

# COMPOSICION DEL SEDIMENTO EN SISTEMAS ACUATICOS DEL LITORAL MEDITERRANEO ESPAÑOL

P. López

Dirección: Cátedra de Biología General. Universidad de Barcelona.

Palabras clave: Coastal lagoons, sediment, calcium, metals, phosphorus.

## ABSTRACT

### SEDIMENT COMPOSITION OF AQUATIC SYSTEMS IN THE SPANISH MEDITERRANEAN COAST

Chemical composition of sediments from 15 aquatic coastal systems with different salinities has been studied. Calcium, aluminium, iron, manganese, nickel, chromium, lead and phosphorus in superficial mud have been studied.

The concentrations of calcium are high (> 30 mg/g) in the majority of lagoons, although the concentrations of metal (iron, manganese, nickel, and chromium) are usually lower than those observed in other carbonate sediments. There is also a negative correlation between calcium and metal concentrations.

The geological characteristics of the drainage area and the intense precipitation of calcite are the main factors that explain the results of calcium and metal concentrations observed.

Lead and phosphorus concentrations are correlated because both are related to eutrophication phenomena. However, phosphorus levels (300–850 ppm.) are lower than those observed in other eutrophic and calcareous sediments (1.000–2.000 ppm.). There is no correlations between phosphorus–calcium or phosphorus–iron, though a positive correlation between phosphorus–aluminium can be observed.

Phosphorus mobilization by macrophytic vegetation seems to be the major factor that determines phosphorus levels in the studied systems. The absorption of this element by roots produces an important loss of the phosphorus from contained in the mud, which is reflected on the low levels observed. Moreover, only phosphorus joined to clay materials is not available to vegetation, so, a positive correlation can be observed between phosphorus and aluminium.

## INTRODUCCION

Durante los años 79–80, se realizó en el Departamento de Ecología de la Universidad de Barcelona un estudio limnológico amplio sobre 57 sistemas acuáticos del litoral mediterráneo peninsular. Dicho estudio incluyó diversos aspectos: composición química del agua, fito y zooplancton, fitobentos y vegetación macrofítica, cuyos resultados han sido ya parcialmente publicados (Tomas et al., 1980; Tomas, 1981, 1982; Margalef–Mir, 1981; López, 1984).

El presente artículo expone los resultados obtenidos acerca de la composición química del sedimento de 15 de dichos sistemas. Este tipo de estudio presenta varios aspectos de interés desde el punto de vista limnológico:

- En todos los sistemas acuáticos, el sedimento de-

sempeña un importante papel en la dinámica global del ecosistema. El intercambio de compuestos entre los dos compartimentos (agua y sedimento) es uno de los factores que afecta en mayor grado a la composición del agua, y por tanto, indirectamente a los organismos que en ella viven. Este fenómeno es aún más acusado en las lagunas costeras, generalmente con una relación superficie/volumen muy elevada.

– La concentración de ciertos metales como níquel, plomo y cromo, puede utilizarse como indicador del grado y origen de la contaminación que sufre el sistema (Forstner & Wittman, 1979). Así el níquel y cromo están asociados al vertido de residuos industriales, mientras que el plomo refleja un aporte de aguas residuales urbanas (Forstner, 1976).

Igualmente la concentración de fósforo en sedimento refleja al menos en parte el grado de eutrofización

cultural (Bortleson & Lee, 1972, 1974; Bloesch, 1977).

Así pues, el estudio realizado pretende cubrir básicamente dos objetivos: completar la información proporcionada por las características del agua, a fin de permitir una visión global de la dinámica química en los sistemas costeros. Por otra parte, aportar datos concretos acerca de los fenómenos de contaminación y eutrofización a que se hallan sometidos dichos sistemas.

## AREA DE ESTUDIO

Las lagunas estudiadas se sitúan en la franja costera del Mediterráneo peninsular (figura 1).

Los sistemas muestreados pertenecen a distintos tipos morfológicos: ocho lagunas costeras (estaciones 1, 21, 22, 23, 27, 34, 35, 36); tres salinas (estaciones 9, 10 y 20); dos lagunas de marisma (estaciones 3 y 7); una rambla (estación 12) y una surgencia (estación 31). En la tabla 1 se da la clorinidad media de cada uno de ellos.

Todos los sistemas estudiados con excepción de la localidad 12 se hallan asentados sobre terrenos aluviales indiferenciados (Riba, 1979). La localidad 12, en cambio, se sitúa sobre un terreno de tipo volcánico (Cabo de Gata).

## METODOLOGIA

Las muestras se recogieron mediante un cilindro de material plástico, especial para el muestreo de sedimento. En todos los casos, las muestras pertenecen a la capa superficial (profundidad máxima 50 cm.).

Se determinó la concentración de calcio, aluminio, hierro, manganeso, plomo, níquel, cromo y fósforo. Los análisis se efectuaron sobre sedimento seco a 110°C. por lo que los resultados corresponden a la suma de la fase sólida (sedimento) y la fase líquida (agua intersticial).

El calcio se determinó por espectroscopia de absorción atómica, tras digestión de la muestra con  $\text{HNO}_3$  y agua regia (Loring & Rantala, 1977). El fósforo por colorimetría (Murphy & Riley, 1962), tras una digestión idéntica a la anterior seguida de neutralización con  $\text{NaOH}$  (Sonimers & Nelson, 1972). Los restantes elementos se determinaron directamente sobre muestra seca, por espectrofotometría óptica, utilizando DC arco como fuente de excitación (Baucells, 1981).

## RESULTADOS

En las figuras 2 y 3 se dan los resultados obtenidos

E	Cl
1	27,4
3	602,5
7	753,0
9	950,0
10	1.345,0
12	1.395,0
20	1.476,0
21	138,5
22	20,3
23	108,4
27	168,5
31	1,3
34	205,0
35	12,7
36	9,0

Tabla 1.—Concentración media de cloruros (N = 4) en el agua de las lagunas estudiadas. Valores expresados en meq/l.

Mean chlorinity (N = 4) of water in the studied systems. Values in meq/l.

para los diversos parámetros analizados. Como puede observarse, en ninguno de ellos se aprecia una relación clara entre la salinidad del agua y las características del sedimento.

La concentración de calcio (figura 2 A) es notablemente elevada, con valores superiores, por lo general, al 10 %. Los niveles máximos (superiores al 20 %) aparecen en las salinas (estaciones 10 y 20). Los mínimos se dan en localidades con frecuentes periodos de anoxia (estaciones 7 y 34) o que se hallan asentadas sobre sustrato de distinta naturaleza al resto de las lagunas (localidad 12).

Por el contrario la concentración de metales pesados es considerablemente baja, al menos en lo que se refiere al hierro, manganeso, níquel y cromo. En las figuras 2A, 3A y 3R se da como referencia el valor medio que presentan dichos elementos en los sedimentos de tipo carbonatado. Como se observa claramente la mayoría de lagunas estudiadas presentan valores inferiores a dicha media; también en este caso supone una excepción la localidad 12, que presenta los máximos niveles de metales pesados que se han observado en este estudio.

El plomo es el único metal analizado cuyas concentraciones superan frecuentemente a las halladas en otros sedimentos carbonatados. Los valores detectados son muy variables oscilando entre 8 ppm., en las localidades 31 y 7, y 370 ppni. en la estación 12.

Por último las concentraciones de fósforo varían entre 300 y 850 ppni. Estos valores son relativamente bajos si se comparan con los de sedimentos lacustres

	Al	Fe	P	Pb	Mn	Cr	Ni
Fe	<u>0.68</u>						
OP	<u>0.64</u>	0,28					
Pb	<u>0.64</u>	<u>0.67</u>	<u>0.40</u>				
Mn	<u>0.44</u>	<u>0.66</u>	<u>0.15</u>	<u>0.44</u>			
Cr	<u>0.58</u>	<u>0.73</u>	0,24	<u>0.50</u>	<u>0.44</u>		
Ni	<u>0.71</u>	<u>0.86</u>	0,22	<u>0.50</u>	<u>0.42</u>	<u>0.63</u>	
Ca	-0.31	<u>-0.65</u>	-0.13	-0.30	<u>-0.56</u>	<u>-0.47</u>	<u>-0.70</u>

Tabla 2.-Coeficientes de correlación entre los diversos parámetros analizados. Los valores se han calculado sobre el logaritmo de las concentraciones. Se han subrayado los valores significativos ( $p < 0.05$ )

Correlation coefficients between the analyzed elements. Values are calculated on the logarithms of concentrations. Significant values are underlined ( $p < 0.05$ ).



Figura 1.-Nombre y localización de las lagunas niuestreadas (para Facilitar la identificación se ha utilizado lo misma numeración que en artículos anteriores). Se señalan también las principales ciudades de la costa (u).

Name and localization of the studied systems (in order to facilitate identification the numeration is the same that in previous papers). The main towns are represented too (u).

de tipo calcáreo, que oscilan por lo general, entre 850 y 2.000 ppm., (Bortleson & Lee, 1972, 1975; Bloesch, 1977).

Tal y como queda patente al comparar entre si las figuras 2 y 3, todos los metales pesados muestran una distribución muy similar y de signo opuesto a la distribución del calcio. Ello se refleja en el cálculo de

correlaciones entre los distintos compuestos (tabla 2). Hierro, aluminio, níquel, cromo, manganeso y plomo, presentan correlaciones positivas entre si y negativas con respecto al calcio. En cambio el fósforo presenta una distribución independiente y sólo se halla correlacionado significativamente con aluminio y plomo.

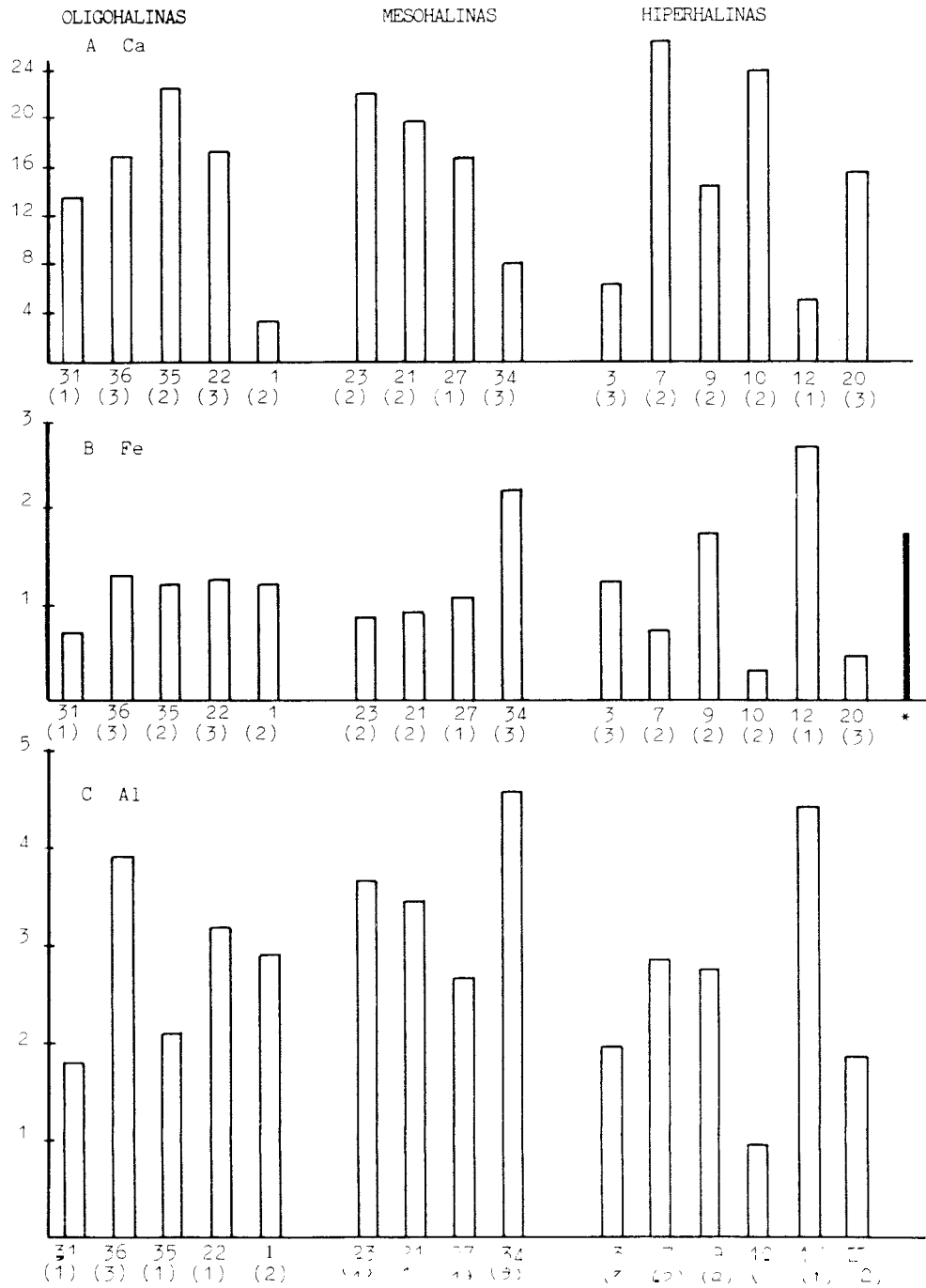


Figura 2.—Concentraciones medias (en g/100 g. de sedimento seco) de los compuestos mayoritarios en sedimento. A: Calcio; B: Hierro; C: Aluminio. El número de muestras analizadas se da, entre paréntesis, bajo el número de identificación de la localidad. Los diversos sistemas se han dispuesto en abscisas en orden de salinidad del agua creciente. \* Valor medio en sedimentos carbonatados (Forstner, 1977).

Mean concentrations (in g/100 g. dry sediment) of major ions observed in sediment. A: Calcium; B: Iron; C: Aluminium. The number of analyzed samples are given under identification number. The different systems are disposed in order of increasing water salinity. \*: Mean value in carbonate sediments (Forstner, 1977).

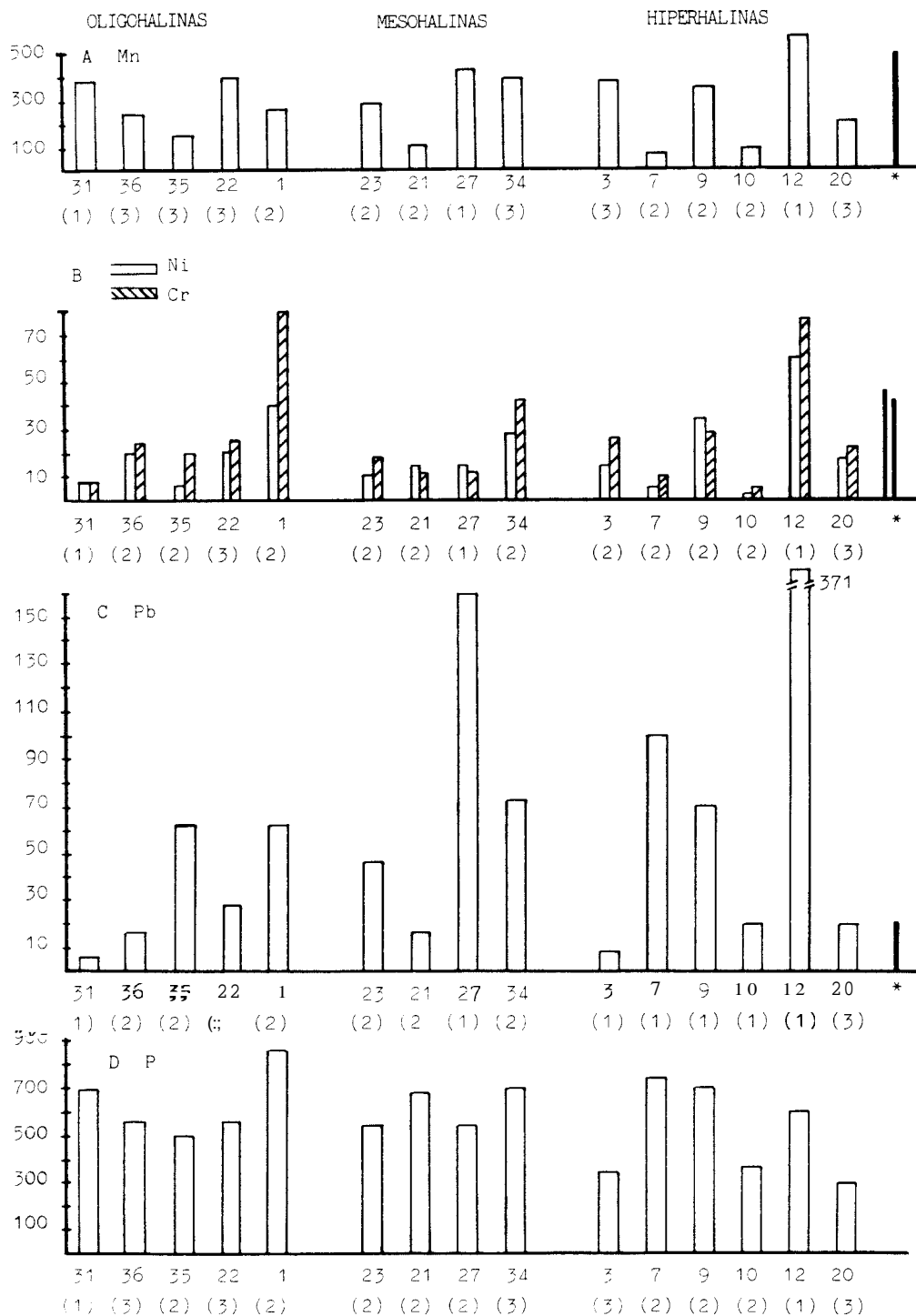


Figura 3.-Concentraciones medias (en ppm.) de los compuestos minoritarios en sedimento. A: manganeso; B: níquel y cromo; C: plomo; D: fósforo. La nomenclatura y distribución es la misma que en la figura 2.  
 Mean concentrations (in ppm.) of minor elements in sediment of studied systems. A: manganese; B: nickel and chromium; C: lead; D: phosphorus. The same nomenclature and distribution that offigure 2.

## DISCUSION

Los principales factores que determinan la composición química de los sedimentos pueden resumirse en estos cuatro (Mackereth, 1966; López, en prensa):

- Características cuantitativas y cualitativas de los aportes que dependen básicamente de la naturaleza de la cuenca de drenaje.

- Mecanismos de precipitación-redisolución de sales, estrechamente relacionados con la composición química del agua y que para ciertos compuestos dependen también del grado trófico del sistema.

- Fenómenos de bioperturbación, es decir, alteraciones debidas a la actividad de los organismos. Entre ellas cabe destacar la acción de la vegetación enraizada.

- Fenómenos de diagénesis por los que la naturaleza del material sedimentado cambia como consecuencia de la existencia de unas condiciones específicas en el sedimento.

Dos de los aspectos más destacados de los resultados obtenidos, la elevada concentración de calcio y el escaso contenido en metales, están estrechamente relacionados entre sí y dependen de los dos primeros factores citados.

Efectivamente, por una parte las lagunas estudiadas se hallan situadas en cuencas de tipo calcáreo. Las rocas carbonatadas tienen una elevada proporción de calcio, pero en cambio una cantidad pequeña de metales (Forstner & Wittman, 1979). Ello explica las concentraciones observadas así como las peculiaridades de la localidad 12. Esta, situada en una cuenca de naturaleza volcánica, recibe un mayor aporte de metales y paralelamente la tasa de aporte de calcio es menor, lo que se refleja en la composición de su sedimento.

Ahora bien, la tasa de aporte no determina por sí sola la acumulación de compuestos en el sedimento. Los distintos iones permanecen en disolución o pasan a la fase sólida en función de los mecanismos de precipitación-redisolución.

En los casos estudiados se produce una intensa precipitación de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), debida principalmente a dos factores:

- En los sistemas hipersalados con influencia marina, el carbono inorgánico existente en el agua precipita casi en su totalidad como calcita durante la primera fase de evaporación (durante la que la clorinidad aumenta desde 600 meq/l a 2.000 meq/l). Ello concuerda con los resultados de calcio observados en salinas y lagunas de marisma (estaciones 7, 9, 10, 20), en las que la clorinidad del agua ( $> 600$  meq/l) demuestra que se hallan en dicha fase de evaporación.

- En los sistemas de salinidad moderada, la precipitación de calcita está determinada en gran parte por la productividad del sistema. Una elevada producción

primaria comporta un aumento de pH y en consecuencia el equilibrio carbónico/carbonato se desplaza hacia la formación de carbonato. En lagos eutróficos se han observado concentraciones de calcio en el sedimento de hasta un 20 % (Bloesch, 1977). También en nuestro caso se aprecia un fenómeno similar puesto que la mayoría de las lagunas incluidas en el estudio muestran un elevado grado de eutrofia (López, 1984).

Sin embargo, la existencia de condiciones reductoras en el sedimento, permite una redisolución del carbonato cálcico precipitado, produciéndose una liberación de calcio hacia el agua (Golterman, 1967). Las localidades en las que se detectó anoxia en el agua (estaciones 12, 3, 34) muestran así una concentración de calcio en sedimento mucho menor que otras localidades de salinidad o grado de eutrofia similar.

La precipitación de calcita se halla relacionada también con la acumulación de metales. Según Forstner (1977) una intensa precipitación de este compuesto produce una disminución de la proporción de metales en el sedimento. Esta disminución es mayor en el caso del hierro (cerca de un 75 %) y menor para el níquel, cromo y manganeso (que disminuyen en cerca de un 50 %). La correlación negativa observada en nuestro caso entre el calcio y metales concuerda plenamente con dicho fenómeno.

Otro aspecto a destacar en los datos observados es la ausencia de correlación entre concentración de metales principalmente hierro, en sedimento y la salinidad del agua (figura 2B). Diversos autores (Hart & Davies, 1981; Ellaway et al., 1981) han citado un aumento de la cantidad de hierro presente en el sedimento al aumentar la salinidad del agua. El fenómeno es debido a un aumento en la velocidad de agregación de partículas y coloides como consecuencia del aumento de fuerza iónica del agua al incrementar la salinidad (Stumm & Morgan, 1980). Ahora bien, la salinidad puede tener un efecto contrario al descrito. Al aumentar la fuerza iónica aumenta también la formación de compuestos complejos que pueden actuar como queladores de los metales disueltos, así como la formación de pares de iones (Garrels & Christ, 1965; Stumm & Morgan, 1980). Todo ello disminuye el paso de metales del agua al sedimento. Un mecanismo de este tipo ha sido descrito ya en otros casos como por ejemplo el Mar Muerto (Nissebaum, 1974). Este fenómeno parece ser muy importante en las lagunas estudiadas ya que paralelamente a la baja concentración de metales en sedimento, se observó una correlación positiva entre hierro en disolución y salinidad del agua (López, 1984).

Por lo que respecta a los niveles de plomo hallados en algunas localidades (figura 3C) son comparables a los observados en otras lagunas costeras eutróficas (Vestegaard, 1979) y podrían estar en relación con fenómenos asociados a la eutrofización. Según Forstner

(1976) las aguas residuales urbanas contienen una elevada cantidad de plomo, lo que determina una mayor concentración de este metal en el sedimento de sistemas que reciben aportes de este tipo. Asimismo, Paterson (1974) cita elevados niveles de plomo en las partículas atmosféricas derivadas de la combustión de la gasolina. El depósito de dichas partículas puede contribuir también a aumentar la cantidad de plomo presente en el sedimento.

Los dos fenómenos citados se dan con frecuencia en las lagunas muestreadas, que reciben emisarios procedentes de ciudades o urbanizaciones próximas y que se hallan situadas en las cercanías de vías de tráfico intenso. Los valores de plomo hallados, superiores en muchos casos al promedio de los sedimentos carbonatados, concuerdan pues con el impacto humano a que se hallan sometidos estos sistemas.

Asimismo, cabe destacar la existencia de una correlación positiva entre plomo y fósforo (cuya concentración en aguas residuales es también muy elevada).

Por último la presencia de fósforo en el sedimento se halla por lo general ligada a la presencia de hierro o calcio (Golterman, 1967). Dadas las características del agua de los sistemas estudiados, cabría esperar una precipitación de fósforo adsorbido sobre calcita, modificándose después en el sedimento por procesos de diagénesis (López, en prensa). Al mismo tiempo, en condiciones reductoras, se produciría una redisolución de los dos compuestos, calcio y fósforo (Golterman, 1967). Según ello, sería de esperar una correlación positiva entre ambos parámetros, que, sin embargo, no se aprecia en los casos estudiados (Tabla 2).

Un primer factor que podría explicar esta anomalía, serían las diferencias existentes en los aportes de fósforo al sistema. En algunos sistemas hipersalados que se nutren casi exclusivamente de agua marina el aporte es muy bajo y también lo es la concentración en sedimento (estaciones 3, 10, y 20).

En cambio, muchas lagunas reciben aportes de origen urbano o agrícola que presentan un alto contenido en fósforo. Como ya se ha mencionado, existe una correlación positiva entre los dos parámetros más asociados al vertido de aguas residuales, plomo y fósforo. Ahora bien, en estas condiciones cabría esperar una concentración de fósforo en sedimento mucho más elevada, del orden de 1000 a 2000 ppm (Bortleson & Lee 1972, 1975; Bloesch, 1977).

El segundo factor, que parece ser predominante en los casos estudiados, es el fenómeno de absorción de fósforo del sedimento por la vegetación enraizada. Esta puede llegar a movilizar gran cantidad de fósforo desde el sedimento hacia el agua (Mc Roy *et al.* 1972). La fracción de fósforo más fácilmente absorbida por la vegetación es la que se halla absorbida bien

sobre hidróxidos de hierro, bien sobre calcita. Como la actividad de la vegetación es independiente de la concentración de estos últimos compuestos en el sedimento, no tiene por qué aparecer una correlación significativa ni entre fósforo-calcio, ni entre hierro-fósforo. Puesto que éste es nuestro caso, cabe concluir que la movilización del fósforo en las lagunas estudiadas depende básicamente de factores biológicos. En cambio la fracción de fósforo que forma parte de la estructura molecular de las arcillas (y que está asociada fundamentalmente al aluminio) es prácticamente inasequible a la vegetación, lo que se refleja en la correlación observada entre fósforo y aluminio.

Asimismo, dado que las lagunas estudiadas presentan una población de macrofitos bien desarrollada, se explican los bajos niveles de fósforo observados, pese a tratarse de sistemas de naturaleza eutrófica y calcárea.

## BIBLIOGRAFIA

- Baucells, M.** 1981. Estudio espectrográfico y análisis cuantitativo por OES de muestras silíceas. *Tesis Doctoral*. Universidad de Barcelona.
- Bloesch, J.** 1977. Sedimentation rates and sediment cores in two Swiss lakes of different trophic state. In: *Interaction between sediments and freshwater*. (Golterman, H.L. ed.): 65-71. Junk Publishers. La Haya.
- Bortleson, G.C. & Lee, G.F.** 1972. Recent sedimentary of lake Mandota. *Environmental*, 6: 799-808.
1974. Phosphorus, iron and manganese distribution in sediment cores of six Wisconsin lakes. *Limnol. Oceanog.*, 19:794-801.
1975. Recent sedimentary history of lake Monona, Wisconsin. *Water, air and soil pollution*, 4: 89-98.
- Ellaway, M. I., Beckett, R. & Hart, B.T.** 1980. Behaviour of iron and manganese in the Yarra Estuary. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, 31: 597-609.
- Forstner, U.** 1976. Lake sediments as indicators of heavy metal pollution. *Naturwissenschaften*, 63: 465-470.
1977. Metal concentrations in freshwater sediment-natural background and cultural effects. In: *Interaction between sediments and freshwater*. (Golterman, H.L. ed.):94-103. Junk Publishers. La Haya.
- & Wittman G.T.W.** 1979. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag. Berlin. 486 p.
- Carrels, R.M. & Christ, C.L.** 1965. *Solutions, minerals and equilibria*. Harper and Row. Nueva York. 450 p.
- Golterman, H.L.** 1967. Influence of the mud on the chemistry of water in relation to productivity. In: *Chemical environment in the aquatic habitat* (Golterman, H.L. & Clymo R.S. eds.):297-313. N.V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschppij. Amsterdam.

- Hart, B.T. & Davies, S.H.R. 1981.** Trace metal speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River, Victoria. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 12: 353-374.
- Loring, D.H. & Rantala, R.T.T. 1977.** Geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Fisheries and Marine Service. Technical report n.º 700.*
- Lopez, P. 1984.** *Aguas salinas epicontinentales próximas a la costa mediterránea española. Estudio del medio.* Resumen de la Tesis Doctoral. Centro de publicaciones de la Universidad de Barcelona.
- En prensa.** El sedimento. In: *Fundamentos de Limnología* (Ros J.D. & Montes C. eds.). Servicio de publicaciones de la Universidad de Murcia.
- Mackereth, F.J.H. 1966.** Some chemical observations on post-glacial lake sediments. *Phil. Trans. R. Soc. (B)*, 250: 165-213.
- Margalef-Mir, R. 1981.** Distribución de los macrófitos de las aguas dulces y salobres del E. y N.E. de España y dependencia de la composición química del medio. *Fundación Juan March. Serie Universitaria*, 157.
- Mc Roy, C.P.R., Barsdate, J. & Nerbert, M. 1972.** Phosphorus cycling in an eelgrass (*Zostera marina* L.) ecosystem. *Limnol. Oceanog.*, 17: 58-67.
- Murphy, J. & Riley, J.P. 1962.** A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*, 27: 31-36
- Nissebaum, A. 1975.** The microbiology and biogeochemistry of the Dead Sea. *Microbial. Ecol.*, 2: 139-161.
- Paterson, C.C. 1974.** Lead aerosol pollution in the High Sierra overrides. Natural mechanisms with exclude Pb from a food chain. *Science*, 184: 989-992.
- Riba, O. 1979.** El relleu dels Països Catalans. In: *Geografia física dels Països Catalans*. Ketres Editora. Barcelona.
- Sommers, L.E. & Nelson, D.W. 1972.** Determination of total phosphorus in soils: a rapid perchloric acid digestion procedure. *Soil Sci. Am. Proc.*, 36: 902-904.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. 1980.** *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons. Nueva York.
- Tomás, X., López, P.I., Margalef-Mir, R. & Comin, F.A. 1980.** Distribution and ecology of *Compsopogon coeruleus* (Balbis) Montagne (Rhodophyta, Bangiophycidae) in Eastern Spain. *Cryptogamie: Algologie*, 1: 179-186.
- Tomás, X. 1981.** *Thorea ramosissima* en un canal del litoral valenciano. *Fol. Bot. Misc.*, 2: 71-74. **1982.** El genero *Mastogloia* en los sistemas acuáticos del litoral mediterráneo español. *Collectanea botanica*, 13: 929-944.
- Vestegaard, P. 1979.** A study of indication of trace metal pollution of marine areas by analysis of salt marsh soils. *Marine Environ. Res.*, 2: 19-31.