas décadas. No obstante, la contribución relativa de las distintas fuentes de nutrientes difiere sensiblemente de un sistema estuárico a otro.

El ciclo de los nutrientes en un estuario consiste en un conjunto de relaciones complejas entre los sedimentos, el agua sobrenadante y los organismos. Los nutrientes son retirados por los productores primarios, regenerados en la columna de agua a través de la actividad microbiana y la excreción animal y, principalmente, regenerados en el sedimento a través de la actividad de los microorganismos bentónicos (Pomeroy y Wiegert, 1981).

Los nutrientes que se incorporan al estuario desde el río están sujetos a procesos químicos y biológicos, dando como resultado que la entrada en el estuario no es igual a la salida hacia la zona costera. La distribución de las especies de nitrógeno es particularmente compleja, con conversiones entre nitrato, nitrito y amonio, y la potencial pérdida a través de la desnitrificación. El fósforo es particularmente susceptible a interaccionar con partículas, y el silicato a ser retirado por el plancton (Balls, 1994).

Durante muchos años se ha creído que los estuarios actuaban como sumideros de nutrientes (Schelke y Odem, 1961; Hedgpeth, 1967; Biggs y Howell, 1984). No obstante, estudios posteriores sugieren que algunos sistemas sólo pueden retener un pequeño porcentaje de los nutrientes que se reciben (Nixon et al., 1980; Nixon, 1987). Sin embargo, no hay duda de que en los sistemas estuáricos se producen con frecuencia procesos de adsorción y acumulación de N y P inorgánicos (Nowicki y Oviatt., 1990).

Por esta razón, otro aspecto controvertido en la actualidad es la contribución a la producción en aguas costeras que tiene la exportación de nutrientes desde los estuarios (Nowicki y Oviatt, 1990). Las entradas procedentes de ríos es la principal fuente de nutrientes en las zonas costeras, lo que puede influir considerablemente sobre la producción primaria a escala local (Wollast, 1998).

a) Nitrógeno inorgánico

El origen natural del nitrógeno en aguas fluviales, en sus diferentes formas, es principalmente debido a la lixiviación de suelos y a la erosión de rocas sedimentarias y de suelos (Meybeck, 1993). El nitrógeno inorgánico accede a las aguas estuáricas desde

drenajes superficiales (Windom et al., 1975), suelos marismeños y sedimentos intermareales (Haines, 1979), aguas oceánicas cercanas (Dunstan y Atkinson, 1976), fijación de nitrógeno (Webb, 1981), precipitaciones y regeneración en la columna de agua y el sedimento.

Al igual que en la generalidad de los sistemas acuáticos, el nitrato, el nitrito y el amonio constituyen las tres formas más abundantes de nitrógeno inorgánico disuelto en los sistemas estuáricos (Lippson et al., 1981). De las tres, el nitrato es la especie que habitualmente presenta mayores concentraciones en los estuarios (Shenguan, 1993).

Steffánson y Richard (1963) describen un comportamiento no conservativo para el nitrato en el estuario de Columbia, especialmente en las zonas menos salinas. También observaron que el nitrito y el amonio presentan una alta reactividad, pero se manifestaba a lo largo de todo el estuario. Mackay y Leatherland (1976) también encontraron que el nitrato experimentaba pérdidas que imputaron a su consumo por el plancton y a la reducción a través de la desnitrificación en condiciones deficitarias de oxígeno.

Sin embargo, en condiciones óxicas, el proceso de nitrificación puede provocar que exista ganancia de nitrato en los estuarios (Balls, 1994).

También son muchos los casos donde se ha encontrado un comportamiento conservativo de esta especie, como en el estuario del Ebro, con pequeñas ganancias o pérdidas debido a la actividad biológica (Sierra et al., 2002). En otros estuarios, suele verificarse un comportamiento conservativo en invierno y no conservativo en primavera y verano (Rendell et al., 1997; Müller-Karulis, 1999; Ragueneau et al., 2002).

El amonio frecuentemente tiene un comportamiento no conservativo en los estuarios, con ganancias en la zona más salina (Rendell et al., 1997; Sierra et al., 2002), que pueden provenir de la regeneración bentónica, ya que esta zona posee un mayor contenido de materia orgánica en su sedimento debido a la hidrodinámica estuárica (Rendell et al., 1997).

Michel et al. (2000) estudió el comportamiento de la suma de todas las especies de nitrógeno inorgánico disuelto, encontrando que es prácticamente conservativa en el estuario del río Gironde.

b) Fósforo inorgánico

Las fuentes naturales de P en ríos son el desgaste de minerales de P, la lixiviación de suelos y la erosión de rocas sedimentarias y de suelos (Meybeck, 1993).

En general, se ha encontrado que el fosfato tiene un comportamiento no conservativo en muchos estuarios (Aston, 1980; Clark et al., 1991; Lebo, 1991; Lebo et al., 1992; Balls, 1994; Rendell et al., 1997)

Lebo (1991) encontró una pauta de comportamiento para este elemento a lo largo del estuario del Delaware, que constituye un patrón común para otros muchos estuarios. El contenido en fósforo más alto se observa en la zona fluvial, la más próxima a descargas antropogénicas, apareciendo en la zona de mezcla valores más bajos. Los análisis revelaron que el fósforo particulado estaba asociado a la materia orgánica particulada, a los óxidos de hierro y aluminio y formando apatito. Shengquan (1993) observó en la Bahía de Hangzhon el mismo comportamiento que Lebo (1991) en el Delaware. La retirada de fósforo a bajas salinidades en los estuarios puede llegar hasta el 70% del aportado por el río (Müller-Karulis, 1999).

En la zona de transición entre la masa de agua salada y la estuárica es donde se producen los cambios más importantes en la cantidad de fósforo y en la composición del fósforo particulado (Conley et al.,1995). Generalmente, la fracción de fósforo asociado a óxidos metálicos decrece con el aumento de salinidad, lo que supone su retorno parcial a la forma disuelta, si bien no se observan cambios en el fósforo apatítico (Lebo, 1991; Tanaka, 1995). De hecho, existen trabajos en los que se sugiere que la formación y retención de apatitos autigénicos es el proceso mayoritario de retirada de fósforo en los sistemas costeros (Van Beusekom y De Jonge, 1997).

Stefánsson y Richards (1963) estudiaron el comportamiento del fosfato inorgánico disuelto durante la mezcla estuárica en el estuario del Columbia. Encontraron que las concentraciones de fosfato inorgánico disuelto se mantuvieron prácticamente constantes a lo largo de todo el gradiente de salinidad (0-32). Esto planteaba una doble hipótesis, o bien ambas masas de agua (dulce y salada) contenían una concentración de fosfato similar, o existía algún proceso de regulación que mantiene el contenido de fósforo disuelto en unos valores constantes, independientemente de los cambios de salinidad. Más recientemente, Vaithiyanathan et al., (1993), han encontrado un comportamiento similar en el estuario del Hooghly (India).

El principal mecanismo que mantiene las concentraciones de fosfato disuelto dentro de un estrecho intervalo de valores son fundamentalmente las reacciones de adsorción/desorción sobre el material particualdo. Los primeros en sugerir la idea de un fosfato disuelto “regulado” fueron Carrit y Goodgal (1954) cuando propusieron que el fosfato era retirado de la fase disuelta en aguas dulces turbias, transportado sobre

partículas a lo largo de los estuarios y, una parte, es liberado de nuevo con el incremento de salinidad.

Este mecanismo general de regulación del fosfato se basa en el equilibrio entre la fuente de fosfato disuelto y el reservorio de fósforo ligado a partículas (Froelich, 1988). Cuando la concentración de fosfato difiere de la correspondiente al equilibrio, el fosfato es liberado o adsorbido hasta que se alcanza dicho equilibrio. Según Froelich (1988), en los ambientes oceánicos, costeros y estuáricos, este mecanismo regulador del fosfato pone de manifiesto la importancia de los sedimentos, tanto los del lecho como los que están en suspensión, en el control de la concentración del fosfato reactivo disuelto en el agua, manteniendo sus valores relativamente constantes, sin que influya la retirada de tipo biológico ni las entradas en el medio.

Según trabajos de laboratorio (Pomeroy et al., 1965, Froelich, 1988), el mecanismo de adsorción de fosfato disuelto sobre partículas suspendidas se produce por medio de un proceso reversible que consta de dos etapas; la adsorción (o desorción) inicial sobre (o desde) las superficies reactivas, relativamente rápida (de minutos a horas) y reversible, y la penetración lenta por difusión en la fase sólida del fosfato adsorbido (días a meses). Fox (1989) y Fang (2000) sugieren que en este equilibrio participan activamente superficies con óxidos de hierro y, quizás, de aluminio. En los experimentos de De Jonge y Villerius (1989), conducentes a examinar la importancia de las propiedades de la materia particulada en la adsorción de fosfato en el estuario del Ems, se llega a la conclusión de que el equilibrio de adsorción se ajusta bien a una isoterma de Freundlich.

Se ha comprobado que, en estuarios con una turbidez elevada, el ciclo del fósforo está controlado por la interacción del material particulado con el fósforo disuelto, mientras que en estuarios altamente productivos poseen una mayor importancia los procesos biológicos (Lebo et al., 1992). El transporte del fósforo asociado a la fase sólida a través del estuario puede suponer hasta un 90% del fósforo total (Martin y Meybeck, 1979; Meybeck, 1982).

Aunque la eutrofización costera es un problema global, aún existe desacuerdo acerca de si los estuarios actúan como fuentes o sumideros de fósforo inorgánico disuelto. No obstante, muchos estudios demuestran que la interacción del fósforo inorgánico disuelto con el material particulado representa probablemente uno de los mecanismos más importantes que afectan a la geoquímica del fósforo en sistemas estuáricos (Froelich, 1988; Balls, 1994; Conley et al., 1995). De hecho, el valor del coeficiente de partición entre la fase disuelta y la particulada para el fósforo posee el mismo orden de magnitud

que el de los metales traza, lo que indica que el fósforo también es un elemento con una clara afinidad por el material particulado (Balls, 1989).

En todos los experimentos en los que se ha examinado el efecto de la temperatura sobre la adsorción de fosfato se ha encontrado que la magnitud de la retirada de fosfato de la fase disuelta se incrementaba con el aumento de la temperatura (Carritt y Goodgal, 1954, Chen et al., 1973, Romankevich, 1984).

Esta reactividad química del fosfato en sistemas acuáticos también es altamente dependiente tanto de la composición, como del pH de la disolución. Diferentes autores (e.g., Carritt y Goodgal, 1954, Burns y Salomons, 1969) han determinado el pH óptimo para la adsorción de fosfato. Los resultados muestran que la adsorción se produce en un amplio intervalo de pH, entre 3 y 7, donde, de acuerdo con las constantes de disociación del ácido fosfórico (figura 3.3), la principal especie disuelta es $H_2PO_4^-$. En agua de mar, con un pH próximo a 8, sólo el 1% del fósforo en disolución estará como $H_2PO_4^-$, siendo la especie principal HPO_4^{2-}. Por lo tanto, en un estuario donde se mezcla agua de río con un pH generalmente más bajo con agua de mar de pH próximo a 8, la eficiencia de la retirada de fósforo de la fase disuelta será mayor en la parte del estuario más próxima a la zona fluvial. Para un pH fijo, el aumento de la salinidad provoca una disminución de la cantidad de fosfato que se asocia al material particulado (Carritt y Goodgal, 1954; Burns y Salomons, 1969). Esto puede deberse a la competición por los centros activos de adsorción con iones tales como Cl^- y SO_4^{2-}, o a la formación de asociaciones iónicas de las distintas formas protolíticas del fosfato con Na^+, K^+, Ca^{2+} y Mg^{2+}.

c) Sílice disuelta

Esta especie suele presentar un comportamiento conservativo en numerosos estuarios, que suele ser consecuencia de sus elevadas concentraciones en el agua de río y la baja reactividad de este nutriente en el medio (Máeda y Takesue, 1961; Wollast, 1973; Müller-Karulis, 1999; Fang, 2000; Ragueneau et al., 2002; Sierra et al., 2002).

En trabajos realizados en la década de los 60 en estuarios japoneses ya se encontraban relaciones lineales entre la concentración de silicato y la clorinidad (Kobayashi, 1967). Posteriormente, Burton et al. (1970), en muestreos realizados en el estuario del Southampton, encontraron también un comportamiento conservativo para el silicato. Esta relación lineal entre $Si(OH)_4$ y salinidad confirma que no se produce una retirada de silicato de la fase disuelta en los primeros estadios del proceso de mezcla. No obstante, en otros trabajos, se han descrito una ligera retirada (no biológica) de silicato disuelto, si

bien siempre a valores de salinidad muy bajos (0-2), como por ejemplo sucede en el estuario del Clyde (Mackay y Leatherland, 1976), siendo el comportamiento conservativo en el resto del estuario. En estudios más recientes, se ha seguido observando un comportamiento del silicato en disolución similar a los anteriormente descritos (Flegal et al., 1991; Shengquan et al., 1993; Balls, 1994).

Excepcionalmente, se ha observado un comportamiento no conservativo de este nutriente en algunos estuarios en determinadas épocas del año. Por ejemplo, Rendell et al. (1997) describe en el estuario Great Ouse un consumo de silicato por parte de las diatomeas durante determinadas épocas del año, que provoca su comportamiento no conservativo. De esta forma, el periodo de primavera a otoño está dominado por el consumo biológico y el rápido reciclaje, mientras que la distribución en invierno está controlada por procesos hidrodinámicos.

5.2 MATERIAL Y MÉTODOS

5.2.1 Zonas de estudio y descripción de las estrategias de muestreo

a) Comportamiento en estuarios

En los tres sistemas estuáricos de la costa cantábrica y en el estuario del Guadalquivir se realizaron muestreos con objeto de caracterizar el tipo de comportamiento (conservativo ó no conservativo) de los distintos nutrientes a lo largo de un gradiente de salinidad. En la tabla 5.1 se detalla el número de estaciones seleccionadas en cada zona, así como la fecha de cada muestreo.

Tabla 5.1: Relación de los muestreos realizados para la caracterización del comportamiento de nutrientes en sistemas estuáricos. Se incluye la fecha de realización y el números de estaciones muestreadas a lo largo de cada uno de los estuarios.

Zona	Código	Fecha	Nº Estaciones
Ría del Asón	ESA	11/6/98	8
Ría de Suances	ESU	6/6/98	6
Urdaibai	ERU	15/6/98	6
Estuario del río Guadalquivir y río Guadiamar	D1	20/5/98	8
	D2	28/7/98	14
	D3	21/8/98	14
	D4	21/9/98	6
	D5	22/9/98	14
	D6	16/12/98	14
	D7	27/1/99	10

Este tipo de estudio se ha efectuado tomando muestras de agua a lo largo de un gradiente de salinidad lo más amplio posible y, en la mayoría de los casos, a 2 ó 3 profundidades diferentes. En el caso del muestreo D1, se realizaron 2 transectos en el estuario del Guadalquivir, uno en pleamar y el otro en bajamar. El resto de los muestreos de gradiente longitudinal en el estuario del río Guadalquivir, a excepción de D6, se realizaron en periodos de bajamar. Para ello, se utilizaron diversos tipos de embarcaciones, como lanchas neumáticas y embarcaciones de mayor desplazamiento, como el "Tartesos II", del servicio de embarcaciones de la UCA, y el B/O "Mytilus", del Instituto de Investigaciones Marinas de Vigo (CSIC).

La localización de las estaciones muestreadas en los tres estuarios del norte difiere de la descrita en el apartado 2.1. En la figura 5.3 se muestran las estaciones utilizadas para el estudio de la reactividad de nutrientes en el estuario del río de Asón, en la ría de Suances y en Urdaibai.

En el caso del río Guadalquivir se pensó que tras el accidente minero de Aznalcóllar era interesante incluir un transecto dentro del río Guadiamar, que comprendía desde el Brazo de la Torre hasta las cercanías de Entremuros.

Las muestras se tomaron en todos los casos utilizando botellas tipo Ruttner, y se analizaron los nutrientes y la salinidad, siguiendo los métodos descritos en el apartado 2.2 de este trabajo. En algunos casos, se han determinado también la cantidad de sólidos en suspensión. El oxígeno disuelto sólo fue determinado en algunos de los transectos realizados en el río Guadalquivir.

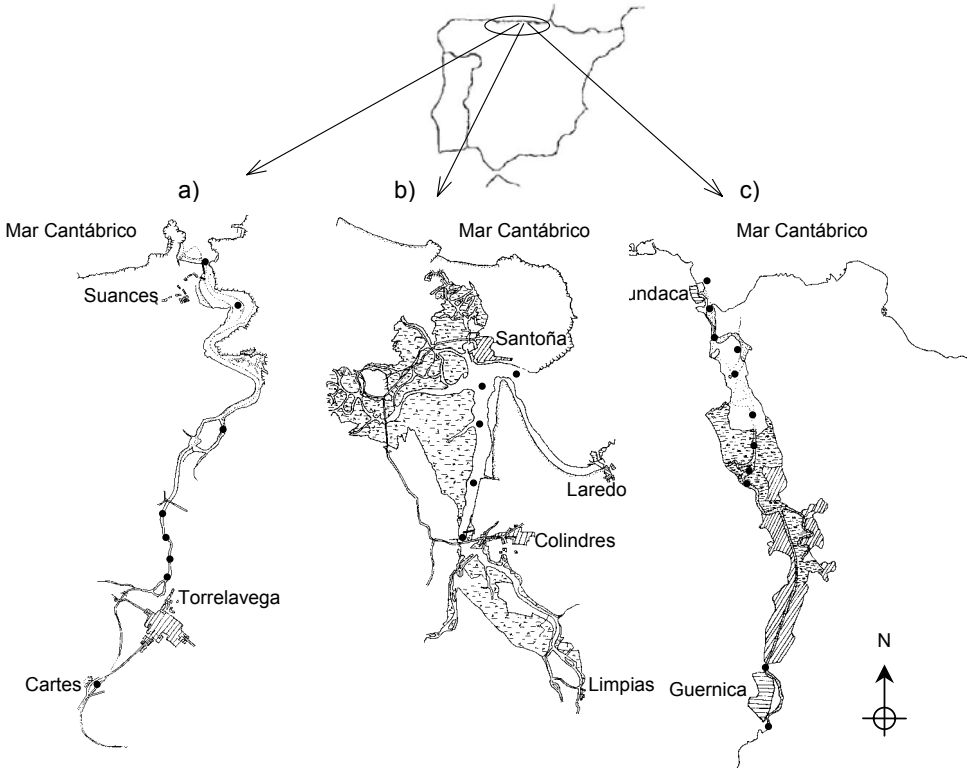


Figura 5.3: Localización de las estaciones seleccionadas para el estudio del comportamiento de nutrientes en los tres sistemas estuáricos del norte de la Península Ibérica. (a) Ría de Suances, b) Río Asón, c) Urdaibai)

b) Intercambio con las mareas

Con el fin de cuantificar la cantidad de N, P y Si que se intercambian con las mareas en algunos sistemas, se realizaron muestreos durante periodos de tiempo que fuesen lo suficientemente representativos de un ciclo de marea.

Este tipo de estudio se ha efectuado en dos sistemas estuáricos (río Palmones y río Guadalquivir), así como en el caño de Sancti Petri (tabla 5.2). Además del análisis de nutrientes, oxígeno disuelto y salinidad, se determinaron las velocidades de corrientes a diferentes profundidades a lo largo del período muestreo, y se cuantificaron las secciones por las que se produce el intercambio, así como su variación con las mareas.

Tabla 5.2: Zonas y fecha de los estudios de intercambio de N, P y Si con las mareas.

Zona	Muestreo	Fecha	Nº Estaciones
Caño de Sancti Petri	S1-S3	6 y 13-14/7/99	2
	GLL	2-3/3/2000	1
Desembocadura del río Palmones	P2	21-22/7/97	1
	P3	19-22/1/98	1
Estuario del Guadalquivir	E	26-27/1/99	2

En el caño de Sancti Petri se realizaron dos estudios de intercambio en diferentes fechas. En el primero de ellos (S1, S2, S3) se cuantificó la transferencia de materia a través de 2 secciones situadas en los extremos del caño (estaciones SP1 y SP2). Las muestras se tomaron a 3 profundidades diferentes con una periodicidad de 1 h durante 10 h aproximadamente. El segundo estudio en el caño de Sancti Petri (GLL) se realizó en una zona cercana al extremo sur del caño, en concreto en el muelle de Gallineras (estación G). También en este caso, se tomaron las muestras a 3 profundidades diferentes durante más de 24 h con una periodicidad de 1 h. En ambos estudios, se emplearon botellas tipo Ruttner para la toma de las muestras.

En el río Palmones, el intercambio de N, P y Si con las mareas se ha caracterizado en una estación situada justo en su desembocadura (estación E), y en dos años consecutivos. En este sistema, se tomaron muestras en superficie y fondo, cada hora durante un período de 24 h aproximadamente. Para ello, se diseñó un dispositivo que incluía una boya, a la cual estaba conectada la toma de la muestra superficial, y un peso

al que se unió la toma de muestra de fondo (figura 5.4). Las muestras se tomaron por aspiración a presión controlada.

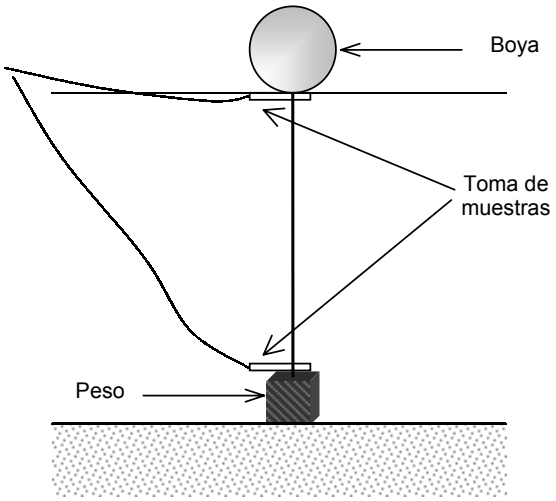


Figura 5.4: Esquema del dispositivo utilizado para la toma de muestras en la desembocadura del río Palmones.

En el caso del estuario del río Guadalquivir, se realizaron muestreos en dos estaciones distintas y a tres profundidades diferentes (superficie, media y fondo). La primera estación está relativamente cercana a la desembocadura (GL2), a la altura de Bonanza, y la otra está situada en una parte más alta del estuario (GL6), en la confluencia con el río Guadiamar. También en este caso las muestras fueron tomadas con botellas tipo Ruttner.

c) Ciclo circadianos

Por otra parte, se han realizado estudios de la evolución vertical a lo largo del día de las concnetraciones de N, P y Si en la columna de agua en 2 sistemas litorales. El primero de ellos se realizó en la salina llamada “Esperanza S. XIX” (1-2/7/97), situada en las inmediaciones del extremo sur del caño de Sancti Petri (estación CC). También se han realizado 2 muestreos en años consecutivos en la estación B del río Palmones (20-21/7/98 y 19-20/7/99).

Para ambos casos, se diseñó un dispositivo consistente en una barra metálica maciza, a la cuál se fijaron 6 tubos de vidrio conectados a tubos de silicona y dispuestos a intervalos regulares de profundidad. Estos intervalos variaron en función de la

profundidad del sistema, situándose la última lo más cerca posible del fondo. En la parte superior se dispuso un flotador para asegurarse de que la primera muestra fuera tomada en todo momento lo más cerca posible de la superficie, y en la parte inferior una peso para garantizar la verticalidad del dispositivo (figura 5.5). Las muestras se obtuvieron por aspiración a presión controlada utilizando el mismo equipo descrito en el apartado 4.2.

Se tomaron muestras de cada una de las profundidades cada 2 h aproximadamente, durante un período total de 24 h. En el caso de la estación B de Palmones, al ser un sistema semicerrado con influencia mareal, se cuantificó también la variación de la altura de la columna de agua con el tiempo. Esto no fue necesario en la salina "Esperanza S.XXI", ya que no intercambió agua con el exterior durante el muestreo.

En ambos sistemas, se ha determinado en las muestras la salinidad, la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto.

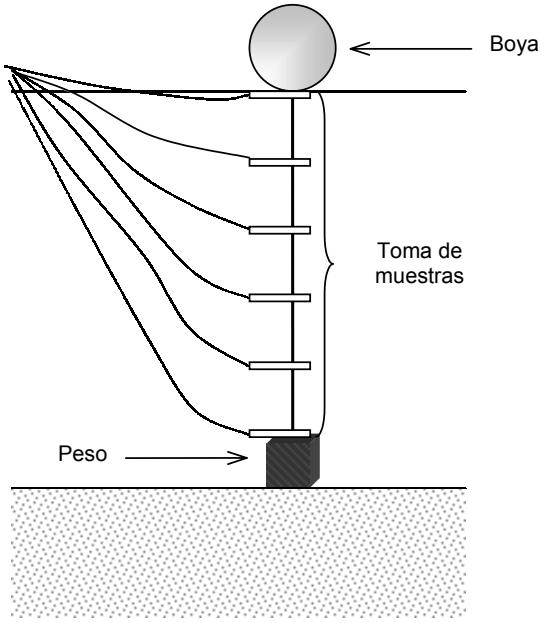


Figura 5.5: Esquema del sistema de toma de muestras en el estudio de evolución circadiana de nutrientes en la columna de agua.

5.2.2. Métodos analíticos específicos

a) Sólidos en suspensión y sólidos volátiles

Los sólidos en suspensión se midieron siguiendo la metodología propuesta por APHA (1992), que se basa en filtrar a vacío unos 250 mL de muestra a través de un filtro de fibra de vidrio (Millipore AP4004705). El filtro se seca a 105 ºC hasta peso constante y el contenido de sólidos en suspensión se obtiene a partir del incremento de peso experimentado por el filtro.

b) Medida de la velocidad de corrientes

La medida de la velocidad de la corriente en los estuarios del Guadalquivir y del Palmones se llevó a cabo con un correntímetro portátil STS Oceanspace Ltd (mod. DNC-3A), previamente calibrado. Se obtuvieron datos de velocidad y dirección de la corriente para distintos instantes de marea y, en muchos casos, a diferentes profundidades de la columna de agua.

Para el estudio del intercambio de nutrientes con las mareas en el caño de Sancti Petri se utilizaron 2 correntímetros Aanderaa Instruments (mod. RCM7) dispuestos a distintas profundidades en la columna de agua.

c) Cálculo de las secciones

El cálculo de las secciones de los diferentes sistemas estudiados se ha realizado, a partir de los valores de batimetría recogidos en las cartas náuticas para la Bajamar Máxima Escorada, y aplicando la regla de los Trapecios. Para ello, se ha subdividido este área en "n" trapecios, y la sección en bajamar escorada (S_0) se calcula como:

$$S_0 = ½\cdot(x_1\cdot y_1) + ½\cdot\sum x_i\cdot(y_{i-1}+y_i) + ½\cdot(x_n\cdot y_{n-1})$$

donde x_i es la anchura del trapecio considerado, e y_{i-1}, y_i son las profundidades en los extremos del trapecio genérico i.

En el caso de cauces con una zona intermareal importante, también ésta se ha tenido en cuenta para el cálculo de la sección efectiva, considerando que estas zonas tienen una forma aproximada a un triángulo (figura 5.6). También se ha tenido en cuenta la variación de la sección con la marea, cálculos que se han realizado a partir de las variaciones de las alturas de marea durante los diferentes muestreos.

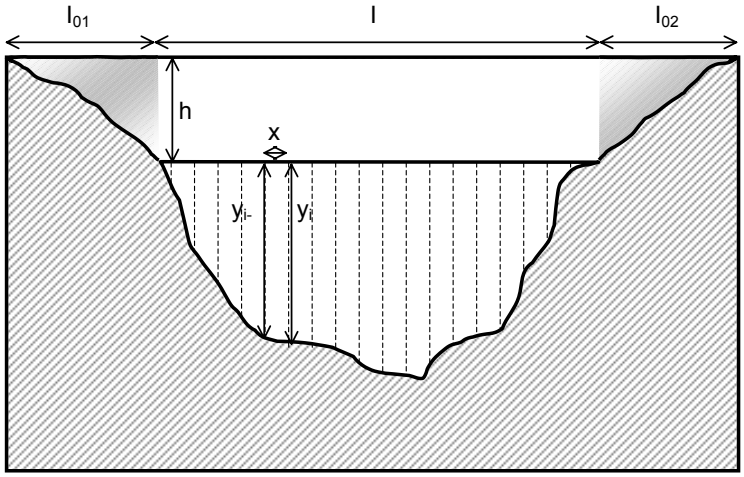


Figura 5.6: Esquema de método para cálculo de las secciones en los diferentes instantes de marea.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Comportamiento en estuarios

Dentro de los distintos estuarios estudiados de la Península Ibérica, se dispone de información sobre el comportamiento de los diferentes nutrientes a lo largo del gradiente de salinidad para cuatro de ellos, los correspondientes a los ríos Guadalquivir y Asón, la ría de Suances y Urdaibai.

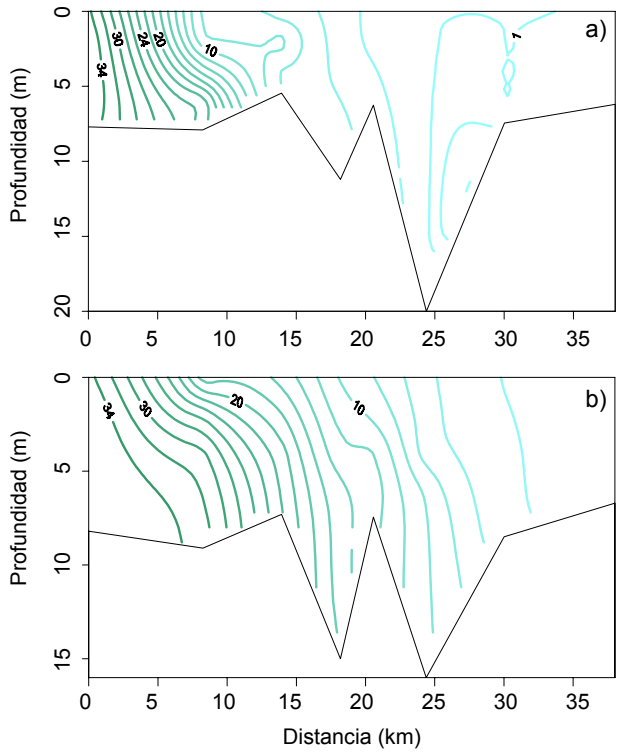


Figura 5.7: Isolíneas de salinidad a lo largo del estuario del río Guadalquivir en el muestreo realizado el 20/5/98.a) Marea decreciente; b) Marea creciente.

En el estuario del río Guadalquivir se han realizado un total de 7 muestreos. Puede considerarse que el estuario es verticalmente homogéneo (estuario tipo A de la clasificación de Beer) (Gómez-Parra et al., 2000). En la figura 5.7, donde se han representado las isolíneas de salinidad en dos periodos de marea consecutivos, se observa como en marea decreciente la cuña salina se introduce a mayor profundidad. No

obstante, los gradientes verticales de salinidad son poco acusados, y se produce una mezcla vertical casi completa de las dos masas de agua. En marea creciente, la cuña salina se introduce hasta más de 20 km de la desembocadura, y la mezcla vertical es también prácticamente completa.

En la figura 5.8 se muestran los perfiles verticales de salinidad determinados en las distintas estaciones del estuario del Guadalquivir, en un muestreo realizado en fechas posteriores. En ella, puede observarse la escasa estratificación vertical que existe en este estuario, principalmente en las estaciones más internas.

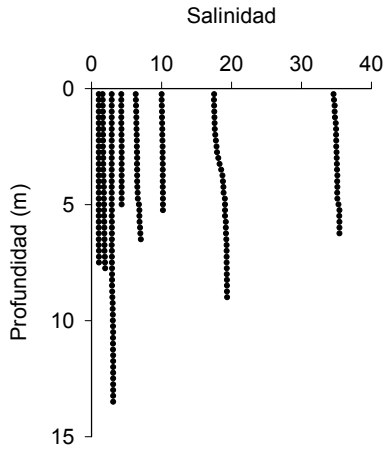


Figura 5.8: Perfiles verticales de salinidad obtenidos con CTD en diferentes estaciones del estuario del río Guadalquivir durante el muestreo realizado el 22/9/98.

El primer muestreo realizado en el estuario del río Guadalquivir aborda el estudio de dos periodos consecutivos de mareas decreciente y creciente respectivamente, con el fin de verificar las variaciones introducidas por la influencia de las mareas. En las figuras 5.9 a y b se observa que existe una diferencia importante en el contenido de sólidos en suspensión en los dos periodos mareales. En ambos casos, los sólidos en suspensión son aportados por el río, y su concentración disminuye bruscamente a bajas salinidades, aunque en el caso del muestreo realizado en bajamar sus valores en la zona más fluvial son hasta 4 veces superiores a los encontrados en pleamar.

En general, en la figura 5.9 se aprecia como existe una disminución de los sólidos en suspensión con la salinidad en los muestreos realizados en el Guadalquivir. Este descenso es especialmente acusado a bajas salinidades, donde se han encontrado contenidos en sólidos en suspensión superiores a 1 $g \cdot L^{-1}$. En aquellos muestreos en los

que se dispone del contenido en sólidos en suspensión a más de una profundidad (figura 5.9 a, b, c y e), se ha observado un ligero aumento de sus valores desde la superficie hacia el fondo.

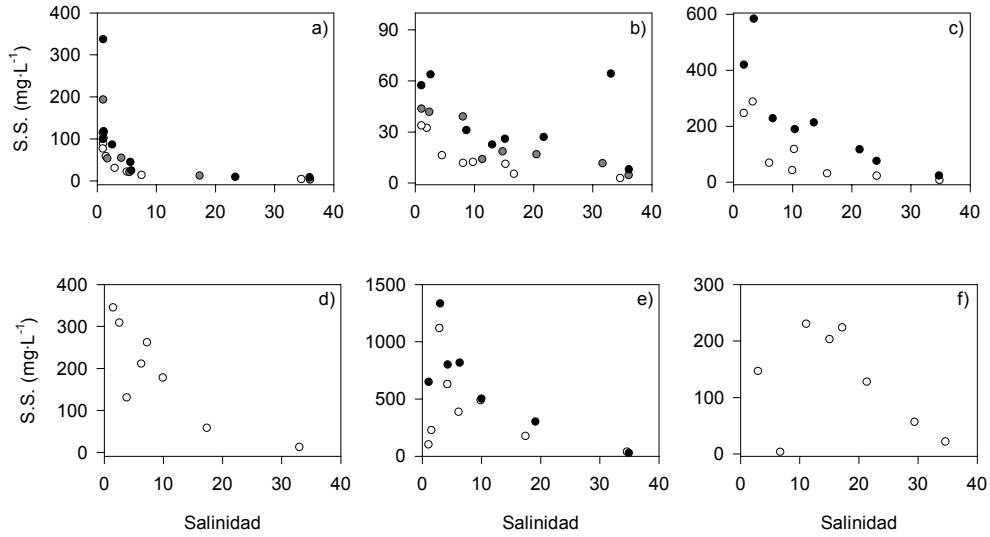


Figura 5.9: Variación longitudinal de la cantidad de sólidos en suspensión (S.S.) a diferentes profundidades (○ superficie, ● media y ● fondo), en los muestreos realizados en el estuario del río Guadalquivir. a) y b) D1 marea decreciente y creciente, respectivamente, c) D2, d) D3, e) D5, f) D6.

En cuanto a la variación de la concentración de nutrientes a lo largo del estuario del río Guadalquivir, se ha encontrado que no existen diferencias significativas con la profundidad. Estos resultados apoyan la hipótesis de que se trata de un estuario verticalmente homogéneo. Por ello, la profundidad no ha sido tenida en cuenta en la discusión de la distribución de estas especies en el estuario del río Guadalquivir, que se ha realizado de forma conjunta con los estuarios del norte de la Península Ibérica.

En las figuras 5.10 a 5.15 se han representado la variación la concentración de los diferentes nutrientes a lo largo del gradiente de salinidad de los estuarios estudiados.

En estos sistemas, la especie de nitrógeno inorgánico mayoritario es el nitrato, a excepción de Urdaibai, donde la especie mayoritaria es el amonio. Este predominio del nitrato suele ser habitual en muchos sistemas estuáricos (Shenguan, 1993; Balls, 1994; Rendell et al., 2002).

Tanto la concentración como el comportamiento del nitrito y el nitrato es variable en los diferentes sistemas estudiados, así como en los diferentes muestreos realizados en el

estuario del Guadalquivir. Así por ejemplo, en los tres sistemas del norte, la concentración de estas dos especies disminuye con la salinidad, de forma lineal en el estuario del río Asón (ESA) y en Urdaibai (EUR), y con algunas fluctuaciones en la ría de Suances (ESU).

En el caso del estuario del río Guadalquivir se han encontrado importantes diferencias entre los distintos muestreos. En D1, D3 y D4 el nitrato parece tener un comportamiento relativamente conservativo, y sin embargo, en D2 y D6 aparecen ganancias a salinidad entre 10 y 20, y pérdidas en D5 a salinidades inferiores a 10. A este respecto, hay que destacar que el estuario del río Guadalquivir tiene el río Guadiamar como tributario dentro de la zona estudiada, y por tanto, el concepto de comportamiento conservativo, así como el de pérdidas y ganancias, no pueden ser aplicadas de una forma estricta.

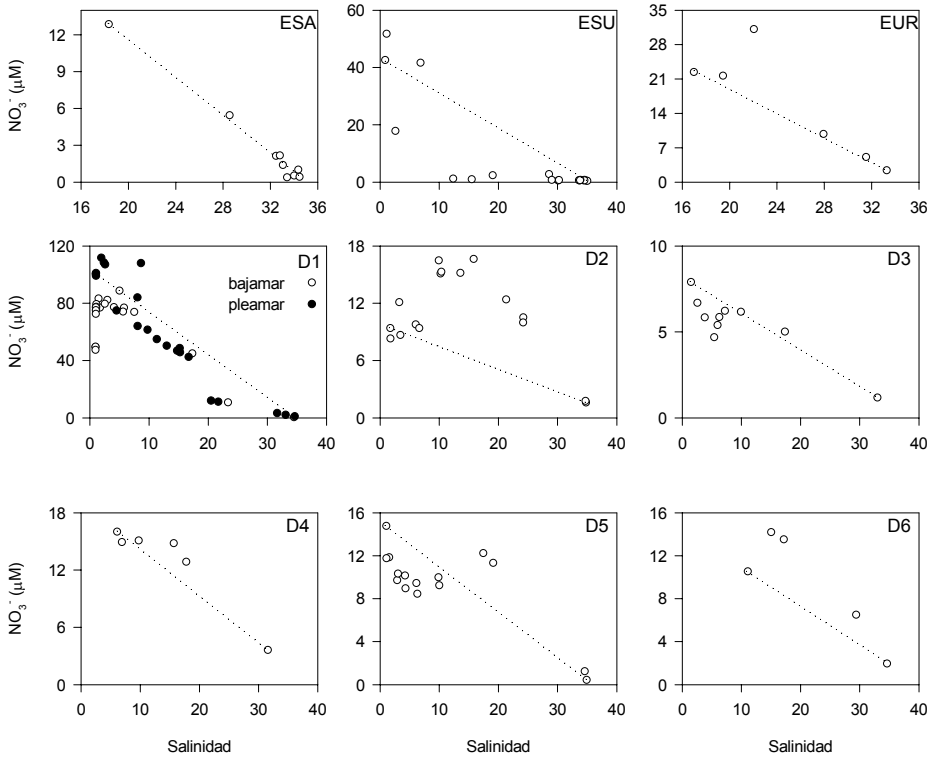


Figura 5.10: Variación de la concentración de nitrato con la salinidad en los diferentes estuarios estudiados de la Península Ibérica.

Cabe destacar los altos valores de nitrato encontrados en el muestreo D1, superando incluso los 100 µM en la zona más fluvial, y que no se volvieron a encontrar en los sucesivos muestreos realizados en este estuario. De igual forma en los estuarios del

norte, existe una disminución importante de las concentraciones de nitrato con la salinidad, hasta alcanzar valores generalmente inferiores a 5 µM.

La concentración del nitrito en los muestreos realizados en el estuario del río Guadalquivir es relativamente baja, como en la mayoría de los sistemas litorales. Su comportamiento es poco modelable, y presenta importantes variaciones a lo largo del tiempo que se ha muestreado este sistema.

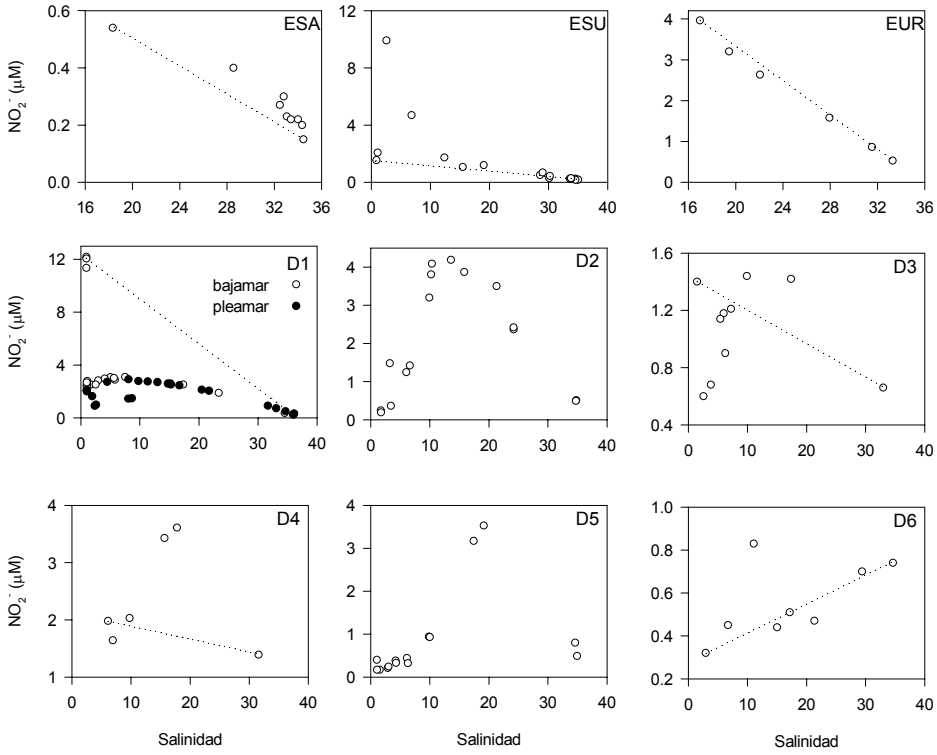


Figura 5.11: Variación de la concentración de nitrito con la salinidad en los diferentes estuarios estudiados de la Península Ibérica.

El comportamiento del amonio en los distintos sistemas estuáricos es muy variable. Por ejemplo, en la ría de Suances y en Urdaibai existe una disminución de su concentración con la salinidad. Son los estuarios que presentan mayores concentraciones de esta especie, con valores de hasta 50 µM. Por tanto, parece existir un importante aporte de amonio en la parte fluvial de ambos estuarios, que probablemente tengan un origen antropogénico.

En el resto de los sistemas, los estuarios de los ríos Asón y Guadalquivir, la concentración de amonio es mayor en la parte más salina, aunque estas variaciones

suelen ser muy irregulares. En cualquiera de los casos, podría considerarse que el amonio tiene un comportamiento no conservativo en estos sistemas estuáricos. Es frecuente encontrar este comportamiento en estuarios (Rendell et al., 1997; Sierra et al., 2002), donde la regeneración bentónica puede actuar como fuente de amonio en la zona más salina (Rendell et al., 1997).

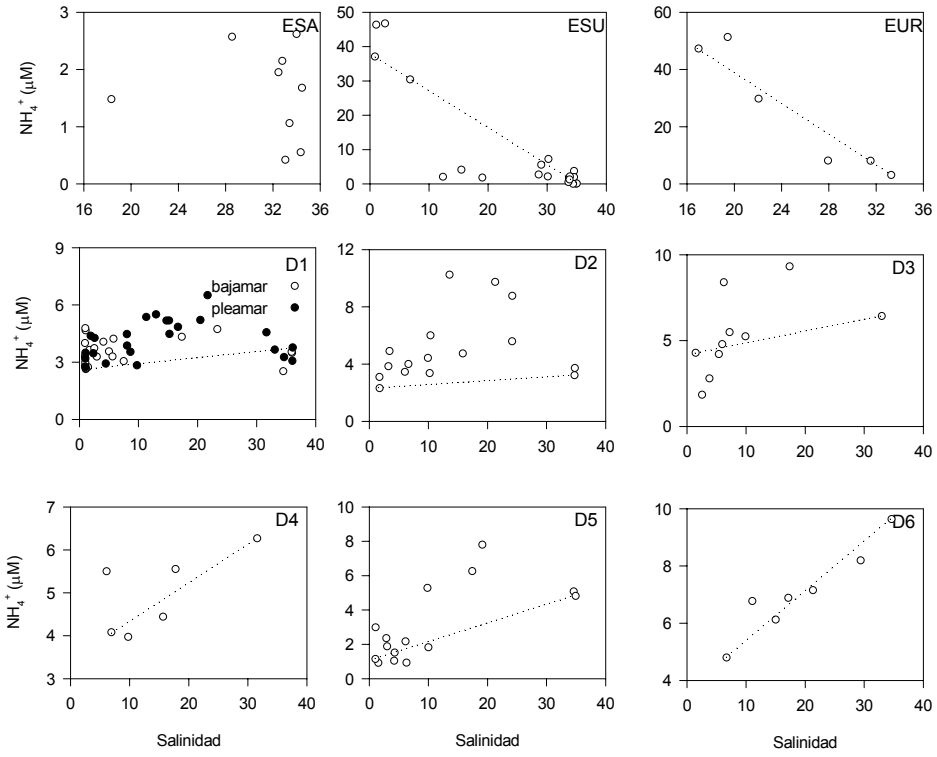


Figura 5.12: Variación de la concentración de amonio con la salinidad en los diferentes estuarios estudiados de la Península Ibérica..

Para comprobar si la variación en la concentración de las diferentes especies de nitrógeno inorgánico disuelto a lo largo de los estuarios corresponde a reacciones de interconversión entre ellas, se ha representado la variación de la suma de estas especies con la salinidad (figura 5.13).

El comportamiento del nitrógeno inorgánico disuelto en los diferentes estuarios está muy condicionado por el comportamiento de la especie mayoritaria en cada uno de ellos, y en ningún caso parece que sea conservativo si la especie mayoritaria no lo era en ese sistema. Este comportamiento no conservativo del nitrógeno inorgánico disuelto puede

estar causado por numerosos procesos, como la existencia de ríos tributarios, los aportes de diferentes vertidos que se realizan a lo largo de sus cauces, así como por la producción bentónica o consumo por el fitoplancton.

En la figura 5.13 se aprecia que no se encontraron diferencias significativas en la concentración de nitrógeno inorgánico disuelto en los dos periodos de mareas analizados en el estuario del Guadalquivir (D1), de la misma forma que no se encontraron para las distintas especies por separado.

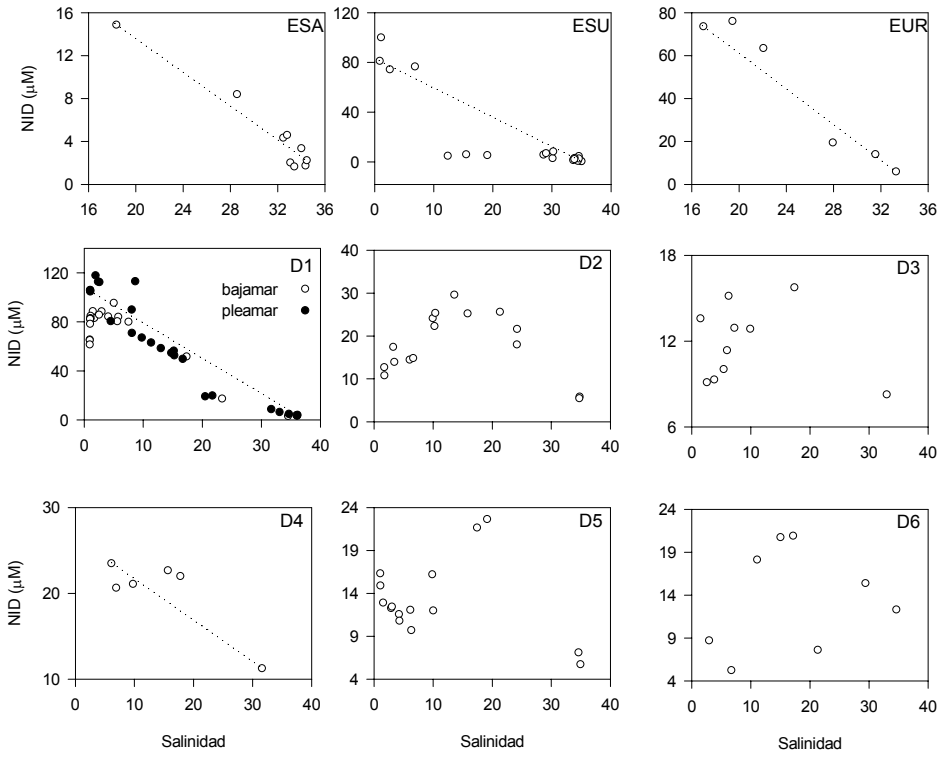


Figura 5.13: Variación de la concentración de nitrógeno inorgánico disuelto con la salinidad en los diferentes estuarios estudiados de la Península Ibérica.

El comportamiento del fosfato también presenta diferencias en los sistemas estuáricos analizados (figura 5.14). Únicamente presenta un comportamiento conservativo en Urdaibai, y en el Guadalquivir en los muestreos D4 y D6.

Se ha observado la existencia de pérdidas a bajas salinidades en D1 y D5, aunque en este último muestreo también se aprecian ganancias a salinidades entre 10 y 20. En el caso del muestreo D1 del Guadalquivir, las concentraciones en bajamar son muy

superiores a las de pleamar en la zona más fluvial, y su evolución es similar a la de los sólidos en suspensión, poniéndose de manifiesto la fuerte asociación entre el material particulado y el fosfato en los sistemas estuáricos.

Sólo en el estuario del Asón y en el muestreo D3 del Guadalquivir se observa la aparición de ganancias. En el primer caso se producen a altas salinidades, aunque este estuario sólo se muestreó en la zona media y final del mismo. Por el contrario, en D3 las ganancias se han observado a bajas salinidades.

Por último, las variaciones de la concentración de fosfato en la ría de Suances y en el muestreo D2 del Guadalquivir son dispersas, sin presentar ninguna tendencia bien definida.

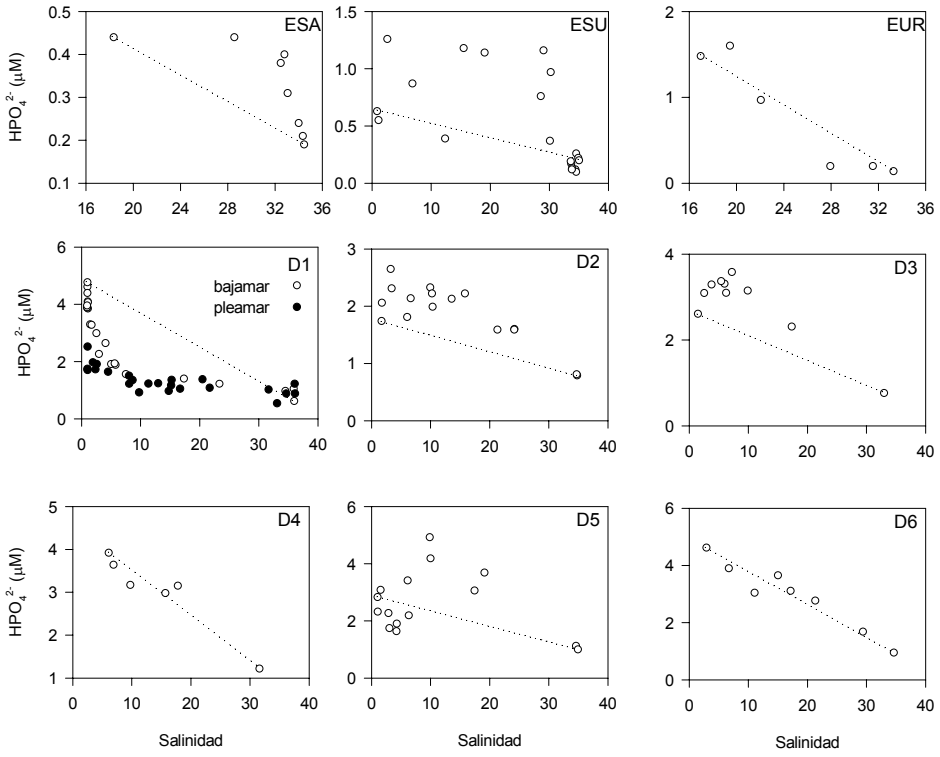


Figura 5.14: Variación de la concentración de fosfato con la salinidad en los diferentes estuarios estudiados de la Península Ibérica..

Como es habitual en la mayor parte de los sistemas estuáricos (Máeda, 1952; 1953; Máeda y Takesue, 1961; Wollast, 1973; Müller-Karulis, 1999; Fang, 2000; Ragueneau et al., 2002; Sierra et al., 2002). Sus concentraciones de silicato presentan variaciones

próximas a un comportamiento conservativo, existiendo una disminución lineal con la salinidad (figura 5.15). Sólo en el estuario de la ría de Suances (ESU) y en el primer muestreo realizado en el río Guadalquivir (D1) se han encontrado comportamiento no conservativos de este nutriente. En ambos casos, se aprecia una retirada de silicato a salinidades bajas, a salinidad de 10 en Suances y menor a 5 en el Guadalquivir.

En el caso del muestreo D1, no se aprecian diferencias significativas en la concentración de silicato en los periodos de marea analizados. Por otra parte, la distribución de este nutriente en el estuario es muy similar a la de los sólidos en suspensión, y el comportamiento no conservativo podría estar provocado por una fuerte retirada de silicato asociado al material particulado que esté sedimentando en zonas menos salinas del estuario.

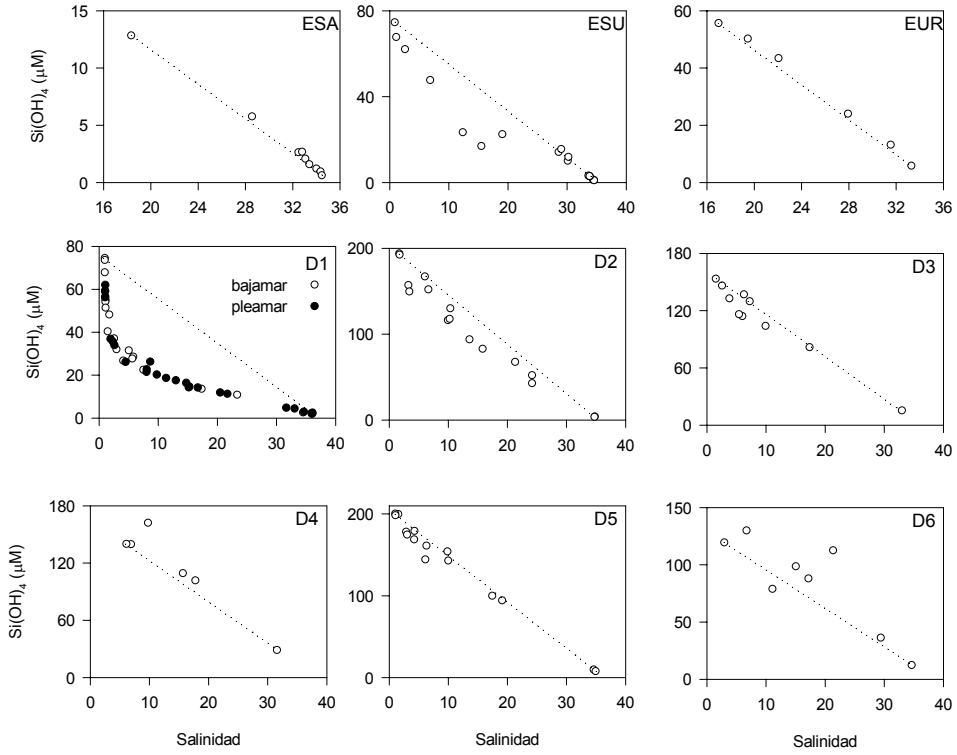


Figura 5.15: Variación de la concentración de silicato con la salinidad en los diferentes estuarios estudiados de la Península Ibérica.

En la figura 5.16 se presentan las variaciones de la concentración de oxígeno disuelto para algunos de los muestreos efectuados en el estuario del río Guadalquivir. En todos

los casos, se observa un aumento de la concentración de oxígeno con la salinidad, que equivale a saturaciones comprendidas entre un 50% en la zona más fluvial y próximas al 100% en la desembocadura. Si se considera que la solubilidad de los gases disminuye con la salinidad, cabría esperar un comportamiento inverso al encontrado, si se parte de una situación de equilibrio con la atmósfera. Las saturaciones relativamente bajas en la zona más fluvial indican un consumo generalizado de oxígeno en esta parte del estuario, que podría estar producido por la oxidación del abundante material particulado en la columna de agua y por la demanda bentónica de oxígeno. Esta hipótesis se encuentra apoyada por los elevados valores de sobresaturación de CO_2 encontrados por Ortega (2001) en esta zona.

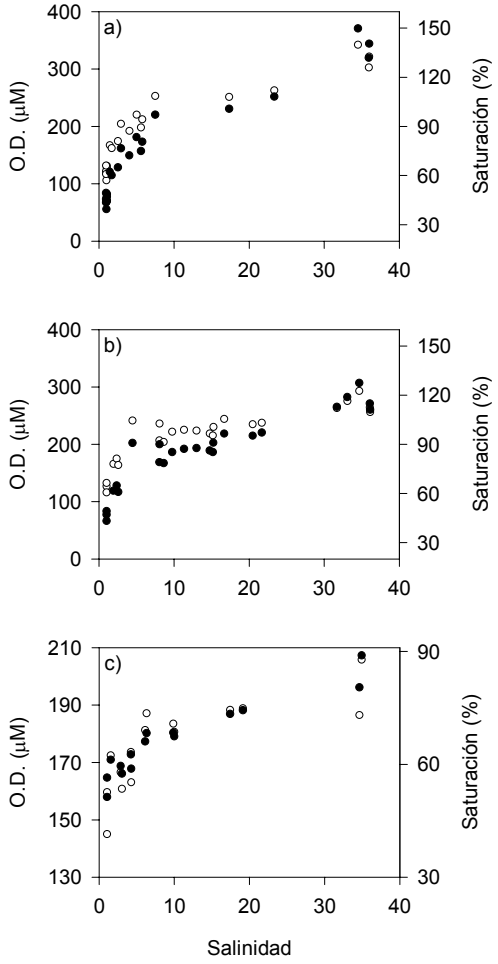


Figura 5.16: Distribución la concentración del oxígeno disuelto (○) y la saturación (●) en tres muestreos realizados en el estuario del río Guadalquivir. (a) y b) D1 en bajamar y pleamar, respectivamente, y c) D5).

A medida que el régimen hidrodinámico se atenúa en la parte final del estuario, tanto la intensificación de los procesos de mezcla como el aumento de la productividad primaria permitirían explicar el aumento de los porcentajes de saturación de oxígeno hasta alcanzar valores próximos al 100%. En la parte más externa del estuario, existe una producción de oxígeno que genera saturaciones frecuentemente superiores al 120%, y que es consecuencia de la mayor importancia de la fotosíntesis en la distribución de oxígeno a medida que disminuye el contenido de sólidos en suspensión en la columna de agua y se estabiliza la salinidad hasta alcanzar los valores típicos de esta parte del estuario.

Por último, también se realizaron medidas periódicas de las concentraciones de nutrientes en el tramo final del río Guadiamar, el "Brazo de la Torre". Este río es el principal afluente cerca de la desembocadura del río Guadalquivir y constituyó la zona de entrada del vertido ácido procedente de la empresa minera Boliden (25/4/1998).

En la tabla 5.3 se presentan los valores medios de la concentración de nutrientes para todas las estaciones en los diferentes muestreos realizados en este afluente. Se ha observado un aumento paulatino de las concentraciones de nitrato y de nitrito a lo largo del periodo muestreado, y del fosfato en los dos últimos muestreos efectuados. Sin embargo, en el caso del silicato se aprecia la tendencia contraria, una disminución de sus valores medios a medida que ha transcurrido el tiempo desde el desastre de Aznalcóllar. Las concentraciones de silicato en el río Guadiamar son superiores en todos los casos a las del río Guadalquivir en la confluencia entre ambos, aunque este comportamiento no se ha observado para otras variables como el fosfato, el amonio o el pH.

Tabla 5.3: Valores medios de las concentraciones de los diferentes nutrientes, y del pH y salinidad en el “Brazo de la Torre” en los muestreos realizados en 1998 y 1999.

	D2 (28/07/1998)	**D3 (21/08/1998)**	**D5 (22/09/1998)**	**D6 (16/12/1998)**	**D7 (27/01/1999)**
NO_3^- (µM)	0.19±0.21	0.77±0.49	1.06±0.31	136.1±141.	38.4±45.8
NO_2^- (µM)	0.31±0.11	0.55±0.23	0.74±0.18	0.73±0.30	2.82±1.61
NH_4^+ (µM)	4.10±1.67	2.93±0.81	7.82±1.21	6.74±1.94	4.63±1.54
HPO_4^{2-}(µM)	1.13±0.18	1.33±0.24	1.15±0.19	3.40±1.92	6.00±2.74
$Si(OH)_4$ (µM)	353±69	227±40	261±32	123±11	79±10
pH	7.94±0.04	7.92±0.07	7.85±0.04	8.04±0.07	8.09±0.17
Salinidad	1.55±0.10	2.30±0.64	5.16±0.74	5.54±0.46	3.32±0.98

5.3.2. Intercambio de nutrientes con las mareas en sistemas litorales

Los estuarios y otros sistemas litorales se han considerado en muchas ocasiones sistemas exportadores de nutrientes a las zonas costeras adyacentes. Por ello, en tres sistemas del sur de la Península Ibérica (estuarios de los ríos Palmones y Guadalquivir, y caño de Sancti Petri) se cuantificó el transporte de N, P y Si a través de la desembocadura de los dos estuarios, y de las dos conexiones con la bahía de Cádiz y el océano Atlántico en el caso del caño de Sancti Petri.

Ya que en los sistemas litorales la concentración de nutrientes y la velocidad de la corriente pueden experimentar variaciones con la profundidad, este tipo de estudio se realizó a distintas profundidades.

Para obtener el intercambio con las mareas a través de una sección definida de estos sistemas, se dividió su superficie total en distintas subsecciones, que se utilizaron de forma conjunta con las velocidades de la corriente y las concentraciones de los nutrientes de las distintas profundidades muestreadas. De esta forma, la velocidad de transferencia a través de una subsección cualquiera se calculó como:

$$V_i = S \cdot v \cdot C_i$$

donde V_i es la velocidad de transferencia para el constituyente "i" ($mmol \cdot s^{-1}$) , S la subsección (m^2), v velocidad de corriente ($m \cdot s^{-1}$) y C_i la concentración del constituyente estudiado (µM), todos a la profundidad considerada.

En todos los sistemas estudiados, la velocidad de la corriente se midió en la zona central de los estuarios o del caño, y su módulo puede estar ligeramente sobrestimado, debido a la disminución de la corriente que se produce a medida que se aproxima a las márgenes.

En el estuario del río Guadalquivir y en el caño de Sancti Petri, se ha considerado tres subsecciones que varían con la altura de marea. De estas subsecciones, sólo la superior se encuentra afectada por el aumento del área debido a las zonas intermareales adyacentes.

De esta forma, los valores de las subsecciones ($S_{s,m,f}$) han sido calculados a partir de las expresiones:

$$\text{Subsección superficie} \quad S_s = (S_0 + h \cdot l)/3 + h \cdot (l_{01}/2 + l_{02}/2)$$

$$\text{Subsecciones media y fondo:} \quad S_{m,f} = (S_0 + h \cdot l)/3$$

donde S_0 es la sección total en bajamar escorada (m^2), h es la altura de marea (m), l es la anchura del cauce del río o del caño, e $l_{01,02}$ son los anchos de los márgenes inundables (m), los cuales sólo se tienen en consideración para la sección superficial (ver figura 5.6). En la tabla 5.4 se muestran los valores de S_0, l e $l_{01,02}$ que se han utilizado para el estuario del Guadalquivir y el caño de Sancti Petri, y que fueron calculados a partir de la batimetría recogida en la cartografía de las zonas.

Tabla 5.4: Valores de la sección en bajamar escorada (S_0), anchura del cauce (l) y de los márgenes inundables ($l_{01,02}$) del estuario del río Guadalquivir y del caño de Sancti Petri.

Zona	Estación	S_0 (m^2)	l (m)	l_{01} (m)	l_{02} (m)
Estuario del río Guadalquivir	GL2	3781	812.5	200	--
	GL6	1474.12	462.5	62.5	87.5
	SP1	910	150	--	--
Caño de Sancti Petri	SP2	1580	367	83	--
	GLL	360	286	444	--

a) Estuario del río Guadalquivir

Para caracterizar el transporte de nutrientes en el tramo final del río Guadalquivir, se realizaron dos series temporales de medidas, tomando muestras cada 30 minutos y a tres profundidades diferentes en las estaciones GL2 (26/1/99), a la altura del puerto de Bonanza, y en GL6 (27/1/99), próxima a la confluencia con el río Guadiamar.

En dichas estaciones, las variaciones de las secciones y de la velocidad de corriente con el instante de marea a distintas profundidades se ajustaron a funciones sinusoidales, cuyos resultados se muestran en la tabla 5.5.

En la figura 5.17 se ha representado los valores de la velocidad de corriente y se ha superpuesto los ajustes realizados en las dos estaciones del estuario del Guadalquivir. Se puede observar que para realizar los ajustes se incluyeron los puntos de velocidad cero que corresponden a la bajamar y pleamar anterior y posterior a los periodos de muestreo respectivamente, obtenidos a partir del anuario de marea para el puerto de Bonanza y teniendo en cuenta el desfase correspondiente en GL6.

Los valores positivos indican que el sentido de la corriente es hacia la desembocadura del estuario, y viceversa. En las dos estaciones se encontró una disminución progresiva de la velocidad de la corriente desde la superficie hasta el fondo.

Tabla 5.5: Ajustes sinusoidales de la velocidad de la corriente ($m \cdot s^{-1}$) y de las áreas (m^2) de las subsecciones consideradas (superficie, medio y fondo) en las estaciones GL2 y GL6 del estuario del río Guadalquivir. Se incluyen los coeficientes de correlación (r^2).

Estación	Profundidad		r^2
GL2	Superficie	v = 0.188 – 1.176 sen (0.500 t + 2.9411)	0.985
		S = 1866 + 310·sen (0.5203·t + 1.328)	0.999
	Medio	v = 0.044 – 0.646 sen (0.492 t + 3.359)	0.965
		S = 1700 + 230.2·sen (0.5290·t + 1.197)	0.999
	Fondo	v = 0.011 – 0.395 sen (0.486 t + 3.352)	0.944
		S = 1700 + 230.2·sen (0.5290·t + 1.197)	0.999
GL6	Superficie	v = 0.123 + 1.187 sen (0.499 t –0.944)	0.986
		S = 869.2 + 220·sen (0.5149·t – 0.03435)	0.999
	Medio	v = 0.009 – 0.851 sen (0.500 –52.47)	0.980
		S = 745.9 + 150·sen (0.5135·t – 0.04426)	0.999
	Fondo	v = -0.009 – 0.563 sen (0.495 – 7.154)	0.964
		S = 745.9 + 150·sen (0.5135·t – 0.04426)	0.999

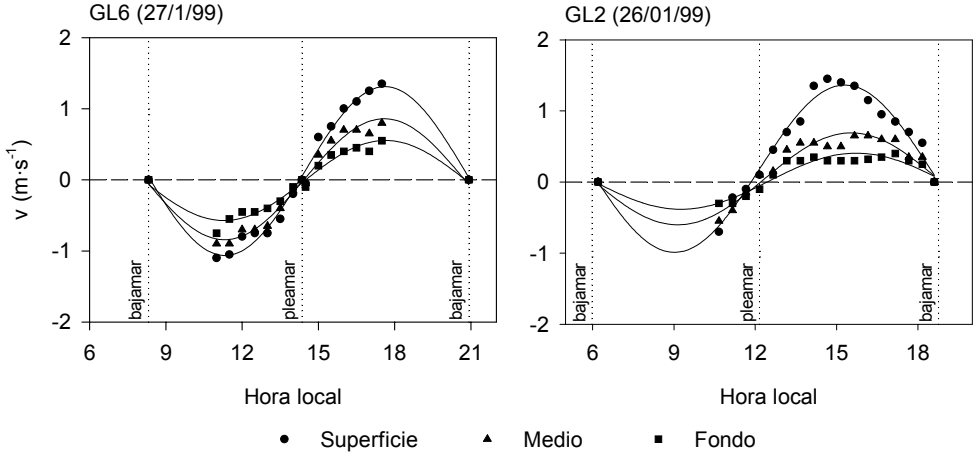


Figura 5.17: Variación de la velocidad de corriente durante el periodo de muestreo para las tres profundidades consideradas en GL6 y en GL2.

Aunque la velocidad de corriente es del mismo orden de magnitud en las dos estaciones, la secciones total considerada en la estación GL2, cercana a la desembocadura del río, representa prácticamente el doble de la calculada en la estación GL6 (figura 5.18). La

diferencia de caudal entre ambas secciones es consecuencia de la existencia de zonas intermareales en la parte final del estuario.

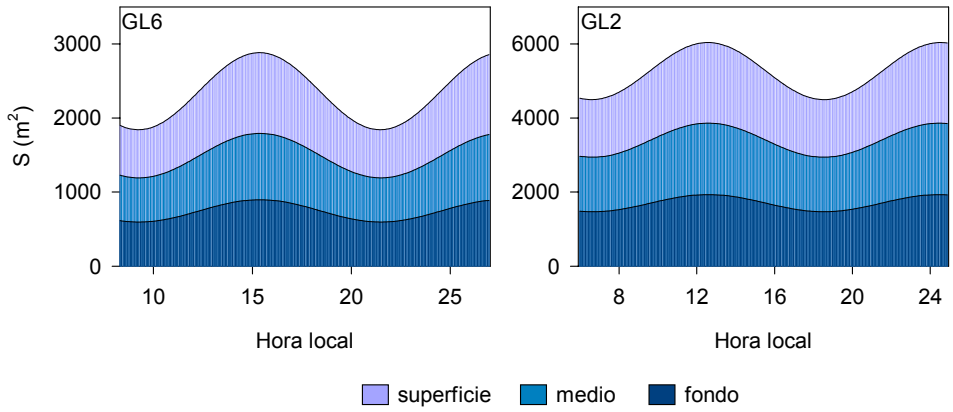


Figura 5.18: Variación de la sección total y contribución de cada una de las subsecciones con el instante de marea en las estaciones GL6 y GL2 del estuario del río Guadalquivir.

A partir de los valores de concentración de los diferentes nutrientes se calcularon sus velocidades de transferencia. En el caso del nitrógeno, se calculó la velocidad de transferencia del nitrógeno inorgánico disuelto (NID) a partir de la suma de las concentraciones de nitrito, nitrato y amonio. En la figura 5.19 se muestra la evolución de estas velocidades de transferencia con el tiempo.

Al igual que en el caso de la corriente, los valores positivos de la velocidad de transferencia indican que el sentido del transporte es hacia la desembocadura del estuario.

Cabe destacar algunos valores especialmente altos de la velocidad de transferencia del NID encontrados en la superficie de la estación GL6 (1026 y 3631 $mol \cdot s^{-1}$), que son el resultado de concentraciones de hasta 400 µM de nitrato y 200 µM de nitrito.

En todos los casos, las velocidades de transferencias son muy superiores en la estación GL6 que en la GL2, debido fundamentalmente a la mayor concentración de los nutrientes en la parte más fluvial del estuario.

También se observa en esta figura que el intercambio a través de la subsección superficial es más intenso que en las subsecciones media y fondo, y este hecho se debe a que tanto las velocidades de la corriente como el área son mayores en la primera de ellas.

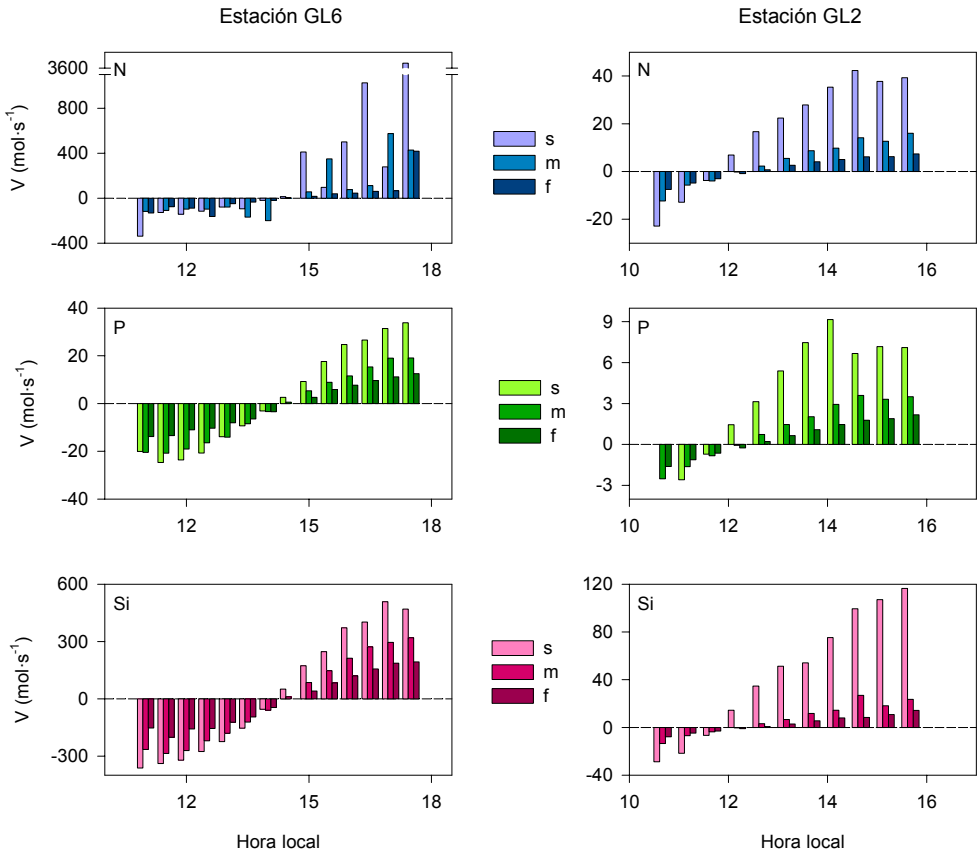


Figura 5.19: Evolución temporal de la velocidad de transferencia de los diferentes constituyentes en las estaciones GL6 y GL2.

A partir de la integración de la velocidad de transferencia entre una pleamar y una bajamar consecutivas dividido entre el periodo de marea, se han obtenido las entradas y salidas de los diferentes constituyentes por las diferentes subsecciones en las dos estaciones de estudio (figura 5.20).

En todos los casos, el transporte a través de la subsección superficial es superior a las otras dos profundidades, y se encuentra dirigido hacia el mar. Sin embargo, en las subsecciones medio y fondo, además de poseer valores inferiores a la superior, en el caso del N y el P incluso cambia el sentido del transporte, produciéndose pequeñas entradas desde el mar hacia el estuario.

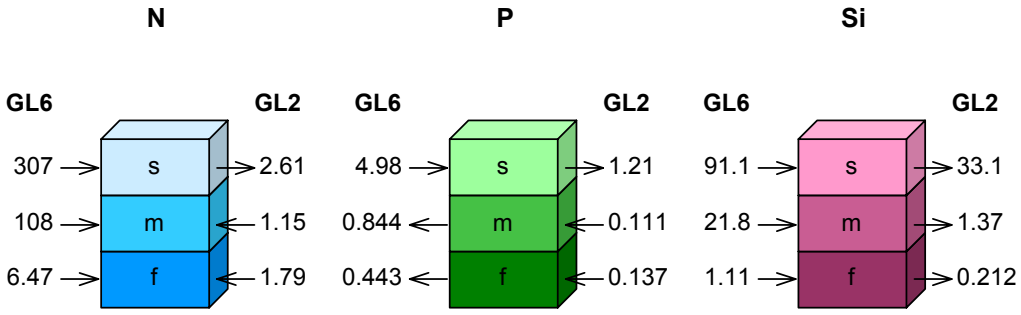


Figura 5.20: Entradas y salidas de N, P y Si (en mol·s^{-1}) a través de las subsecciones en las dos estaciones del estuario del río Guadalquivir.

El balance global del transporte se muestra en la tabla 5.6, e indica que el río Guadalquivir exporta Si y P a las áreas costeras adyacentes. Este comportamiento es típico de muchos estuarios, que generalmente exportan grandes cantidades de sustancias naturales y antropogénicas hacia áreas costeras cercanas (Wang y Ren 1998).

El transporte de P y Si es mayor en GL6 que en GL2, por lo que existe una retirada de esos elementos dentro del estuario. El mecanismo de retirada de P es probablemente debido a procesos de adsorción y precipitación que tienen lugar en zonas de bajas salinidades (Lebo, 1991). En el caso del Si, es difícil explicar el menor transporte encontrado en GL2 comparado con GL6, que podría deberse a procesos asociados a la sedimentación del material particulado.

Tabla 5.6: Balance global del transporte de nutrientes (mol·s^{-1}) a través de las secciones GL6 y GL2 del estuario del Guadalquivir.

	GL6	GL2
N	421.3	-0.32
P	3.690	0.873
Si	114.1	35.05

Sin embargo, se producen pequeñas entradas de N inorgánico al estuario, que tienen una explicación compleja, ya que hay varias especies envueltas en multitud de reacciones químicas y biológicas, además de las entradas de origen antropogénico que dificultan esa explicación. Una mejor interpretación del comportamiento del comportamiento del N en

esta zona requeriría cuantificar el transporte con las mareas del N orgánico disuelto y particulado, así como su intercambio con el sedimento y su consumo biológico en la columna de agua.

En suma, el estuario del Guadalquivir retiene en su último tramo hasta un 76% del P y el 69% de Si, e incluso podría decirse que el 100% del N, en el periodo de muestreo considerado.

b) Caño de Sancti Petri

En el caño de Sancti Petri se efectuaron 2 estudios. El primero de ellos se realizó en dos estaciones, la SP1 situada en La Carraca y la SP2 en el poblado de Sancti Petri, realizándose en dos días diferentes en la primera de ellas (S1, 6/7/99 y S2, 13/7/99), y un solo día en la segunda (S3, 14/7/99). El segundo estudio se realizó en una sola ocasión y en la estación G del caño (GLL, 2-3/3/00).

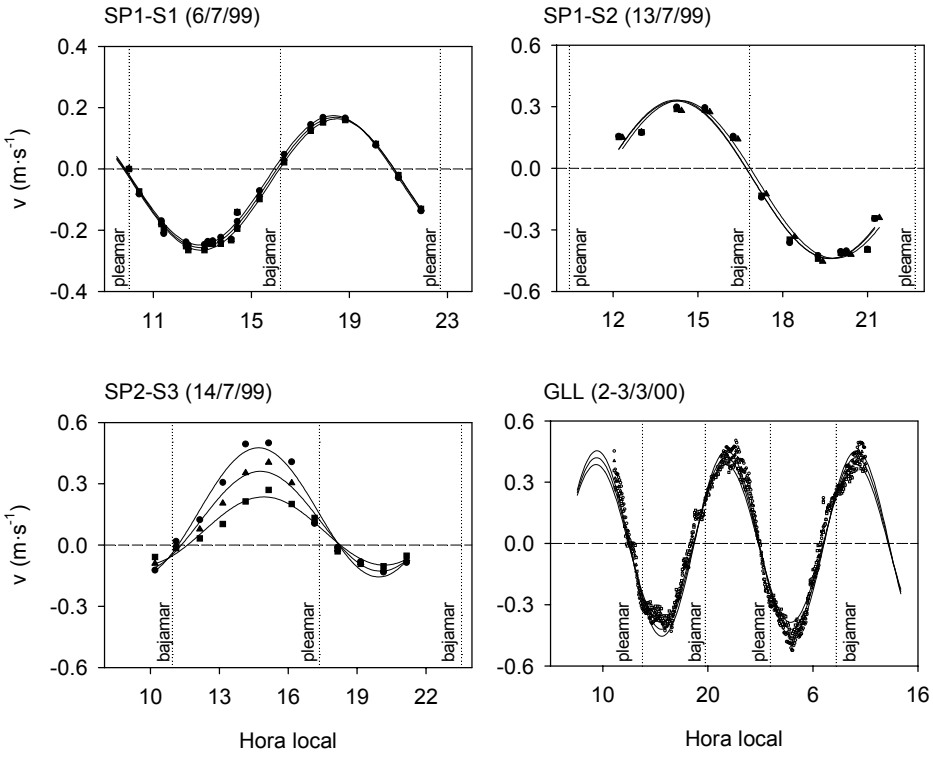


Figura 5.21: Variación de la velocidad de la corriente con el instante de marea en los diferentes muestreos realizados en el caño de Sancti Petri, para las tres profundidades consideradas (● superficie, ▲ medio, ■ fondo).

Al igual que en el sistema anterior, las mayores velocidades de la corriente se encuentran en la superficie, y su valor disminuye progresivamente con la profundidad (figura 5.21).

Sin embargo, en las estaciones situadas en el caño de Sancti Petri, estas diferencias son menos significativas en comparación con el estuario del río Guadalquivir.

En esta figura también se observa que la intensidad de la corriente es similar en las tres estaciones situadas en el caño, con valores máximos de ±0.6 $m \cdot s^1$. Sí se han encontrado diferencias en las velocidades de los dos muestreos realizados en la estación SP1, debido a la variación en el coeficiente de marea, de 0.56 en S1 y 0.90 en S2.

Se han considerado velocidades de corriente positivas aquellas que tienen un sentido hacia la salida sur del caño al océano Atlántico, y negativas las que tienen el sentido contrario, hacia la salida del caño por La Carraca.

La compleja hidrodinámica en las estaciones más internas del caño, SP2 y G, provoca que existan diferencias entre las horas a las que se producen las pleamares o bajamares, calculadas a partir del anuario de marea para el puerto de Cádiz y el retraso que experimentan en estas estaciones, y los puntos experimentales de velocidad cero (figura 5.21). También se observa en la estación SP2 una clara asimetría de la onda de marea. A este respecto, hay que considerar que en el caño entran simultáneamente la onda de marea por ambos extremos, pero con un desfase diferente, y además se encuentra afectada por la presencia de una extensa zona intermareal de aproximadamente 8 km^2.

Al igual que en el sistema anterior, los valores de la velocidad de corriente y de las subsecciones para las diferentes profundidades, han sido ajustados a ecuaciones de tipo sinusoidal, que contemplan su evolución con el instante de marea (tablas 5.7 y 5.8).

Tabla 5.7: Ajustes sinusoidales de la velocidad (m s^{-1}) en las subsecciones consideradas (superficie, medio y fondo) de las estaciones del caño de Sancti Petri. Se incluyen los coeficientes de correlación (r^2).

Estación	Muestreo	Sección		r^2
SP1	*S1*	Superficie	v = -0.037 + 0.211 sen (0.576 t + 3.573)	0.975
		Medio	v = -0.044 + 0.213 sen (0.571 t + 3.621)	0.968
		Fondo	v = -0.051 + 0.214 sen (0.568 t + 3.635)	0.969
SP1	*S2*	Superficie	v = -0.04743 + 0.3895 sen (0.5806 t – 6.775)	0.982
		Medio	v = -0.05064 + 0.3869 sen (0.5780 t – 6.736)	0.984
		Fondo	v = -0.05386 + 0.3843 sen (0.5754 t – 6.696)	0.985
SP2	*S3*	Superficie	v = 0.009 + 0.319 sen (0.498 t + 0.462)	0.867
		Medio	v = 0.007 + 0.247 sen (0.502 t + 0.376)	0.880
		Fondo	v = 0.004 + 0.169 sen (0.501 t + 0.218)	0.876
G	**GLL**	Superficie	v = 0.024 – 0.456 sen (0.500 t – 6.185)	0.965
		Medio	v = 0.022 – 0.421 sen (0.500 – 6.165)	0.966
		Fondo	v = 0.020 – 0.387 sen (0.500 – 6.141)	0.964

Tabla 5.8: Ajustes sinusoidales de la superficie (m^2) en las subsecciones consideradas (superficie, medio y fondo) en las estaciones del caño de Sancti Petri. Se incluyen los coeficientes de correlación (r^2).

Estación	Muestreo			r^2
SP1	S1	$S_{s,m,f}$ =	401.05 + 46.75·sen (0.6047·t + 1.963)	0.998
SP1	S2	$S_{s,m,f}$ =	401.33 + 82.0·sen (0.4967·t + 0.8955)	0.997
SP2	S3	S_s =	858.43 + 269.51·sen (0.4841·t – 0.7078)	0.999
		$S_{m,f}$ =	774.39 + 201.24·sen (0.4841·t – 0.7079)	0.999
G	GLL	S_s =	787.98 + 306.22·sen (0.5014·t + 1.151)	0.996
		$S_{m,f}$ =	320.67 + 91.995·sen (0.5010·t + 1.166)	0.995

También en el caño de Sancti Petri se ha tenido en cuenta la variación de las subsecciones con la marea (figura 5.22). En la estación SP1, al no poseer zonas intermareales adyacentes, las tres subsecciones son iguales para un instante de marea determinado. Se observa en esta figura que las mayores secciones corresponden a las dos estaciones del sur del caño, donde además la marea tiene un mayor efecto.

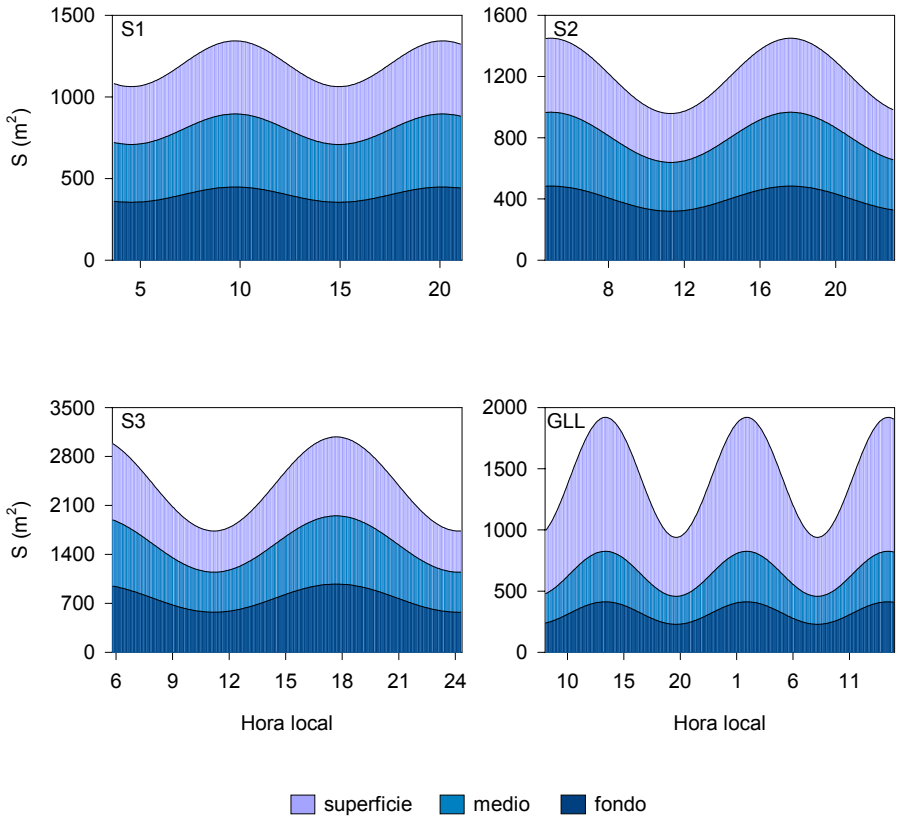


Figura 5.22: Variación de la sección total y contribución de cada una de las subsecciones con el instante de marea en las estaciones de La Carraca (S1 y S2), de Sancti Petri (S3) y de Gallineras (GLL) en el caño de Sancti Petri.

A partir de las velocidades de transferencia de los distintos nutrientes en la estación SP1 (figura 5.23) se observa que no existen diferencias significativas en el transporte a través de las tres profundidades en los dos días que se realizó el estudio, e incluso en la mayoría de los casos, el transporte es ligeramente superior a mayor profundidad.

En esta estación, para determinar el transporte neto en las diferentes profundidades, se integró entre 2 pleamares y 2 bajamares consecutivas en S1 y S2, respectivamente (ver figura 5.21).

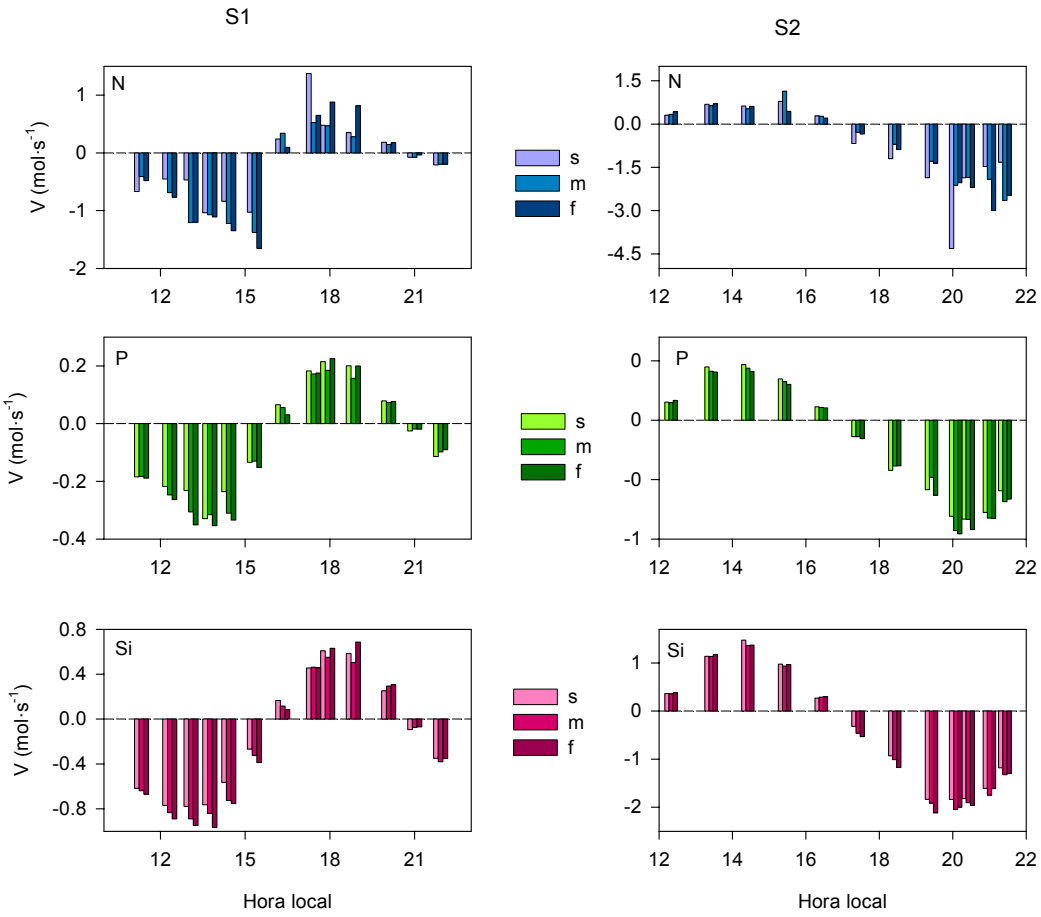


Figura 5.23: Evolución con la marea de la velocidad de transferencia de los nutrientes en la estación SP1 (La Carraca) en los muestreos S1 y S2.

En el caso de los muestreos S3 y GLL, realizados ambos en la zona sur del caño, las velocidades de transferencia de los distintos elementos sí tienen una variación vertical, encontrándose valores superiores tanto de entrada como de salida en la superficie de la columna de agua, y disminuyendo progresivamente hacia el fondo (figura 5.24). Esta gradación en la velocidad de transferencia está provocada porque tanto la velocidad de la corriente como la subsección, con zona intermareal incluida, son mayores en este caso.

En el caso del muestreo S3, se integró desde las 8:46 y las 21:03, que corresponden ambas al punto medio entre una pleamar y una bajamar consecutivas (ver figura 5.21). La integración de las velocidades de transferencia en GLL abarca un periodo aproximado de 24 horas.

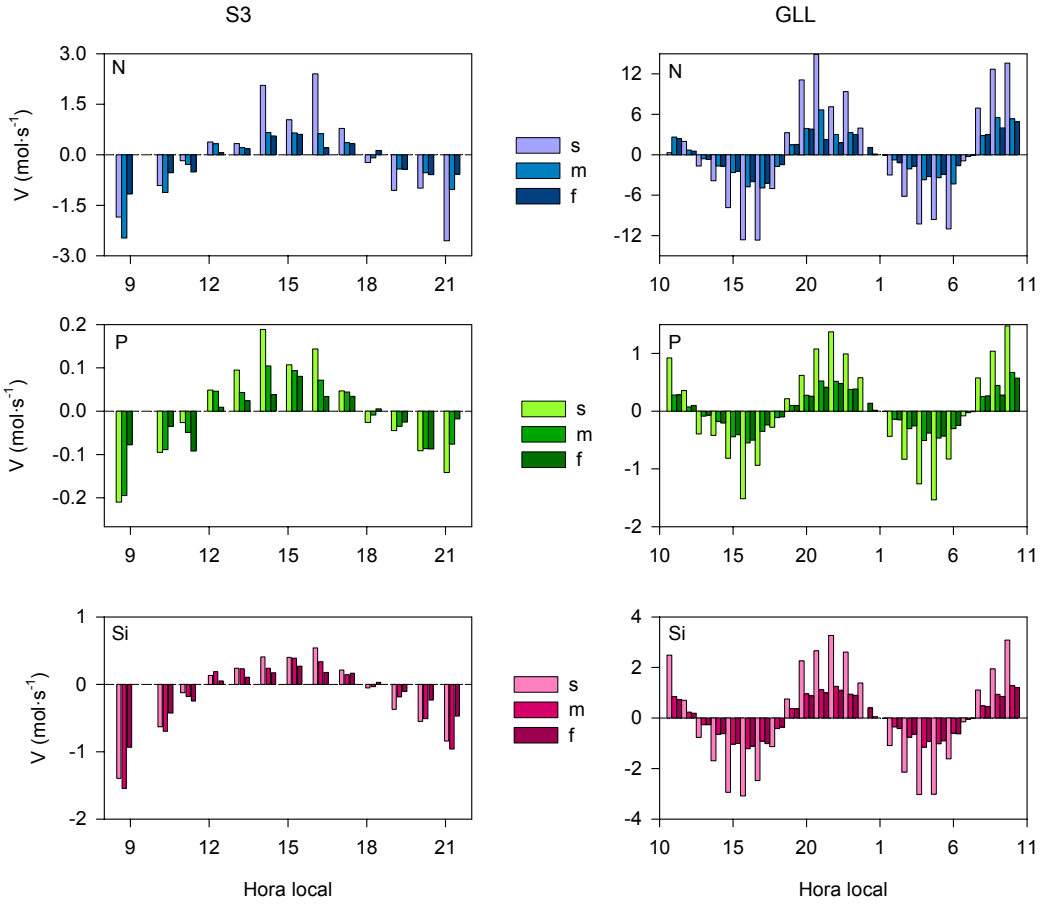


Figura 5.24: Evolución temporal de la velocidad de transferencia de los nutrientes en las estaciones situadas en Sancti Petri y Gallineras, en los muestreos S3 y GLL, respectivamente.

En la figura 5.25. se presentan los balances finales para el transporte de nutrientes con las mareas en el caño de Sancti Petri. Puede observarse cómo en los dos muestreos realizados en La Carraca (S1 y S2), existe una exportación neta de N, P y Si hacia el saco interno de la bahía de Cádiz con valores medios de 2.244 mol·s^{-1} de N, 0.455 mol·s^{-1} y 1.414 mol·s^{-1} de Si. Sin embargo, en la estación situada en el extremo sur (S3), existe una entrada neta de nutrientes al caño de una magnitud similar (2.549 mol·s^{-1} de N, 0.173 mol·s^{-1} de P y 2.206 mol·s^{-1} de Si). Si se comparan los muestreos S2 y S3, que se realizaron en días consecutivos y, por tanto, con coeficientes de marea muy parecidos, el caño se comporta como un sistema productor de N y P (0.122 mol·s^{-1} y 0.173 mol·s^{-1}, respectivamente), y un sumidero de Si (0.910 mol·s^{-1}).

La dinámica de nutrientes en el caño parece consecuencia, en gran medida, de su hidrodinámica. Como puede observarse por la asimetría de las curvas de velocidad de corriente en estas dos estaciones, parece que existe una entrada neta de agua a lo largo de un ciclo de marea por el extremo sur (las velocidades positivas son sensiblemente mayores que las negativas en S3), y una salida por el extremo norte, donde las velocidades con signo negativo son, en este caso, superiores. Durante el tiempo de residencia de estas masas de agua en el interior del caño, se producen un elevado número de procesos capaces de afectar a la concentración de nutrientes. Entre ellos, la regeneración bentónica relativamente intensa en esta zona, así como el vertido urbano de la ciudad de San Fernando, constituyen posibles fuentes de nutrientes. Por otra parte, los altos valores de clorofila encontrados en esta zona (González-Mazo, 1994) sugieren un consumo importante por parte del fitoplancton. De esta forma, las diferencias entre el intercambio con las mareas en los muestreos S2 y S3, deben considerarse como el resultado de este conjunto de factores y sólo son representativas de la situación del sistema durante el período de muestreo. En el caso del Si, se ha observado una pérdida del mismo en el interior del caño. Aunque no existen evidencias experimentales, podría estar producida por un intenso consumo, fundamentalmente por diatomeas, no compensado por una regeneración de sílice biogénica desde el sedimento. A este respecto, sería interesante disponer de datos del intercambio con las mareas de Si biogénica particulada producida.

En el muestreo realizado en Gallineras, situada en la parte central del caño, los resultados obtenidos muestran una salida neta de N, P y Si hacia el extremo sur del caño (11.7 mol·s^{-1} de N, 0.970 mol·s^{-1} de P y 1.93 mol·s^{-1} de Si). Estos valores de exportación son superiores, principalmente en el caso del N, a los encontrados en los muestreos anteriores.

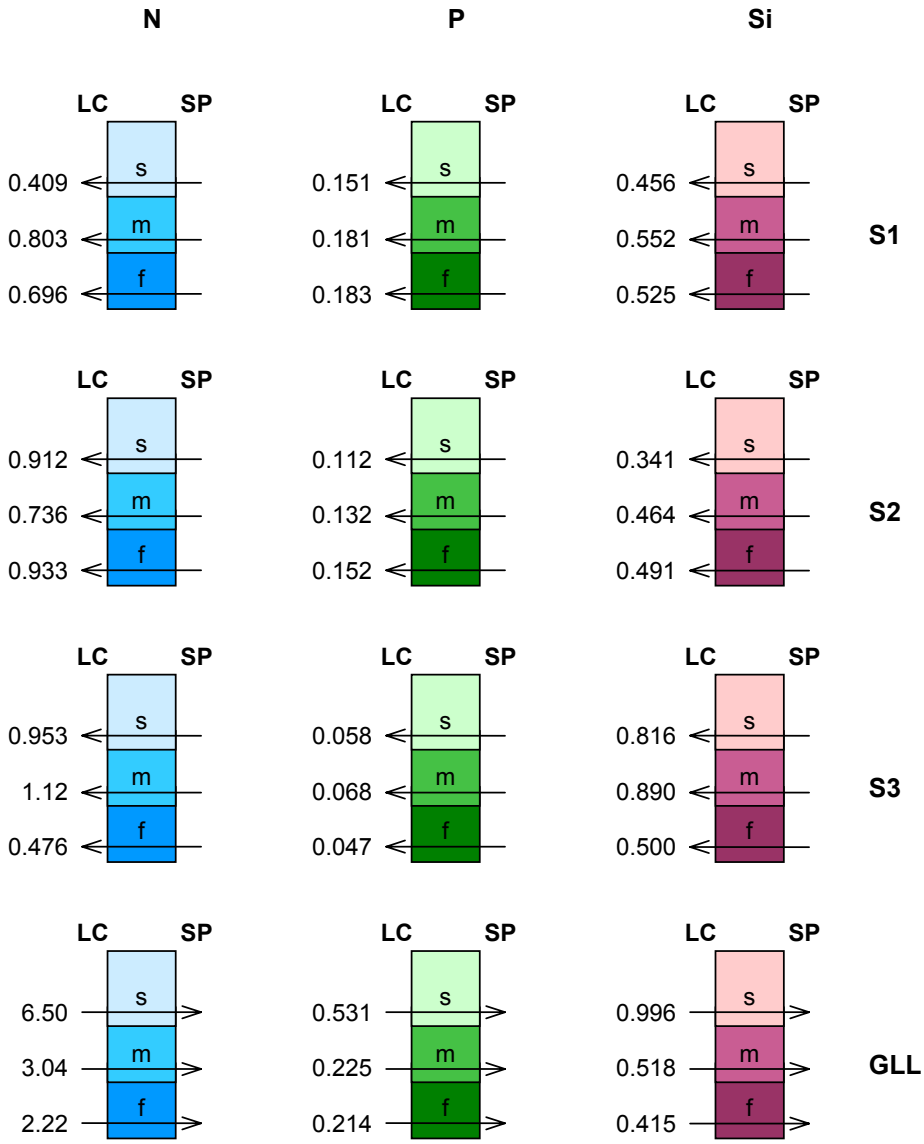


Figura 5.25: Entradas y salidas de N, P y Si (en mol·s^{-1}) a través de las subsecciones en las estaciones situadas en el caño de Sancti Petri (LC La Carraca, SP Sancti Petri).

Como se observa en la figura 5.25, prácticamente el 50% de esta exportación se produce a través de la capa más superficial de la columna de agua, entre otras razones porque la estación G es la que posee una mayor superficie de zonas intermareales.

c) Estuario del río Palmones

En la desembocadura del estuario del río Palmones se ha realizado también un estudio de la exportación de nutrientes a la zona costera adyacente con las mareas. Se realizó en dos estaciones del año, en verano (P2, 21-24/7/97) y en invierno (P3, 19-22/1/98).

A diferencia de los dos sistemas anteriores, en el estuario del Palmones sólo se consideraron dos profundidades (superficie y fondo).

Como puede observarse en la figura 5.26, la estratificación en la columna de agua es muy diferente en los dos muestreos realizados. En P2 realizado en verano, la salinidad no muestra importantes variaciones con la profundidad. Sin embargo, durante el invierno (P3), el mayor aporte de agua dulce a través del río provoca la aparición de un importante gradiente vertical de salinidad. En estudios realizados en la misma estación por Sáez (1997) también se encontró una estratificación en la desembocadura del río Palmones, con la entrada de la cuña salina al estuario cerca del fondo.

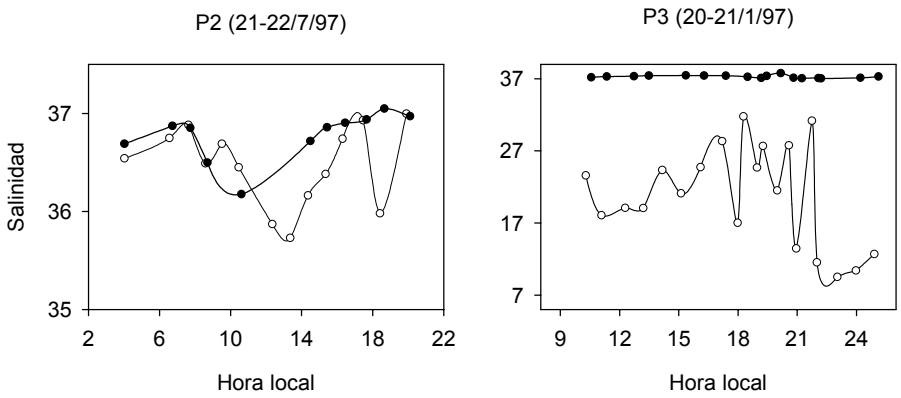


Figura 5.26: Evolución temporal de la salinidad en la superficie(○)y el fondo (●) en la desembocadura del estuario del río Palmones.

En la tabla 5.9 se observan importantes diferencias entre los dos muestreos realizados en la desembocadura del río Palmones. En primer lugar, mientras en P2 apenas existen diferencias en las concentraciones de las dos profundidades, en P3 sí se diferencian claramente las dos capas de agua, una capa superficial de naturaleza más fluvial y con mayor concentración de los diferentes nutrientes, y una capa salina que se introduce a mayor profundidad.

Tabla 5.9: Concentraciones medias de nutrientes (μM) en la desembocadura del río Palmones. Se diferencian los valores correspondientes a la lámina de agua superficial y profunda.

		NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	$Si(OH)_4$	HPO_4^{2-}
P2	**superficie**	0.51±0.24	2.84±0.86	5.40±4.18	3.00±1.00	1.26±1.07
	fondo	0.37±0.12	2.14±0.84	2.83±0.95	2.55±0.45	0.64±0.38
P3	**superficie**	2.48±0.99	20.5±11.8	12.31±5.63	40.7±16.7	1.89±0.58
	fondo	1.57±0.96	27.1±26.7	2.92±1.37	3.73±0.85	0.58±0.20

A partir de los datos de concentración de nutrientes se calculó la velocidad de transferencia, de la misma forma que se indicó en los anteriores sistemas. En este caso, no se ha considerado la variación de las secciones con la marea, y por tanto, tampoco las zonas inundables adyacentes, utilizándose subsecciones constantes con el tiempo de 131.1 y 131.4 m^2 en superficie y fondo, respectivamente, en los dos muestreos efectuados.

El régimen hidrodinámico de la zona se caracterizó mediante la medida de la velocidad de corriente en distintos instantes de marea, ajustando estos valores a una ecuación de tipo sinusoidal e incluyendo las pleamares y bajamares más cercanas. Dada la gran similitud entre los datos de velocidad de corriente de superficie y fondo, se ha obtenido una única ecuación de velocidad para ambas subsecciones (figura 5.27). Las horas de las pleamares y bajamares en este sistema se obtuvieron a partir del anuario de mareas para la bahía de Algeciras.

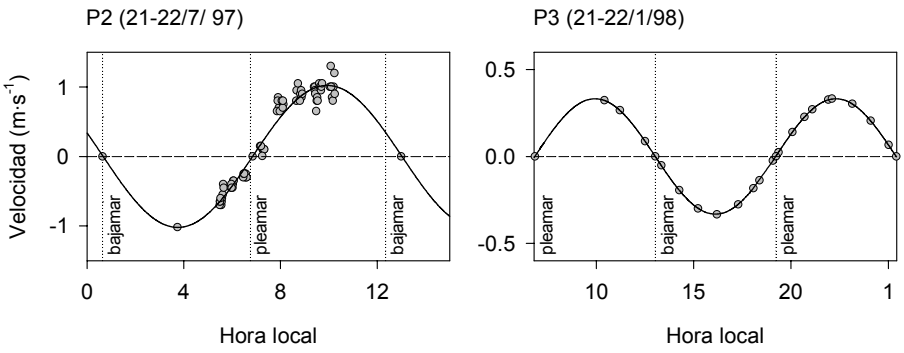


Figura 5.27: Evolución de la velocidad de la corriente en la desembocadura del río Palmones. Se incluye el ajuste de los datos a una ecuación de tipo sinusoidal.

Las ecuaciones de velocidad obtenidas a partir de los ajustes de los datos experimentales fueron:

P2: $v\ (m \cdot s^{-1}) = -1.021 \cdot \text{sen}\ (0.5058 \cdot t - 0.3374)$ $\quad r^2 = 0.9639$

P3: $v\ (m \cdot s^{-1}) = 0.332 \cdot \text{sen}\ (0.508 \cdot t + 2.806)$ $\quad r^2 = 0.9989$

En la figura 5.28, se muestra la evolución de las velocidades de trasferencia a través de la desembocadura, diferenciando el comportamiento de las masas de agua superficial y próxima al fondo. Las velocidades de transferencia positivas corresponden a salidas desde el estuario hacia la bahía de Algeciras, y el signo negativo entradas en el estuario. Se observa una evolución cíclica de las velocidades de transferencia con las mareas, produciéndose una salida neta hacia la bahía durante periodos de marea decreciente y una entrada de nutrientes en marea creciente.

También se observa la diferencia de estratificación en la columna de agua entre los dos muestreos. En P2, donde no existe una clara estratificación, las velocidades de transferencia son similares en las masas de agua más superficial y profunda. Por el contrario, en P3, el intercambio a través de la capa superficial, con elevadas concentraciones de nutrientes, es sensiblemente superior.

El cálculo de entradas y salidas netas a través de las dos cajas se ha realizado integrando las velocidades de transferencias instantáneas, entre dos pleamares consecutivas en P2 (6:45 y 12:21), y entre dos bajamares consecutivas en P3 (13:02 y 00:25), que se han indicado con líneas discontinuas verticales en la figura 5.27.

Estos resultados muestran una exportación neta a la bahía de Algeciras desde el río Palmones de N, P y Si, que difiere según la época del año en que se ha realizado el muestreo. Así, en el muestreo realizado en julio (P2), la exportación es de 0.19 $mol \cdot s^{-1}$ de N, 0.07 $mol \cdot s^{-1}$ de P y 0.10 $mol \cdot s^{-1}$ de Si, y en realizado en enero del siguiente año (P3) la exportación encontrada fue de 1.14 $mol \cdot s^{-1}$ de N, 0.029 $mol \cdot s^{-1}$ de P y 0.37 $mol \cdot s^{-1}$ de Si.

A excepción del P, el mayor intercambio en invierno puede estar relacionado con aportes más intensos a través del río, así como a un menor consumo en la zona estuárica. En el caso del P, el menor intercambio durante el invierno puede deberse a la distinta intensidad de los vertidos en la zona, fundamentalmente los procedentes de una fábrica de celulosa.

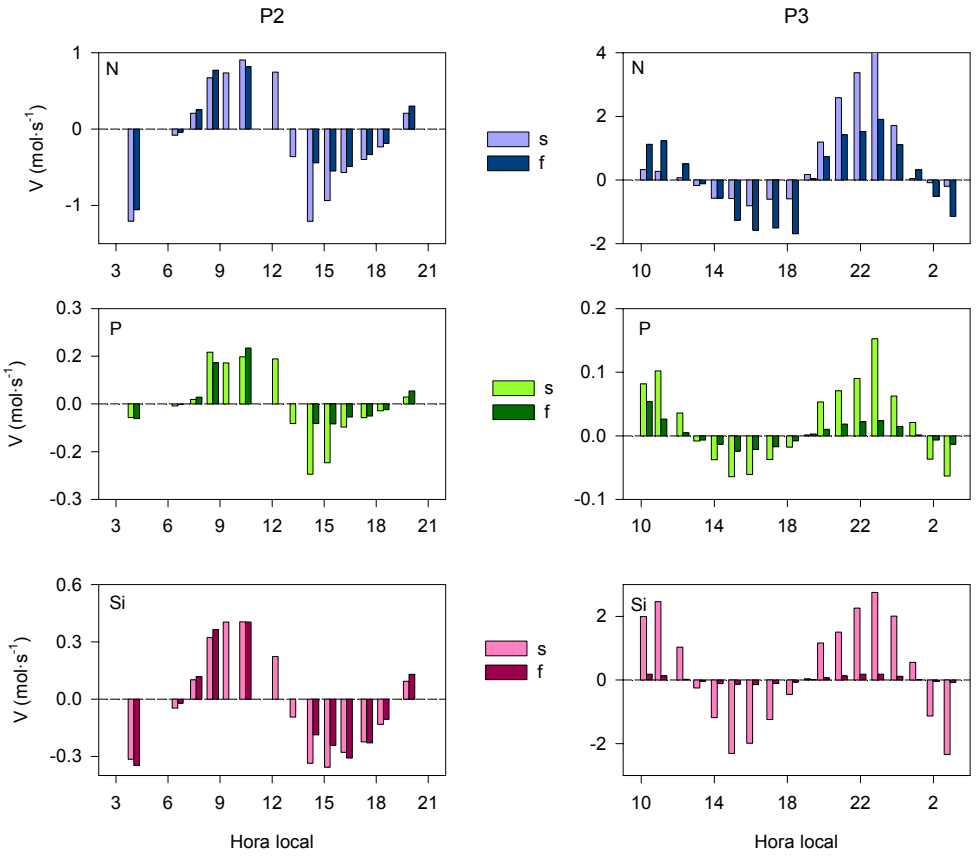


Figura 5.28: Evolución de la velocidad de transferencia de N, P y Si a través de la desembocadura del río Palmones en los dos muestreos realizados.

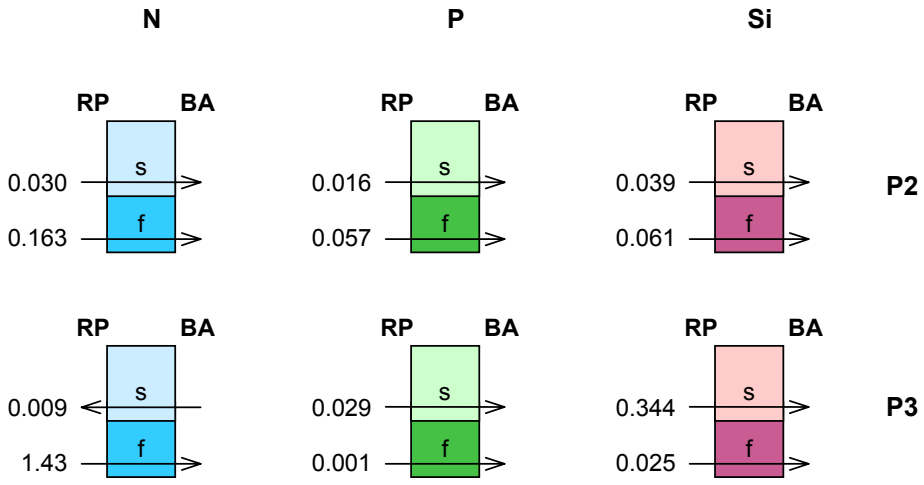


Figura 5.29: Entradas y salidas de N, P y Si (en mol·s^{-1}) a través de la desembocadura del río Palmones en los muestreos realizados (RP río Palmones, BA bahía de Algaciras).

En la tabla 5.10 se han comparado los resultados obtenidos en los sistemas estudiados con otros similares recogidos en diferentes, y se observa que en todos los casos los valores encontrados están dentro de intervalo habitual de exportación. En el caso del caño de Sancti Petri, se presentan los valores en valor absoluto, ya que en tanto valores positivos como negativos indican una exportación, aunque ésta se realice a diferentes zonas adyacentes.

El río Guadalquivir, lógicamente, es el sistema que exporta una mayor cantidad de nutrientes a las zonas costeras adyacentes, aunque estas salidas son sensiblemente menores que las que se producen en otros sistemas estuáricos, como el del río Sena. Asimismo, la exportación de nutrientes en el estuario del río Palmones que se ha hallado es similar a la descrita por Sáez (1997) para este mismo sistema.

La exportación de N y Si por el caño Sancti Petri son similares a los registrados en otras zonas de la bahía de Cádiz en años anteriores, a diferencia del P que presenta valores significativamente menores en este estudio, probablemente debido a la disminución de los vertidos urbanos en la zona en los últimos años.

Tabla 5.10: Exportación de N, P y Si en diferentes sistemas litorales ($t \cdot d^{-1}$).

Lugar	N	P	Si	Referencia
Estuario Delaware	--	2.5→12.4	--	Lebo y Sharp (1992)
Bahía de Cádiz	2.58	14.6	7.54	Gómez-Parra y Forja, 1993
Estuario Palmones	0.232	0.115	0.917	Sáez (1997)
Estuario Sena	219→356	17→23	55→211	Aminot et al. (1998)
Estuario Tanshui	--	1.88→2.66	--	Fang (2000)
Estuario Gironde	81→350	4.4→10.8	--	Michel et al. (2000)
Estuario Guadalquivir	-0.387	2.34	85.1	Este trabajo
Caño Sancti Petri	2.31→14.2	0.463→2.59	3.15→5.36	Este trabajo
Estuario Palmones	0.23→1.38	0.08→0.19	0.34→0.89	Este trabajo

5.3.3. Ciclos circadianos

Con el fin de estudiar las variaciones diarias de la concentración de los diferentes nutrientes en la columna de agua, se han realizado tres muestreos en dos sistemas someros, en la salina "Esperanza siglo XIX" (CC, 1-2/7/97) y en la estación B del río Palmones (P4, 20-21/7/98 y P5, 19-20/7/99).

En dichos sistemas, se realizaron muestreos intensivos durante 24 horas a distintas profundidades en la columna de agua, y se determinaron variables como la temperatura, la salinidad y la concentración de oxígeno disuelto y de nutrientes. Este tipo de muestreos se efectuó de forma simultánea a la toma de testigos y al fondeo de cámaras bentónicas.

A pesar de que los dos sistemas estudiados están localizados en zonas influidas por las mareas, existen notables diferencias entre ellos. La estación situada a continuación del represamiento del río Palmones (PB) recibe aportes de agua de mar con las mareas y pequeñas cantidades de agua de río desde la presa. El estero sin embargo, está enclavado en una amplia zona de marismas y se utiliza para la cría de peces en cultivo extensivo. Éste recibe únicamente agua procedente del caño de Sancti Petri, aunque durante el muestreo efectuado mantuvo sus compuertas cerradas, impidiéndose de esta manera el intercambio de agua con el exterior.

a) Salina Esperanza S. XIX

En la figura 5.30 se muestran las evoluciones diarias en la columna de agua de las diferentes variables que se determinaron en este sistema.

En este sistema, se ha encontrado que la columna de agua se encuentra relativamente bien mezclada, provocado principalmente por un intenso viento en la zona durante el muestreo y debido a la poca profundidad del sistema. Esta escasa estratificación de la columna de agua se pone de manifiesto si se observan las variaciones circadianas de la salinidad y la temperatura. En ambos casos, las isolíneas de variación son prácticamente verticales. Para la temperatura, existe una clara variación diaria, con valores máximos que superan los 25º C a las 18 horas aproximadamente de los dos días en los que se realizó el estudio, y temperaturas mínimas durante la noche inferiores a 23 ºC. Sin embargo, permanece prácticamente constante con la profundidad, con variaciones máximas de hasta 0.3 ºC.

Los valores encontrados de salinidad son especialmente altos, superiores en todos los casos a 50, que aumentaron con el tiempo hasta superar incluso 58 al final del muestreo. La salina únicamente recibe agua del caño de Sancti Petri cuando la marea supera un determinado coeficiente, por lo que este aumento probablemente esté provocado por la evaporación en horas de alta insolación.

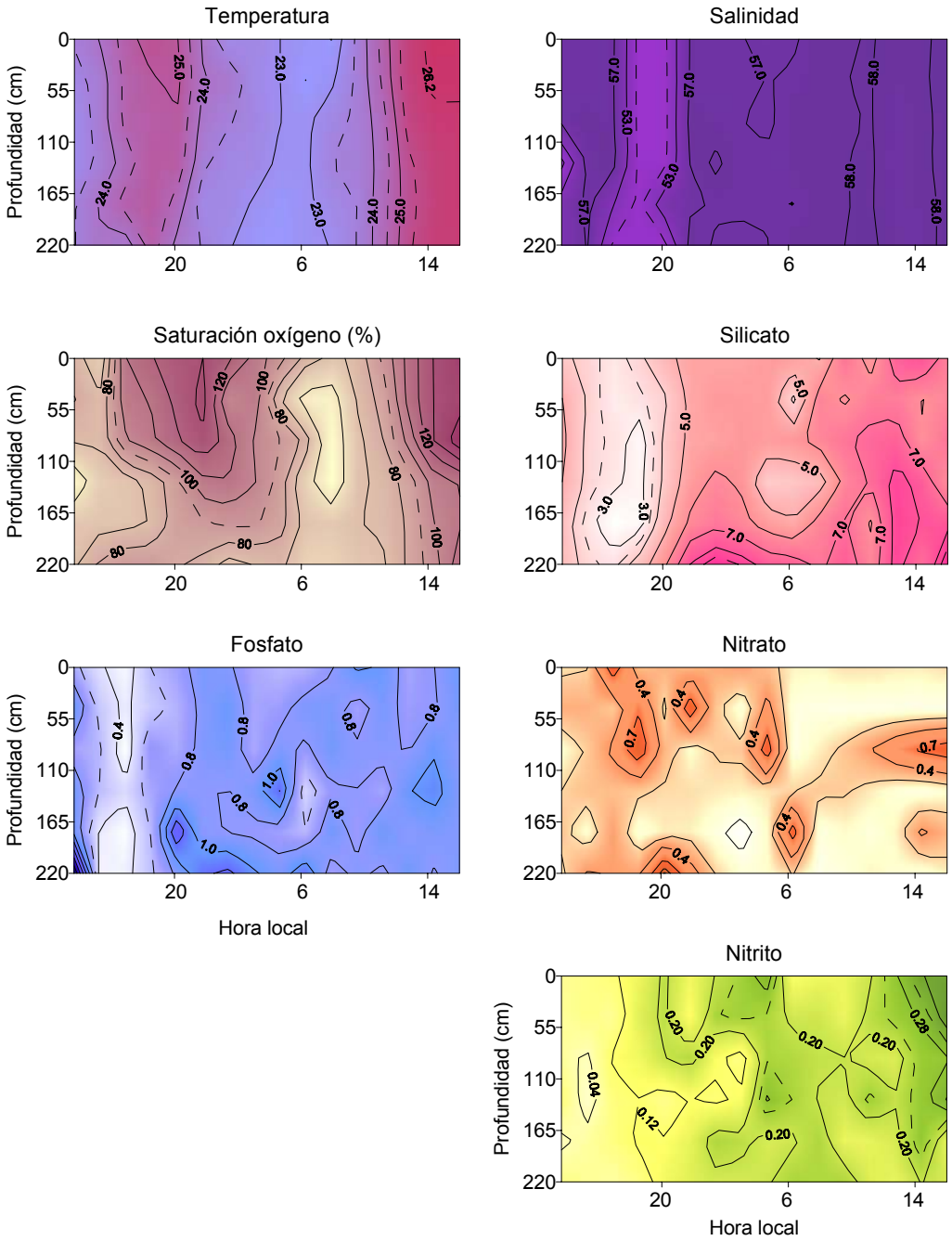


Figura 5.30: Variaciones diarias de la temperatura, la salinidad, la saturación de oxígeno disuelto (%) y la concentración de nutrientes (µM) en la columna de agua durante el muestreo realizado en la salina (CC) en la bahía de Cádiz (1-2/7/97).

En cuanto a la saturación del oxígeno disuelto, sí se aprecia una cierta dependencia con la profundidad y la hora del día. Se alcanzan valores máximos en la columna de agua que superan el 120% de saturación en torno a las 18-20 horas, ligeramente desplazados de las horas de máxima irradiancia. Los valores menores de saturación están próximos al 70%, y se han detectado durante la noche y en zonas de la columna de agua más cercanas al fondo.

El gradiente vertical de saturación de oxígeno disuelto es relativamente poco intenso, y está provocado, principalmente, por una actividad fotosintética moderada, tanto en la columna de agua como debido a la presencia de macroalgas bentónicas, así como por el consumo de oxígeno por parte del sedimento. En este sentido, se ha detectado un aumento del pH en el fondo durante las horas de mayor insolación (Ortega, 2001), y flujos bentónicos de oxígeno de -26.4 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en este muestreo.

Las concentraciones encontradas para el caso de todos los nutrientes son relativamente bajas. De hecho, no se ha detectado amonio en toda la columna de agua durante el periodo de muestreo. La concentración de HPO_4^{2-} apenas alcanza valores de 1 µM, por lo que su estratificación es muy discutible. Sólo se aprecia un consumo a las 18 horas, tanto en superficie como en el fondo. Esta retirada de fosfato puede estar provocada por el consumo por parte de los productores primarios, fitoplancton en la capa más superficial y macroalgas en el fondo. La concentración de silicato también presenta una evolución similar. Las concentraciones de NO_2^- y NO_3^- son generalmente inferiores a 0.5 µM. En el caso las concentraciones de nitrato, sí se ha observado un cierto gradiente vertical, con producción el primer día tanto en la zona más superficial de la columna de agua como en el fondo. Sin embargo, el segundo día del muestreo se ha apreciado un comportamiento completamente invertido.

Los bajos flujos bentónicos de nutrientes medidos en esta estación (tablas 4.3 y 4.4) son congruentes con la falta de estratificación que se ha observado.

En estudios similares realizados en esteros de la bahía de Cádiz (Forja et al., 1990), se encontraron variaciones espacio-temporales de la concentración de oxígeno disuelto mucho más acusadas que en este trabajo. Probablemente, los menores gradientes encontrados en la salina en le año 1997 se deban a la proliferación de macroalgas en el fondo y a la menor presencia de biomasa de peces cultivados, que provocan una producción y un menor consumo de oxígeno, receptivamente. La salinidad en los dos estudios tiene valores similares, aunque en el trabajo de Forja et al. (1990) los gradientes verticales de esta variables son mucho más acusados.

b) Estuario del río Palmones

En los dos muestreos realizados en la estación PB (P4 y P5) se ha encontrado una estratificación vertical de la columna de agua mayor que en el sistema anterior, siendo más importante en el primero de ellos.

Esta estratificación se puede observar en la distribución de la salinidad, donde se observa una entrada de una masa de naturaleza fluvial por la superficie (figuras 5.31 y 5.32).

La salinidad tiene un valor medio próximo a 30 en P4 y a 35 en P5. En el primer muestreo, la menor salinidad está provocada por una mayor entrada de agua dulce procedente de la presa, a una salinidad aproximada de 24, que produce una variación de hasta 6.6 unidades entre la superficie y el fondo. En el caso de P5, la entrada de la masa de agua fluvial en la superficie es mucho menor, y esta diferencia de salinidades es inferior a 2 unidades.

La distribución de la temperatura en los dos muestreos es muy similar, con una evolución diaria bien definida. En el muestreo P5 se encontraron las mayores diferencias entre las temperaturas diurnas y nocturnas, que fueron de hasta 10 ºC. Asimismo, la temperatura permanece prácticamente constante con la profundidad, y sólo se observan variaciones máximas hasta de 0.3 ºC entre superficie y el fondo.

En P5 tanto la saturación como la concentración de oxígeno disuelto son superiores a los hallados en P4, aunque en ambos muestreos se aprecian intensos gradientes verticales y una marcada evolución circadiana.

En P4 se encuentran valores de saturación máximos de 100% durante las horas de mayor insolación, que disminuyen hasta el 30% cuando se generaliza el consumo de oxígeno durante la noche. Los gradientes verticales de concentración son muy acusados, y se han detectado condiciones anóxicas durante la noche, con concentraciones de sulfuro de hasta 1.7 mM (Ortega, 2001). En P5, los valores de sobresaturación son sensiblemente superiores durante el día en la masa de agua más superficial, hasta un 180%, aunque no se ha detectado la presencia de anoxia en el sistema. Considerando solamente esta distribución de oxígeno, parece existir una mayor importancia de la demanda bentónica de oxígeno en P4 y, por el contrario, una fotosíntesis más intensa en P5. Los flujos bentónicos, aunque son elevados en ambos casos (-151±2 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en P4 y -119±14 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ en P5), ponen de manifiesto la mayor importancia del metabolismo bentónico en su distribución para el muestreo P4.

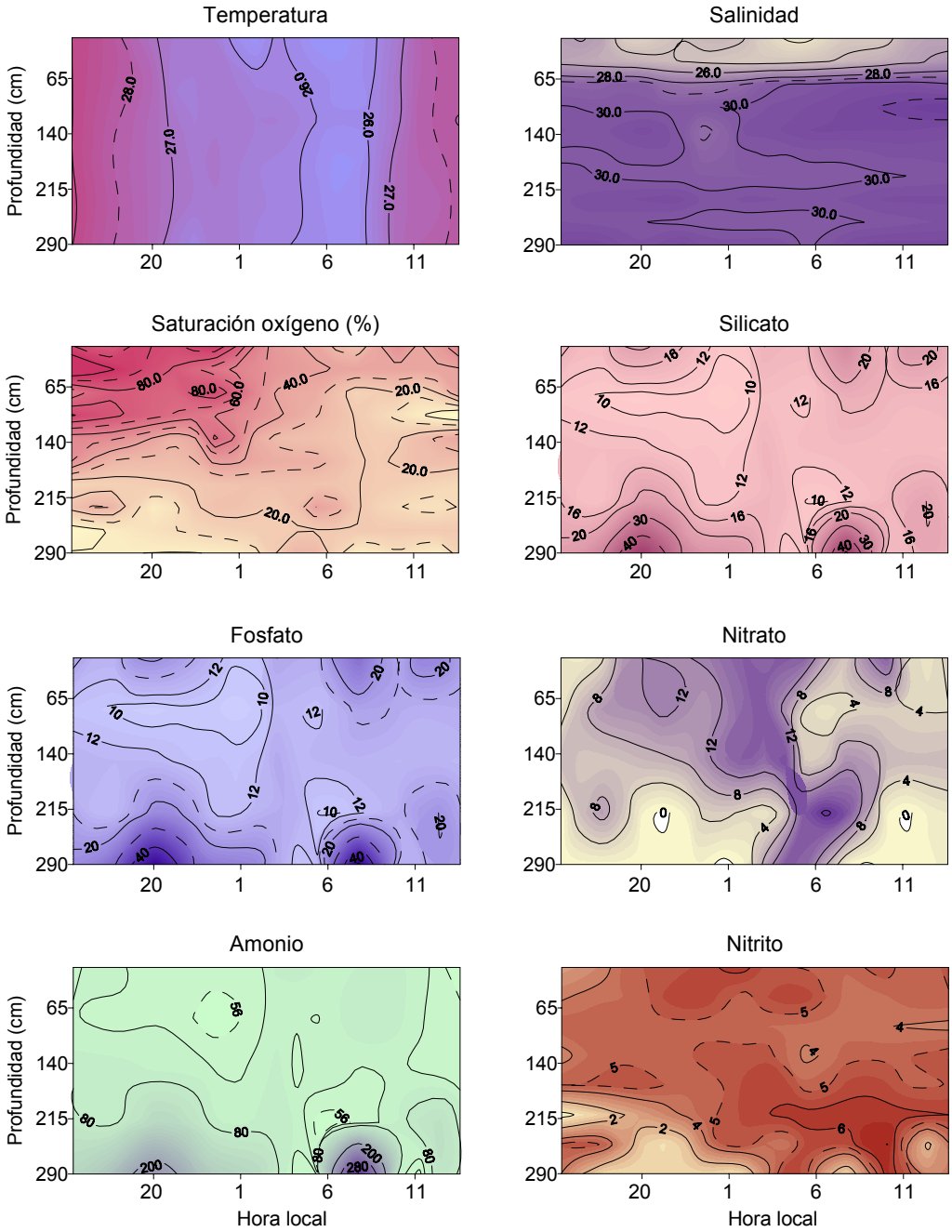


Figura 5.31: Variaciones diarias de la temperatura, la salinidad, la saturación de oxígeno disuelto (%) y de la concentración de nutrientes (µM) en la columna de agua durante el muestreo realizado en la estación B del estuario del río Palmones (P4, 20-21/7/98).

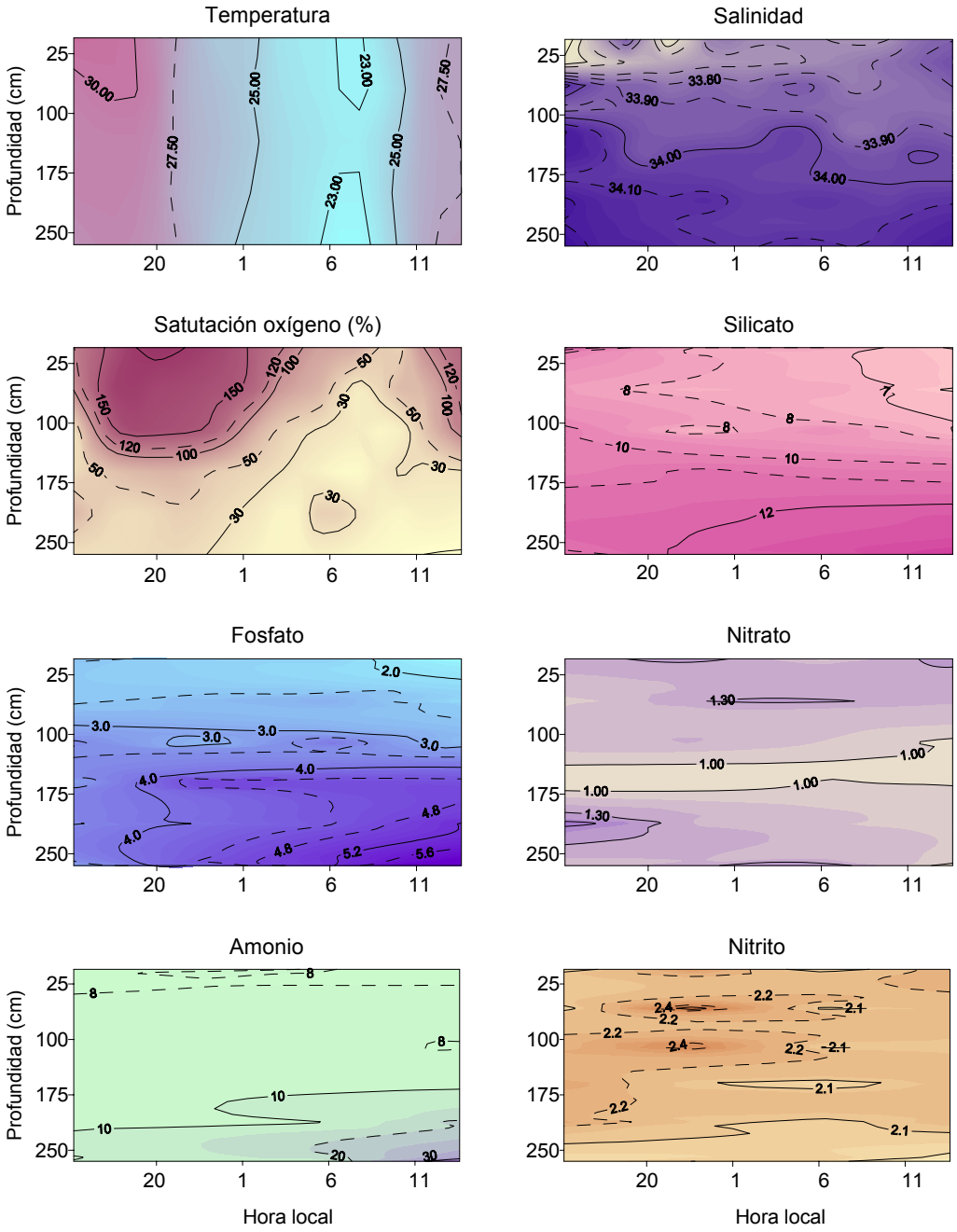


Figura 5.32: Variaciones diarias de la temperatura, la salinidad, la saturación de oxígeno disuelto (%) y de la concentración de nutrientes (µM) en la columna de agua durante el muestreo realizado en la estación B del estuario del río Palmones (P5, 19-20/7/99).

En cuanto a la distribución de los nutrientes, se han encontrado importantes diferencias entre los dos muestreos realizados en este sistema. En general, los valores de las concentraciones de los diferentes nutrientes son mucho mayores en P4 que en P5, hasta 10 veces mayores en el caso del nitrato, amonio y fosfato, y hasta 2 veces el nitrito y silicato.

En P4, el nitrato y el nitrito presentan mínimos de concentración cerca del fondo provocados por un consumo por parte del sedimento de estas sustancias. En este sentido, los flujos bentónicos de estas especies encontrados en esta estación en la misma fecha son negativos, con valores de -4.72±1.29 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ para el nitrato y -3.96±1.21 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ para el nitrito.

Por contra, se observa una intensa producción desde el sedimento de silicato, amonio y fosfato, y que son consecuencia de los elevados flujos medidos con cámaras bentónicas (33.6, 116 y 27.9 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, respectivamente).

Por tanto, la estratificación vertical en la columna de agua en P4 está causada principalmente por los procesos de consumo y producción ligados a la regeneración bentónica, que a su vez tienen una variación durante el día, y en menor medida a los aportes de agua dulce en la capa superior (e.g., variación circadiana de la concentración de silicato), encontrándose poco efecto de la actividad del fitoplancton sobre la concentración de los nutrientes en la columna de agua. De todas formas, los máximos de concentración en el fondo de silicato, fosfato y amonio, así como los mínimos de nitrato y nitrito, que se producen sobre las 20 horas del primer día y las 8 horas del segundo, están producidos por la mayor cercanía de la muestra al fondo. En este sentido, las profundidades estaban fijadas desde la superficie y su distancia al fondo varía con el instante de marea.

Sin embrago, Ortega (2001) en este mismo sistema sí encontró una dependencia entre la actividad fotosintética y la distribución del pH, la alcalinidad y las distintas especies del carbónico, con una clara disminución del carbono inorgánico en horas de mayor insolación, y un aumento durante la noche como consecuencia del aumento de la respiración en la columna de agua.

En P5, los valores de las concentraciones de los diferentes nutrientes son mucho menores que en el primer muestreo en el río Palmones, y tampoco se observa una variación temporal de sus concentraciones, aunque presumiblemente la actividad fotosintética sea importante, la estratificación vertical para las especies oxidadas del

nitrógeno es poco intensa, y existe un leve aumento con la profundidad de las concentraciones de silicato, fosfato y, en menor medida, amonio.

La menor intensidad en la regeneración bentónica y el menor efecto de caudal procedente de la presa en P5 respecto a P4 parecen las causas principales de las diferencias encontradas entre estos dos muestreos.

CONCLUSIONES

PRIMERA:

Se han estudiado las gradientes verticales en el sedimento de la concentración de nutrientes y otras variables de interés en siete sistemas situados al sur y al norte de la Península Ibérica. Aunque el comportamiento en los diferentes sistemas es poco generalizable, existe una continua mineralización de la materia orgánica en el sedimento, que se pone de manifiesto por el aumento con la profundidad de las concentraciones de amonio y fosfato en el agua intersticial que se ha observado. La concentración de silicato también crece exponencialmente con la profundidad hasta alcanzar valores asintóticos típicos de los sistemas litorales. A partir de la información obtenida, la sulfatorreducción se presenta como un mecanismo importante de degradación de la materia orgánica en muchos de estos sistemas, y la rápida desaparición del N total con la profundidad en el sedimento sugiere la influencia de la labilidad de la materia orgánica en su diagénesis.

SEGUNDA:

La distribución en fracciones del P permite establecer los principales mecanismos de preservación del P en los sedimentos. Para todos los sistemas estudiados, el P lábil y P orgánico son las fracciones menos abundante, con valores medios de 6 y 18% respectivamente, que indican una intensa regeneración de este elemento en el sedimento. El P liberado por la diagénesis queda acumulado en gran medida como P apatítico (34%) y P asociado a Fe (28%). Esta última fracción sólo es la mayoritaria en la desembocadura del Tinto y el Odiel, debido a los importantes vertidos industriales que provocan contenidos de P total y Fe de hasta 23 y 85 $mg \cdot g^{-1}$ respectivamente.

TERCERA:

Los flujos bentónicos de nutrientes en los sistemas estudiados son relativamente altos en comparación con otros sistemas litorales. La demanda bentónica de oxígeno y la producción de amonio aparecen asociados para el conjunto de las estaciones, respondiendo ambos procesos a la intensidad de la degradación de la materia orgánica en el sedimento, fundamentalmente cuando esta posee relaciones C/N elevadas. En algunos de los sistemas estuáricos estudiados se han determinado flujos negativos de fosfato de hasta –22.8 $mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, y por tanto, actúan como una trampa de fósforo incorporándolo al sedimento. La desnitrificación en algunas zonas provoca flujos

negativos de nitrato y nitrito, y se ha detectado una cierta dependencia de la intensidad de este proceso con la disponibilidad de estos oxidantes en la columna de agua en sistemas estuáricos. Además de las condiciones físico-químicas del medio, los flujos de silicato parecen también influidos por la diagénesis de materia orgánica, posiblemente por formar parte del mismo detritus biológico.

CUARTA:

Los flujos difusivos, calculados a partir de los gradientes verticales de concentración en el agua intersticial, son sensiblemente inferiores a los flujos in situ, y no parecen una medida realista del metabolismo bentónico. Por una parte, existen numerosos mecanismos potenciadores del transporte, como la acción mecánica sobre el fondo de la macrofauna bentónica o de las corrientes, que no son consideradas en un análisis de testigos de sedimento. Además, la resolución espacial empleada (1 cm), que es un compromiso con la cantidad de muestra que es necesario procesar, no permite detectar los gradientes de concentración que se producen en la capa óxica, donde se regenera un porcentaje importante de los nutrientes.

QUINTA:

Se ha observado una disminución de la concentración de nutrientes a medida que aumenta la salinidad en la mayor parte de los estuarios estudiados, que es consecuencia de la entrada a través de los ríos de nitrato, nitrito, silicato y fosfato. Por el contrario, suele existir un aumento de la concentración de amonio, que puede estar relacionada con la mayor deposición de materia orgánica y a su regeneración a medida que disminuye el régimen hidrodinámico en la parte más salina de estos estuarios. En los estuarios de Urdaibai y Suances, esta tendencia se invierte, y se han detectado concentraciones de amonio próximas a 50 μM en la parte más fluvial, posiblemente relacionadas con vertidos en estas zonas. A excepción del silicato, el resto de los nutrientes presentan un comportamiento no conservativo. En el estuario del río Guadalquivir, para el que se dispone de una mayor base de datos, se aprecian importantes variaciones temporales, tanto en las concentraciones como en el tipo de distribución longitudinal.

SEXTA:

A partir de la evolución de la velocidad de corriente y de la concentración de nutrientes a distintas profundidades de la columna de agua se ha estimado el transporte con la mareas en 3 de los sistemas estudiados. En todos los casos, se produce una exportación de N, P y Si a zonas costeras adyacentes. El estuario del Guadalquivir posee importantes velocidades de transferencia, y la comparación del transporte a través de 2 secciones muestra que en su tramo final se produce una importante retención de N, P y Si. Por otro lado, las diferencias encontradas entre las entradas y salidas en los extremos del caño de Sancti Petri sugieren una producción neta de N y P, que es resultado del balance entre la regeneración bentónica, los aportes por vertidos urbanos en la zona, y el consumo por productores primarios.

SÉPTIMA:

Con objeto de verificar la influencia del metabolismo bentónico en la columna de agua, se han seleccionado 2 sistemas que poseen una circulación restringida, y se han registrado las variaciones espacio-temporales de la concentración de nutrientes y oxígeno durante un día completo en verano. En un estero de la bahía de Cádiz, dominado por macrófitos, sólo se detecta una evolución diaria de la concentración de oxígeno, sin que aparezcan variaciones con la profundidad significativas. Las concentraciones de nutrientes son bajas, así como los flujos bentónicos. En el estuario del río Palmones, en una estación situada próxima a un represamiento, existe durante todo el día una intensa estratificación. En la superficie, se han detectado saturaciones de oxígeno de 180 % en las horas de mayor insolación y anoxia en el fondo durante la noche. Los flujos bentónicos en esta estación son muy intensos, y los gradientes verticales en la columna se encuentran claramente relacionados con el intercambio de especies entre el sedimento y el agua.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Aaranson, S. y Patni, N.J., 1976. The role of surface and extracellular phosphatase in the phosphorous requeriment of Ochromonas. Limnol. Oceanogr., 21: 838-845.

Added, A., 2001. Biogeochemical cycles of Org-C, Tot-N y Tot-S in the sediment of the Ghar El Melh Lagoon (north of Tunisia). J. Mar. Syst., 30: 139-154.

Aller, R.C., 1980a. Diagentic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. I. Descomposition and nutrient element geochemistry (S, N, P). Adv. Geophys., 22: 237-350.

Aller, R.C., 1980b. Diagentic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn. Adv. Geophys., 22: 351-413.

Aller, R.C. y Yingst, J.Y., 1980. Relationships between microbial distributions and the anaerobic decomposition of organic matter in surface sediments Long Island Sound, USA. Mar. Biol., 56: 29-42.

Aller, R.C., 1982. The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlaying water. En: Animal-sediment reactions (P.L. McCall y M.J.S. Tevesz, Eds.). Plenum Press, New York, pp: 53-102.

Aller, R.C. y Mackin, J.E., 1984. Preservation of reactive organic matter in marine sediments. Earth Planet. Sc. Lett., 70: 260-266

Aller, R.C., Mackin, J.E., Ullman, W.J., Chen-Hou, W., Shing-Min, T., Jian-Cai, J., Yong-Nian, S. y Jia-Zhen, H., 1985. Early chemical diagenesis, sediment-water solute exchange, and storage of reactive organic matter near the mouth of the Changjiang, East China Sea. Cont. Shelf Res., 4(1/2): 227-251.

Aller, R.C., 1994. The sedimentary manganese cycle in Long Island Sound: its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O_2, and C_{org} flux on diagenetic reaction balances. J. Mar. Res., 52: 259-295.

Allison, J.D., Brown, D.S. y Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2: A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. U.S. EPA, Environmental Research Laboratory. EPA/600/3-91/021. 116 pp.

Alongi, D. M., 1988. Microbial-meiofaunal interrelationships in some tropical intertidal sediments. J. Mar. Res., 46: 349-365.

Aminot, A., Guillaud, J.-F., Andrieux-Loyer, F., Kérouel, R. y Cann, P., 1998. Apports de nutriments et développement phytoplanctonique en baie de Seine. Oceanologia Acta, 21 (6): 923-940.

An, S. y Joye, S.B., 2001. Enhancement of coupled nitrification-denitrification by benthic photosynthesis in shallow estuarine sediments. Limnol. Oceanogr., 46(1): 62-74.

Andersen, F.O. y Hargrave, B.T., 1984. Effects of Spartina detritus enrichment on aerobic/anaerobic benthic metabolism in an intertidal sediment. Mar. Ecol. Prog. Ser. 16: 161-171.

Andersen, F.O. y Kristensen, E., 1988. The influence of macrofauna on estuarine benthic comunity metabolism:a microcosm study. Mar. Biol., 99: 591-603.

APHA, 1992. American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC., 312 pp.

Archer, D., Emerson, S. y Reimers, C., 1989. Dissolution of calcite in deep-sea sediments: pH and O_2 microelectrode results. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 2831-2845.

Archer, D. y Devol, A., 1992. Benthic oxygen fluxes on the Washington shelf and slope: A comparison of in situ microelectrode and chamber flux measurements. Limnol. Oceanogr., 37: 614-629.

Asman, W.A.H. y Larsen, S.E., 1996. Atmospheric processes. En: Eutrophication in coastal marine ecosystems (B.B. Jørgensen y K. Richardson, Eds.). Coastal and estuarine studies, 52. American Geophysical Union, Washington, DC, pp: 115-135.

Asmus, R., 1986. Nutrient flux in short-term enclosures of intertidal sand communities. Ophelia, 26: 1-18.

Aston, S.R., 1980. Nutrients, dissolved gases and general biogeochemistry in estuaries. En: Chemistry and Biogeochmistry of Estuaries (E. Olausson e I. Cato, Eds.). John Wiley and Sons,. Chichester, 233 pp.

Bale, A.J. y Morris, A.W., 1981. Laboratory simulation of chemical processes induced by estuarine mixing: the behaviour of iron and phosphate in estuaries. Estuar. Coast. Shelf S., 13:1-10.

Balls, P.W. 1994. Nutrient Inputs to estuaries from nine Scottish East coast rivers: Influence of estuarine processes on inputs to the North Sea. Estuar. Coast. Shelf S., 39: 329-352.

Barbanti, A., Bergamini, M. C., Frascari, F., Miserocchi, S., Ratta, M. y Rosso, G. 1995. Diagenetic processes and nutrient fluxes at the sediment-water interface, Northern Adriatic Sea, Italy. Mar. Fresh. Res., 46: 55-67.

Bender, M. L., Fanning, K. A., Froelich, P. N.,Heath, G. R. y Maynard, V., 1977. Interstitial nitrate profiles and oxidation for sedimentary organic matter in the Eastern Equatorial Atlantic. Science, 198 : 605-609.

Benoit, G., Otkay-Marshall, A., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O. y Santschi, P.H. 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al y Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. Mar Chem, 45: 307-336.

Berelson, W.M. y Hammond, D.E., 1986. The calibration of a new free-vehicle benthic flux chamber for use in the deep sea. Deep-Sea Res., 33(10): 1439-1454.

Berelson, W.M., Hammond, D.E. y Johnson, K.S., 1987a. Benthic fluxes and the cycling of biogenic silica and carbon in two Southern California borderland basins. Geochim. Cosmochim. Acta., 51: 1345-1363.

Berelson, W.M., Buchholtz, M.R., Hammond, D.E. y Santschi, P.H., 1987b. Radon fluxes measured with the MANOP Lander. Deep-Sea Res., 34: 1209-1228.

Berelson, W.M., Kilgore, T.E. y Heggie, D.T., 1994. Benthic chambers, nutrient fluxes and the biogeochemistry of the seafloors from Port Phillip Bay, Australia. AGSO Record 1994/16. (Australian Geological Survey Organisation: Camberra, ACT, Australia).

Berelson, W.M., Heggie, D., Longmore, A., Kilgore, T., Nicholson, G. y Skyring, G., 1998. Benthic Nutrient Recycling in Port Phillip Bay, Australia. Estuar. Coast. Shelf S., 46: 917-934.

Berner, R.A., 1976. Inclusion of adsorption in the modelling of early diagenesis. Earth Planet. Sc. Lett., 29: 333-340.

Berner, R.A., 1977. Stoichiometric models for nutrient regeneration in anoxic sediments. Limnol. Oceanogr., 22(5): 781-787.

Berner, R.A., 1978. Sulfate reduction and the rate of deposition of marine sediments. Earth Planet. Sci. Lett., 37: 492-498.

Berner, R.A., 1980. Early Diagenesis: a theoretical approach. Princeton University Press, Princeton, NJ, 241 pp.

Berner, R.A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. Am. J. Sci., 282: 451-473.

Berner, R.A., Ruttenberg, K.C., Ingall, E.D. y Rao, J.-L., 1993. The nature of phosphorus burial in modern marine sediments. En: Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 4: 365-378.

Berthelot, M. ,1859. Violet d'aniline. Chim. Appl., 1: 284.

Biggs, R.B. y Howell, B.A., 1984. The estuary as a sediment trap: alternate approaches to estimating its filtering efficiency. En: The estuary as a filter. (V.S. Kennedy, Ed.). Academic Press, New York, pp: 107-129.

Billen, G., 1978. A budget of nitrogen recycling in North Sea sediments off the Belgian coast. Estuar. Coast. Shelf S., 7: 127-146.

Billen, G., 1982. Modelling the processes of organic matter degradation and nutrients recycling in sedimentary systems. En: Sediment microbiology (D.B. Nedwell y C.M. Brown, Eds.). Academic Press, London, pp: 15-52.

Black, K.S., Fones, G.R., Peppe, O.C., Kennedy, H.A. y Bentaleb, I., 2001. An autonomous benthic lander: preliminary observations from the UK BENBO thematic programme. Cont. Shelf Res., 21: 859-877.

Blackburn, T.H. y Henriksen, K., 1983. Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. Limnol. Oceanogr., 28: 477-493.

Bolalek, J. y Graca, B., 1996. Ammonia nitrogen at the water-sediment interface in Puck Bay (Baltic Sea). Estuar. Coast. Shelf S., 43: 767-779.

Booij, K.,Sundby, B. y Helder, W, 1994. Measuring the flux of oxygen to a muddy sediment with a cylindrical microcosm. Neth. J. Sea Res., 32(1): 1-11.

Borodovskiy, O., 1965. Transformation of organic matter in bottom sediments and its early diagenesis. Mar. Geol., 3: 83-114.

Borum, J., 1996. Shallow waters and land/sea boundaries. En: Eutrophication in coastal marine ecosystems (B.B. Jørgensen y K. Richardson, Eds.). Coastal and estuarine studies, 52. American Geophysical Union, Washington, DC, pp: 179-203.

Boskey, A.L. y Posner, A.S., 1974. Mg stabilization of amorfous calcium phosphates: a kinetic study. Mater. Res. Bull., 9: 907-914.

Boucher G., Clavier, J. y Garrigue, C., 1994. Oxygen and carbon dioxide fluxes at the water-sediment interface of a tropical lagoon. Mar. Ecol. Prog. Ser., 107: 185-193.

Boudreau, B.P., Canfield, D. y Mucci, A., 1992. Early diagenesis in marine sapropel, Mangrove Lake, Bermuda. Limnol. Oceanogr., 37: 1738-1753.

Boynton, W.R., Kemp, W.M. y Osborne, C.G., 1980. Nutrient fluxes across the sediment-water interface in the turbid zone of a coastal plain estuary. En: Estuarine perspective (V.S. Kennedy, Ed.). Academic Press, New York, pp: 93-109.

Boynton, W.R., Kemp, W.M., Osborne, G.C., Kaumeyer, K.R. y Jenkins, M.C., 1981. Influence of water circulation rate on in situ measurements of benthic community respiration. Mar. Biol., 65: 185-190.

Brant, K., 1899. Ueber den Stoffwecksel in Meer. Wiss. Meeresunters. Kiel N.F., 4: 213-230.

Broecker, W.S. y Peng, T.-H., 1982. Tracers in the sea. Lamont-Doherty Geol. Obs. Publ., Palisades, New York, 690 pp.

Broomfield, S.M., 1954. Reduction of ferric compounds by soil bacteria. J. Gen. Microbiol., 10: 1-6.

Burdige, D.J., 1991. The kinetics of organic matter mineralization in anoxic marine sediments. J. Mar. Res., 49: 727-761.

Burdige, D.J. y Zheng, S., 1998. The biochemical cycling of dissolved organic nitrogen in estuarine sediments. Limnol. Oceanogr., 43(8): 1796-1813.

Burdige, D. J., 2001. Dissolved organic matter in Chesapeake Bay sediment pore waters. Org. Geochem., 32: 487-505.

Burns, P.A. y Salomon, M. 1969. Phosphate adsorption by kaolin in saline environments. Proc. Nat. Shellfish Ass., 59: 121-125.

Burton, J.D., Liss, P.S. y Venugopalan, V.K. 1970. The behaviour of dissolved silicon during estuarine mixing. En: Estuarine Chemistry. (J.D. Burton, y P.S. Liss, Eds.). Academic Press, London, pp: 93-130.

Cai, W.J., Reimers, C.E. y Shaw, T., 1995. Microelectrode studi es of organic carbon degradation and calcite dissolution at a California Continental rise site, Geochim. Cosmochim. Acta., 59: 497-511.

Cai, W-J, Zhao, P. y Wang, Y., 2000. pH and pCO_2 microelectrode measurements and the diffusive behavior of carbon dioxide species in coastal marine sediments. Mar. Chem., 70: 133-148.

Callendar, E. y Hammond, D.E., 1982. Nutrient exchange across the sediment-water interface in the Potomac River estuary. Estuar. Coast. Shelf S., 15: 395-413.

Calvert, S.E., 1983. Sedimentary geochemistry of silicon. En: Silicon geochemistry and biogeochemistry (S.R. Aston, Ed.). Academic Press, Nueva York, pp: 143-186.

Canfield, D.E., 1989. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. Deep-Sea Res., 36(1): 121-138.

Canfield, D.E., 1993. Organic matter oxidation in marine sediments. En: Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 4: 333-363.

Capone, D.G. y Carpenter, E.J., 1982. Nitrigen fixation in the marine environments. Science, 217: 1140-1142.

Capone, D.G., 1988. Benthic nitrogen fixation. En: Nitrogen cycling in coastal marine enviroments. (T.H. Blackburn y J. Sorensen, Eds.). SCOPE 33. Wiley, Nueva York, pp: 85-123.

Caraco, N.F., 1990. Relationship between production and nutrient loading in a brackish coastal pond, Siders pond, Falmouth, Massachussets. En: Woods Hole Oceanographic Institution Technical Report. (A.E. Giblin, Ed.). pp: 8-12.

Carignan, R. y Lean, D.R.S., 1991. Regeneration of dissolved substances in a seasonally anoxic lake: the relative importance of processes occurring in the water column and in the sediments. Limnol. Oceanogr., 36(43): 683-707.

Carlucci, A.F. y Stricklans, J.D.H., 1968. The isolation, purification, and some kinetic studies of marine nitrifying bacteria. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 2: 156.

Carpenter, J.H., Pritchard, D.W. y Whaley, R.C., 1969. Observations of eutrophication and nutrient cycles in some coastal plain estuaries. En: Eutrophication: Causes,

Consequences and Correctives. National Academy of Sciences, Washington D.C., 210 pp.

Carrit, D.E. y Goodgal, S. 1954. Sorption reactions and some ecological implications. Deep-Sea Res, 1: 224-243.

Cermelj, B., Ogrinc, N. y Faganeli, J., 2001. Anoxic mineralization of biogenic debris in near-shore merine sediments (Gulf of Trieste, northern Adriatic). Sci. Total Environ., 266: 143-152.

Chang, S.C. y Jackson, M.L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci., 84: 133-144.

Charpy-Roubaud, C., Charpy, L. y Sarazin, G., 1996. Diffusional nutrient fluxes at the sediment-water interface and organic matter mineralization in an atoll lagoon (Tikehau, Tuamotu Archipelago, French Polynesia). Mar. Ecol. Prog. Ser., 132: 181-190.

Chen, Y.S.R., Butler, J.N. y Stumm, W. 1973. Kinetic study of phosphate reaction with aluminium oxide and kaolinite. Environ. Sci. Technol., 7: 327-332.

Christensen, P.B., Rysgaard, S., Sloth, N.P., Dalsgaard, T. y Schwœrter, S., 2000. Sediment mineralization, nutrient fluxes, denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in an estuarine fjord with sea cage trout farms. Aquat. Microb. Ecol., 21: 73-84.

Clark, J.F., Simpson, H.J. y Bopp, R.F., Deck, B. 1991. Geochemistry and Loading History of Phosphate and Silicate in the Hudson Estuary. Estuar. Coast. Shelf S., 34: 213-233.

Clark, L.L., Ingall, E.D. y Benner, R., 1998. Marine phosphorus is selectively remineralized. Nature, 393: 426.

Clavero, V., Niell, F.X. y Fernández, J.A., 1991. Effects of Nereis diversicolor O. F. Muller abundance on the dissolved phosphate exchange between sediment and overlying water in Palmones River estuary (Southern Spain). Estuar. Coast. Shelf S., 33: 193-202.

Clavero, V., Izquierdo, J.J., Palomo, L., Fernández, J.A. y Niell, F.X., 1999. Water management and climate changes increases the phosphorous accumulation in the small shallow estuary of the Palmones River (southern Spain). Sci. Total Environ., 228: 193-202.

Clavero, V., Izquierdo, J.J., Fernández, J.A. y Niell, F.X., 2000. Seasonal fluxes of phosphate and ammonium across the sediment-water interface in a shallow small estuary (Palmones River, southern Spain). Mar. Ecol. Prog. Ser., 198: 51-60.

Claypool, G. y Kaplan, I.R., 1974. The origin and distribution of methane in marine sediments. En: Natural gases in marine sediments (I.R. Kapalan, Ed.). Plenum Press, Nueva York, pp: 99-139.

Clegg, S. y Whitfield, M., 1995. A chemical model of seawater including dissolved ammonia and the stoichiometric dissociation constant of ammonia in estuarine water and seawater from 2 to 40ºC. Geochim. Cosmochim. Acta, 59 (12): 2403-2421.

Cloern, J.E., Alpine, A.E., Cole, B.E., Wong, R.L.J., Arthur, J.F. y Ball, M.D., 1983. River discharge controls phytoplankton dynamics in the northern San Francisco Bay estuary. Estuar. Coast. Shelf S., 16: 415-429.

Cole, J.J., Findlay, S. y Pace, M.L., 1988. Bacterial production in fresh and saltwater ecosystems: a cross-system overview. Mar. Ecol. Prog. Ser., 43: 1-10.

Conley, D.J., Smith, P.L., Cornwell, E.A. y Fisher, A.L. 1995. Tsformation on particle-bound Phosphorus at the land-sea interface. Estuar. Coast. Shelf S., 40: 161-176.

Davies, J.M., 1975. Energy flow through the benthos in a Scottish Sea Lock. Mar. Biol., 31: 353-362.

Day, J.H. 1981. The chemistry and fertility of estuaries. En: Estuaries Ecology.(A.A. Balkema, Ed.). Rotterdam. 57 pp.

De Jonge, V.N. y Villerius, L.A. 1989. Possible role of carbonate dissolution in estuarine phosphate dynamics. Limnol. Oceanogr., 34 (2): 332-340.

De Master, D.J., 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 1715-1732.

Delaney, M.L., 1998. Phosphorous accumulation in marine sediments and oceanic phosphorous cycle. Global Biogeochemical Cycles, 12(4): 563-572.

DelValls, T.A., 1995. Aplicación de un método integrado para la medida de la calidad ambiental en ecosistemas litorales del Golfo de Cádiz. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 389 pp.

Devol, A.H., 1987. Verification of flux measurements made with in situ benthic chambers. Deep-Sea Res., 34(5/6): 1007-1026.

Devol, A.H., Codispoti, L.A. y Christensen, J.P., 1997. Summer and winter denitrification rates in western Artic shelf sediments. Cont. Shelf Res., 17(9): 1029-1050.

Dixit, S., Van Cappellen, P. y van Bennekom, A.J., 2001. Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. Mar. Chem., 73: 333-352.

DOE, 1994. Handbook of methods for the analysis of the varius parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2, (A.G. Dickson y C. Goyet, Eds.). ORNL/CDIAC-74.

Doering, P.H., Oviatt, C.A., Nowicki, B.L., Klos, E.G. y Reed, L.W., 1995. Phosphorus and nitrogen limitation of primary production and a simulated estuarine gradient. Mar. Ecol. Prog. Ser., 124: 271-287.

Dollar, S.J., Smith, S.V., Vink, S.M., Obrebski, S. y Hollibaugh, J.T., 1991. Annual cycle of benthic nutrient fluxes in Tomales Bay, California, and contribution of the benthos to total ecosystem metabolism. Mar. Ecol. Prog. Ser., 79: 115-125.

Dunstan, W.M. y Atkinson, L.P., 1976. Sources of new nitrogen for the South Atlantic Bight. En: Estuarine Processes (1). (M. Wiley, Ed.). Academic Press, New York, pp: 69-78.

El Rayis, O.A., 1985. Re-assessment of the tritation methods for determination of organic carbon in recent sediments. Rapp. Commm. Int. Mer Mediter., 29: 45-47.

Elderfield, H., 1981. Metal-organic associations in interstitial waters of Narragansett Bay sediments. Am. J. Sci., 281: 1184-1196.

Emerson, S. y Widmer, G., 1978. Early diagenesis in anaerobic lake sediments-2. Thermodynamic and kinetic factors controlling the formation of iron phosphate. Geochim. Cosmochim. Acta., 42: 1307-1316.

Emerson, S. y Bender, M., 1981. Carbon fluxes at the sediment-water interface of the deep-sea: calcium carbonate preservation. J. Mar. Res., 39: 139-162.

Emerson, S., Jahnke, R. y Heggie, D., 1984. Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. J. Mar. Res., 42: 709-730.

Evans, R.D., 2001. Interactions between sediments and water: summary of the Eight International Symposium. Sci. Total Environ., 266: 1-5.

Fang, T.H. 2000. Partitioning and behaviour of different forms of phosphorus in the Tanshui estuary and one of its tributaries, North Taiwan. Estuar. Coast. Shelf S., 50: 689-701.

Fichez, R., 1990. Absence of redox potential discontinuity in dark submarine cave sediments as evidence of oligotrophic conditions. Estuar. Coast. Shelf S., 31: 875-881.

Fisher, T.R., Carlson, P.R. y Barber, R.T., 1982. Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries. Estuar. Coast. Shelf S., 14: 101-116.

Flegal, A.R., Smith, G.J.,y Gill, G.A., 1991. Dissolved trace element cycles in the San Francisco Bay estuary. Mar Chem, 36: 329-363.

Forja, J.M., Gómez-Parra, A. y Blasco, J., 1990. Ritmos circadianos y perfiles verticales en un ecosistema litoral somero. Scient. Mar., 54: 9-18.

Forja, J.M., 1991. Regenación bentónica de nutrientes en la Bahía de Cádiz. Tesis Doctoral. Univ. Cadiz: 381 pp.

Forja, J.M., Blasco, J. y Gómez-Parra, A., 1994. Spatial and seasonal variation of “in situ” benthic fluxes in the Bay of Cádiz (SW Spain). Estuar. Coast. Shelf S., 39: 127-141.

Forja, J.M. y Gómez-Parra, A., 1998. Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. Mar. Ecol. Prog. Ser., 164: 95-105.

Forja, J.M., Ortega, T., DelValls,T.A.y Gómez-Parra, A., 2001. Influence of benthic regeneration on the biogeochemical cycle of CO_2 in littoral ecosystems. Cienc. Mar., 27: 311-333.

Forsgren, G., Jansson, M, y Nilsson, P. 1998. Aggregation and sedimentation of iron, phosphorus and organic carbon in experimental mixtures of freshwater and estuarine water. Estuar. Coast. Shelf S., 43 (2): 259-268.

Fox, L.E. 1989. A model for inorganic control of phosphate concentration in river waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 417-428.

Fox, L.E. 1990. Geochemistry of dissolved phosphate in the Sepik river and estuary, Papua, New Guinea. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 1019-1024.

Friedl, G., Dinkel, C. y Wehrli, B., 1998. Benthic fluxes in the northwestern Black Sea. Mar.Chem., 62: 77-88.

Friedrich, J., Dinkel, C., Friedl, G., Pimenov, N., Wijsman, J., Gomoiu, M.-T., Cociasu, A., Lopa, L. y Wehrli, B., 2002. Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the North-western Black Sea. Estuar. Coast. Shelf S., 54: 369-383.

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B: y Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 1075-1090.

Froelich, P.N., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R. y DeVries, T., 1982. The marine phosphorus cycle. Am. J. Sci., 282: 474-511.

Froelich, P.N., Arthur, M.A., Burnett, W.C., Deakin, M., Hensley, V., Jahnke, R., Kaul, L., Kim, K.-H., Roe, K., Soutar, A. y Vathakanon, C., 1988. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: Phosphorite precipitation. Mar. Geol., 80: 309-343.

Froelich, P.N., 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. Limnol. Oceanogr., 33 (4): 649-688.

Frutos M.D., Blasco J., y Gómez-Parra A., 2002. Phosphatase activity in a littoral ecosystem of the bay of Cádiz. Mar. Freshwater. Res.(in press)

Frutos, M., 1995. Actividades fosfatásicas potenciales en aguas y sedimentos de la Bahía de Cádiz. Tesis Doctoral. Univ. Cadiz: 252 pp.

Furrer, G., von Gunten, U. y Zobrist, J., 1996. Steady-state modelling of biogeochemical processes in columns with aquifer material. 1. Speciation and mass balances. Chem. Geol., 133: 15-28.

Gaillard, J.-F, Pauwels, H. y Michard, G., 1989. Chemical diagenesis in coastal marine sediments. Oceanol. Acta, 12: 175-187.

Garber, J.H., 1986. Benthic-pelagic coupling in the Chesapeake Bay. En: Perspectives on the Chesapeake Bay: recent advances in estuarine studies (M.P. Lynch y E.C. Krome, Eds.). U.S. EPA CBP/TRS16/87. Publication Nº 127, Chesapeake Research Consortium, Gloucester Point, VA, pp: 11-34.

Gattuso, J.P., Frankignoulle, M. y Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. Annu. Rev. Ecol. Syst., 29: 405-434.

Gaudette, H.E., y Lyons, W.B., 1980. Phosphate geochemisty in nearshore carbonate sediments a suggestion of apatite foormation. SEPM Special Publication, 29: 215-225.

Gehlen, M., Raboville, C. y Ezat, U., 1997. Drastic changes in deep-sea sediment porewater composition induced by episodic input of organic matter. Limnol. Oceanogr., 42(5): 980-986.

Gibbs, R.J., 1981. Sites of river derive sedimentation in the ocean. Geology, 9: 77-80.

Giblin, A.E., Hopkinson, C.S. y Tucker, J., 1997. Benthic metabolism and nutrient cycling in Boston Harbor, Massachusetts. Estuaries, 20(2): 346-364.

Giordani, P. y Hammond, D.E., 1985. Techniques for measuring benthic fluxes of ^{222}Rn and nutrients in coastal waters. Consiglio Nazionale delle Ricerche Istituto per la Geologia Marina. Bologna, Rapporto Tecnico N. 20: 1-33.

Giordani, P., Hammond, D.E., Berelson, W.M., Montanari, G., Poletti, R., Milandri, A., Frignani, M., Langone, L., Ravaioli, M., Rovatti, G. y Rabbi, E., 1992. Benthic fluxes and nutrient budget for sediments in the Northern Adriatic Sea: burial and recycling efficiences. Sci. Total Environ., Suppl.: 251-275.

Glud, R.N., Gundersen, J.K., Jørgensen, B.B., Revsbech, N.P. y Shulz, H.D., 1994. Diffussive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the eastern South Atlantic Ocean: in situ and laboratory measurements. Deep-Sea Res. I, 41: 1767-1788.

Glud, R.N., Holby, O, Hoffmann, F. y Canfield, D.E., 1998. Benthic mineralization and exchange in Arctic sediments (Svalbard, Norway). Mar. Ecol. Prog. Ser., 173: 237-251.

Glud, R.N., Gundersen, J.K. y Holby O., 1999. Benthic *in situ* respiration in the upwelling area off central Chile. Mar. Ecol. Prog. Ser., 186: 9-18.

Glud. R.N., Risgaard-Petersen, N., Thamdrup, B., Fossing, H. y Rysgaard, S., 2000. Benthic carbon mineralization in a high-Arctic sound (Young Sound, NE Greenland). Mar. Ecol. Progr. Ser., 206: 59-71.

Goering, G.G. y Pamamat, M.M., 1970. Denitrification in sediments of the sea off Peru. Invest. Pesq., 35: 233-242.

Goldberg, E.D., 1994. Coastal zone space. Prelude to conflict?. Paris UNESCO. En: Coastal Problems.

Goldhaber, M.B., Aller, R.C., Cockran, J.K., Rosenfeld, J.K., Martens, C.S. y Berner, R.A., 1977. Sulfate reduction, diffusion and bioturbation in Long Island Sound sediments: report of the FOAM group. Am. J. Sci., 277: 193-277.

Goloway, F. y Bender, M.L., 1982. Diagenetic models of interstitial nitrate profiles in deep sea suboxic sediments. Limnol. Oceanogr., 27(4): 624-638.

Golterman, H.L., 1991. Influence of FeS on denitrification in shallow waters. Ver. Intt. Ver. A. Limnol., 24: 3025-3028.

Golterman, H.L., 1995a. The labyrinth of nutrient cycles and buffers in wetlands: results based on research in the Camarge (southern France). Hydrobiologia, 315: 39-58.

Golterman, H.L., 1995b. The role of the ironhydroxide-phosphate-sulphide system in th phosphate exchange between sediments and overlying water. Hydrobiologia, 297: 43-54.

Golterman, H.L., 1995c. Remarks on numerical and analytical methods to calculate diffusion in water/sediment systems. Hydrobiologia, 315: 69-88.

Golterman, H. L., 1996. Fractionation of sediment phosphate with chelating compuonds: a simplication, and comparison with other methods. Hydrobiologia, 335: 87-95.

Golterman, H.L., 1998. The distribution of phosphate over iron-bound and calcium-bound phosphate in stratified sediments. Hydrobiologia, 364: 75-81.

Golterman, H.L., Paing, J., Serrano, L. y Gómez, E., 1998. Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments. Hydrobiologia, 364: 99-104.

Golterman, H.L., 1999. Quantification of P-flux through shallow, agricultural and natural waters as found in wetlands of the Camarge (S-France). Hydrobiologia, 392: 29-39.

Golterman, H.L., 2000. Denitrification and a numerical modelling approach for shallow waters. Hydrobiologia, 431: 93-104.

Gómez-Parra, A., 1983. Determinación de los niveles de contaminación por metales pesados y su evaluación estacional en los sedimentos de la bahía de Cádiz y sus zonas de esteros y marismas. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 328 pp.

Gómez-Parra, A, Forja, J.M. y Cantero, D., 1987. A new device for sampling water in a shallow ecosystems. Wat. Res., 21: 1437-1443.

Gómez-Parra, A. y Forja, J.M., 1993. Benthic nutrient fluxes in Cadiz Bay (SW Spain). Hydrobiologia, 252: 23-34.

Gómez-Parra, A., Forja, J.M., DelValls, T.A., Sáenz, I. y Riba, I., 2000. Early contamination by heavy metals of the Guadalquivir estuary after the Aznalcóllar mining spill (SW Spain). Mar. Pollut. Bull., 40: 1112-1123.

González-Mazo, E., 1994. Comportamiento de Alquilbenceno Lineal Sulfonato (LAS) en esitemas litorales del Golfo de Cádiz. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 254 pp.

Grandel, S., Rickert, D., Schlüter, M. y Wallmann, K., 2000. Pore-water distribution and quantification of diffusive benthic fluxes of silicic acid, nitrate and phosphate in surface sediments of the deep Arabian Sea. Deep-Sea Res. II, 47: 2707-2734.

Grasshoff, K., Ehrhardt, M. y Kremling, K. ,1983. Methods of seawater analysis, 2nd, rev. and extended ed. Verlag-Chemie, Weinheim. Germany. 419 pp.

Grenz, C., Plante-Cuny, M.-R., Plante, R., Alliot, E., Baudinet, D. y Berland, B., 1991. Measurement of benthic nutrient fluxes in Mediterranean shellfish farms: a methodological approach. Oceanol. Acta, 14(2): 195-201.

Grenz, C., Cloern, J.E., Hager, S.W. y Cole, B.E., 2000. Dynamics of nutrient cycling and related benthic nutrient and oxygen fluxes during a spring phytoplankton bloom in South San Francisco Bay (USA). Mar. Ecol. Prog. Ser., 197: 67-80.

Grill, E.V. y Richards, F.A., 1964. Nutrient regeneration from phytoplankton decomposing in seawater. J. Mar. Res., 22: 51-69.

Gundersen, K. y Mountain, C.W., 1973. Oxygen utilization and pH change in the ocean resulting from biological nitrate formation. Deep-Sea Res., 20: 1083.

Gunnars, A. y Blomqvist, S., 1997. Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting anoxic to oxic condictions - an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems. Biogeochemistry, 37: 203-226.

Haines, E.B., 1979. Growth dynamics of cordgrass, Spartina alterniflora, on control and sewage sludge fertilized plots in a Georgia salt marsh. Estuaries, 2: 50.

Hall, P.O.J., Anderson, L.G., Rudgers van der Loeff, M.M., Sundby, B. y Westerlund, S.F.G., 1989. Oxygen uptake kinetics in the benthic boundary layer. Limnol. Oceanogr., 34: 734-746.

Hammond, D.E., Fuller, C., Harmon, D., Hartman, B., Korosec, M., Miller, L.G., Rea, R., Warren, S., Berelson, W.M. y Hager, S.W., 1985. Benthic fluxes in San Francisco Bay. Hydrobiologia., 129: 69-90.

Hammond, D.E., Giordani, P., Berelson, W.M. y Poletti, R., 1999. Diagenesis of carbon and nutrient and benthic exchange in sediments of the Northern Adriatic Sea. Mar. Chem., 66: 53-79.

Hargrave, B.T. y Connolly, G.F., 1978. A device to collect supernatant water for measurement of the flux of dissolved compounds across sediment surface. Limnol. Oceanog., 23: 1005-1010.

Hargrave, B.T., 1984. Sinking of particulate matter from the surface water of the ocean. En: Heterotrophic activity in the sea (J.E. Hobbie y P.J.LeB. Williams, Eds.). Plenum Press, Nueva York, pp: 155-178.

Hargrave, B.T. y Phillips, G.A., 1981. Annual in situ carbon dioxide and oxygen flux across a subtidal marine sediment. Estuar. Coastal Shelf Sci.,12: 725-737.

Hattori, A., 1983. Denitrification and dissimilatori nitrate reduction. En: Nitrogen in the marine environment (E.J. Carpenter y D.G. Capone, Eds.). Academic Press, Nueva York, Inc., 199 pp.

Havens, K.E., Hauxwell, J., Tyler, A.C., Thomas, S., McGlathery, K.J., Cebrian, J., Valiela, I., Steinman, A.D. y Hwang, S.-J., 2001. Complex interactions between autotrophs in shallow marine and freshwater ecosystems: implications for community response to nutrinet stress. Environ. Pollut., 113: 95-107.

Hayashi, L., 1972. Mineralization of organic phosphorous by bacteria in aquatic environments. J. Fac. Fish., 9: 227-250.

Hedgeth, J.W., 1967. The sense of the meeting. Estuaries, 83: 707-710.

Heggie, D.T., Skyring, G.W., Orchardo, J., Longmore, A.R., Nicholson, G.J. y Berelson, W.M., 1999. Denitrification and denitrifying efficiencies in sediments of Port Phillip Bay: direct determinations of biogenic N_2 and N-metabolite fluxes with implications for water quality. Mar. Freshwater Res., 50: 589-596.

Henriksen, K., Hansen, J. y Blackburn, T.H., 1980. The influence of benthic infauna on exchange rates of inorganic nitrogen between sediment and water. Offelia. Suppl., 1: 249-256.

Hieltjes, A.H.M. y Lijklma, L., 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. J. Environ. Qual., 9: 405-407.

Hinga, K.R., Sieburth, J.McN. y Heath, G.R., 1979. The supply and use of organic material at the deep-sea floor. J. Mar. Res., 37: 557-579.

Holmer, M. y Kristensen, E., 1994. Coexistence of sulfate reduction and methane production in an organic-rich sediment. Mar. Ecol. Prog. Ser., 107: 177-184.

Hopkinson, Jr. C.S.,Giblin, A.E.,Tucker, J. y Garritt, R.H., 1999. Benthic metabolism and nutrient cycling along an estuarine salinity gradient. Estuaries, 22(4): 825-843.

House, W.A. y Denison, F.H., 2002. Total phosphorous content of river sediments in relationship to calcium, iron and organic matter concentrations. The Science of the Total Environment, 282-283: 341-351.

Huber A.L., Grabielson J.O., y Kidby D.K., 1985. Phosphatase activities in the waters of a shallow estuary, western Australia. Estuarine Coastal and Shelf Science 21: 567-576.

Hurd, D.C., 1973. Interactions of biogenic opal, sediment and sea water in the central equatorial Pacific. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 2257-2282.

Hurd, D.C. y Birdwhistell, S., 1983. On producing a more general model for biogenic silica dissolution. American Journal of Science., 283: 1-28.

Hyacinthe, C., Anschutz, P, Carbonel, P., Jouanneau, J.-M. y Jorissen, F.J., 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. Mar. Geol., 177: 111-128.

Ingall, E. y Jahnke, R., 1994. Evidence for enhanced phosphorous regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. Geochim. Cosmochim. Acta., 58(11): 2571-2575.

Ingall, E.D. y Van Cappellen, P., 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorous and organic carbon in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 373-386.

Ingall, E.D., Bustin, R.M. y Van Cappellen, P., 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorous in marine shales. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 303-316.

Ingall, E. y Jahnke, R., 1997. Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorous during sediment diagenesis. Mar. Geol., 139: 219-229.

Istvanovics, V. y Pettersson, K., 1998. Phosphorous release in relation to composition and isotopic exchangeability of sediment phosphorous. Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol., 51: 91-104.

Janhke, R.A., Emerson, S.R., Roe, K.K. y Burnett, W.C., 1983. The present day foemation of apatite in Mexican continental margin sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 259-266.

Jahnke, R.A., 1984. The systhensis and solubility of carbonate fluorapatite. American Journal of Science, 284: 58-78.

Jahnke, R.A., 1985. A model of microenvironments in deep-sea sediments: formation and effects on porewater profiles. Limnol. Oceanogr., 30: 956-965.

Jahnke, R.A., Reimers, C.E. y Craven, D.B., 1990. Intesification of recycling of organic matter at the sea floor near ocean margin. Nature, 348: 50-54.

Jahnke, R.A., McCorkle, D.C. y Reimers, C.E., 1997. $CaCO_3$ dissolution in California continental margin sediments: The influence of organic matter remineralization. Geochim. Cosmochim. Acta, 61: 3587-3604.

Jahnke, R.A., 2000. The phosphorous cycle. Earth System Science, Capítulo 14: 360-376.

Jahnke, R.A. y Jahnke, D.B., 2000. Rates of C, N, P and Si recycling and denitrification at the US Mid-Atlantic continental slope depocenter. Deep-Sea Res. I, 47: 1405-1428.

Jannasch, H.J., Wixsen, C.O. y Taylor, C.D., 1976. Undecompossed microbial populations from the deep sea. Appl. Environ. Microb., 32: 360-367.

Jaworski, N.A., 1981. Sources of nutrients and the scale of eutrophication problems in estuaries. En: Estuaries and Nutrients. Neilson, B.J. and Cronin, L.E., eds. Humana Press, Clifton, N.J. Pág.: 83.

Jensen, H.S., McGlathery, K.J., Marino, R. y Howarth, R.W., 1998. Formas and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds. Limnol. Oceanogr., 43: 799-810.

Jørgensen, B.B., 1977.The sulfur cycle of a coastal marine sediments (Limnfjorden, Denmark). Limnol. Oceanogr., 22: 814-832.

Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulfate reduction. Nature, 296: 643-645.

Jørgensen, B.B. y Sørensen, J., 1985. Seasonal cycles of O_2, NO_3^- and SO_4^{2-} reduction in estuarine sediments: the significance of an NO_3^- reduction maximum in spring. Mar. Ecol. Prog. Ser., 24: 65-74.

Jørgensen, B.B., 1996. Material flux in the sediment. En: Eutrophication in coastal marine ecosystems (B.B. Jørgensen y K. Richardson, Eds.). Coastal and estuarine studies, 52. American Geophysical Union, Washington, DC, pp: 115-135.

Kamp-Nielsen, L. y Andersen, J.M., 1977. A review of the literature on sediment: water exchange of nitrogen compounds. Prog. Water Technol., 8: 393-418.

Karl, D.M. y Yanagi, K., 1997. Partial characterization of the dissolved organic phosphorous pool in the oligotrophic North Pacific ocean. Limnol. Oceanogr., 42: 1398-1405.

Kiorbøe, T., 1996. Material flux in the water column. En: Eutrophication in coastal marine ecosystems (B.B. Jørgensen y K. Richardson, Eds.). Coastal and estuarine studies, 52. American Geophysical Union, Washington, DC, pp: 67-94.

Klump, J.V. y Martens, C.S., 1981. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin- II. Nutrient sediment-water exchange processes. Geochim. Cosmochim. Acta., 45: 101-121.

Klump, J.V. y Martens, C.S., 1983. Benthic nitrogen regeneration. En: Nitrogen in the marine environment (E.J. Carpenter y D.G. Capone, Eds.). Academic Press Inc., Nueva York, pp: 411-457.

Klump, J.V. y Martens, C.S., 1987. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. Sedimentary nitrogen and phosphorus budgets based upon kinetic models, mass balances, and the stoichiometry of nutrient regeneration. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 1161-1173.

Klump, J.V. y Martens, C.S., 1989. The seasonality of nutrient regeneration in an organic-rich coastal sediment: kinetic modeling of changing pore-water nutrient and sulfate distributions. Limnol. Oceanogr., 34(3): 559-577.

Knowles, R., 1982. Denitrification. Microbiol. Rev., 46: 43-70.

Kobayashi, J., 1967. Silica in fresh waters and estuaries. En: Chemical environment in the aquatic habitat. Golterman, H.L. y Clymo, R.S., Eds. Amsterdam. Pág: 41-55.

Koch, M.S., 1997. *Rizhofora mangle* L. seedling development into the sampling stage across resources and stress gradients in subtropical Florida. Biotropica, 29: 427-439.

Koch, M.S., Benz, R.E. y Rudnick, D.T., 2001. Solid-phase phosphorus pools in highly organic carbonate sediments of Northeastern Florida Bay. Estuar. Coast. Shelf S., 52: 279-291.

Koike, I. y Hattori, A., 1978. Denitrification and ammonia formation in anaerobic coastal sediments. Appl. Environ. Microb., 35: 278.

Koike, I. y Terauchi, K., 1996. Fine scale distribution of nitrous oxide in marine sediments. Mar. Chem., 52: 185-193.

Kolowith, L.C., Ingall, E.D. y Benner, R., 2001. Composition and cycling of marine organic phosphorous. Limnol. Oceanogr., 46(2): 309-320.

Koop, K., Boynton, W.R., Wulff, F. y Carman, R., 1990. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along a depth gradient in the Baltic Sea. Mar. Ecol. Prog. Ser., 63: 65-77.

Koroleff, F., 1983. Determination of nutrients. In Grasshoff, K., M. Ehrhardt & K. Kremling (eds.), Methods of seawater analysis, 2nd, rev. and extended ed. Verlag-Chemie, Weinheim: 125-188.

Kostka, J.E., Thamdrup, B., Glud, R.N. y Canfield, D.E., 1999. Rates and pathways of carbon oxidation in permanently cold Artic sediments. Mar. Ecol. Prog. Ser., 180: 7-21.

Kristensen, E., Holmer, M. y Bussarawit, N., 1991. Benthic metabolism and sulfate reduction in a southeast Asian mangrove swamp. Mar. Ecol. Prog. Ser., 73: 93-103.

Kristensen, E., King, G.M., Holmer, M., Bauta, G.T., Jensen, M.H., Hansen, K., y Bussarawit, N., 1994. Sulfate reduction, acetate turnover and carbon metabolism in sediments of the Ao Nam Bor mangrove, Plunket, Thailand. Mar. Ecol. Prog. Ser., 109: 245-255.

Krom, M.D., 1980. Spectrophotometric determination of ammonia: A study of a modified Berthelot reaction using salicylate and dichloroisocyanurate. Analyst, 105 (1249): 305-316.

Krom, M. D. y Berner, R. A., 1980. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments. Limnol. Oceanogr., 25(2): 327-337.

Lasaga, A.C., 1979. The treatment of multi-component diffusion and ion pairs in diagenetic fluxes. American Journal of Science., 279: 321-346.

Lebo, Martin E. 1991. Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. Mar Chem, 34: 225-246.

Lebo, Martin E. y Sharp, J.H., 1992. Modeling phosphorus cicling in a well-mixed coastal Plain Estuary. Estuar. Coast. Shelf S., 35: 235-252.

Lebo, Martin E., Sharp, J.H. y Cifuentes, L.A., 1994. Contribution of River Phosphate Variations to Apparent Reactivity Estimated from Phosphate-Salinity Diagrams. Estuar. Coast. Shelf S., 39: 583-594.

Li, Y.-H. y Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Goechim. Cosmochim. Acta, 88: 703-714.

Lippson, A.J., Haire, M.S., Holland, A.F., Jacobs, F., Jensen, J., Moran-Johnson, R.L., Polgar, T.T. y Richkus, W.A., 1981. Environmental Atlas of the Potomac Estuary. The Johns Hopkins University Press. Baltimore.

Liu, K.-K. y Kaplan, 1984. Denitrification rates and availability of organic matter in marine environments. Earth Planet. Sc. Lett., 68: 88-100.

Lohse, L.,Malschaert, J. F. P.,Slomp, C. P.,Helder, W. y van Raaphorst, W., 1993. Nitrogen cycling in North Sea sediments: interaction of denitrification and nitrification in offshore and coastal areas. Mar. Ecol. Prog. Ser., 101: 283-296.

López, P.,Vidal, M.,Lluch, X. y Morguí, J. A., 1995. Sediment metabolism in a transitional continental-marine area: The Albufera of Majorca (Balearic Islands, Spain). Mar. Freshwater Res., 46: 45-53.

López, P.,Lluch, X.,Vidal, M. y Morguí, J. A., 1996. Adsorption of Phosphorus on Sediments of the Balearic Islands (Spain) Related to Their Composition. Estuar. Coast. Shelf S., 42: 185-196.

Louchouarn, P., Lucotte, M., Duchemin, E. y de Vernal, A., 1997. Early diagenetic processes in recent sediments of the Gulf of St-Lawrence: phosphorus, carbon and iron burial rates. Mar. Geol., 139: 181-200.

Lourey, M.J., Alongi, D.M., Ryan, D.A.J. y Devlin, M.J., 2001. Variability of nutrient regeneration rates and nutrient concentrations in surface sediments of the northern Great Barrier Reef shelf. Cont. Shelf Res., 21: 145-155.

Lovley, D.R., 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. Microbiol. Rev., 55: 259-287.

Lucotte, M., d'Anglejan, B. 1985. A comparison of several methods for the determinatin of iron hidroxides and associated ortophosphates in estuarine particulate matter. Chem Geol, 48: 257-264.

Luther III, G.W., Sundby, B., Lewis, B.L., Brendel, P.J. y Silverberg, N., 1997. Interactions of manganese with nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. Geochim. Cosmochim. Acta, 61(19): 4043-4052.

Lyons, W.B., Loder, T.C. y Murray, S.M., 1982. Nutrient pore water chemistry, Great Bay, New Hampshire: Benthic fluxes. Estuaries, 5(3): 230-233.

Mackay, D.W. y Leatherland, T.M., 1976. Chemical processes in a estuary receiving major inputs of industrial and domestic wastes. En: Estuarine Chemistry. (J.D. Burton y P.S. Liss, Eds.). Academic Press, Londres, pp: 185-218.

Mackenzie, F.T., Ver, L.M., Sabine, C., Lane, M. y Lerman, A., 1993. C, N, P, S global biogeochemical cycles and modeling of global change. En: Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 4: 1-61.

Mackenzie, F.T., Lerman, A. y Ver, L.M., 1998a. Role of the continental margin in the global carbon balance during the past three centuries. Geology, 26: 423-426.

Mackenzie, F.T., Ver, L.M. y Lerman, A., 1998b. Coupled biogeochemical cycles of carbon, nitrogen, phosphorus and sulfur in the land-ocean-atmosphere system. En: Asian change in the context of global change, (J.N. Galloway y J.M. Melillo, Eds.). Cambridge Univessity Press, Cambride, United Kingdom, pp: 41-98.

Mackin, J.E. y Aller, R.C., 1984. Ammonium adsorption in marine sediments. Limnol. Oceanogr., 29(2): 250-257.

Máeda, H. y Takesue, K., 1961. The relation between chlotinity and silicate concentration of water observed in some estuaries. En: Chemistry and Biochemistry of Estuaries (E.Olausson y I. Cato, Eds.). pp: 233-262.

Manheim, F.T., 1970. The diffusion of ions in unconsolidated sediments. Earth and Planetary Science Letters., 9: 307-309.

Manheim, F.T. y Waterman, L.S., 1974. Diffusimetry (diffusion coefficient estimation) on sediment cores by resistivity probe. Initial rep. Deep-Sea Drilling PROJ., 22: 663-670.

Marinelli, R. L., Jahnke, R. A., Craven, D. B., Nelson, J. R. y Eckman, J. E., 1998. Sediment nutrient dynamics on the South Atlantic Bigth continental shelf. Limnol. Oceanogr., 43(6): 1305-1320.

Martens, C.S., Berner, R.A. y Rosenfeld, J.K., 1978. Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. II. Nutrient regeneration and phosphate removal. Limnol. Oceanog., 23(4): 605-617.

Martens, C. y Klump, V., 1980. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin-I. Methane sediment-water exchange processes. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 471-490.

Martens, C.S., 1993. Recycling efficiencies of organic carbon, nitrogen, phosphorus and reduced sulfur in rapidly depositing coastal sediments. En: Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 4: 379-400.

Martin, J.M. y Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. Mar. Chem., 7: 173-206.

Matisoff, G., Fisher, J. B., McCall, P. L. 1981. Kinetics of nutrient and metal release from decomposing lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 2333-2347.

McCaffrey, R.J., Myers, A.C., Davey, E., Morrison, G., Bender, M., Luedtke, N., Cullen, D., Froelich, P. y Klinkhammer, G.P., 1980. The relation between pore water chemistry and benthic fluxes of nutrients and manganese in Narragansett Bay, Rhode Island. Limnol. Oceanogr., 25(1): 31-44.

McManus, J., Hammond, D.E., Berelson, W.M., Kilgore, T.E., DeMaster, D.J., Ragueneau, O.G. y Collier, R.W., 1995. Early disgenesis of biogenic opal: Dissolution rates, kinetics, and paleoceanographic implications. Deep-Sea Res. II, 42(2-3): 871-903.

McManus, J., Berelson, W.M., Coale, K.H., Jonhson, K.S. y Kilgore, T.E., 1997. Phosphorus regeneration in continental margin sediments. Geochim. Cosmochim. Acta., 61(14): 2891-2907.

Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen and phosphorous transported by world rivers. Am. J. Sci., 282: 2082-2087.

Meybeck, M., 1993. C, N P and Si in rivers: from sources to global inputs. En: Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 4: 163-194.

Michel, P., Boutier, B. y Chiffoleau, J.-F., 2000. Net fluxes of dissolved arsenic, cadmium, copper, zinc, nitrogen and phosphorous from the Gironde estuary (France): Seasonal variations and trends. Estuar. Coast. Shelf S., 51: 451-462.

Millero, F.J. 1986. The pH of estuarine waters. Limnol. Oceangr., 31: 839-847.

Millero, F., Huang, F., Zhu, X., Liu, X. y Zhang, J.-Z., 2001. Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater. Aquat. Geochem., 7: 33-56.

Milliman, J.D., 1993. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: budget of a nonsteady state. Global. Biogeochem. Cycles, 7: 927-957.

Miltenburg, J.C. y Golterman, H.L., 1998. The energy of the adsorption of o-phosphate onto ferric hydroxide. Hydrobiologia, 364: 93-97.

Montigny, C. y Prairie, Y.T., 1993. The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment. Hydrobiologia, 253: 141-150.

Mook, W.G. y Koene, B.K.S. 1975. Chemistry of dissolved inorganic carbon in estuarine and coastal brackish waters. Estuar. Coast. Shelf S., 3: 325-336.

Morris, A.W., 1985. Estuarine chemistry and general survey strategy. En: Practical Estuarine Chemistry. (P.C. Head, Ed.). Cambridge University Press, Cambridbe. pp:1-60.

Mortimer, C.H. 1941/1942. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. 1 y 2, 3 y 4. J. Ecol., 29: 280-329, 30: 147-201.

Mucci, A., Sundby, B., Gehlen, M., Arakaki, T., Zhong, S. y Silverberg, N. 2000. The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study. Deep-Sea Res. II, 47: 733-760.

Muñoz-Pérez, J.L. y Sánchez de la Madrid, A., 1994. El medio físico y biológico en la bahía de Cádiz: Saco Interior. Informaciones Técnicas 28/94. Junta de Andalucía. Conserjería de Agricultura y Pesca. 161 pp.

Murray, G.W., Grundmanis, V. y Smethie Jr., W.M., 1978. Interstitial water chemistry in the sediments of Saanich Inlet. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 1011-1026.

Müller-Karulis, B., 1999. Transformations of riverine nutrients in the Daubava river plume (Gulf of Riga). ICES J. Mar. Sci., 56:180-186.

Mwashote, B.M. y Jumba, I.O., 2002. Quantitative aspects of inorganic nutrient fluxes in the Gazi Bay (Kenya): implications for coastal ecosystems. Mar. Pollut. Bull., En prensa.

Nedwell, D.B. y Floodgate, G.D., 1972. Temperature-induced changes in the formation of sulfide in a marine sediment. Mar. Biol., 14: 18-24.

Nedwell, D.B., 1984. The input and mineralization of organic carbon in anaerobic aquatic sediments. En: Advances in Microbial Ecology (K.C. Marshall, Ed.). Plenum, New York. pp: 93-132.

Nedwell, D.B., Blackburn, T.H. y Wiebe, W.J., 1994. Dynamic nature of the turnover of organic carbon, nitrogen and sulphur in the sediments of a Jamaican mangrove forest. Mar. Ecol. Prog. Ser., 110: 223-231.

Nelson, D.M., Tréguer, P. Brzezinski, M.A., Leynaert, A. y Quéguiner, B., 1995. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. Global Biogeochemical Cycles, 9: 359-372.

Nicholson, G.J. y Longmore, A.R., 1999. Causes of observed temporal variability of nutrient fluxes from a southern Australian marine embayment. Mar. Freshwater Res., 50: 581-588.

Nicholson, G.J., Longmore, A.R. y Berelson, W.M., 1999. Nutrient fluxes measured by two types of benthic chamber. Mar. Freshwater Res., 50: 567-572.

Nixon, S.A., Oviatt, C.A. y Hale, S.S., 1976. Nitrogen regeneration and the metabolism of coastal marine bottom communities. En: The Role of Terrestial and Aquatic Organisms in the Composition Processes (J. Anderson y A. MacFayden, Eds.). Blackwell, 269-283.

Nixon, S.W., Kelly, J.R., Furnas, B.N., Oviatt, C.A. y Hale, S.S., 1980. Phosphorous regeneration and the metabolism of coastal marine bottom communities. En: Marine benthic dynamics (K.R. Tenore, y B.C. Coull, Eds.). University of South Carolina Press, Columbia, South Carolina, pp: 219-242.

Nixon, S.W., 1981. Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems. En: Estuaries and Nutrients. (B.J. Neilson y L.E. Cronin, Eds.). Humana Press, Clifton, N.J., 111 pp.

Nixon, S.W., 1987. Chesapeake Bay nutrient budgets –a reassessment. Biogeochem., 4: 77-90.

Nowicki, B.L. y Nixon, S.W., 1985. Benthic nutrient remineralization in a coastal lagoon ecosystem. Estuaries, 8: 182-190.

Nowicki, B.L. y Oviatt, C.A., 1990. Are estuaries traps for anthropogenic nutrients? Evidence from estuarine mesocosms. Mar. Ecol. Prog. Ser., 66: 131-146.

Odum, E.P., 1971. Fundamentals of Ecology. W.B. Saunders Co, Philadelphia.

Ogilvie, B., Nedwell, D.B., Harrison, R.M., Robinson, A. y Sage, A., 1997. High nitrate, muddy estuaries as nitrogen sinks: the nitrogen budget of the River Colne estuary (United Kingdom). Mar. Ecol. Prog. Ser., 150: 217-228.

Ortega, T., 2001. Flujos de carbono inorgánico en sistemas costeros de la península ibérica. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, 390 pp.

Pamatmat, M.M. y Banse, K., 1969. Oxygen consumption by the seabed. II: *In situ* measurements to a depth of 180 m. Limnol. Oceanogr., 14: 250-259.

Penn, M.R., Auer, M.T., Van Orman, E.L. y Korienek, J.J., 1995. Phosphorus diagenesis in lake sediments: investigations using fractionation techniques. Mar. Freshwater Res., 46: 89-99.

Perkins, R.G. y Underwood, G.J.C., 2001. The potential for phosphorous release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. Water Res., 35(6).

Perry, M.J., 1972. Alkaline phosphatase activity in subtropical central north Pacific waters using sensitive fluorometric method. Mar. Biol., 15: 113-119.

Pettersson, K., Boström, B. y Jacobsen, O.-S., 1988. Phosphorous in sediments - speciation and analysis. Hydrobiologia, 170: 91-101.

Petticrew, E.L. y Arocena, J.M., 2001. Evaluation of iron-phosphate as a source of internal lake phosphorous loadings. The Science of the Total Environment, 266: 87-93.

Pitkänen, H. y Tamminen, T. 1995. Nitrogen and phosphorus production limiting factors in the estuarine waters of the eastern Gulf of Finland. Mar, Ecol. Prog. Ser., 129:283-294.

Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem., 77: 268-277.

Pitzer, K.S.y Mayorga, G., 1973. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. J. Phys. Chem., 77: 2300-2308.

Pitzer, K.S. y Kim, J.J., 1974. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. J. Am. Chem. Soc., 96: 5701-5707.

Pitzer, K.S. 1991. Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC Press, Boca ratón, Florida. 542 pp.

Pomeroy, L.R., Smith, E.E. y Grant, C.M. 1965. The exhange of phosphate between estuarine water and sediments. Limnol Oceanogr, 10: 167-172.

Pomeroy, L.R. y Wiegert, R.G. (Eds.), 1981. The ecology of a salt marsh. Ecological Studies (38). Springer Verlag, New York.

Prastka, K., Sanders, R. y Jickells, J., 1998. Has the role of estuaries as sources or sinks of dissolved inorganic phosphorus changed over time? Results of a K_D study. Mar. Pollut. Bull., 36 (9): 718-728.

Psenner, R., Pucsko, R. y Sager, M., 1985. Fraktionierung organischer Phosphorverbindungen von Sedimenten. Versuch einer Definition ökologisch wichtiger Fraktionen. Arch. Hydrobiology, Suppl, 70: 111-115.

Rabouille, C.,Mackenzie, F. T. y Ver, L. M., 2001. Influence of the human perturbation on carbon, nitrigen, and oxygen biogeochemical cycles in the global coastal ocean. Geochim. Cosmochim. Acta, 65(21): 3615-3641.

Ragueneau, O., Lancelot, C., Egorov, V., Vervlimmeren, J., Cociasu, A., Déliat, G., Krastev, N., Rousseau, V., Popovitchev, V., Brion, N., Popa, L. y Cauwet, G., 2002. Biogeochemical transformations in inorganic nutrients in the mixing zone between the Danube river and the north-western Balck Sea. Estuar. Coast. Shelf S., 54: 321-336.

Ray, A.J. y Aller, R.C., 1985. Physical irrigation of relict burrows: implications for sediment chemistry. Mar. Geol., 62: 371-379.

Reay, W.G., Gallagher, D.L. y Simmons Jr, G.M., 1995. Sediment-water column oxygen and nutrient fluxes in nearshore environments of the lower Delmarva Peninsula, USA. Mar. Ecol. Prog. Ser., 118: 215-227.

Redfield, A.C., Ketchum, B.H. y Richards, F.A., 1963. The influence of organism on the composition of seawater. En: The Sea. Vol 2, (M.N. Hill, ed.). Interscience, New York.

Reichardt, W., Overbeck, J. y Steubing, L., 1967. Free dissolved enzymes in lake waters. Nature, 216: 1345-1347.

Reimers, C.E., 1982. Organic matter in anoxic sediments of central Peru: Relations of porosity, microbial decomposition and deformation properties. Mar. Geol., 46: 175-197.

Reimers, C.E., Ruttenberg, K.C. y Canfield, D.E., Christiansen, M.B. y Martin, J.B., 1996. Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin. Geochim. Cosmochim. Acta, 60: 4037-4057.

Rendell, A.R., Horrobin, T.M., Jickells, T.D., Edmuns, H.M. , Brown, J. y Malcom, S.J., 1997. Nutrient cycling in the Great Ouse estuary and its impact on nutrient fluxes to the Wash, England. Estuar. Coast. Shelf S., 45: 653-668.

Richardson, K. y Jørgensen, B.B., 1996. Eutrophication: definition, history and effects. . En: Eutrophication in coastal marine ecosystems (B.B. Jørgensen y K. Richardson, Eds.). Coastal and estuarine studies, 52. American Geophysical Union, Washington, DC, pp: 1-20.

Ridgwell, A. J., 2001. The simulation of deep-sea sediments. Tesis Doctoral. Univ. of East Anglia at Norwich, Reino Unido. 134 pp.

Rittenberg, S.C., Emery, K.O. y Orr, W.L., 1955. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins. Deep-Sea Res., 3: 23-45.

Rizzo, W.M., 1990. Nutrient exchanges between the water column and a subtidal benthic microalgal community. Estuaries, 13(3): 219-226.

Romankevich, E.A., 1984. Geochemistry of organic matter in the ocean. Springer Verlag, Berlin, 334 pp.

Rosenfeld, J.K., 1981. Nitrogen diagenesis in Long Island Sound sediments. Am. J. Sci., 281: 436-462.

Rossi, G. y Premazzi, G., 1991. Delay in lake recovery-caused by internal loading. Water Res., 25(5): 567-575.

Rowe, G.T., Clifford, C.H., Smith Jr., K.L. y Hamilton, P.L., 1977. Regeneration of nutrients in sediments of Cap Blanc, Spanish Sahara. Deep-Sea Res., 24: 57-64.

Ruardij, P y Van Raaphorst, W., 1995. Benthic nutrient regeneration in the ERSEM ecosystem model of the North Sea. Neth. J. Sea Res., 33(3/4): 453-483.

Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H. y Quevauviller, Ph., 1999. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determinati on of phosphorous forms in lake sediment. J. Environ. Monit., 1: 51-56.

Ruttenberg, K.C., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorous in marine sediments. Limnol. Oceanogr., 37 (7): 1460-1482.

Ruttenberg, K.C., 1993a. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus. Chem. Geol., 107: 405-409.

Ruttenberg, K.C., 1993b. The role of Bottom Sediments in the Aquatic Phosphorus Cycle. Proceedings of the National Workshop on Phosphorus in Australian Freshwaters, Ocasional Paper No. 03/93,

Ruttenberg, K.C., y Berner, R.A. 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 991-1007.

Ruttenberg, K.C. y Goñi, M.A., 1997. Depth trends in phosphorus distribution and C:N:P ratios of organic matter in Amazon Fan sediments: Indices of organic matter sources and burial history. En: Proccedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, (R.D. Flood, D.J.W. Piper, A. Klaus y L.C. Peterson, Eds.) 155: 505-517.

Rysgaard, S., Thamdrup, B., Risgaard-Petersen, N., Fossing, H., Berg, P., Christensen, P.B. y Dalsgaard, T., 1998. Seasonal carbon and nutrient mineralization in a high-Arctic coastal marine sediment, Young Sound, Northeast Greenland. Mar. Ecol. Prog. Ser., 175: 261-276.

Rysgaard, S., Thastum, P., Dalsgaard, T., Christensen, P.B. y Sloth, N.P., 1999. Effects of salinity on NH_4^+ adsorption capacity, nitrification, and denitrification in Danish estuarine sediments. Estuaries, 22(1): 21-30.

Ryther, J.H. y Dunstan, W.M., 1971. Nitrogen, phosphorus and eutrophication in the coastal marine environment. Science, 171: 1008.

Sabine, C.L. y Mackenzie, F.T., 1991. Oceanic sinks for antropogenic CO_2. Int. J. Energy Environ. Econ., 1: 119-127.

Sáenz, V., 1998. Distribución espacial y especiación de metales pesados en sedimentos de tres sistemas litorales del Golfo de Cádiz. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 384 pp.

Sáez, M. 1997. Intercambio de N y P con la marea en el estuario del río Palmones (Bahía de Algeciras, Cádiz). Tesis de Licenciatura. Universidad de Cádiz.

Sand-Jensen, K. y Borum, J., 1991. Interactions among phytoplankton, periphyton, and macrophytes in temperate freshwater and estuaries. Aquat. Bot., 41: 137-175.

Santschi, P., Höhener, P., Benoit, G. y Brink, M.B., 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. Mar. Chem., 30: 269-315.

Sayles, F.L., 1985. $CaCO_3$ solubility in marine sediments: evidence for equilibrium and non-equilibrium behavior. Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 877-888.

Schelske, C.L. y Odem, E.P., 1961. Mechanism maintaining high productivity in Georgia estuaries. Proc. Gulf Caribb. Fish. Inst., 14: 75-80.

Schlüter, M., Rutgers van der Loeff, M.M., Holby, O. y Kuhn, G., 1998. Silica cycle in surface sediments of the South Atlantic. Deep-Sea Res. I, 45: 1085-1109.

Schlüter, M. y Sauter, E., 2000. Biogenic silica cycle in surface sediments of the Greenland Sea. J. Marine Syst., 23: 333-342.

Schuffert, J.D., Jahnke, R.A., Kastner, M., Leather, J., Sturz, A. y Wing, M.R., 1994. Rates of formation of modern phosphorite off western Mexico. Geochim. Cosmochim. Acta., 58(22): 5001-5010.

Seitzinger, S.P., Nixon, S.W. y Pilson, M.E.Q., 1984. Denitrification and nitrous oxide production in a coastal marine ecosystem. Limnol. Oceanogr., 29(1): 73-83.

Seitzinger, S.P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. En: Proc. Symp. Comparative Ecology of

freshwater and coastal marine ecosystems (S.W. Nixon, Ed.). Limnol. Oceanogr. Spec. Vol., 33(4/2): 702-724.

Seitzinger, S.P., 1991. The effect pf pH on the release of phosphorus from Potomac Estuary sediments: implications for blue-green algal blooms. Estuar. Coast. Shelf S., 33: 409-418.

Seki, H., Skelding, J. y Parsons, T.R., 1968. Observations on the composition of a marine sediment. Limnol. Oceanogr., 13: 440-447.

Shengquan, G., Guohui, H. y Yuhen, W., 1993. Distributinal features and fluxes of dissolved nitrogen, phosphorus and silicon in the Hangzhou Bay. Mar Chem, 43: 65-82.

Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. J. Sed. Pet., 24: 151-158.

Sholkovitz, E.R., 1973. Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 2043-2073.

Sierra, J.P., Sánchez-Arcilla, A., González del Río, J., Flos, J., Movellán, E., Mösso, C., Martínez, R., Rodilla, M., Falco, S. y Romero, I., 2002. Spatial distribution of nutrients in the Ebro estuary and plume. Cont. Shelf Res., 22: 361-378.

Simon, N. S., 1988. Nitrogen cycling between sediment and the shallow-water column in the transition zone of the Potomac river and estuary. I. Nitrate and ammonium fluxes. Estuar. Coast. Shelf S., 26: 483-497.

Slomp, C.P., Epping, E.H.G., Helder, W. y Van Raaphorst, W., 1996. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. J. Mar. Res., 54: 1179-1205.

Smith, S.L., 1975. The role of zooplankton in the nitrogen dynamics of marine systems. Tesis Doctoral. Univ. Duke.

Smith, K.L., Clifford, C.H., Eliason, A.H., Walden, B. Rowe, G.T. y Teal, J.M., 1976. A free vehicle for measuring benthic community metabolism. Limnol. Oceanogr., 21: 164-170.

Smith, K.L., 1978. Benthic community respiration in the NW Atlantic: in situ measurements from 40 to 5200 m. Mar. Biol., 47: 337-347.

Smith, S.V., Kimmerer, W.J. y Walsh, T.W., 1986. Vertical flux and biogeochemical turnover regulate nutrient limitation of net organic production in the North Pacific Gyre. Limnol. Oceanogr., 31: 161-167.

Smith, S.V. y Hollibaugh, J.T., 1993. Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. Rev. Geophys., 31: 75-89.

Sørensen, J., 1978. Capacity for denitrification and reduction of nitrate to ammonium in a coastal marine sediment. Appl. Environ. Microb., 35: 301-305.

Sørensen, J., 1982. Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and interaction with reduction of nitrate and sulfate. Appl. Environ. Microb., 43: 319-324.

Stefánsson, U. y Richards, F.A. 1963. Processes contributing to the nutrient distributions of the Columbia River and Strait of the Juan de Fuca. Limnol. Oceanogr., 8: 394-410.

Stenstrøm, M.K. y Poduska, R.A., 1980. The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification. Water Res., 14: 643-649.

Strickland, J.D.H. y Parsons, T.R., 1972. A practical handbook of sea water analysis. Bulletin 167, Fish. Res. Board Can., 310 pp.

Stumm, W. y Leckie, J.O., 1970. Phosphate exchange with sediments: its role in the productivity of surface water. En: Advances in water pollution research. Vol. 2, Parte III, Pergamon Press, pp: 26/1-26/16

Stumm, W. y Morgan, J.J., 1970. Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience, New York. 780 pp.

Suess, E., 1976. Nutrients near the depositional interface. En: The benthic boundary layer (I.N. McCave, Ed.). Plenum, pp: 57-79.

Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans: surface productivity and oxygen utilization. Nature, 288: 260-263.

Sundbäck, K., Miles, A. y Göransson, E., 2000. Nitrogen fluxes, denitrification and the role of microphytobenthos in microtidal shallow-water sediments: an annual study. Mar. Ecol. Prog. Ser., 200: 59-76.

Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N. y Mucci, A., 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. Limnol. Oceanogr., 37(6): 1129-1145.

Sweerts, J.P.R.A., Bär.Gilissen, M.-J., Cornelese, A.A. y Cappenberg, T.E., 1991. Oxygen-consuming processses at the profundal and littoral sediment-water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, The Netherlands). Limnol. Oceanogr., 36(6): 1124-1133.

Tanaka, K. 1995. Runoff loadings and chemical forms of soil Phosphorus from rivers in Japon during the high flow stages. JARQ, 29: 223-229.

Tanaka, K.,Sugahara, K.,Ohwaki, Y. y Choo, P.-S., 1998. C, N, P Composition of Suspended Matter in Matang Mangrove Estuary, Malasya. JARQ, 32(2): 153-158.

Tengberg, A., DeBovee, F., Hall, P., Berelson, W., Chadwick, D., Ciceri, G., Rassous, P., Devol, A., Emerson, S., Gage, J., Glud, R., Graziottini, F., Gundersen, J., Hammond, D., Helder, W., Hinga, K., Holby, O., Jahnke, R., Khripounoff, A., Lieberman, S., Nuppenau, V., Pfannkuche, O., Reimers, C., Rowe, G., Sahami, A., Sayles, F., Schurter, M. , Smallman, D., Wehrli, B. y De Wilde, P., 1995. Benthic chamber and profiling landers in oceanography - A review of design, technical solutions and functioning. Prog. Oceanogr., 35: 253-294.

Thamdrup, B., Canfield, D.E., Ferdelman, G., Glud, R.N. y Gundersen, J.K., 1996. A biogeochemical survey of the anoxic basin Golfo Dulce, Costa Rica. Rev. Biol. Trop., 44: 19-33.

Thamdrup, B. y Canfield, D. E., 1996. Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central Chile. Limnol. Oceanogr., 41(8): 1629-1650.

Thamdrup, B., 2000. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. Adv. Microb. Ecol., 16: 41-84.

Thamdrup, B. y Canfield, D.E., 2000. Benthic respiration in aquatic sediments. En: Methods in Ecosystem Science (O.E. Sala, R.B. Jackson, H.A. Mooney y R.W. Howarth, Eds.). Springer, New York, pp: 86-103.

Turner, D.R., Whitfield, M y Dickson, A.G., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and saewater in at 25 ºC and 1 atm pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 855-881.

USEPA, 1998. Method 3051A: Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludges, soils and oils. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.

Vaithiyanathan, P., Jha, P.K. y Subramanian, V. 1993. Phosphorus distribution in the sediments of the Hooghly (Ganges) estuary (India). Estuar. Coast. Shelf S., 37, 603-614.

Valiela, I., McClelland, J., Hauxwell, J., Behr, P.J., Hersh, D. y Foreman, K., 1997. Macroalgal blooms in shallow coastal estuaries: controls and ecophysiological and ecosystems consequences. Limnol. Oceanogr., 42: 1105-1118.

Van Beusekom, J.E.E. y De Jonge, V.N. 1997. Transformation of Phosphorus in the Wadden Sea: Apatite formation. German Journal of Hidrography, 49 (2/3): 297-305.

Van Beusekom, J.E.E. y Brockmann, U.H. 1998. Transformation of Phosphorus in the Elbe estuary. Estuaries, 21 (4A): 518-526.

Van Beusekom, J.E.E. y De Jonge, V.N. 1998. Retention of Phosphorus and Nitrogen in the Ems Estuary. Estuaries, 21 (4A): 527-539.

Van Beusekom, J.E.E., Brockmann, U.H, Hesse, K.-J., Hickel, W., Poremba, K. y Tillmann, U., 1999. The importance of sediments in the transformation and turnover of nutrients and organic matter in the Wadden Sea and German Bight. German Journal of Hidrography, 51(2/3): 245-266.

Van Capellen, P., Gaillard, J.-F. y Rabouille, C., 1993. Biogeochemical transformations in sediments: Kinetic models of early diagenesis. En: Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 4: 401-445.

Van Cappellen, P., 1996. Reactive surface area control of the dissolution kinetics of biogenic silica in deep-sea sediments. Chem. Geol., 132: 125-130.

Van Cappellen, P. y Gaillard, J.F., 1996. Biogeochemical dynamics in aquatic sediments. Rev. Mineral., 34: 335-376.

Van Cappellen, P. y Qiu, L., 1997a. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. Deep-Sea Res. II, 44(5): 1129-1149.

Van Cappellen, P. y Qiu, L., 1997b. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. Deep-Sea Res. II, 44(5): 1109-1128.

Vanderborght, J.-P. y Billen, G., 1975. Vertical distribution of nitrate concentration in interstitial water of marine sediments with nitrification and denitrification. Limnol. Oceanogr., 20(6): 953-961.

Vanderborght, J.P., Wollast, R. y Billen, G., 1977. Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 2. Nitrogen diagenesis. Limnol. Oceanogr., 22(5): 794-803.

Ver, L.M., Mackenzie, F.T. y Lerman, A., 1999. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. Chem. Geol., 159: 283-304.

Vidal, M., 1988. Dynamics and content of phosphorus in the sediment of seagrass meadows. Oceologia Aquatica, 9: 41-59.

Viellard, P. y Tardy, Y., 1984. Thermochemical properties of phosphates. En: Phosphates minerals. (J.O. Nriagu y P.B. Moore, Eds.). Springer-Verlag, Berlin, pp: 171-198.

Vink, S., Chambers, R.M. y Smith, S.V., 1997. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. Mar. Geol., 139: 157-179.

Wada, E. y Hattori, A., 1991. Nitrogen in the sea: forms, abundances and rate processes. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 208 pp.

Watson, S.W., 1965. Characteristics of a marine nitrifying bacterium, *Nitrosocystis oceanus* sp. Limnol. Oceanogr., Suppl., 10: 274.

Watson, S.W. y Waterbury, J.B., 1971. Characteristics of two marine nitrite oxiding bacteria, *Nitrospina gracilis nov. gen. nov.* sp. and *Nitrococcus mobilis nov. gen. nov.* sp. Arch. Microbiol., 77: 203.

Webb, K.L., 1981. Conceptual models and processes of nutrient cycling in estuaries. En: Estuaries and Nutrients. (B.J. Neilson, y L.E. Cronin, Eds.). Humana Press, Clifton, N.J., 25 pp.

Weiss, R.F., Kirsten, O.H. y Ackermann, R., 1977. Free vehicle instrumentation for in situ measurement of processes controlling the formation of deep-sea ferromanganese nodules. En: Oceans´77 Conference Record, paper 44D Marine Technology Society and Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2: 1-4.

Whiting, G.J. y Childers, D.L., 1989. Subtidal advective water flux as a potentially important nutrient input to Southeastern U.S.A. saltmarsh estuaries. Estuar. Coast. Shelf S., 28: 417-431.

Williams, J.D.H., Syers, J.K., Shukla, S.S., Harris, R.F. y Armstrong, D.E., 1971. Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. Envir. Sci. Technol., 11: 1113-1120.

Williams, J.D.H., Jaquet, J.-M. y Thomas, R.L., 1976. Forms of phosphorus in the surfice sediments of lake Erie. J. Fish. Res. Bd. Can., 33: 413-429.

Windom, H.L., Dunstan, W.M. y Gardner, W.S., 1975. River input of inorganic phosphorus and nitrogen to the southeastern salt marsh estuarine environment. En: Mineral cycling in southeastern ecosystems. U.S. Energy Research and Development Administration Symposium Series, CONF-740513. Washington D.C., 309 pp.

Wollast, R. 1973. Origine et mecanisme de l'envasement de l'estuarie de l'Escant. Internal Report, Institut de Chimie Industrielle. Université Libre de Bruxelles.

Wollast, R. y Mackenzie, F.T., 1989. Global Biogeochemical cycles and climate. En: Climate and Geo-Sciences (A. Berger; S. Schneidder y J.-C. Duplessy, Eds.). Kluwer Academic Publishers, pp: 453-473.

Wollast, R., 1991. The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. En: Ocean margin processes in global change (R.F.C. Mantoura, J.-M. Martin y R. Wollast, Eds.). John Wiley and Sons, Chichester.

Wollast, R., 1993. Interactions of carbon and nitrogen cycles in the coastal zone. En: Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change (R. Wollast, F.T. Mackenzie y L. Chou, Eds.). Springer, Berlin. NATO ASI Series, 4:195-210.

Wollast, R., 1998. Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. En: The Sea (K.H. Brink y Robinson, A.R., Eds.). Willey & Sons, New York, pp: 213-252.

Yamada, S.S. y D'Elia, C.F., 1984. Silicic acid regeneration from estuarine sediment cores. Mar. Ecol. Prog. Ser., 18: 113-118.

Yoon, W. y Berner, R., 1992. Denitrification and oxygen consumption in sediments of two south Texas estuaries. Mar. Ecol. Prog. Ser., 90: 157-167.

Yoshida, T. y Alexander, M., 1970. Nitrous oxide formation by *Nitrosomonas europeae* and heterotrophic microorganisms. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34: 810.

Yoshinari, T., 1976. Nitrous oxide in the sea. Mar. Chem., 4: 189.

Zeitzschel, B., 1979. Sediment-water interaction in nutrient dynamics. En: Marine benthic dynamics (K.R. Tenore y B.C. Coull, Eds.). Univ. of South Carolina Press, Columbia, pp: 195-218.

Zimmerman, A.R. y Benner, R., 1994. Denitrification, nutrient regeneration and carbon mineralization in sediments of Galveston Bay, Texas, USA. Mar. Ecol. Prog. Ser., 114: 275-288.

ANEXOS

ANEXO I

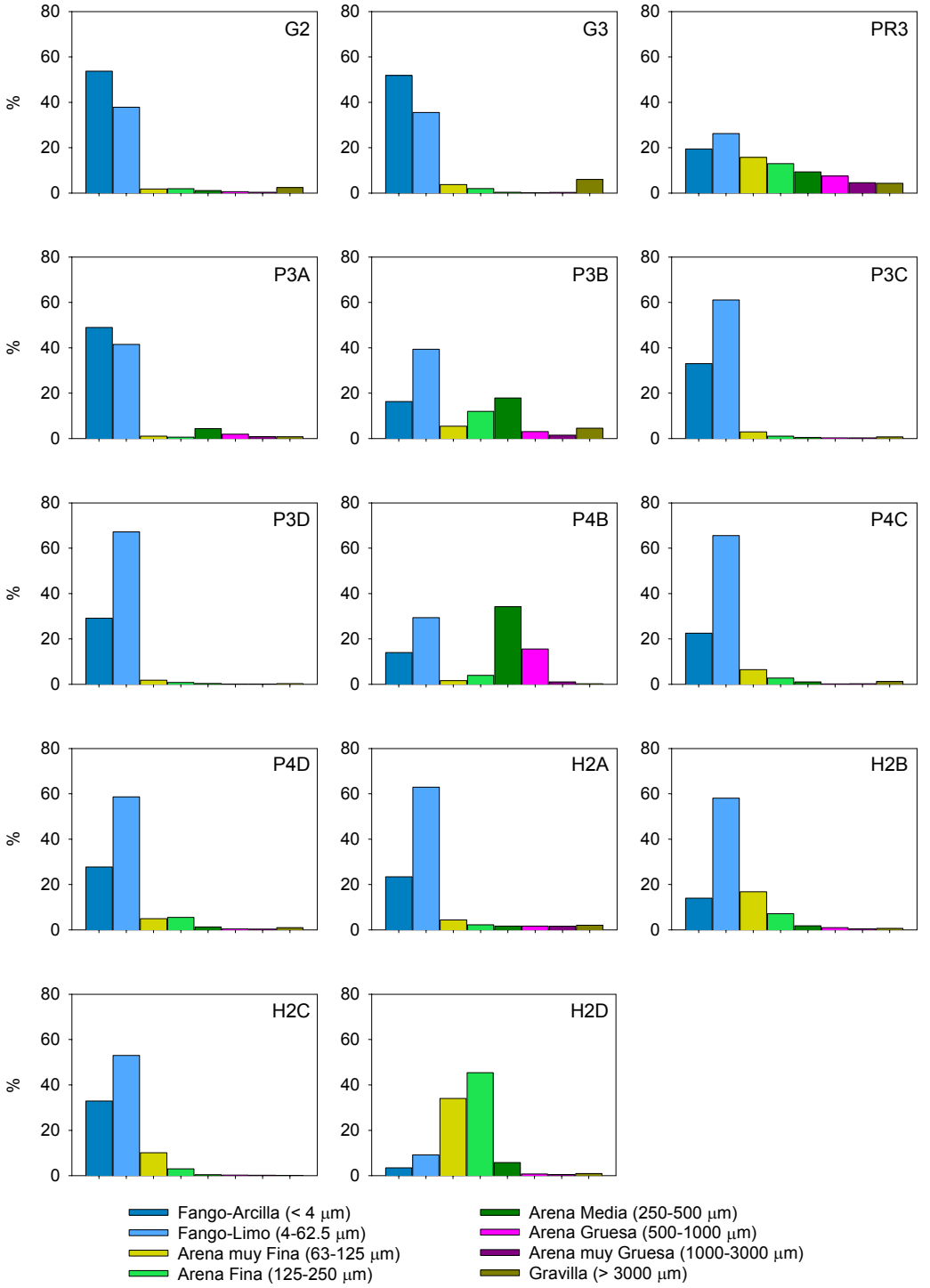


Figura I.1: Distribución por tamaños del sedimento de las estaciones del sur de la península Ibérica.

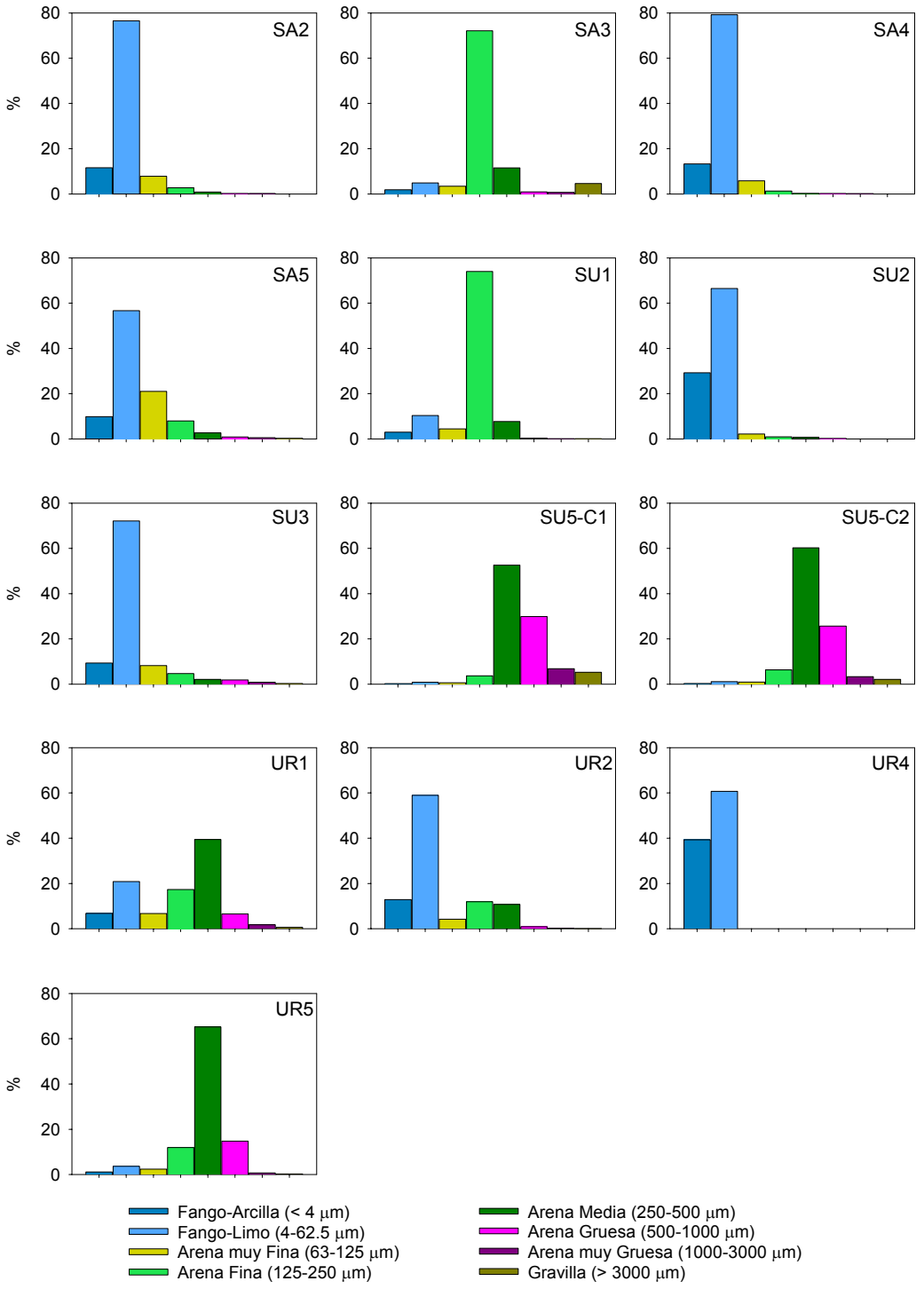


Figura I.2: Distribución por tamaños del sedimento de las estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica.

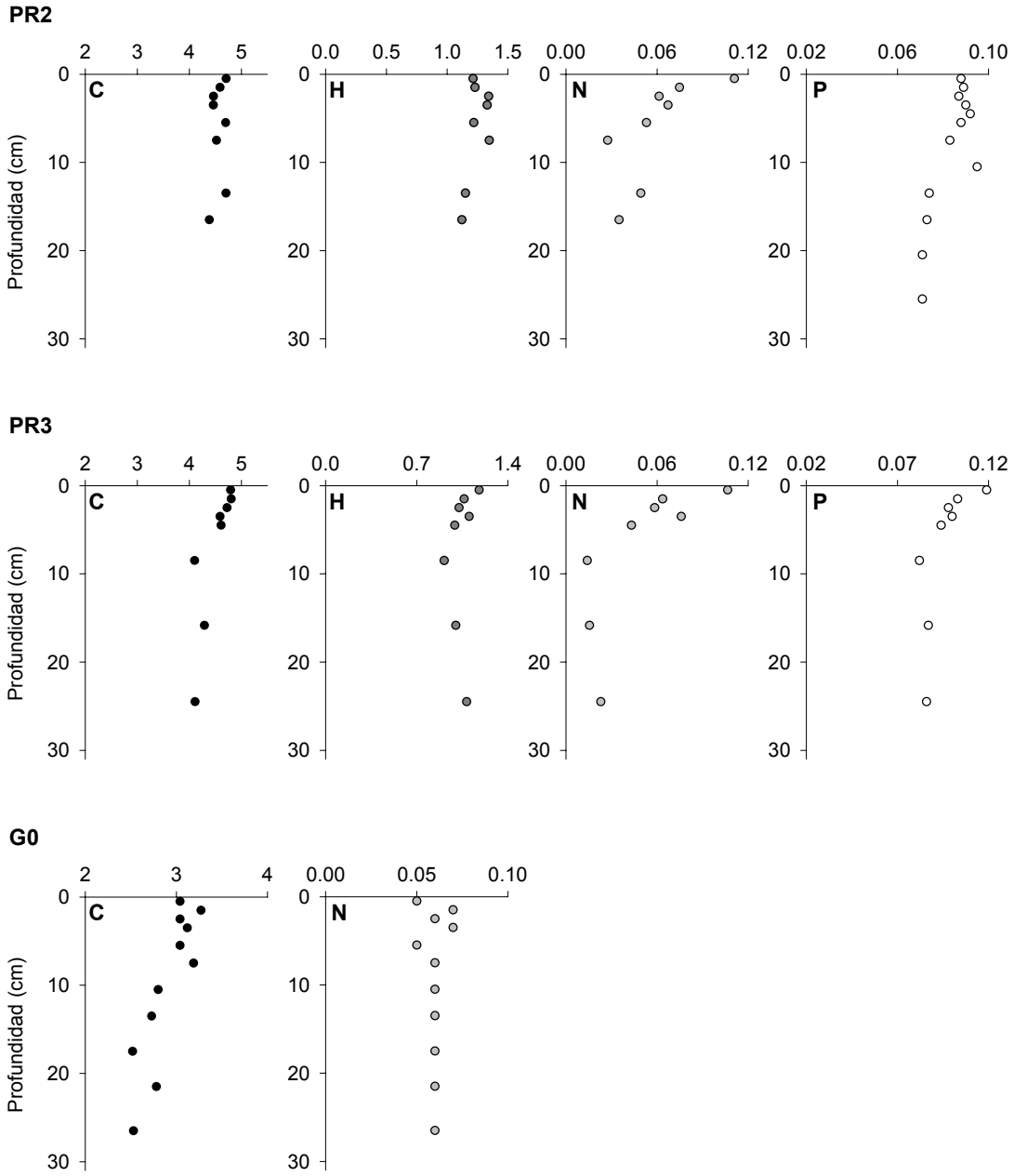


Figura I.3: Análisis elemental (en %) del sedimento de las estaciones PR y G.

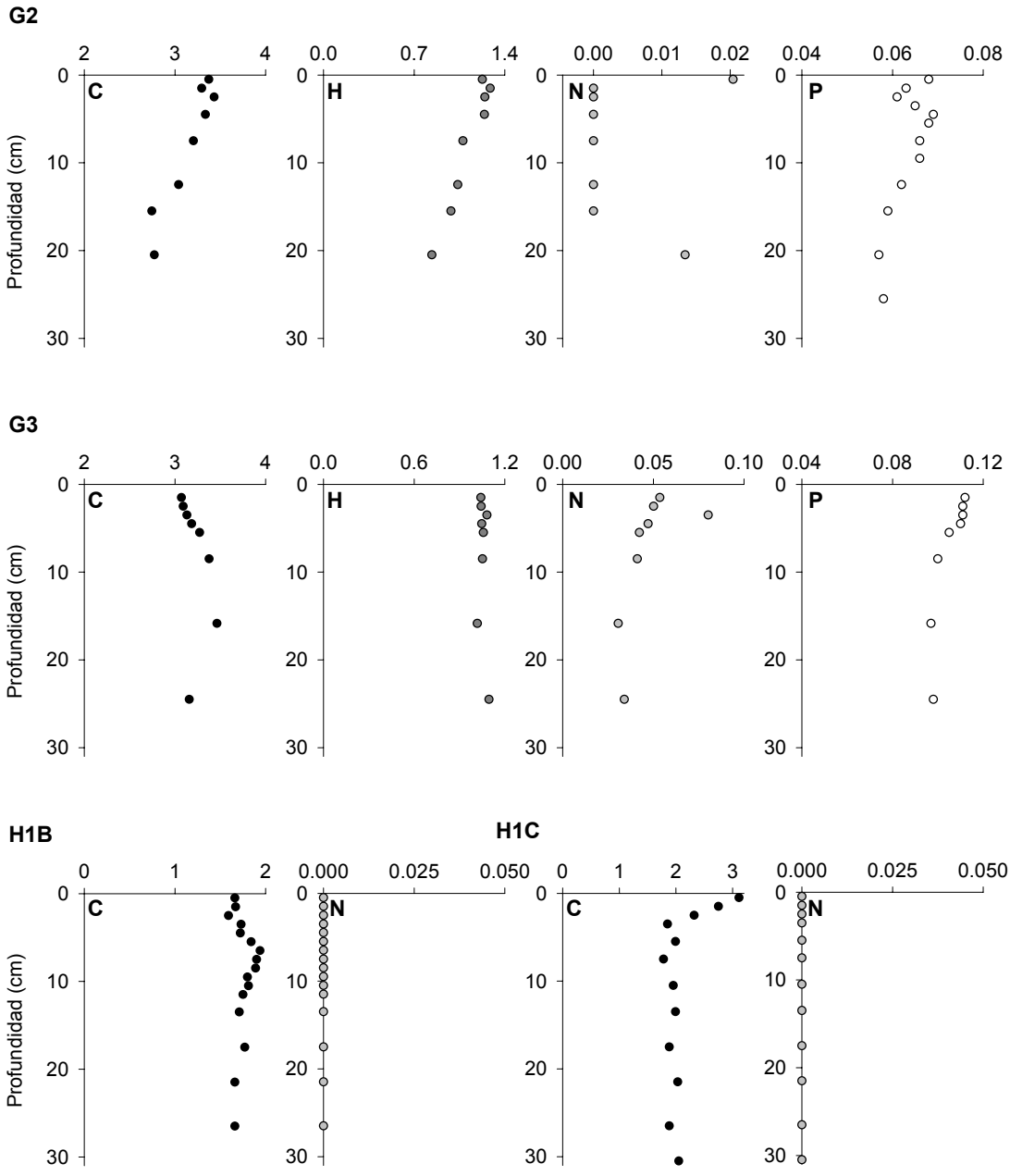


Figura I.4: Análisis elemental (en %) del sedimento de las estaciones G y H1.

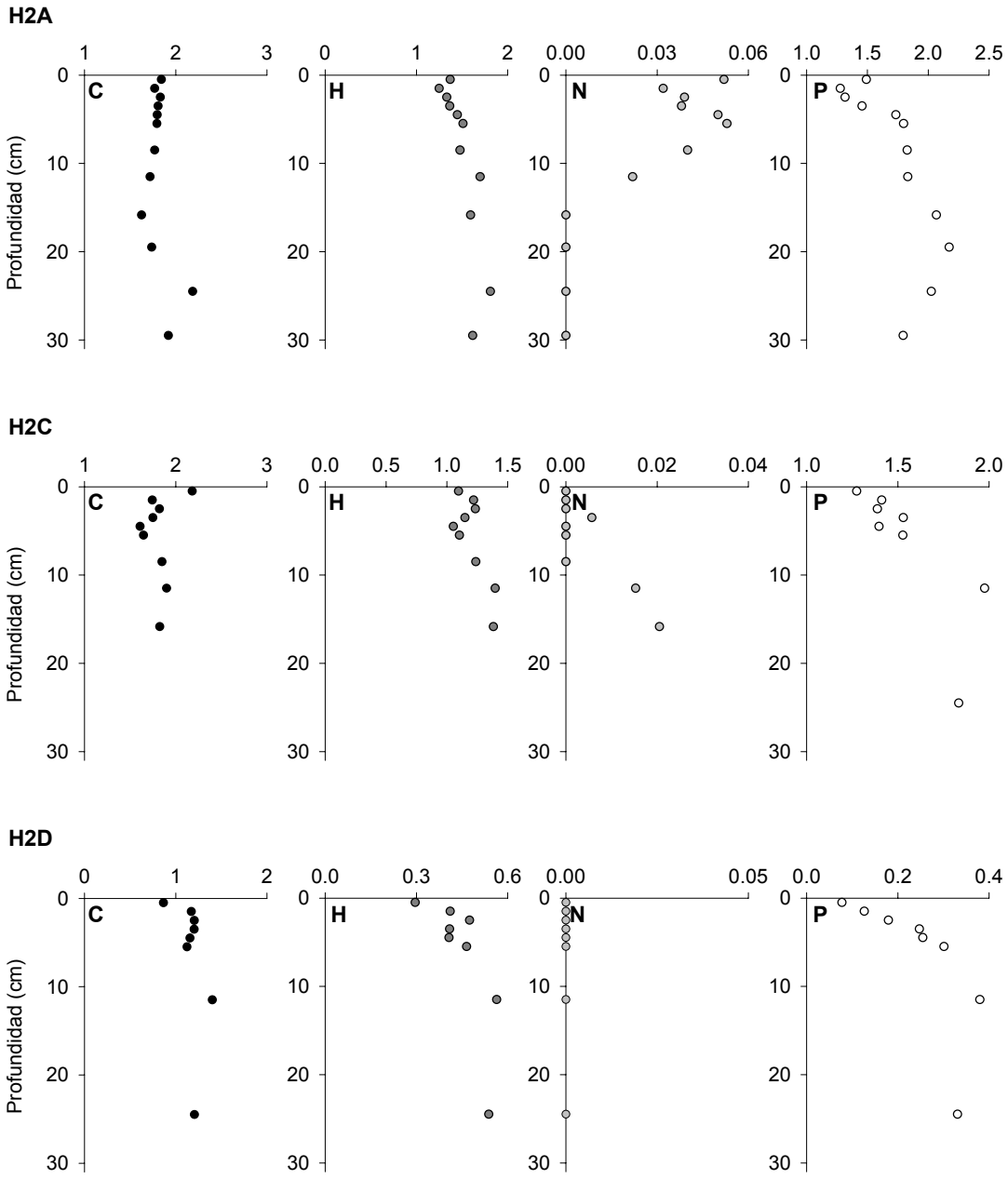


Figura I.5: Análisis elemental (en %) del sedimento de las estaciones de H2.

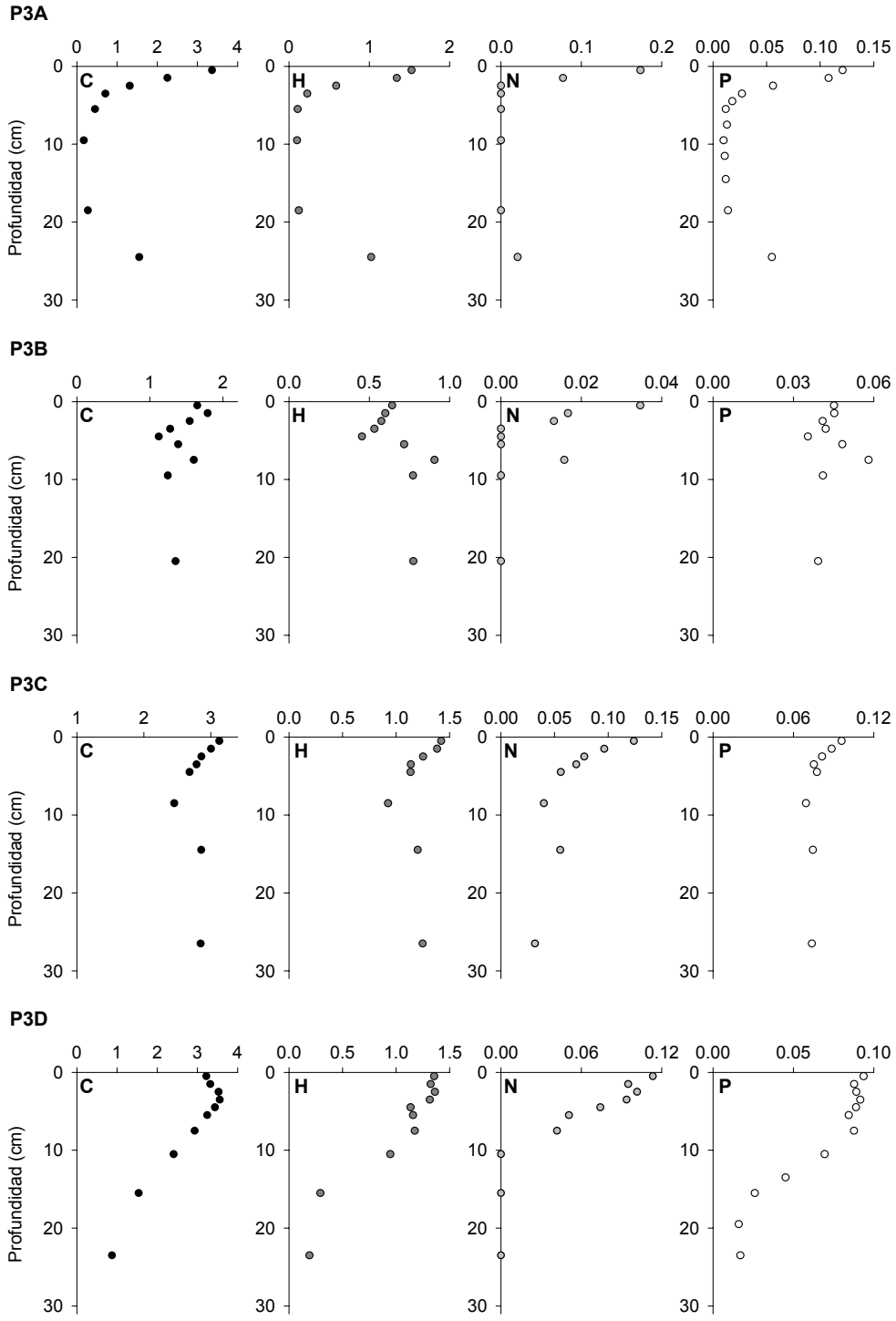


Figura I.6: Análisis elemental (en %) del sedimento de las estaciones de P3.

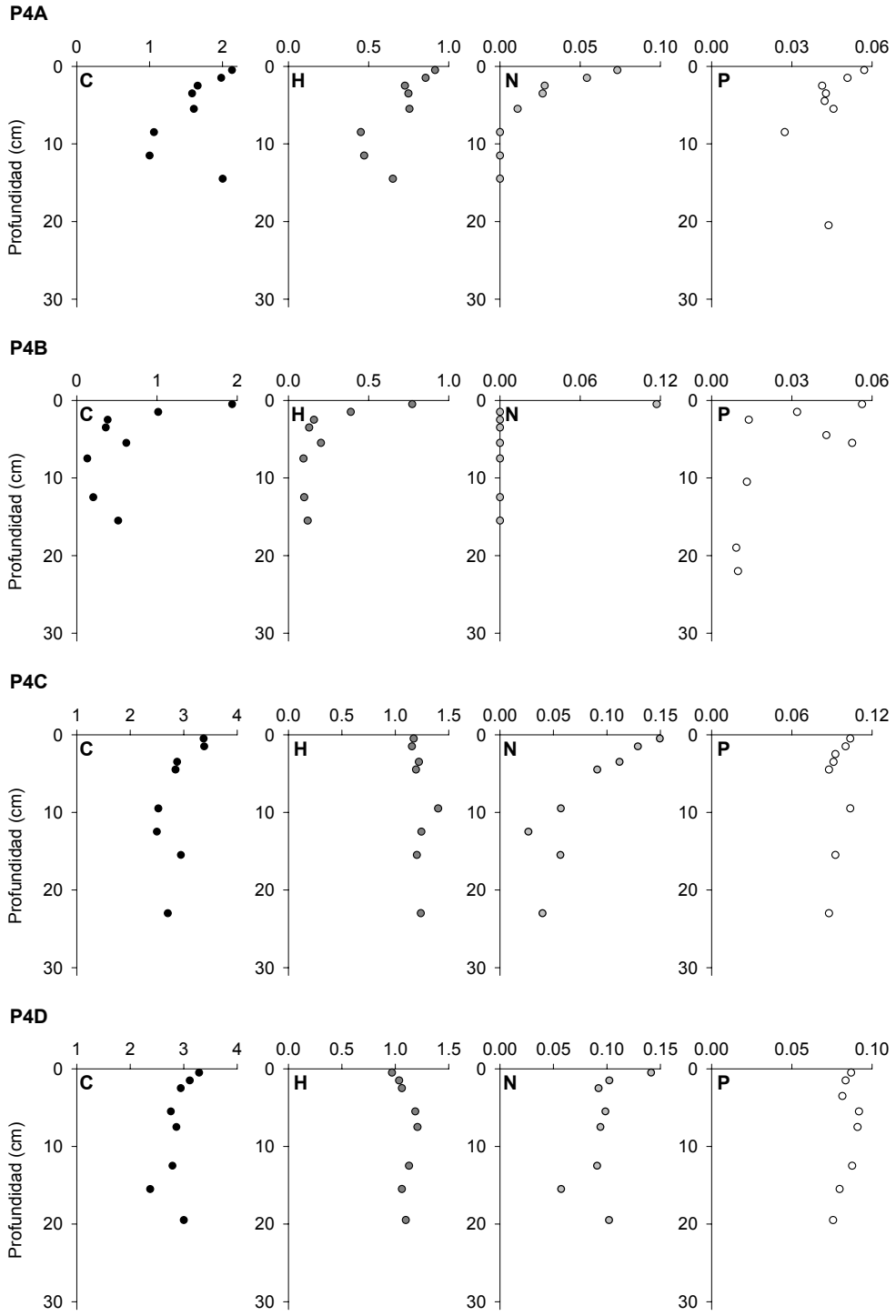


Figura I.7: Análisis elemental (en %) del sedimento de las estaciones de P4.

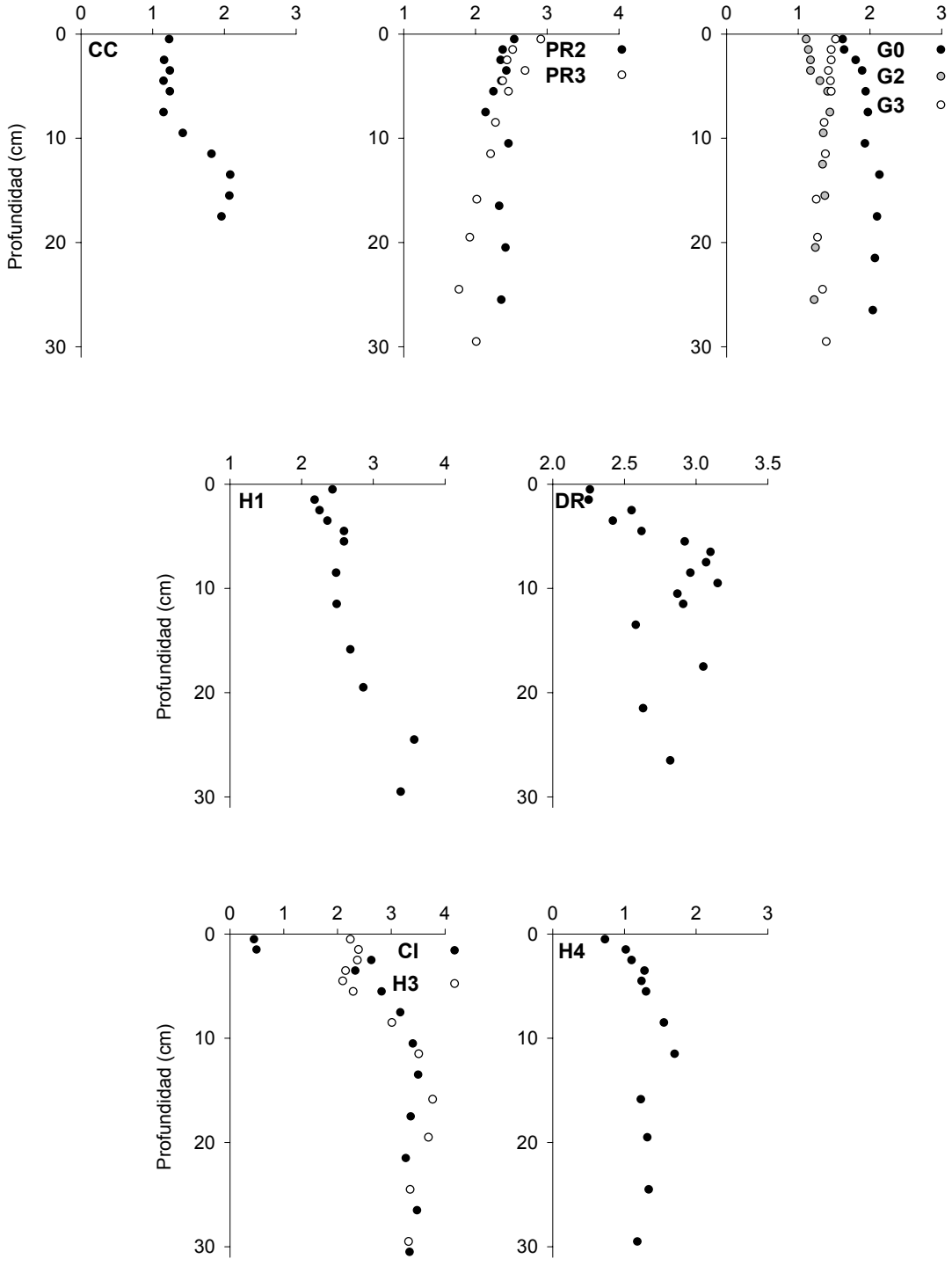


Figura I.8: Distribución del contenido de carbono orgánico (en %) en el sedimento de las estaciones del Golfo de Cádiz.

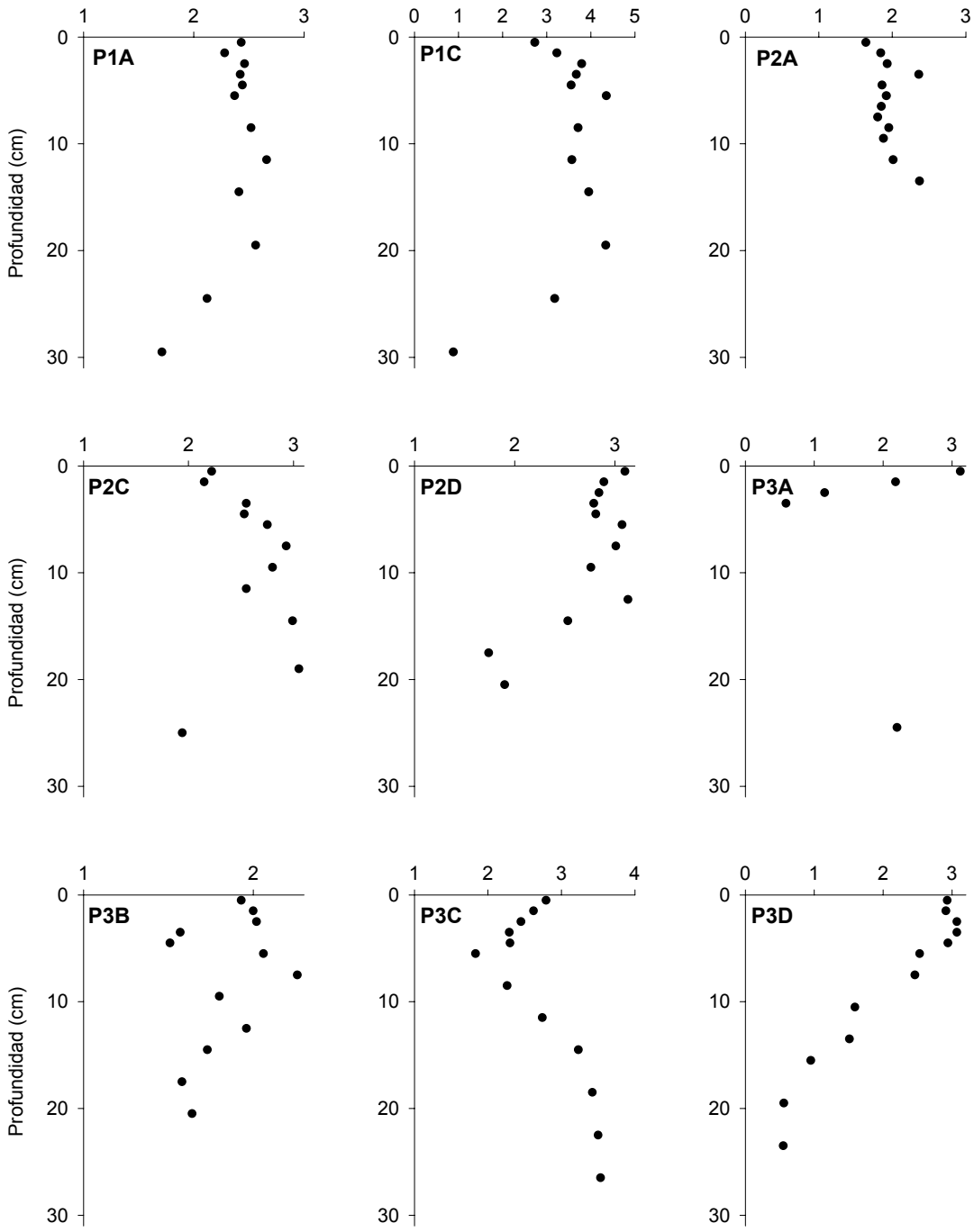


Figura I.9: Distribución del contenido de carbono orgánico (en %) en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

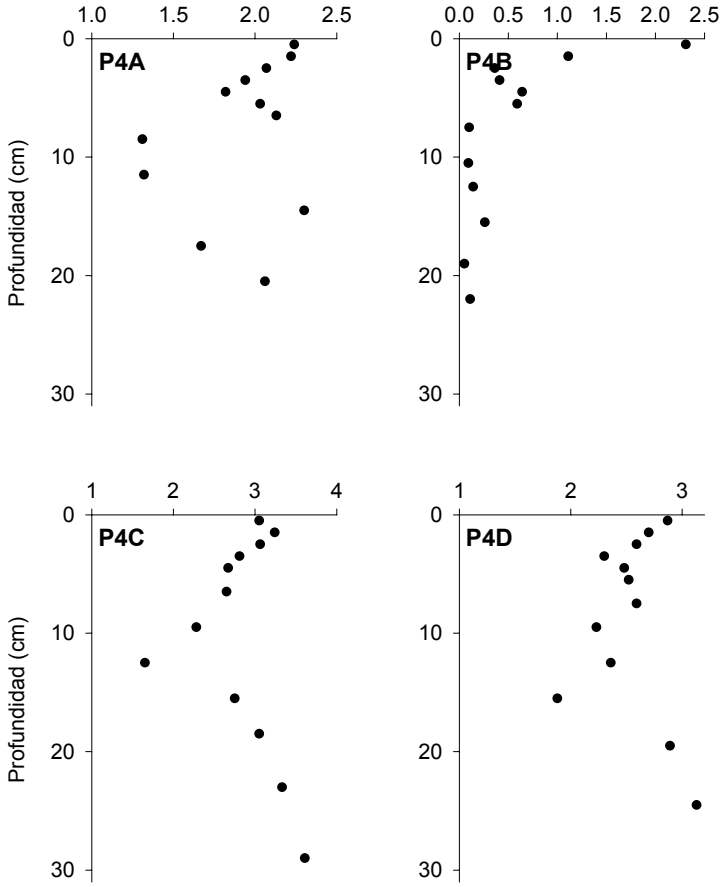


Figura I.10: Distribución del contenido de carbono orgánico (en %) en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

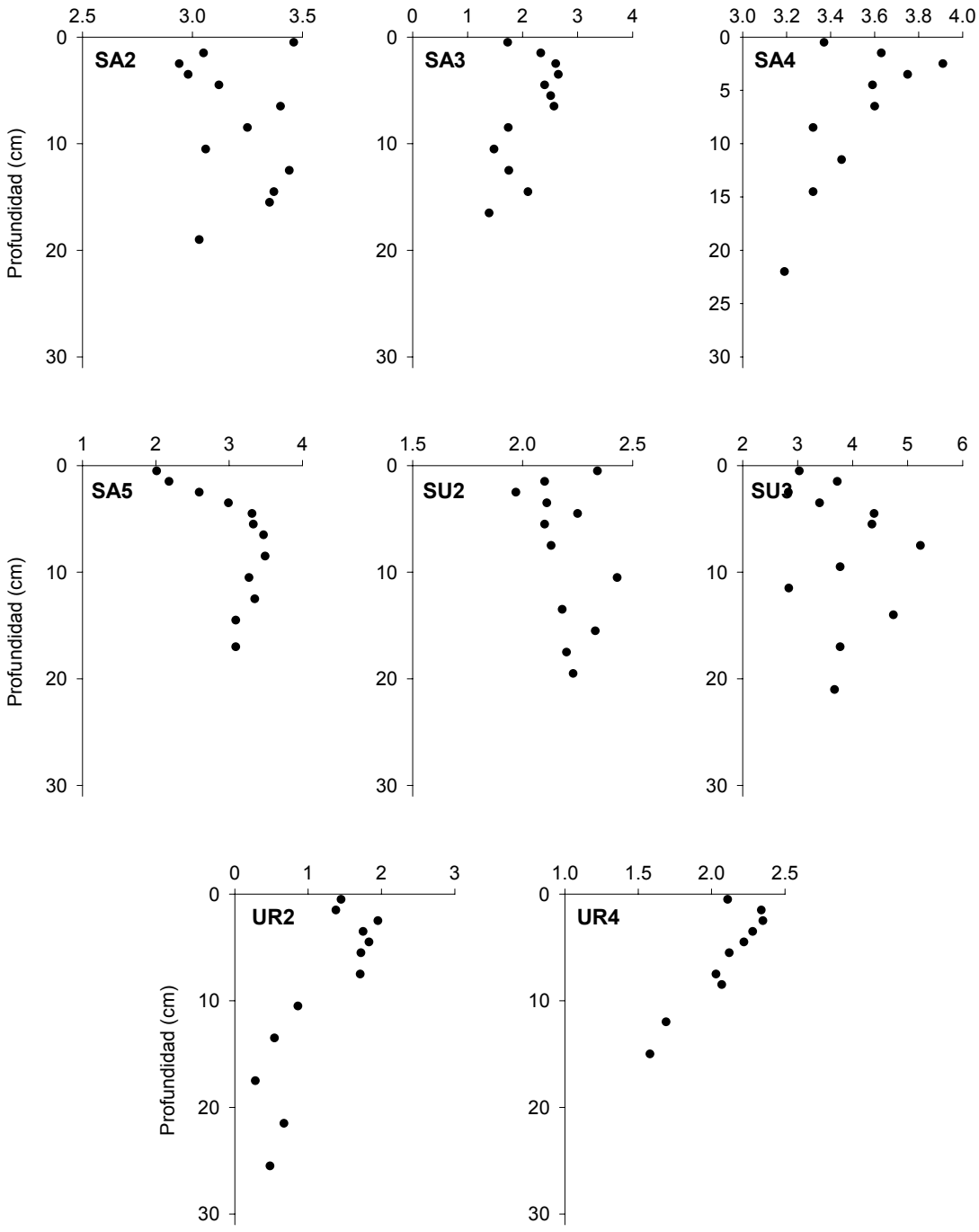


Figura I.11: Distribución del contenido de carbono orgánico (en %) en el sedimento de las estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica.

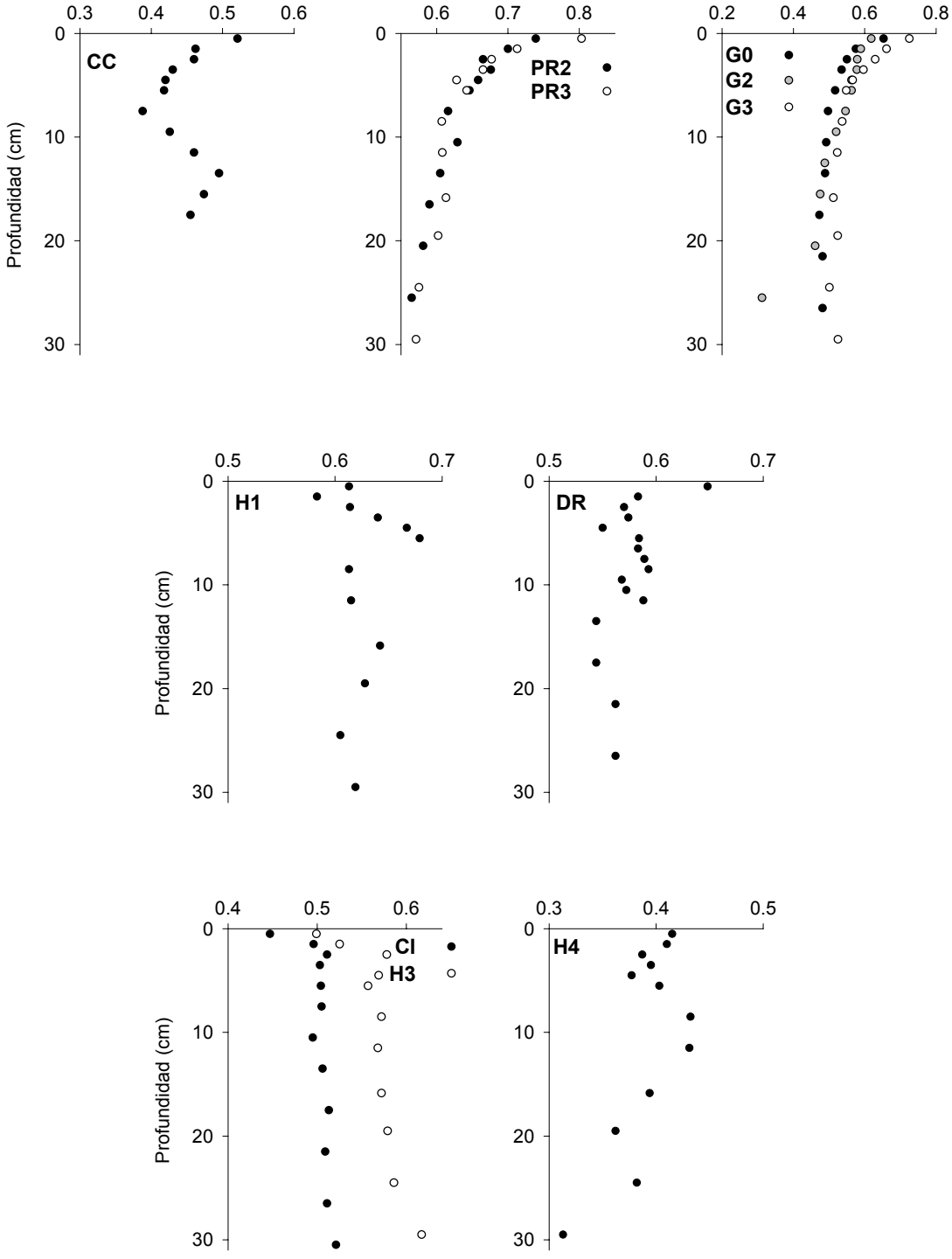


Figura I.12: Perfiles verticales de la porosidad en el sedimento de las estaciones del Golfo de Cádiz.

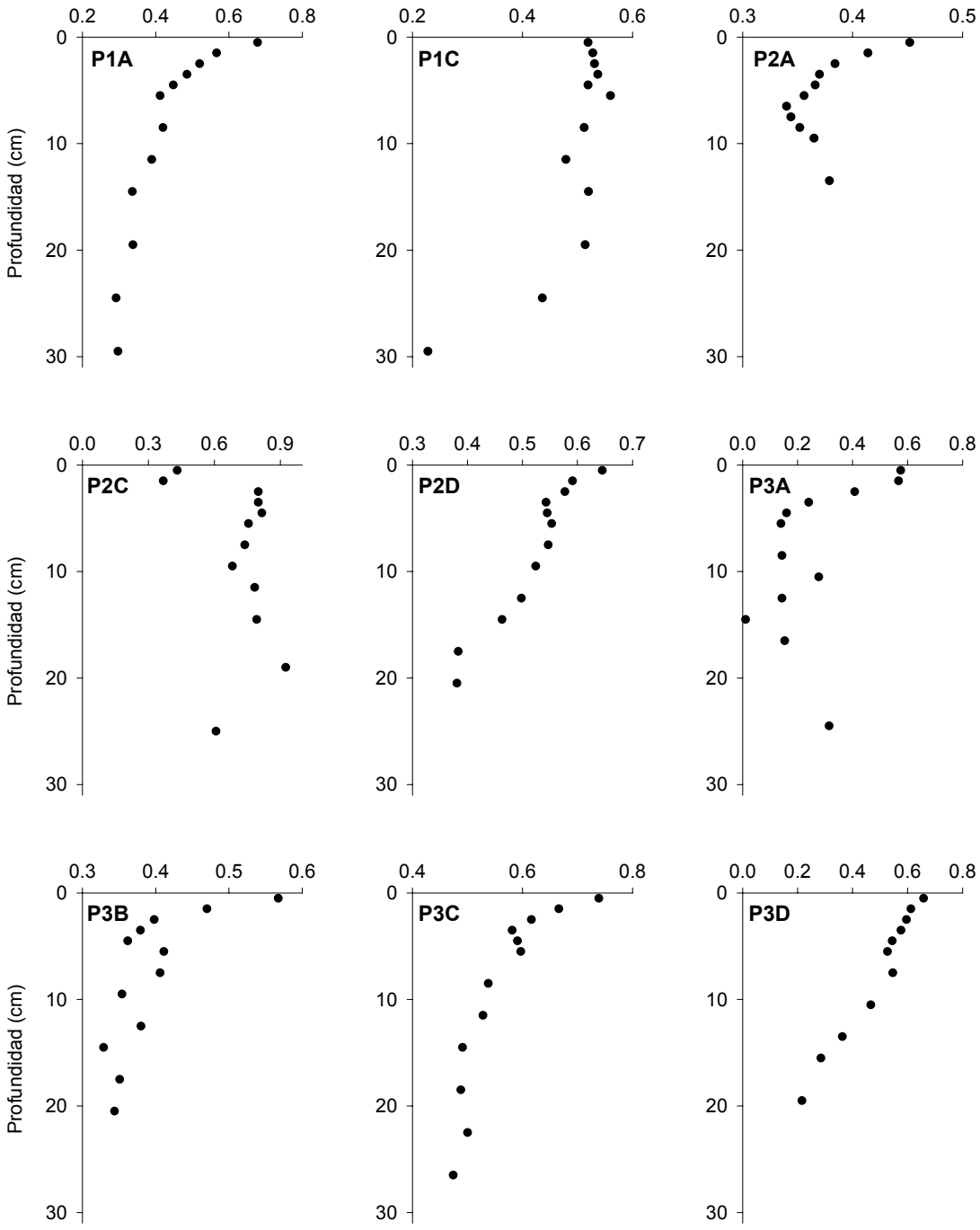


Figura I.13: Perfiles verticales de la porosidad en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

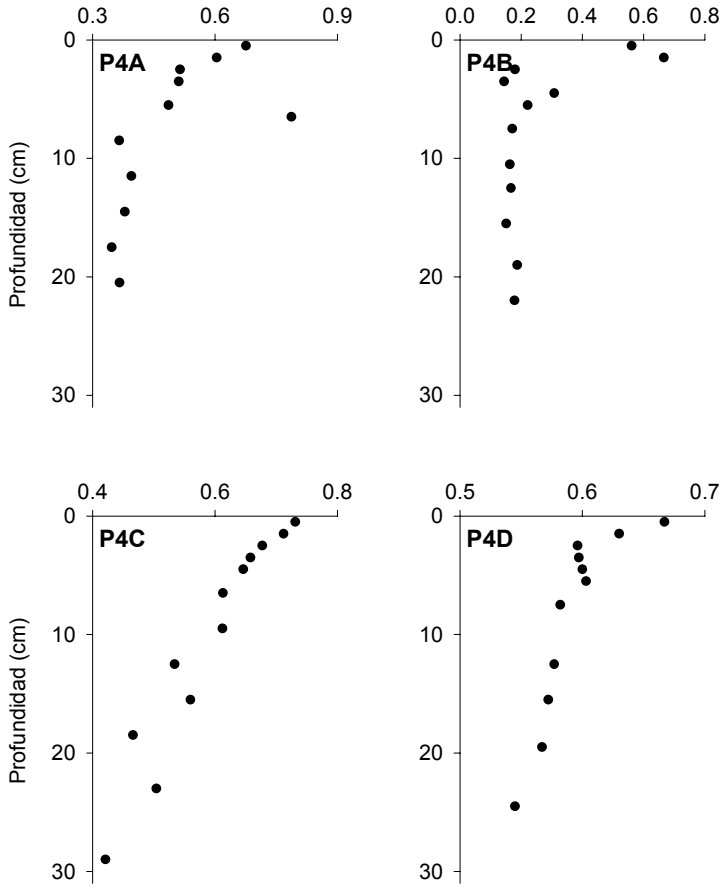


Figura I.14: Perfiles verticales de la porosidad en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

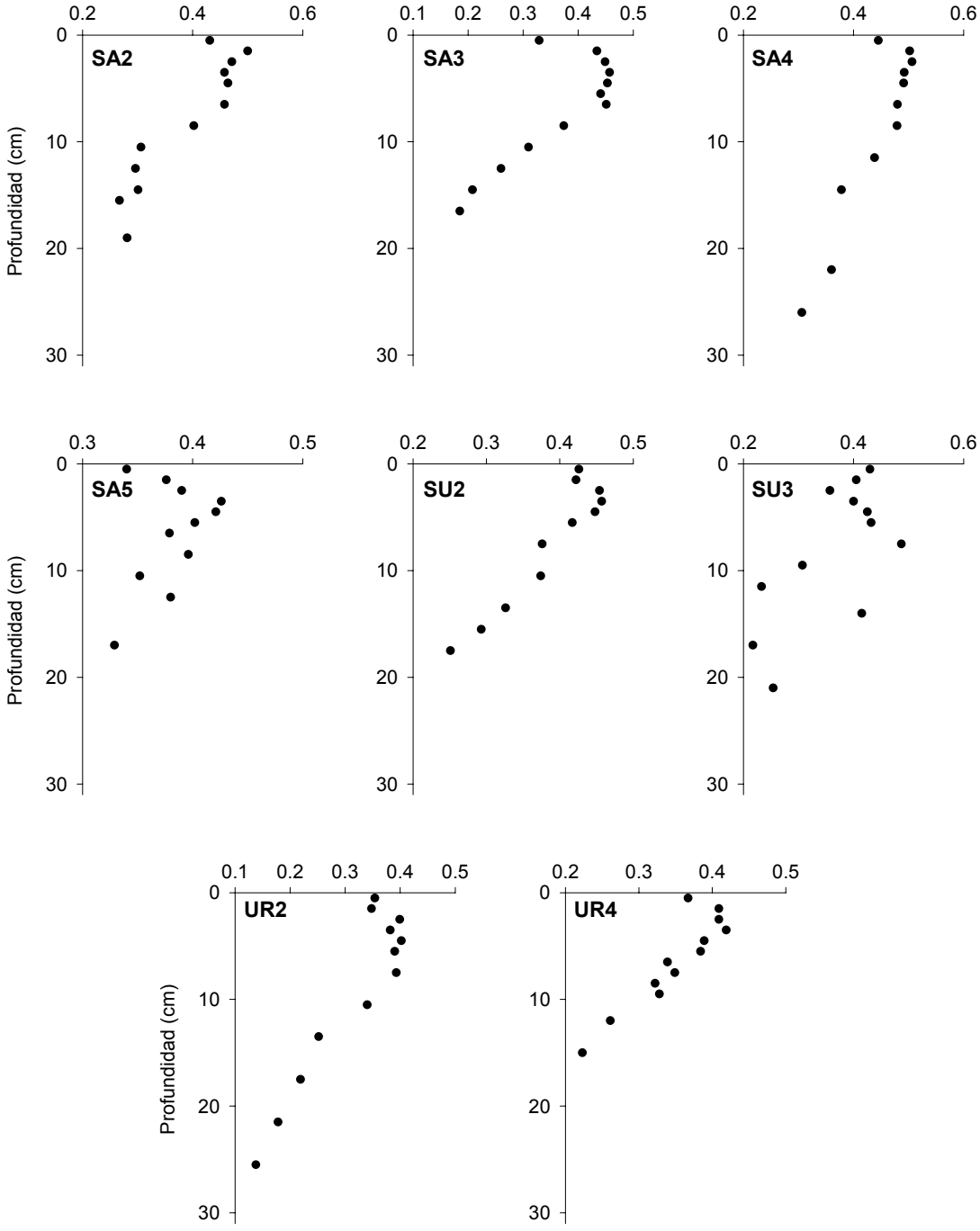


Figura I.15: Perfiles verticales de la porosidad en el sedimento de las estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica.

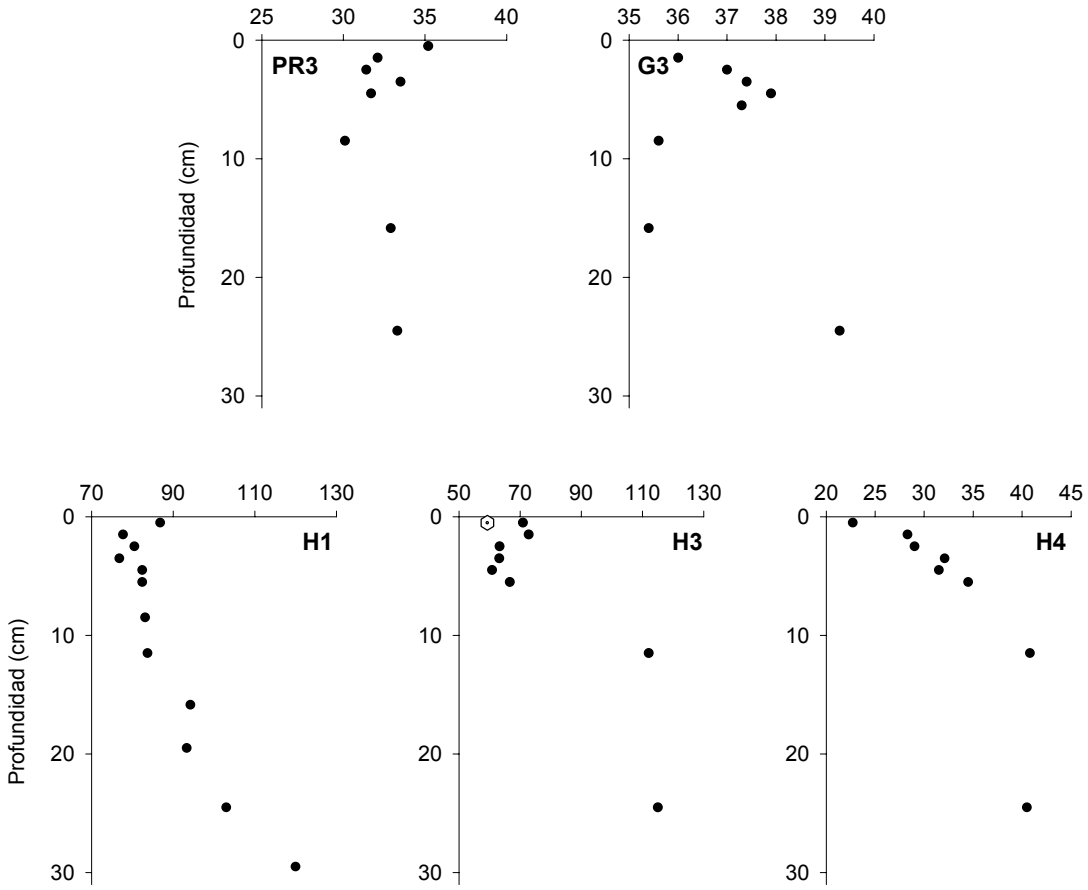


Figura I.16: Distribución de Fe total (en $mg \cdot g^{-1}$) en el sedimento de las estaciones del Golfo de Cádiz. En la gráfica correspondiente a la estación H3 se ha adjuntado el dato de la draga de la estación H2.

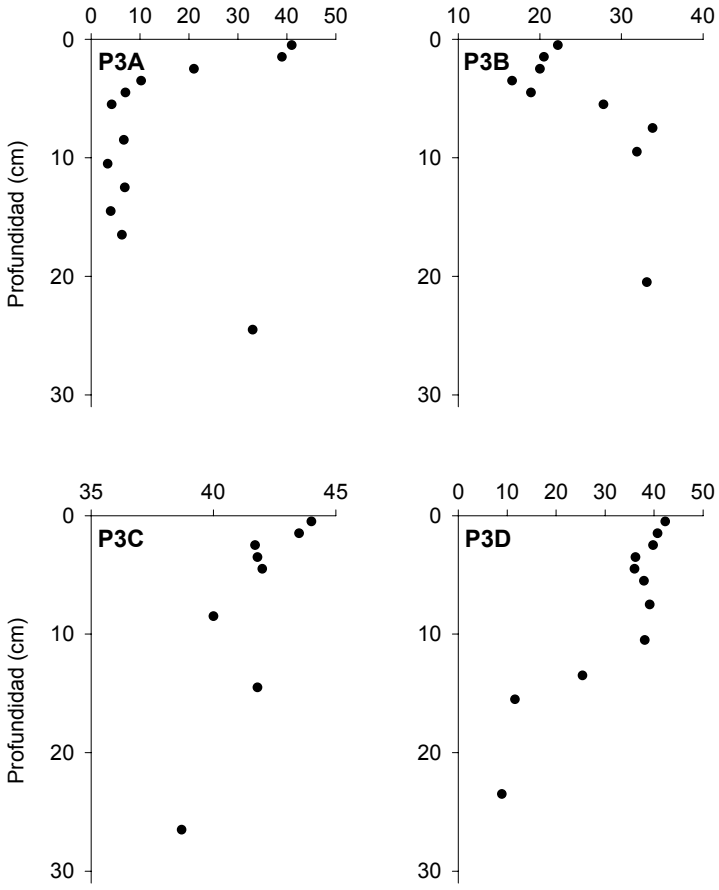


Figura I.17: Distribución del Fe total (en $mg \cdot g^{-1}$) en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

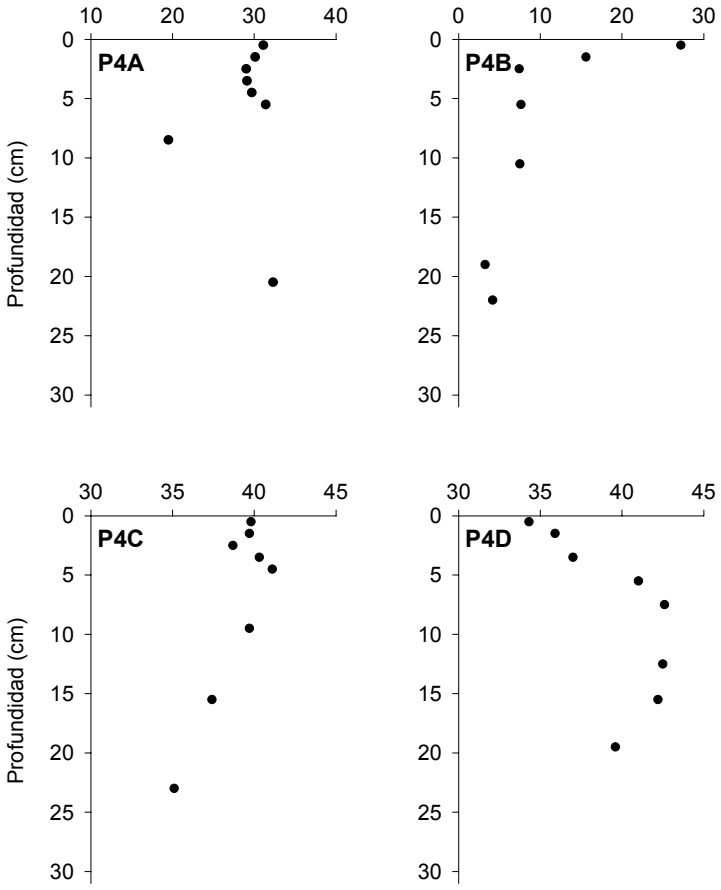


Figura I.18: Distribución del Fe total (en $mg \cdot g^{-1}$) en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

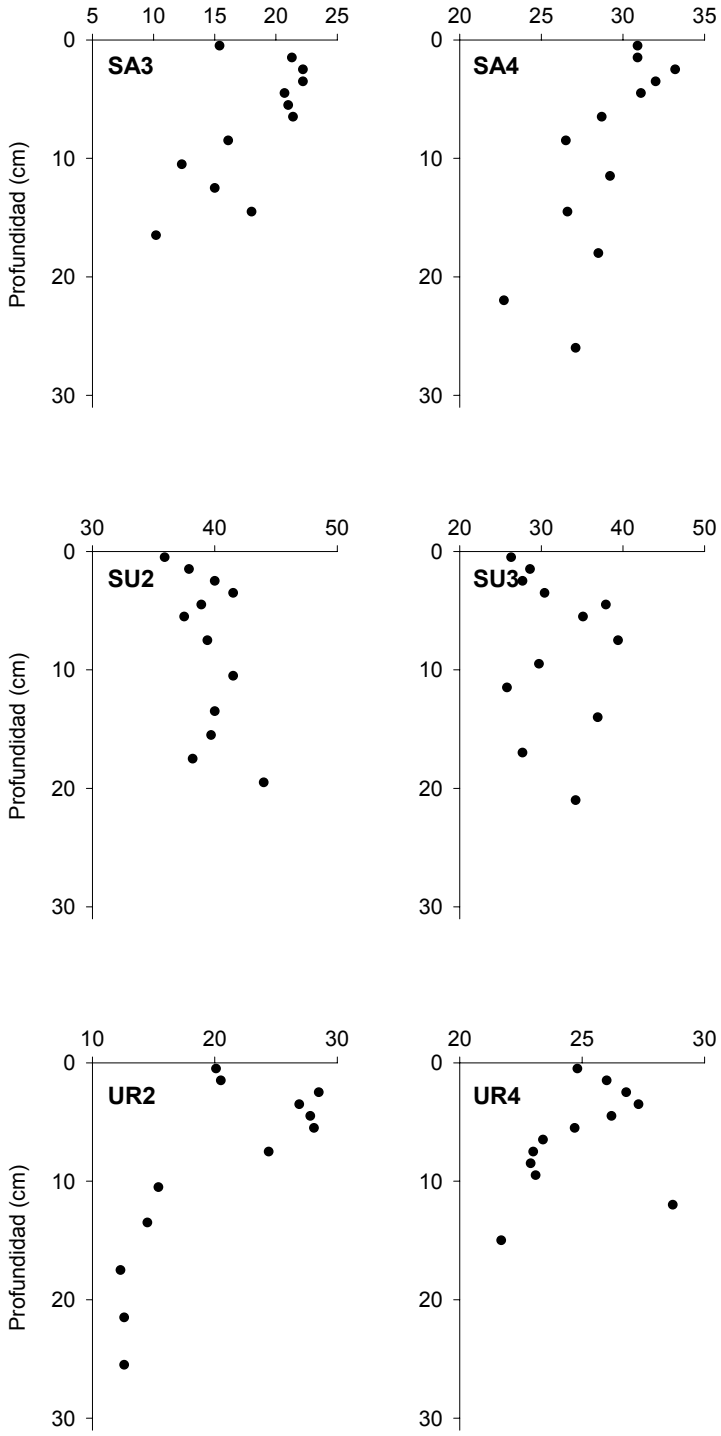


Figura I.19: Distribución del Fe total (en $mg \cdot g^{-1}$) en el sedimento de las estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica.

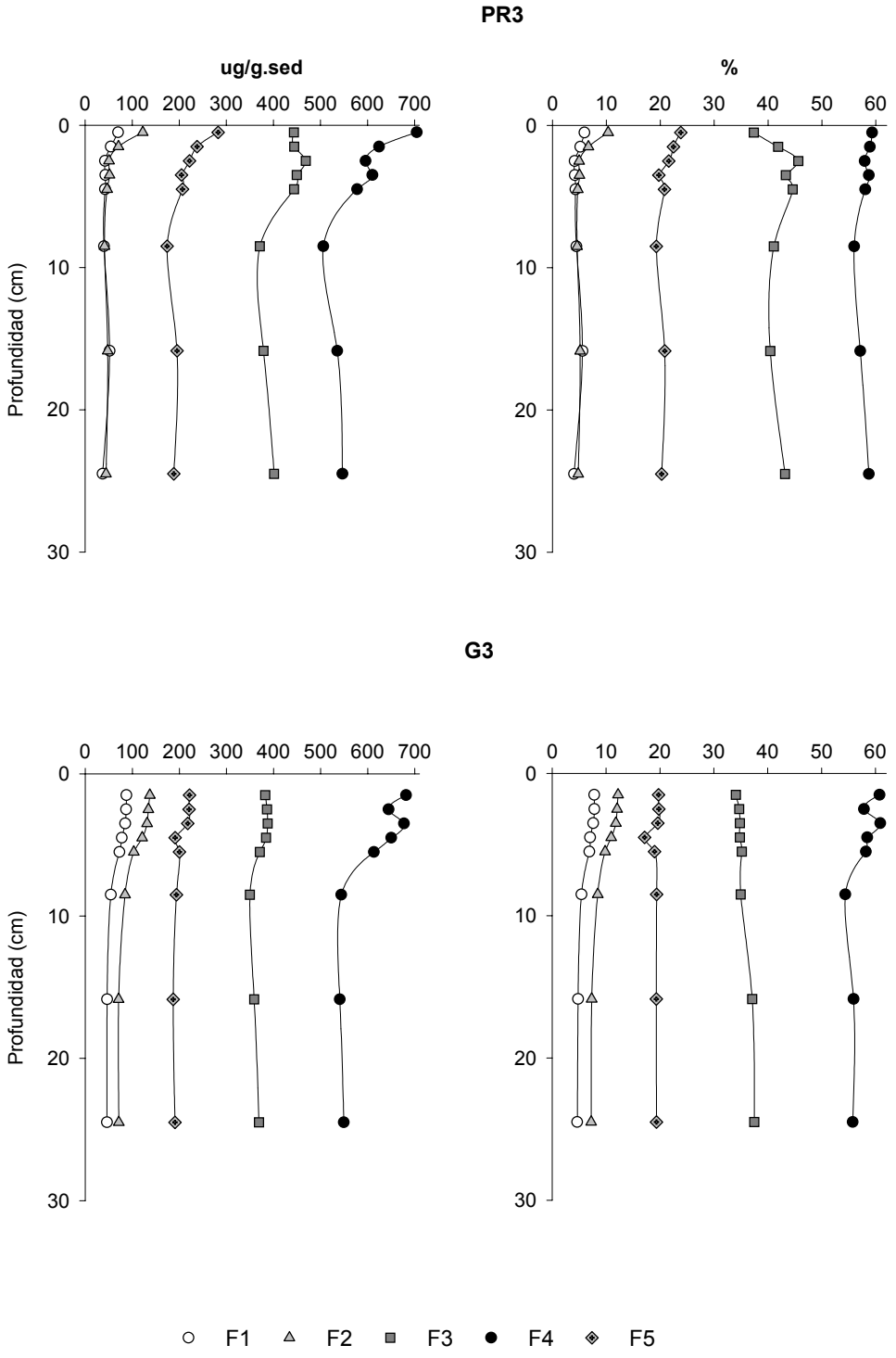


Figura I.20: Especiación de fósforo en el sedimento de las estaciones de la Bahía de Cádiz.

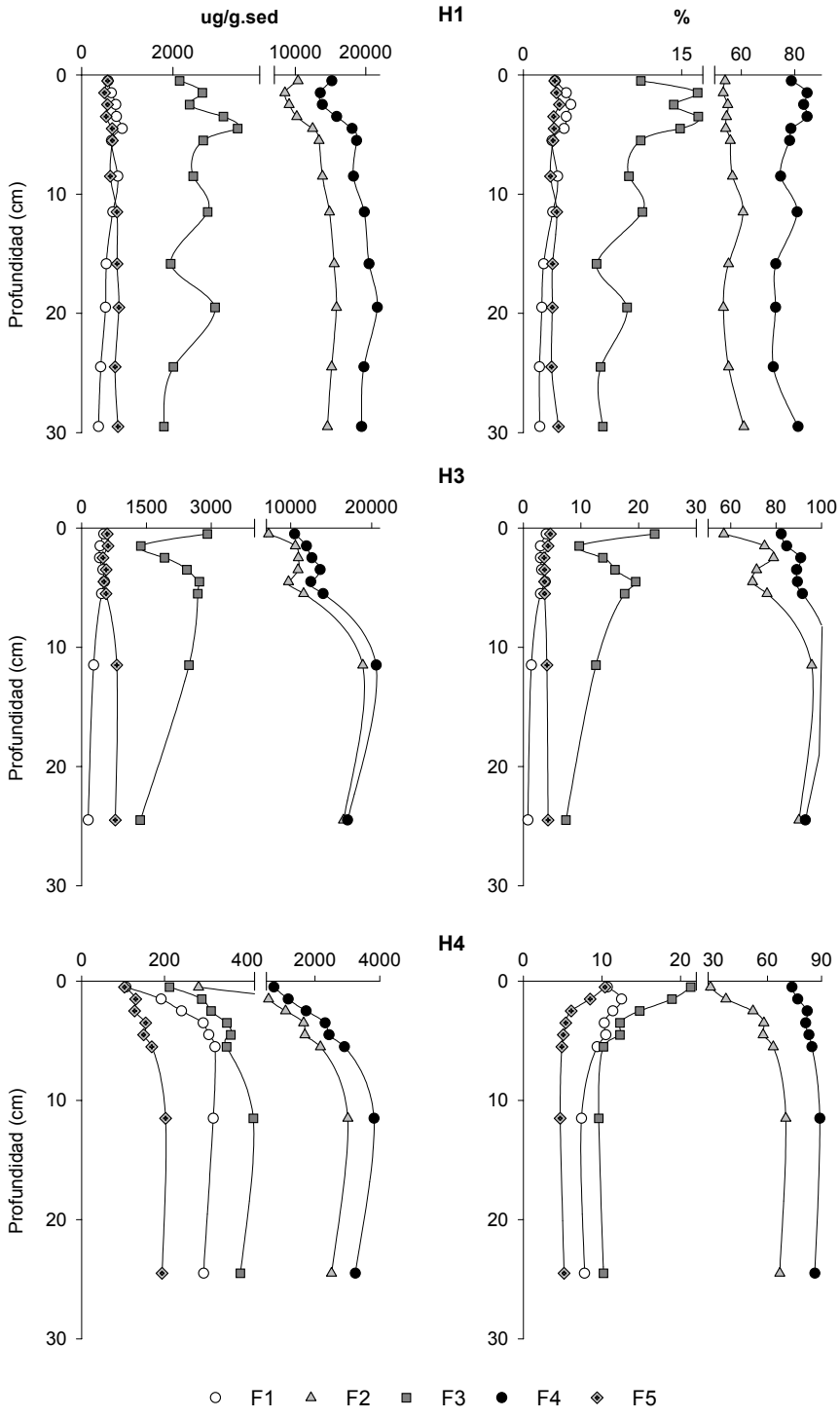


Figura I.21: Especiación de fósforo en el sedimento de las estaciones de la desembocadura del Tinto y el Odiel.

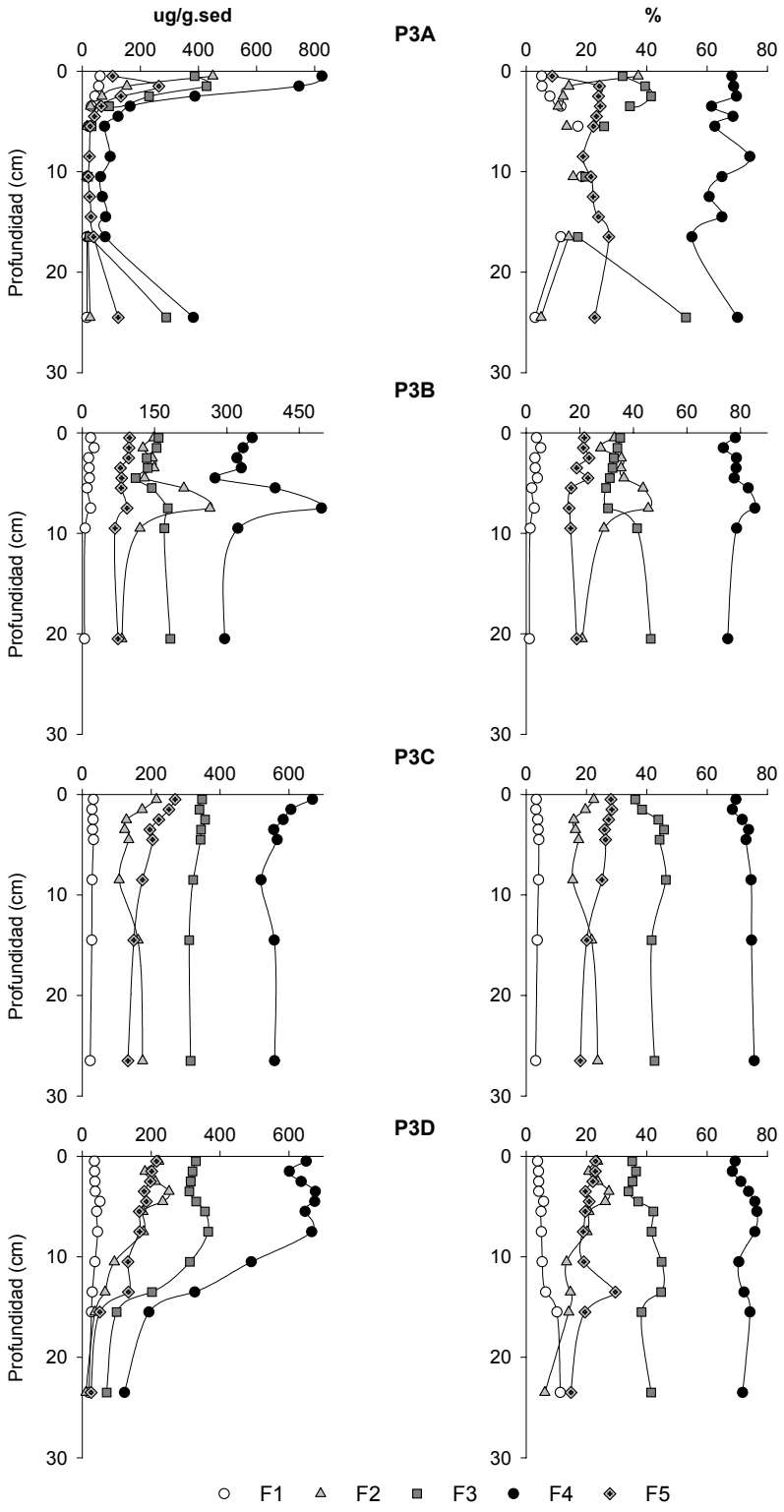


Figura I.22: Especiación de fósforo en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

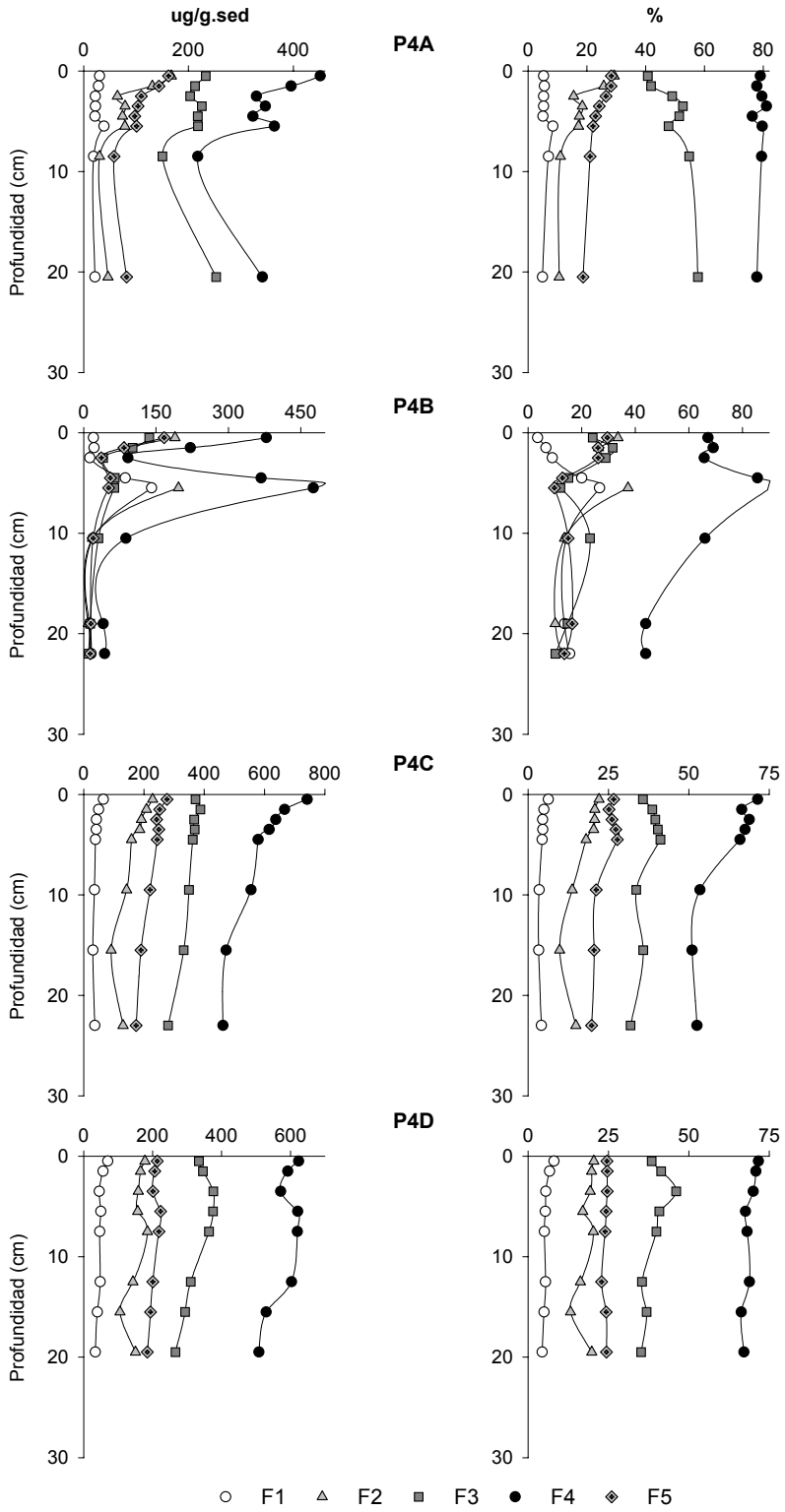


Figura I.23: Especiación de fósforo en el sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

ANEXO II

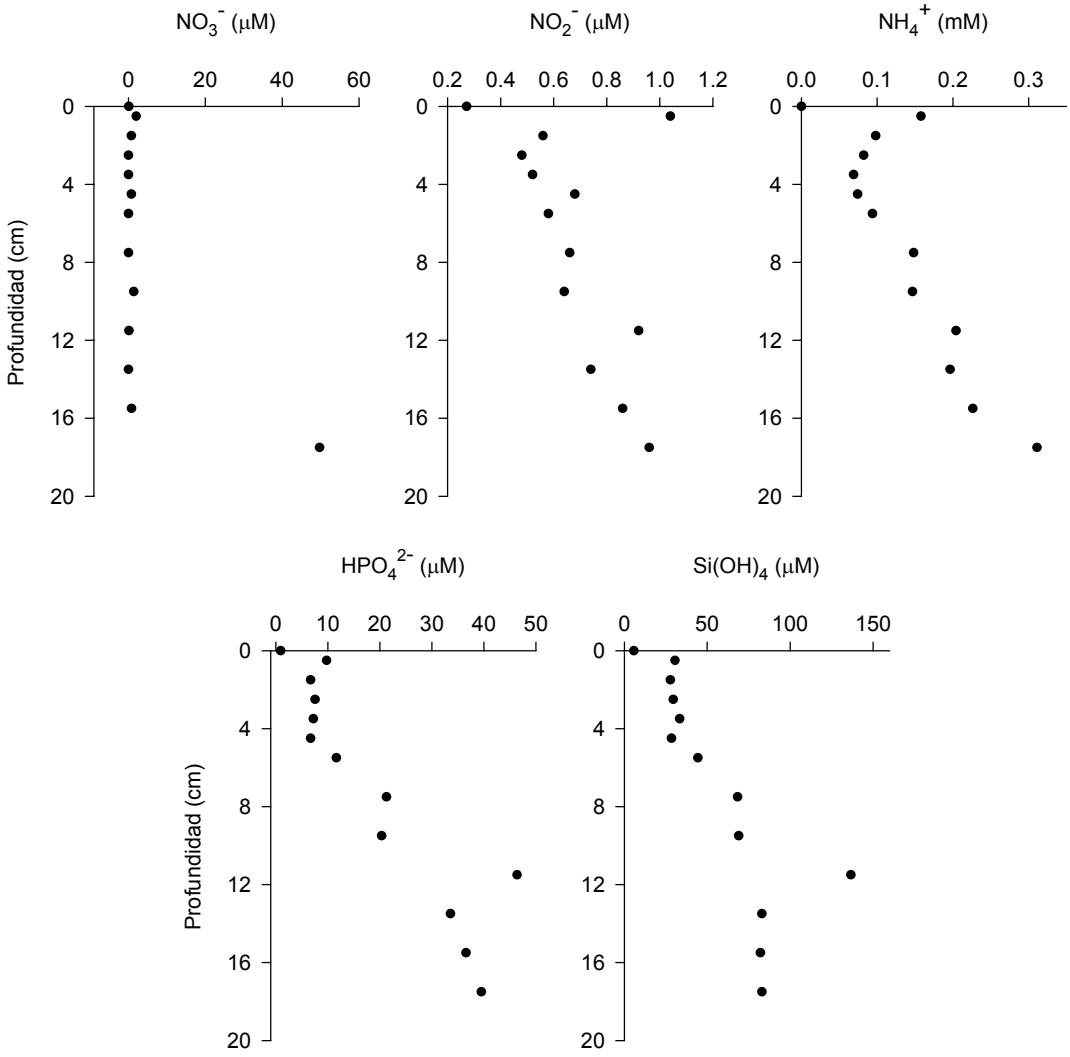


Figura II.1: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación CC.

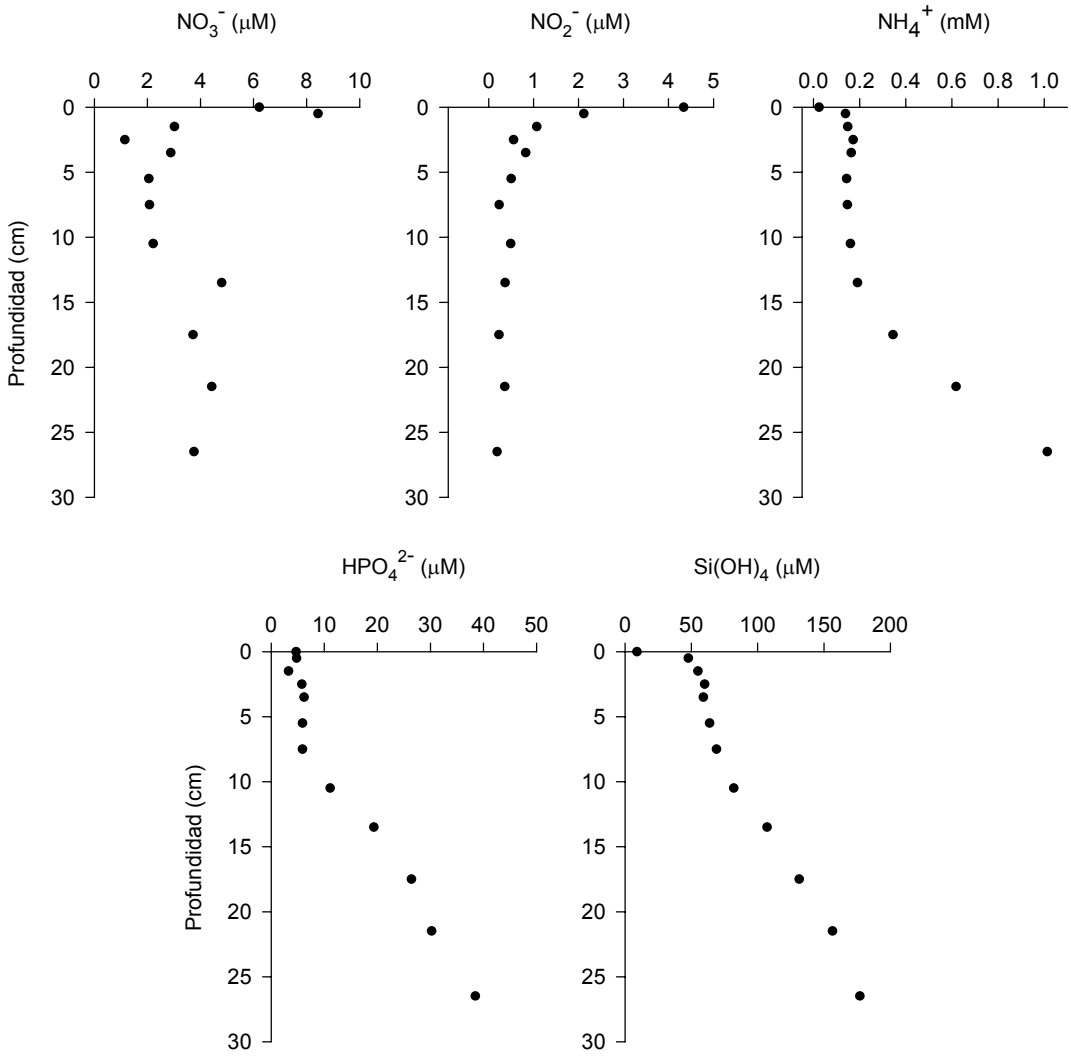


Figura II.2: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación G0.

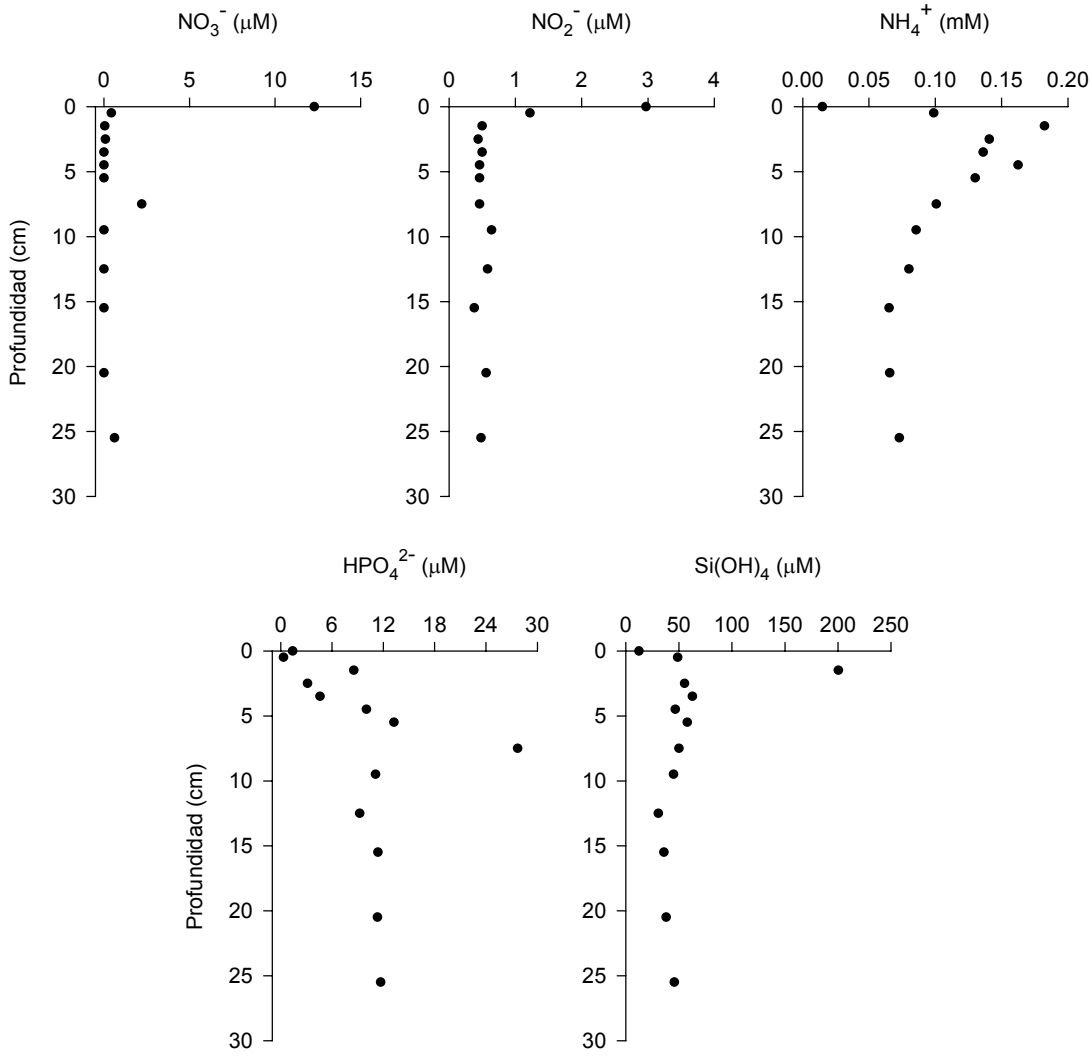


Figura II.3: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación G2.

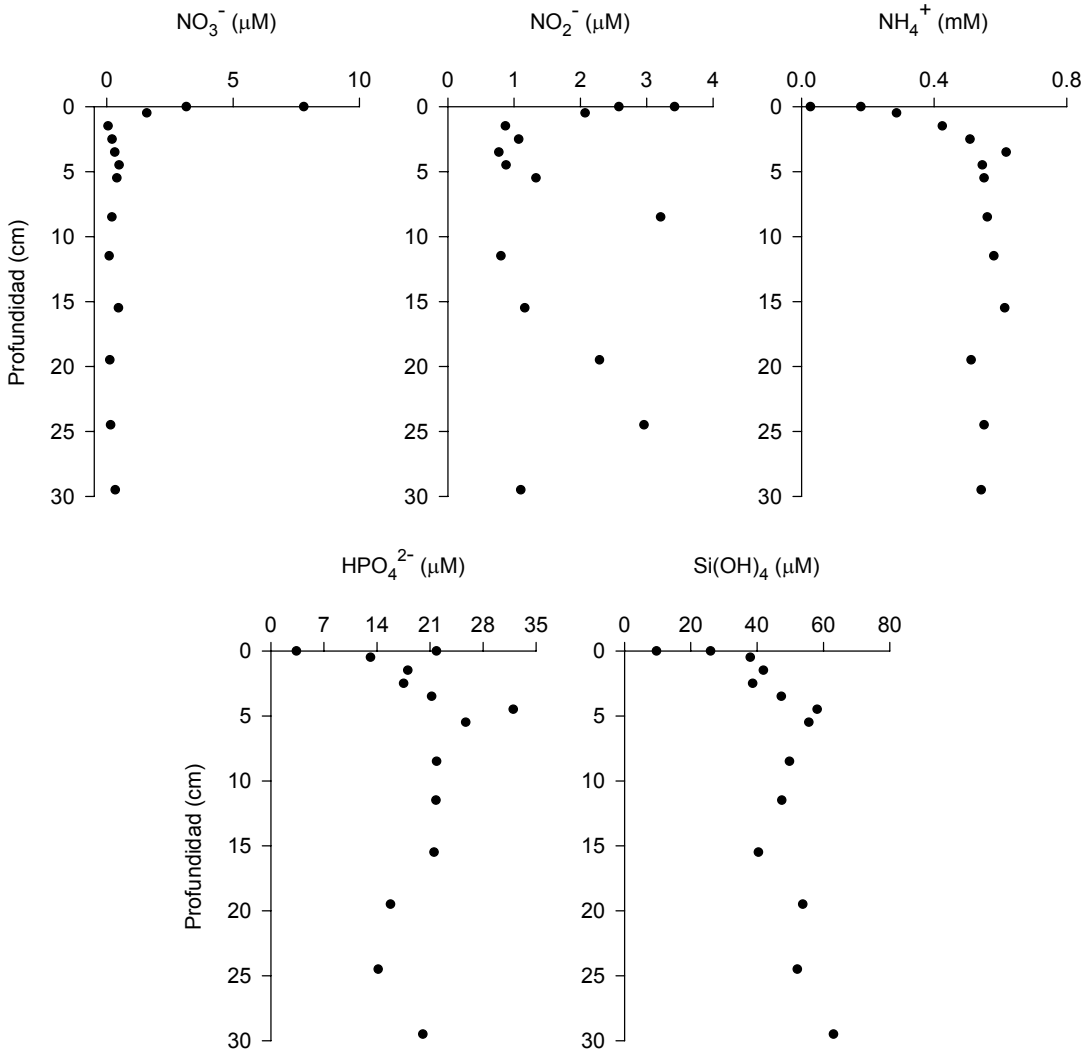


Figura II.4: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación G3.

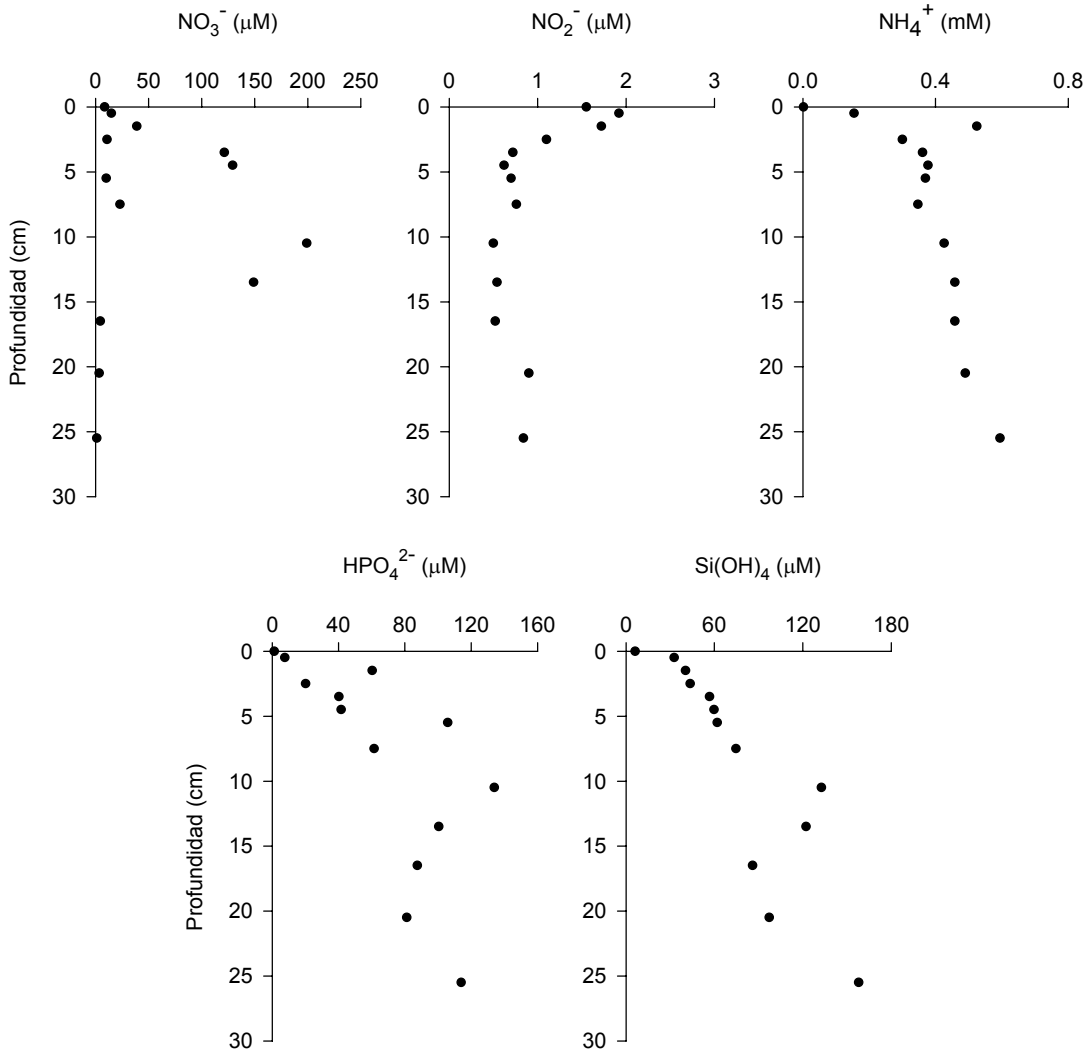


Figura II.5: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación PR2.

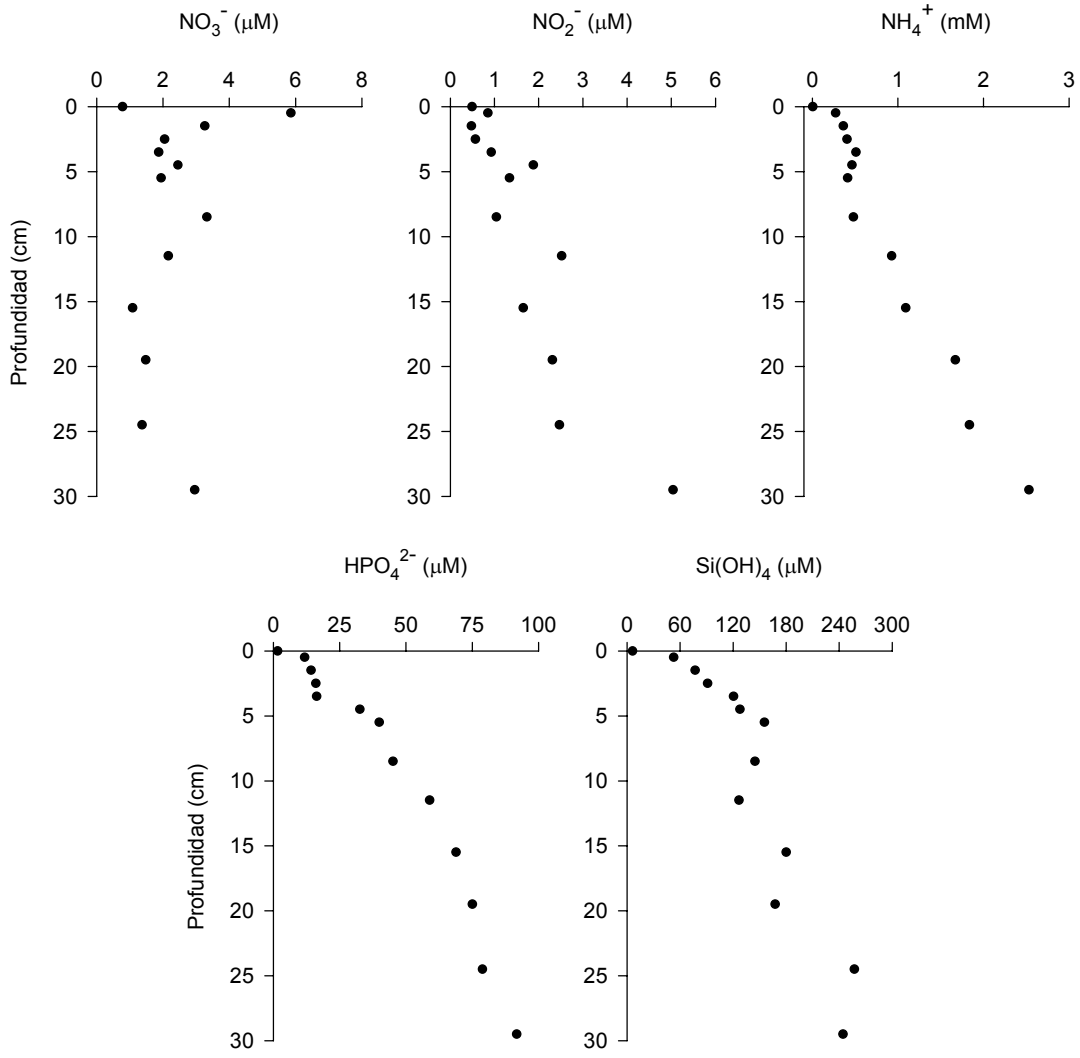


Figura II.6 : Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación PR3.

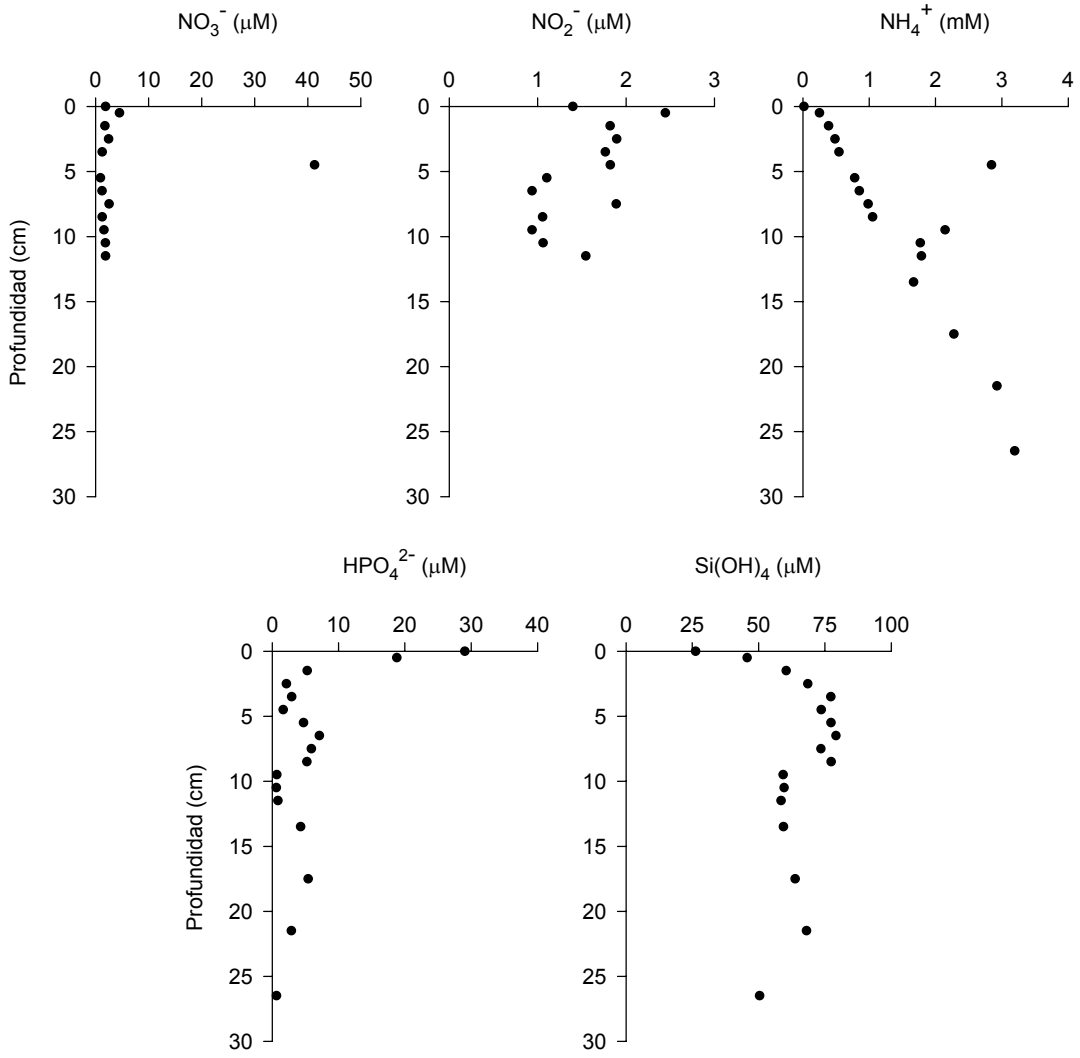


Figura II.7: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación DR.

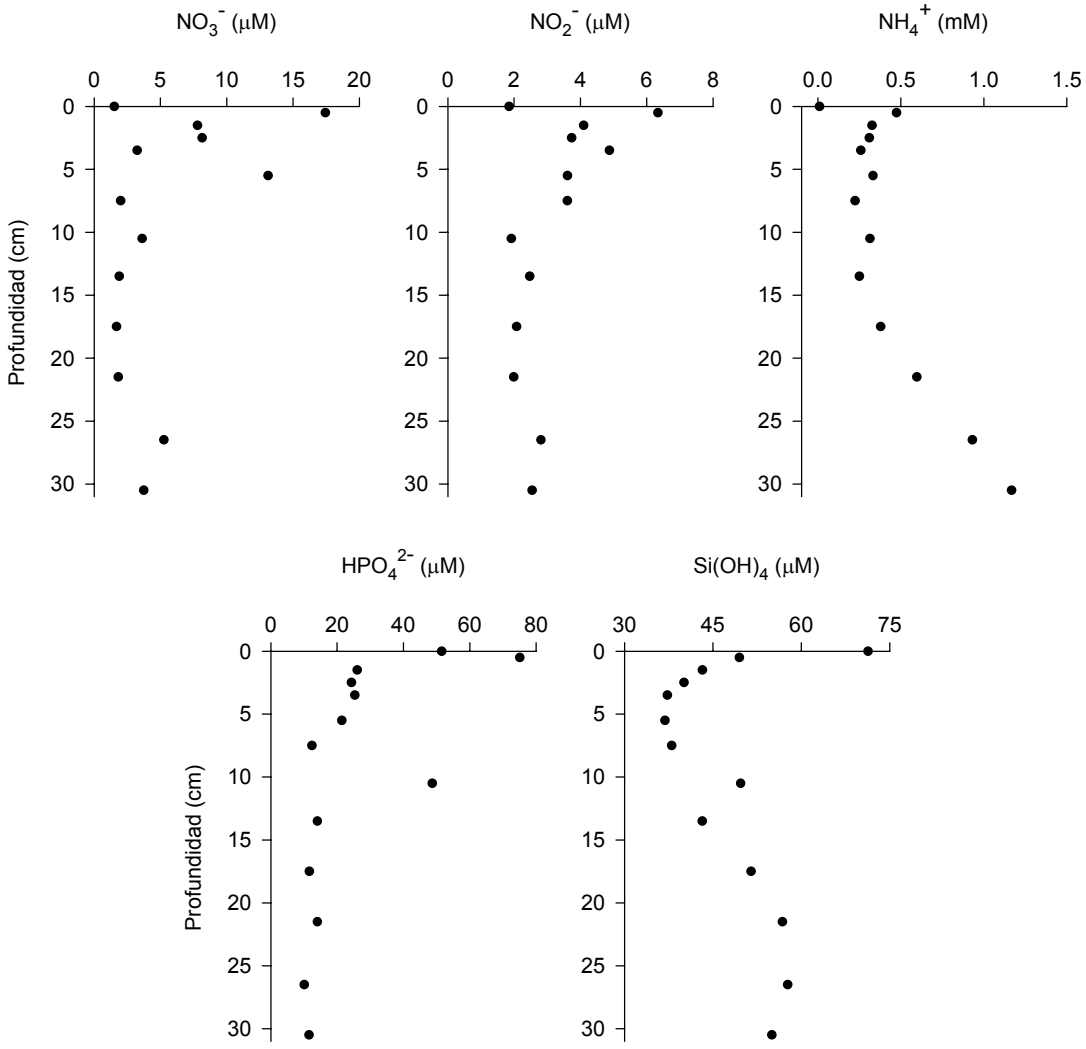


Figura II.8: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación CI.

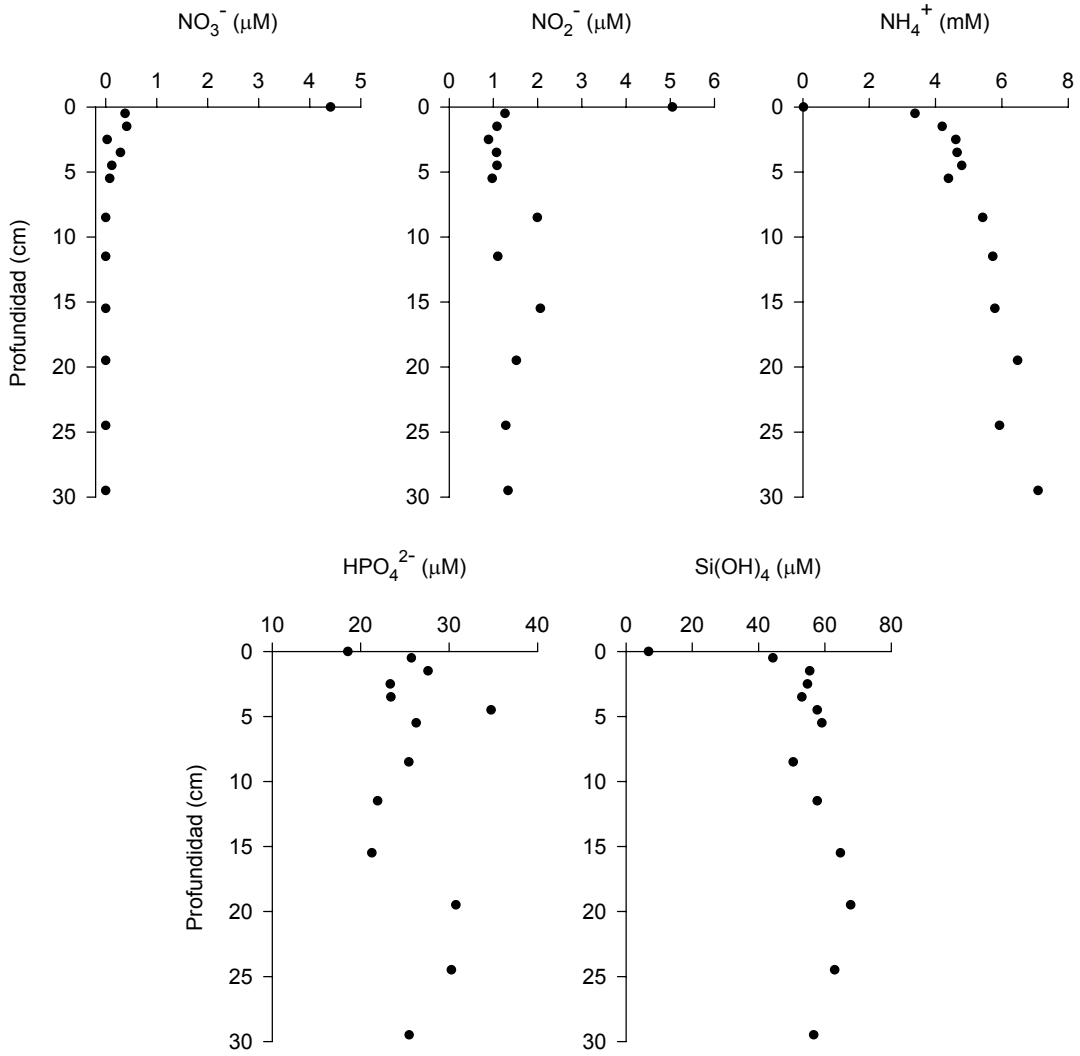


Figura II.9: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación H1.

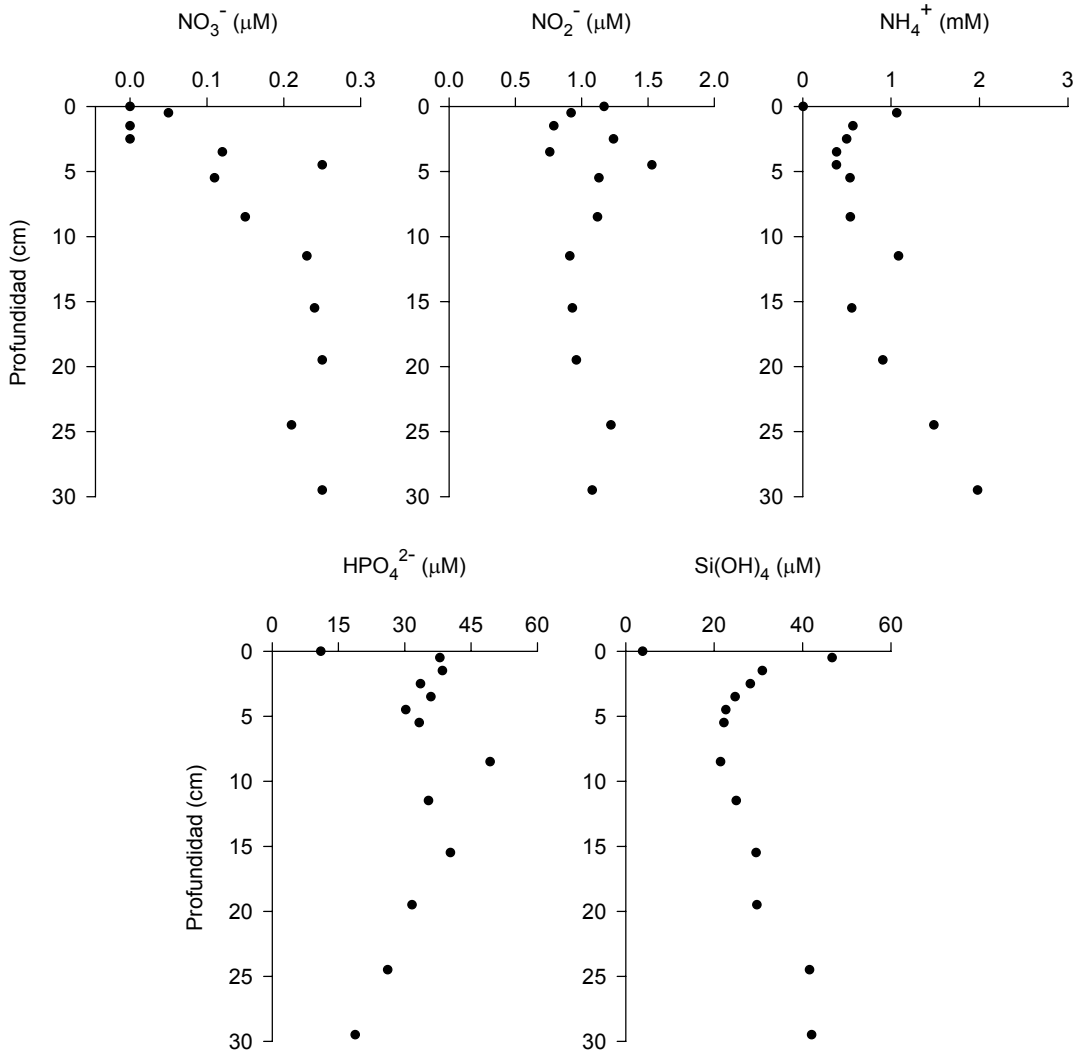


Figura II.10: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación H3.

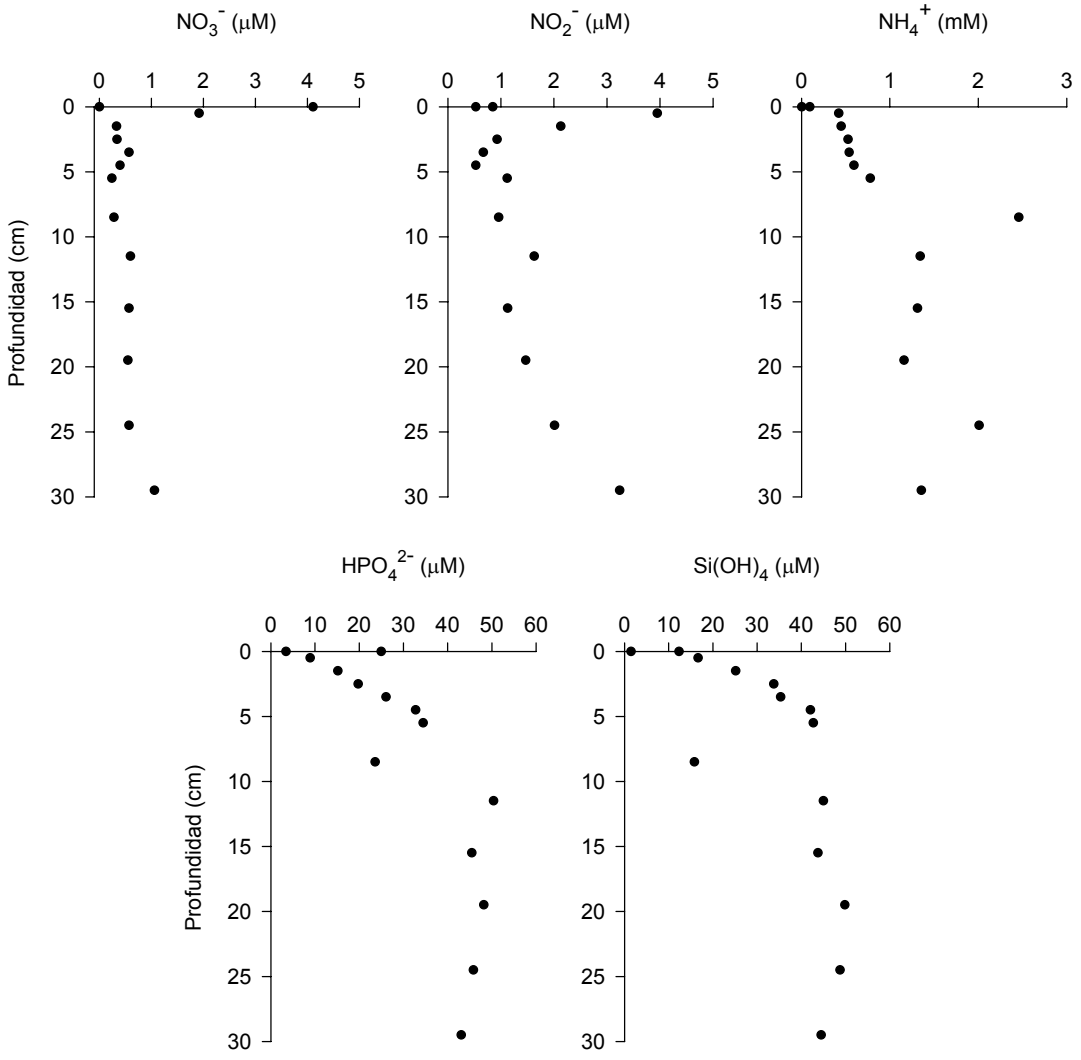


Figura II.11: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación H4.

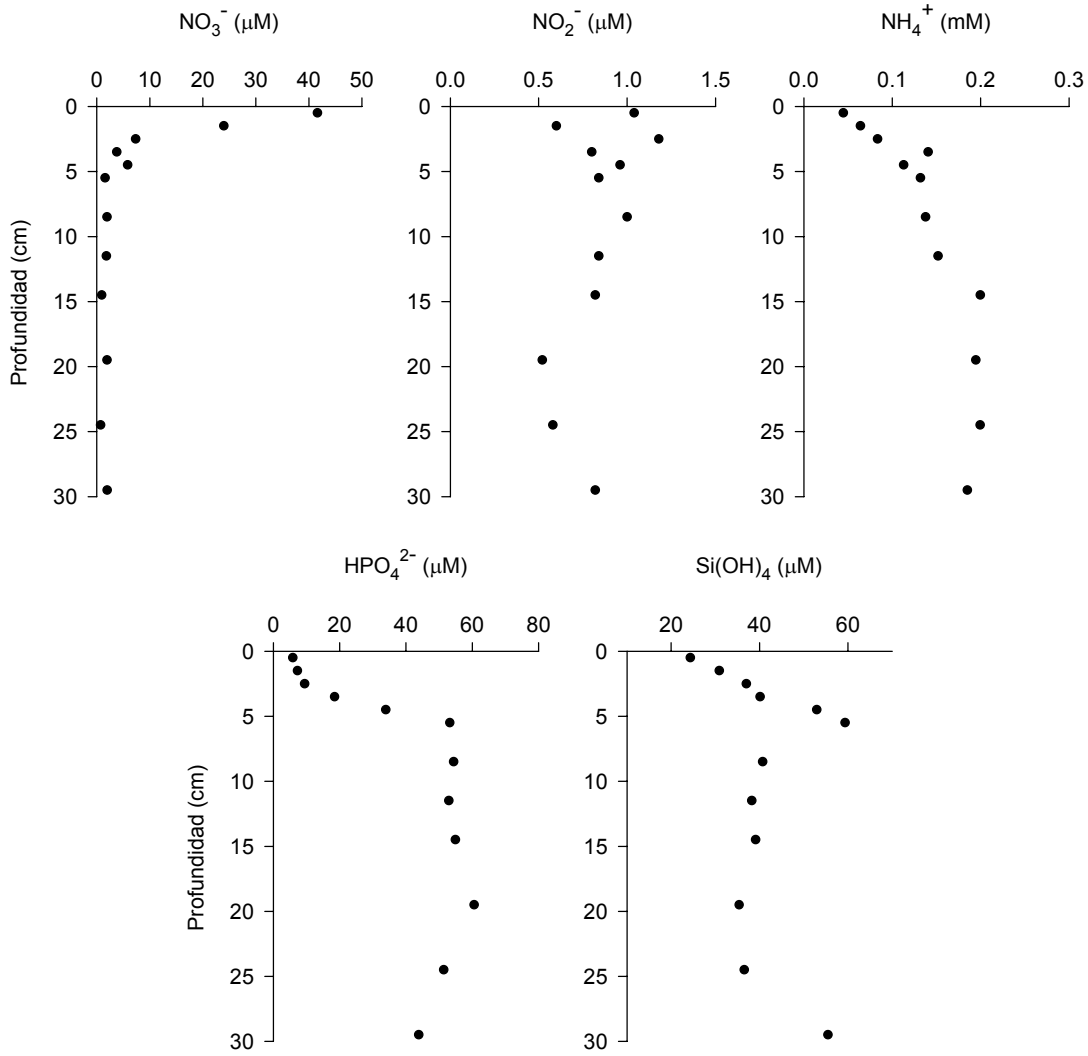


Figura II.12: Distribición de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P1A.

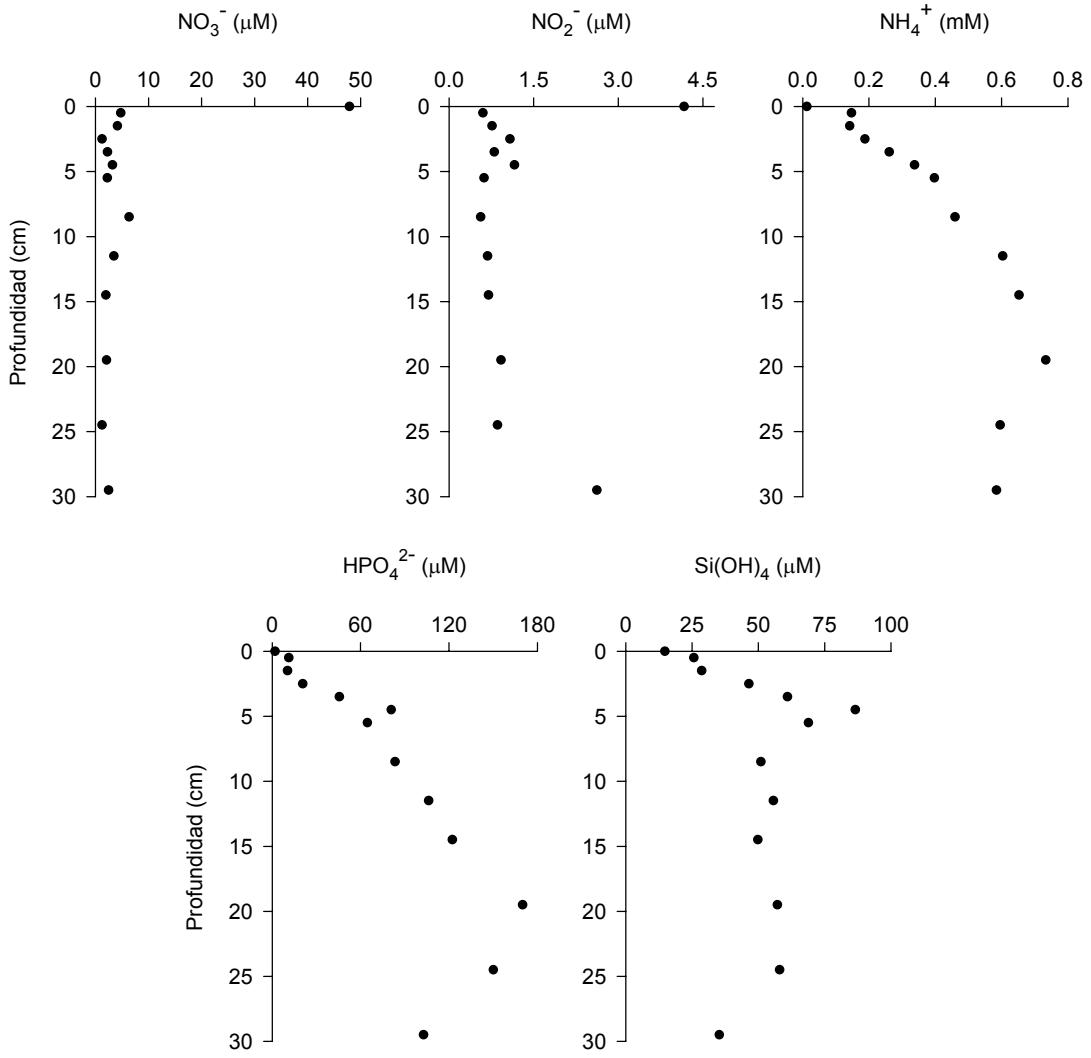


Figura II.13: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P1C.

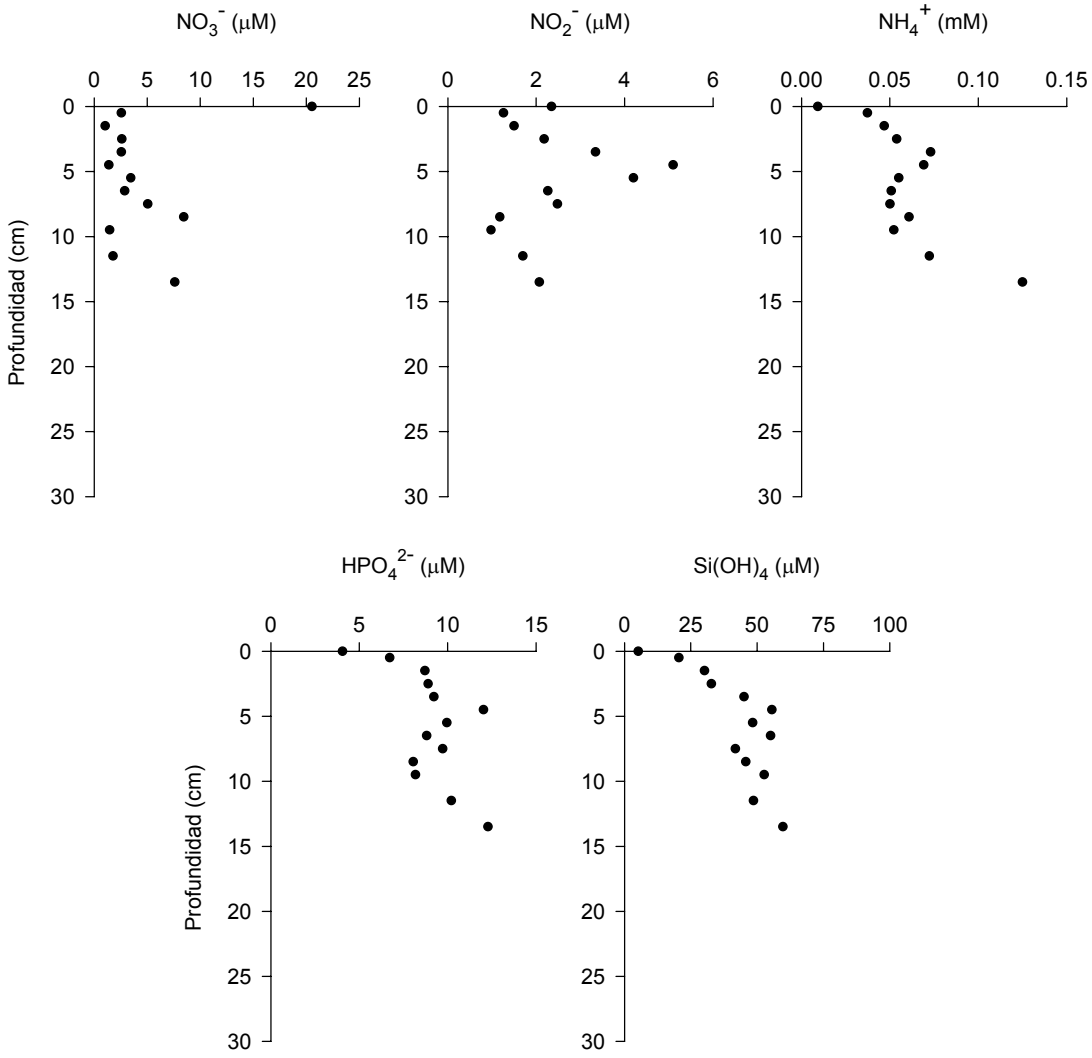


Figura II.14: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P2A.

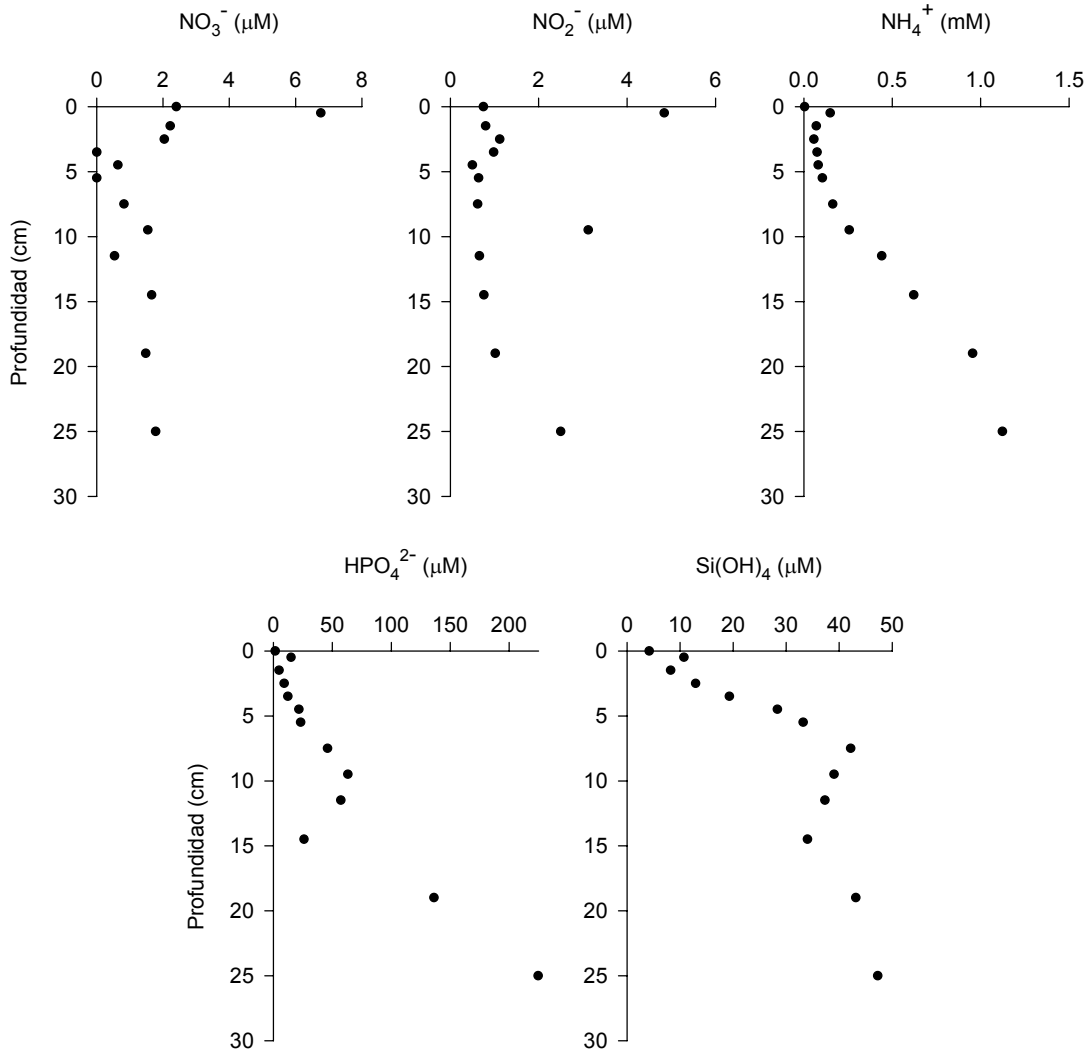


Figura II.15: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P2C.

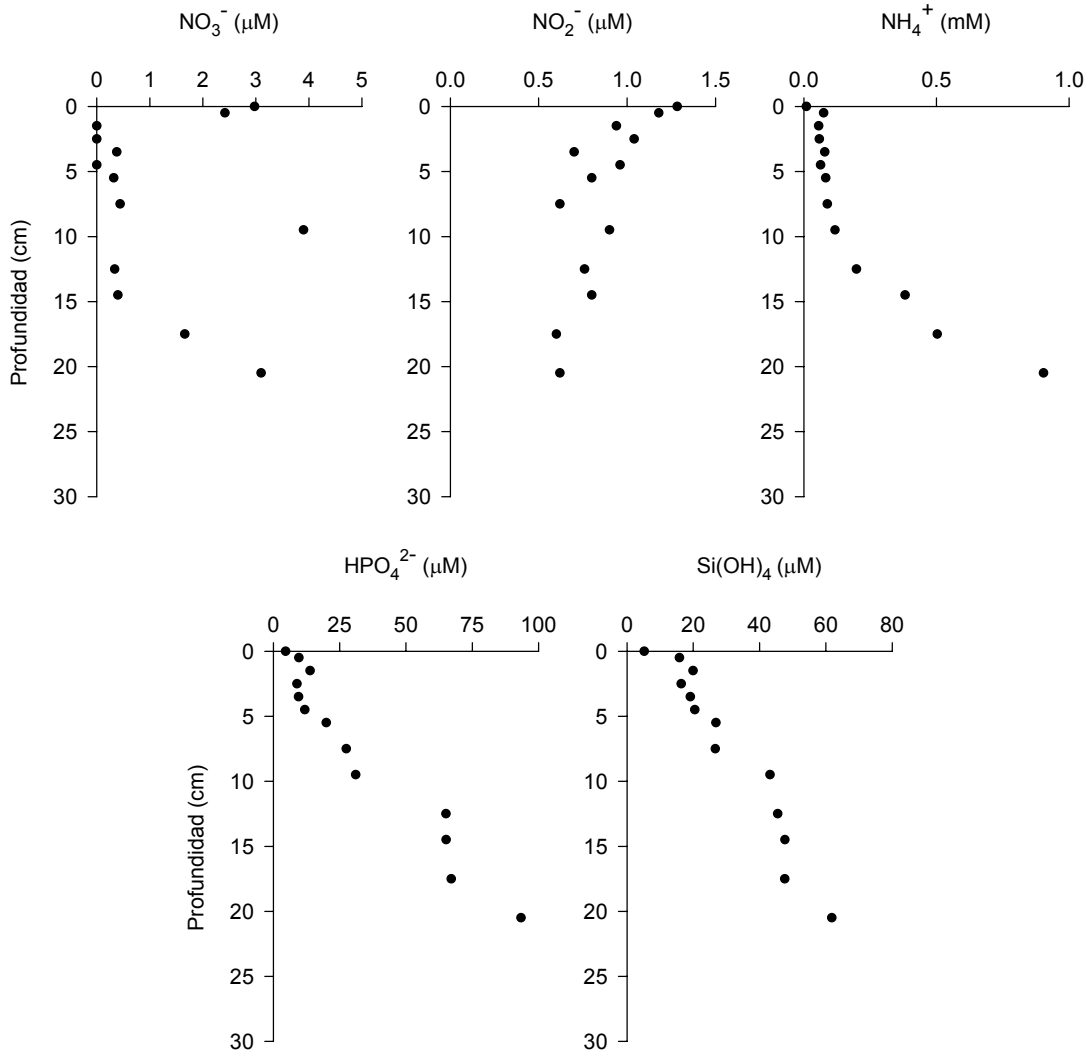


Figura II.16: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P2D.

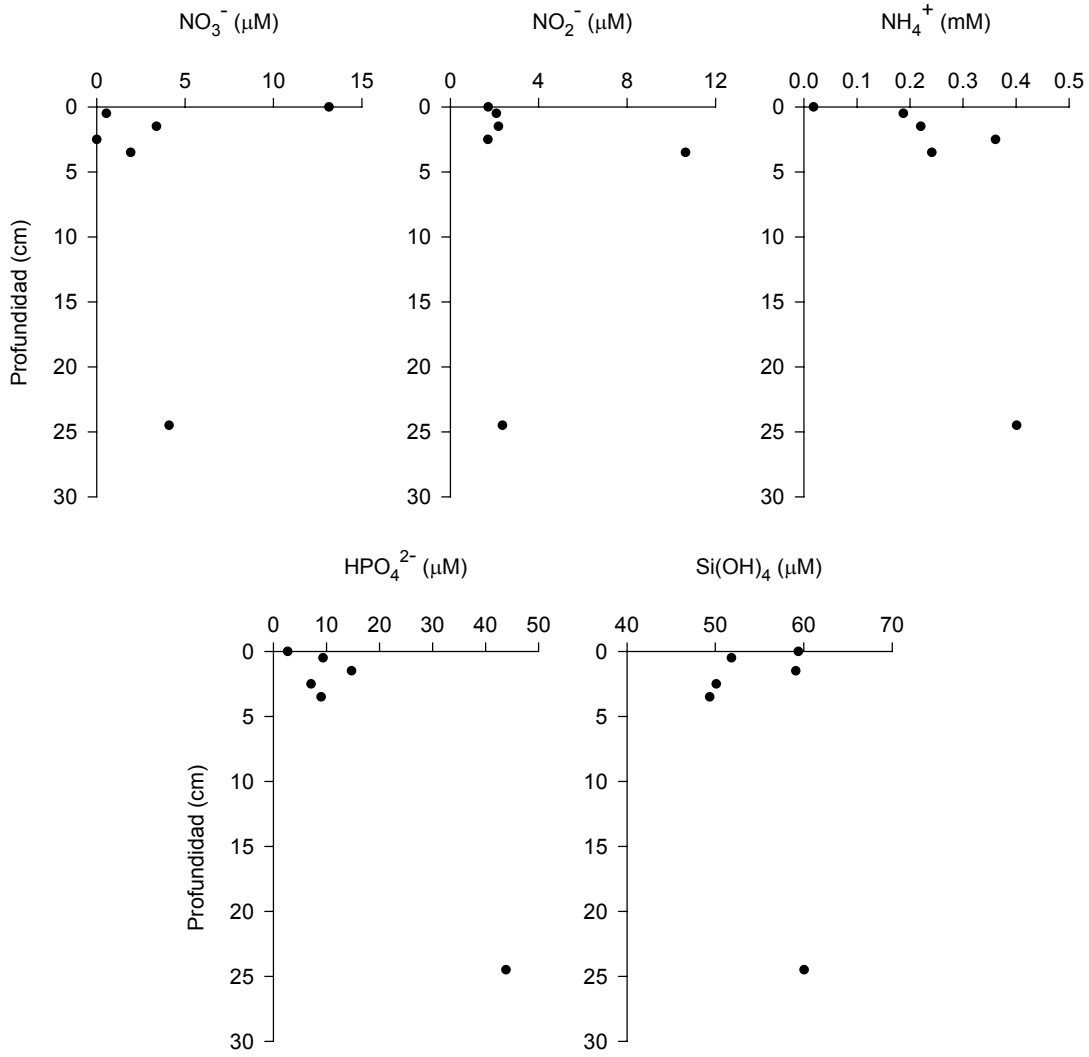


Figura II.17: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P3A.

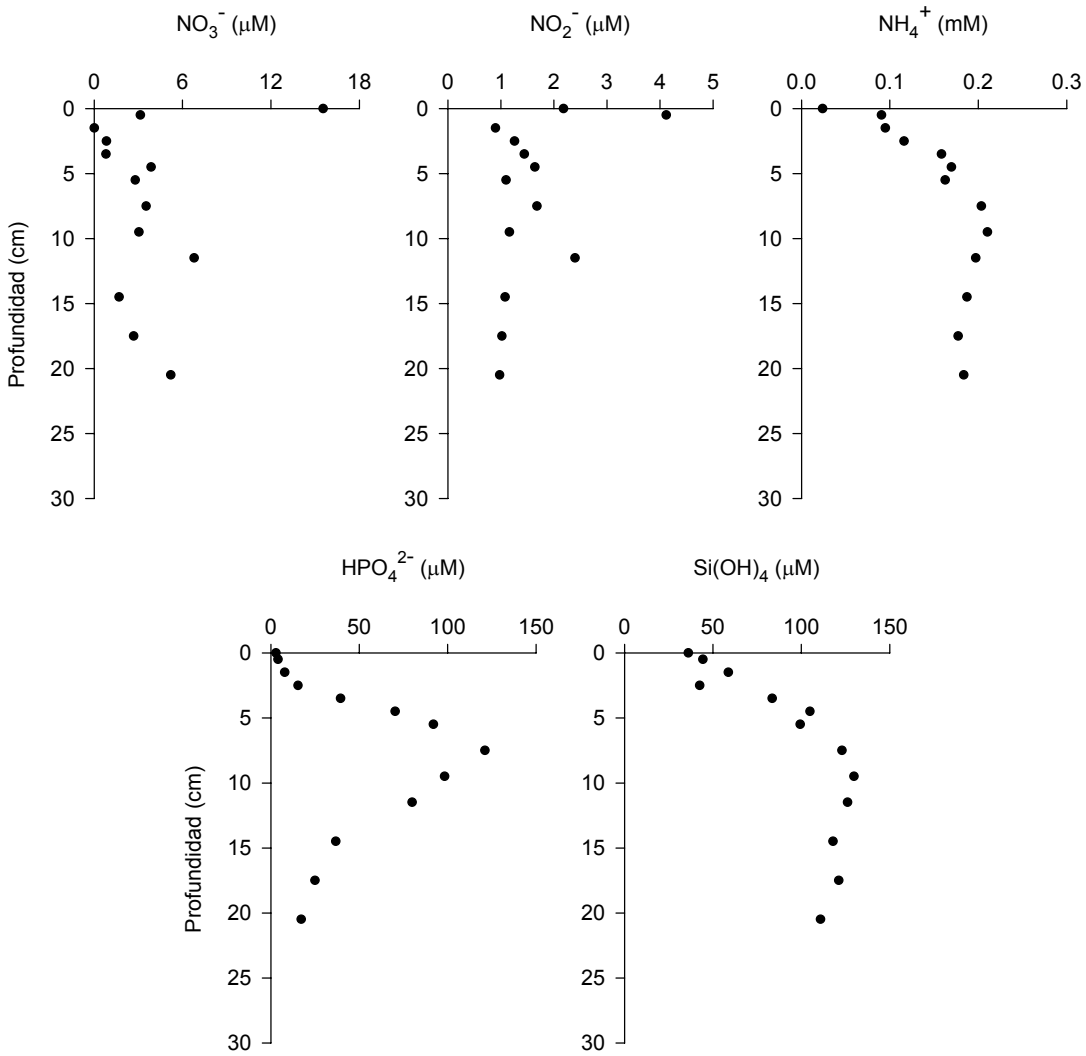


Figura II.18: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P3B.

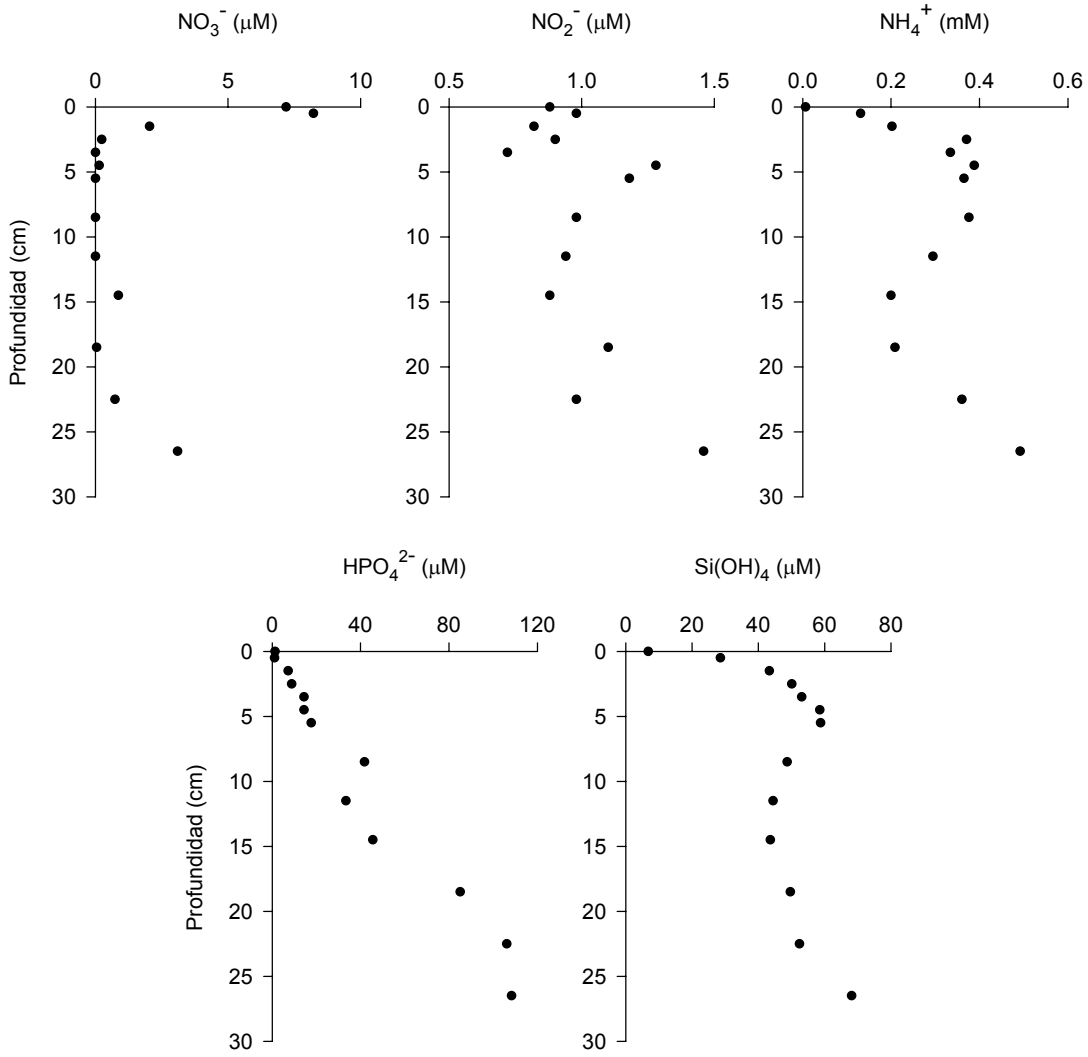


Figura II.19: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P3C.

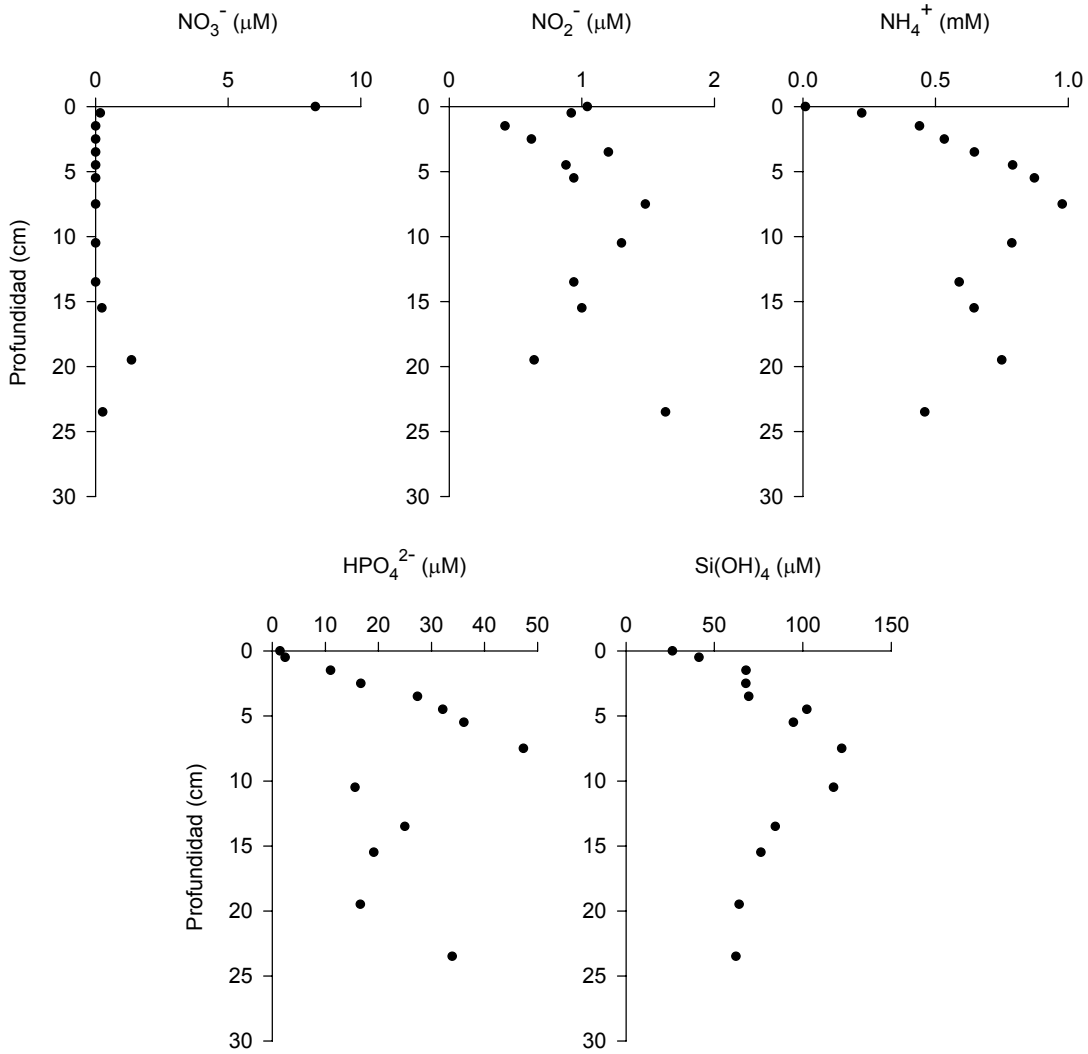


Figura II.20: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P3D.

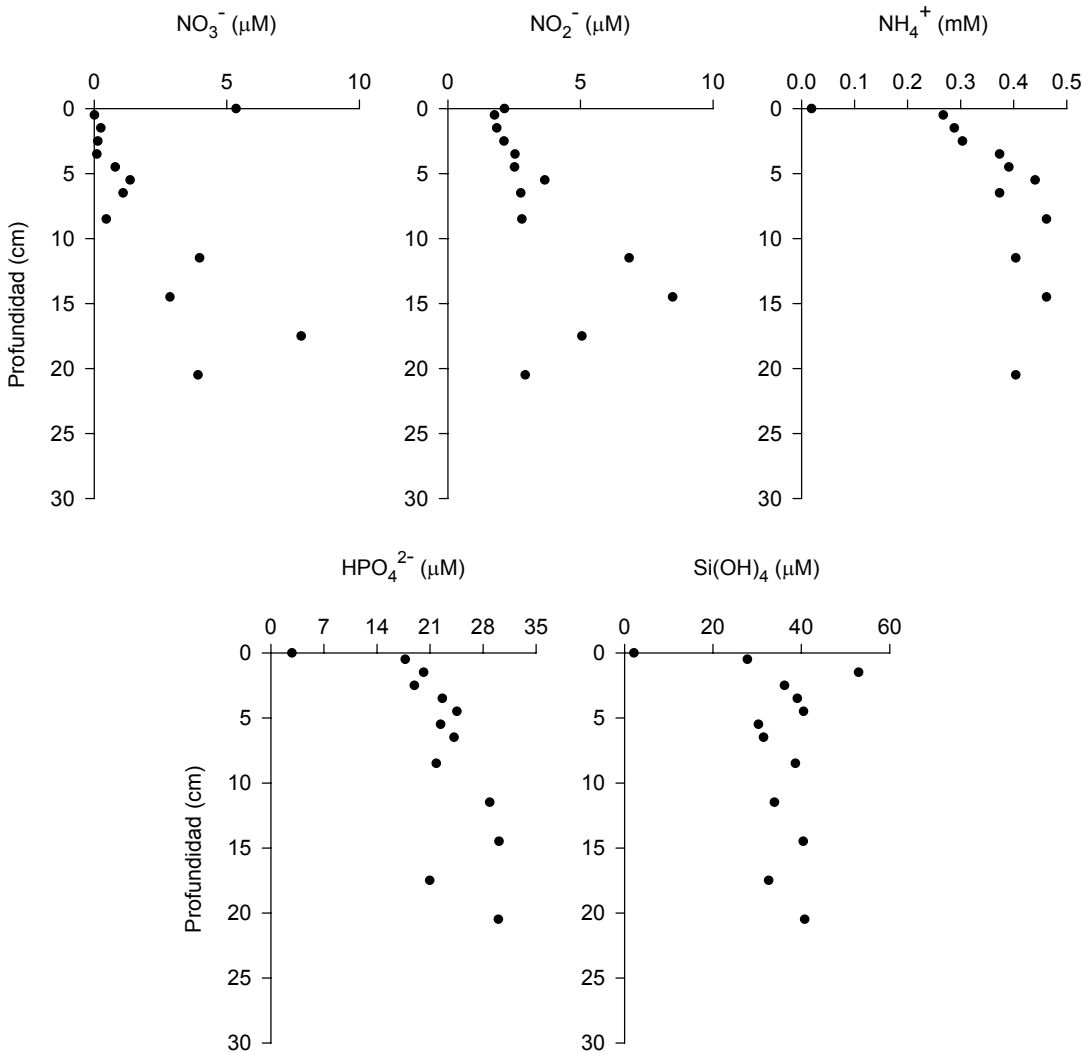


Figura II.21: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P4A.

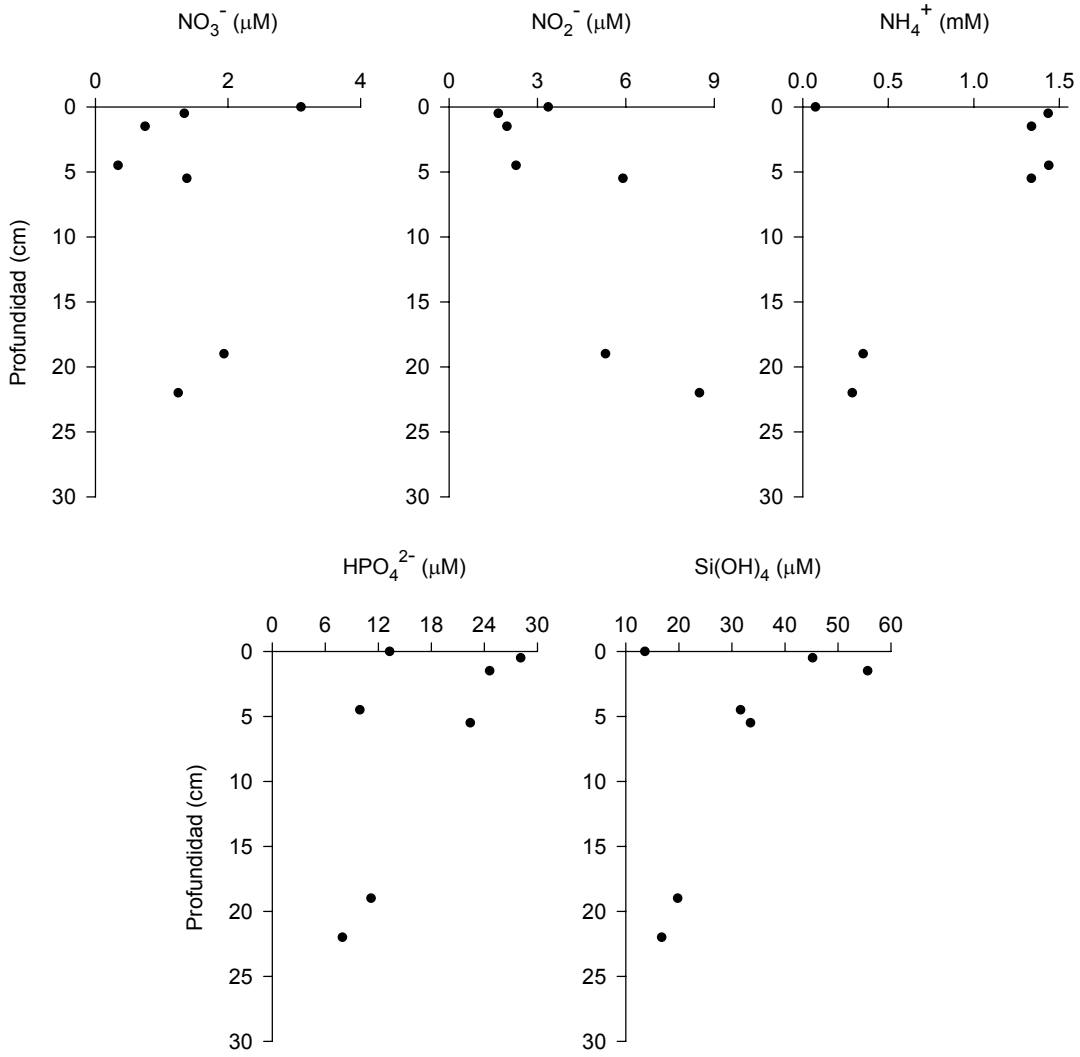


Figura II.22: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P4B.

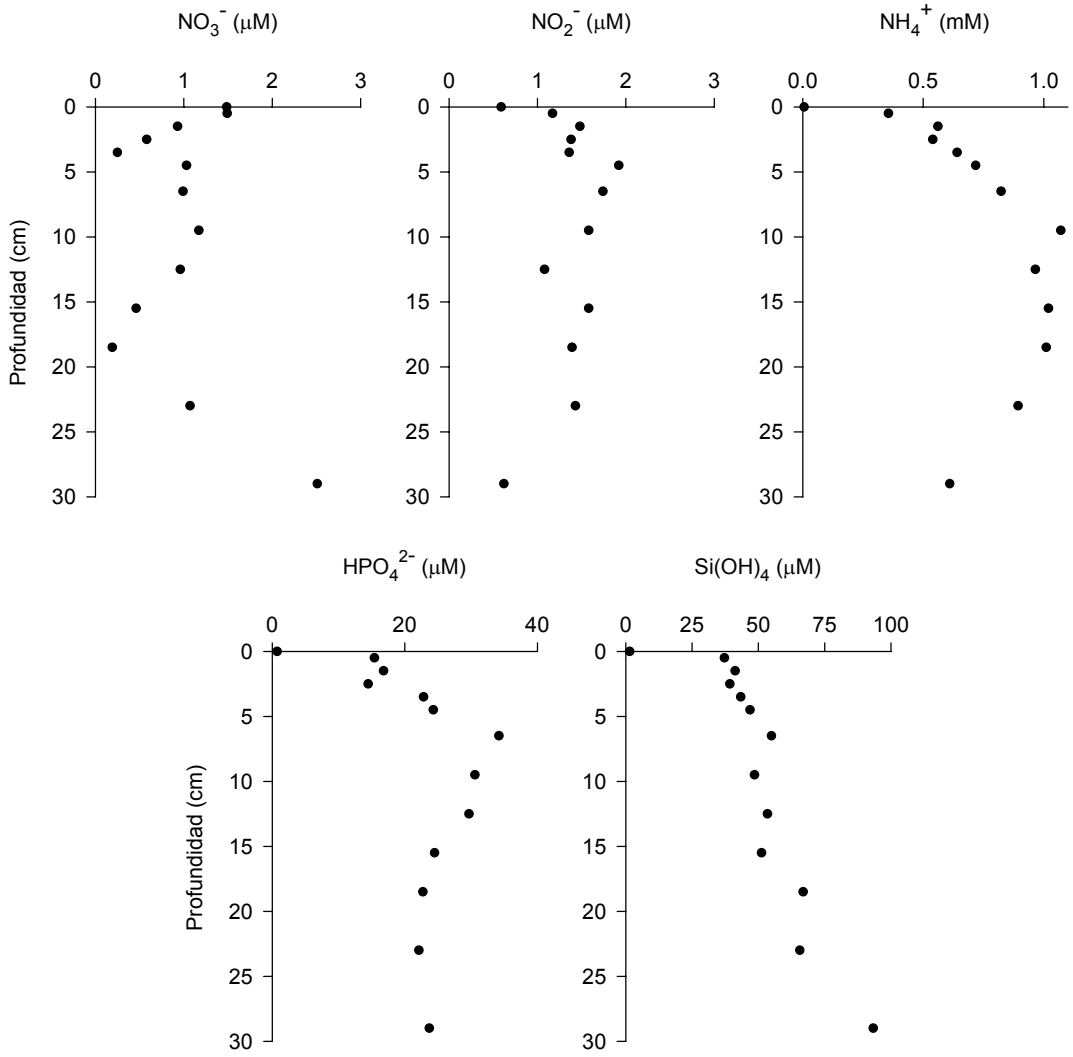


Figura II.23: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P4C.

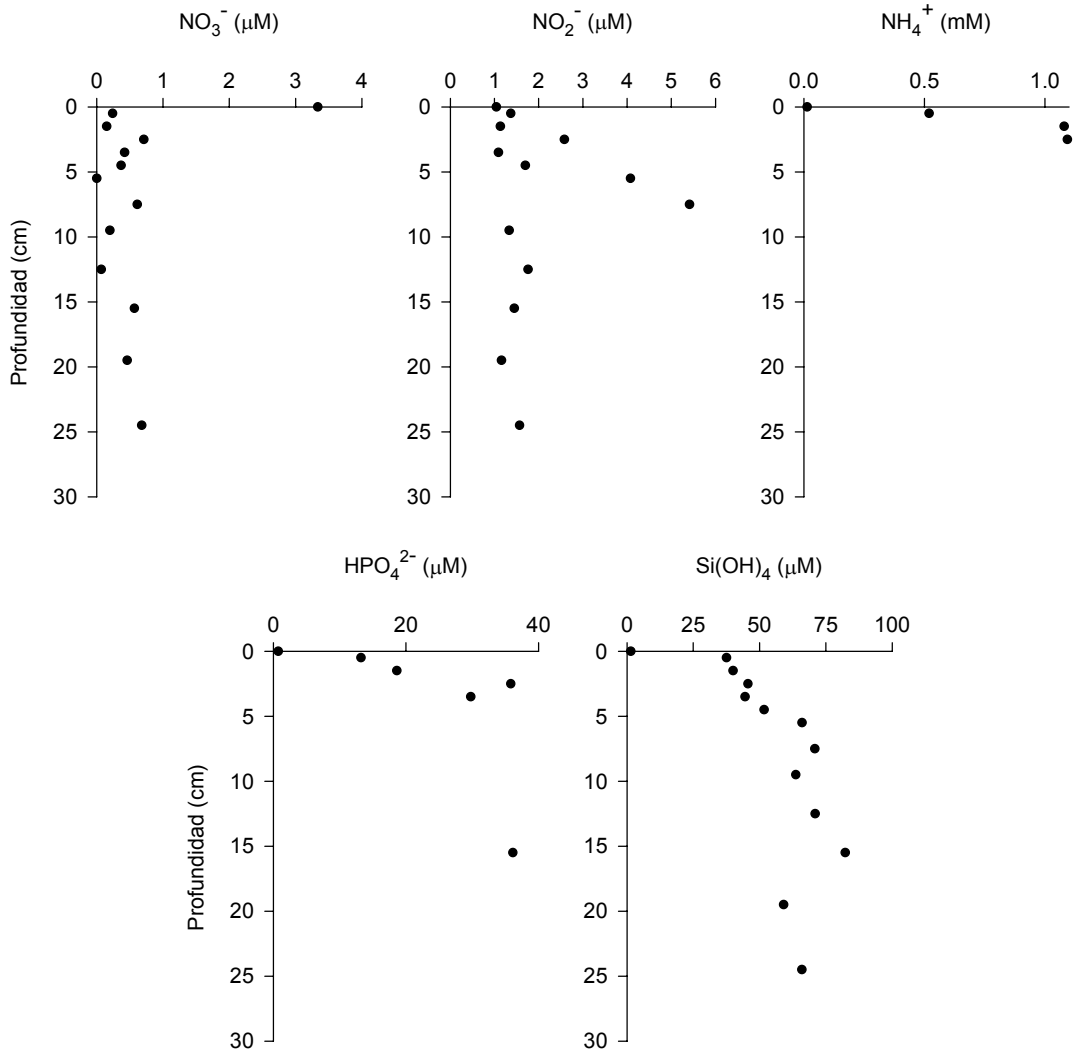


Figura II.24: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación P4D.

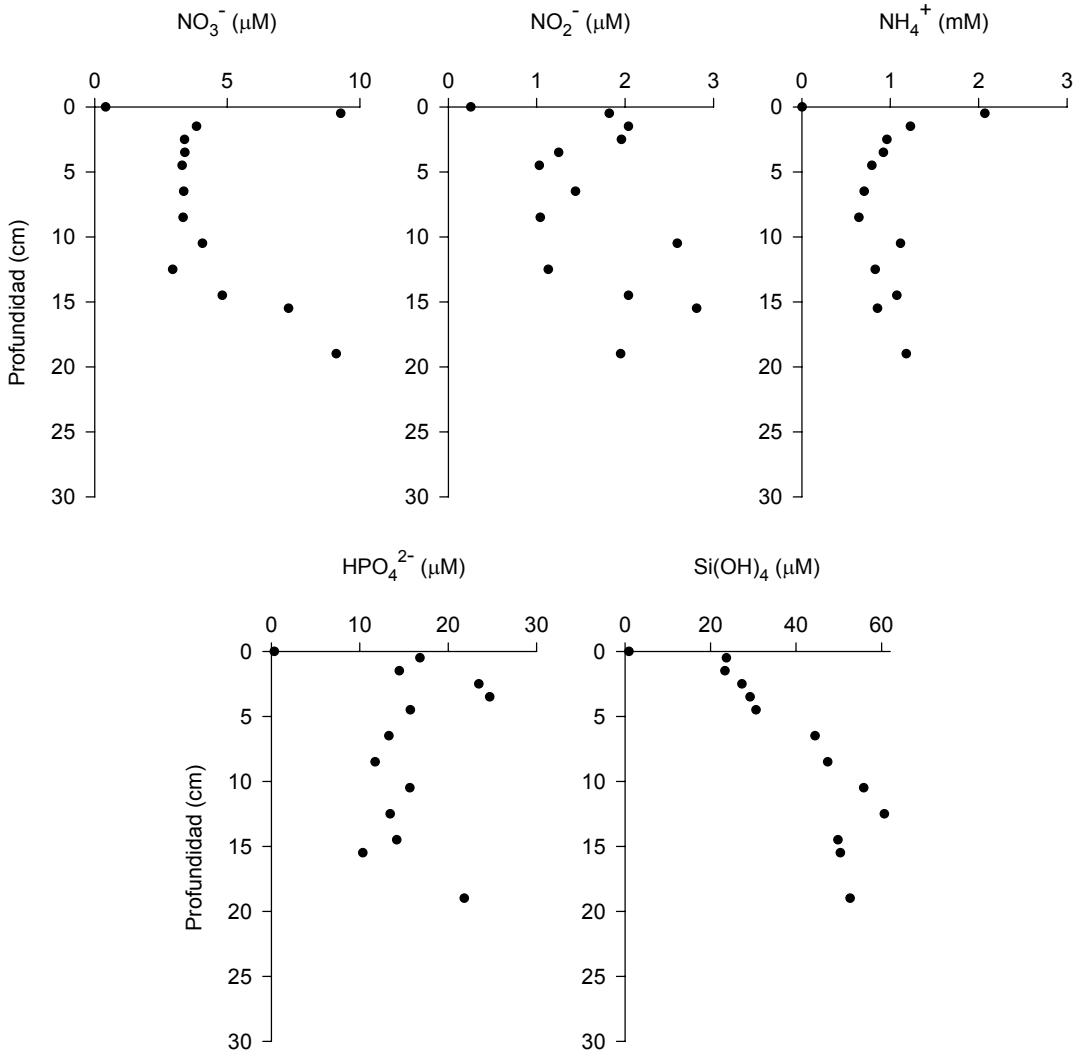


Figura II.25: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación SA2.

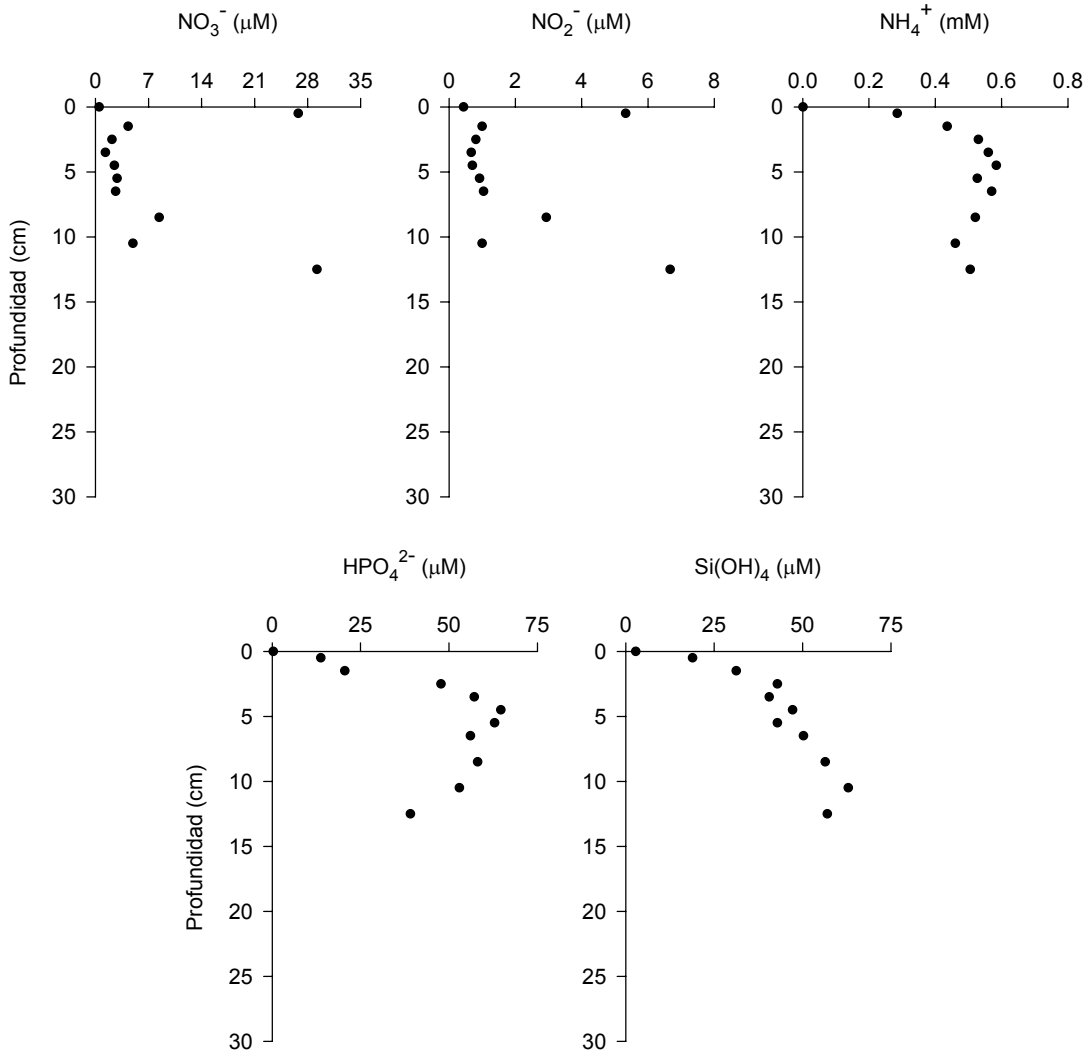


Figura II.26: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación SA3.

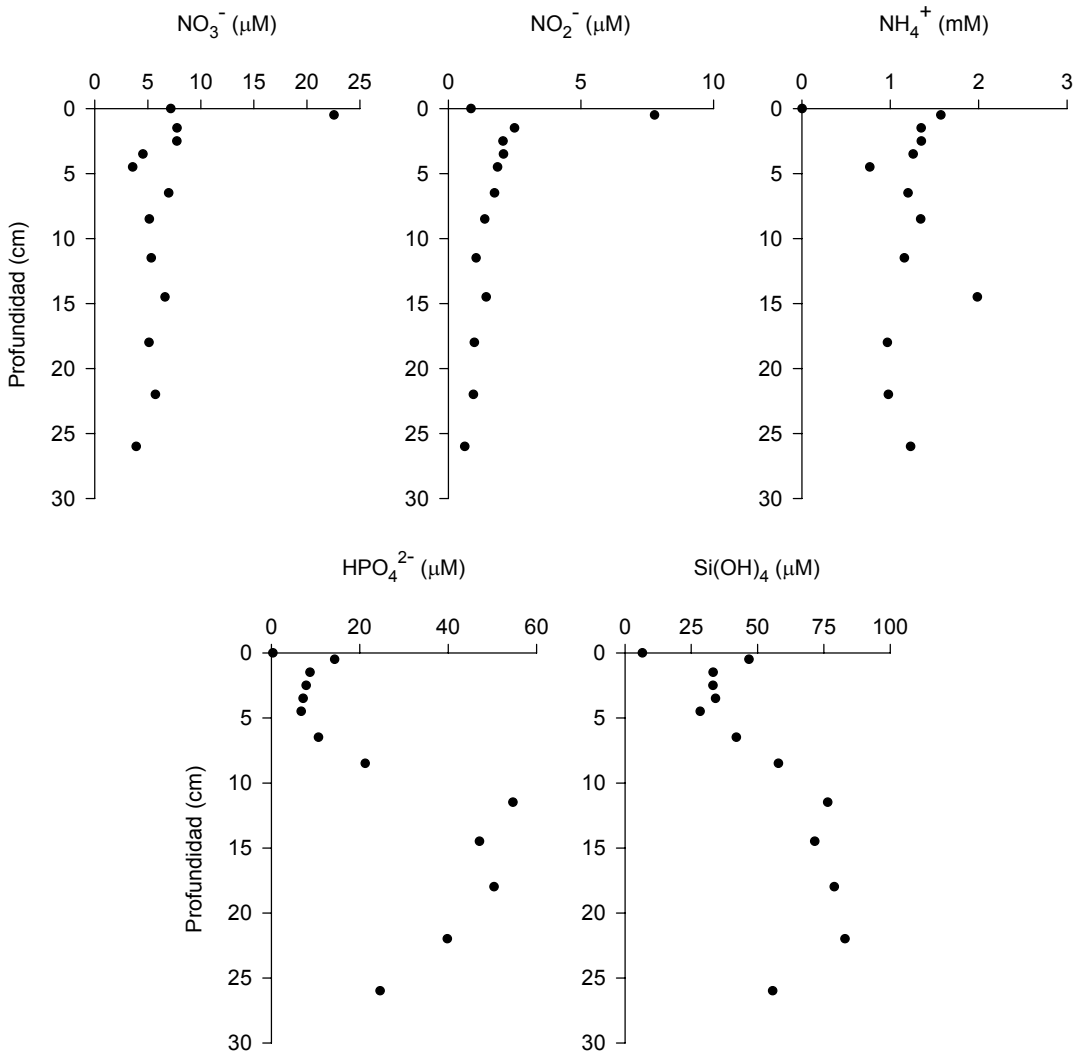


Figura II.27: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación SA4.

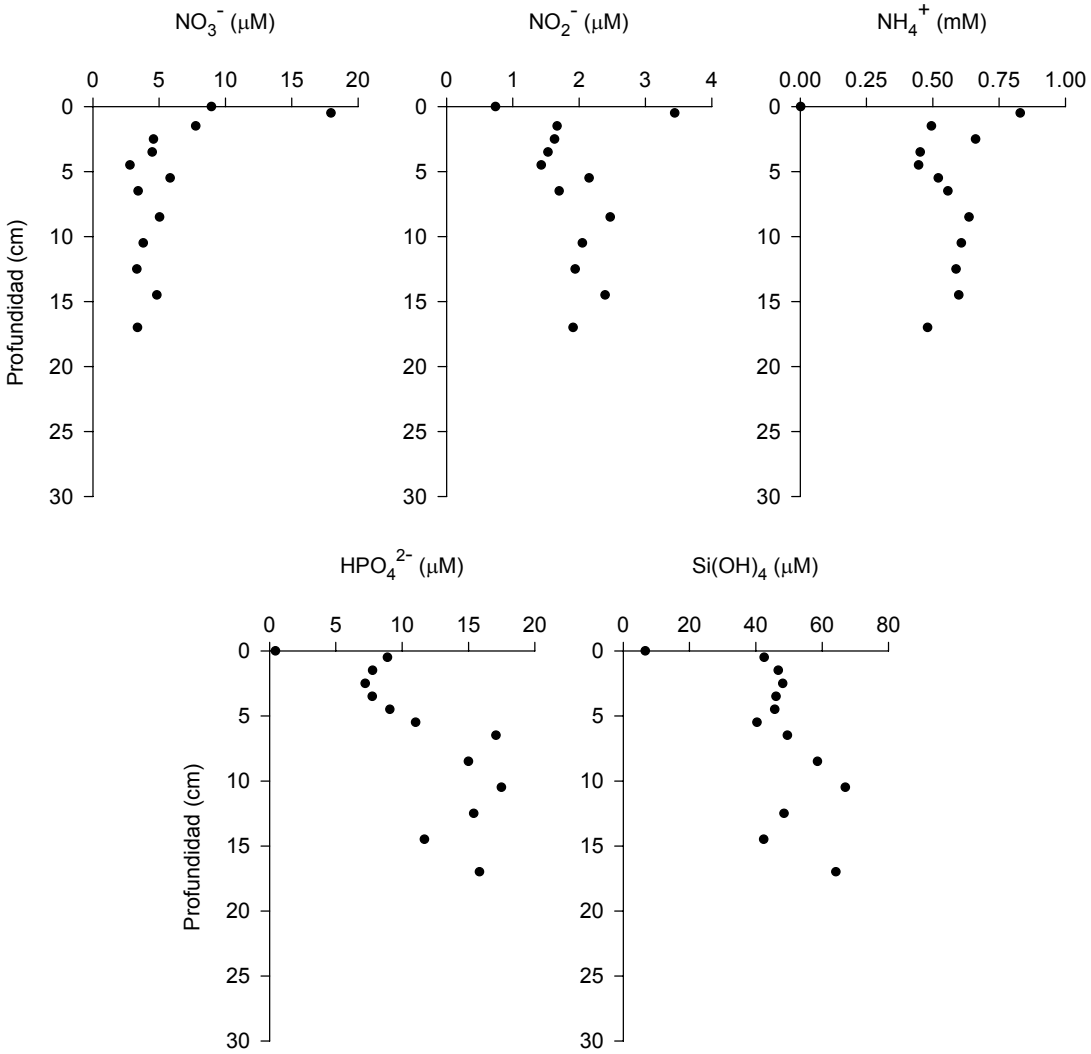


Figura II.28: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación SA5.

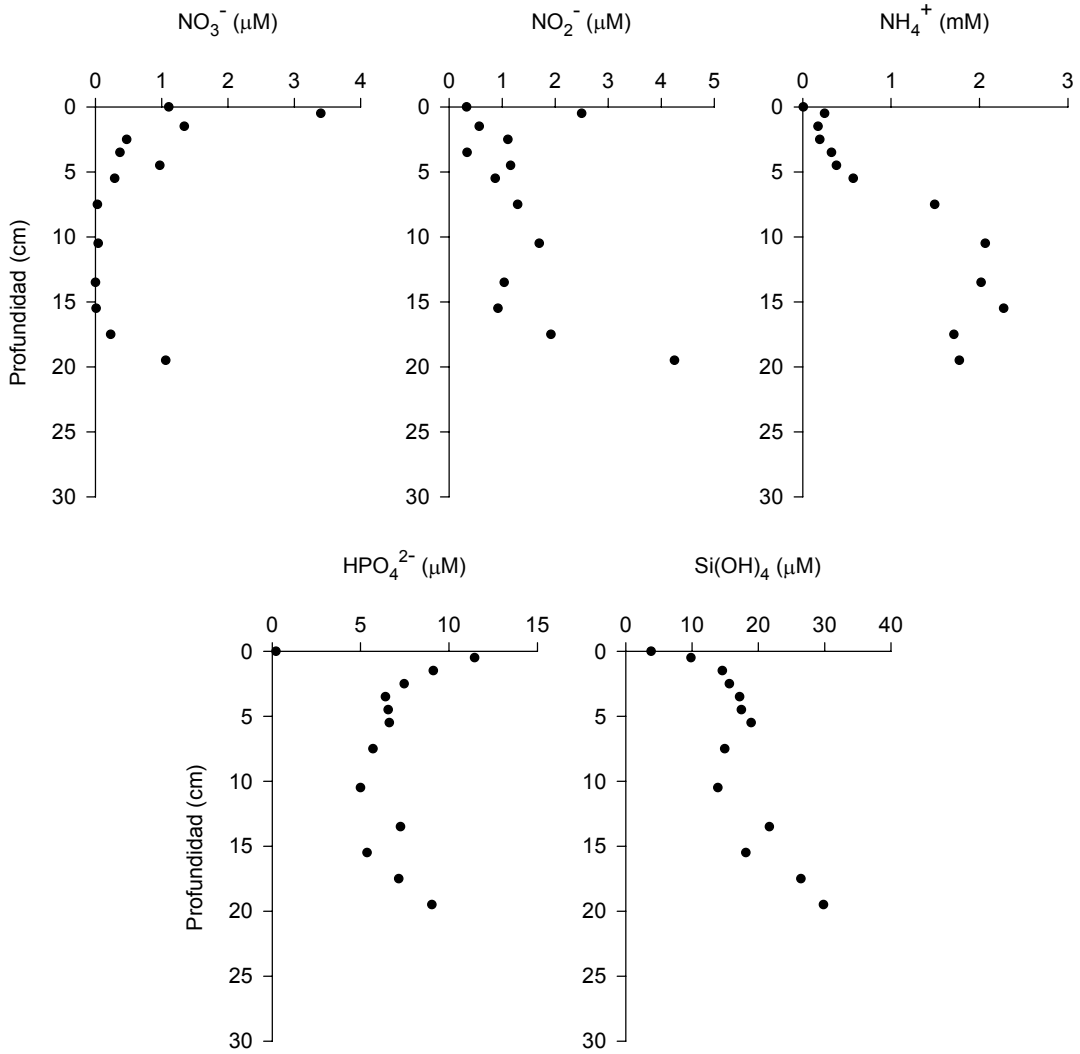


Figura II.29: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación SU2.

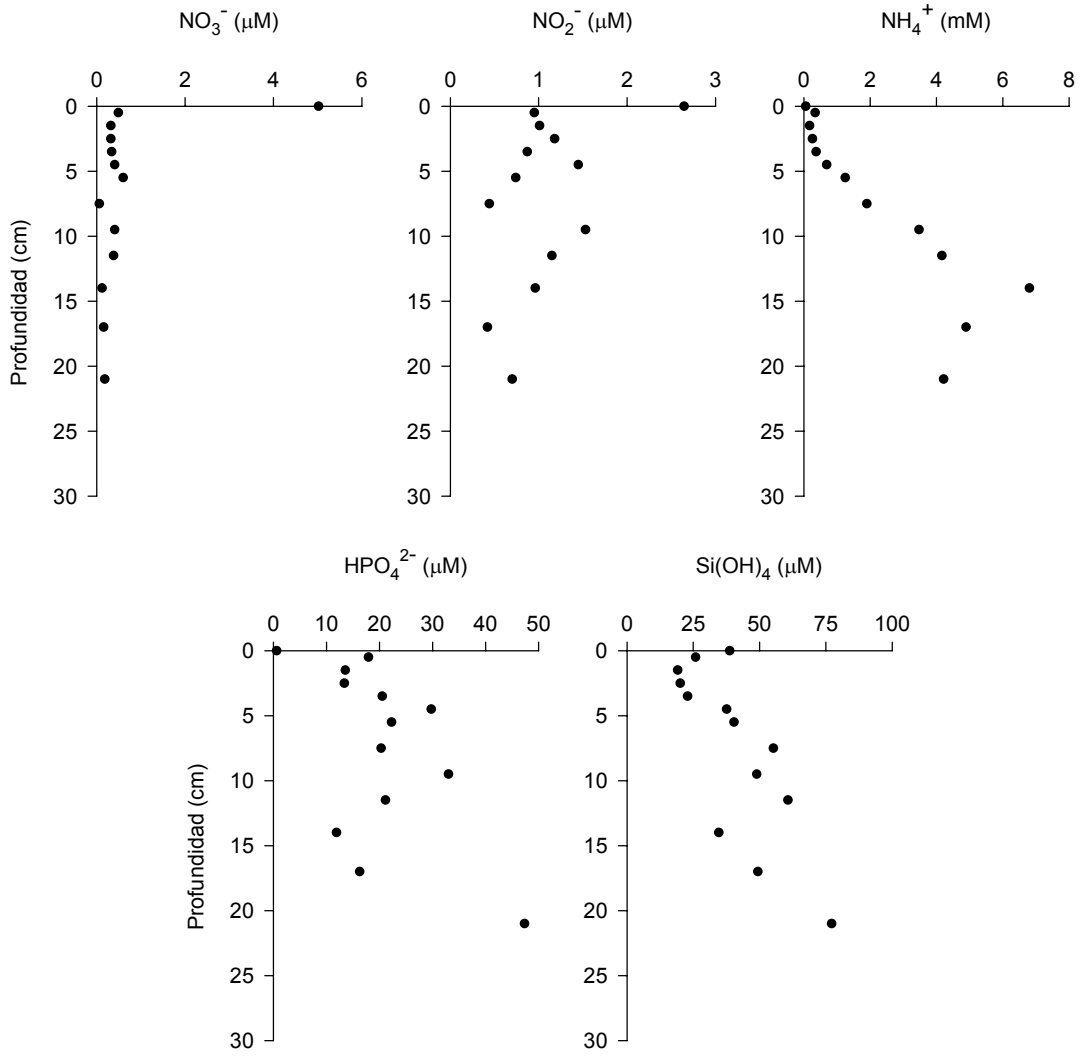


Figura II.30: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación SU3.

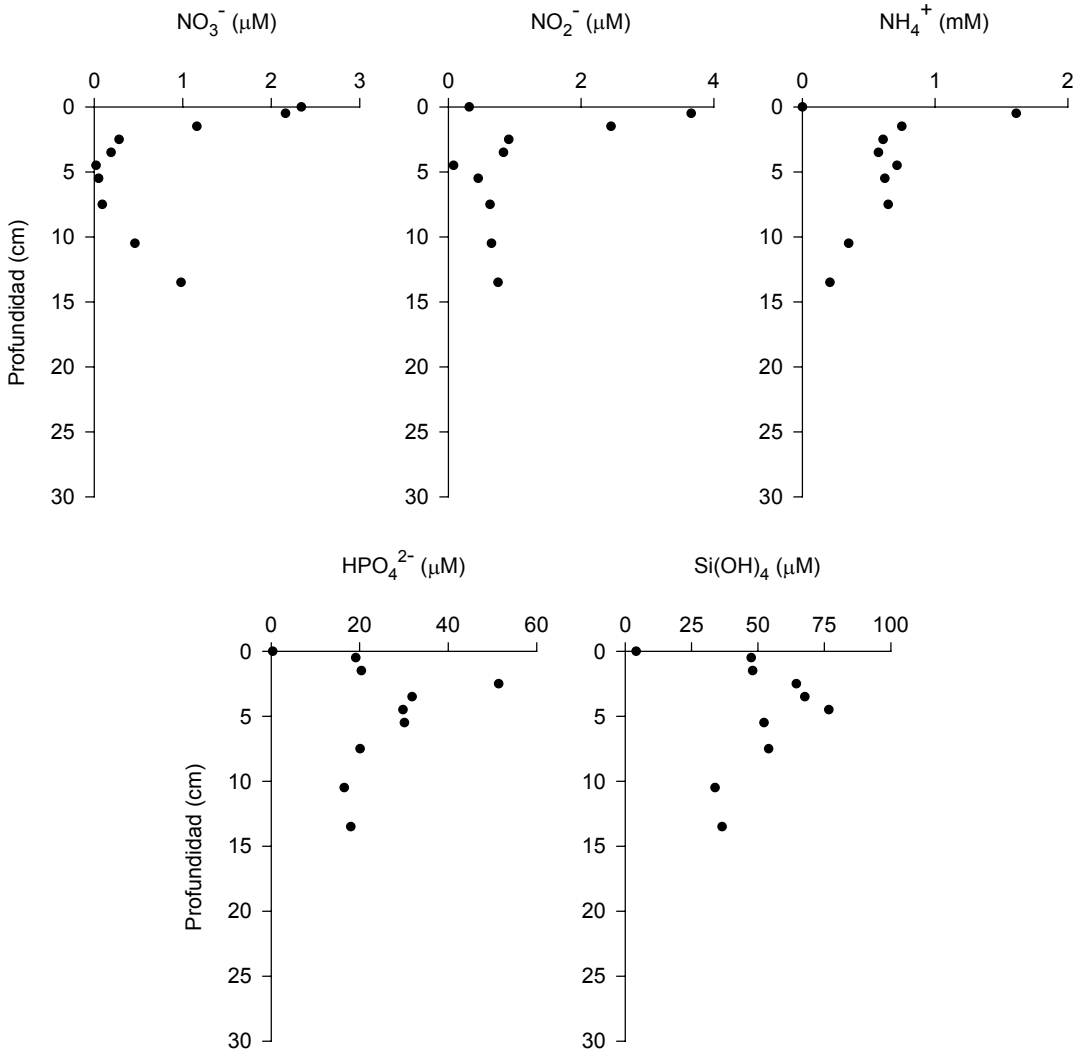


Figura II.31 : Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación UR2.

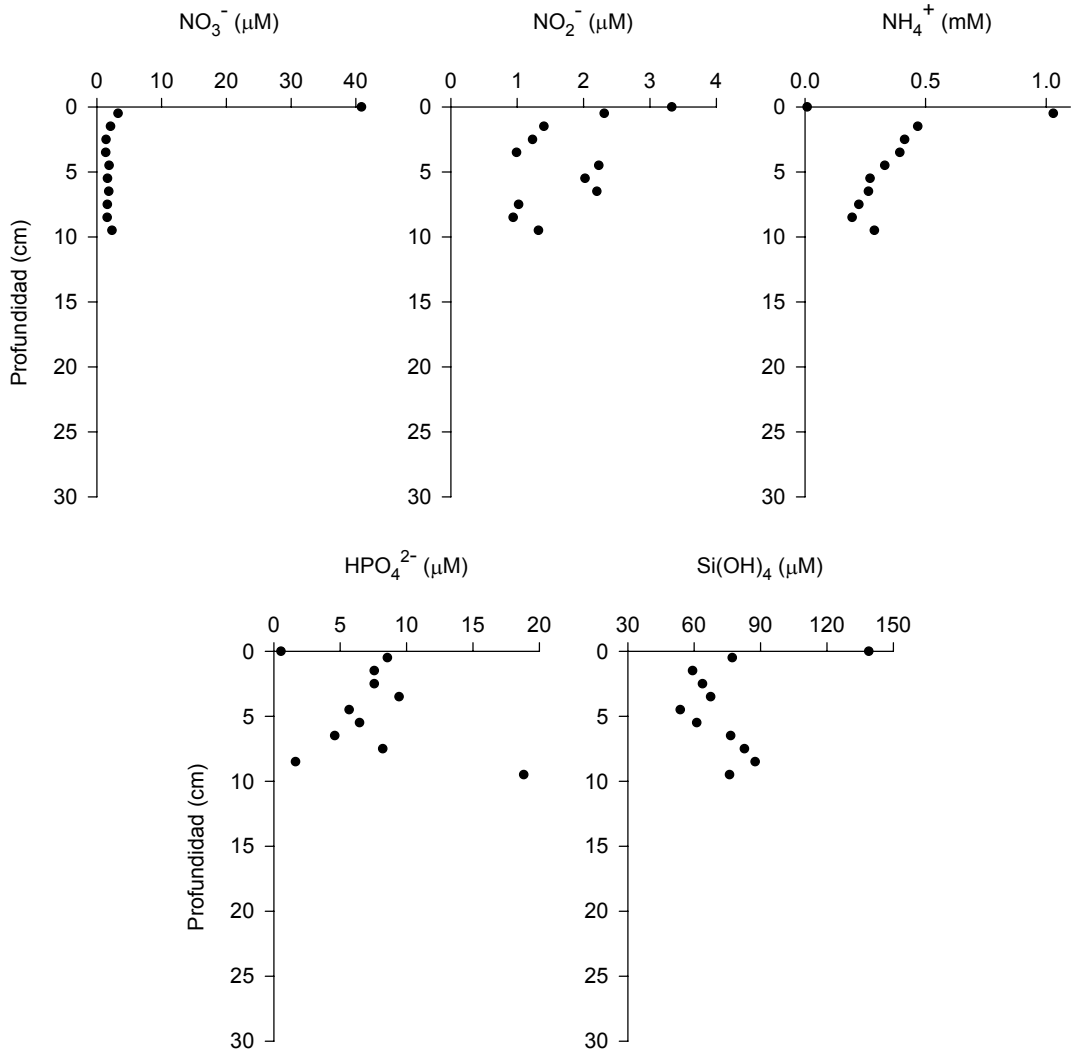


Figura II.32: Distribución de nutrientes en el agua intersticial del sedimento de la estación UR4.

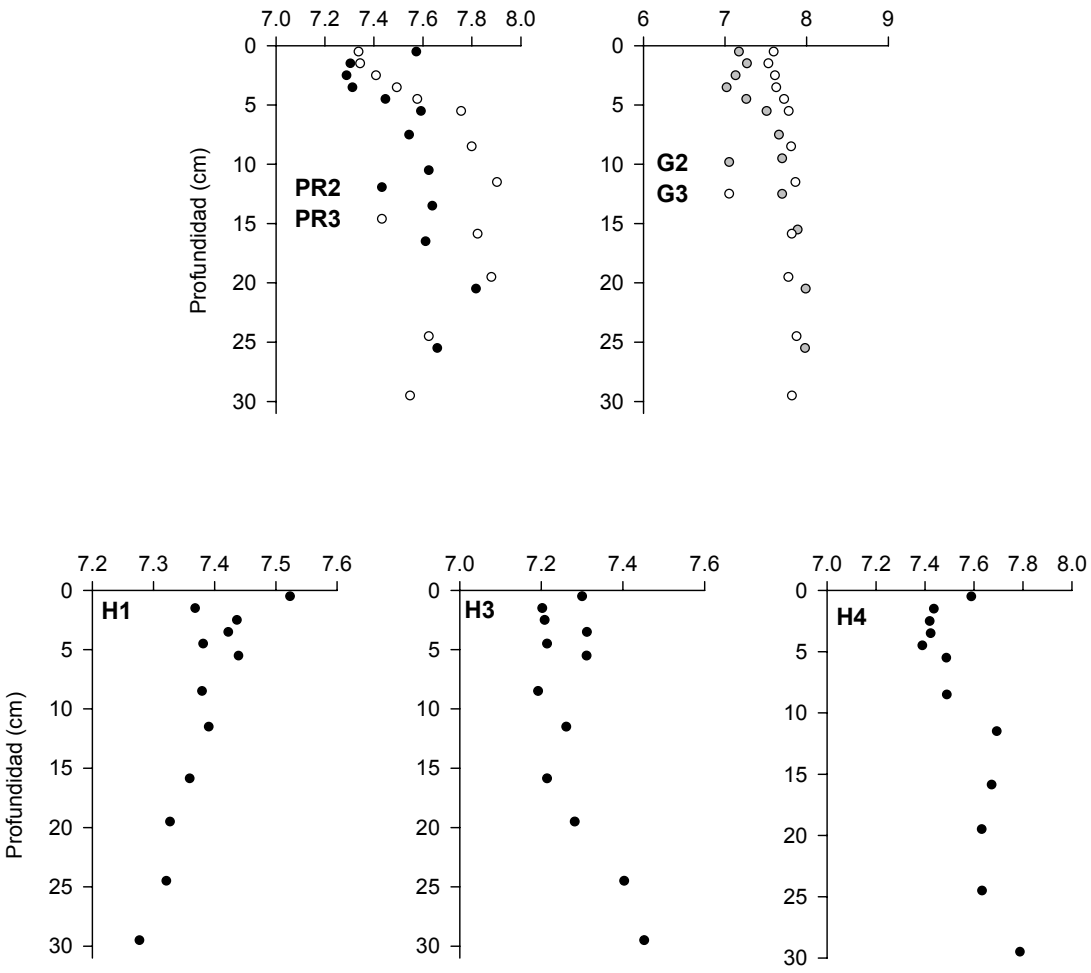


Figura II.33: Distribución vertical de pH en el agua intersticial del sedimento de las estaciones del Golfo de Cádiz (Ortega, 2001).

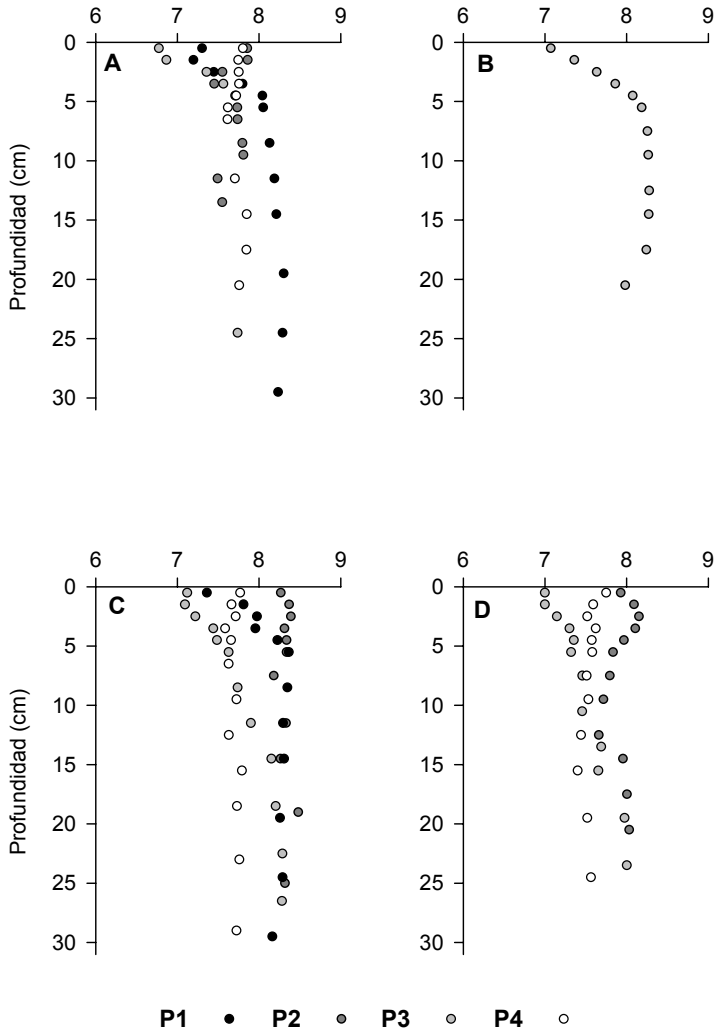


Figura II.34: Distribución vertical de pH en el agua intersticial del sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones (Ortega, 2001).

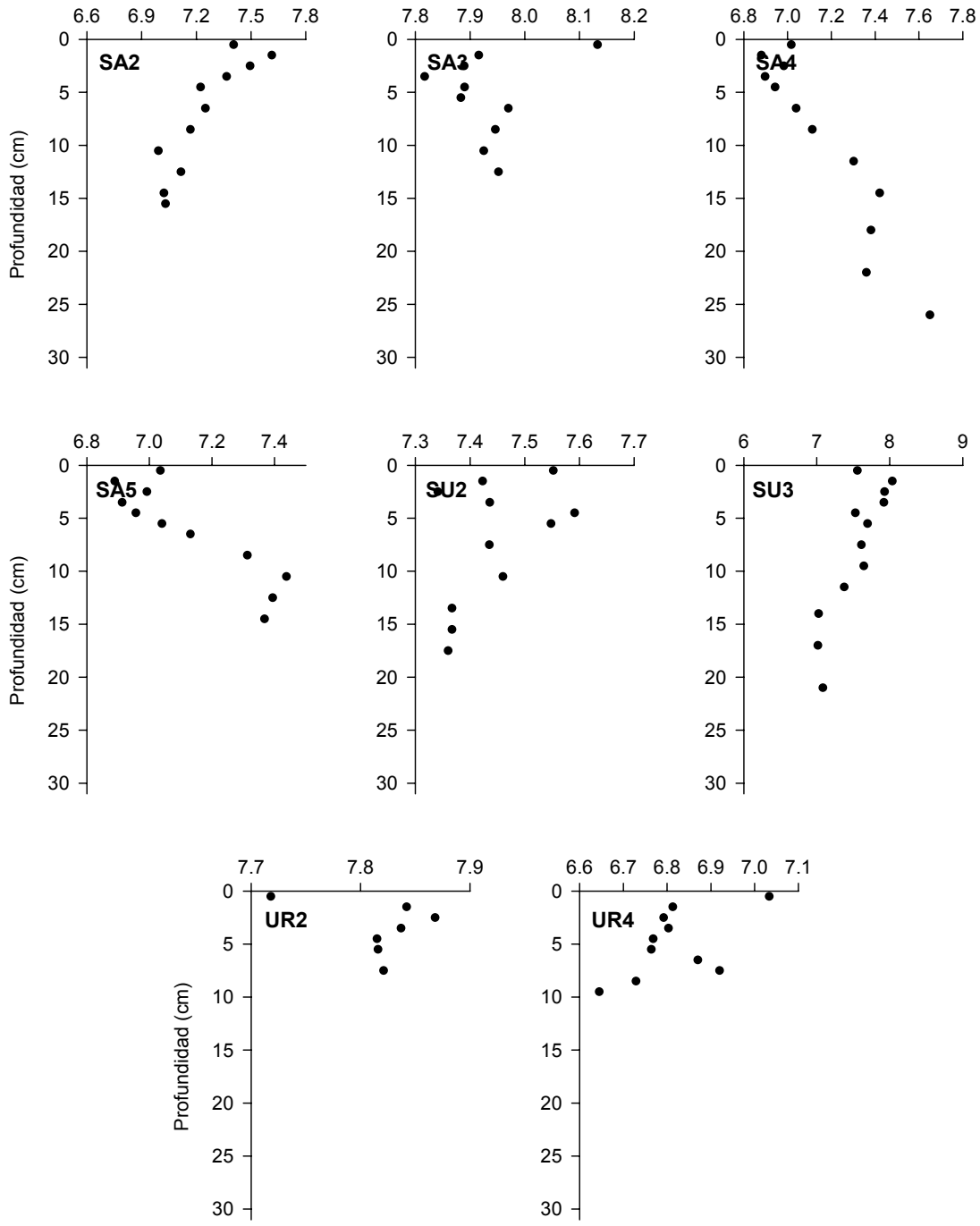


Figura II.35: Distribución de pH en el agua intersticial del sedimento de las estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica (Ortega, 2001).

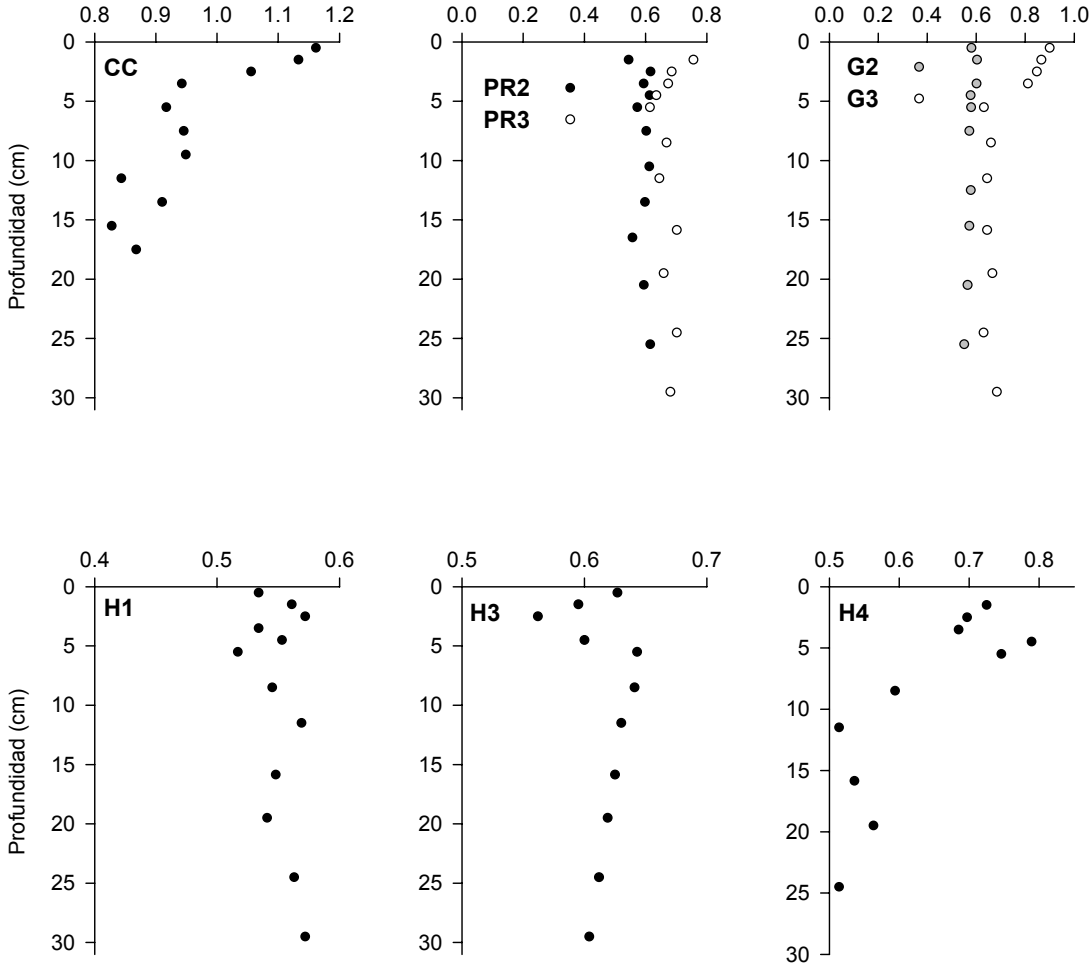


Figura II.36: Distribución vertical de Cl^- (M) en el agua intersticial del sedimento de las estaciones del Golfo de Cádiz.

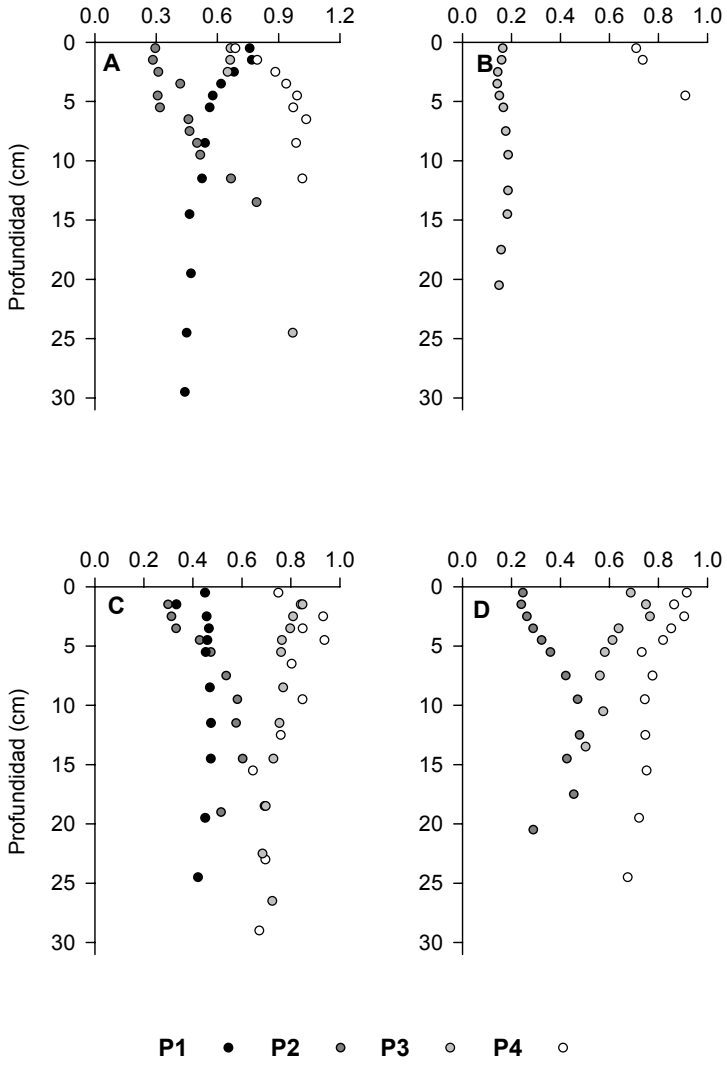


Figura II.37: Distribución vertical de Cl^- (M) en el agua intersticial del sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

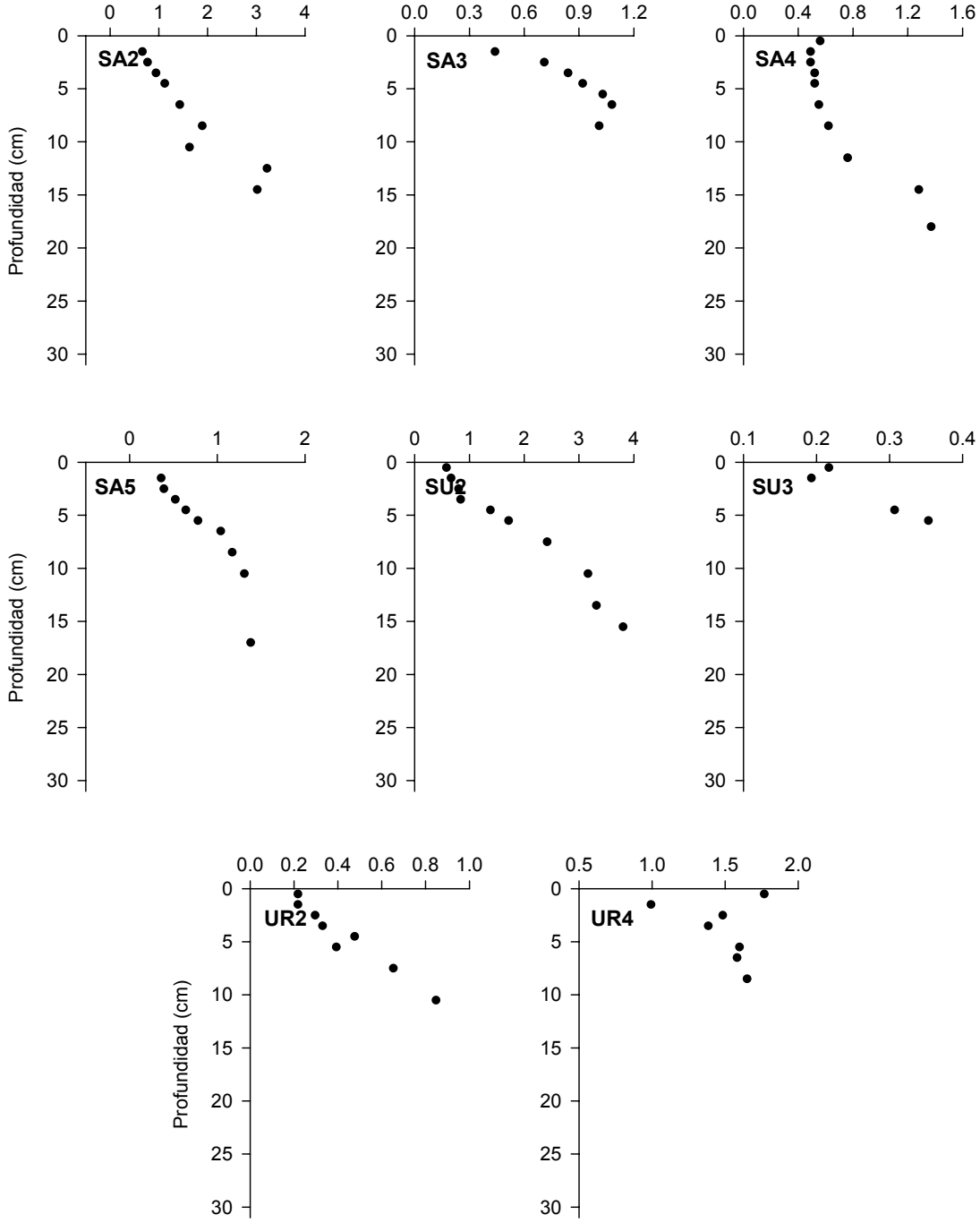


Figura II.38: Distribución vertical de Cl^- (M)en el agua intersticial del sedimento de las estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica.

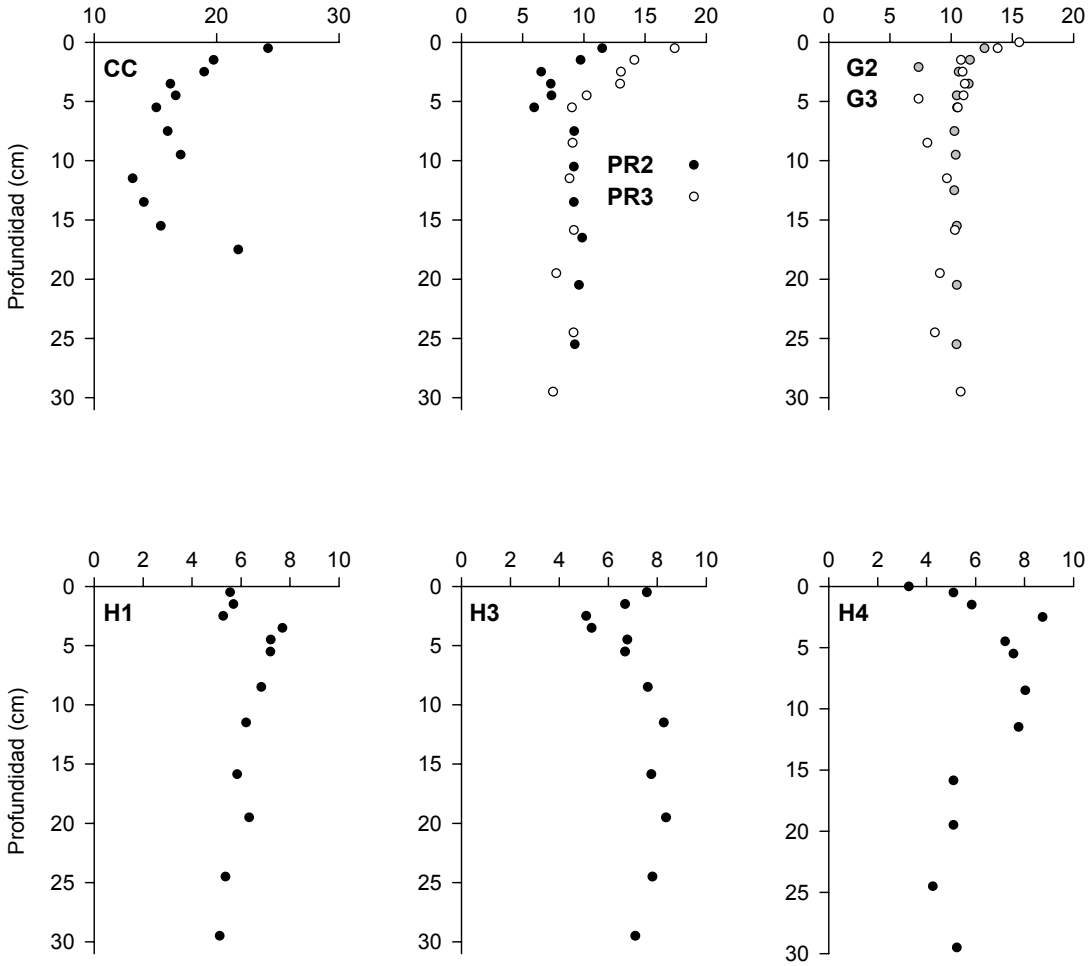


Figura II.39: Distribución vertical de Ca^{2+} (mM) en el agua intersticial del sedimento de las estaciones del Golfo de Cádiz.

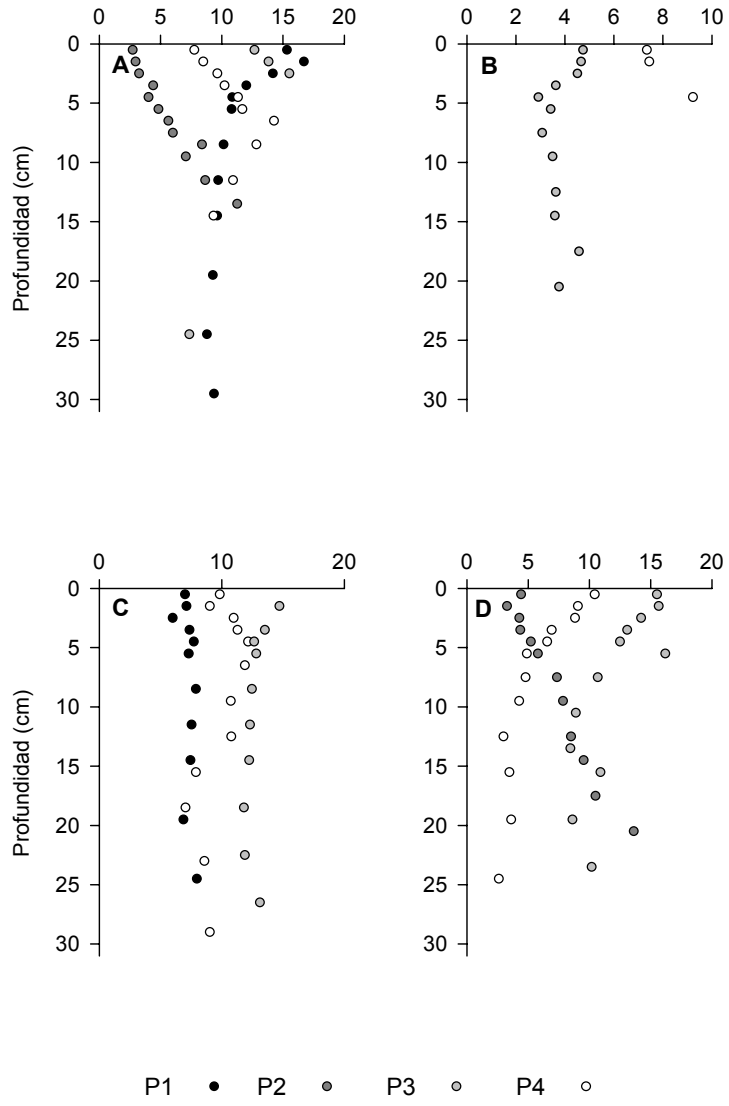


Figura II.40: Distribución vertical de Ca^{2+} (mM) en el agua intersticial del sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

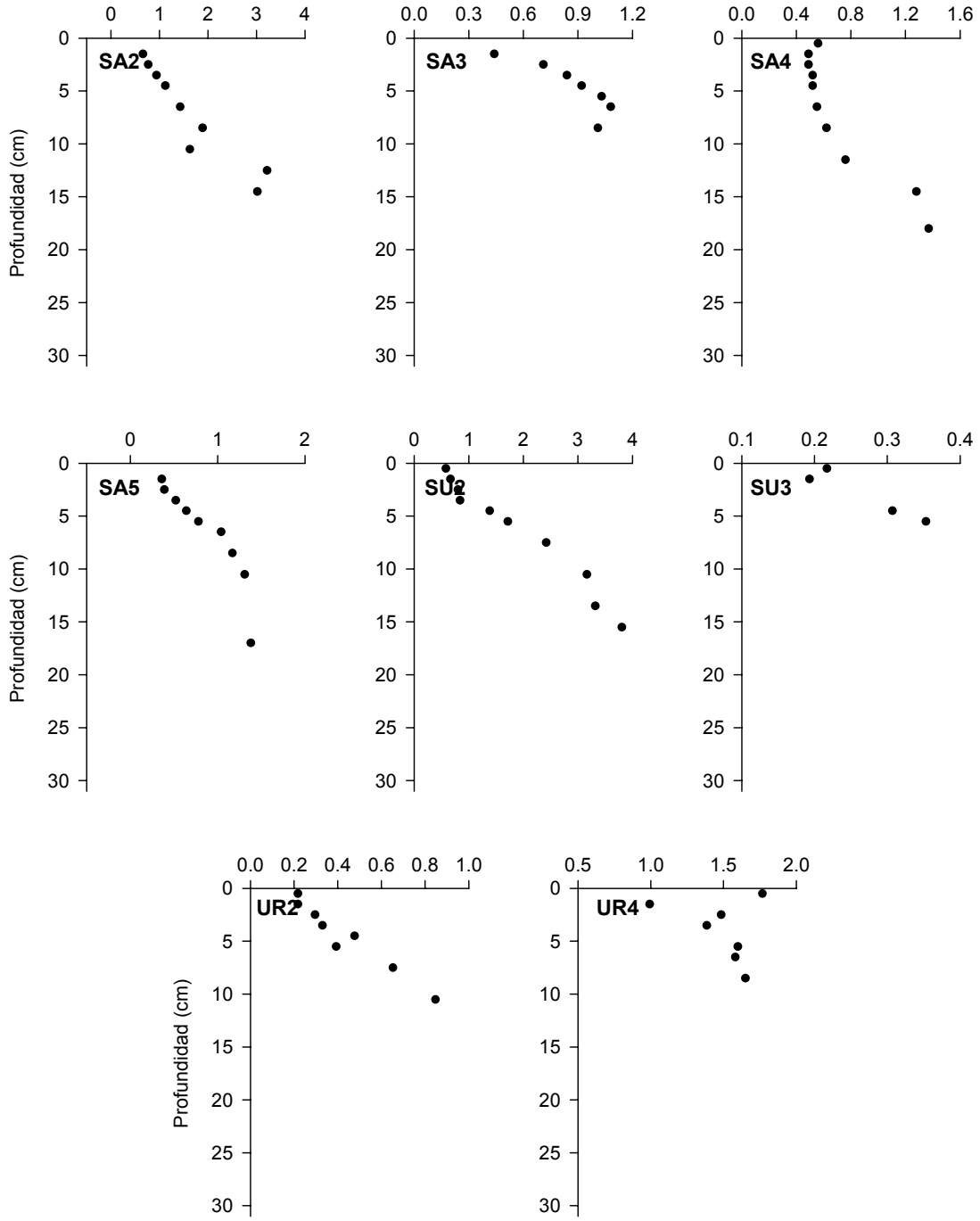


Figura II.41: Distribución vertical de Ca^{2+} (mM) en el agua intersticial del sedimento de las estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica.

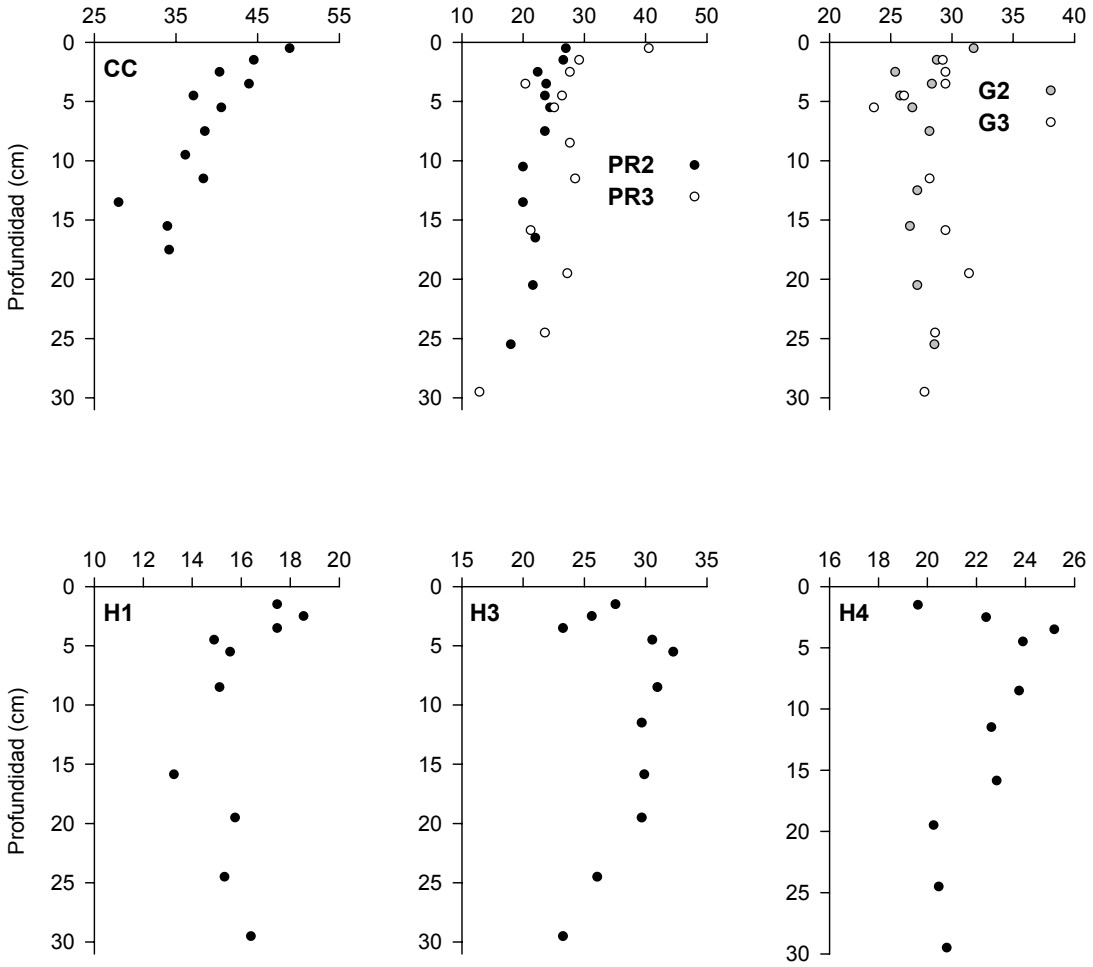


Figura II.42: Distribución vertical de SO_4^{2-} (mM) en el agua intersticial del sedimento de las estaciones del Golfo de Cádiz.

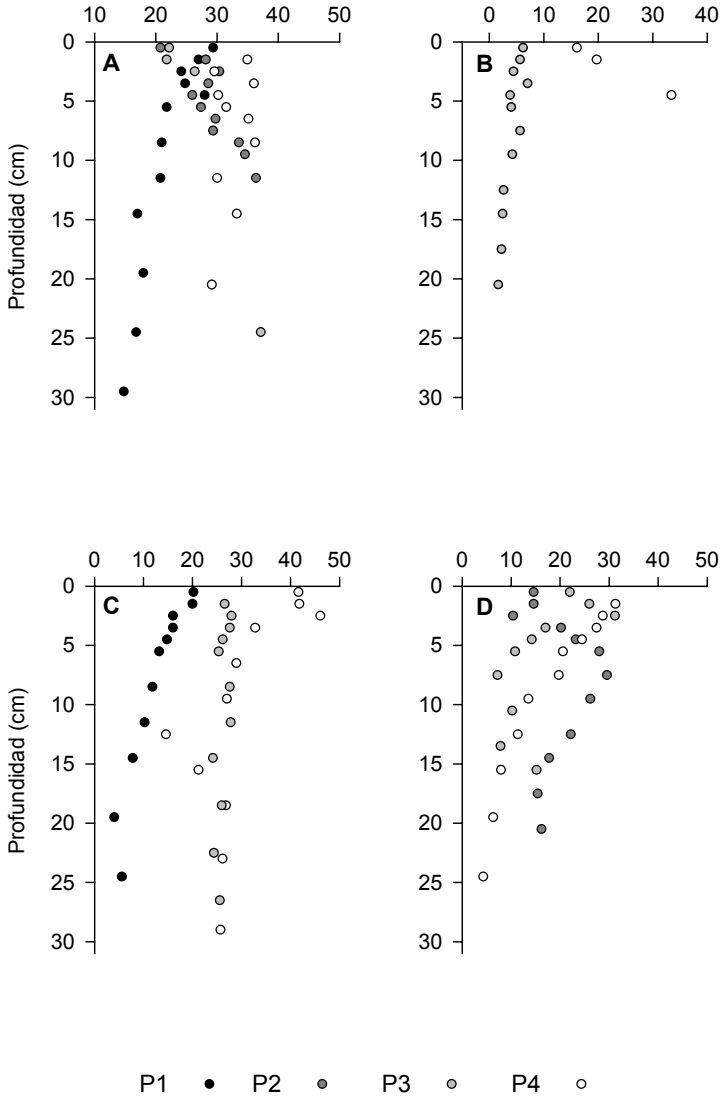


Figura II.43: Distribución vertical de SO_4^{2-} (mM) en el agua intersticial del sedimento de las estaciones del estuario del río Palmones.

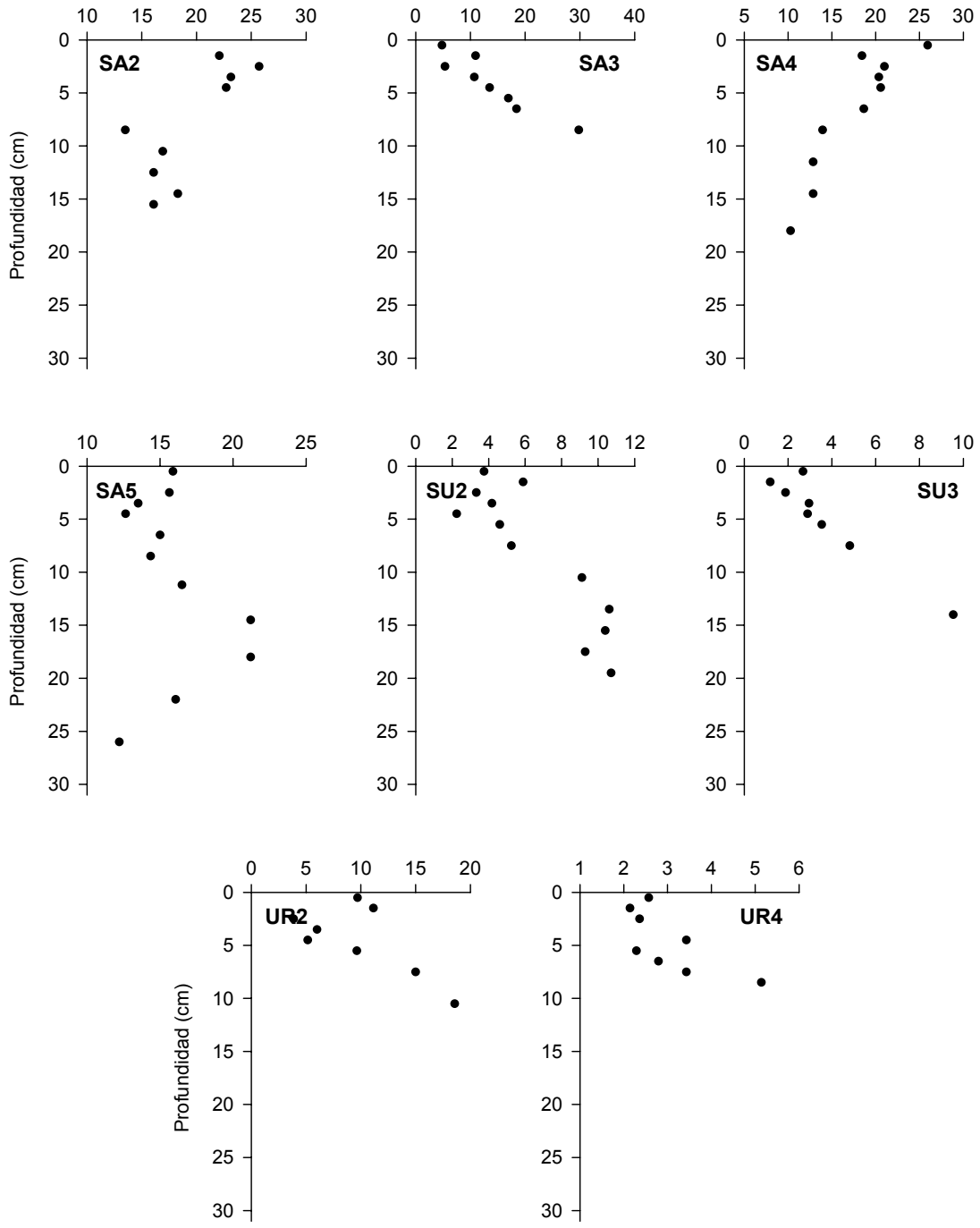


Figura II.44: Distribución vertical de SO_4^{2-} (mM) en el agua intersticial del sedimento de las estaciones de los sistemas estuáricos del norte de la península Ibérica.

ANEXO III

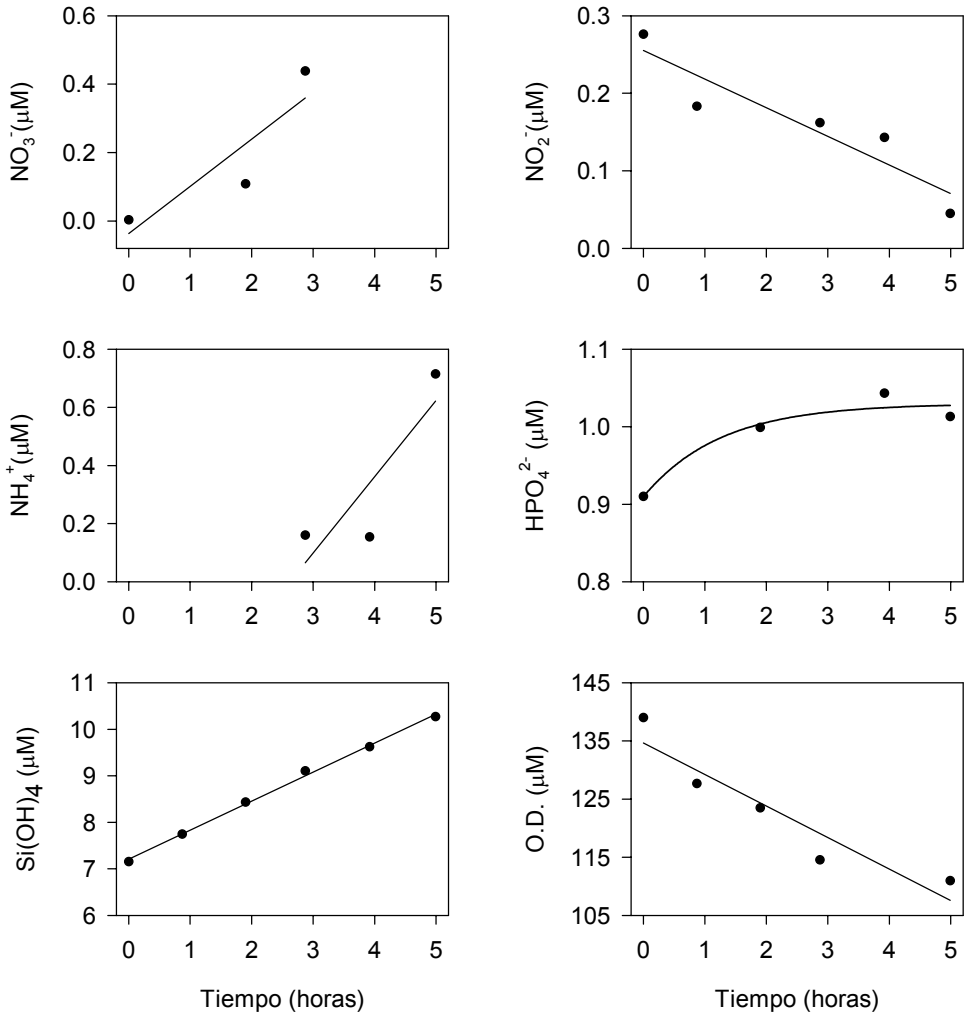


Figura III.1: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación CC (2/7/97).

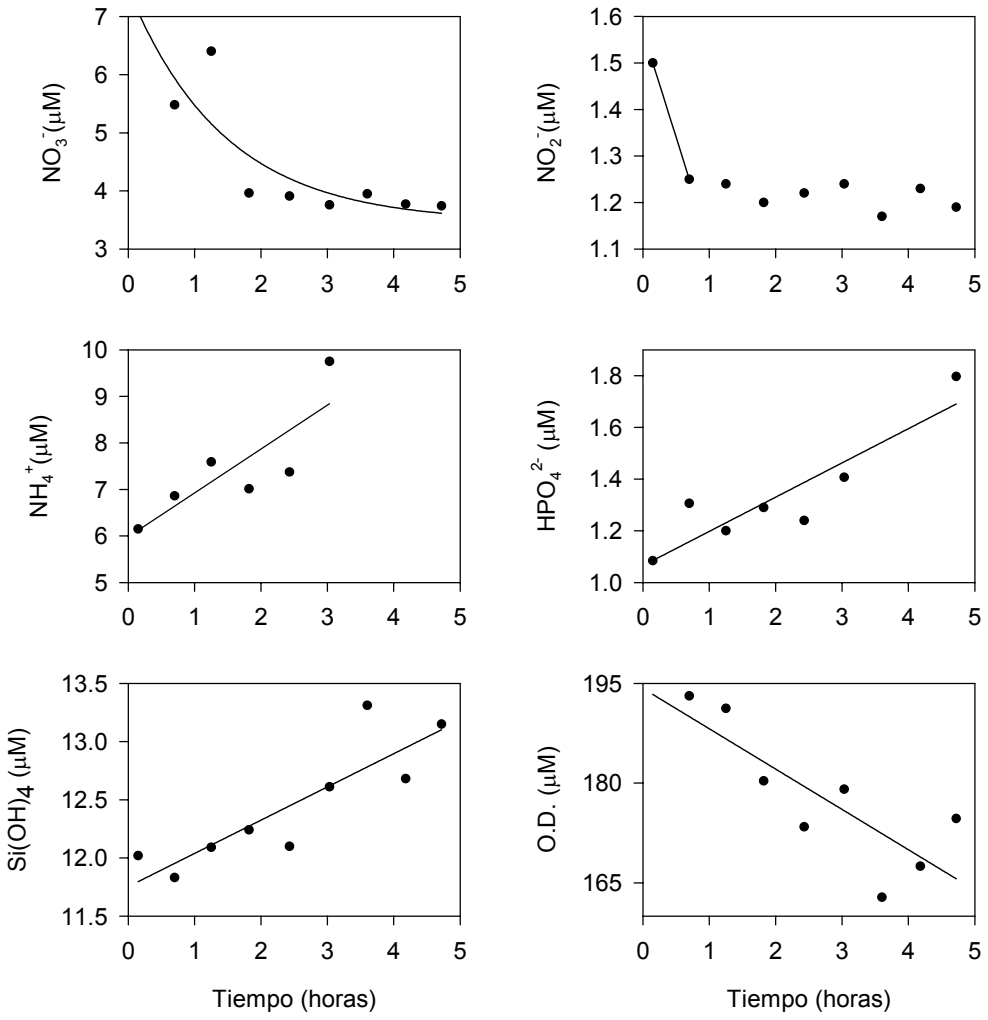


Figura III.2: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación PR1 (4/12/97).

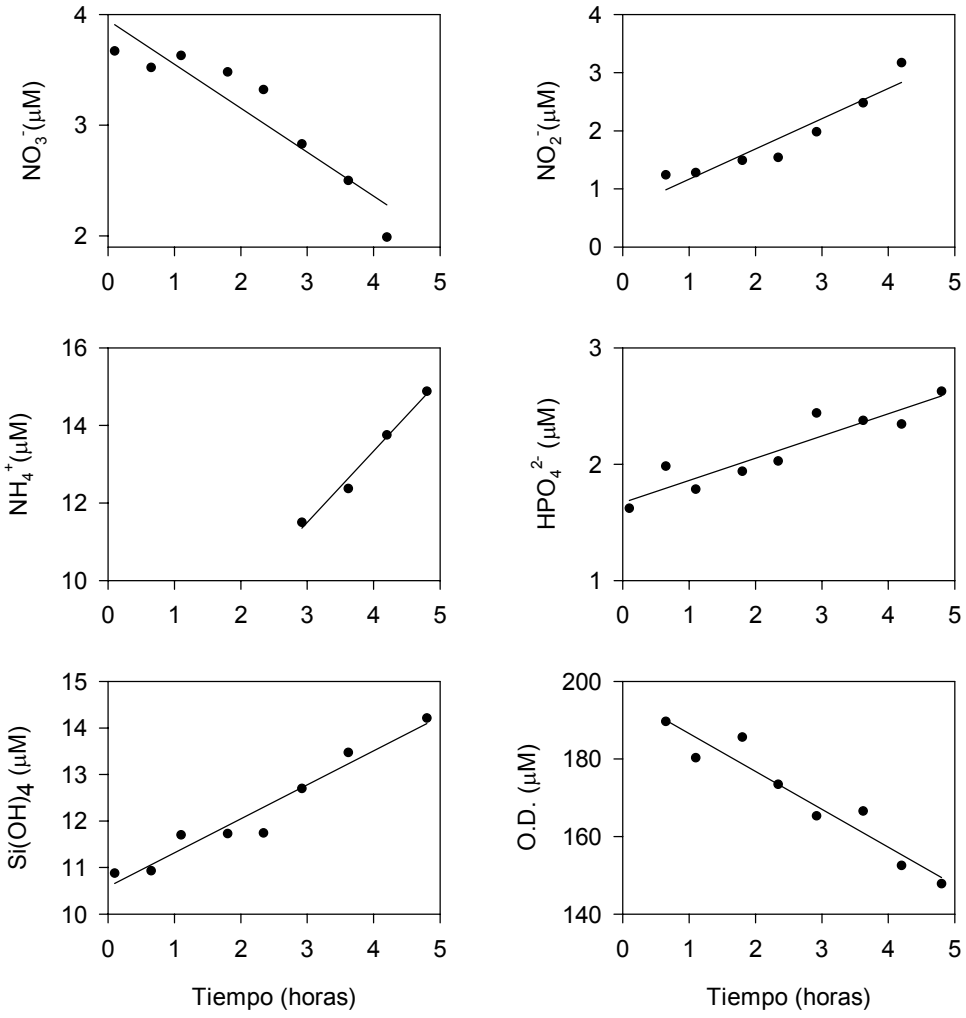


Figura III.3: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación PR1 (4/12/97).

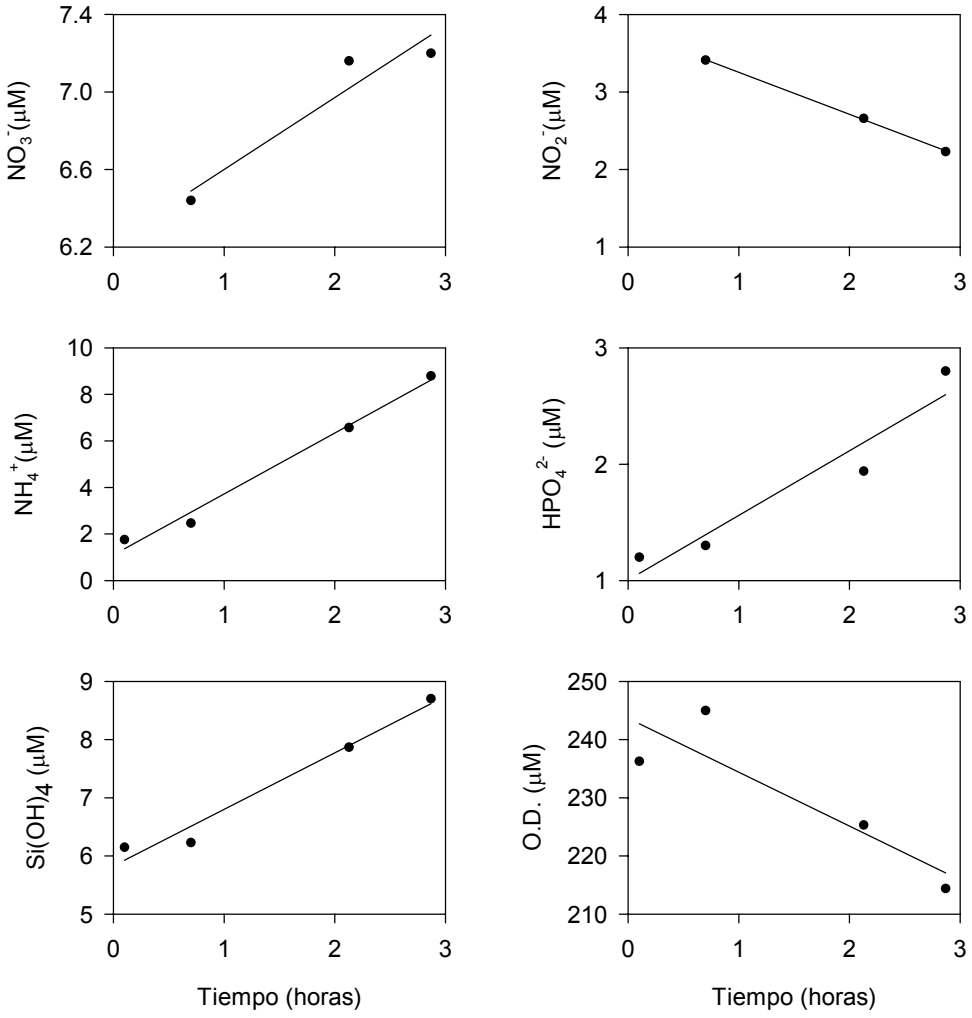


Figura III.4: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación PR2 (25/2/98).

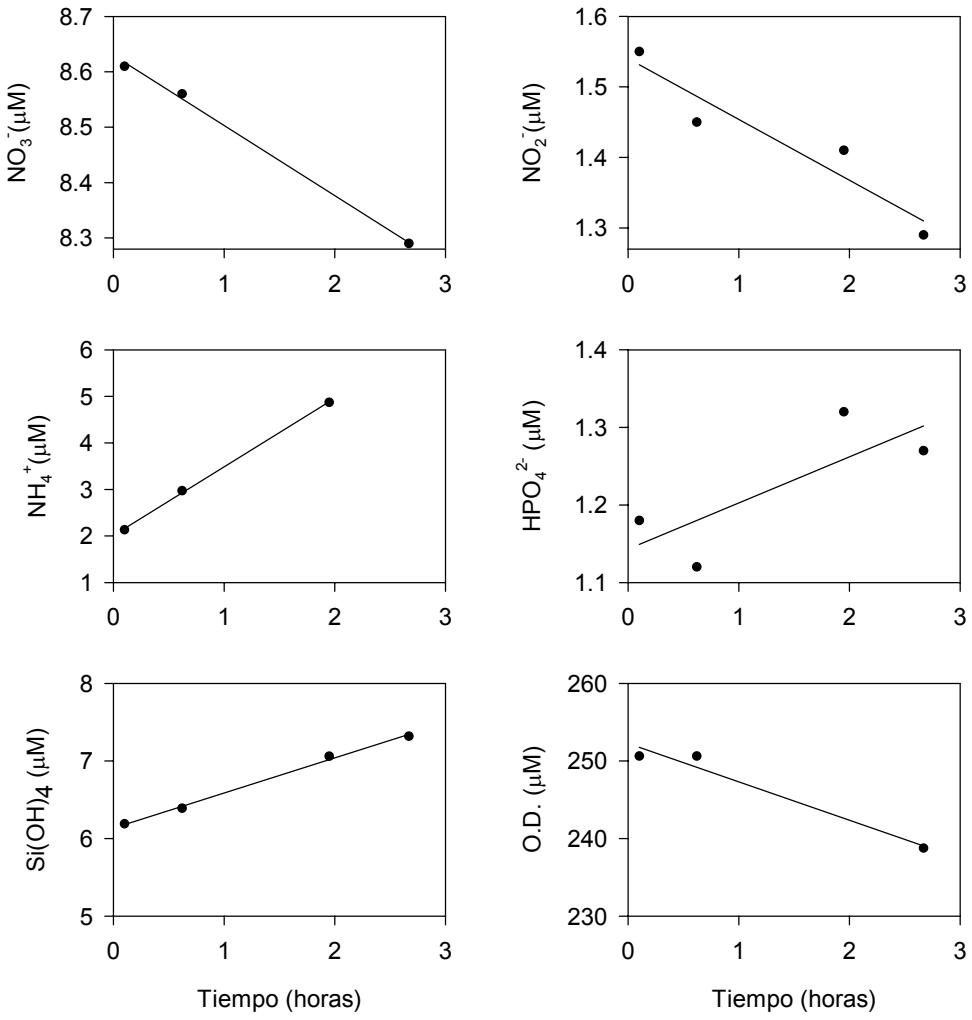


Figura III.5: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación PR2 (25/2/98).

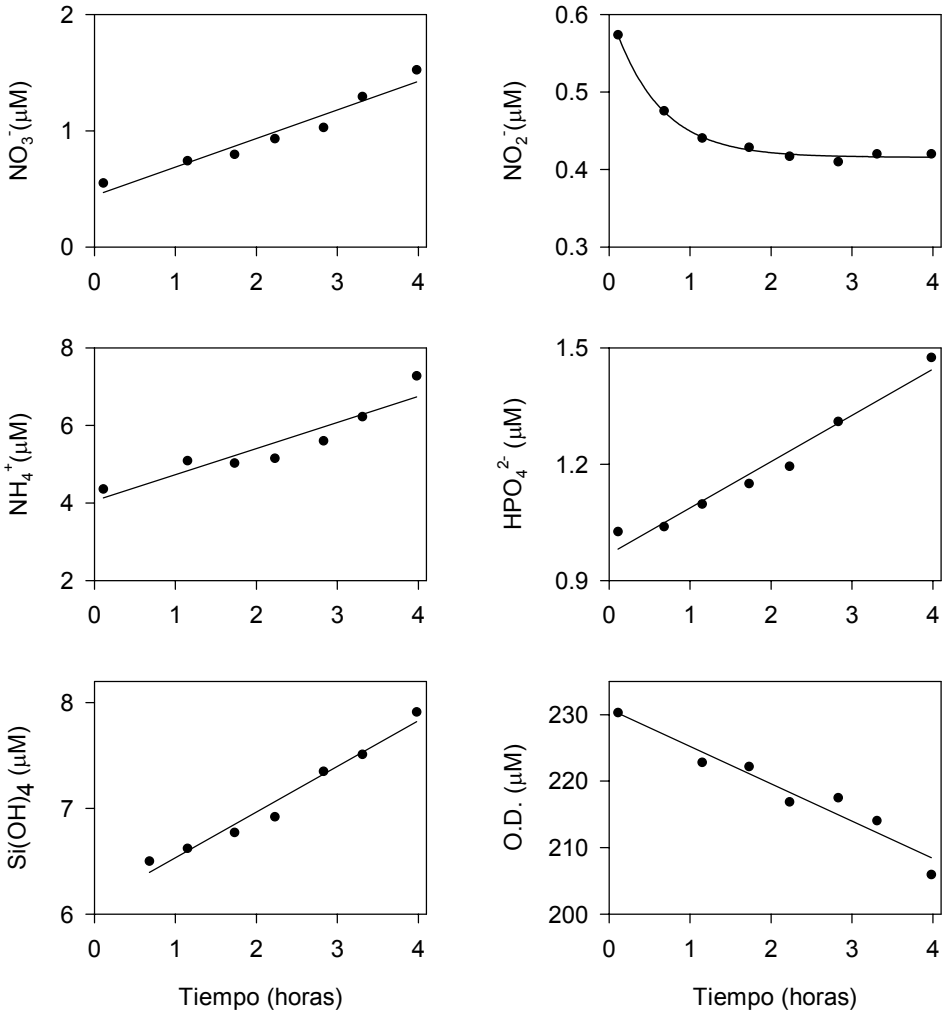


Figura III.6: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación PR3 (12/11/98).

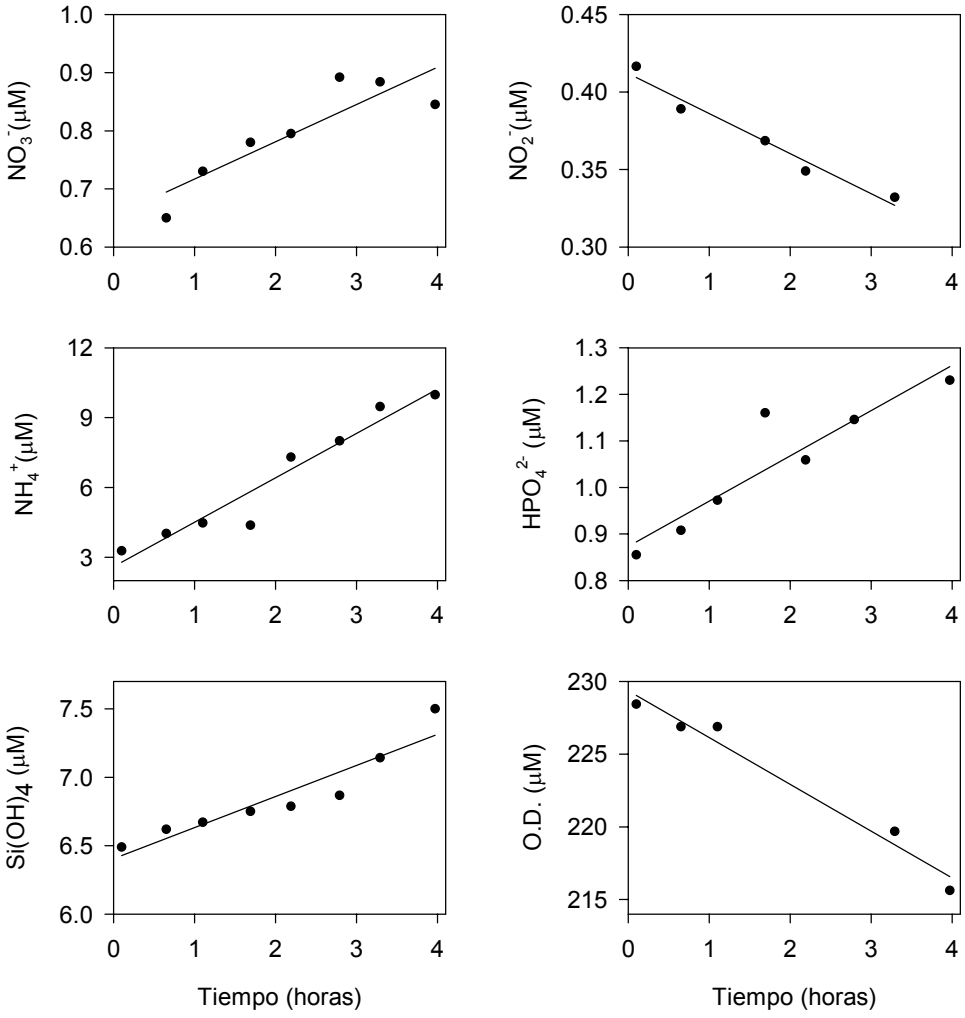


Figura III.7: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación PR3 (12/11/98).

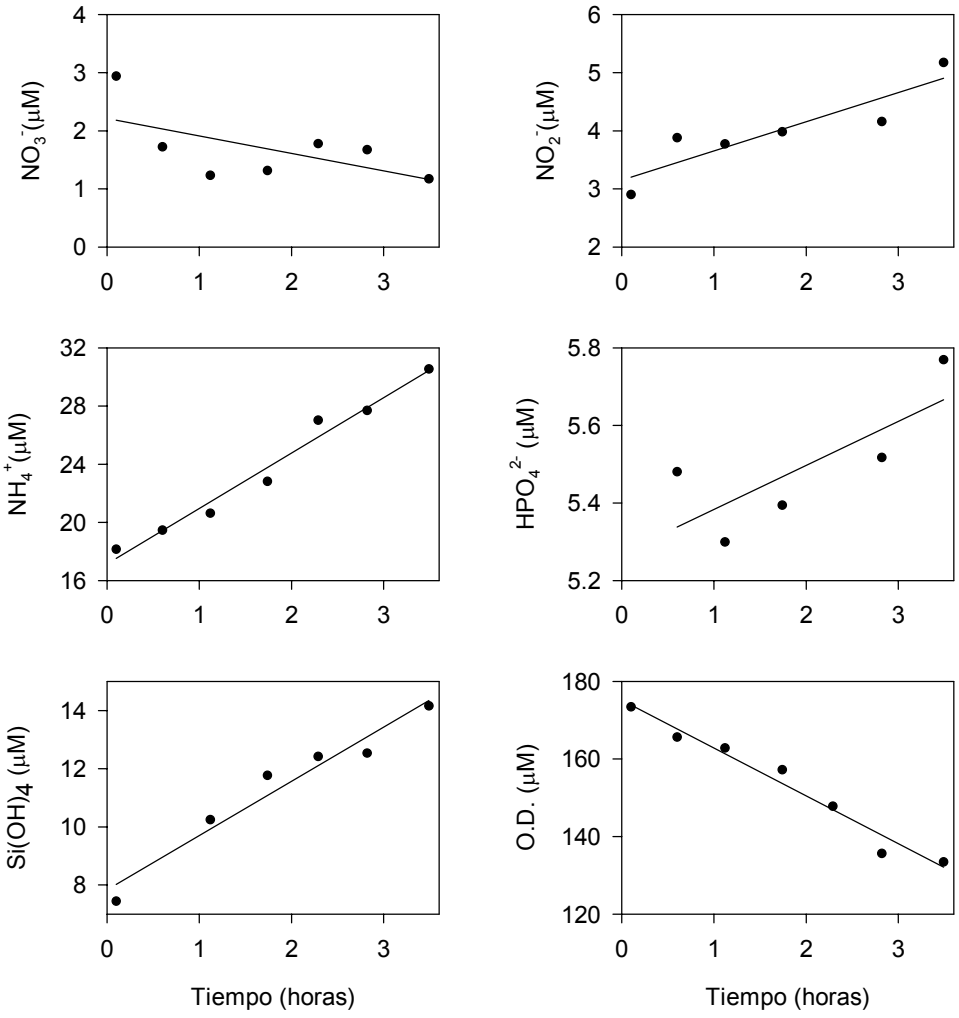


Figura III.8: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación G0 (24/7/96).

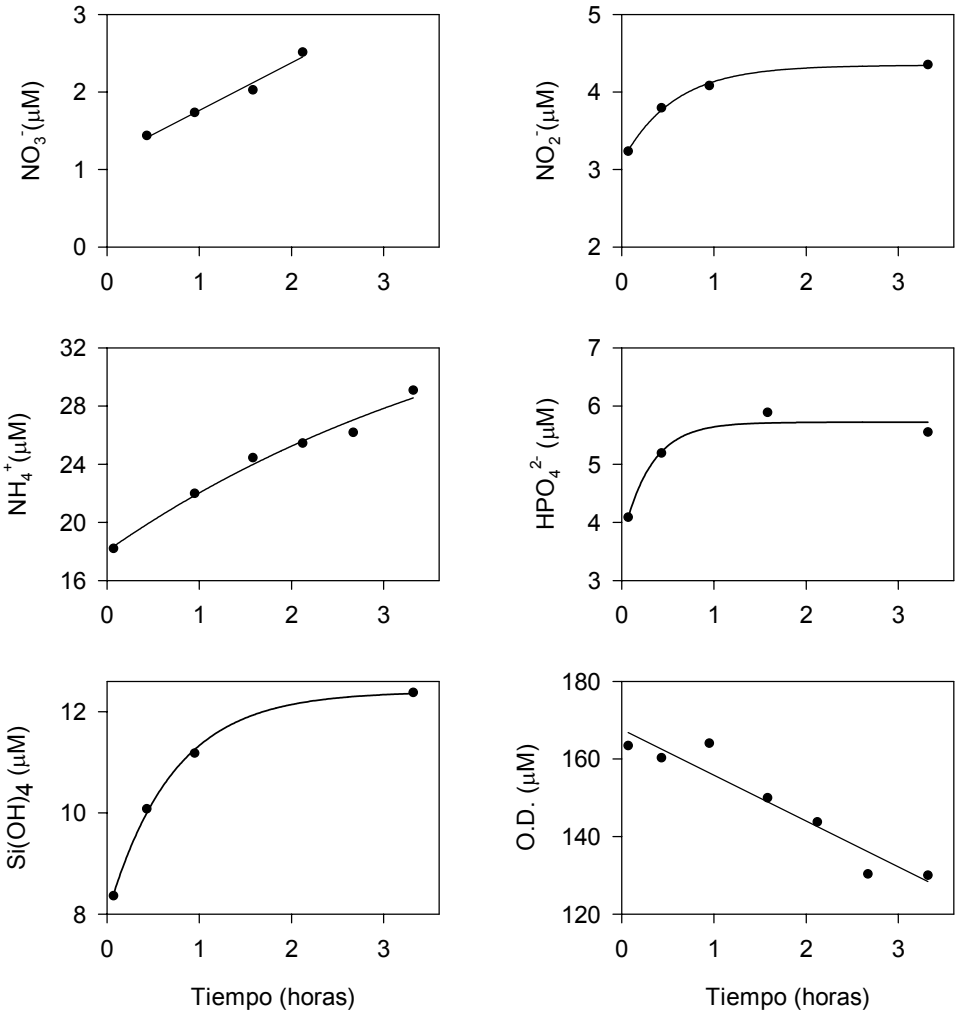


Figura III.9: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación G0 (24/7/96).

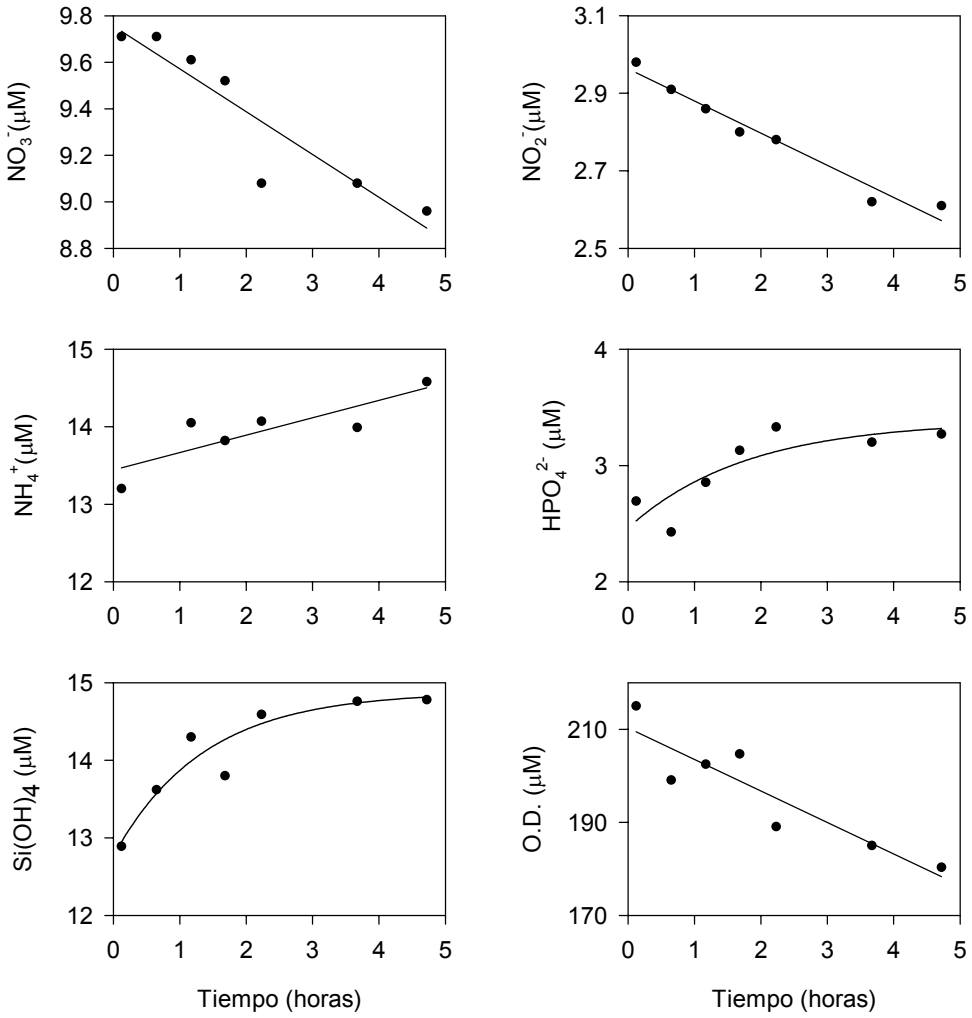


Figura III.10: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación G1 (11/12/97).

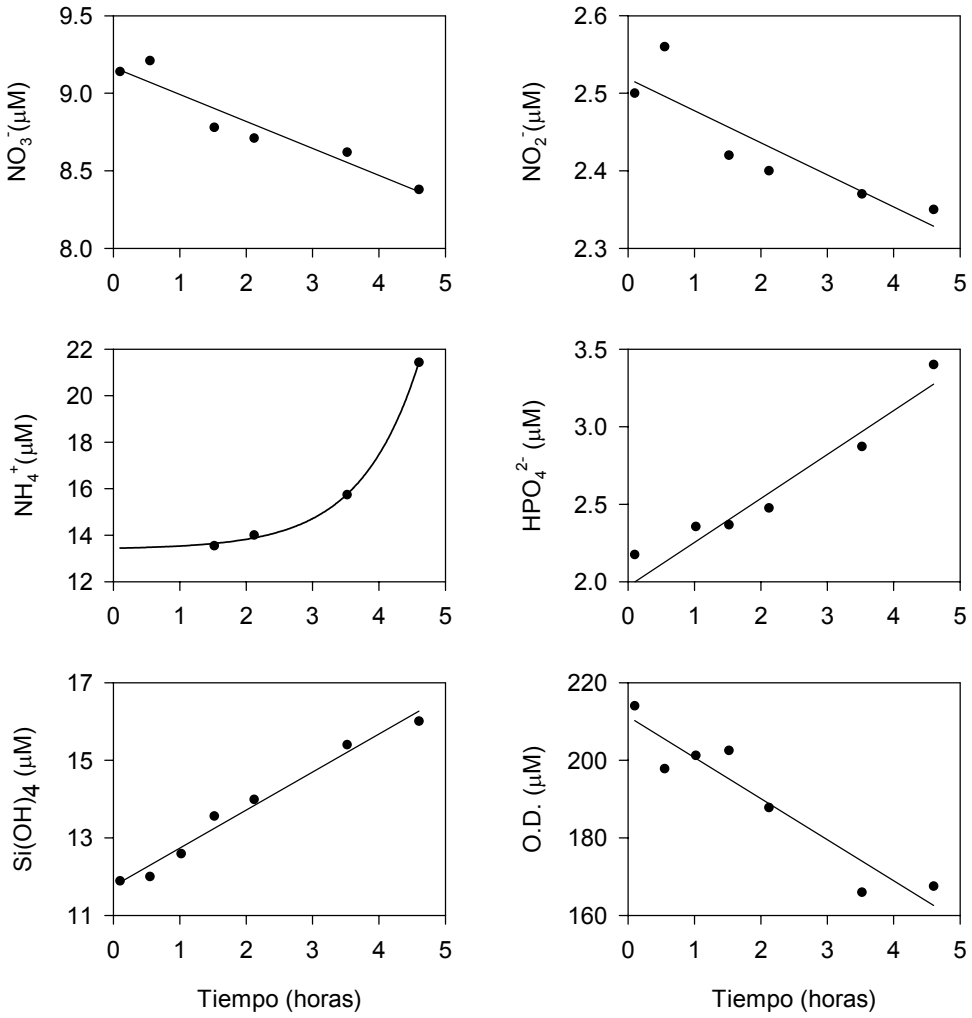


Figura III.11: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación G1 (11/12/97).

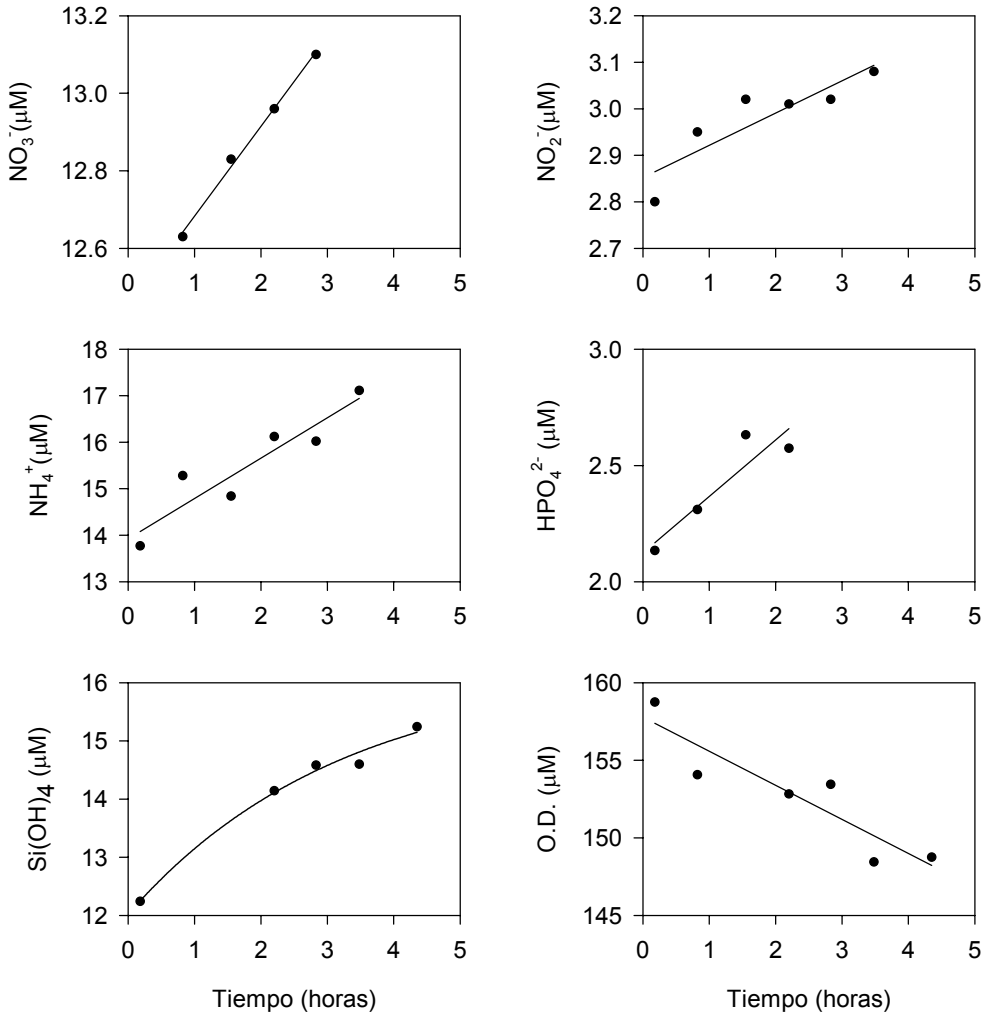


Figura III.12: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación G2 (5/3/98).

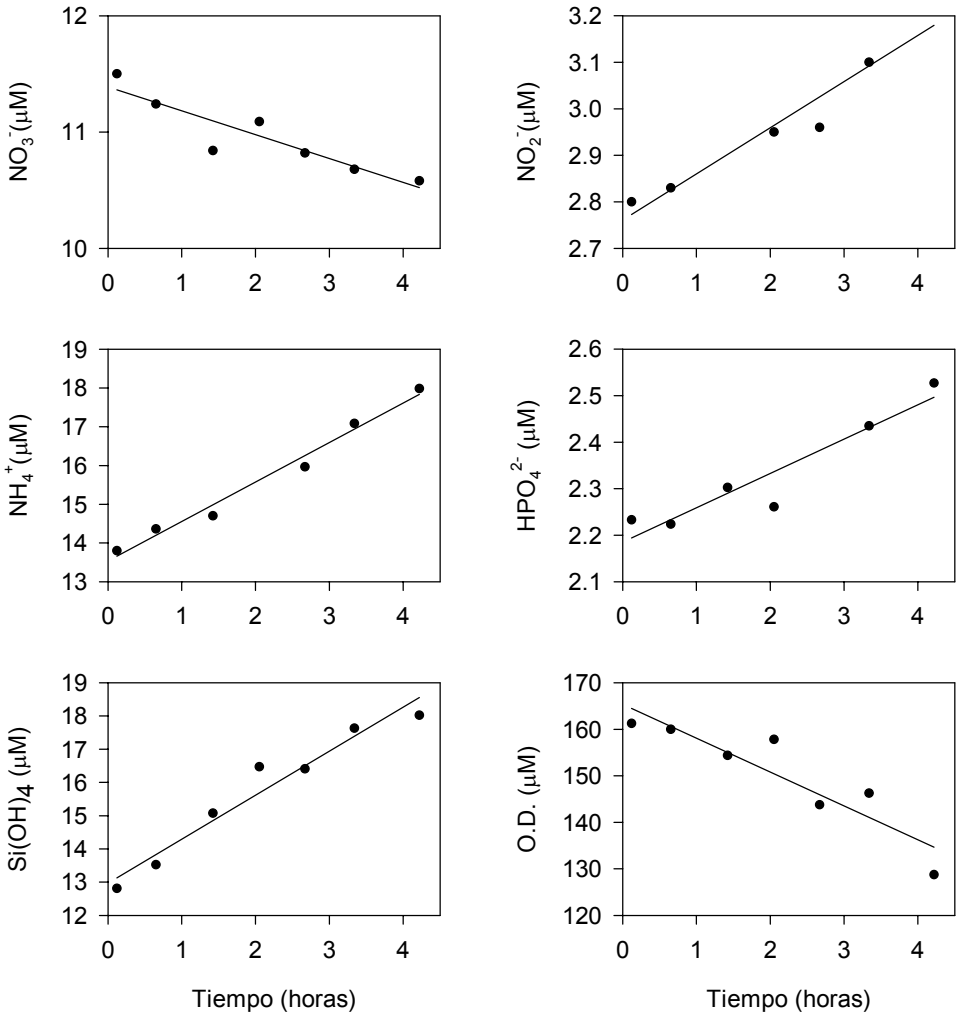


Figura III.13: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación G2 (5/3/98).

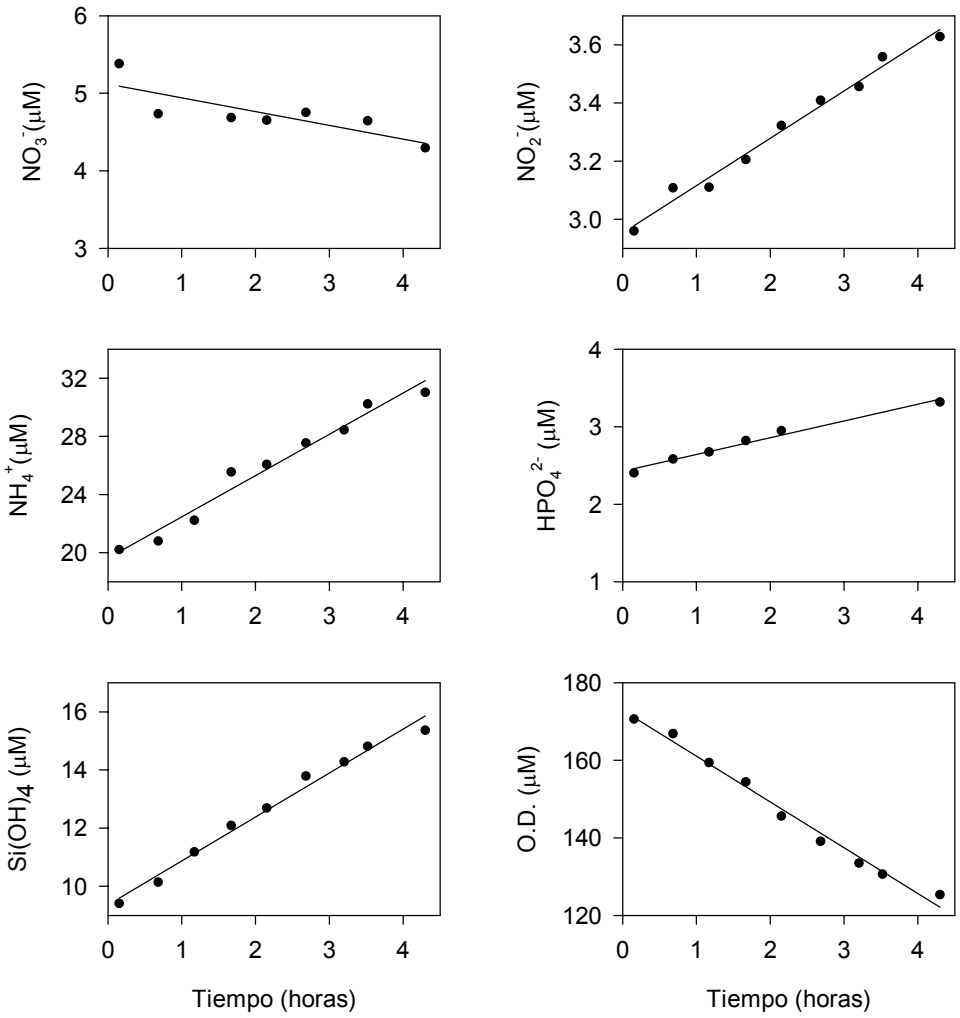


Figura III.14: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación G3 (11/11/98).

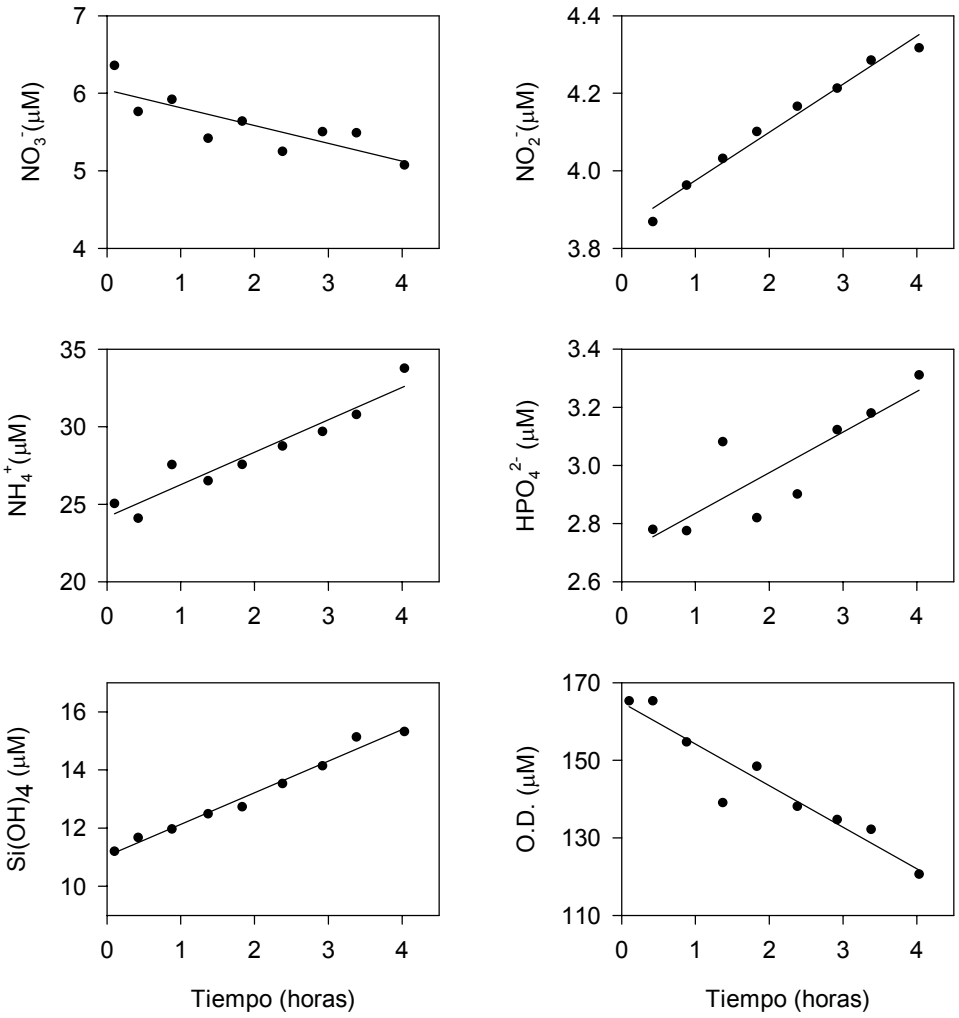


Figura III.15: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación G3 (11/11/98).

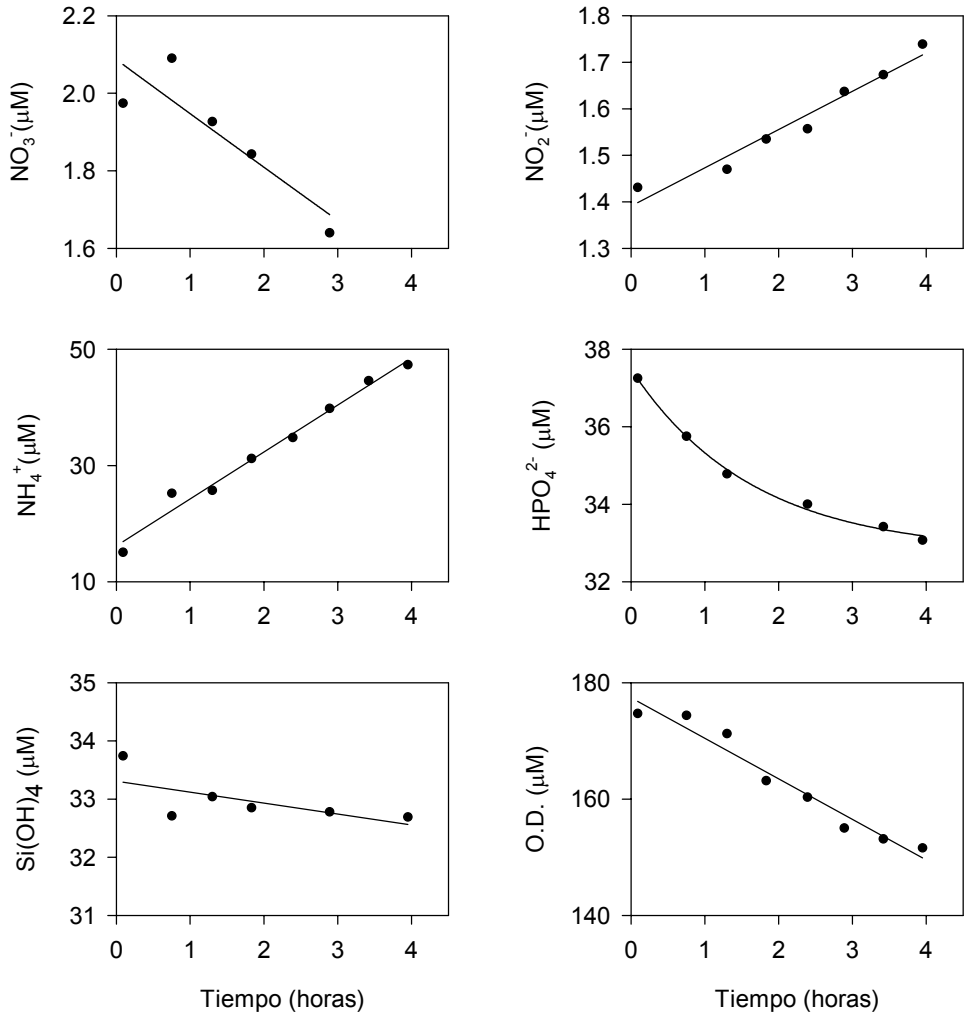


Figura III.16: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación H1B (11/6/96).

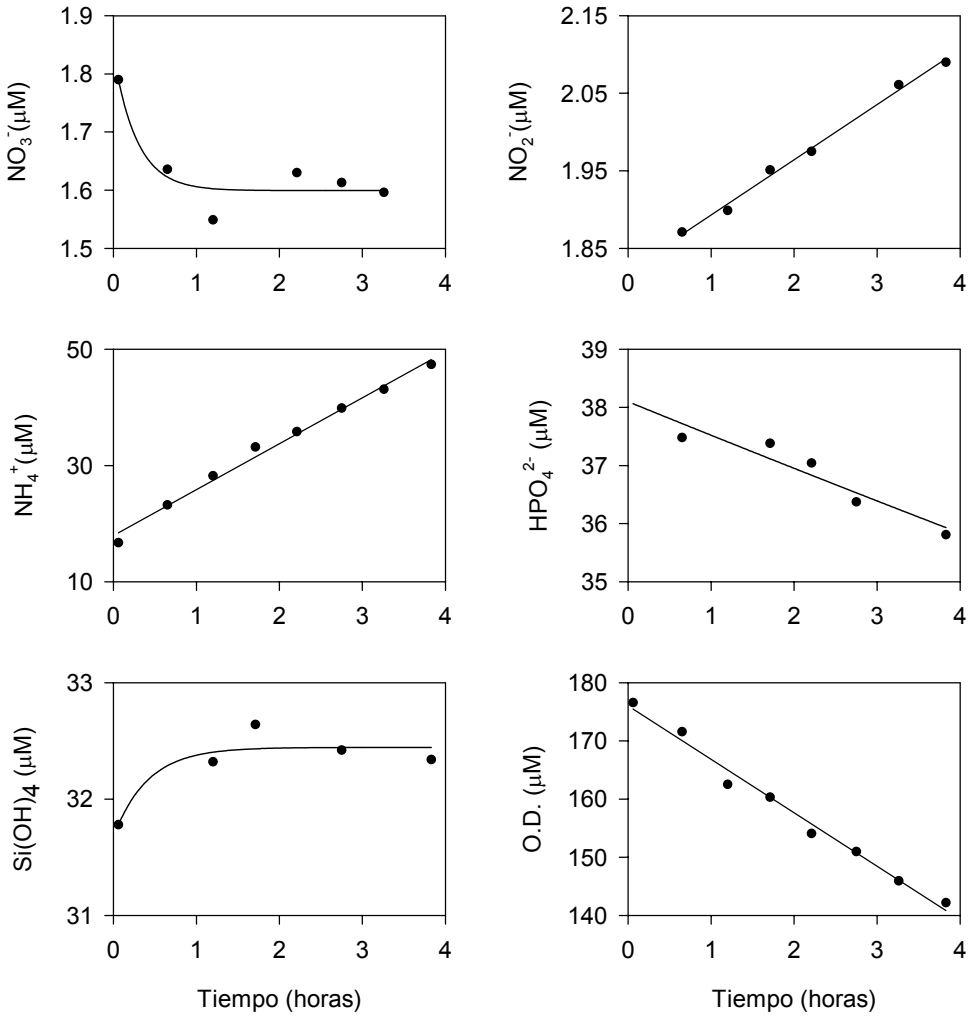


Figura III.17: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación H1B (11/6/96).

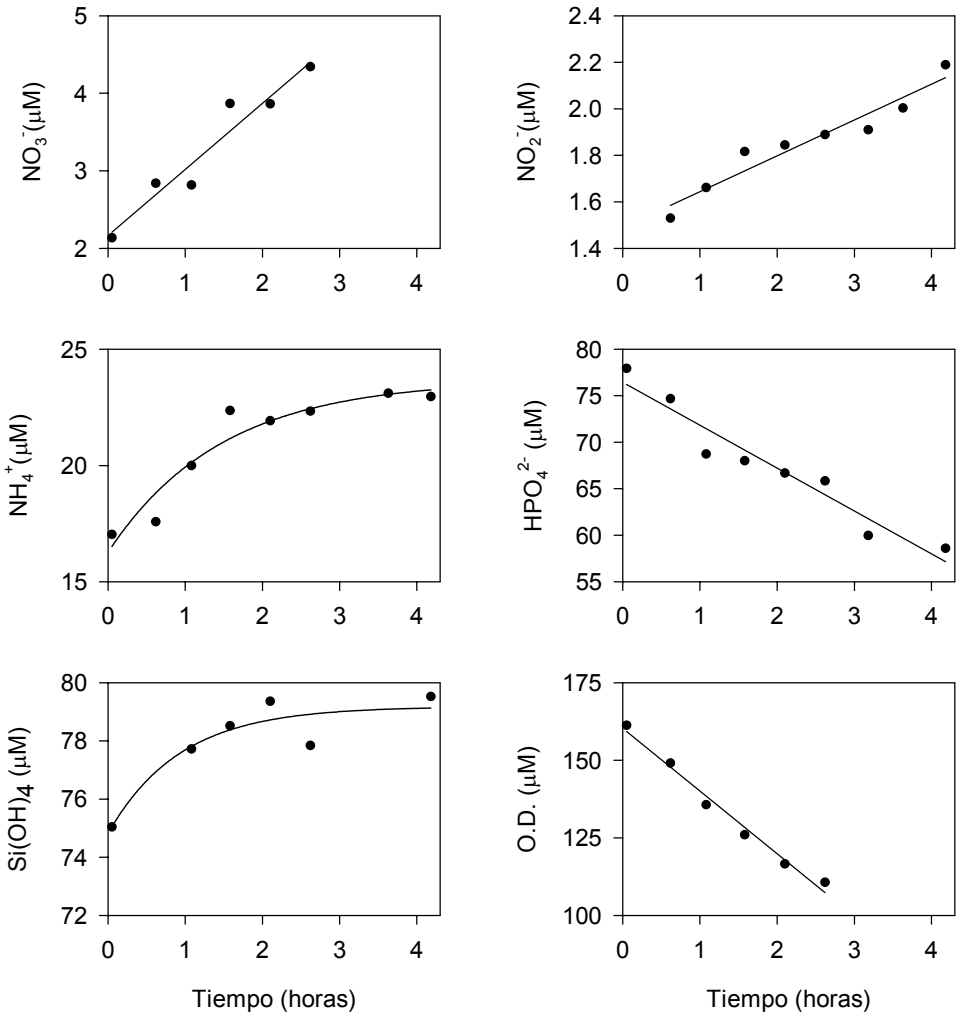


Figura III.18: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación H1C (10/6/96).

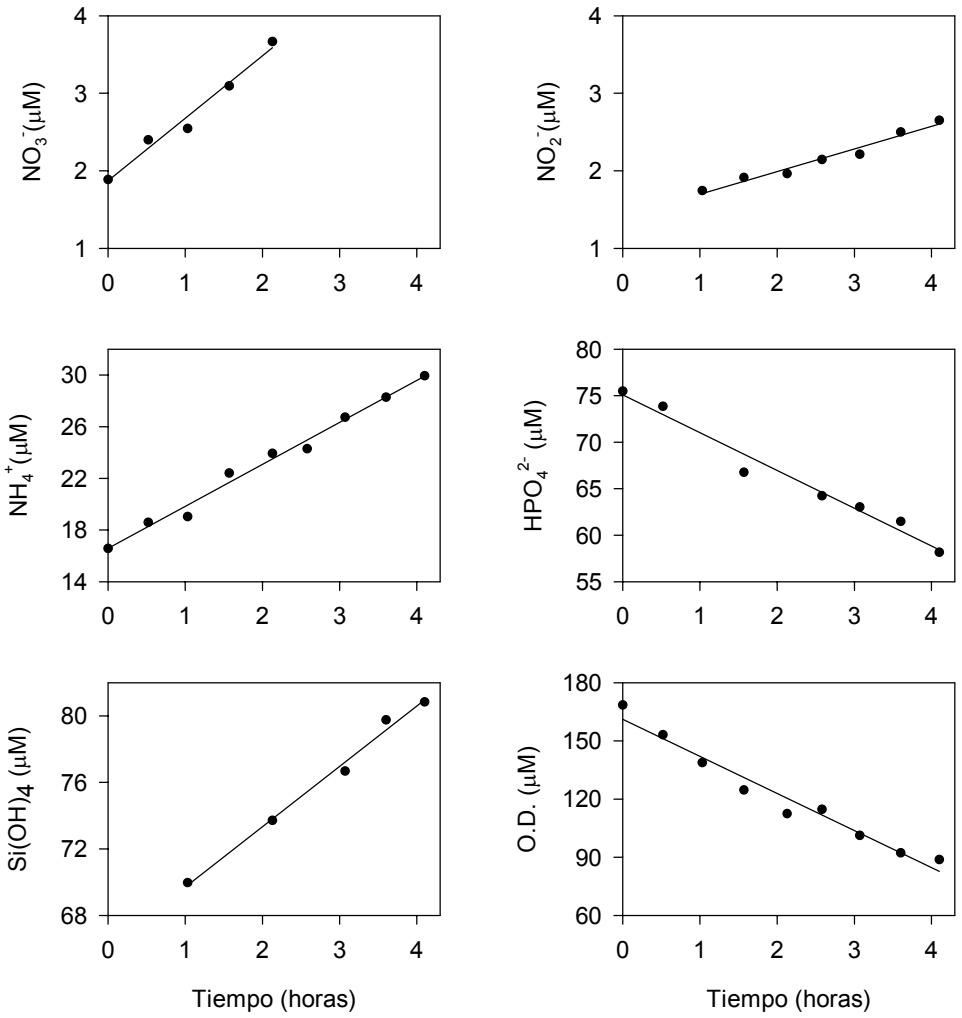


Figura III.19: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación H1C (10/6/96).

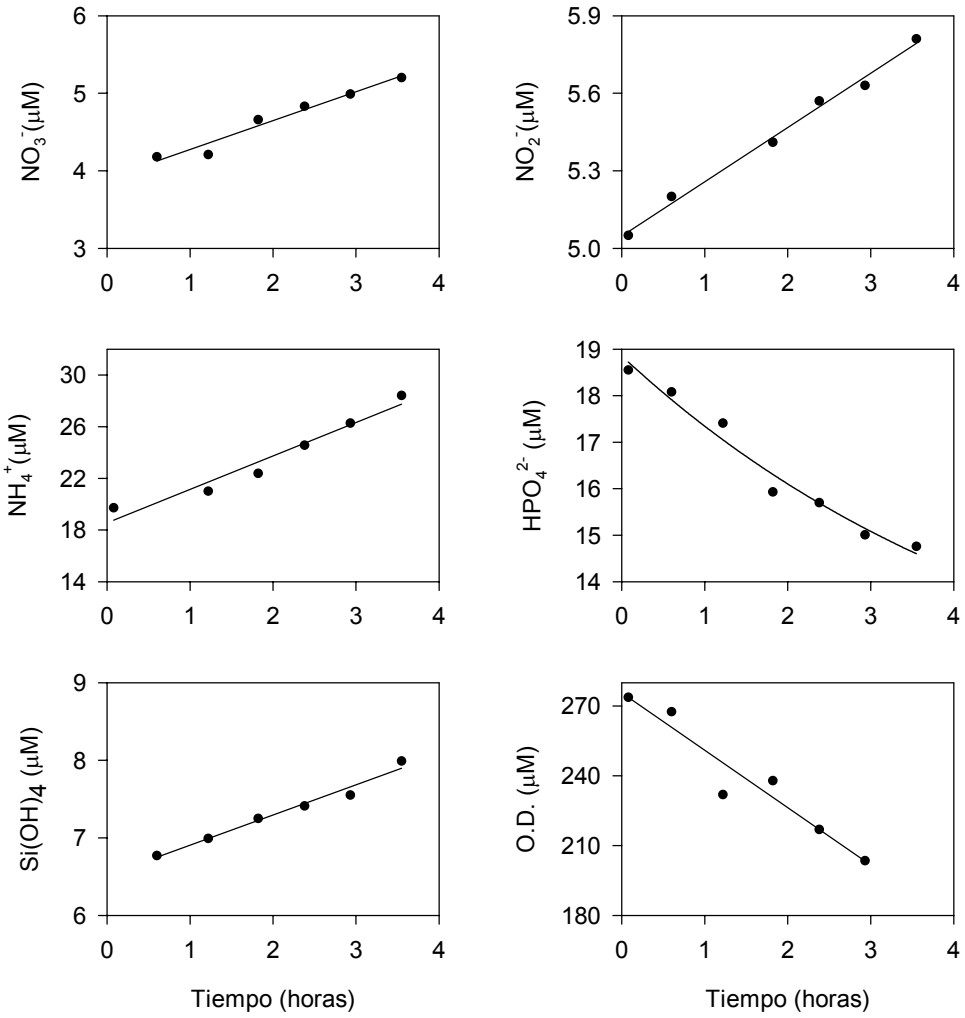


Figura III.20: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación H2A (14/9/98).

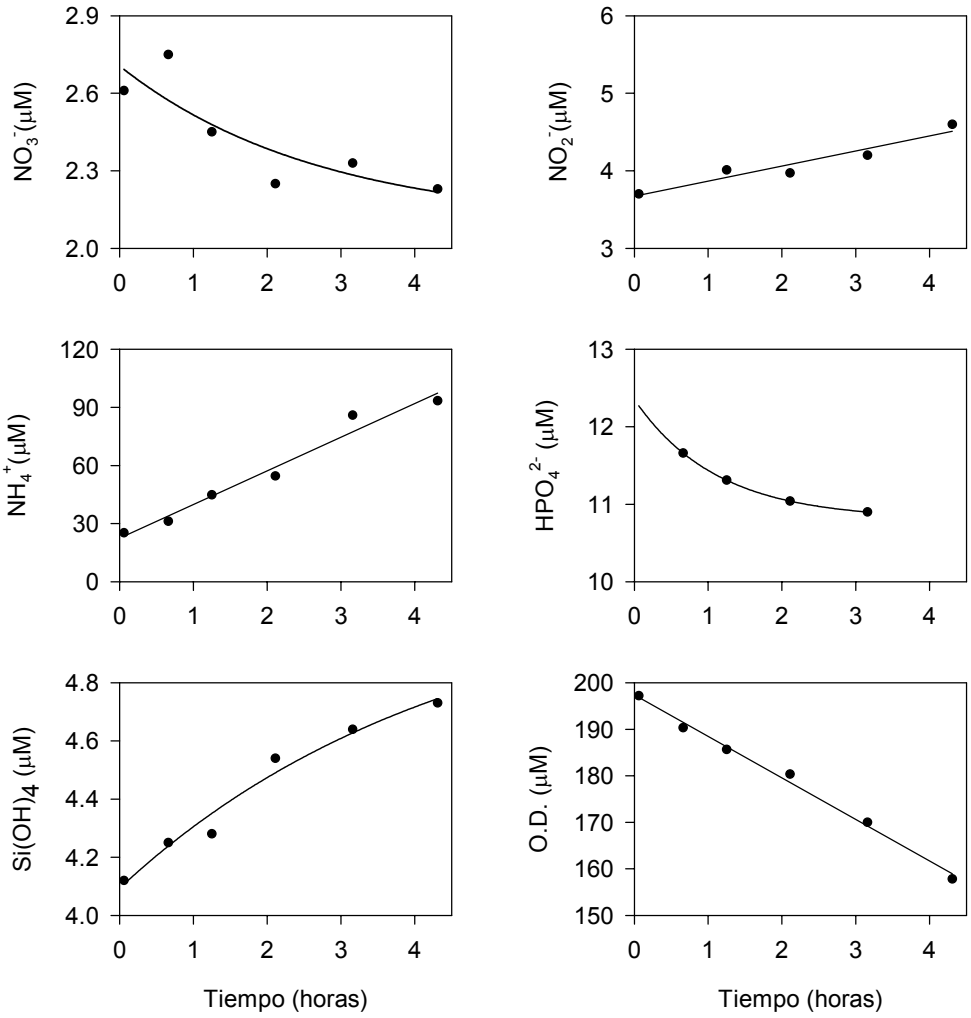


Figura III.21: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación H2B (15/9/98).

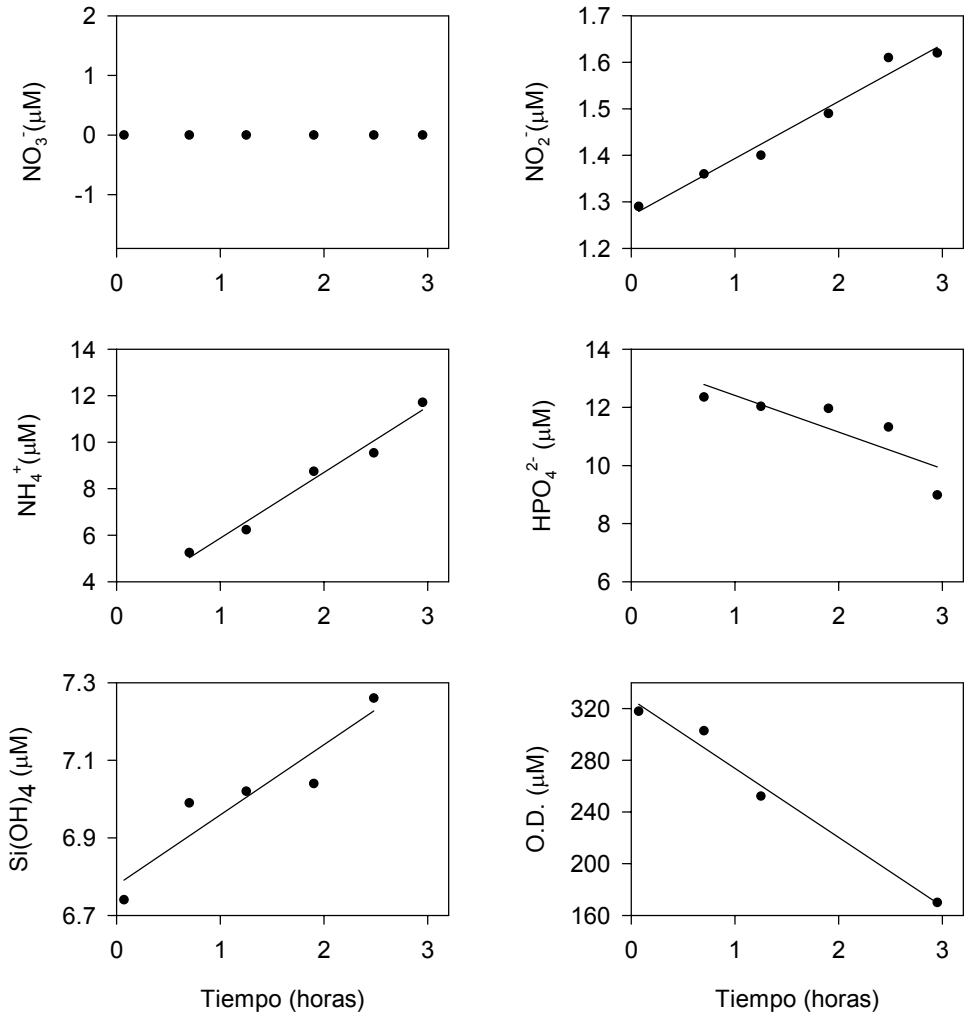


Figura III.22: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación H2C (15/9/98).

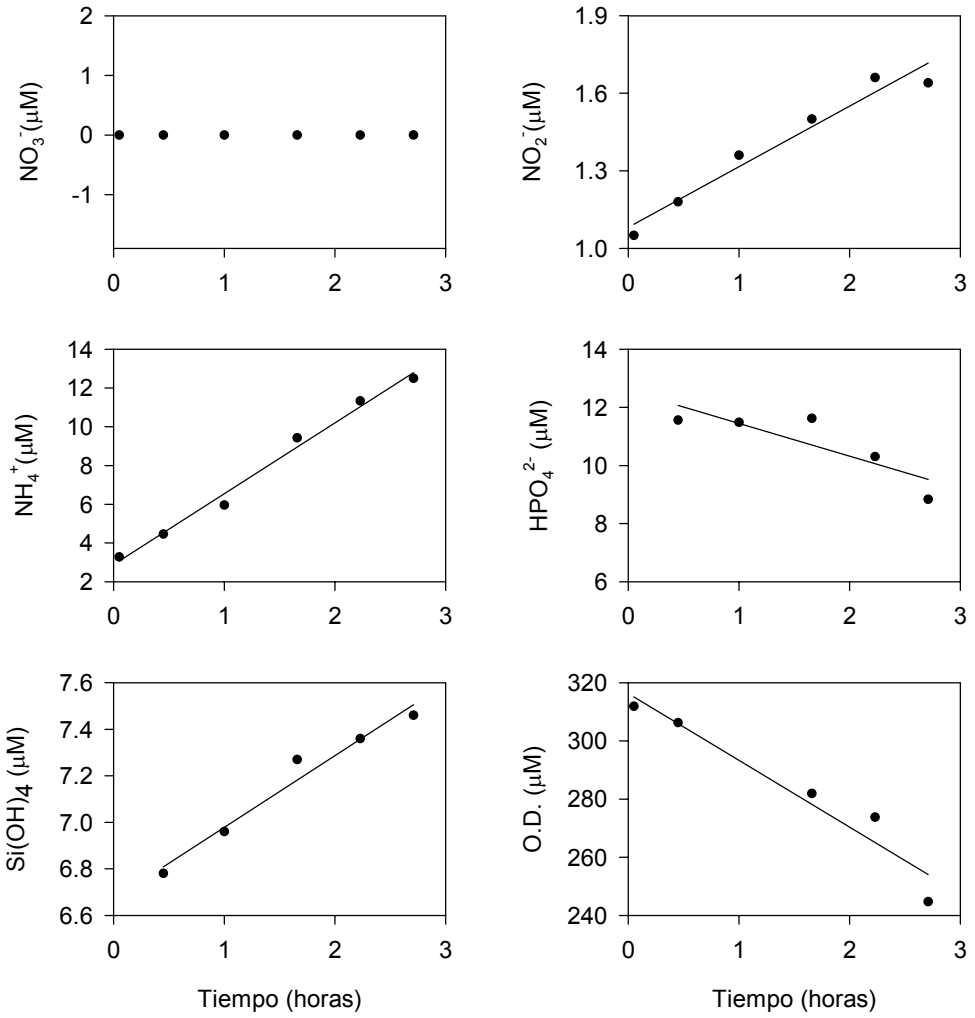


Figura III.x: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación H2C (15/9/98).

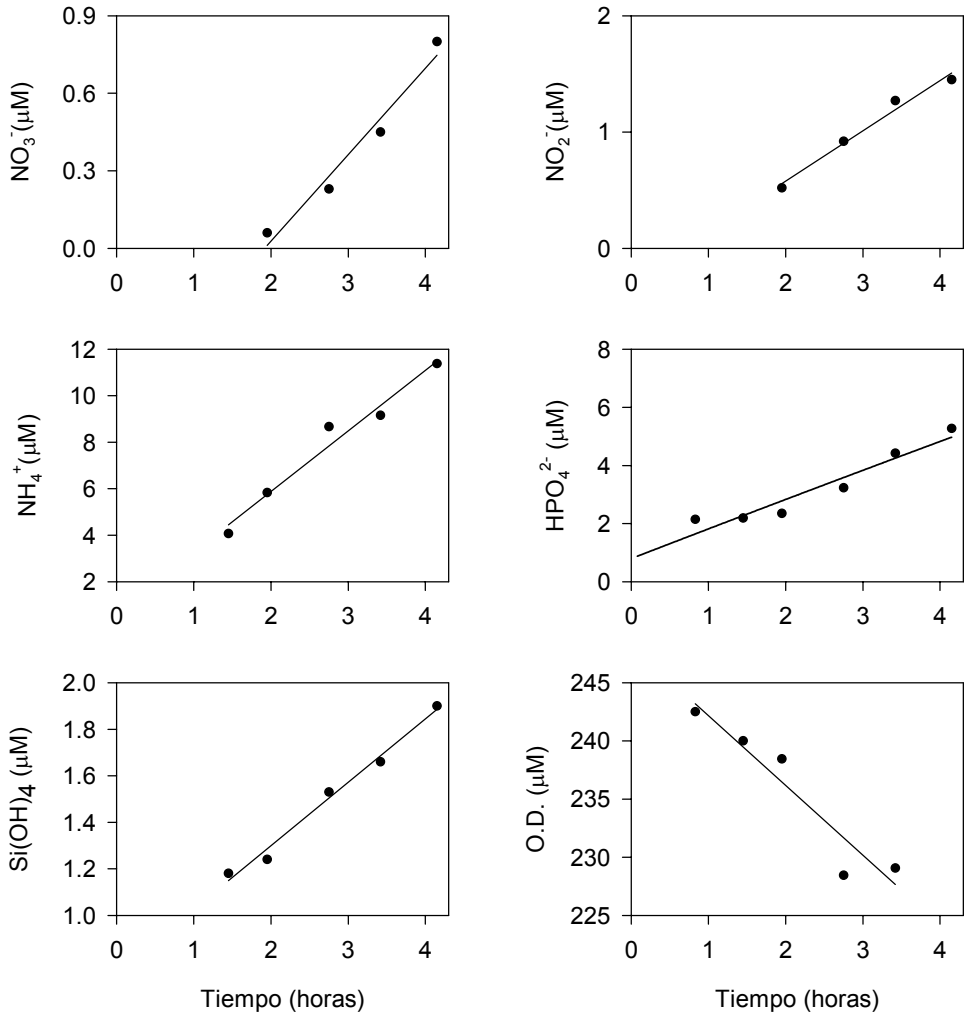


Figura III.24: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación H2D (16/9/98).

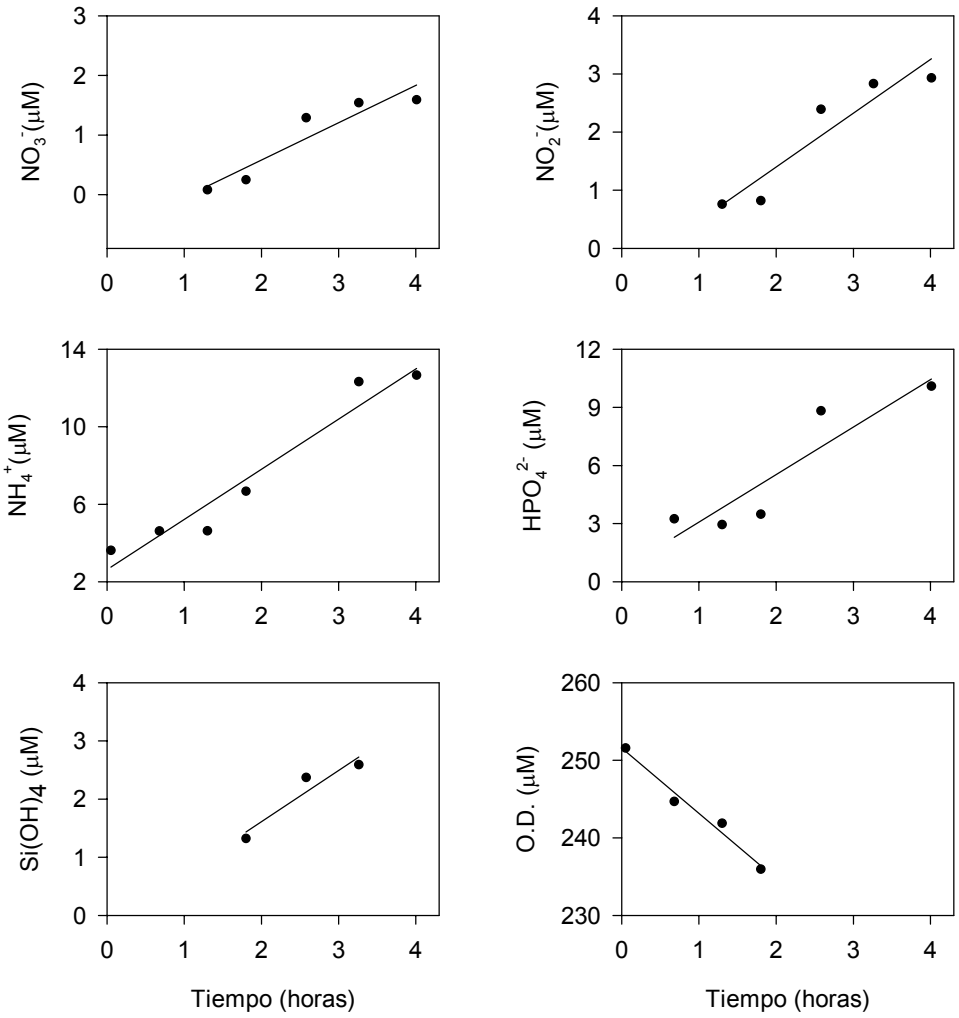


Figura III.25: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación H2D (16/9/98).

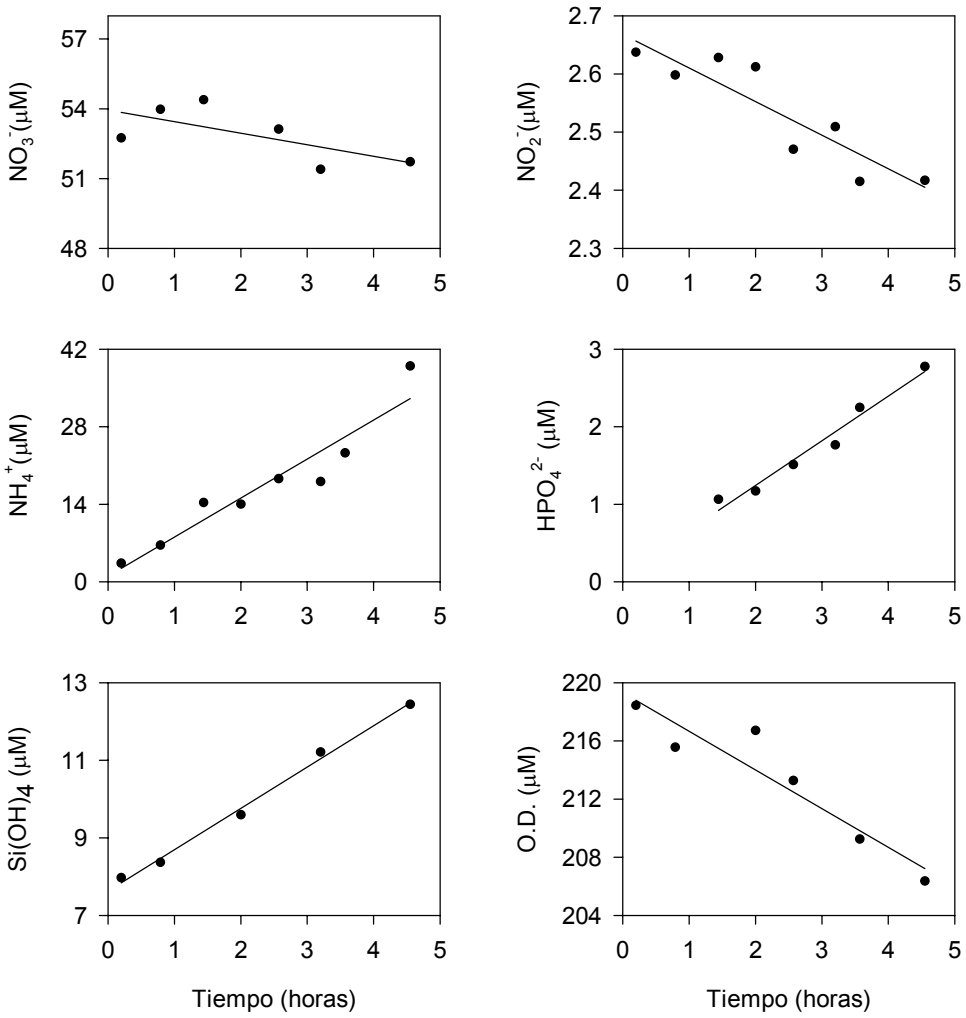


Figura III.26: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación P1C (2/4/97).

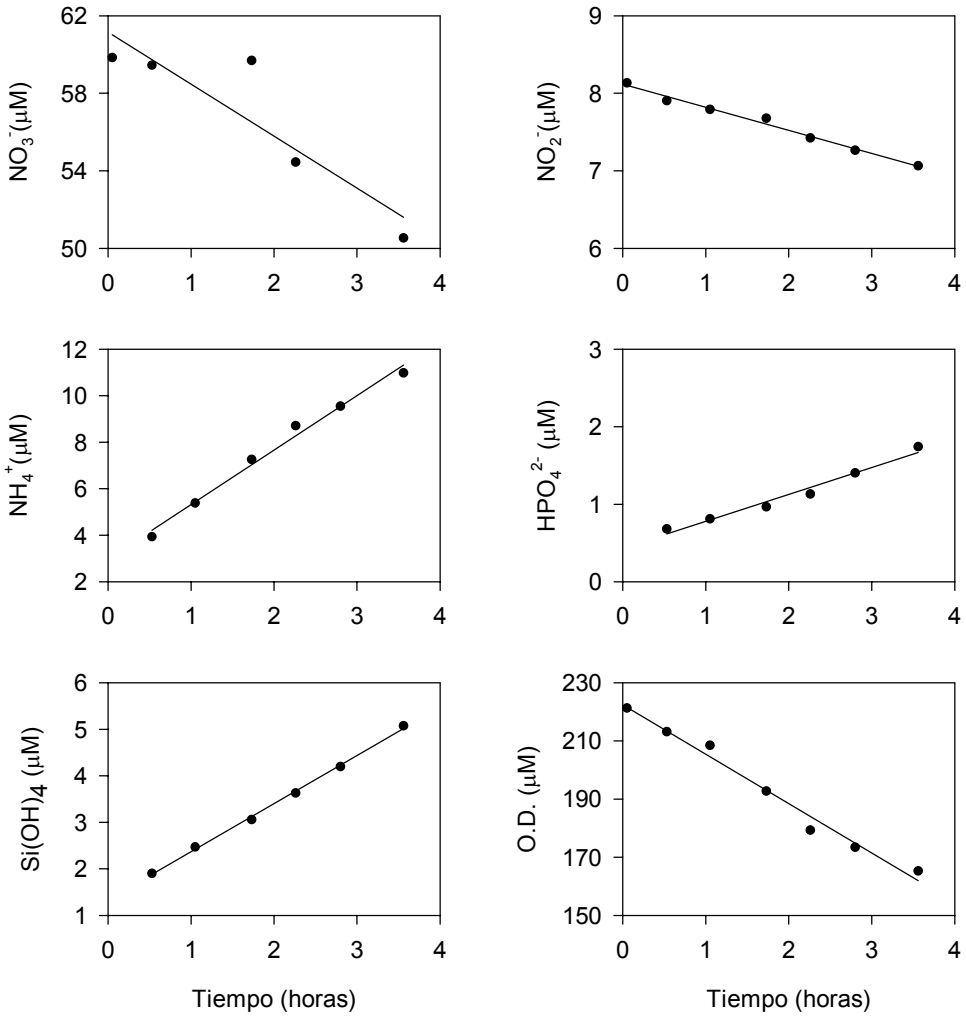


Figura III.27: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P2A (21/7/97).

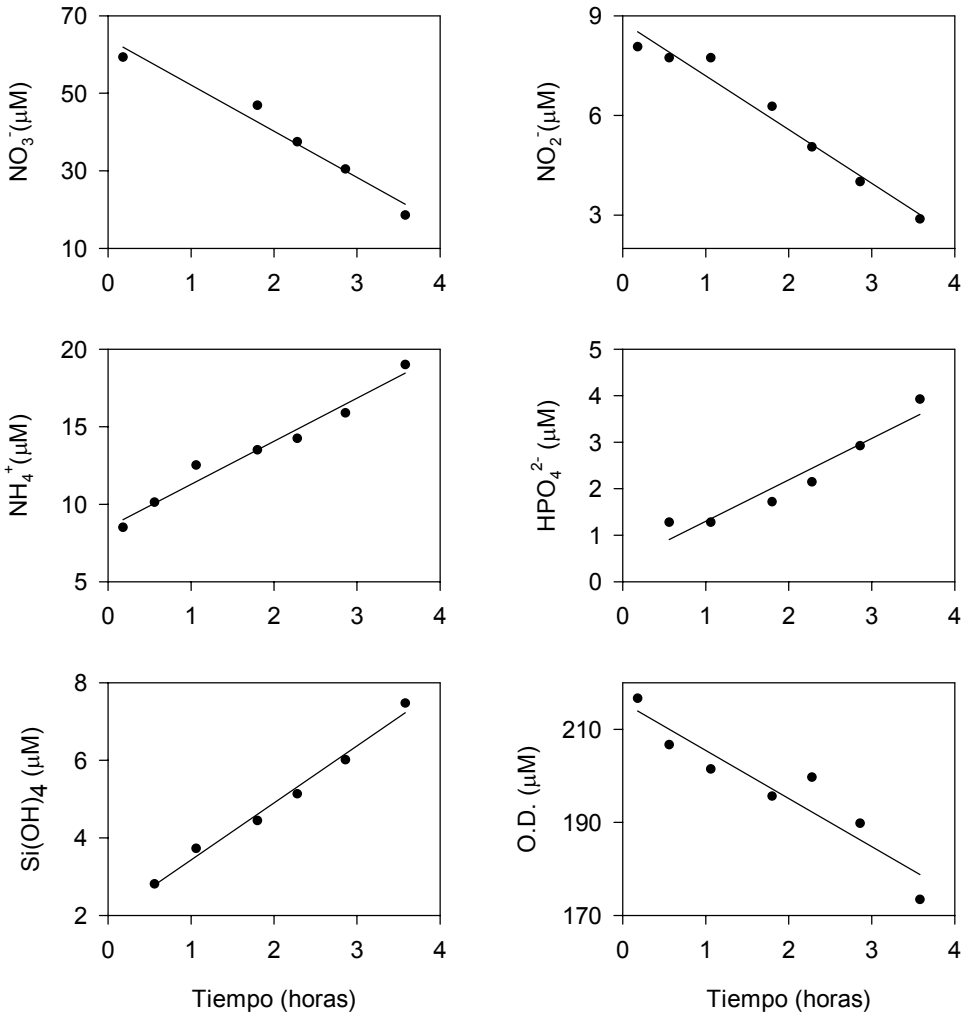


Figura III.28: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P2A (21/7/97).

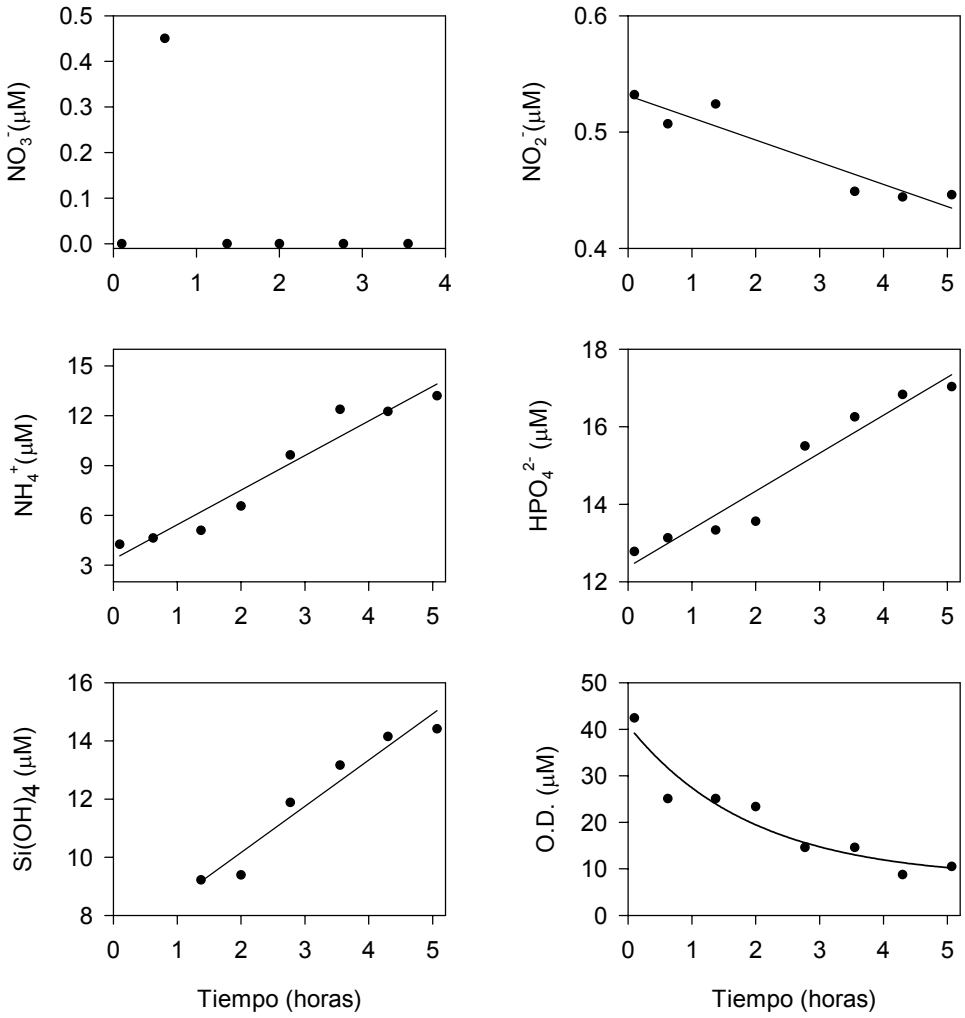


Figura III.29: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P2B (22/7/97).

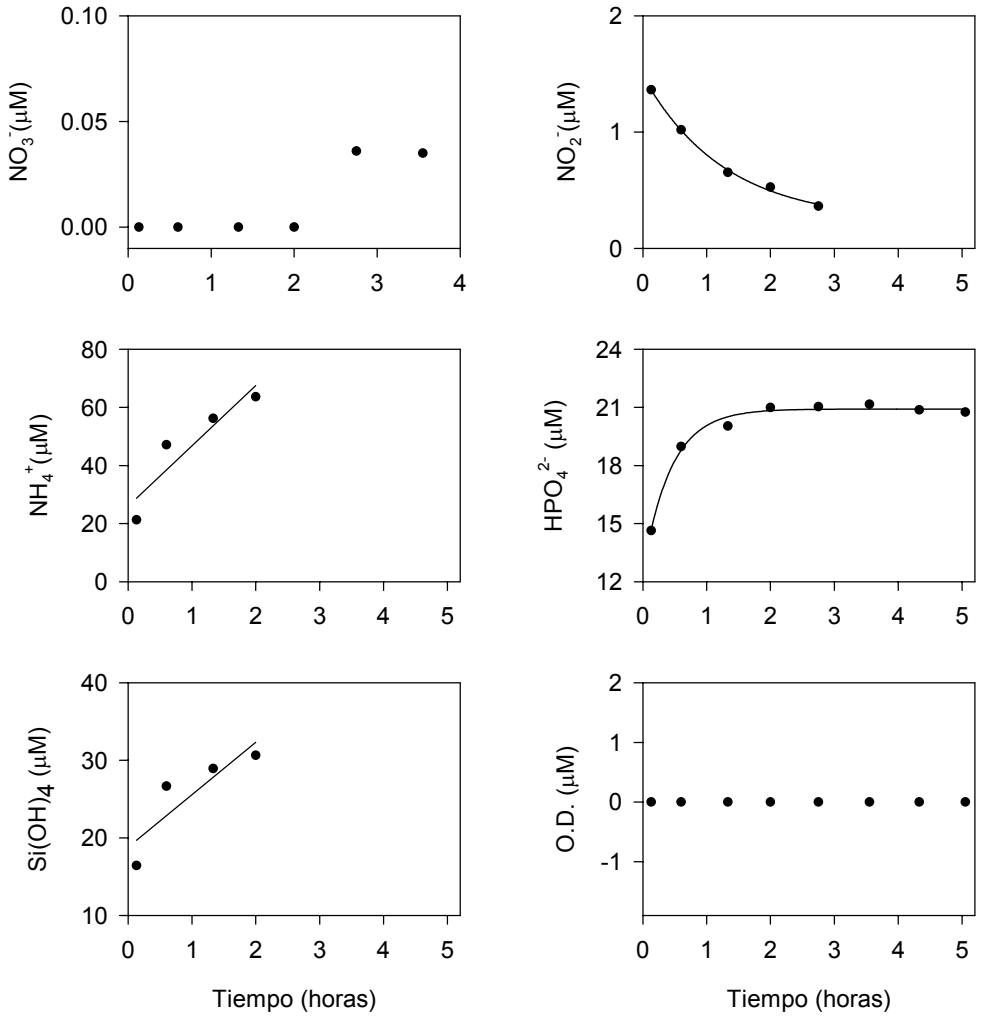


Figura III.30: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P2B (22/7/97).

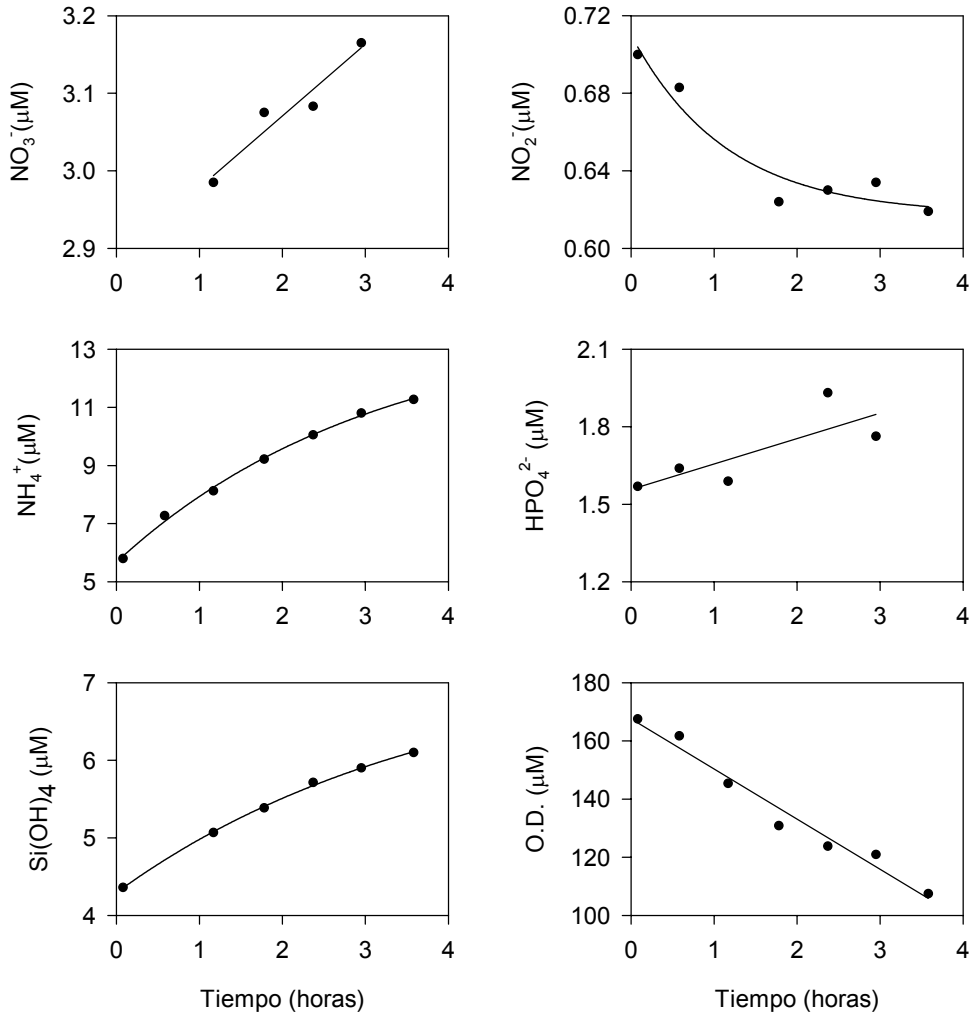


Figura III.31: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P2C (23/7/97).

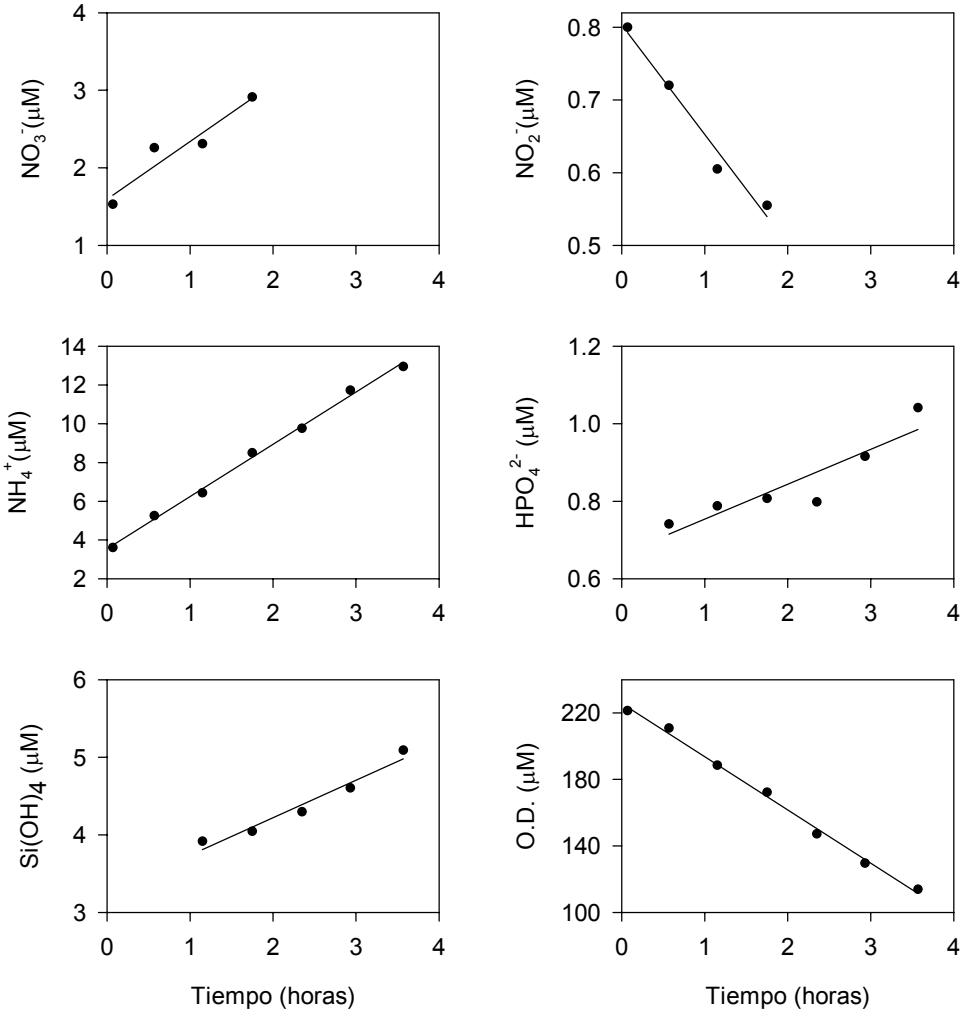


Figura III.32: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P2C (23/7/97).

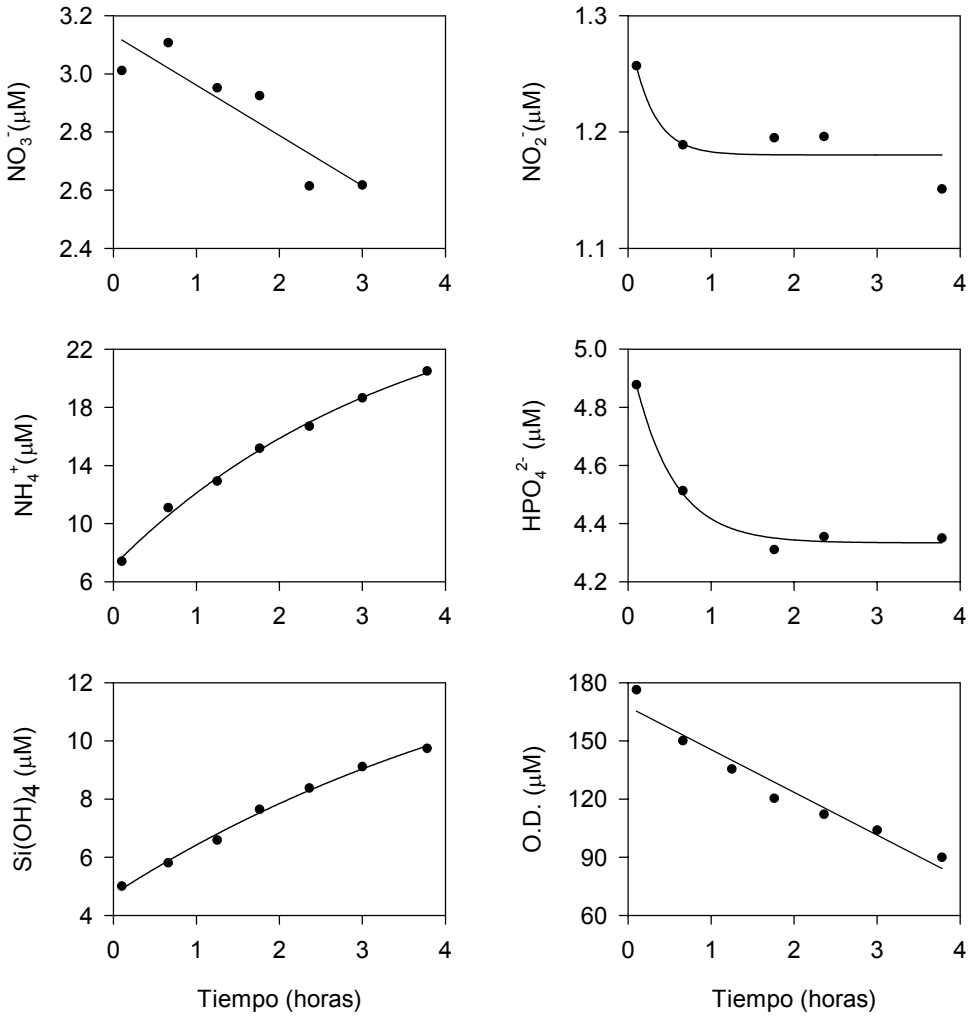


Figura III.33: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P2D (24/7/97).

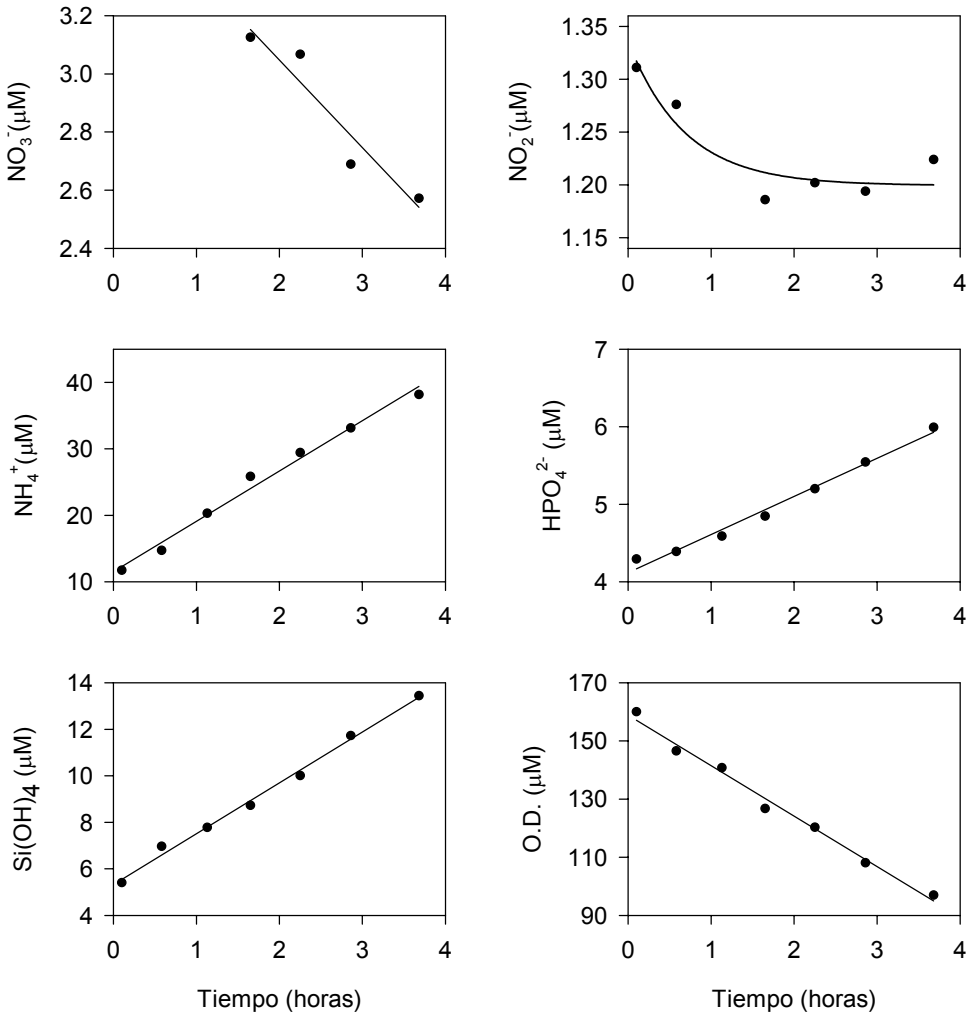


Figura III.34: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P2D (24/7/97).

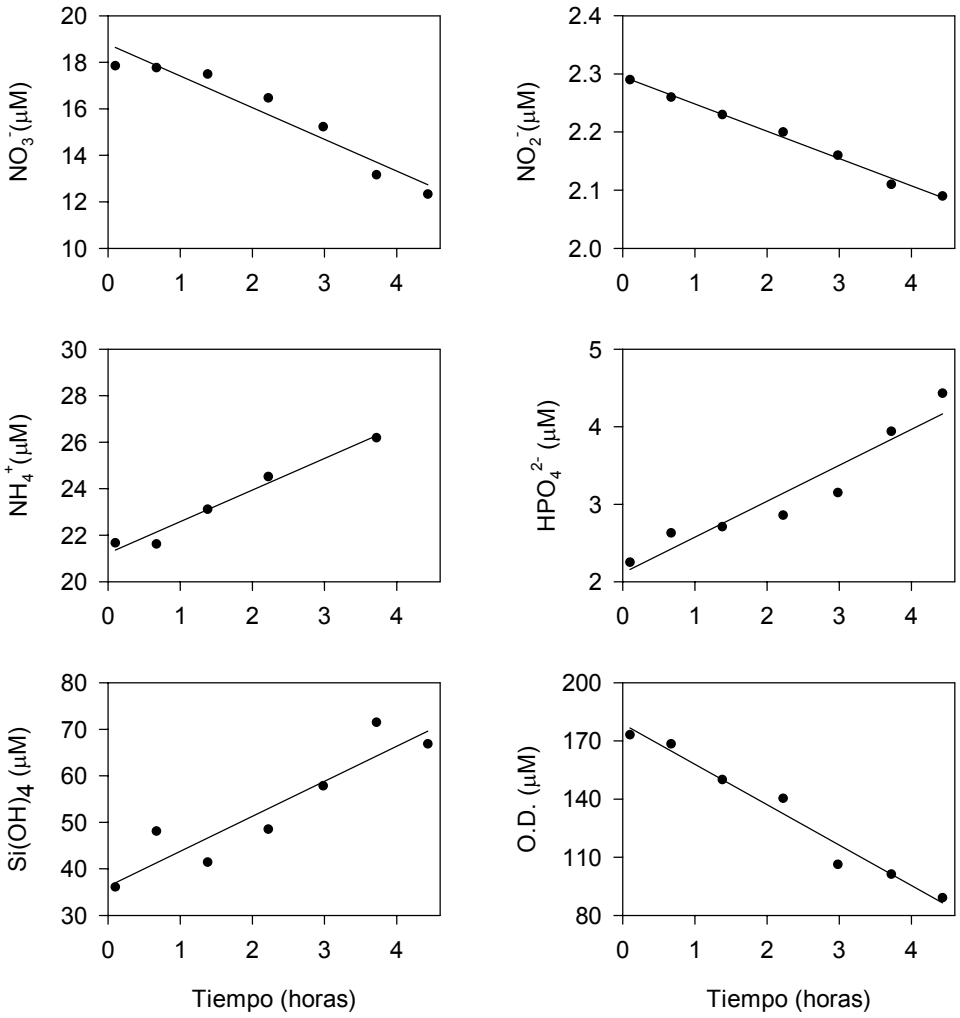


Figura III.35: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P3B (20/1/98).

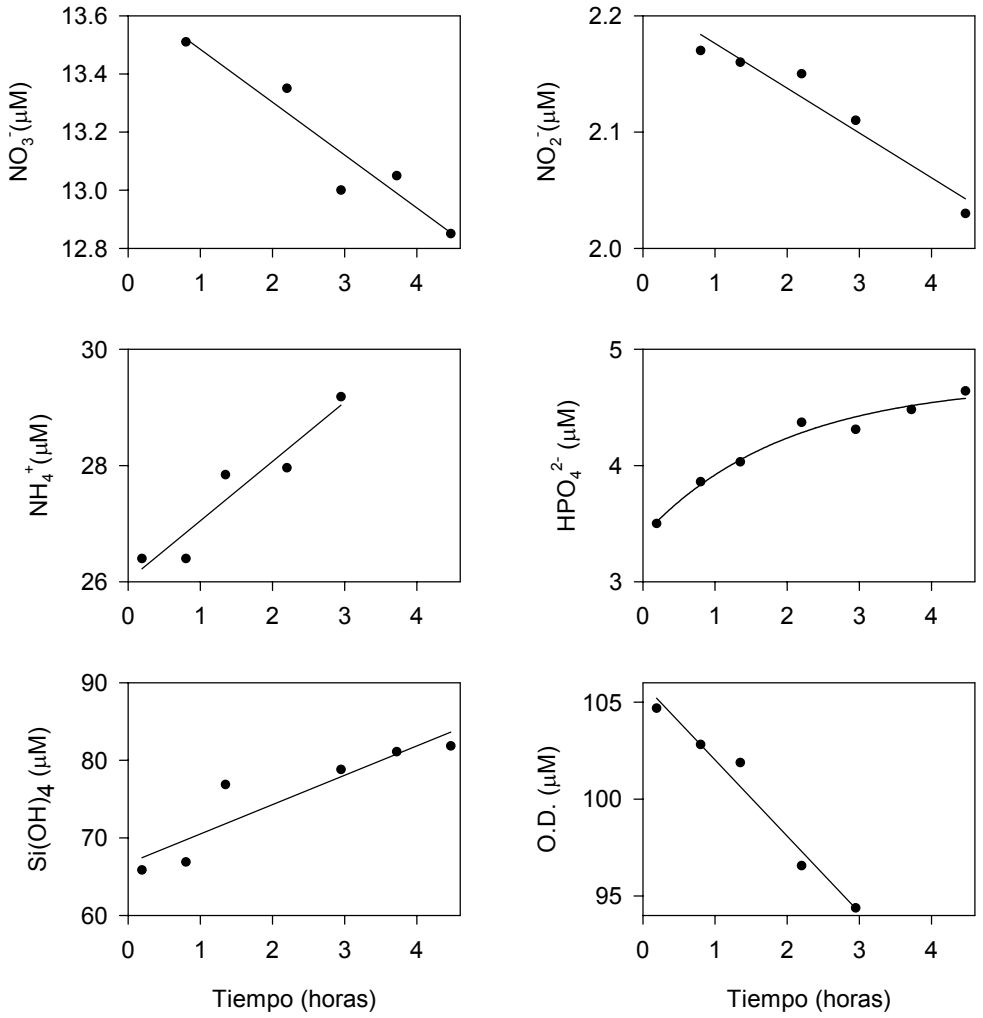


Figura III.36: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P3B (20/1/98).

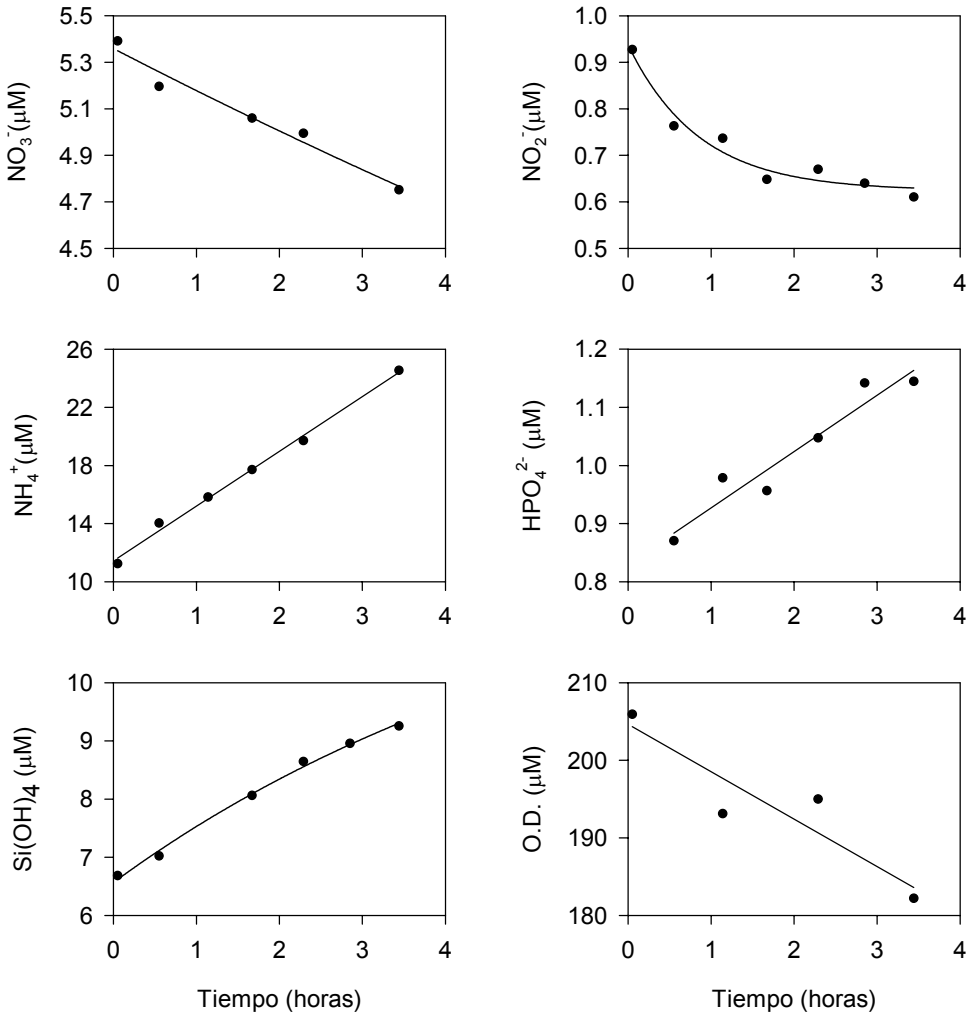


Figura III.37: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación P3C (19/1/98).

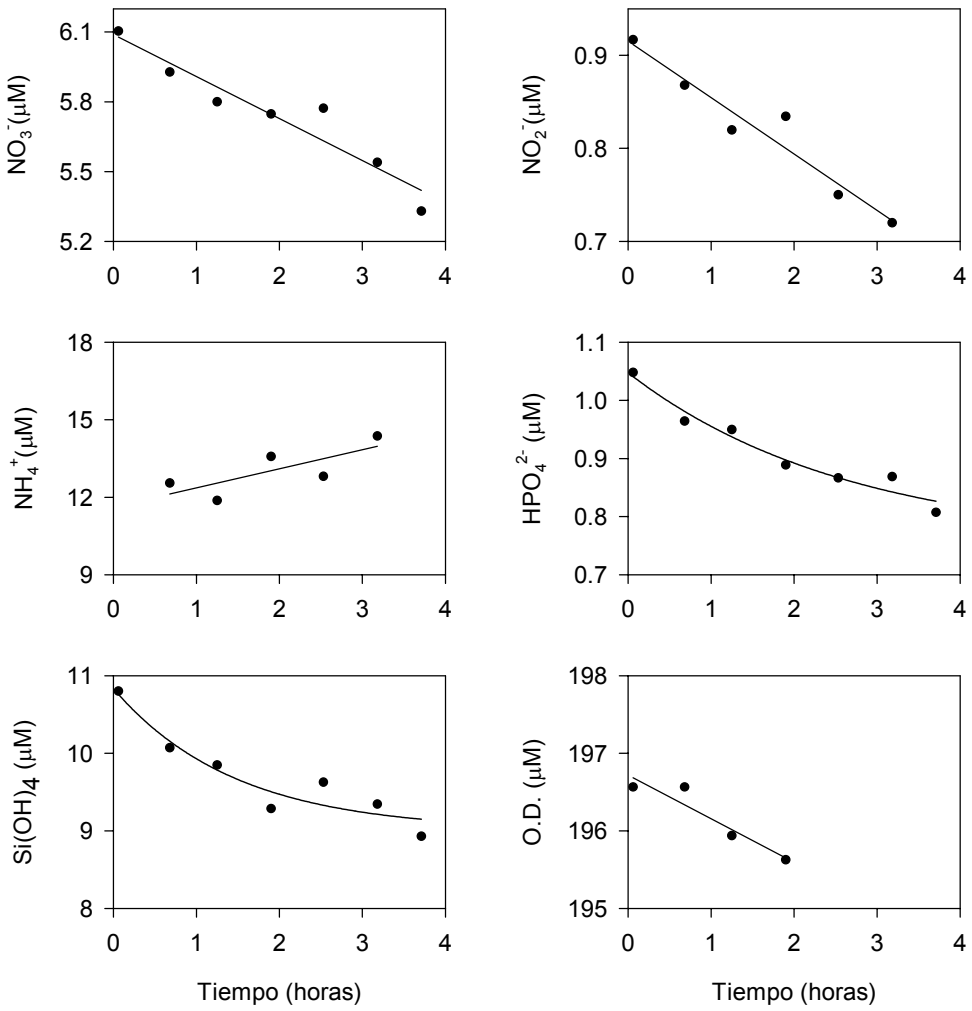


Figura III.38: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación P3D (21/1/98).

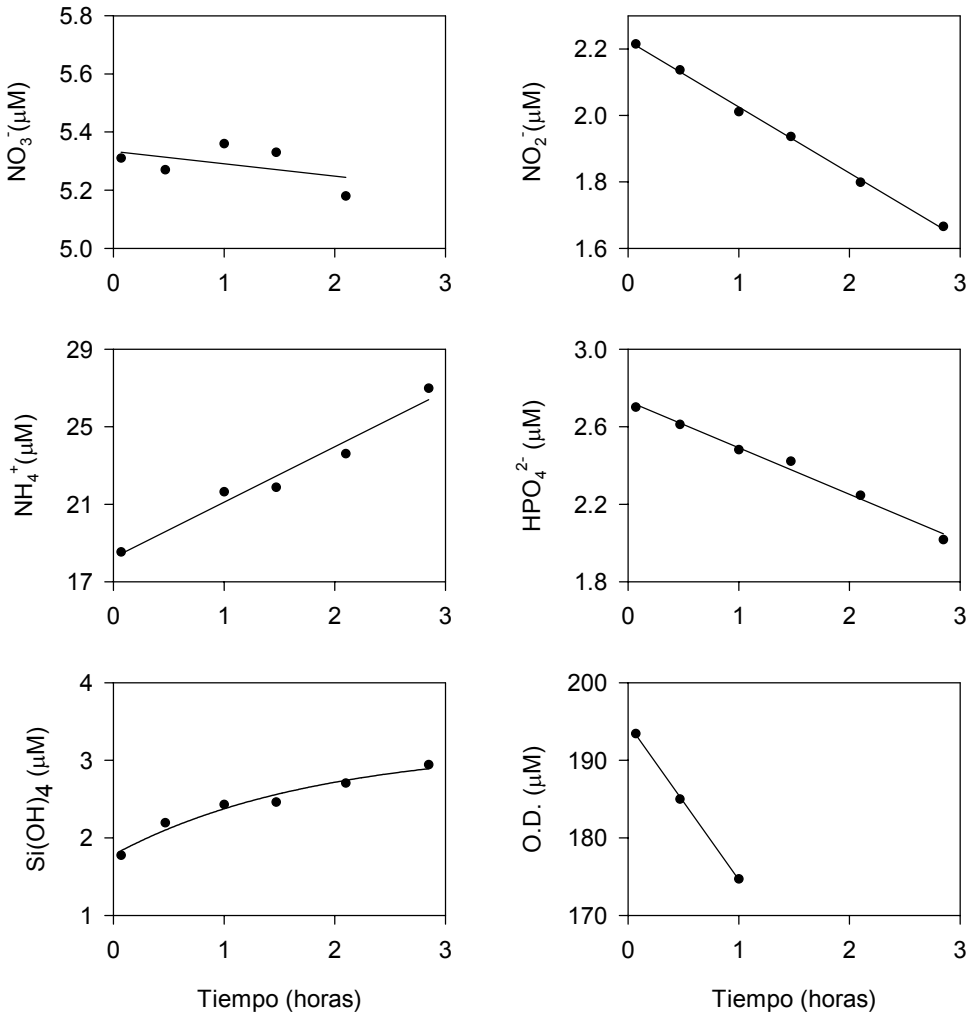


Figura III.39: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P4A (22/7/98).

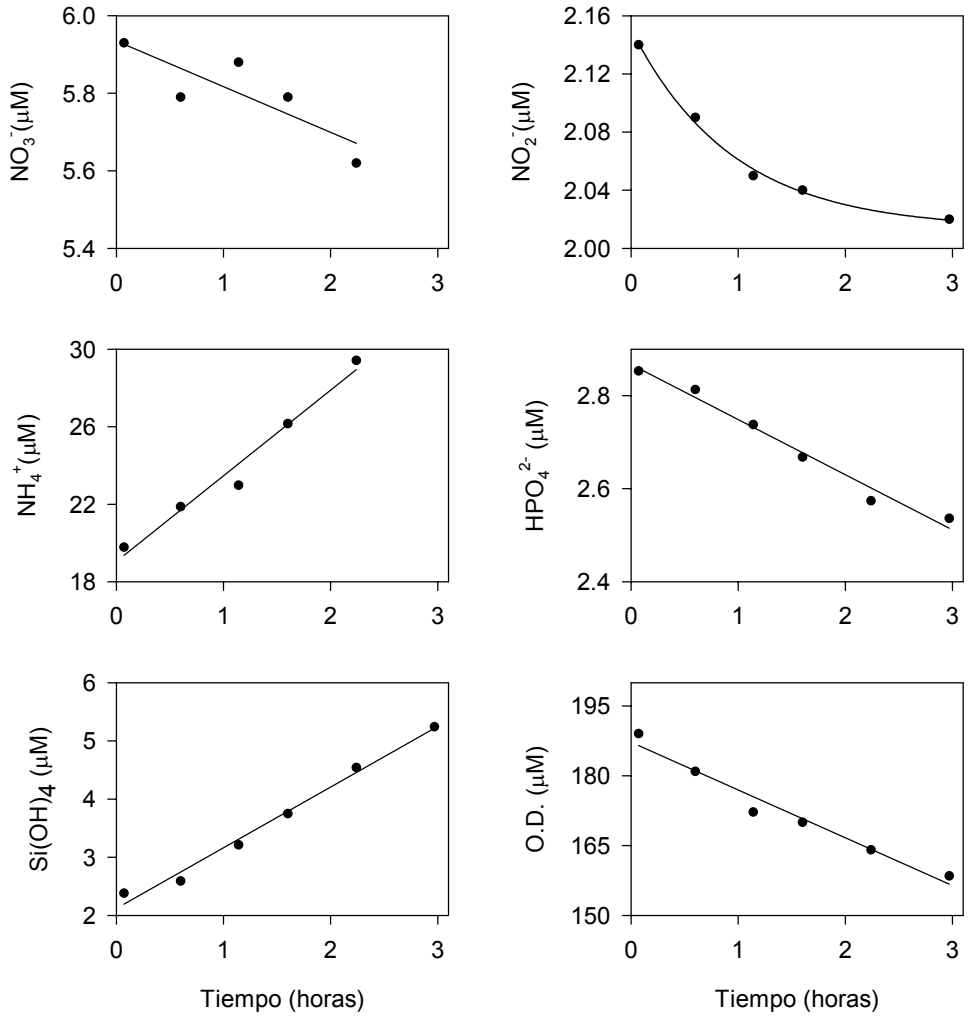


Figura III.40: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P4A (22/7/98).

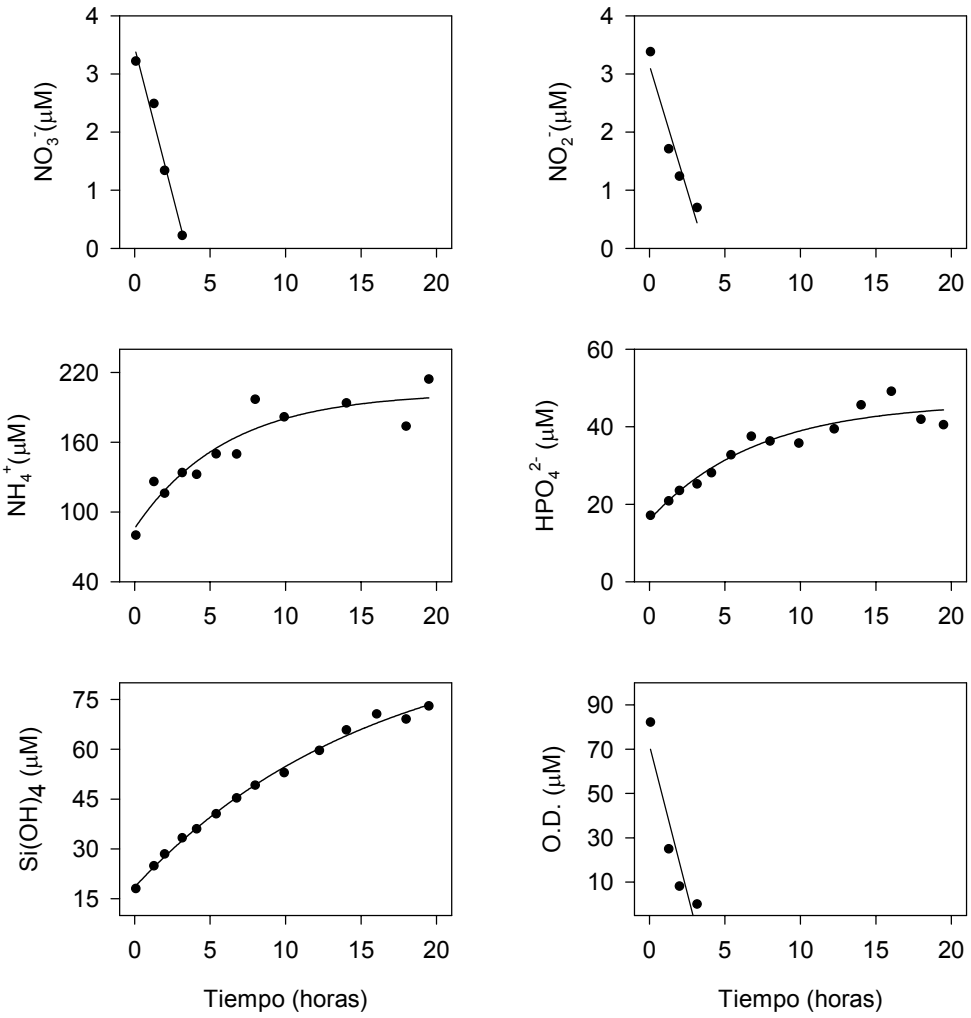


Figura III.41: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P4B (21/7/98).

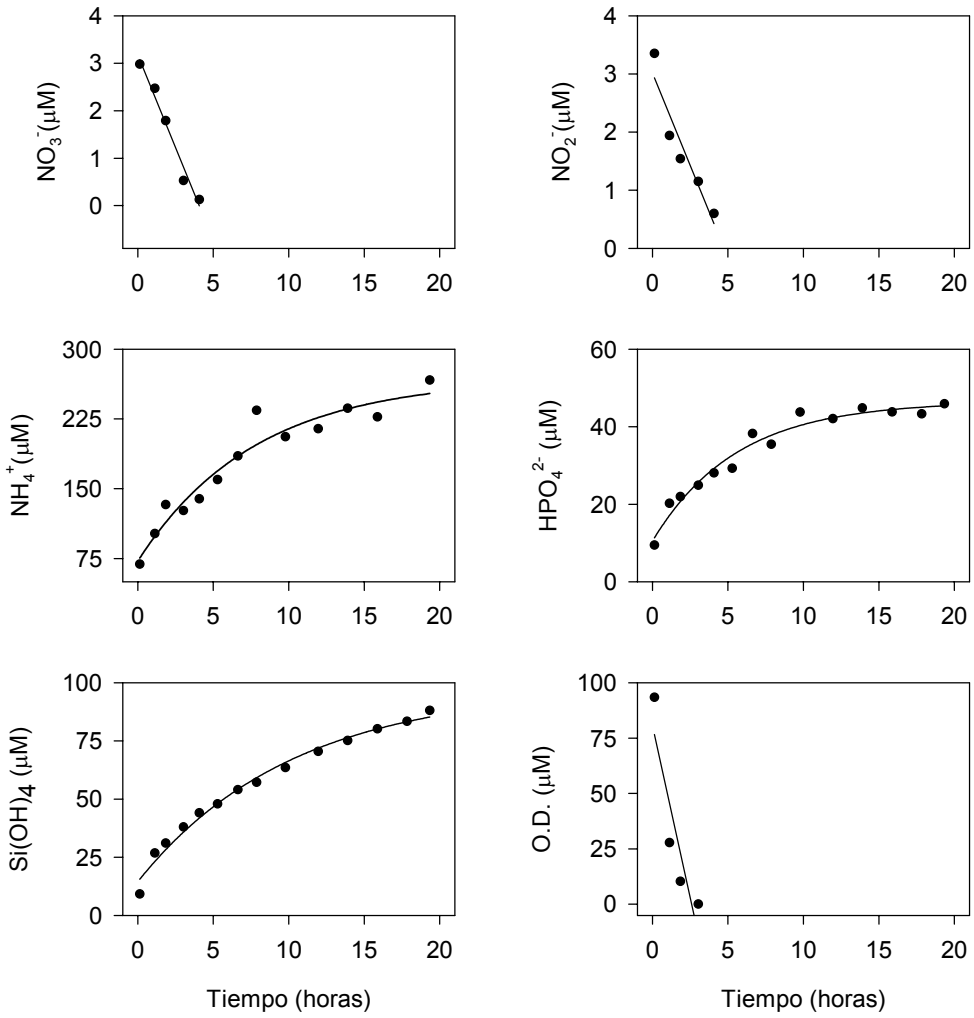


Figura III.42: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P4B (21/7/98).

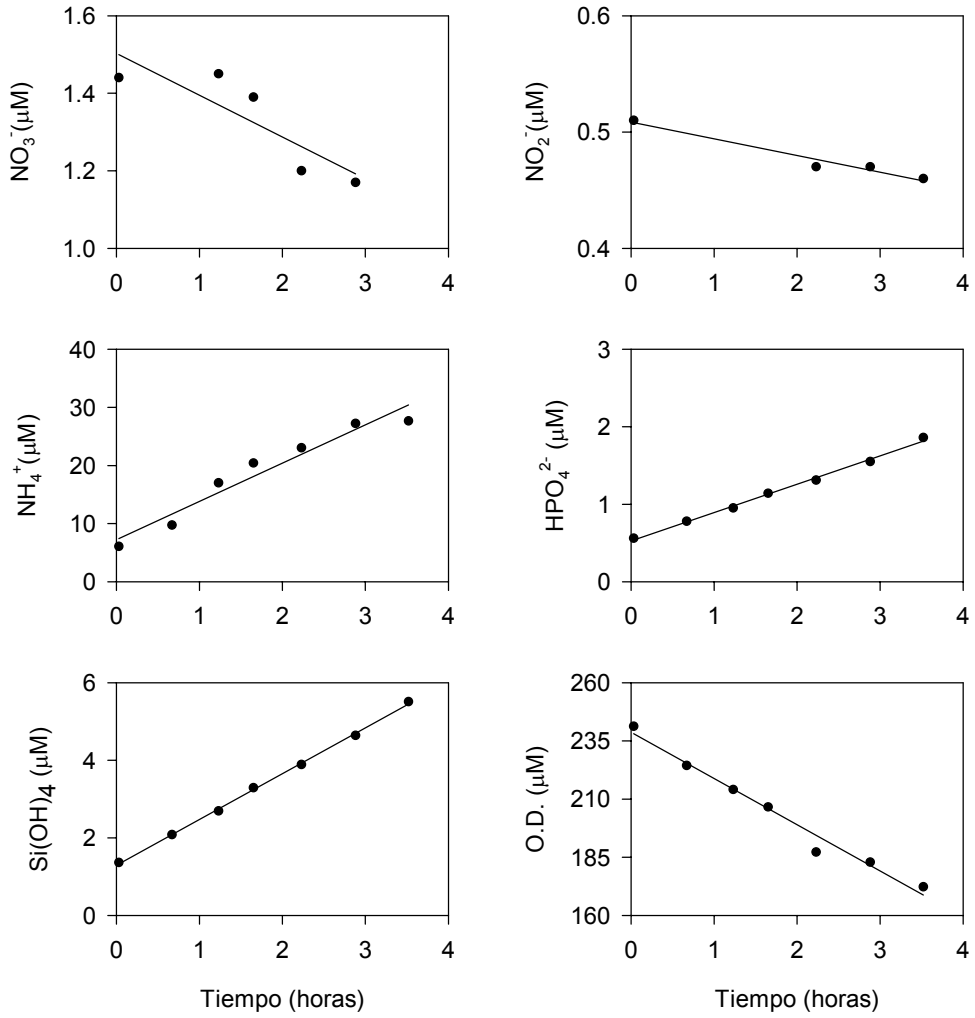


Figura III.43: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P4C (22/7/98).

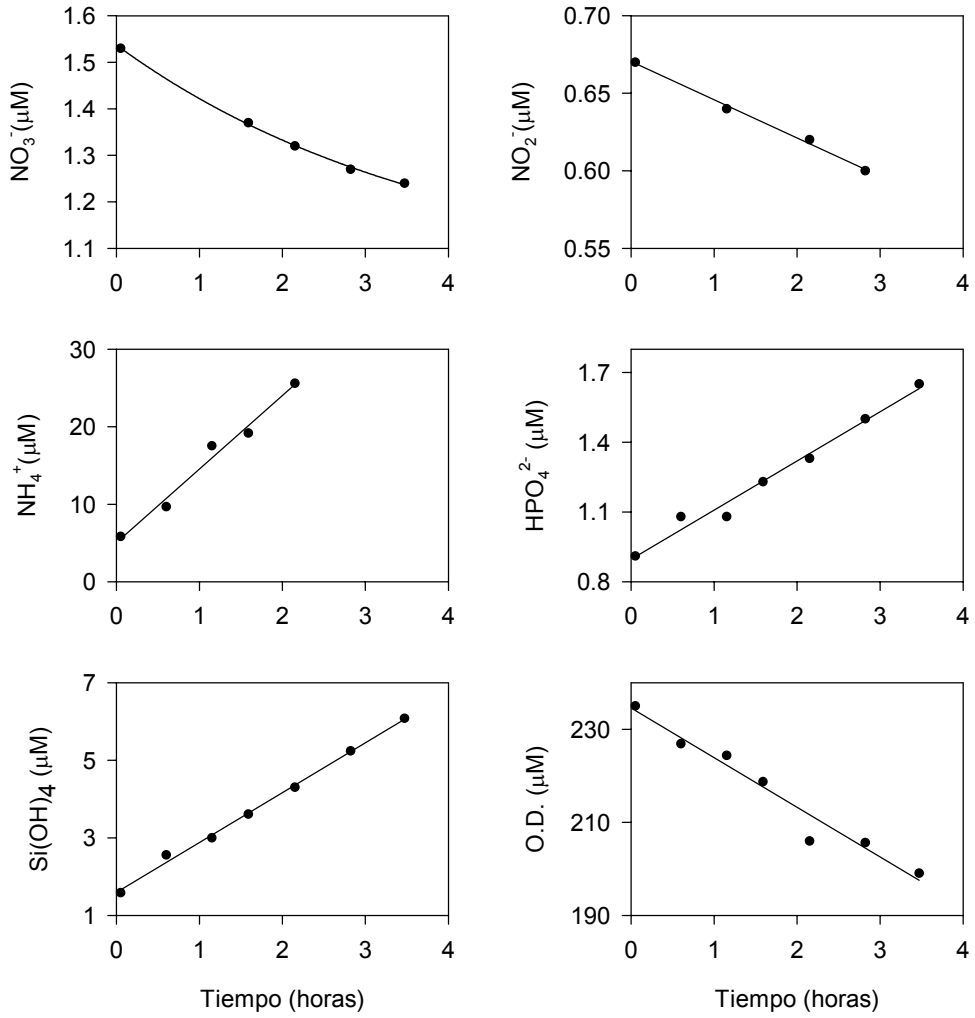


Figura III.44: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P4C (22/7/98).

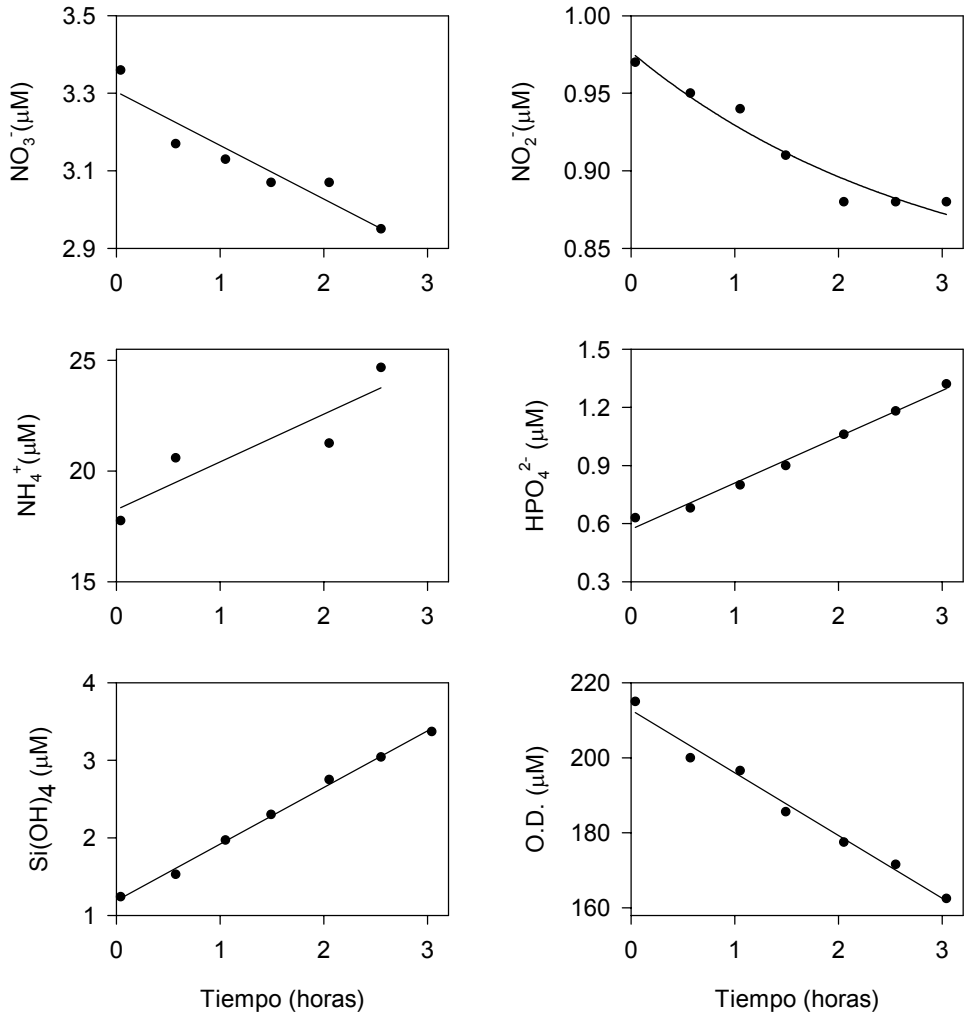


Figura III.45: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P4D (22/7/98).

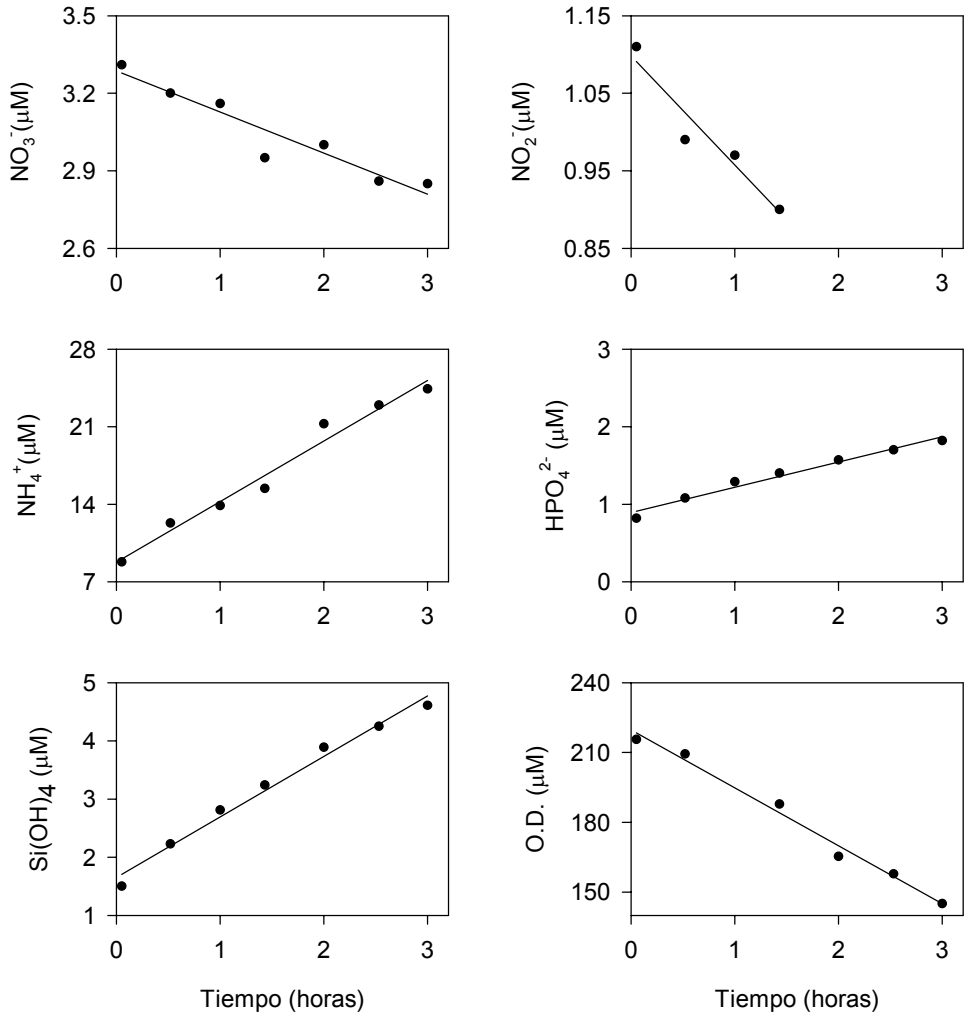


Figura III.46: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P4D (22/7/98).

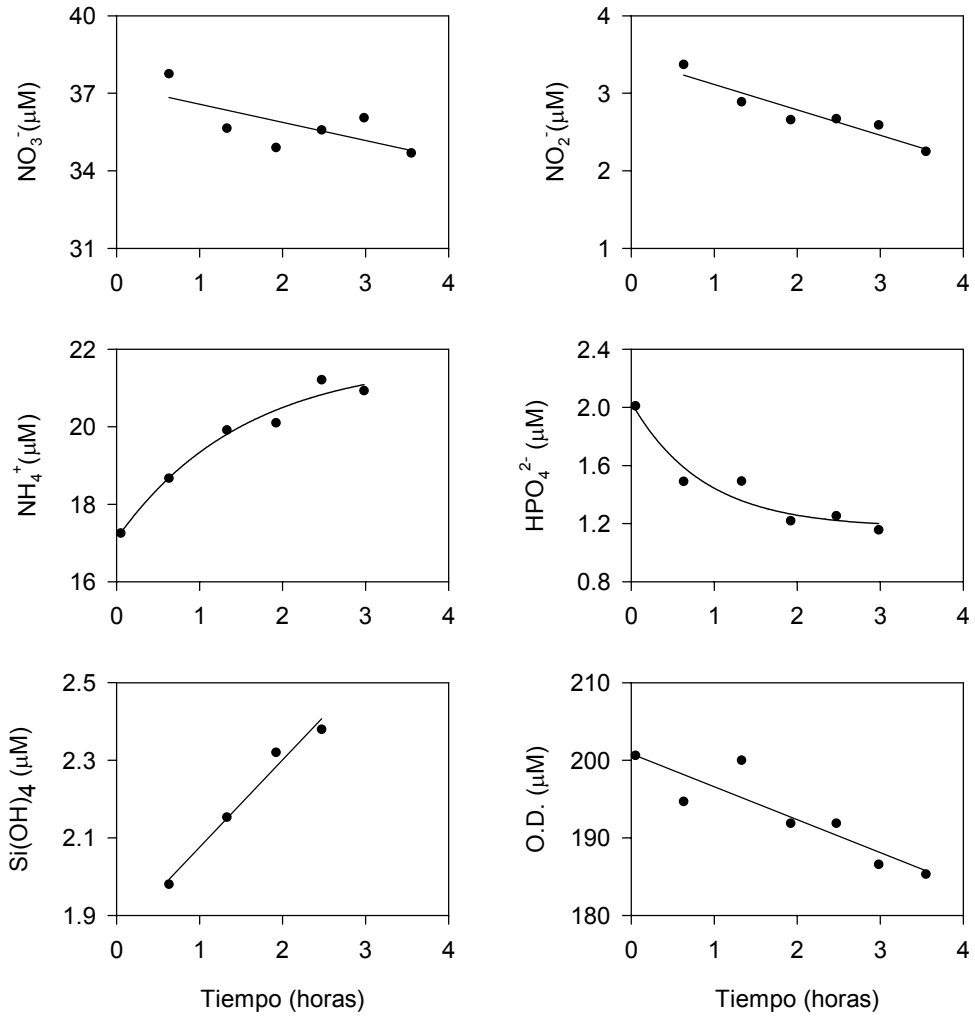


Figura III.47: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P5A (22/7/99).

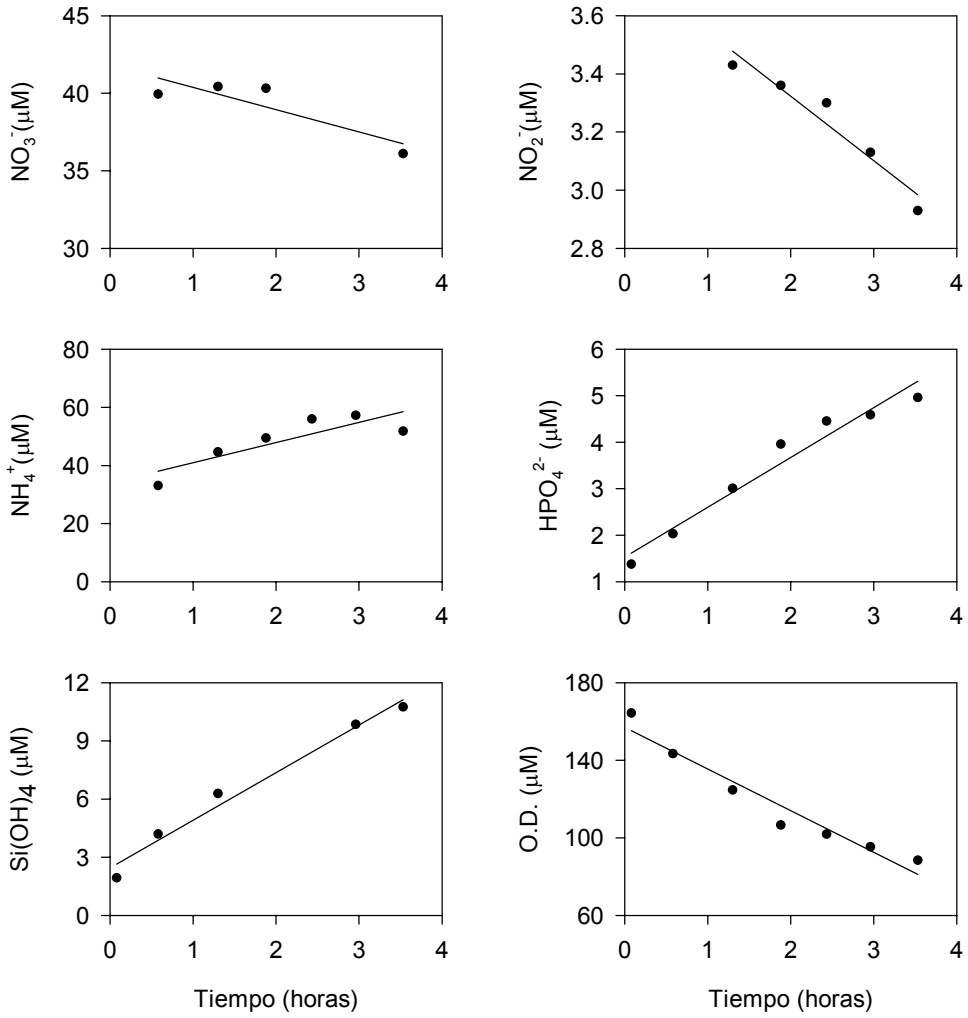


Figura III.48: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P5A (22/7/99).

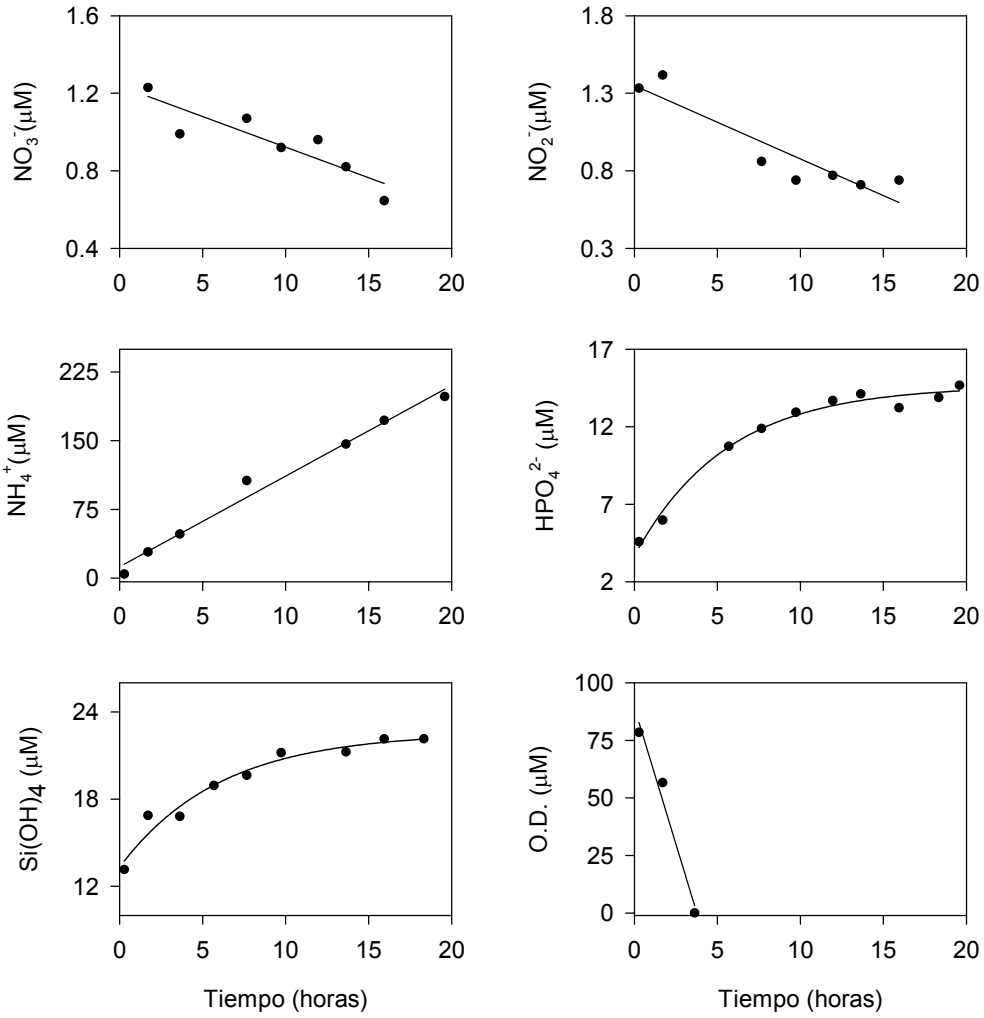


Figura III.49: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P5B (19/7/99).

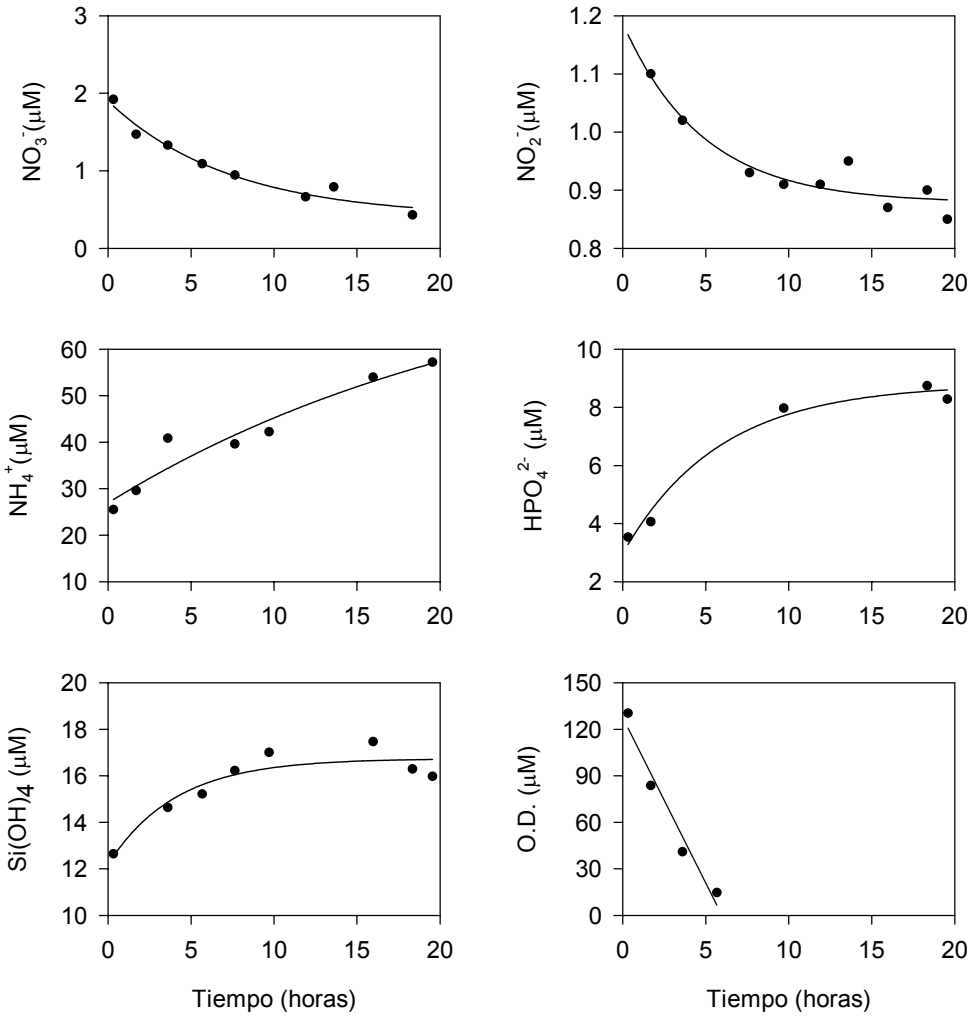


Figura III.50: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P5B (19/7/99).

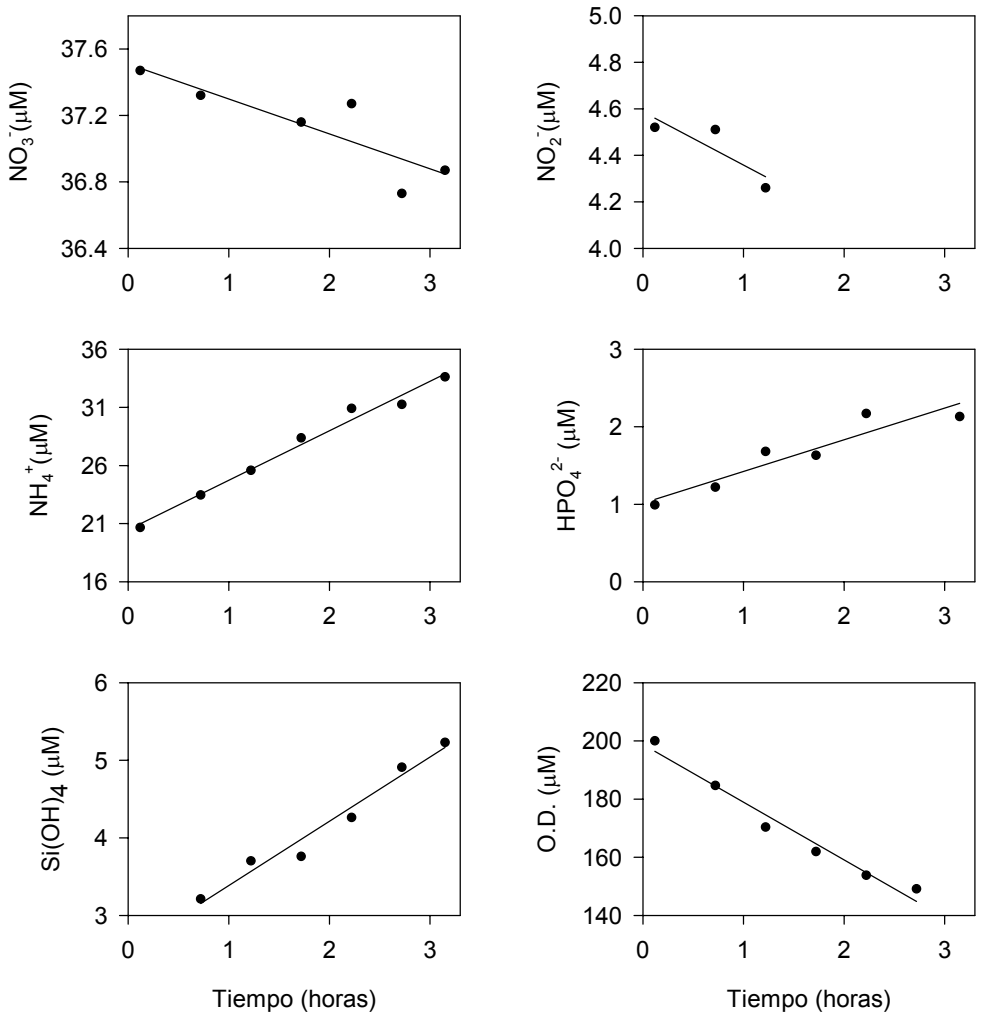


Figura III.51: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P5C (21/7/99).

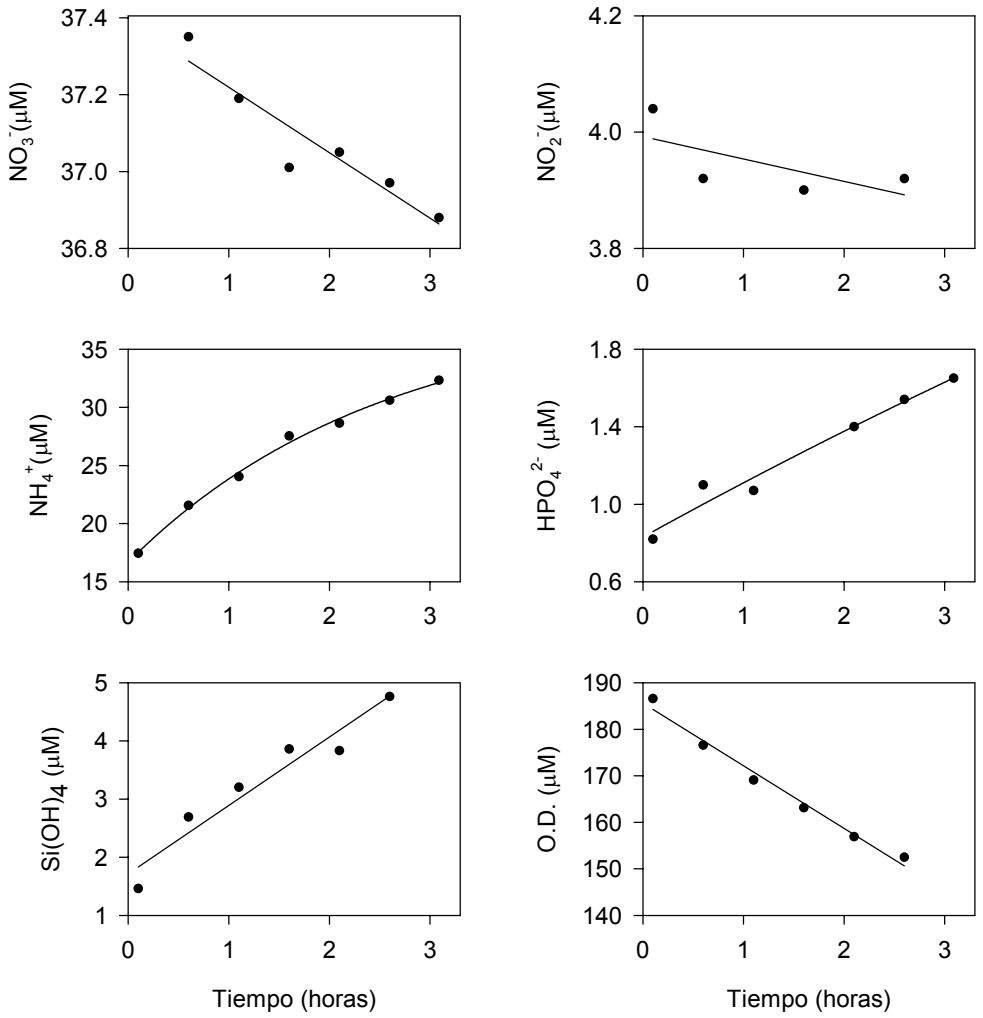


Figura III.52: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación P5C (21/7/99).

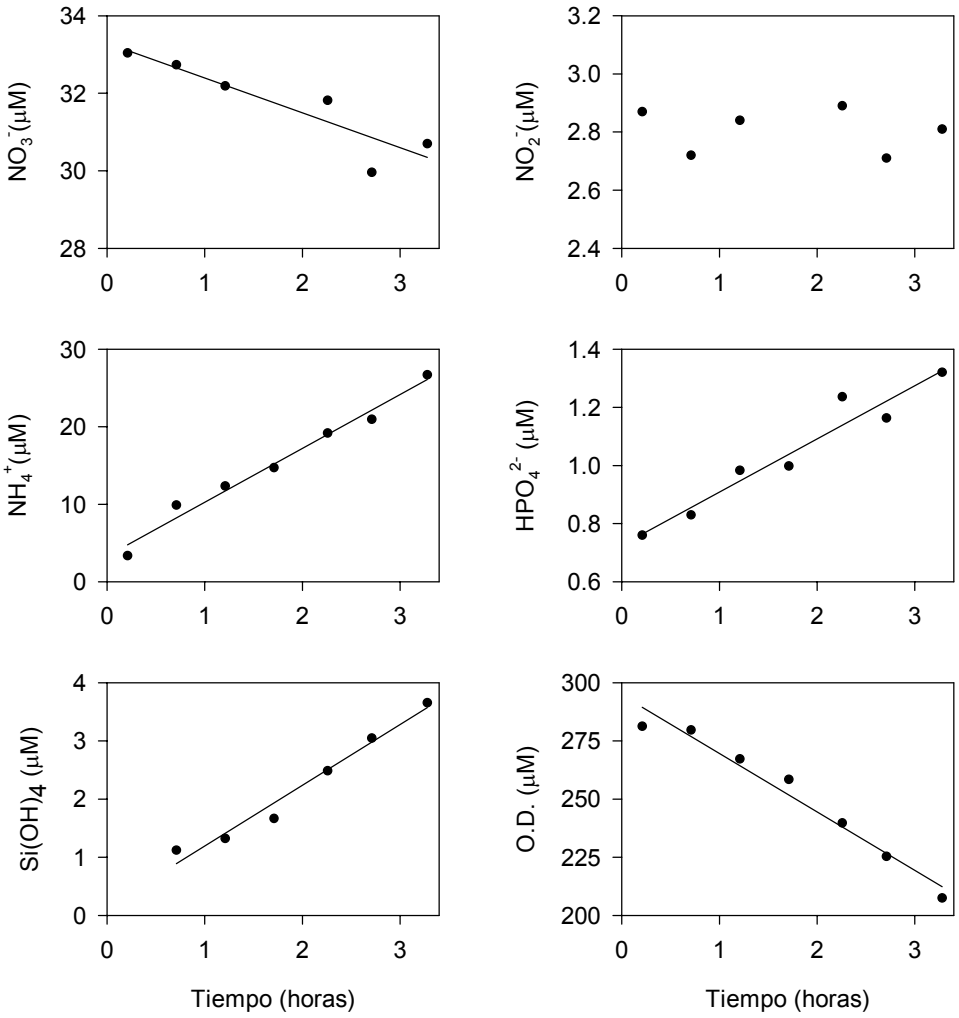


Figura III.53: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P5D (21/7/99).

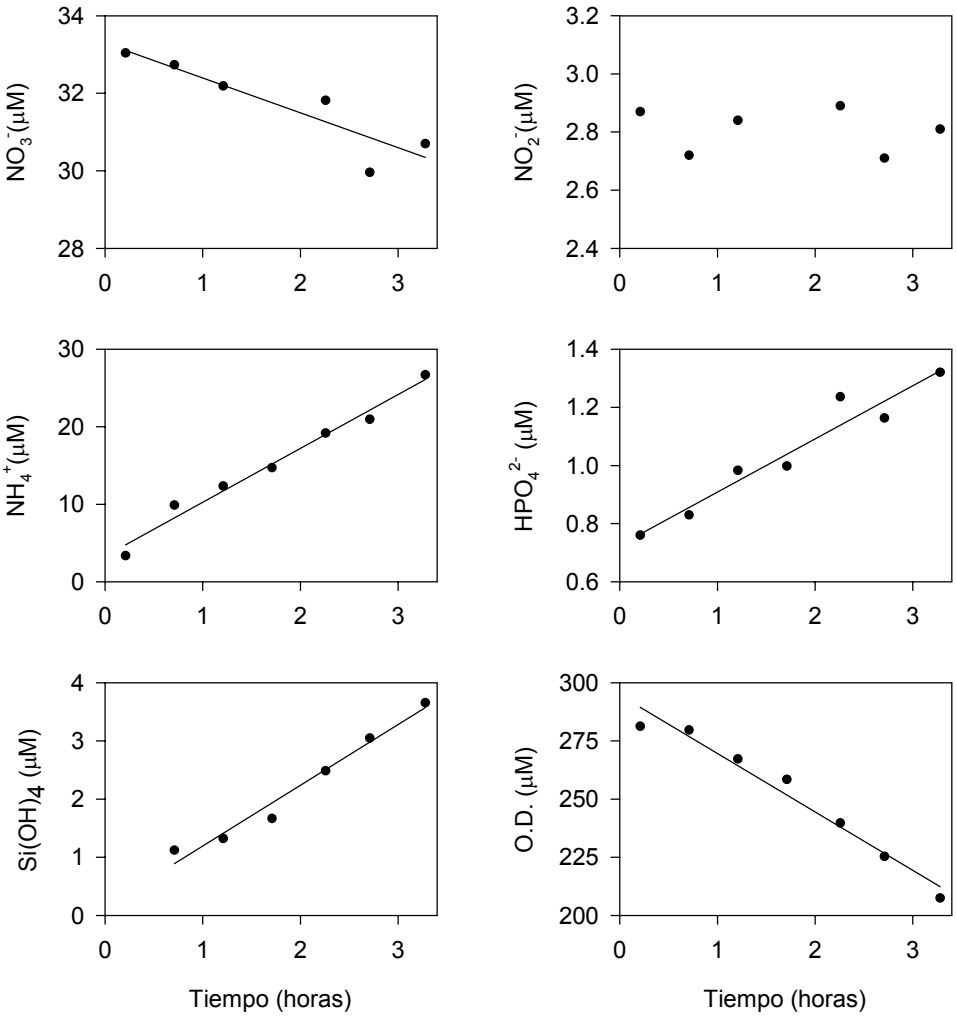


Figura III.54: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación P5D (21/7/99).

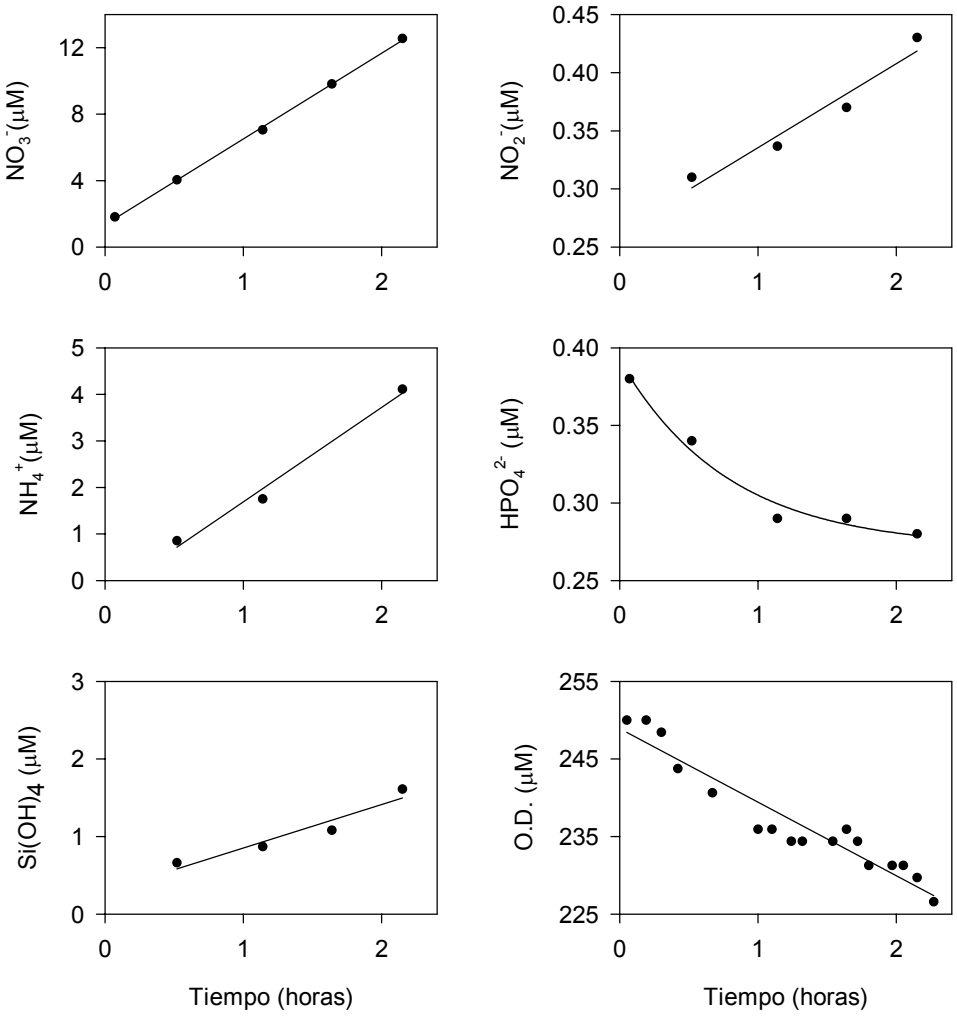


Figura III.55: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación SA1 (11/6/98).

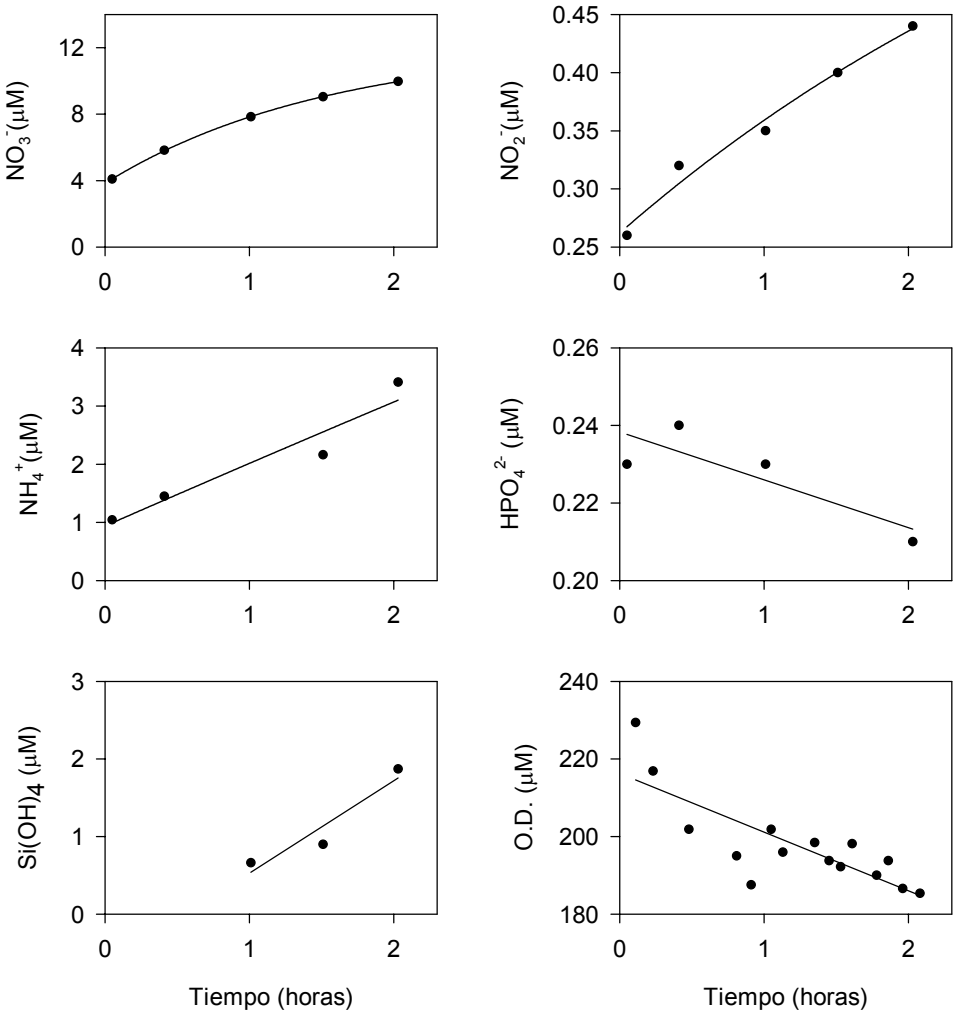


Figura III.56: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación SA1 (11/6/98).

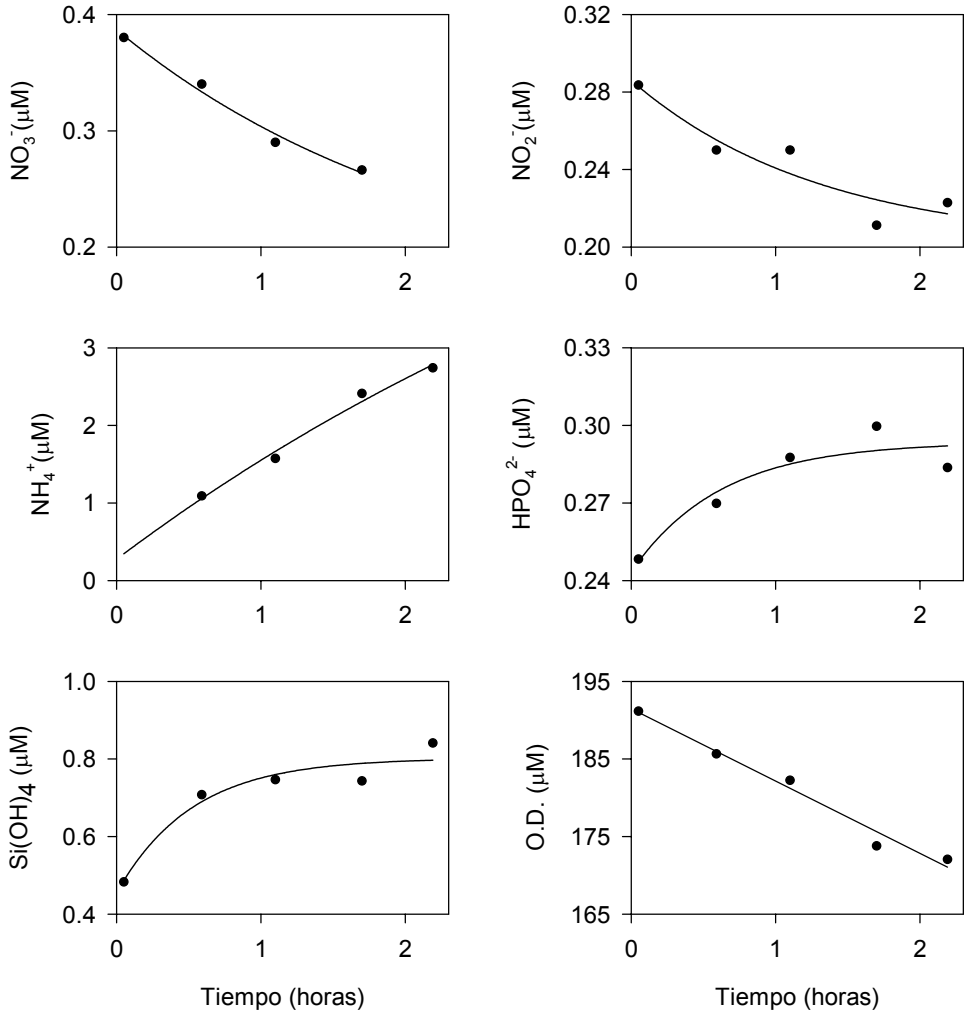


Figura III.57: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación SA2 (9/6/98).

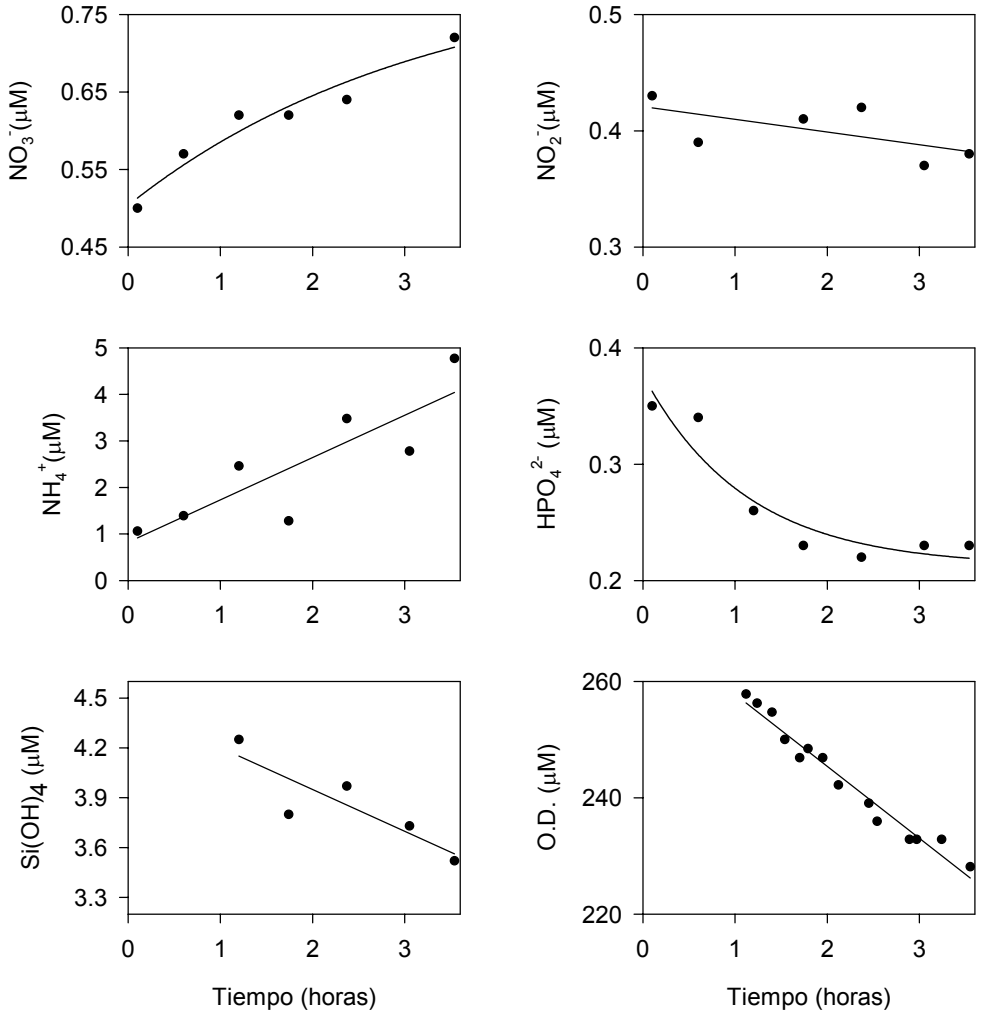


Figura III.58: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación SA3 (9/6/98).

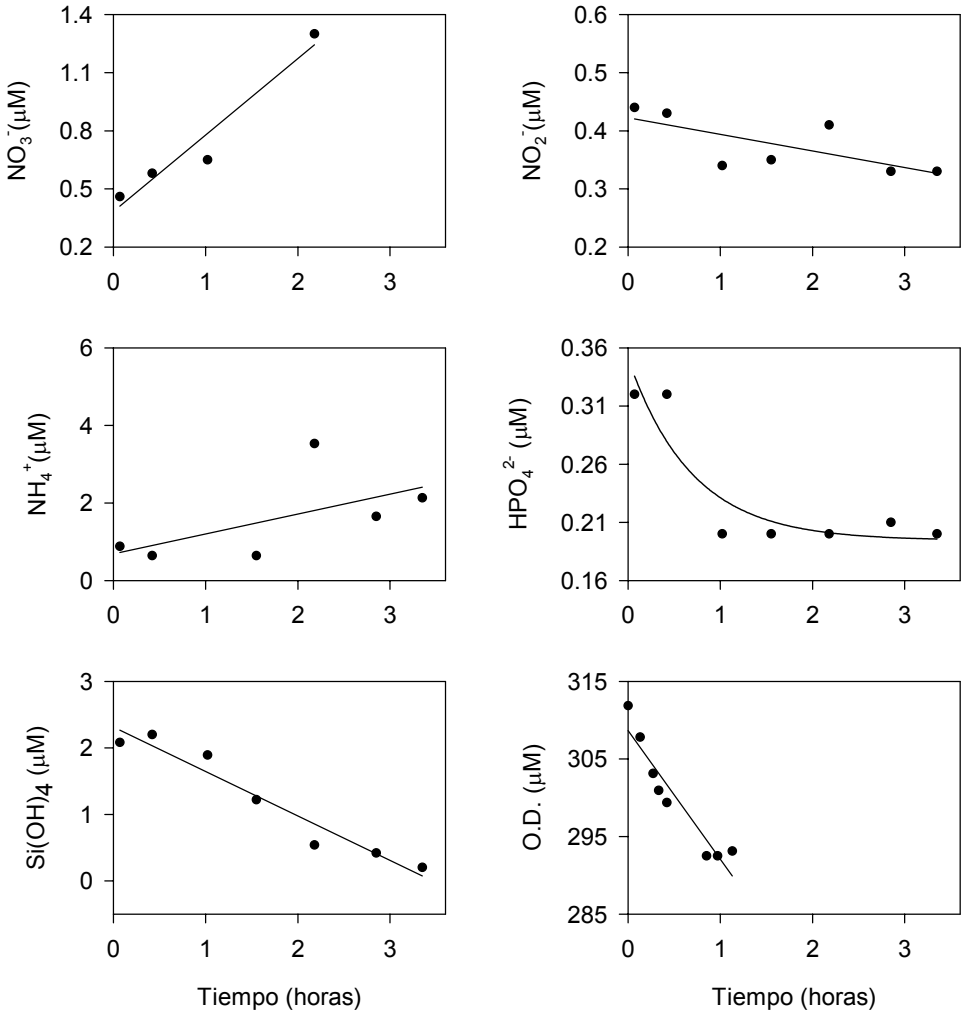


Figura III.59: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación SA3 (9/6/98).

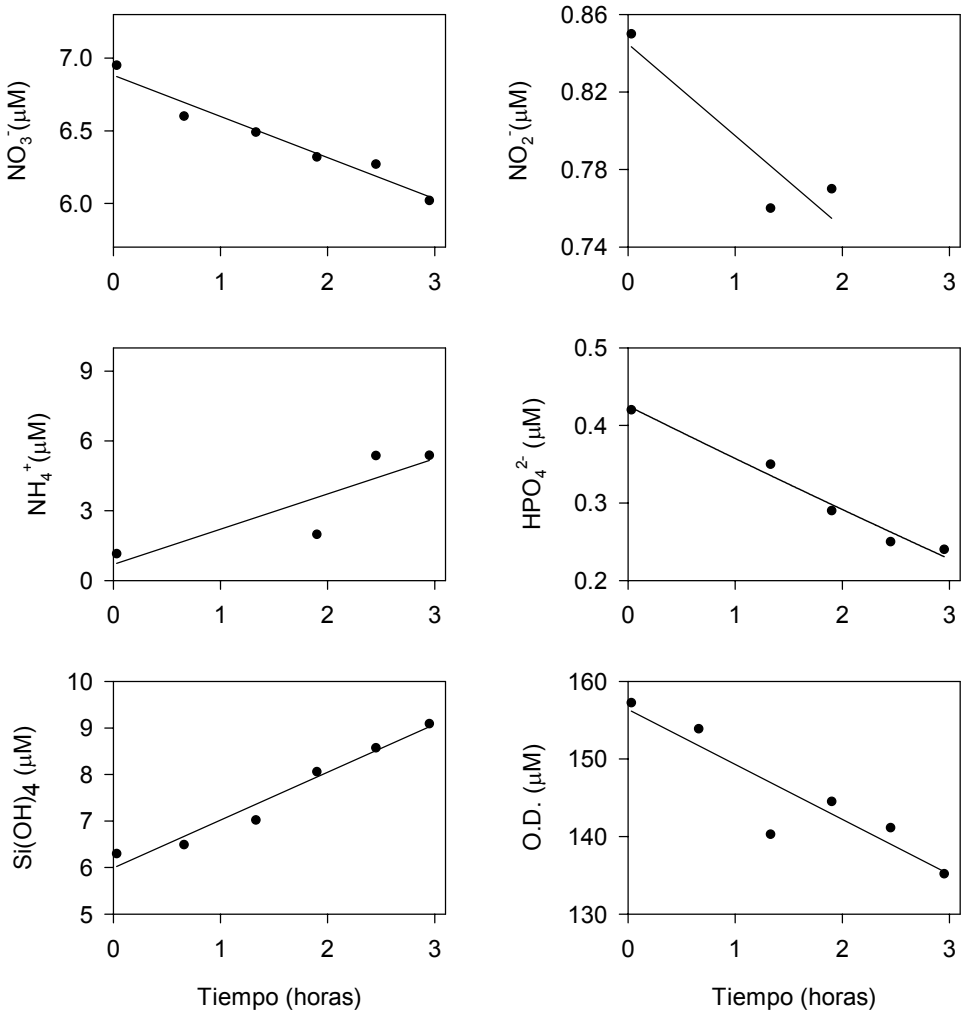


Figura III.60: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación SA4 (10/6/98).

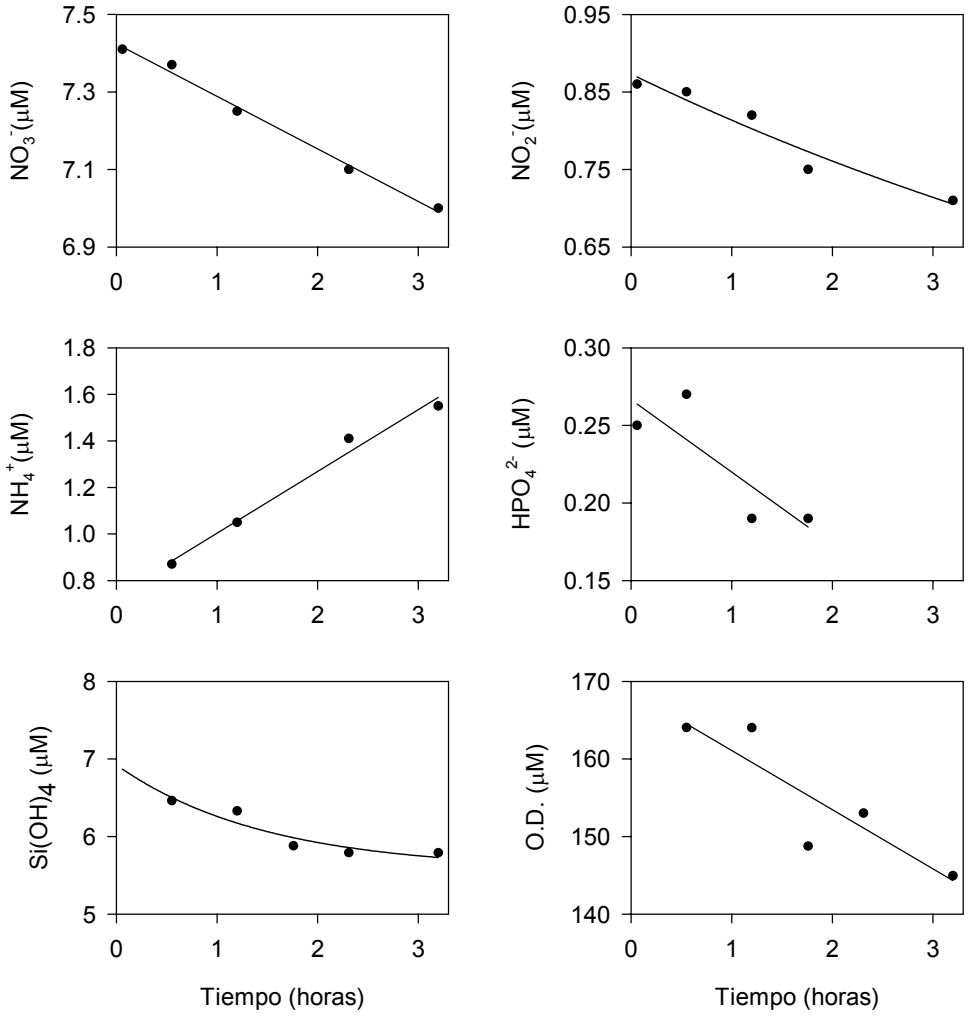


Figura III.61: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación SA4 (10/6/98).

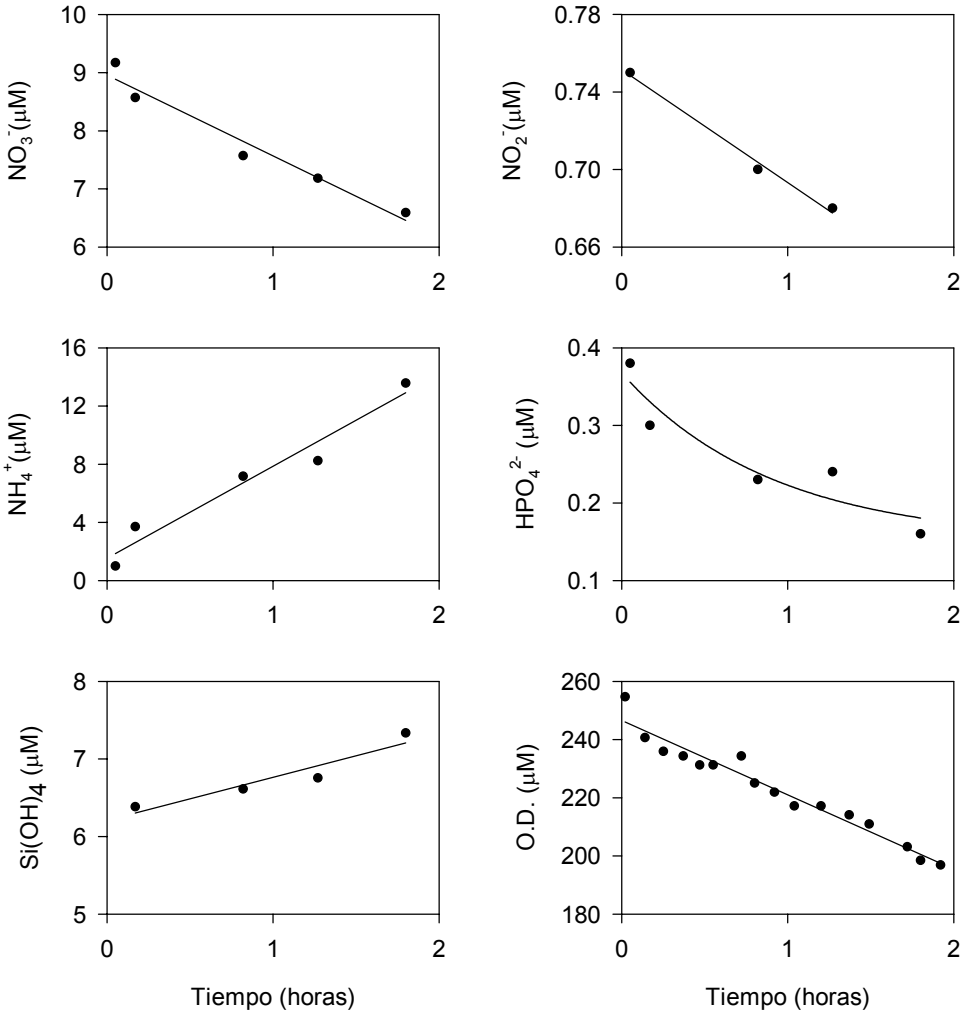


Figura III.62: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación SA5 (10/6/98).

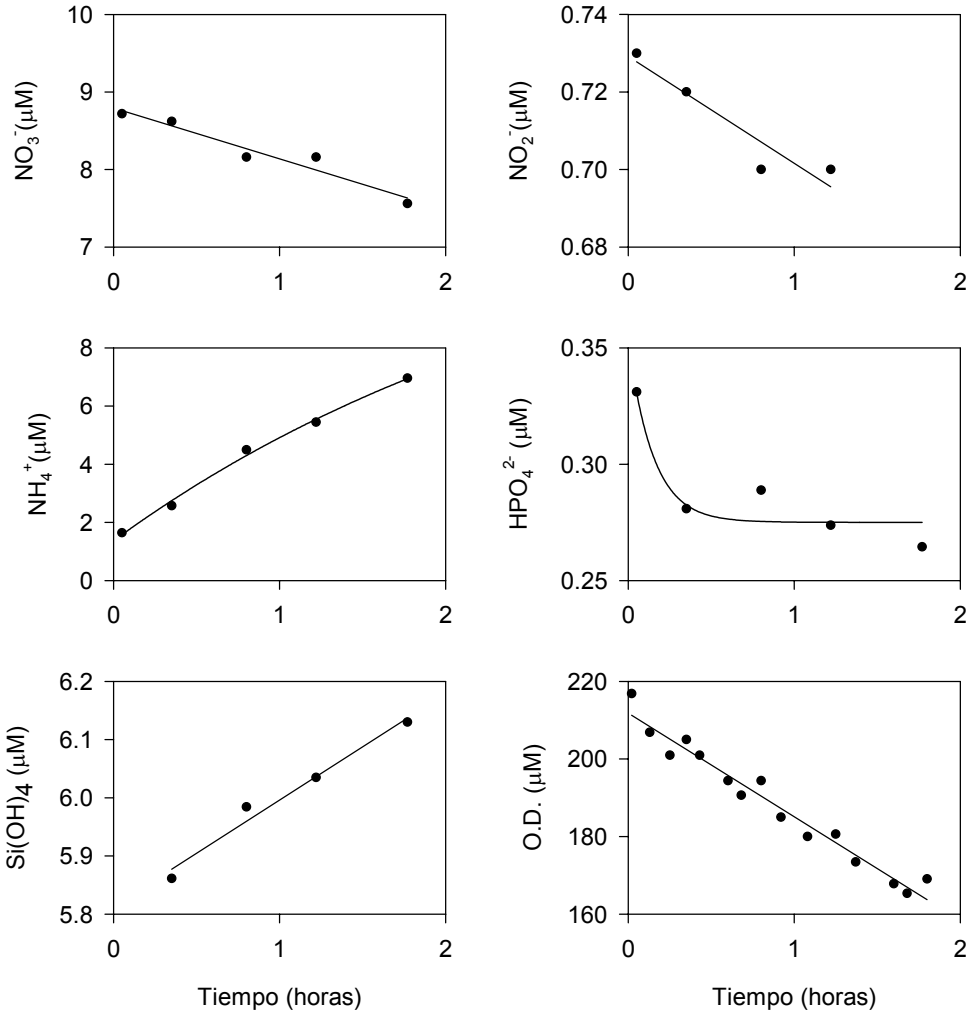


Figura III.63: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación SA5 (10/6/98).

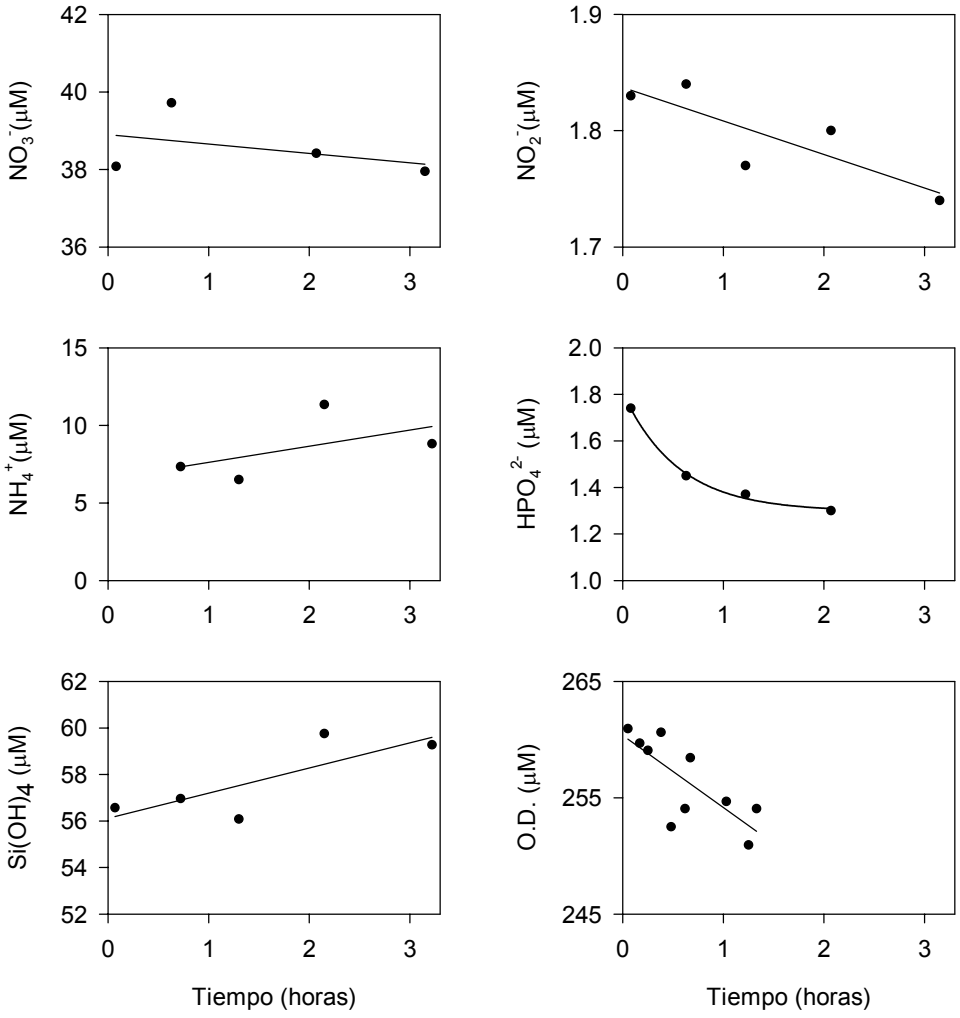


Figura III.64: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación SU4 (5/6/98).

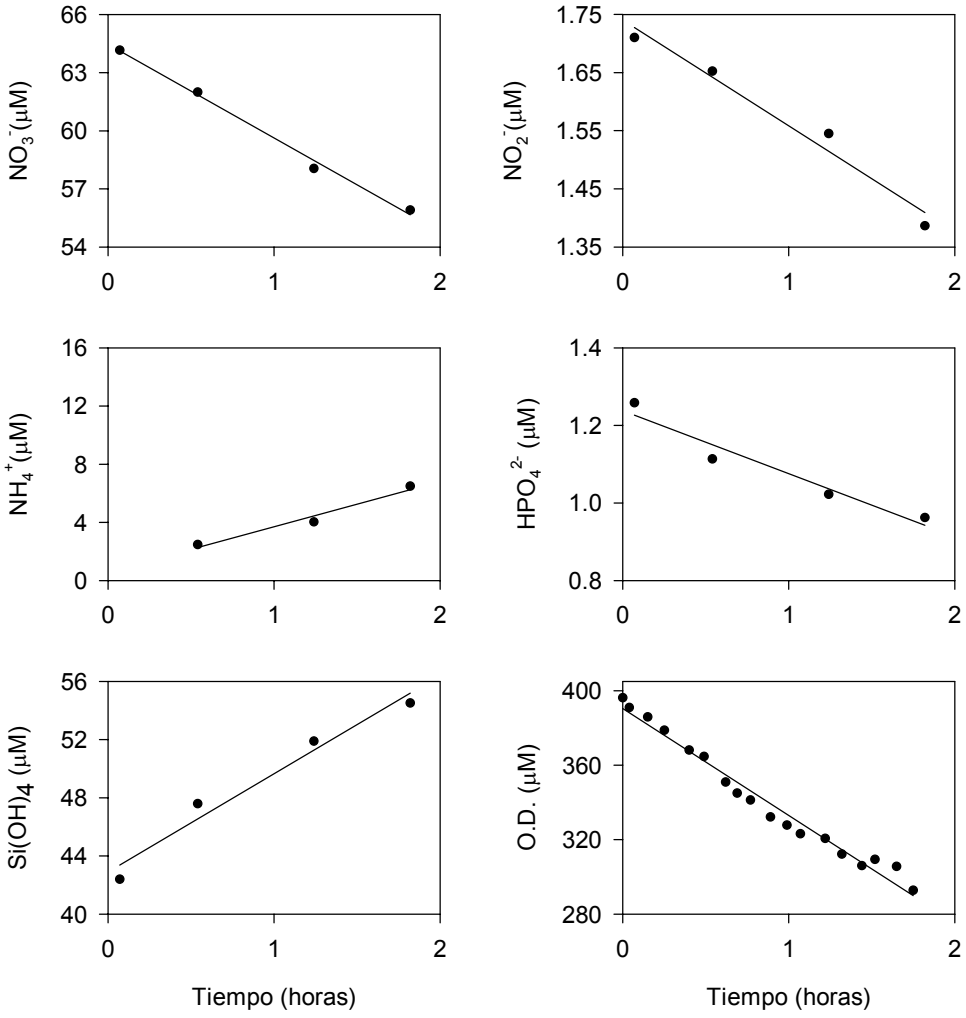


Figura III.65: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación SU5 (7/6/98).

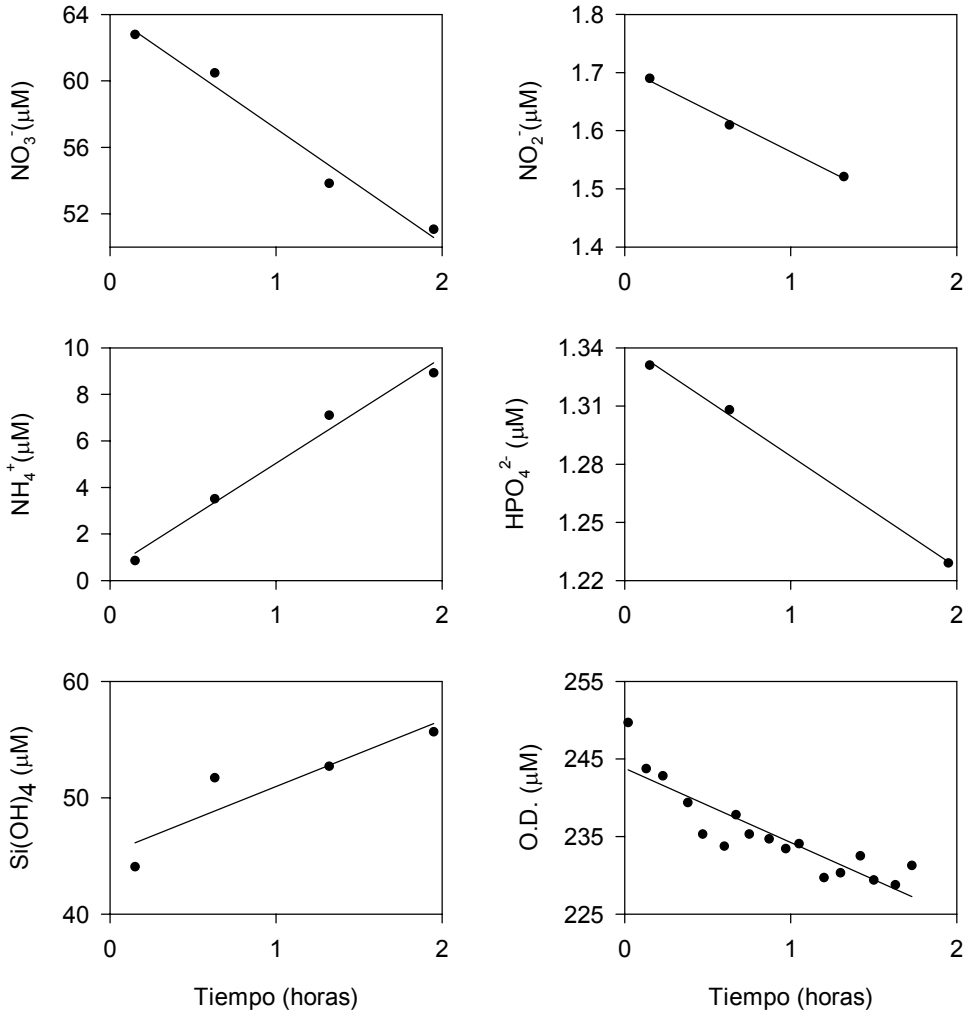


Figura III.66: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación SU5 (7/6/98).

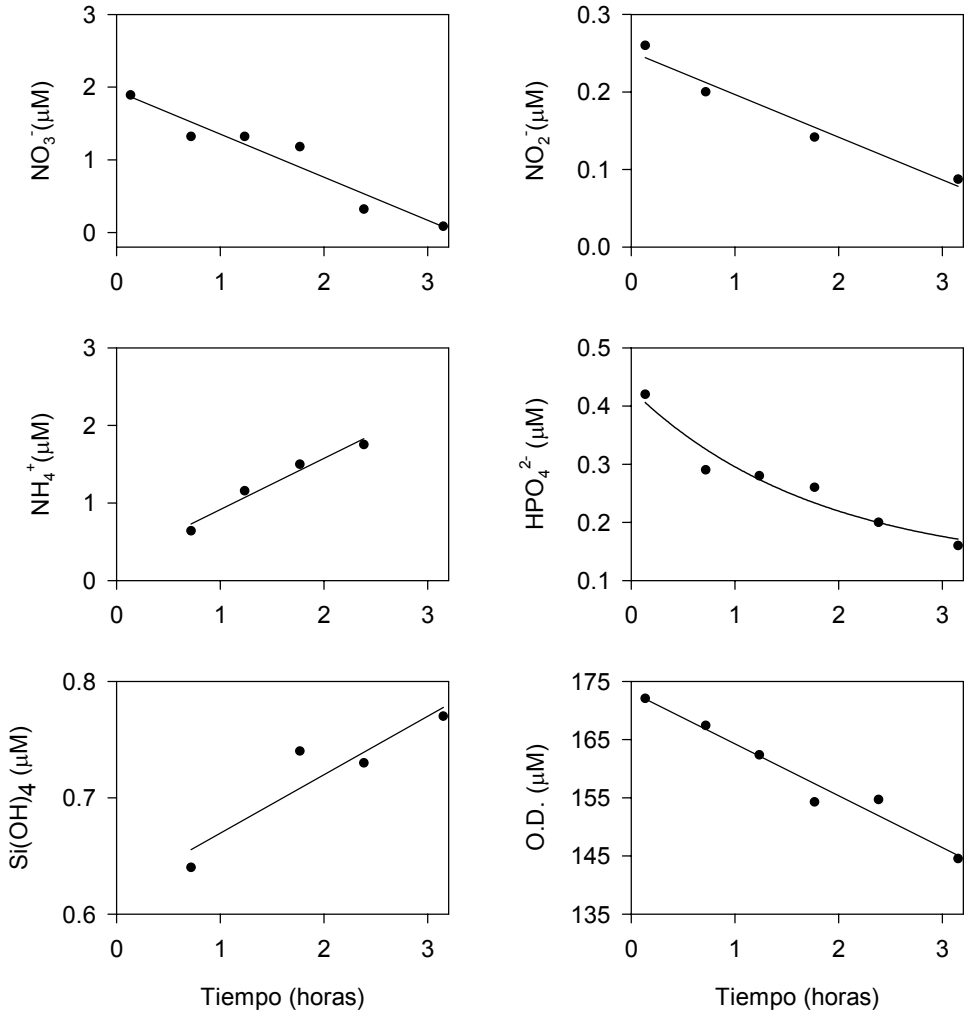


Figura III.67: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación UR1 (15/6/98).

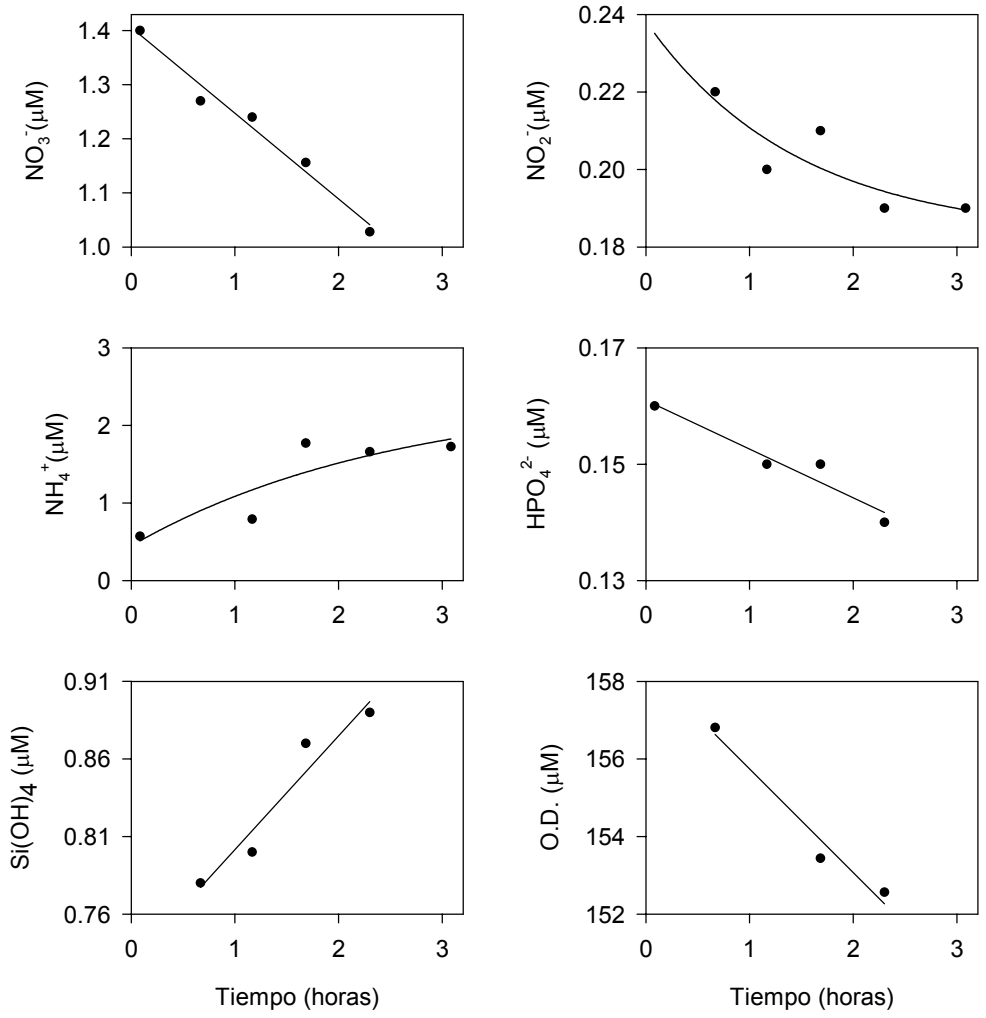


Figura III.68: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación UR1 (15/6/98).

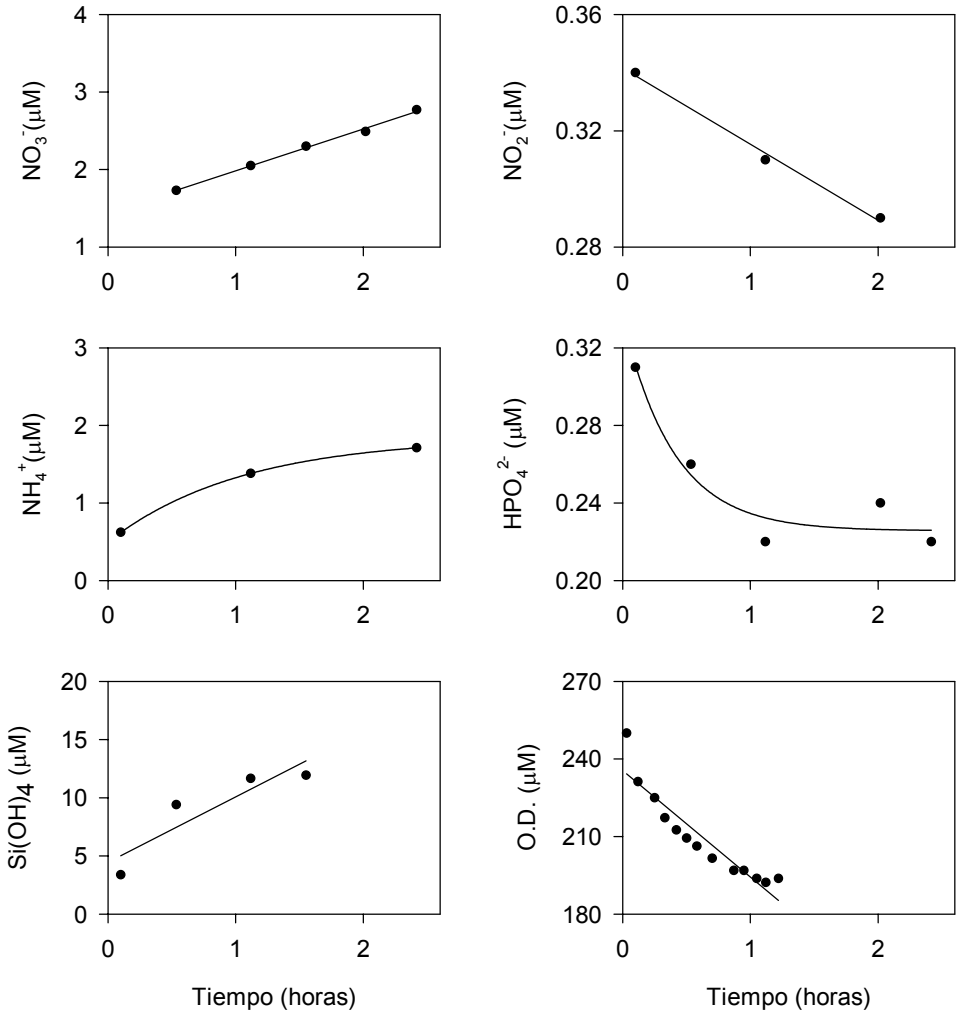


Figura III.69: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación UR2 (14/6/98).

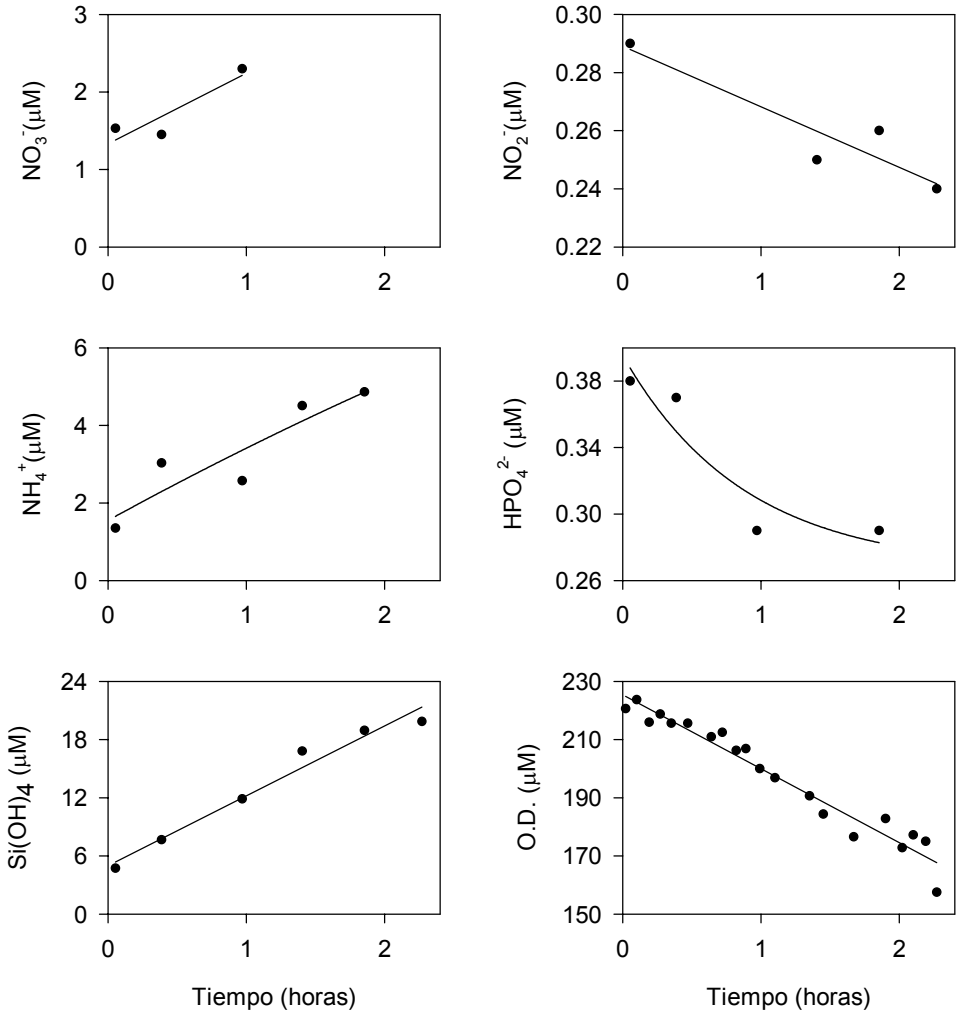


Figura III.70: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación UR2 (14/6/98).

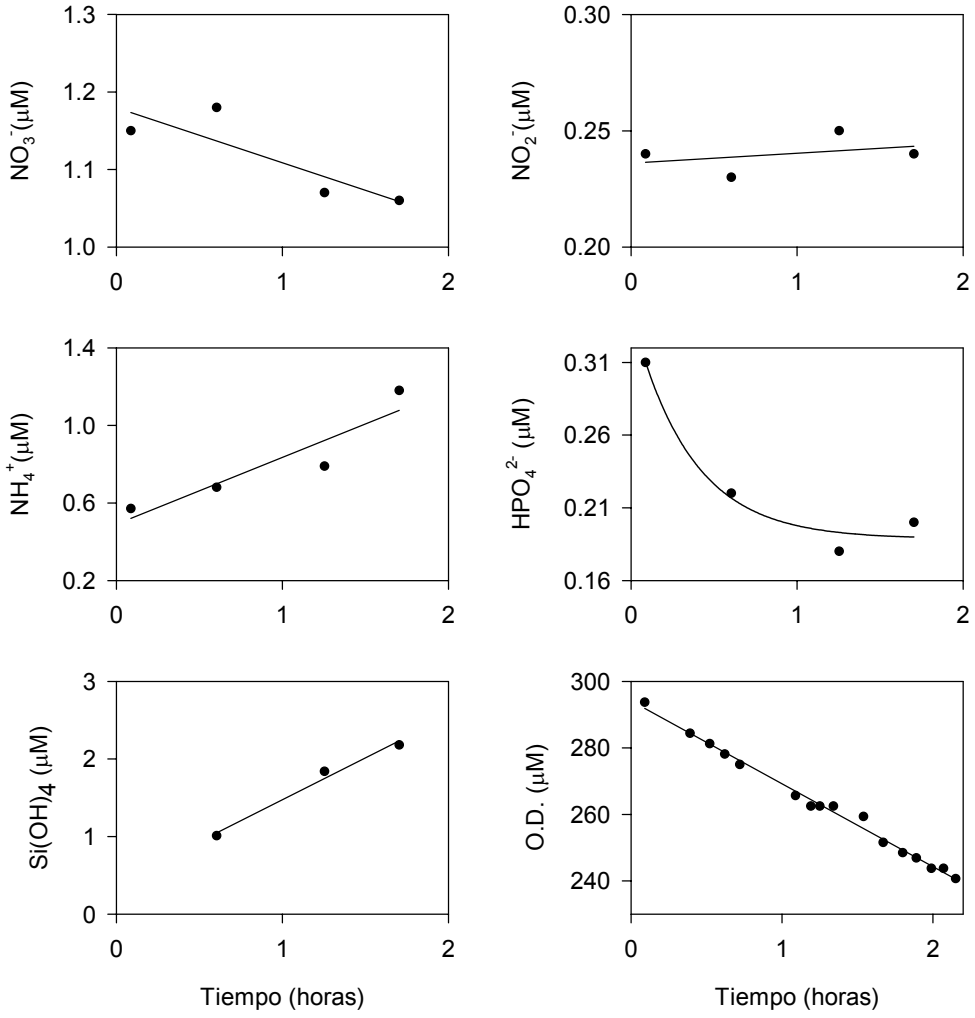


Figura III.71: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara durante el fondeo en la estación UR3 (13/6/98).

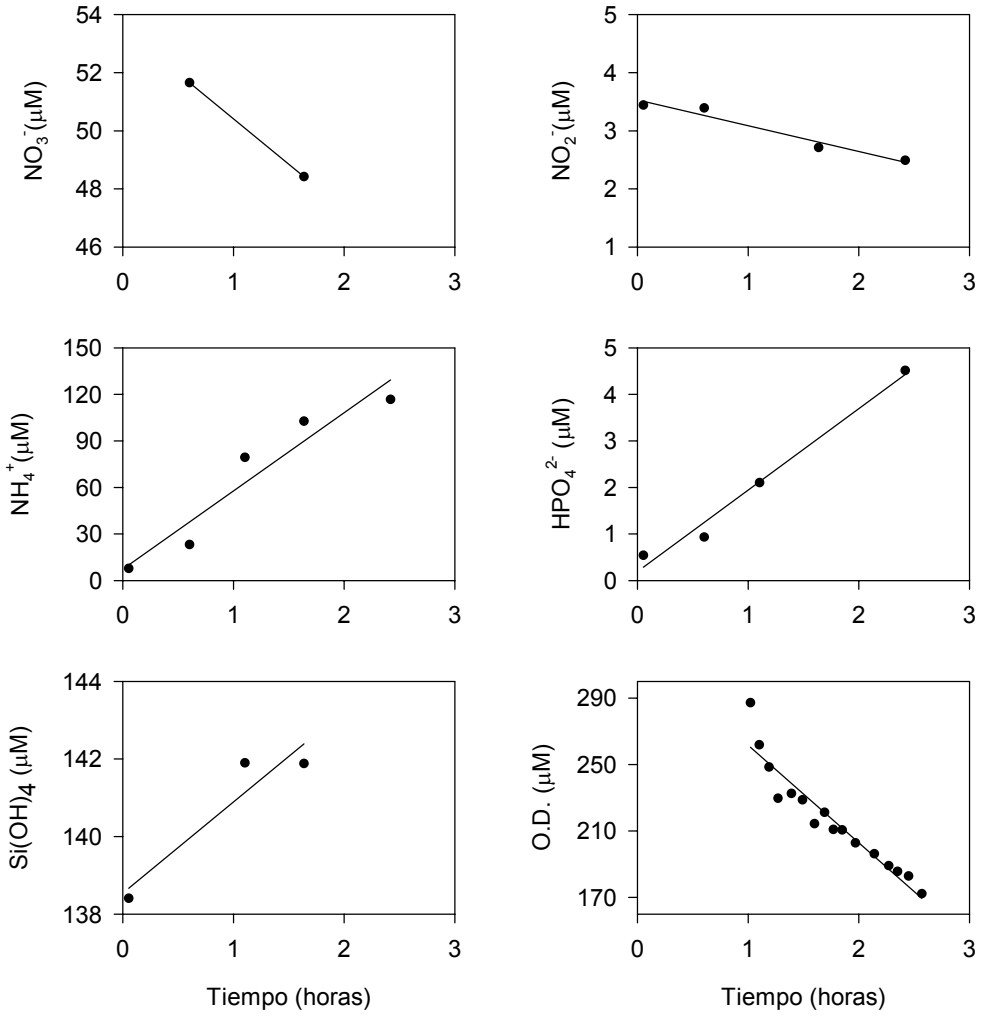


Figura III.72: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación UR4 (14/6/98).

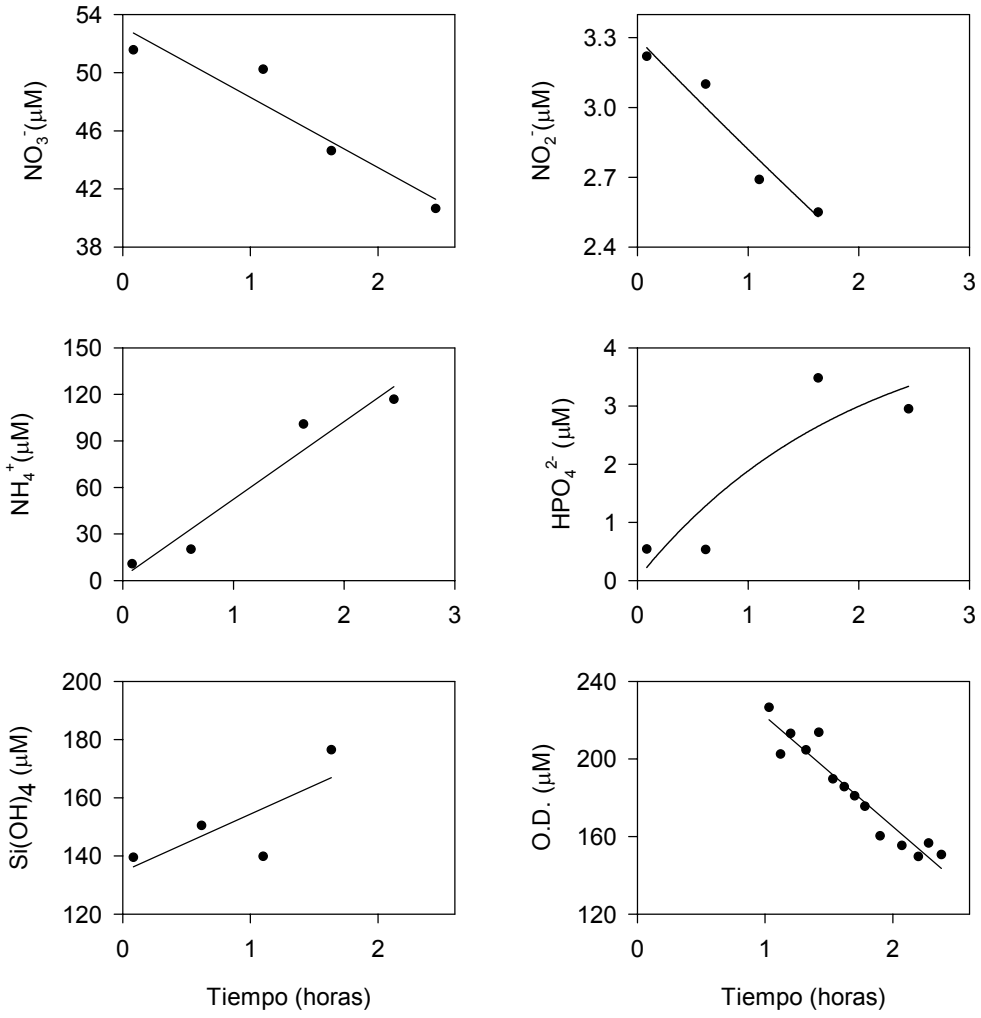


Figura III.73: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación UR4 (14/6/98).

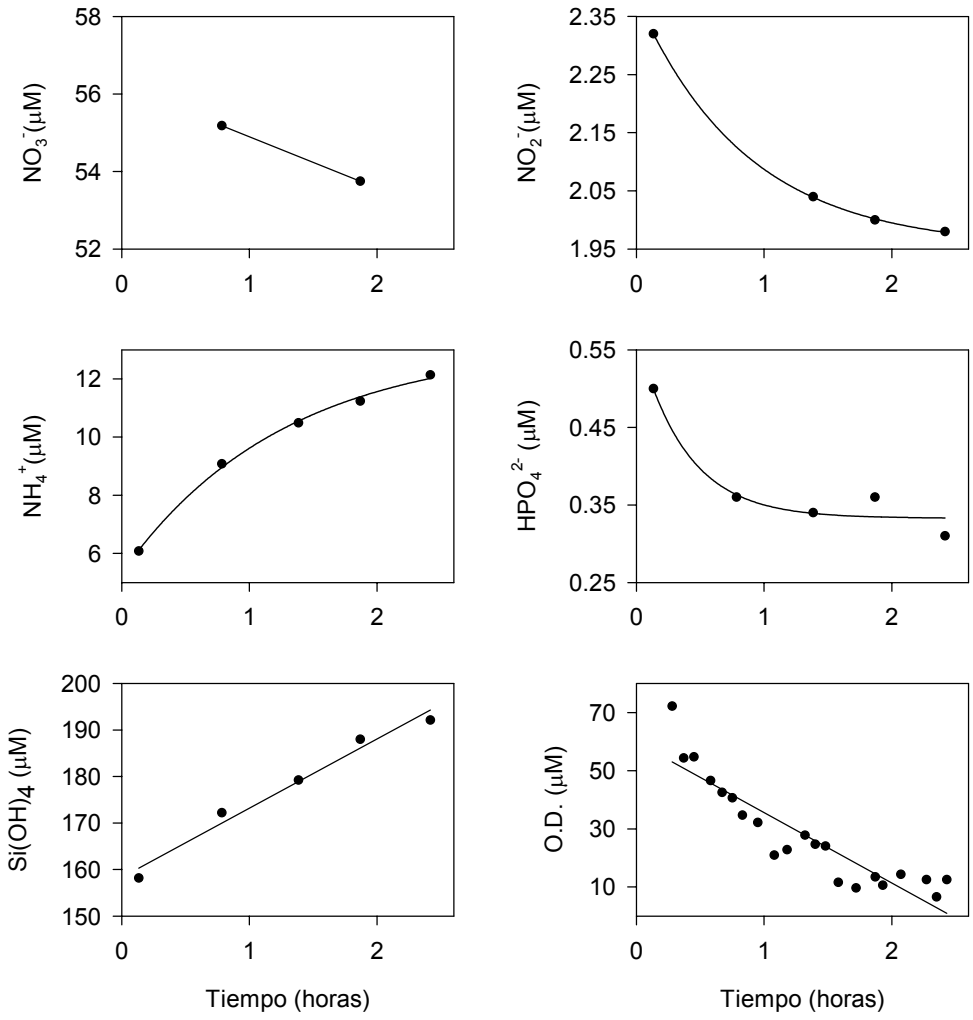


Figura III.74: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 1 durante el fondeo en la estación UR5 (13/6/98).

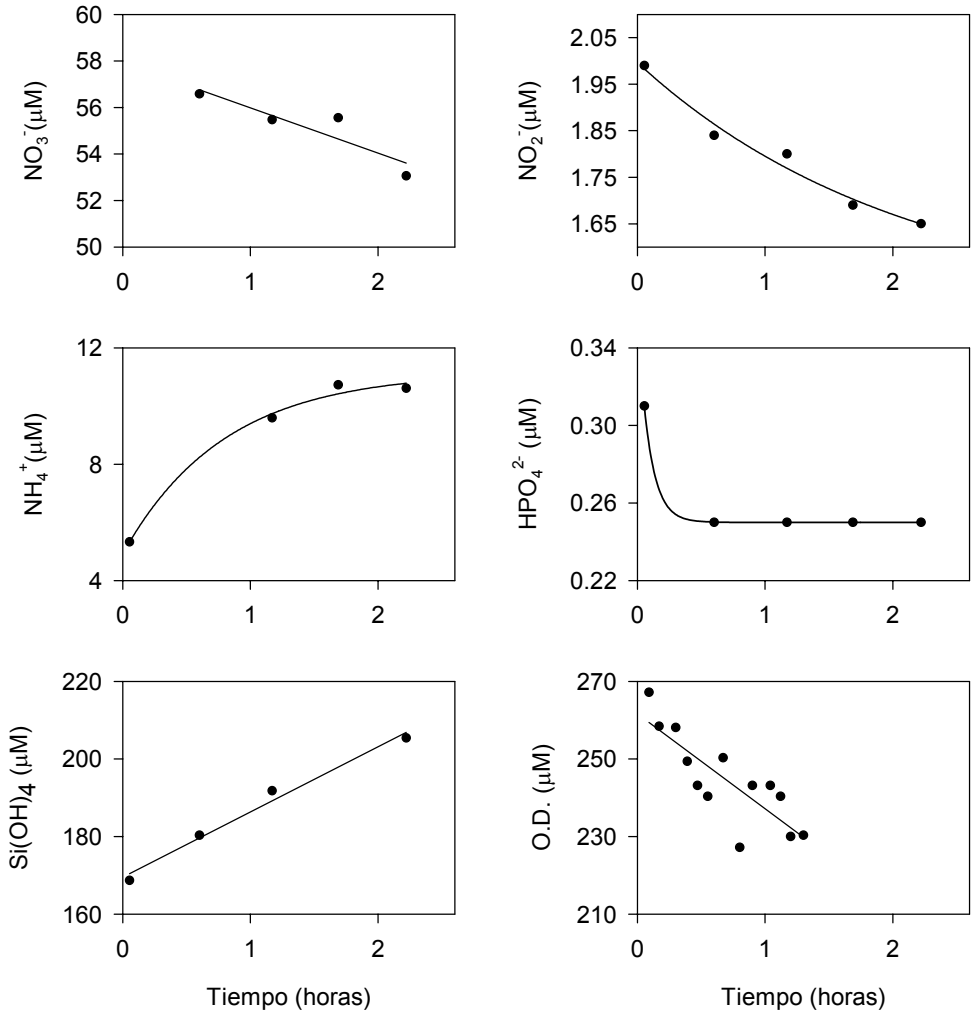
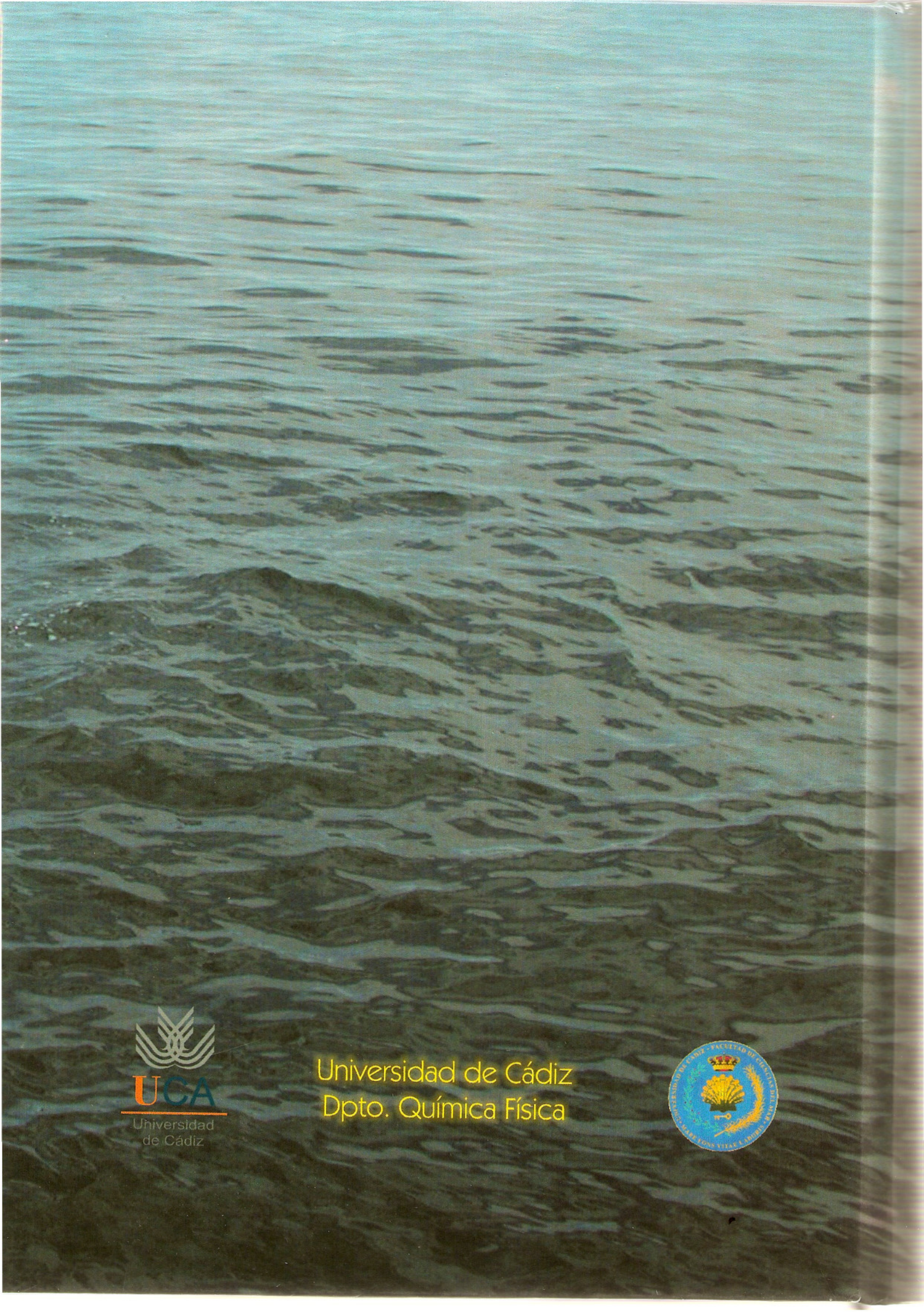


Figura III.75: Evolución de la concentración de nutrientes y oxígeno disuelto en el interior de la cámara 2 durante el fondeo en la estación UR5 (13/6/98).



UCA
Universidad de Cádiz

Universidad de Cádiz
Dpto. Química Física