

CALCIO, FÓSFORO Y METALES DEL SEDIMENTO DE LA LAGUNA DE LA MASSONA (GIRONA)

P. López *

Rebut: setembre de 1985

RESUM

Calci, fòsfor i metalls del sediment de la llacuna de la Massona (Girona)

Es presenten els resultats d'una investigació preliminar de la composició química dels sediments de la Massona, una llacuna costanera dels aiguamolls de l'Empordà. Hom hi va analitzar el calci, ferro, manganès, fòsfor, plom i crom. Els valors observats concorden amb estudis previs de les característiques de les aigües. L'hipolímnion anòxic de la llacuna fa que en el sediment hi hagi un empobriment relatiu en calci (concentració mitjana, 79,9 mg/g), manganès (concentració mitjana, 286 ppm) i fòsfor (concentració mitjana, 752 ppm), mentre que el ferro i el crom hi són augmentats (concentracions mitjanes del 39,1 % i de 58,7 ppm, respectivament).

Els perfils verticals del ferro i del manganès són oposats: el ferro augmenta en profunditat i el manganès disminueix. Ambdós elements presenten entre ells una correlació negativa ($r = -0,50$). Aquests resultats indiquen que les condicions reduïdes en el fons d'aquesta llacuna són relativament constants, i que en el passat hi ha hagut un canvi en les entrades, probablement degut a una menor influència de l'aigua de mar.

SUMMARY

Calcium, phosphorus and metals in the sediment of La Massona lagoon (Girona, Spain)

This paper reports the results of an exploratory investigation of the chemical composition of sediments from La Massona, a coastal lagoon located in the Aiguamolls de l'Empordà area (salt marshes in Girona, Spain). Calcium, iron, manganese, phosphorus, lead and chromium were analyzed.

The observed values were consistent with previous studies of water characteristics. Anoxic hypolimnion in the lagoon caused a relative impoverishment of the sediment in calcium (mean concentration, 79.9 mg/g), manganese (mean concentration, 286 ppm) and phosphorus (mean concentration, 752 ppm), whereas iron and chromium increased (mean concentrations, 39.1 % and 58.7 ppm respectively). Iron and manganese vertical profiles were

* Càtedra de Biologia General. Facultat de Biologia. Universitat de Barcelona. Av. Diagonal, 645. 08028 Barcelona.

opposed: iron rose in depth and manganese decreased. Both elements showed a negative correlation between them ($r=-0.50$).

Results suggest that reduced conditions in the bottom are quite constant in the lagoon, and a change in the inputs has taken place in the past, probably because of a lower influence of seawater.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la composición química del sedimento es uno de los aspectos de mayor interés en limnología química. Por una parte, los intercambios de compuestos entre agua y sedimento son un factor clave en la dinámica global del ecosistema (MARGALEF, 1974; GOLTERMAN, 1975). En este aspecto, las condiciones de óxido-reducción en la interfase agua-sedimento desempeñan un papel fundamental en la regulación de dichos intercambios (MORTIMER, 1941; GOLTERMAN, 1967; STUMM & MORGAN, 1980; DREVER, 1982).

Por otra parte, el estudio de las variaciones a lo largo de un perfil en profundidad permite reconstruir los diversos acontecimientos que se han sucedido en el tiempo (MACKERETH, 1966; BORTLESON & LEE, 1972, 1975; KEMP *et al.*, 1978).

La Massona es una pequeña laguna costera situada en la zona de los Aiguamolls de l'Empordà. El estudio de las características fisicoquímicas del agua (ARMENGOL *et al.*, 1983; LÓPEZ *et al.*, en prensa) puso de manifiesto ciertas peculiaridades de gran interés: la existencia de una cubeta profunda en la parte más cercana a la costa y una estratificación que fue casi permanente durante el período estudiado (un año), lo que determina la presencia de un hipolimnion de condiciones anóxicas y reductoras.

Estas características hicieron pensar en el interés de un estudio detallado del sedimento, en especial de aquellos elementos como hierro, manganeso y fósforo que se hallan estrechamente ligados a las condiciones de oxidación-reducción en agua y sedimento, así como de otros con ellos relacionados, como calcio, cromo y plomo. El presente artículo expone los resultados obtenidos en dicho estudio.

MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras de sedimento se recogie-

ron en el punto de mayor profundidad de la laguna (fig. 1). El cilindro de sedimento, de 80 cm de altura, se dividió en submuestras de 3 cm en la parte superior, de 0 a 30 cm de profundidad (con excepción de las dos más superficiales, que fueron de 5 cm por tratarse de sedimento más fluido). A partir de los 30 cm, las submuestras se efectuaron cada 6 cm.

El sedimento se secó a 110 °C y sobre él se realizaron los siguientes análisis: calcio, por espectroscopía de absorción atómica, tras digestión por el método de LORING & RANTALA (1977); fósforo, por el método de MURPHY & RILEY (1962), tras una digestión idéntica a la anterior y posterior neu-

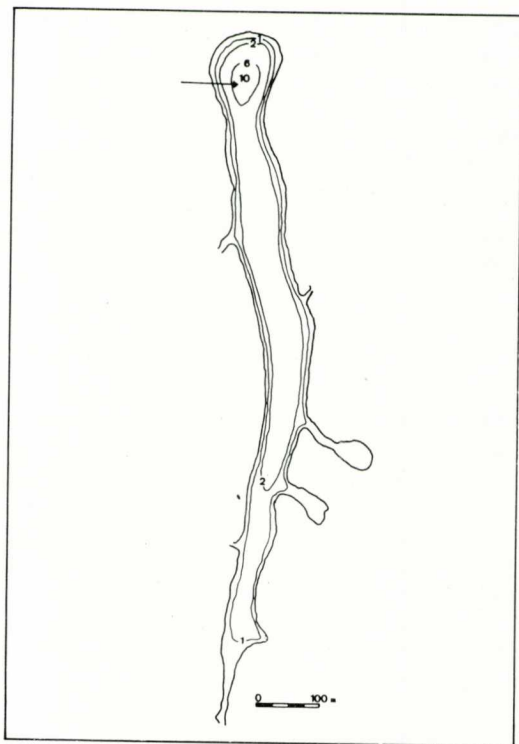


FIGURA 1. Batimetría de la Massona. La flecha indica el lugar en que se tomaron las muestras. Bathymetry of the Massona lagoon. Arrow shows sampling site.

tralización (SOMMERS & NELSON, 1972); hierro, manganeso, plomo y cromo por espectrofotometría óptica, utilizando DC arco como fuente de excitación (BAUCELS, 1981).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Calcio

Los valores de calcio en el sedimento reflejan por lo general la fracción carbonatada del mismo (JONES & BOWSER, 1978), que puede proceder tanto de un proceso de erosión intensa en la cuenca, como de una precipitación de calcita en el lago (MACKERETH, 1966). La concentración media observada en la Massona (tabla I), concuerda con la de un sedimento moderadamente calcáreo, siendo notablemente inferior a las halladas en otros sistemas costeros, en los que por lo general se sobrepasan los 150 mg/g (WARD & YOUNG, 1981; LÓPEZ, 1983, en prensa).

En lagos eutróficos y con elevadas concentraciones de calcio y alcalinidad en el agua, se han citado concentraciones de calcio en el sedimento de hasta 200 mg/g (BLOESCH, 1977). Aunque el agua de la Massona presenta los requisitos en cuanto a concentración de calcio, alcalinidad y eutrofia, la existencia de una capa profunda de agua marina anóxica determina (al menos durante gran parte del año) unas condiciones de infrasaturación del agua con respecto a la calcita (LÓPEZ, 1983; LÓPEZ *et al.*, en prensa), lo que explica los valores proporcionalmente bajos de este elemento hallados en el sedimento.

TABLA I. Concentraciones medias, máximas y mínimas de los distintos elementos analizados en el sedimento de la Massona. Ca y Fe en %, el resto de los parámetros en ppm.
Mean, maximum and minimum concentration of the different elements analyzed in the sediment of la Massona. Ca and Fe in %, the remaining parameters in ppm.

	\bar{M}	SD	Mín.	Máx.
Ca	7,99	1,55	4,89	10,72
Fe	3,91	0,98	2,61	5,90
Mn	285,90	35,70	217,00	349,60
Pb	22,67	4,65	16,45	33,88
Cr	58,68	7,82	42,47	68,29
P	751,70	95,59	496,00	1.022,00

Por lo que respecta a la variación a lo largo del perfil vertical (fig. 2), es el elemento que presenta mayores fluctuaciones, que no se correlacionan con las de ningún otro parámetro. Ello permite suponer que son debidas a diferencias en el grado de saturación del agua con respecto a la calcita. Éste, que depende, entre otros factores, de la temperatura (STUMM & MORGAN, 1980), presenta cambios muy acusados a lo largo del tiempo, que se reflejan en una distinta tasa de acumulación de calcio en el sedimento.

Hierro y manganeso

Aunque, como ya se ha mencionado, el sedimento de La Massona puede considerarse como moderadamente calcáreo, la concentración media de hierro observada (tabla I) es considerablemente superior a la citada por FORSTNER (1977) para este tipo de sedimentos (1,69 %). En realidad, se aproxima bastante al contenido medio en los esquistos (4,67 %, TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961). En cambio, la concentración de manganeso (tabla I) es muy inferior a las citadas por dichos autores (475 y 850 ppm, respectivamente).

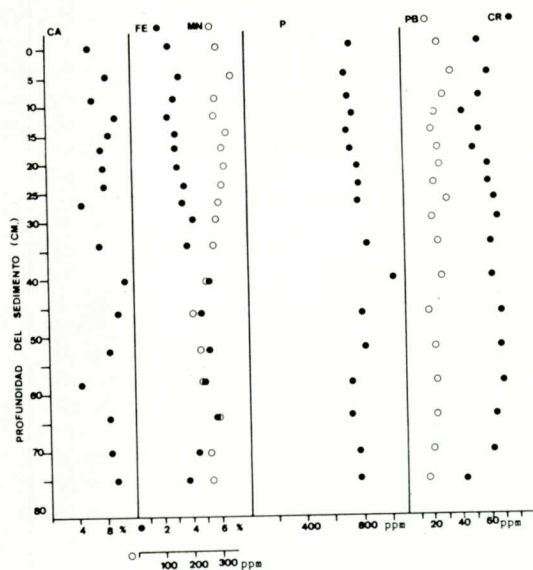


FIGURA 2. Estratigrafía de los elementos químicos en el sedimento de la Massona.
Stratigraphy of chemical elements in the sediment of la Massona.

La concentración de estos dos elementos en el sedimento está regulada por fenómenos de aporte (asociados a la erosión) y/o por procesos de óxido-reducción en el sistema (GORHMAN & SWAINE, 1965; MACKERETH, 1966). En el primer caso, la relación Fe/Mn se mantiene próxima a la observada en la litosfera o en las rocas carbonatadas (50-35), pero en el segundo, la distinta movilidad de los dos elementos causa variaciones acusadas en la relación Fe/Mn (MACKERETH, 1966).

Los valores observados en la Massona, con una relación media Fe/Mn igual a 137, concuerdan con las condiciones anóxicas del fondo. El manganeso pasa fácilmente a forma soluble Mn^{++} , con lo que disminuye su concentración en el sedimento. En cambio, la presencia de grandes cantidades de sulfhídrico en la interfase inmoviliza la forma reducida del hierro Fe^{++} al formarse SFe , compuesto altamente insoluble (MORTIMER, 1941). Así pues, en el sedimento se produce un simultáneo empobrecimiento en Mn y enriquecimiento en Fe, aumentando el cociente Fe/Mn.

En cuanto a la variación en profundidad (fig. 2), los dos elementos se comportan de forma opuesta, y presentan una correlación negativa entre sí ($r = -0,50$; $n = 18$; $p < 0,05$). El hierro aumenta en profundidad, mientras que el manganeso disminuye.

Asimismo, es de destacar la discontinuidad observada en la relación Fe/Mn hacia los 30 cm de profundidad. En la parte superficial, el cociente presenta valores que oscilan alrededor de 100, para aumentar después de forma brusca a valores de más de 200 (tabla II).

Los resultados obtenidos parecen sugerir dos puntos de interés:

Las condiciones reductoras en el agua profunda son una característica prácticamente permanente desde hace largo tiempo en este sistema. En efecto, de existir alternancias de períodos suficientemente largos, de condiciones oxidantes y reductoras, las variaciones en las concentraciones de hierro, manganeso y especialmente su cociente, mostrarían un perfil en zigzag (MACKERETH, 1966), lo que no ocurre en este caso.

El comportamiento opuesto entre hierro y manganeso parece indicar que la naturaleza de los aportes ha variado en el transcurso del tiempo. Cuando los cambios

TABLA II. Valores del cociente Fe/Mn a las distintas profundidades muestreadas (P). Los valores del cociente se han calculado expresando ambos parámetros en ppm. Values of the Fe/Mn ratio at the different depths of sampling (P). The values have been calculated with both parameters expressed as ppm.

P, cm	Fe/Mn
0	83,71
5	97,20
10	99,94
13	90,23
16	87,41
19	97,25
22	96,22
25	117,51
28	112,44
31	140,64
35	133,83
41	201,84
47	215,40
53	218,77
59	204,77
65	198,20
71	165,57
77	142,31

en la concentración de estos elementos son debidos sólo a procesos de óxido-reducción, ambos suelen aparecer asociados, mostrando una correlación positiva (BORTLESÓN & LEE, 1972, 1974; KEMP *et al.*, 1978). Los cambios observados en La Massona podrían ser debidos a una mayor influencia de agua dulce en el pasado, ya que ésta contiene una mayor proporción de hierro, mientras que el agua marina contiene una mayor proporción de manganeso, con una relación Fe/Mn aproximadamente igual a 5 (GOLDBERG, 1965). También CARRUESCO (1978) observa, en lagunas de la costa marroquí, una asociación entre hierro y la fracción arcillosa, predominante en las épocas de mayor influencia continental, mientras que el manganeso se encuentra asociado a la fracción más gruesa, predominante en las épocas con mayor influencia marina.

Fósforo

La concentración media de fósforo (tabla I) resulta relativamente baja al compararla con los valores observados en otros sedimentos pertenecientes a lagos eutróficos, que alcanzan frecuentemente

los 1.000 a 2.000 ppm (BORTLESON & LEE, 1972, 1975; BLOESCH, 1977).

También en este caso, la razón de los valores hallados en la Massona estriba en las peculiares características de su hipolimnion. Como ha sido citado por numerosos autores (MORTIMER, 1941; GOLTERMAN, 1967; STUMM & MORGAN, 1980), en condiciones reductoras el fósforo pasa del sedimento al agua. La existencia continua de condiciones de este tipo supone así un empobrecimiento considerable del sedimento en fósforo.

A lo largo del perfil vertical, la concentración de fósforo varía poco (fig. 2), si bien se observa un cierto aumento en profundidad. Fósforo y hierro muestran una correlación positiva ($r=0,50$; $n=17$; $p<0,05$), hecho ya señalado por otros autores, que lo atribuyen a una mayor capacidad de absorción y retención del fósforo por parte de los compuestos de hierro (BORTLESON & LEE, 1972, 1975).

Plomo y cromo

Plomo y cromo se encuentran en el sedimento en concentraciones muy bajas. En el caso del plomo, el valor medio observado en la Massona (tabla I) es aproximadamente igual al citado por FORSTNER (1977) para los sedimentos carbonatados (21 ppm). La variación en profundidad es muy poco marcada y no está correlacionada con ningún otro parámetro. Tan sólo cabe mencionar un ligero incremento en el nivel subsuperficial, que tal vez esté en relación con aportes recientes de aguas residuales, que suelen contener cantidades elevadas de este elemento (FORSTNER, 1976).

La concentración media de cromo es ligeramente superior a la de los sedimentos carbonatados, 42 ppm (FORSTNER, 1977). Sin embargo, GORHAM & SWAINE (1965) encuentran un valor muy semejante (55 ppm) en diversos sedimentos reducidos. La uniformidad observada a lo largo del perfil refuerza la idea ya apuntada de una notable constancia a lo largo del tiempo en las condiciones reductoras.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Las concentraciones de los diversos compuestos estudiados en el sedimento de la

Massona concuerdan con las características ya observadas en el agua de dicha laguna (LÓPEZ *et al.*, en prensa). Así, la existencia durante casi todo el año de un hipolimnion anóxico, reductor e infrasaturado en calcita (al menos durante parte del tiempo) implica en el sedimento un empobrecimiento relativo en calcio, manganeso y fósforo, y un enriquecimiento en hierro y cromo.

Las variaciones observadas a lo largo del perfil vertical sugieren que las condiciones reductoras son un fenómeno que se ha mantenido casi constantemente desde hace largo tiempo. En otro aspecto, la variación de hierro y manganeso parece indicar la existencia en el pasado de una influencia marina menor que la existente en la actualidad.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a J. Armengol y F. A. Comín, que llevaron a cabo la recogida de muestras, y al personal del Servicio de Espectroscopía de la Universidad de Barcelona, en donde se realizaron gran parte de los análisis.

BIBLIOGRAFIA

- ARMENGOL, J., COMÍN, F. A. & LÓPEZ, P. 1983. Balance térmico anual de la laguna La Massona (Gerona, NE España). *Actas Ier. Congreso Español Limnología*: 7-16.
- BAUCELLS, M. 1981. *Estudio espectrográfico y análisis cuantitativo por O.E.S. de muestras silíceas*. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.
- BLOESCH, J. 1977. Sedimentation rates and sediments cores in two Swiss lakes of different trophic state. In: *Interactions between sediments and freshwater* (H. L. Golterman, Ed.): 65-71. Junk. The Hague.
- BORTLESON, G. C. & LEE, G. F. 1972. Recent sedimentary history of lake Mendota. *Environmental*, 6: 799-808.
- BORTLESON, G. C. & LEE, G. F. 1974. Phosphorus, iron and manganese distribution in sediment cores of six Wisconsin lakes. *Limnol. Oceanog.*, 19: 794-801.
- BORTLESON, G. C. & LEE, G. F. 1975. Recent sedimentary history of lake Monona, Wisconsin. *Water, air and soil pollution*, 4: 89-98.
- CARRUESCO, C. 1978. Comportement de quelques éléments métalliques dans les sédiments superficiels de la lagune de Moulay-bou-Salham (Cote atlantique marocaine). *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux*, 22: 55-74.

- DREVER, J. I. 1982. *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, New York.
- FORSTNER, U. 1976. Lake sediments as indicators of heavy metal pollution. *Naturwiss.*, 63: 465-470.
- FORSTNER, U. 1977. Metal concentrations in freshwater sediments-natural background and cultural effects. In: *Interactions between sediments and freshwater* (H. L. Golterman, Ed.): 94-103. Junk. The Hague.
- GOLDBERG, E. D. 1965. Minor elements in seawater. In: *Chemical oceanography* (J. P. Riley & G. Skirrow, Eds.): 163-196. Academic Press. London.
- GOLTERMAN, H. L. 1967. Influence of the mud on the chemistry of water in relation to productivity. In: *Chemical environment in the aquatic habitat* (H. L. Golterman & R. S. Clymo, Eds.): 297-313. N. V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschppij. Amsterdam.
- GOLTERMAN, H. L. 1975. The sediments and their importance relative to the inflows as a source of nutrients for the growth of algae *Proceedings of a simposium «The effects of storage on water quality»*. Reading University. March 1975.
- GORHAM, E. & SWAINE, D. J. 1965. The influence of oxidizing and reducing conditions upon the distribution of some elements in lake sediments. *Limnol. Oceanog.*, 10: 268-279.
- JONES, B. F. & BOWSER, C. J. 1978. The mineralogy and related chemistry of lake sediments. In: *Lakes: chemistry, geology and physics* (A. Lerman, Ed.): 179-235. Springer-Verlag. New York.
- KEMP, A. L. W., WILLIAMS, J. D. H., THOMAS, R. L. & GREGORY, M. L. 1978. Impact of man's activities on the chemical composition of the sediments of lakes Superior and Huron. *Water, air and soil pollution*, 10: 381-402.
- LÓPEZ, P. 1983. *Aguas salinas epicontinentales próximas a la costa mediterránea española. Estudio del medio*. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.
- LÓPEZ, P. (en prensa). Composición del sedimento en sistemas acuáticos del litoral mediterráneo español. *Limnetica*, 2.
- LÓPEZ, P., ARMENGOL, J. & COMÍN, F. A. (en prensa). Variación anual de las características químicas de la laguna de La Massona. *Limnetica*, 1.
- LORING, D. H. & RANTALA, R. T. T. 1977. Geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Fisheries and marine service*, Technical report n.º 700.
- MACKERECH, 1966. Some chemical observations on post-glacial lake sediments. *Phil. Trans. R. Soc. (B)*, 250: 165-213.
- MARGALEF, R. 1974. *Ecología*. Omega. Barcelona.
- MORTIMER, C. H. 1941. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.*, 29: 280-329.
- MURPHY, J. & RILEY, J. P. 1962. A modified single solution for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27: 31-36.
- 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. New York.
- TUREKIAN, K. K. & WEDWPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72: 175-192.
- WARD, T. J. & YOUNG, P. C. 1981. Trace metal contamination of shallow marine sediments near a lead smelter, Spencer Gulf, South Australia. *Austr. J. Mar. Freshwater Res.*, 32: 45-56.