



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

## Tesis de Doctorado

Programa Oficial de Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental

# **INFLUENCIA DE LA ESCORRENTÍA RURAL SOBRE EL APORTE DE METALES PESADOS Y SEDIMENTOS AL SISTEMA FLUVIAL: ANÁLISIS A ESCALA DE CUENCA**

**INFLUENCE OF RURAL RUNOFF ON INPUT OF HEAVY METALS AND SEDIMENTS TO THE FLUVIAL  
SYSTEM: A STUDY AT CATCHMENT SCALE**

Laura Palleiro Suárez

2016





LUNIVERSIDADE DA CORUÑA

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA NAVEGACIÓN Y DE LA  
TIERRA  
ÁREA DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA**

**INFLUENCIA DE LA ESCORRENTÍA RURAL SOBRE EL  
APORTE DE METALES PESADOS Y SEDIMENTOS AL  
SISTEMA FLUVIAL: ANÁLISIS A ESCALA DE CUENCA**

**INFLUENCE OF RURAL RUNOFF ON INPUT OF HEAVY METALS AND  
SEDIMENTS TO THE FLUVIAL SYSTEM: A STUDY AT CATCHMENT SCALE**

Laura Palleiro Suárez

---

Tesis Doctoral UDC / 2016

Directoras:

María Teresa Taboada Castro

María Mercedes Taboada Castro

María Luz Rodríguez Blanco

Tutor:

Juan Arturo Santaballa López

**Programa Oficial de Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental**





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**M<sup>a</sup> TERESA TABOADA CASTRO**, Profesora Titular de Universidad, perteneciente al Departamento de Ciencias de la Navegación y de la Tierra, Área de Edafología y Química Agrícola, de la Universidad de A Coruña, **M<sup>a</sup> MERCEDES TABOADA CASTRO**, Doctora en Biología y **M<sup>a</sup> LUZ RODRÍGUEZ BLANCO**, Investigadora del Programa Juan de la Cierva en la Universidad de A Coruña (España),

**CERTIFICAN:**

Que la presente memoria que lleva por título *“Influencia de la escorrentía rural sobre el aporte de metales pesados y sedimentos al sistema fluvial: análisis a escala de cuenca”* (*Influence of rural runoff on input of heavy metals and sediments to the fluvial system: a study at catchment scale*) ha sido realizada bajo su dirección por la Licenciada en Químicas, LAURA PALLEIRO SUÁREZ, en la Facultad de Ciencias (Departamento de Ciencias de la Navegación y de la Tierra, Área de Edafología y Química Agrícola) dentro del Programa oficial de Doctorado Ciencia y Tecnología Ambiental y, habiendo sido concluida, autorizan su presentación para optar al Grado de Doctora por la Universidad de A Coruña (España) con la Mención de Doctorado Internacional.

Considerando que constituye trabajo de Tesis Doctoral por compendio de publicaciones, autorizan su presentación en la Universidad de A Coruña.

Y para que conste, firman la presente certificación en A Coruña, a 16 de septiembre de 2016.

Fdo.:

M<sup>a</sup> Teresa Taboada Castro

Fdo.:

M<sup>a</sup> Mercedes Taboada Castro

Fdo.:

M<sup>a</sup> Luz Rodríguez Blanco

Fdo.: Laura Palleiro Suárez  
Autora de la Tesis Doctoral





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

JUAN ARTURO SANTABALLA LÓPEZ, Catedrático de Universidad, perteneciente al Departamento de Química Física e Ingeniería Química 1 de la Universidad de A Coruña,

**CERTIFICA:**

Como tutor de la tesis doctoral que lleva por título *“Influencia de la escorrentía rural sobre el aporte de metales pesados y sedimentos al sistema fluvial: análisis a escala de cuenca”* (*Influence of rural runoff on input of heavy metals and sediments to the fluvial system: a study at catchment scale*), realizada por la Licenciada en Químicas, LAURA PALLEIRO SUÁREZ, que dicho trabajo ha sido realizado bajo mi tutela dentro del Programa oficial de Doctorado “Ciencia y Tecnología Ambiental”. El presente trabajo reúne las condiciones necesarias para optar al Grado de Doctora por la Universidad de A Coruña (España) con la Mención de Doctorado Internacional.

Considerando que constituye trabajo de Tesis Doctoral por compendio de publicaciones de investigación, autorizo su presentación en la Universidad de A Coruña.

Y para que conste, firmo la presente certificación en A Coruña a 16 de septiembre de 2016.

Juan Arturo Santaballa López





La presente Tesis Doctoral ha sido subvencionada con cargo a los Proyectos de Investigación *“Evaluación de la escorrentía de terrenos agrícolas como factor de contaminación de ecosistemas fluviales”* financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (REN2003-08143), *“Incidencia de la escorrentía sobre la exportación de materiales con un enfoque de modelación para cuencas de clima húmedo: Implicaciones para gestión de recursos hídricos”* financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CGL2014-56907-R), así como por los siguientes proyectos financiados por la Xunta de Galicia: *“Implicaciones de la exportación de componentes residuales derivados de la actividad agropecuaria sobre las aguas superficiales: estrategia para la gestión sostenible de cuencas agrícolas”* (PGIDIT05RAG10303PR) y *“Factores que modulan el impacto de las actividades agrícolas en las aguas de cuencas rurales. Control de pérdidas de suelo y nutrientes en eventos de escorrentía”* (10MDS103031PR).

La autora ha disfrutado de un **contrato predoctoral** y de una **Ayuda** para la realización de una estancia de investigación en el extranjero, financiados en ambos casos por la Universidad de A Coruña.



## AGRADECIMIENTOS

Mediante estas líneas pretendo mostrar mi agradecimiento a todas las personas que me han ayudado y/o asesorado durante los años en que he elaborado esta tesis. Sin todos vosotros no hubiese sido posible.

En primer lugar, no podría mencionar a otras personas que no sean mis directoras de tesis las Doctoras M. Teresa Taboada Castro, M. Mercedes Taboada Castro y M. Luz Rodríguez Blanco. Sin su trabajo, paciencia y asesoramiento no hubiese ni podido empezar a escribir unas pocas líneas y mucho menos desarrollar todo el trabajo realizado durante estos años.

En segundo lugar, agradecer todo esto a mi familia que me ha mostrado su comprensión y apoyo en todo momento.

En tercer lugar, no podría olvidarme de mis compañeros de departamento y laboratorio con quienes he compartido muchos momentos únicos y, por supuesto, muchas angustias.

Por último, quiero agradecer el apoyo de todos mis amigos quienes a pesar de no saber muy bien lo que significa realizar una tesis doctoral han tratado de comprenderme en todo momento.

Muchas gracias a todos



# ÍNDICE

---

<b>ÍNDICE.....</b>	<b>11</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>15</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>17</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>19</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>31</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>43</b>
<b>ESTRUCTURA DE LA TESIS.....</b>	<b>53</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>55</b>
1.1. LA ESCORRENTÍA Y SUS COMPONENTES.....	57
1.2. FACTORES QUE CONDICIONAN LA ESCORRENTÍA A ESCALA DE CUENCA.....	59
1.3. FACTORES NATURALES QUE AFECTAN A LA COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS.....	60
1.4. FUENTES PUNTUALES Y DIFUSAS DE CONTAMINACIÓN.....	63
1.5. METALES PESADOS EN SUELOS Y TRANSFERENCIA AL SISTEMA FLUVIAL.....	64
1.5.1. MOVILIDAD Y BIODISPONIBILIDAD DE METALES.....	65
1.5.1.1. Fraccionamiento de metales.....	71
1.5.2. ENTRADA DE METALES EN EL CURSO FLUVIAL DESDE SISTEMAS AGROPECUARIOS Y FORESTALES.....	72
1.6. SEDIMENTOS.....	75
1.6.1. SEDIMENTOS COMO CONTAMINANTES FÍSICOS Y QUÍMICOS.....	75
1.6.2. PRINCIPALES FUENTES DE SEDIMENTOS EN CUENCAS RURALES..	76
1.6.3. TRANSFERENCIA DE SEDIMENTOS AL SISTEMA FLUVIAL.....	77
1.6.4. TRANSPORTE Y SEDIMENTACIÓN EN LOS CURSOS FLUVIALES.....	78

1.7. DINÁMICA DE METALES EN EL CURSO FLUVIAL.....	80
1.7.1. LOS SEDIMENTOS COMO SUMIDEROS DE METALES.....	81
1.7.2. LOS SEDIMENTOS COMO FUENTE DE METALES.....	82
<b>2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>85</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>97</b>
3.1. MATERIALES.....	99
3.1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CUENCA.....	99
3.1.2. TOMA DE MUESTRAS Y PREPARACIÓN.....	105
3.1.2.1. Muestreo de aguas.....	105
3.1.2.2. Muestreo de suelos.....	107
3.1.2.3. Muestreo de sedimentos fluviales.....	107
3.2. MÉTODOS.....	108
3.2.1. ANÁLISIS DE AGUAS.....	108
3.2.1.1. pH de las aguas.....	108
3.2.1.2. Carbono orgánico disuelto.....	108
3.2.1.3. Sólidos en suspensión.....	108
3.2.1.4. Metales pesados: totales, disueltos y particulados.....	109
3.2.2. ANÁLISIS DE SUELOS Y SEDIMENTOS DEL LECHO FLUVIAL...	110
3.2.2.1. pH en agua y en KCl de suelos y sedimentos.....	110
3.2.2.2. Materia orgánica total.....	110
3.2.2.3. Nitrógeno total .....	111
3.2.2.4. Análisis granulométrico.....	111
3.2.2.5. Metales totales en suelos y sedimentos.....	112
3.2.2.6. Fraccionamiento de metales en suelos y sedimentos.....	113
3.2.3. MONITOREO METEOROLÓGICO E HIDROLÓGICO Y	
ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN.....	116
3.2.3.1. Datos meteorológicos.....	116
3.2.3.2. Datos hidrológicos.....	118
3.2.3.2.1. Determinación del caudal.....	118
3.2.3.2.2. Separación de hidrogramas.....	119
3.2.3.2.3. Delimitación de eventos de escorrentía y variables del caudal...	121

3.2.4. CUANTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE DATOS.....	122
3.2.4.1. Cálculo de la carga de metales y de sólidos en suspensión.....	122
3.2.4.2. Cálculo de la concentración de metales y sólidos en suspensión.....	123
3.2.4.3. Coeficiente de partición.....	123
3.2.4.4. Factor de enriquecimiento de metales en sedimentos en sólidos en suspensión.....	123
3.2.4.5. Tratamiento estadístico de los datos.....	124
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>127</b>
4.1. ANÁLISIS DE LA RESPUESTA HIDROLÓGICA DE LA CUENCA (ANEXO 1).....	129
4.2. CUANTIFICACIÓN DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN Y METALES EXPORTADOS DE LA CUENCA DEL RÍO MERO Y SU RELACIÓN CON LOS FACTORES HIDROCLIMÁTICOS (ANEXOS 2 Y 3).....	135
4.3. CONCENTRACIÓN DE METALES EN FLUJO BASE Y EVENTOS Y RELACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN CON LAS VARIABLES FÍSICO-QUÍMICAS (ANEXOS 4 Y 5).....	143
4.4. EVALUACIÓN, CONTENIDOS Y DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA DE METALES EN SUELOS Y SEDIMENTOS DE FONDO DEL RÍO MERO (ANEXOS 6, 7 Y 8).....	152
<b>5. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS.....</b>	<b>165</b>
5.1. CONCLUSIONES.....	167
5.2. CONCLUSIONS.....	177
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>187</b>
<b>7. CRITERIO DE CALIDAD DE LAS PUBLICACIONES.....</b>	<b>211</b>

**8. ANEXOS (PUBLICACIONES)..... 221**

**ANEXO 1.** HYDROLOGICAL RESPONSE OF A HUMID AGROFORESTRY CATCHMENT AT DIFFERENT TIME SCALES

**ANEXO 2.** DISSOLVED AND PARTICULATE METALS IN THE MERO RIVER (NW SPAIN): FACTORS AFFECTING CONCENTRATIONS AND LOAD DURING RUNOFF EVENTS

**ANEXO 3.** HYDROCLIMATIC CONTROL OF SEDIMENT AND METAL EXPORT FROM A RURAL CATCHMENT IN NORTHWESTERN SPAIN

**ANEXO 4.** BASEFLOW AND EVENT METAL CONCENTRATIONS, PARTITION AND ITS RELATION WITH PHYSICOCHEMICAL VARIABLES IN AN AGROFORESTRY CATCHMENT

**ANEXO 5.** THE INFLUENCE OF DISCHARGE, pH, DISSOLVED ORGANIC CARBON, AND SUSPENDED SOLIDS ON THE VARIABILITY OF CONCENTRATION AND PARTITIONING OF METALS IN A RURAL CATCHMENT

**ANEXO 6.** ALUMINUM FORMS IN SOLID PHASE OF SOILS DEVELOPED OVER SCHISTS AS A FUNCTION OF LAND USE

**ANEXO 7.** METAL FRACTIONATION IN TOPSOILS AND BED SEDIMENTS IN THE MERO RIVER RURAL BASIN: BIOAVAILABILITY AND RELATIONSHIP WITH SOIL AND SEDIMENT PROPERTIES

**ANEXO 8.** ALUMINUM FRACTIONATION IN ACIDIC SOILS AND RIVER SEDIMENTS IN THE UPPER MERO BASIN (GALICIA, NW SPAIN)



## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Componentes de la escorrentía y antigüedad relativa del agua.....	58
<b>Figura 2.</b> Ruta de los metales pesados en agrosistemas .....	73
<b>Figura 3.</b> Localización del área de estudio y red de drenaje de la cabecera del río Mero.....	99
<b>Figura 4.</b> Mapa de distribución de clases de pendiente en la cuenca de cabecera del río Mero.....	100
<b>Figura 5.</b> Perfil longitudinal del cauce principal del Río Mero en el área de estudio....	101
<b>Figura 6.</b> Distribución de los tipos de suelos en la cuenca de cabecera del río Mero.....	103
<b>Figura 7.</b> Distribución espacial de los usos del suelo en la cuenca de cabecera del río Mero.....	104
<b>Figura 8.</b> Muestreador de aguas automático ISCO.....	106
<b>Figura 9.</b> Ejemplo de hietograma e hidrograma mostrando la separación de la escorrentía directa del flujo base.....	120



## ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Concentraciones medias de metales (ppm) en diferentes tipos de roca y otros tipos de materiales naturales.....	62
<b>Tabla 2.</b> Contenido de metales pesados (ppm) en fertilizantes... ..	72
<b>Tabla 3.</b> Esquema de fraccionamiento de metales .....	115



## RESUMEN

---

Los metales pesados alcanzan los sistemas acuáticos por procesos naturales y por un amplio rango de actividades humanas. Elevadas concentraciones de metales pesados son potencialmente peligrosas para la salud humana y el medio ambiente a causa de su toxicidad y persistencia. Para evaluar y prevenir impactos sobre los cursos de agua es crucial entender los procesos que rigen la exportación de sedimentos y metales. El transporte de sedimentos y metales desde el medio terrestre al sistema fluvial se ve fuertemente afectado por los procesos hidrológicos, los cuales sufren fuertes oscilaciones espaciales y temporales en respuesta a cambios en las características del área de drenaje. Así, las características de la cuenca, tales como geología, topografía, drenaje, uso de la tierra, distribución de los usos del suelo, condiciones climáticas, vías de flujo, y extensión y conectividad del área fuente con el río son factores que gobiernan los procesos hidrológicos y, en consecuencia, las formas y cantidades de sedimentos y metales que transportan los ríos. Además de los procesos hidrológicos intervienen los procesos geoquímicos que dependen de la naturaleza de cada metal, de su solubilidad o asociación a partículas sólidas, cantidad y naturaleza del carbono orgánico disuelto y de las partículas en suspensión (composición, tamaño), condiciones redox, reacciones de precipitación-disolución y adsorción-desorción, etc. De lo anterior se desprende que no existe un comportamiento único para cada metal ni para los sedimentos, sino que dependerá de cada sistema.

La cuenca de drenaje es la unidad fundamental para caracterizar los procesos hidrológicos y, por tanto, para analizar la dinámica de los metales pesados y sedimentos, así como para el diagnóstico de los recursos hídricos. La composición química del agua solo ofrece información parcial del funcionamiento de esa área. La variación a lo largo de uno o más años hidrológicos así como durante los períodos de intensas o prolongadas lluvias proporciona mucha más información. Las crecidas provocan el transporte inmediato (en el intervalo de unas pocas horas a unos días) de grandes masas de solutos y sedimentos, por lo que se debe incluir el muestreo de estos eventos para los balances. Por todo ello, adquiere gran relevancia conocer el patrón de las relaciones concentración-caudal y cuantificar las masas de metales y sedimentos en suspensión en todas las condiciones hidrológicas. Las determinaciones conjuntas a lo largo del tiempo de la composición físico-química de las aguas y el caudal de los ríos, así como el registro simultáneo de los elementos del clima, ofrecen la oportunidad de

correlacionar las respuestas hídrica y físico-química en relación con las precipitaciones, lo cual en el caso particular de sedimentos y metales brinda la posibilidad de conocer cuáles son los factores hidrometeorológicos implicados en el transporte de dichos materiales en los ríos.

Los metales que alcanzan el medio fluvial pasan a formar parte del sistema agua sedimentos y los procesos de distribución están controlados por un conjunto dinámico de interacciones físico-químicas y equilibrios. Los metales en suelos y sedimentos se encuentran distribuidos entre fracciones con diferente grado de labilidad, por lo que la determinación exclusiva del contenido total es un criterio insuficiente para evaluar el verdadero riesgo de estos elementos, debido a que la movilidad y biodisponibilidad para las plantas u otros organismos depende de cómo se encuentren asociados a los componentes del suelo/sedimento. Se pueden presentar: solubles, cambiables, precipitados en carbonatos, ligados a materia orgánica, asociados a óxidos de hierro, de manganeso y de aluminio y también formando parte de la estructura de los minerales (fracción residual).

Los estudios que examinan la transferencia de metales a través de los sistemas suelo-sedimentos a nivel de cuenca son escasos. Conocer cómo se distribuyen los metales entre las diversas fracciones de suelos y sedimentos, a escala de cuenca, es fundamental para entender su comportamiento medioambiental y en base a ello definir planes de manejo de cuencas que aseguren una gestión sostenible de los recursos.

A escala de cuenca también son escasos los estudios que evalúan cambios en las concentraciones y flujos de sedimentos durante eventos, y los que evalúan flujos de metales en cuencas rurales todavía más escasos. Por lo tanto, las variaciones temporales de las concentraciones y cargas de dichos materiales entre eventos y durante los eventos, y las razones que llevan a que las concentraciones y cargas de metales se incrementen con la escorrentía durante algunos episodios y en otros no, todavía están poco estudiadas.

#### *Área de estudio*

Este estudio se centra en la cuenca de la cabecera del río Mero (65 km<sup>2</sup>), situada en la provincia de A Coruña (Noroeste de España), que vierte sus aguas al embalse de Cecebre, el cual regula el suministro de agua potable a la ciudad de A Coruña y alrededores, además de tratarse de un ecosistema de gran riqueza ecológica que le ha servido para ser reconocido como Lugar de Importancia Comunitaria de la Red Natura

2000 por la Unión Europea. Se eligió como zona de estudio la cabecera del río Mero no solo por su ubicación aguas arriba del embalse, lo que añade interés al estudio, sino también por tratarse de una cuenca de cabecera eminentemente rural que está dedicada a la actividad agrícola (42 %) y forestal (53 %, con predominio de eucaliptos y pinos), careciendo por tanto de actividad industrial. Además, se encuentra inmersa en su totalidad dentro de los esquistos del “Complejo de Órdenes”, lo que confiere una cierta uniformidad al sustrato litológico de la zona. Se componen de minerales fácilmente alterables como plagioclasa, biotita y anfíboles. Los suelos predominantes son *Umbrisoles* y *Cambisoles*. Generalmente son suelos profundos (1-2 m por término medio) a causa de la intensa alteración, ácidos (pH del orden de 5,6) y ricos en materia orgánica (9 % en promedio). El clima de la zona es Atlántico (oceánico húmedo) con una lluvia media anual de 1194 mm (serie histórica: 1983-2013) y temperatura media anual de 13 °C.

### *Objetivos*

En esta tesis se pretende abordar el estudio de la respuesta sedimentaria y el flujo de metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn) particulados y disueltos a diferentes escalas temporales, así como comprender los factores que regulan las concentraciones, cargas y distribución de metales entre la fase disuelta y particulada en las aguas de la cuenca de cabecera del río Mero, a partir del análisis de un amplio rango de condiciones hidrológicas (flujo base y eventos) medidas durante tres años hidrológicos. Se plantea también conocer los niveles de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en la capa superior de los suelos de la cuenca y de los sedimentos del lecho fluvial, así como la distribución de estos metales entre las diversas fracciones geoquímicas de las matrices mencionadas, con el fin de obtener una primera aproximación acerca de los constituyentes con los que los metales están asociados y también identificar su origen y evaluar su movilidad potencial y biodisponibilidad en ambos compartimentos ambientales.

Más detalladamente los objetivos son:

a) *En relación a la respuesta hidrosedimentaria, concentración, carga y distribución de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en el agua:*

- Conocer la respuesta hidrológica de la cuenca a escala anual, estacional y a escala de evento.

- Identificar los factores responsables de la respuesta lluvia-escorrentía a escala de evento.
- Definir tipos de eventos en base a las condiciones pluviométricas e hidrológicas que los generan.
- Cuantificar los sólidos en suspensión y los metales transportados por el río en la fase disuelta y asociada al material en suspensión a distintas escalas temporales: anual, estacional y escala de evento.
- Determinar los factores hidrometeorológicos que controlan la carga de sólidos en suspensión y metales particulados y disueltos en eventos.
- Determinar los niveles de metales particulados y disueltos y su variación temporal, así como su distribución entre la fase sólida y disuelta (coeficiente de partición o distribución,  $K_D$ ), tanto en flujo base como en eventos de escorrentía.
- Analizar la variabilidad de las concentraciones de metales con el caudal.
- Evaluar la influencia del pH, carbono orgánico disuelto y sólidos en suspensión sobre el coeficiente de distribución de metales, en flujo base y eventos de lluvia-escorrentía.
- Calcular el factor de enriquecimiento de metales en los sólidos en suspensión.

*b) En relación a la concentración y distribución de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en las fracciones geoquímicas de suelos y sedimentos del lecho fluvial (fraccionamiento de metales):*

- Determinar las concentraciones totales de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en la capa superior de los suelos de la cuenca y en los sedimentos superficiales del lecho fluvial, y analizar las relaciones de sus concentraciones con las propiedades físico-químicas de cada matriz.
- Conocer cómo se distribuyen los metales entre las diversas fracciones geoquímicas de suelos y sedimentos.
- Identificar el origen de los metales y determinar su movilidad potencial y biodisponibilidad en suelos y sedimentos, y en base a ello, discernir si suponen o no una posible amenaza para los cultivos y/o calidad del agua.
- Analizar las relaciones de las fracciones geoquímicas de los metales en los suelos con el pH, contenido en materia orgánica y fracciones granulométricas.



- Examinar el efecto del uso del suelo (cultivo, pradera, forestal) sobre la distribución de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en las fracciones geoquímicas de los suelos.

La elección de estos metales se efectuó teniendo en cuenta su posible origen, pues Al, Fe y Mn son abundantes en la corteza terrestre y, consecuentemente, están presentes en las aguas de forma natural, mientras que Cu y Zn a pesar de que también están presentes en condiciones naturales, aunque en menor grado que los otros tres metales mencionados, son también representativos de actividades antropogénicas.

#### *Adquisición de datos, análisis químicos y variables pluviométricas e hidrológicas de los eventos de lluvia-escorrentía*

Para alcanzar los objetivos propuestos se caracterizó la cuenca y se obtuvieron datos meteorológicos, hidrológicos y físico-químicos del agua del río en diversas condiciones de flujo durante un periodo de tres años hidrológicos. Los datos de lluvia se obtuvieron a partir de tres pluviómetros automáticos instalados en diversos puntos de la cuenca que proporcionaron registros cada diez minutos. El monitoreo del nivel del agua del río se efectuó con un sensor de presión conectado a un muestreador automático de aguas, emplazados ambos en el cierre de la cuenca, que es el lugar de muestreo del agua. Los datos de nivel a intervalos de 10 minutos se transformaron en caudal a partir de una curva de gastos (relación nivel-caudal). El muestreo del agua se efectuó manualmente en condiciones de flujo base y con el muestreador automático en eventos. Se analizaron los siguientes parámetros: Al, Fe, Mn, Cu y Zn particulados ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ) y disueltos, sólidos en suspensión, pH y carbono orgánico disuelto.

Por otra parte, se muestrearon los suelos de la cuenca (0-20 cm) en función del uso (cultivo, pradera, forestal) y los sedimentos superficiales (0-5 cm) del lecho fluvial. En ambas matrices (fracción  $< 2 \text{ mm}$ ) se determinaron: pH, materia orgánica, nitrógeno y granulometría, contenido total de Al, Fe, Mn, Cu y Zn. También se efectuó el fraccionamiento de dichos metales mediante un procedimiento de extracción química secuencial, diferenciando seis fracciones geoquímicas de unión de metales: soluble/cambiable/adsorbida específicamente, óxidos de Mn, compuestos amorfos, materia orgánica oxidable, óxidos cristalinos y fracción residual. Las concentraciones de metales en las muestras de agua se analizaron por ICP-MS, mientras que en las de suelos y sedimentos se cuantificaron por espectrofotometría de absorción atómica con llama.

Los datos de caudal se utilizaron para la elaboración de hidrogramas a distintas escalas temporales (anual, estacional y eventos). A partir de los hidrogramas se separaron flujos (escorrentía directa y flujo base) usando un filtro digital, se delimitaron eventos de escorrentía y se derivaron sus características hidrológicas. Se analizaron 20 eventos de lluvia-escorrentía. Los eventos de lluvia-escorrentía se caracterizaron por cuatro grupos de variables: condiciones previas al evento, lluvia que ocasiona el evento, caudal durante el evento y cargas de sólidos en suspensión y metales durante el evento. Las condiciones antecedentes se describen, entre otras, por: lluvia acumulada 1, 3, 5, 7, 15 y 21 días antes del evento, es decir, lluvia acumulada a corto, medio y largo plazo antes del evento, y el caudal inicial, que es el caudal al comienzo del evento. La lluvia que causa los eventos (eventos pluviométricos) se caracteriza por cantidad de lluvia, intensidad máxima y media de la lluvia, etc. Las variables hidrológicas incluyen: escorrentía, caudal medio y máximo durante el evento, relación caudal máximo-caudal inicial, proporción de flujo basal del evento en relación al flujo total del evento, etc. El último grupo de variables engloba concentraciones y cargas de sólidos en suspensión y de metales durante los eventos.

Se calcularon los coeficientes de partición de metales (cociente entre concentración de metal en los sólidos en suspensión y concentración de metal disuelto) y los factores de enriquecimiento de metales en los sólidos en suspensión. Para el tratamiento de los datos se utilizaron diversos métodos estadísticos: correlación de Pearson, ANOVA, test de Tukey, regresión múltiple, análisis tipo clúster, etc.

## *Resultados*

### *a) Análisis de las relaciones lluvia-escorrentía (respuesta hidrológica) a diferentes escalas temporales*

Se apreció una acusada variabilidad interanual de las precipitaciones durante el período de estudio, lo que motivó una marcada variación en la respuesta hidrológica de la cuenca. La cuenca presenta bajos coeficientes de escorrentía anual, pues tan solo entre un 23 y 35 % de la precipitación que recibe se transforma en escorrentía, siendo el flujo base (65 – 81 %; media 75 %) el componente principal del flujo.

A escala estacional no existe relación directa lluvia-escorrentía. El comportamiento hidrológico de la cuenca, a escala de evento, depende más del caudal inicial al comienzo del evento, el cual es un indicador de las condiciones de humedad

antecedente, que de las características de la lluvia. Los eventos de escorrentía se caracterizaron por el predominio del flujo basal (73 % en promedio) sobre la escorrentía directa, en la que a juzgar por la forma de los hidrogramas (ascensos moderados y prologados descensos) predomina el flujo subsuperficial. En base a las características pluviométricas e hidrológicas de los eventos se identificaron tres tipos de episodios de lluvia-escorrentía, diferenciados principalmente por la cantidad de lluvia y por las condiciones de humedad antecedente.

Con este estudio se obtuvo una base de datos de lluvia-escorrentía sumamente útil para la calibración y validación de modelos hidrológicos, que posteriormente se podrán utilizar para predecir el comportamiento hidrológico en otras cuencas con características similares a la estudiada.

*b) Exportación de sólidos en suspensión y metales a diferentes escalas temporales: anual, estacional y evento*

Se constató una importante variabilidad interanual en la exportación de sólidos en suspensión y metales particulados y disueltos, vinculada en el caso de los sólidos en suspensión y metales particulados a la generación de escorrentía, mientras que los metales disueltos mostraron diferentes patrones. La distribución estacional de la carga de sólidos en suspensión y metales particulados mostró diferentes patrones durante los tres años hidrológicos, de acuerdo con la distribución de las precipitaciones y escorrentía durante el período de estudio. La mayor parte de la exportación de sólidos en suspensión y de metales particulados se produjo durante los eventos, excepto el Zn que se exporta mayoritariamente en flujo base (62 %) junto con el resto de metales disueltos. Así, el 63 % de la carga de sólidos en suspensión y entre el 38 y 61 % de metales particulados, según el metal, se exportó en aproximadamente el 10 % de la duración del periodo de estudio. La carga total de sólidos en suspensión (< 0,1 y 118 Mg) y de metales entre eventos es altamente variable. El 30 % de los eventos causaron cerca del 80 % de las cargas de sólidos en suspensión, metales particulados y disueltos exportadas durante eventos.

Entre los factores hidroclimáticos que influyen en las cargas de sólidos en suspensión y metales durante eventos se observó que la carga de sólidos en suspensión se encuentra principalmente asociada al caudal máximo y, en menor medida, al caudal de base al inicio del evento, mientras que la escorrentía es el principal factor hidroclimático que controla las cargas de metales particulados, con la excepción

del Zn, cuya carga está regulada por el caudal máximo. La carga de Al disuelto se rige fundamentalmente por la escorrentía y por la relación caudal máximo/caudal de base al inicio del evento, en tanto que la carga de Mn disuelto se atribuye parcialmente al caudal máximo y al caudal de base al inicio del evento.

Los resultados también pusieron de manifiesto que una fracción sustancial de los metales estudiados se asoció con los sedimentos, lo que sugiere que la sedimentación dentro de la cuenca puede ser una práctica de manejo adecuada para reducir la carga metálica en el río Mero. Además, de este estudio se desprende la necesidad de cuantificar cargas de metales bajo diferentes condiciones hidrológicas a causa de que cambios hidrológicos pueden ocasionar picos de cargas críticas.

*c) Concentraciones de metales, sólidos en suspensión y carbono orgánico disuelto en el agua del río en flujo base y en eventos de escorrentía*

Las concentraciones medias de metales disueltos y particulados, con independencia de las condiciones hidrológicas, presentaron la secuencia: Fe > Al > Mn > Zn > Cu (excepto Zn > Mn en los eventos de escorrentía), con predominio de los particulados. En general, las concentraciones promedio y los rangos de los metales disueltos y particulados durante los eventos de escorrentía fueron mucho más elevados que en flujo base, lo que resalta la importancia de incluir muestreos del agua fluvial bajo un amplio rango de condiciones hidrológicas en los programas de análisis de metales. Las concentraciones de metales disueltos resultaron comparables a las de los ríos no contaminados.

Desde el punto de vista estacional, los metales disueltos mostraron un comportamiento similar en flujo base y en eventos, siendo el Fe disuelto el único metal que exhibió un patrón estacional, con valores significativamente más elevados en verano en ambos flujos, en concordancia con el patrón del carbono orgánico disuelto. Los sólidos en suspensión también mostraron un patrón similar durante eventos y flujo base, con concentraciones significativamente más elevadas en invierno en relación al resto de estaciones.

En cuanto a la relación de las concentraciones de metales con el caudal se observó, en general, un patrón similar para ambas condiciones hidrológicas, aunque variable en función del tipo y forma del metal.

El  $K_D$  presentó un amplio rango de valores para los metales en estudio en concordancia con el amplio intervalo de concentraciones exhibido por los metales

disueltos y particulados. El  $\log K_D$  en flujo base siguió el orden:  $Al > Mn > Zn > Fe > Cu$ , en tanto que en episodios de escorrentía fue:  $Mn > Al > Fe > Zn > Cu$ . Los sólidos en suspensión y el carbono orgánico disuelto conjuntamente son los principales factores que controlan el  $K_D$  de todos los metales durante eventos (excepto el del Fe), así como el  $K_D$  del Al en flujo base. El  $K_D$  de Cu y Zn en flujo base se rige principalmente por los sólidos en suspensión y el  $K_D$  del Fe, con independencia de las condiciones hidrológicas, por el carbono orgánico disuelto. No se verificó dependencia significativa de las variables geoquímicas analizadas sobre el  $K_D$  del Mn en flujo base.

Por último, indicar que, tanto en flujo base como en eventos, se obtuvieron diferentes valores del factor de enriquecimiento de metales en los sólidos en suspensión función del valor de referencia usado (horizontes C de suelos de la cuenca o valores medios de lutitas) excepto para el Fe. Los valores medios del factor de enriquecimiento fueron siempre inferiores a 10, indicando la ausencia de importante contaminación antropogénica por los metales estudiados en la cuenca. Solo el Zn en algún caso superó este valor, a pesar de lo cual no puede confirmarse la evidencia de contaminación de este elemento.

*d) Distribución geoquímica de metales en la capa superior de los suelos y sedimentos superficiales del lecho fluvial (fraccionamiento de metales)*

Las concentraciones de Al, Fe, Mn, Cu y Zn totales tanto en los suelos como en los sedimentos siguieron el siguiente orden decreciente:  $Fe > Al \ggg Mn \ggg Zn > Cu$ , si bien en los sedimentos se redujeron considerablemente con respecto a las de los suelos, debido probablemente a la textura más gruesa de los sedimentos. En cualquier caso, los valores medios de todos estos metales en los suelos se encuentran dentro del rango de valores de los suelos naturales sobre esquistos de Órdenes. Al, Fe, Cu, y Zn totales y, en menor medida, Mn, se correlacionan positivamente con las fracciones finas mientras que el Zn lo hace con el pH, sugiriendo que aumentos en el pH favorecen la retención de este metal en el suelo.

El fraccionamiento de Al, Fe, Mn, Cu y Zn puso de manifiesto la existencia de un patrón de distribución de metales en las fases geoquímicas similar para suelos y sedimentos, con la excepción del Mn. Los metales prevalecen asociados a la fracción residual, que es la menos reactiva, lo cual es un síntoma de su alta estabilidad, con la excepción del Mn en los suelos en los que por término medio la fracción óxido de Mn sobrepasó ligeramente a la residual (34,7 % frente a 30,2 %). Fuera de este caso, los

óxidos constituyen la segunda fracción geoquímica más relevante en la acumulación de los metales analizados en los suelos y sedimentos.

En general, los usos del suelo (cultivo, pradera, forestal) no afectaron a la secuencia de fracciones portadoras de metales en los suelos analizados. Sin embargo, para cada metal, la comparación de los valores medios de una misma fracción entre usos del suelo permitió detectar la influencia del uso sobre determinadas fracciones de Al, Fe, Mn y Zn, en cambio no afectó a la distribución del Cu. El efecto del uso del suelo sobre el fraccionamiento de los metales mencionados se manifiesta fundamentalmente a través de diferencias en el contenido en materia orgánica y en la acidez de los suelos, siendo estas características significativamente más elevadas en los suelos forestales que en los restantes usos. Así, el valor medio pH en agua fue de 5,1 en los suelos forestales frente a 6 en praderas y 5,7 en suelos de cultivo, y el contenido medio de materia orgánica fue del 14,3 % en los forestales frente a 4,1 % en cultivo y 8,7% en pradera). El Al asociado a la fracción amorfa, ligado a la materia orgánica oxidable y a la fracción soluble/cambiable y/o adsorbida específicamente, fue más elevado en los suelos forestales que en los de cultivo y pradera, en concordancia con el mayor contenido en materia orgánica de los primeros. Además, en el caso de la fracción soluble/intercambiable y/o adsorbida específicamente, también adquiere relevancia la mayor acidez de los suelos forestales. Por otra parte, la contribución del Al residual al Al total (59 %) en los suelos forestales resultó inferior a la de los otros usos (praderas: 77 %; cultivo: 74 %), debido, probablemente, a que las condiciones más ácidas y la mayor producción de ácidos orgánicos en los suelos forestales favorecen la alteración de los minerales con la consiguiente liberación de Al. En cuanto al Mn, el uso del suelo solo influyó notoriamente sobre la fracción óxidos de Mn. Fe y Zn solo presentaron diferencias significativas entre usos para la fracción residual, siendo la contribución de esta fracción significativamente menor en los suelos forestales que en los de cultivo y también menor, aunque no significativamente, en los forestales en comparación con los de pradera.

El análisis de correlaciones entre fracciones de metales y propiedades físico-químicas del suelo puso de manifiesto que la materia orgánica es más efectiva en la retención de Al que en la de Fe y Zn, no observándose correlaciones con el Cu y Mn. La fracción residual de Al presentó correlación positiva con el porcentaje de la suma de arcilla y limo, e inversa con la arena. El mismo tipo de relación se produjo para el Zn ligado a los óxidos de Fe cristalinos, reflejando que estos compuestos secuestradores de Zn se hallan en las fracciones finas. El Cu de la fracción amorfa se relacionó

positivamente con el limo, pero no con la materia orgánica, lo que hace pensar que se encuentra asociado a compuestos amorfos inorgánicos de tamaño limo. El Mn cambiable y/o adsorbido específicamente guarda relación directa con el porcentaje de arcilla, de lo que se deduce que el Mn de esta fracción se une a minerales de la fracción arcilla por procesos de intercambio iónico y/o bien mediante fenómenos de adsorción de tipo específico. El Al de la fracción soluble/cambiable/ adsorbida específicamente se correlacionó negativamente con el pH sugiriendo que el descenso del pH conduce a la solubilización de Al de esta fracción, con el consiguiente paso a la disolución del suelo. No obstante, dado que la materia orgánica proporciona lugares para la unión de Al reducirá la cantidad de Al en disolución. El Zn residual, igual que el total, presenta correlación positiva con el pH.

La identificación de las fracciones geoquímicas responsables de la adsorción de metales permitió concluir que el Al, Fe, Mn, Cu y Zn de los suelos y sedimentos no son fácilmente móviles bajo las condiciones ambientales actuales y, por lo tanto, no representan una amenaza para los cultivos y/o la calidad del agua. La movilidad y la biodisponibilidad de los metales, determinada en base a la suma de las tres fracciones menos móviles (residual, compuestos cristalinos, materia orgánica), en términos generales, en los suelos decreció del siguiente modo:  $Mn > Cu > Al \approx Fe > Zn$ , mientras que en los sedimentos exhibió la secuencia:  $Mn > Cu > Zn > Fe > Al$ .

Por último, indicar que los suelos y sedimentos aquí estudiados no se pueden considerar contaminados en términos de Al, Fe, Mn, Cu y Zn, a causa de sus bajos niveles (totales) y prevalencia en la fracción residual, lo que es característico de contribuciones de fuentes naturales e indica el origen litológico y edáfico de estos metales.





## RESUMO

---

Os metais pesados acadan os sistemas acuáticos por procesos naturais e por un amplo rango de actividades humanas. Elevadas concentracións de metais pesados son potencialmente perigosas para a saúde humana e o medio ambiente por mor da súa toxicidade e persistencia. Para avaliar e previr impactos sobre os cursos de auga é crucial entender os procesos que rexen a exportación de sedimentos e metais. O transporte de sedimentos e metais desde o medio terrestre ao sistema fluvial vese fortemente afectado polos procesos hidrolóxicos, os cales sofren fortes oscilacións espaciais e temporais en resposta a cambios nas características da área de drenaxe. Así, as características da cunca ou bacía, tales como a xeoloxía, a topografía, a drenaxe, o uso da terra, a distribución dos usos do solo, as condicións climáticas, as vías de fluxo ou a extensión e conectividade da área fonte co río, son factores que gobernan os procesos hidrolóxicos e, en consecuencia, as formas e cantidades de sedimentos e metais que transportan os ríos. Ademais dos procesos hidrolóxicos interveñen os procesos xeoquímicos que dependen da natureza de cada metal, da súa solubilidade ou asociación a partículas sólidas, da cantidade e natureza do carbono orgánico disolto e das partículas en suspensión (composición, tamaño), condicións redox, reaccións de precipitación-disolución e adsorción-desorción etc. Do anterior, despréndese que non existe un comportamento único para cada metal nin para os sedimentos, senón que dependerá de cada sistema.

A bacía de drenaxe é a unidade fundamental para caracterizar os procesos hidrolóxicos e, polo tanto, para analizar a dinámica dos metais pesados e sedimentos, así como para o diagnóstico dos recursos hídricos. A composición química da auga só ofrece información parcial do funcionamento desa área. A variación ao longo dun ou máis anos hidrolóxicos, así como durante os períodos de intensas ou prolongadas choivas proporciona moita máis información. As enchentes provocan o transporte inmediato (no intervalo dunhas poucas horas a uns días) de grandes masas de solutos e sedimentos, polo que se debe incluír a mostraxe destes eventos para os balances. Por todo iso, adquire gran relevancia coñecer o patrón das relacións concentración-caudal e cuantificar as masas de metais e sedimentos en suspensión en todas as condicións hidrolóxicas. As determinacións conxuntas ao longo do tempo da composición físico-química das augas e o caudal dos ríos, xunto co rexistro simultáneo dos elementos do clima, ofrecen a oportunidade de correlacionar as respostas hídrica e físico-química en

relación coas precipitacións, o cal no caso particular de sedimentos e metais brinda a posibilidade de coñecermos cales son os factores hidrometeorolóxicos implicados no transporte dos devanditos materiais nos ríos.

Os metais que acadan o medio fluvial pasan a formar parte do sistema auga sedimentos e os procesos de distribución están controlados por un conxunto dinámico de interaccións físico-químicas e equilibrios. Os metais en solos e sedimentos atópanse distribuídos entre fraccións con diferente grao de labilidade, polo que a determinación exclusiva do contido total é un criterio insuficiente para avaliar o verdadeiro risco destes elementos, debido a que a mobilidade e biodispoñibilidade para as plantas ou outros organismos depende de como se atopen asociados aos compoñentes do solo/sedimento. Pódense presentar: solubles, cambiabes, precipitados en carbonatos, ligados a materia orgánica, asociados a óxidos de ferro, de manganeso e de aluminio e tamén formando parte da estrutura dos minerais (fracción residual).

Os estudos que examinan a transferencia de metais a través dos sistemas solo-sedimentos a nivel de bacía son escasos. Coñecer como se distribúen os metais entre as diversas fraccións de solo e sedimentos, a escala de bacía, é fundamental para entender o seu comportamento ambiental e con base niso definir plans de manexo de bacías que aseguren unha xestión sustentable dos recursos.

A escala de bacía tamén son escasos os estudos que avalían cambios nas concentracións e fluxos de sedimentos durante eventos, e os que avalían fluxos de metais en bacías rurais aínda máis escasos. Polo tanto, as variacións temporais das concentracións e cargas dos devanditos materiais entre eventos e durante os eventos, e as razóns que levan a que as concentracións e cargas de metais se incrementen co escorremento durante algúns episodios e noutros non, aínda están pouco estudadas.

### *Área de estudo*

Este estudo céntrase na bacía da cabeceira do río Mero (65 km<sup>2</sup>), situada na provincia da Coruña (noroeste de España), que verte as súas augas ao encoro de Cecebre, a partir do cal se subministra de auga potable á cidade da Coruña e arredores, ademais de tratarse dun ecosistema de gran riqueza ecolóxica que lle serviu para ser recoñecido como Lugar de Importancia Comunitaria da Rede Natura 2000 pola Unión Europea. Escolleuse como zona de estudo a cabeceira do río Mero non só pola súa localización augas arriba do encoro, o que engade interese ao estudo, senón tamén por tratarse dunha bacía de cabeceira eminentemente rural que está dedicada á actividade

agrícola (42 %) e forestal (53 %, con predominio de eucaliptos e piñeiros), de modo que carece de actividade industrial. Alén diso, atópase inmersa na súa totalidade dentro dos xistos do “Complexo de Ordes”, o que confire unha certa uniformidade ao substrato litolóxico da zona. Estes materiais xeolóxicos compóñense de minerais facilmente alterables como plaxioclasio, biotita e anfíbolos. Os solos predominantes son umbrisois e cambisois. Xeralmente, son solos profundos (1-2 m de espesor medio) por mor da intensa alteración, ácidos (pH da orde de 5,6) e ricos en materia orgánica (9 % de valor medio). O clima da zona é atlántico (oceánico húmido) cunha choiva media anual de 1194 mm (serie histórica: 1983-2013) e temperatura media anual de 13 °C.

### *Obxectivos*

Nesta tese preténdese abordar o estudo da resposta sedimentaria e o fluxo de metais (Al, Fe, Mn, Cu e Zn) particulados e disoltos a diferentes escalas temporais, así como comprender os factores que regulan as concentracións, cargas e distribución de metais entre a fase disolta e particulada nas augas da bacía de cabeceira do río Mero, a partir da análise dun amplo rango de condicións hidrolóxicas (fluxo base e eventos) medidas durante tres anos hidrolóxicos. Preténdese tamén coñecer os niveis de Al, Fe, Mn, Cu e Zn na capa superior dos solos da bacía e dos sedimentos do leito fluvial, así como a distribución destes metais entre as diversas fraccións xeoquímicas das matrices mencionadas, co fin de obter unha primeira aproximación acerca dos constituíntes cos que os metais están asociados, e tamén identificar a súa orixe e avaliar a súa mobilidade potencial e biodisponibilidade en ambos os dous compartimentos ambientais.

Máis detalladamente os obxectivos son:

*a) En relación coa resposta hidrosedimentaria, concentración, carga e distribución de Al, Fe, Mn, Cu e Zn na auga:*

- Coñecer a resposta hidrolóxica da bacía a escala anual, estacional e a escala de evento.
- Identificar os factores responsables da resposta choiva-escorramento a escala de evento.
- Definir tipos de eventos con base nas condicións pluviométricas e hidrolóxicas que os xeran.

- Cuantificar os sólidos en suspensión e os metais transportados polo río na fase disolta e asociada ao material en suspensión a distintas escalas temporais: anual, estacional e escala de evento.
- Determinar os factores hidrometeorolóxicos que controlan a carga de sólidos en suspensión e metais particulados e disoltos en eventos.
- Determinar os niveis de metais particulados e disoltos e a súa variación temporal, así como a súa distribución entre a fase sólida e disolta (coeficiente de partición ou distribución,  $K_D$ ), tanto en fluxo base como en eventos de escurramento.
- Analizar a variabilidade das concentracións de metais co caudal.
- Avaliar a influencia do pH, carbono orgánico disolto e sólidos en suspensión sobre o coeficiente de distribución de metais, en fluxo base e eventos de choiva-escurramento.
- Calcular o factor de enriquecemento de metais nos sólidos en suspensión.

b) *En relación coa concentración e distribución de Al, Fe, Mn, Cu e Zn nas fraccións xeoquímicas de solos e sedimentos do leito fluvial (fraccionamento de metais):*

- Determinar as concentracións totais de Al, Fe, Mn, Cu e Zn na capa superior dos solos da bacía e nos sedimentos superficiais do leito fluvial, e analizar as relacións das súas concentracións coas propiedades físico-químicas de cada matriz.
- Coñecer como se distribúen os metais entre as diversas fraccións xeoquímicas de solos e sedimentos.
- Identificar a orixe dos metais e determinar a súa mobilidade potencial e biodisponibilidade en solos e sedimentos, e con base niso, discernir se supoñen ou non unha posible ameaza para os cultivos e/ou calidade da auga.
- Analizar as relacións das fraccións xeoquímicas dos metais nos solos co pH, contido en materia orgánica e fraccións granulométricas.
- Examinar o efecto do uso do solo (cultivo, pradaría, forestal) sobre a distribución de Al, Fe, Mn, Cu e Zn nas fraccións xeoquímicas dos solos.

A elección destes metais efectuouse tendo en conta a súa posible orixe, pois Al, Fe e Mn son abundantes na codia terrestre e, consecuentemente, están presentes nas augas

de forma natural, mentres que Cu e Zn a pesar de que tamén están presentes en condicións naturais, aínda que en menor grao que os outros tres metais mencionados, son tamén representativos de actividades antropoxénicas.

*Adquisición de datos, análise química e variables pluviométricas e hidrolóxicas dos eventos de choiva-escorramento.*

Para acadar os obxectivos propostos caracterizouse a bacía e obtivéronse datos meteorolóxicos, hidrolóxicos e físico-químicos da auga do río en diversas condicións de fluxo durante un período de tres anos hidrolóxicos. Os datos de choiva obtivéronse a partir de tres pluviógrafos automáticos instalados en diversos puntos da bacía que proporcionaron rexistros cada dez minutos. A monitorización do nivel da auga do río efectuouse cun sensor de presión conectado a un tomamostras automático de augas, localizados ambos no peche da bacía, que é o lugar de mostraxe da auga. Os datos de nivel a intervalos de 10 minutos transformáronse en caudal a partir dunha curva de gastos (relación nivel-caudal). A mostraxe da auga efectuouse manualmente en condicións de fluxo base e co tomamostras automático en eventos. Analizáronse os seguintes parámetros: Al, Fe, Mn, Cu e Zn particulados ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ) e disoltos, sólidos en suspensión, pH e carbono orgánico disolto.

Por outra banda, mostráronse os solos da bacía (0-20 cm) en función do uso (cultivo, pradaría, forestal) e os sedimentos superficiais (0-5 cm) do leito fluvial. En ambas as matrices (fracción  $< 2 \text{ mm}$ ) determináronse: pH, materia orgánica, nitróxeno e granulometría, contido total de Al, Fe, Mn, Cu e Zn. Tamén se efectuou o fraccionamento dos devanditos metais mediante un procedemento de extracción química secuencial, diferenciando seis fraccións xeoquímicas de unión de metais: soluble/cambiable/adsorbida especificamente, óxidos de Mn, compostos amorfos, materia orgánica oxidable, óxidos cristalinos e fracción residual. As concentracións de metais nas mostras de auga analizáronse por ICP-MS, mentres que nas de solos e sedimentos se cuantificaron por espectrofotometría de absorción atómica con chama.

Os datos de caudal empregáronse para a elaboración de hidrogramas a distintas escalas temporais (anual, estacional e eventos). A partir deles separáronse fluxos (escorramento directo e fluxo base) usando un filtro dixital, delimitáronse eventos de escorramento e deriváronse as súas características hidrolóxicas. Analizáronse 20 eventos de choiva-escorramento que se caracterizaron por catro grupos de variables: condicións previas ao evento, choiva que ocasiona o evento, caudal durante o evento e

cargas de sólidos en suspensión e metais durante o evento. As condicións antecedentes descríbense, entre outras, por: choiva acumulada 1, 3, 5, 7, 15 e 21 días antes do evento, é dicir, a choiva acumulada a curto, medio e longo prazo antes do evento e o caudal inicial, que é o caudal ao comezo do evento. A choiva que causa os eventos (eventos pluviométricos) caracterízase pola cantidade de choiva, intensidade máxima e media da choiva etc. As variables hidrolóxicas inclúen: escozemento, caudal medio e máximo durante o evento, relación caudal máximo-caudal inicial, proporción de fluxo basal do evento en relación co fluxo total do evento etc. O último grupo de variables engloba as concentracións e cargas de sólidos en suspensión e de metais durante os eventos.

Calculáronse os coeficientes de partición de metais (cociente entre a concentración de metal nos sólidos en suspensión e metal disolto) e os factores de enriquecemento de metais nos sólidos en suspensión. Para o tratamento dos datos utilizáronse diversos métodos estatísticos: correlación de Pearson, ANOVA, test de Tukey, regresión múltiple, análise tipo clúster etc

## *Resultados*

### *a) Análise das relacións choiva-escozemento (resposta hidrolóxica) a diferentes escalas temporais*

Apreciouse unha acusada variabilidade interanual das precipitacións durante o período de estudo, o que motivou unha marcada variación na resposta hidrolóxica da bacía. A bacía presenta baixos coeficientes de escozemento anual, pois tan só entre un 23 e 35 % da precipitación que recibe transfórmase en escozemento, sendo o fluxo base (65-81 %; media 75 %) o compoñente principal do fluxo.

A escala estacional non existe relación directa choiva-escozemento. O comportamento hidrolóxico da bacía, a escala de evento, depende máis do caudal inicial ao comezo do evento, o cal é un indicador das condicións de humidade antecedente, que das características da choiva. Os eventos de escozemento caracterizáronse polo predominio do fluxo basal (73 % en media) sobre o escozemento directo, no que, a xulgar pola forma dos hidrogramas (ascensos moderados e prolongados descensos), predomina o fluxo subsuperficial. Con base nas características pluviométricas e hidrolóxicas dos eventos identificáronse tres tipos de episodios de choiva-

escorremento, diferenciados principalmente pola cantidade de choiva e polas condicións de humidade antecedente.

Con este estudo obtívose unha base de datos de choiva-escorremento sumamente útil para a calibración e validación de modelos hidrolóxicos, que posteriormente se poderán utilizar para predicir o comportamento hidrolóxico noutras bacías con características similares á estudada.

*b) Exportación de sólidos en suspensión e metais a diferentes escalas temporais: anual, estacional e evento*

Constatouse unha importante variabilidade interanual na exportación de sólidos en suspensión e metais particulados e disoltos, relacionada no caso dos sólidos en suspensión e metais particulados á xeración de escorremento, mentres que os metais disoltos mostraron diferentes patróns. A distribución estacional da carga de sólidos en suspensión e metais particulados mostrou diferentes patróns durante os tres anos hidrolóxicos, de acordo coa distribución das precipitacións e escorremento durante o período de estudo. A maior parte da exportación de sólidos en suspensión e de metais particulados produciuse durante os eventos, excepto o Zn que se exporta maioritariamente en fluxo base (62 %) xunto co resto de metais disoltos. Así, o 63 % da carga de sólidos en suspensión e entre o 38 e 61 % de metais particulados, segundo o metal, exportouse en aproximadamente o 10 % da duración do período de estudo. A carga total de sólidos en suspensión (< 0,1 e 118 Mg) e de metais entre eventos é altamente variable. O 30 % dos eventos causaron preto do 80 % das cargas de sólidos en suspensión, metais particulados e disoltos exportadas durante eventos.

Entre os factores hidroclimáticos que inflúen nas cargas de sólidos en suspensión e metais durante eventos observouse que a carga de sólidos en suspensión se atopa principalmente asociada ao caudal máximo e, en menor medida, ao caudal de base ao comezo do evento, mentres que o escorremento é o principal factor hidroclimático que controla as cargas de metais particulados, coa excepción do Zn, cuxa carga está regulada polo caudal máximo. A carga de Al disolto réxese fundamentalmente polo escorremento e pola relación caudal máximo/caudal de base ao comezo do evento, en tanto que a carga de Mn disolto se atribúe parcialmente ao caudal máximo e ao caudal de base ao comezo do evento.

Os resultados tamén puxeron de manifesto que unha fracción substancial dos metais estudados se asociou cos sedimentos, o que suxire que a sedimentación dentro da

bacía pode ser unha práctica de manexo adecuada para reducir a carga metálica no río Mero. Ademáis, deste estudo despréndese a necesidade de cuantificar cargas de metais baixo diferentes condicións hidrolóxicas por mor de que cambios hidrolóxicos poden ocasionar picos de cargas críticas.

*c) Concentracións de metais, sólidos en suspensión e carbono orgánico disolto na auga do río en fluxo base e en eventos de escorremento*

As concentracións medias de metais disoltos e particulados, con independencia das condicións hidrolóxicas, presentaron a secuencia: Fe > Al > Mn > Zn > Cu (excepto Zn > Mn nos eventos de escorremento), con predominio dos particulados. En xeral, as concentracións medias e os rangos dos metais disoltos e particulados durante os eventos de escorremento foron moito máis elevados que en fluxo base, o que resalta a importancia de incluír mostraxes da auga fluvial baixo un amplo rango de condicións hidrolóxicas nos programas de análises de metais. As concentracións de metais disoltos resultaron comparables ás dos ríos non contaminados.

Desde o punto de vista estacional, os metais disoltos mostraron un comportamento similar en fluxo base e en eventos, sendo o Fe disolto o único metal que mostrou un patrón estacional, con valores significativamente máis elevados no verán en ambos os fluxos, en concordancia co patrón do carbono orgánico disolto. Os sólidos en suspensión tamén mostraron un patrón similar durante eventos e fluxo base, con concentracións significativamente máis elevadas no inverno en relación co resto de estacións.

En canto á relación das concentracións de metais co caudal observouse, en xeral, un patrón similar para ambas as condicións hidrolóxicas, aínda que variable en función do tipo e forma do metal.

O  $K_D$  presentou un amplo rango de valores para os metais en estudo en concordancia co amplo intervalo de concentracións exhibido polos metais disoltos e particulados. O  $\log K_D$  en fluxo base seguiu a orde: Al > Mn > Zn > Fe > Cu, en tanto que en episodios de escorremento foi: Mn > Al > Fe > Zn > Cu. Os sólidos en suspensión e o carbono orgánico disolto conxuntamente son os principais factores que controlan o  $K_D$  de todos os metais durante eventos (excepto o do Fe), así como o  $K_D$  do Al en fluxo base. O  $K_D$  de Cu e Zn en fluxo base réxese, principalmente, polos sólidos en suspensión e o  $K_D$  do Fe, con independencia das condicións hidrolóxicas, polo carbono



orgánico disolto. Non se verificou dependencia significativa das variables xeoquímicas analizadas sobre o  $K_D$  do Mn en fluxo base.

Por último, cómpre indicar que, tanto en fluxo base como en eventos, se obtiveron diferentes valores do factor de enriquecemento de metais nos sólidos en suspensión función do valor de referencia usado (horizontes C de solos da bacía ou valores medios de lutitas) excepto para o Fe. Os valores medios do factor de enriquecemento foron sempre inferiores a 10, indicando a ausencia de importante contaminación antropoxénica polos metais estudados na bacía. Só o Zn nalgún caso superou este valor, a pesar do cal non pode confirmarse a evidencia de contaminación deste elemento.

*d) Distribución xeoquímica de metais na capa superior dos solos e nos sedimentos superficiais do leito fluvial (fraccionamento de metais)*

As concentracións de Al, Fe, Mn, Cu e Zn totais tanto nos solos como nos sedimentos seguiron a seguinte orde decrecente: Fe > Al >>> Mn >>> Zn > Cu, aínda que nos sedimentos se reduciron considerablemente con respecto ás dos solos, debido probablemente á textura máis grossa dos sedimentos. En calquera caso, os valores medios de todos estes metais nos solos atópanse dentro do rango de valores dos solos naturais sobre xistos de Ordes. Al, Fe, Cu, e Zn totais e, en menor medida, Mn, correlaciónanse positivamente coas fraccións finas, mentres que o Zn faino co pH, suxerindo que aumentos no pH favorecen a retención deste metal no solo.

O fraccionamento de Al, Fe, Mn, Cu e Zn puxo de manifesto a existencia dun patrón de distribución de metais nas fases xeoquímicas similar para solos e sedimentos, coa excepción do Mn. Os metais prevalecen asociados á fracción residual, que é a menos reactiva, o cal é un síntoma da súa alta estabilidade, coa excepción do Mn nos solos nos que por termo medio a fracción óxido de Mn excede lixeiramente á residual (34,7 % fronte a 30,2 %). Fóra deste caso, os óxidos constitúen a segunda fracción xeoquímica máis relevante na acumulación dos metais analizados nos solos e sedimentos.

En xeral, os usos do solo (cultivo, pradaría, forestal) non afectaron á secuencia de fraccións portadoras de metais nos solos analizados. Con todo, para cada metal, a comparación dos valores medios dunha mesma fracción entre usos do solos permitiu detectar a influencia do uso sobre determinadas fraccións de Al, Fe, Mn e Zn, en cambio non afectou á distribución do Cu. O efecto do uso do solo sobre o fraccionamento dos metais mencionados maniféstase fundamentalmente a través de diferenzas no contido

en materia orgánica e na acidez dos solos, sendo estas características significativamente máis elevadas nos solos forestais que nos restantes usos (pH en auga: 5,1 nos solos forestais fronte a 6 en pradaría e 5,7 en solos cultivados; materia orgánica: 14,3 % en forestais fronte a 8,7 en solos de pradaría e 4,1 % en cultivo). O Al asociado á fracción amorfa, ligado á materia orgánica oxidable e á fracción soluble/cambiable e/ou adsorbida especificamente, foi máis elevado nos solos forestais que nos de cultivo e pradaría, en concordancia co maior contido en materia orgánica dos primeiros. Ademais, no caso da fracción soluble/intercambiable e/ou adsorbida especificamente, tamén adquire relevancia a maior acidez dos solos forestais. Por outra banda, a contribución do Al residual ao Al total (59 %) nos solos forestais resultou inferior á dos outros usos (pradarías: 77 %; cultivo: 74 %), debido, probablemente, a que as condicións máis ácidas e a maior produción de ácidos orgánicos nos solos forestais favorecen a alteración dos minerais coa consecuente liberación do Al. No caso do Mn, o uso do solo só influíu notoriamente sobre a fracción óxidos de Mn. Fe e Zn só presentaron diferenzas significativas entre usos para a fracción residual, sendo a contribución desta fracción significativamente menor nos solos forestais que nos de cultivo e tamén menor, aínda que non significativamente, nos forestais en comparación cos de pradaría.

A análise de correlacións entre fraccións de metais e propiedades físico-químicas do solo puxo de manifesto que a materia orgánica é máis efectiva na retención do Al que na do Fe e Zn, sen se observaren correlacións co Cu e Mn. A fracción residual do Al presentou correlación positiva coa porcentaxe da suma de arxila e limo, e inversa coa area. O mesmo tipo de relación produciuse para o Zn ligado aos óxidos de Fe cristalinos, reflectindo que estes compostos secuestradores de Zn se achan nas fraccións finas. O Cu da fracción amorfa relacionouse positivamente co limo, pero non coa materia orgánica, o que fai pensar que se atopa asociado a compostos amorfos inorgánicos de tamaño limo. O Mn cambiante e/ou adsorbido especificamente garda relación directa coa porcentaxe de arxila, do que se deduce que o Mn desta fracción se une a minerais da fracción arxila por procesos de intercambio iónico e/ou ben mediante fenómenos de absorción de tipo específico. O Al da fracción soluble/cambiable/adsorbida especificamente correlacionouse negativamente co pH suxerindo que o descenso do pH conduce á solubilización do Al desta fracción, co consecuente paso á disolución do solo. Con todo, dado que a materia orgánica proporciona lugares para a unión do Al reducirá a cantidade de Al en disolución. O Zn residual, igual que o total, presenta correlación positiva co pH.

A identificación das fraccións xeoquímicas responsables da absorción de metais permitiu concluír que o Al, Fe, Mn, Cu e Zn dos solos e sedimentos non son facilmente móbiles baixo as condicións ambientais actuais e, polo tanto, non representan unha ameaza para os cultivos e/ou a calidade da auga. A mobilidade e a biodisponibilidade dos metais, determinada conforme a suma das tres fraccións menos móbiles (residual, compostos cristalinos, materia orgánica), en termos xerais, nos solos decreceu do seguinte modo:  $Mn > Cu > Al \approx Fe > Zn$ , mentres que nos sedimentos exhibiu a secuencia:  $Mn > Cu > Zn > Fe > Al$ .

Por último, débese sinalar que os solos e sedimentos aquí estudados non se poden considerar contaminados en termos de Al, Fe, Mn, Cu e Zn, por mor dos seus baixos niveis (totais) e prevalencia na fracción residual, o que é característico de contribucións de fontes naturais e indica a orixe litolóxica e edáfica destes metais.



## ABSTRACT

---

Metals are a natural part of the environment and enter natural waters from a variety of sources, mostly by the weathering of bedrock and soils in the catchments. Besides the natural processes, anthropogenic factors also lead to an increase of metals in soils and waters. Elevated concentrations of metals pose potential hazards to human health because of their toxicity and persistence in the environment. The understanding of the processes controlling sediment and metal export is critical to assessing and anticipating impacts on the water courses. Catchment characteristics such as geology, slope, drainage, land use, climate conditions (magnitude, intensity, frequency and rainfall distribution, etc.), water flow paths (surface runoff, subsurface water and groundwater) and connectivity of source area with the river are important factors controlling the forms and quantities of sediments and metals that are transported to rivers. The transport mechanisms vary for each metal, depending on its abundance, solubility or distribution in particles, among other factors. In sum, the transport of metals and sediment from the terrestrial environment to rivers is strongly affected by the hydrological processes, which undergo spatial and temporal oscillations in response to changes in the characteristics of the drainage area. Besides hydrological processes, the transport of metals in fluvial systems is also controlled by a variety of geochemical processes, including amount and characteristics of both dissolved organic carbon and suspended particulate matter, redox conditions, and by precipitation/dissolution and adsorption/desorption reactions.

The drainage basin is the fundamental unit to characterize hydrological processes, and analyze the dynamics of heavy metals and sediments as well as to diagnose water resources. The chemical composition of water only offers partial information of the aquatic environment. The variation along one or more hydrological years as well as during periods of intense or prolonged rainfalls provides much more information. Runoff events cause immediate transportation (ranging from a few hours to a few days) of large masses of solutes and sediments. Therefore, it becomes highly important to know the pattern of concentration-discharge relations and to quantify loads of metals and suspended solids in all hydrological conditions. The determinations over time of the physico-chemical composition of the water and the discharge, as well as simultaneous recording of meteorological elements, offer the opportunity to correlate the hydrological and physico-chemical responses in relation to rainfall, which allowing to know what hydrometeorological factors that are involved in the transport of such materials in rivers.

Metals that enter aquatic environments become part of the water sediment system, and their distribution processes are controlled by a dynamic set of physicochemical interactions and equilibria. Knowledge of the total contents of metals in soils and sediments provides limited information regarding their potential behavior and bioavailability. Metals are associated with various soil and sediment components in different ways, and these associations determine their mobility and availability. Thus, metals can exist as water-soluble and exchangeable forms; precipitate in carbonates; occlude in Mn-, Fe- or Al-oxides; bound to organic matter; or appear in residual phases (incorporated into the crystalline lattices of clays). Comprehensive studies that examine the transfer of metals across soil-river bed sediment systems at catchment scale are scarce. An understanding of the distribution of metals among various fractions of soils and sediments within a catchment is fundamental to understand their environmental behavior and, thus, to define watershed management plans.

At catchment scale studies on suspended solids (concentrations and loads) transported during events are also scarce, and those evaluating metal fluxes in rural catchments even much scarcer. Therefore, both the temporal variations of concentrations and loads of such materials between events and during events, and the reasons leading to concentrations and loads of metals increase with runoff during some episodes and not in others are still little studied.

### *Study area*

This study was conducted in the headwater of the Mero River Basin, which is a rural basin of 65 km<sup>2</sup> that is located in A Coruña province (NW Spain). The headwaters of the Mero River feed the Abegondo-Cecebre reservoir, which constitutes the only drinking water source of the city of A Coruña and its metropolitan area (approximately 400,000 inhabitants). In addition, this reservoir was declared a Special Area of Conservation and Site of Community Importance in the Natura 2000 Network.

The headwater of the Mero River Basin is a rural area that is free from industrial activities. The land uses include forests (53%), which mainly contain pine and eucalyptus; pastures (38%); cultivation (4%); and impervious areas (5%), which consist of streets, roads and single family homes that are not always connected to sewers, with their wastewaters being potential pollutants. Organic and inorganic fertilizers are commonly applied to 42% of the basin (38% of pastures + 4% of cultivation) throughout the year. The geology of the drainage area is dominated by schists of basic composition

from the Órdenes Complex, which formed from easily alterable minerals such as biotite (sometimes chlorite), plagioclase and amphiboles. The main soil types are classified as *Umbrisols* and *Cambisols*, which are usually deep (on average 1-2 m) because of intense weathering. The study area is located in a typical Atlantic (humid oceanic) climate zone with a mean annual rainfall of 1194 mm (historic series: 1983-2013) and mean annual temperature of 13 °C.

### *Objectives*

This PhD thesis is intended to address the study of hydro-sedimentary response and the fluxes of particulate and dissolved metals (Al, Fe, Mn, Cu and Zn) at different timescales as well as to understand the factors that regulate concentrations, loads and metal partitioning between solid and dissolved phase in the waters of the Mero River, from the analysis of a wide range of hydrological conditions measured during three hydrological years. It is also aimed to know the levels of Al, Fe, Mn, Cu and Zn in the topsoil of the catchment and in river bed surface sediments, as well as the distributions of these metals in various geochemical phases of the mentioned matrices, identify the origin of these metals and assess their potential mobility and availability in both environmental compartments.

The detailed objectives are:

*a) Regarding hydro-sedimentary response, load, concentration, and distribution of Al, Fe, Mn, Cu and Zn in water:*

- to know the hydrological response of the catchment at different timescales (annual, seasonal and runoff event).
- to identify the factors responsible for the rainfall-runoff response at event scale.
- to define types of events based on the rainfall and hydrological conditions that generate them.
- to quantify suspended solids and metals transported by the river in the dissolved phase and associated with suspended material at different timescales: annual, seasonal and event.
- to determine hydro-meteorological factors controlling suspended solids and dissolved and particulate metals loads in events.

- to determine levels and variability in metal concentrations and partitioning between solid and dissolved phase (partition coefficient,  $K_D$ ) during baseflow and runoff events.
- to analyze metal concentrations variability with discharge.
- to determine the evolution of metal partition coefficient in relation to pH, DOC, and SS during baseflow and runoff events.
- to examine the metal enrichment factors in suspended solids.

*b) In relation to the concentrations and distributions of metals (Al, Fe, Mn, Cu, and Zn) in the various geochemical fractions of the topsoil and in river bed surface sediments:*

- to assess the total concentrations and distributions of metals (Fe, Mn, Cu, and Zn) in the topsoil of the catchment and in river bed surface sediments, and to investigate the relationship between total metal concentrations and physico-chemical properties of topsoil/sediments.
- to know how metals are distributed among the various geochemical fractions of soils and sediments.
- to identify the origin of these metals and to assess their potential mobility and availability in both environmental compartments to detect potential threats to crops and the water quality.
- to investigate the relationship between soil properties (pH, organic matter content and granulometric fractions) and the geochemical fractions of metals.
- to assess the effect of land use (cultivation, pastures, and forests) on distributions of metals (Fe, Mn, Cu, and Zn) in the various geochemical fractions of the topsoil.

Metals were chosen taking into account their possible origin. Al, Fe, and Mn are abundant in the Earth's crust and, consequently, are naturally present in waters. Cu and Zn are present in natural conditions, although to a lesser degree than the other three studied metals, and are also representative of the anthropogenic activities.

#### *Data collection, chemical analysis and characteristics of rainfall-runoff events*

To reach the proposed objectives the characterization of the basin was performed, and meteorological data as well as hydrological and physico-chemical data of water



under baseflow conditions and runoff events were obtained during three hydrological years. Rainfall data were obtained from three recording tipping bucket rainfall gauges at 10 min intervals. Stream level was monitored continuously (logged at 10 min intervals) using a differential pressure transducer sensor connected to an autosampler at the catchment outlet where water samples were collected. Continuous stage records and the stage-discharge rating curve were used to calculate water discharge. Water samples were taken manually during baseflow conditions and using the automatic sampler during runoff events. The following parameters were analyzed: dissolved and particulate (< 0.45  $\mu\text{m}$ ) metals (Al, Fe, Mn, Cu and Zn), suspended solids, pH and dissolved organic carbon.

On the other hand, topsoil samples (0-20 cm depth) of the catchment under different land uses and river surface sediments (0-5 cm) were collected. pH, organic matter content, nitrogen content, grain size distribution, total metal concentrations and the metal fractionation were determined in both environmental matrices (fraction < 2 mm). Sequential extraction is used to fractionate the five metals into six fractions: soluble/exchangeable/specifically adsorbed, metals that are bound to Mn oxides, amorphous compounds, metals that are bound to organic matter, crystalline Al and Fe oxides, and residual metals (metals within the crystal lattices of minerals).

The metal contents in soils and sediments were measured by atomic absorption spectrophotometry and by ICP-MS in the waters.

Fifty rainfall-runoff events were analyzed. Hydrographs of runoff events were separated into two components (direct runoff and baseflow), using a digital filter. The rainfall-runoff events were characterized by four groups of variables: antecedent conditions to the event, rainfall causing the event, discharge during the event, and sediment and metal loads during the event. Antecedent conditions are described, among others, by accumulated rainfall 1, 3, 5, 7, 15 and 21 days before the event, i.e. accumulated rainfall in the short, medium and long term before the event, and the initial discharge, which is the discharge before the event. Rainfall that caused the event is characterized by rainfall, mean rainfall intensity and maximum rainfall intensity. The discharge variables included, among others: runoff, the mean and maximum discharge and the relationship between this maximum discharge and initial discharge. The last group of variables includes suspended solids, and metal concentrations and loads during the events.

The partition coefficients of metals in waters (ratio between the concentration of metals in suspended solids and in dissolved form) as well as the enrichment factors of metals in the suspended solids were determined. For data analysis, various statistical methods were applied: Pearson correlation, a non-hierarchical cluster-type called algorithm of K-means, ANOVA, Tukey test, stepwise multiple regressions, etc.

## *Results*

### *a) Analysis of rainfall–runoff relationships at different timescales*

At annual scale, the catchment showed low runoff coefficients (23-35%), due to high water storage capacity soils as well as high runoff inter-annual variability. Rainfall variability was the main responsible for the differences in the inter-annual runoff. Annual stream discharge was dominated by baseflow, representing 65 to 81% of the total discharge, with a mean value of 75%. At seasonal and monthly scales, there was no simple relationship between rainfall and runoff. At event scale, the hydrological response of the catchment is more dependent on the discharge before the event, which is used as a proxy of antecedent wetness conditions, than on rainfall characteristics. All rainfall-runoff events had a higher proportion of baseflow (mean 73%) than of direct runoff. Direct runoff varied between 12 and 49% of the total flow with a mean of 27%, subsurface flow being the main component of the direct runoff of the events. A cluster-type analysis discriminated three types of events differentiated mainly by rainfall amount and antecedent rainfall conditions. This study highlights the role of the antecedent rainfall and the need for caution in extrapolating relationships between rainfall amount and hydrological response of the catchment.

The provided data are relevant to the calibration and validation of hydrological models that can then be applied in catchments with climate and geomorphologic characteristic, as well as, with land use similar to those of the one studied.

### *b) Exportation of suspended solids and metals at different timescales (annual, seasonal and event)*

Inter-annual differences were found both in annual loads and their distributions throughout the year. At annual scale, suspended solids and particulate metal loads followed the same trend as streamflow, while dissolved metals showed different patterns.

The exportation rates of suspended solids and metals showed similar or lower values to the ones mentioned in the literature for other rural catchments.

Different seasonal patterns of suspended solids and particulate metal loads were also observed during these three hydrological years according to different rainfall and streamflow distribution. Runoff events contributed to 63% of the total sediment load, whereas particulate and dissolved loads in events accounted for between 38–61 and 27–49%, respectively. Runoff events were characterized by high variability in sediment and metal loads, a few events (30%) representing a high percentage (about 80%) of the suspended solids, particulate and dissolved metal loads exported during events. The particulate metal loads dominate over the dissolved metal ones. The correlation results at event scale display a close relationship between the exportation of particulate metals and suspended solids that allows, in this catchment, estimating particulate Al, Fe, Mn, Cu and Zn loads from the suspended solids load. The maximum discharge and, to a lesser extent, the initial discharge at the beginning of the event were the hydroclimatic factors governing the suspended solids and dissolved Mn loads at the event scale in the Mero catchment, while runoff was the main factor controlling particulate metal loads, except for particulate Zn which was regulated by the maximum discharge. Dissolved Al was influenced by runoff and the maximum discharge / initial discharge relationship.

A substantial fraction of metals was associated with suspended solids, suggesting that sedimentation within the catchment might be an appropriate management practice for reducing the metal load generated in the Mero River. In addition, this study reiterates the necessity for knowledge of metal loads under different hydrological conditions because hydrological changes may cause peaks of critical loads.

#### *c) Concentrations of metals in the river water during baseflow and runoff events*

The mean concentrations of dissolved and particulate metals, independently from the hydrological conditions, presented the following sequence: Fe > Al > Mn > Zn > Cu (except Zn > Mn in the runoff events), the particulate metals being predominant. In general, the mean concentrations and the ranges of the dissolved and particulate metals during the runoff events were much higher than those in baseflow. The dissolved metals' concentrations were comparable to the ones of the unpolluted rivers.

Metal concentrations did not exhibit a seasonal pattern, except for dissolved Fe. Dissolved Fe, dissolved organic carbon and suspended solids showed a similar pattern

during events and baseflow, with significantly higher concentrations in winter for suspended solids and in summer for dissolved organic carbon and dissolved Fe.

From the regression analysis conducted to evaluate possible relationships between metal concentrations and discharge, it was found that, in general, there is a similar pattern for both hydrological situations although, depending on the form and type of metal, different metal-discharge correlations were observed.

The mean values of the log  $K_D$  in baseflow followed this order: Al > Mn > Zn > Fe > Cu, while the sequence was Mn > Al > Fe > Zn > Cu during runoff episodes. The suspended solids and dissolved organic carbon were the main factors in controlling  $K_D$  of all metals during events (except for Fe) as well as  $K_D$  of Al under baseflow. Suspended solids play the most important role on  $K_D$  of Cu and Zn in baseflow, and dissolved organic carbon on  $K_D$  of Fe (regardless of the discharge regime). No important dependence of the geochemical variables analyzed on the  $K_D$  of Mn in baseflow was found. These results show that easily measurable quality water parameters, like suspended solids and dissolved organic carbon, must be considered when predicting the distribution of Al, Fe, Cu and Zn in river waters. On the other hand, the described findings highlight the necessity of considering hydrological changes when geochemical factors that affect the metal concentrations are analyzed, even in unpolluted environments.

The Enrichment Factors of the suspended solids calculated with local mean values of soil C-horizons developed over the Órdenes' schists and general mean values of fine-grained sedimentary rocks provided different results for all the metals, except for Fe, under both hydrological conditions. The mean values of Enrichment Factor, independently from the used reference level, were always lower to 10, indicating the absence of important anthropogenic pollution in the catchment. This value was exceeded only for Zn in baseflow when the value of the fine-grained sedimentary rocks was used, even though the pollution evidence of this element cannot be confirmed.

#### *d) Geochemical distribution of metals in topsoils and river bed surface sediments*

The concentrations of total Al, Fe, Mn, Cu and Zn in the soils showed the following decreasing order: Fe > Al >>> Mn >>> Zn > Cu, with Mn and Zn displaying significantly higher concentrations in the cultivation and pasture soils than in the forest soils. Nevertheless, the mean values of all these metals are within the range of values for the natural soils on the Órdenes' schists. In the bed sediments, the total metal

concentrations followed the same sequence as in the catchment soils, although they were reduced considerably with respect to those of the soils. The coarse texture of the sediments may have contributed to the lower retention of metals with respect to the soils (silt and silty-loam textures) because coarse particles are less efficient than fine particles at retaining metals. The correlations between total metals and physico-chemical parameters of the soil (pH, organic matter, granulometric fractions) showed that Al, Fe, Cu, Zn and, to a lesser extent Mn, are mainly related to the finest soil fractions. Zn was positively correlated with the soil pH, which suggests that an increase in the soil pH favors Zn retention within the soil. However, the metal concentrations in the sediments were not significantly dependent on any of the analyzed variables.

The fractionation of Al, Fe, Mn, Cu and Zn showed that the metals' distributions in the sediments followed a similar pattern to that in the soils, except for Mn. The metals were mainly associated with less reactive phases (residual), except for Mn in the soils in which, on average, the Mn residual fraction (30.2%) is only slightly exceeded by the Mn oxide fraction (34.7%). With the exception mentioned for Mn in soils, the oxides were the second most relevant geochemical phase in the accumulation of analyzed metals in the soils and sediments.

In general, the soil uses (cultivation, pasture, forest) did not affect the sequence of metal-binding phases in the analyzed soils. However, for each metal, the comparison of the mean values of a same fraction between the land uses allowed detecting the influence of the land use on certain fractions of Al, Fe, Mn and Zn, whereas it did not affect the Cu distribution. The effect of the land uses on the fractionation of the mentioned metals can be explained by differences in the soil acidity and organic matter values. These characteristics are significantly higher in the forest soils (mean pH-H<sub>2</sub>O: 5.1; mean organic matter: 14.3%) than in the other uses (mean pH-H<sub>2</sub>O: 5.7 and 6.0; mean organic matter: 4.1% and 8.7% for the cultivated and pasture soils, respectively). Al in the amorphous, oxidizable organic matter and soluble/exchangeable and/or specifically absorbed fractions, was higher in the forest soils than in the cultivation and pasture soils, in agreement with the higher organic matter content of the first ones. In addition, in the soluble/exchangeable and/or specifically absorbed fraction, the higher acidity of the forest soils is relevant. On the other hand, the contribution of residual Al to total Al (59%) in the forest soils was lower to that of the other uses (pastures: 77%; cultivation: 74%) probably because the more acidic conditions and higher production of organic acids in the forest soils favor the weathering of minerals and release of Al. As regards Mn, the land use only markedly influenced on the fraction of Mn-oxides. Fe and

Zn only showed significant differences between land uses for the residual fraction. The contribution of this fraction to the total content was markedly lower in forest soils than in the cultivation soils, and also lower, although not significantly, in the forest soils compared to those of the pasture soils.

The analysis of correlations between metal fractions and physicochemical properties of the soil showed that the organic matter is more effective in the Al retention than in that of Fe and Zn, not observing correlations with Cu and Mn. Residual Al fraction was positively correlated with the sum of the clay and silt, and inversely with the sand content. The same type of relationship occurred with Zn bound to crystalline Fe-oxides fraction, showing that these Zn scavenger oxides are in the fine fractions. Cu linked to amorphous fraction was positively correlated with the silt but not with the organic matter, which suggests that it is associated with inorganic amorphous silt-sized compounds. The exchangeable and/or specifically adsorbed fraction of Mn exhibited positive relation with the clay percentage, indicating that clay minerals could retain Mn in the form of exchange cations and/or specific adsorption. pH was negatively correlated with the Al of the soluble/exchangeable/specifically absorbed fraction, which suggests that the decrease in pH causes the Al solubilization of this fraction, with the consequent step to the soil dissolution. However, since the organic matter provides sites for the Al bond the quantity of dissolved Al will be reduced; pH was positively correlated with the residual Zn fraction, which suggests that the high pH favors the immobilization of this metal in the soil.

The identification of the geochemical fractions responsible for the adsorption of metals allowed concluding that Al, Fe, Mn, Cu and Zn of the soils and sediments are not readily mobile under the current environmental conditions and hence, pose no threat to crops and/or the water quality. In overall terms, the mobility and bioavailability of the five metals (considering the sum of the three least mobile fractions, namely, residual, crystalline compounds, and organic matter) in the soils decreased as follows:  $Mn > Cu > Al \approx Fe > Zn$ , while in the sediments the sequence was:  $Mn > Cu > Zn > Fe > Al$ .

Finally, indicate that the soils and sediments that were studied here cannot be considered polluted by Al, Fe, Mn, Cu and Zn because the prevalence of the residual fraction shows that the metal content was controlled by lithogenic and pedogenic sources. This finding was supported by the relatively low mean levels of these metals in the topsoil versus the mean levels in the C-horizon of the catchment soils.

---

## ESTRUCTURA DE LA TESIS

---

De acuerdo con el reglamento actual de la Universidade da Coruña, la Tesis doctoral se ha estructurado por compendio de artículos de investigación. Concretamente se compone de 6 artículos publicados en revistas indexadas en el Journal Citation Reports (JCR). Además, para dar una visión más completa del estudio se ha añadido un artículo aceptado para publicación y otro artículo enviado para censar, ambos en revistas del JCR.

La Tesis comienza con los preceptivos **Resúmenes** en castellano, gallego e inglés. Le sigue una **Introducción** general orientada a proporcionar una visión global de la investigación llevada a cabo en los artículos. A continuación **Justificación y Objetivos** en donde se introducen las motivaciones de la Tesis y se describen detalladamente los objetivos a conseguir. Posteriormente sigue una sección de **Materiales y Métodos** que se inicia con la caracterización del área de estudio y sigue con: la metodología de muestreo y análisis de aguas, suelos y sedimentos fluviales, monitoreo meteorológico e hidrológico, cálculo de la carga y concentraciones de metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn) y sólidos en suspensión (SS), coeficiente de partición ( $K_D$ ) y factor de enriquecimiento (FE), y métodos de análisis estadísticos. Sigue la sección de **Resultados y Discusión** que versa sobre los **resultados de los artículos, los cuales se presentan como anexos** (anexos 1-8). Atendiendo a la coherencia temática y metodológica de los resultados, estos se agrupan en cuatro apartados principales, y en cada apartado se discuten los aspectos más relevantes de uno o más artículos, según el caso, evitando la repetición de figuras y tablas que forman parte de los artículos. Los apartados principales de los resultados son:

- 1. Análisis de la respuesta hidrológica de la cuenca** (*artículo del anexo 1*). Se discuten las causas de la variabilidad de la relación lluvia-escorrentía, se identifican los principales factores meteorológicos e hidrológicos que definen la respuesta hidrológica de la cuenca frente a eventos pluviométricos. La discusión se estructura en base a tres escalas temporales: anual, estacional y eventos de lluvia-escorrentía.
- 2. Cuantificación de sólidos en suspensión y metales exportados de la cuenca del río Mero y su relación con factores hidroclimáticos** (*artículos de los anexos 2 y 3*). Se aborda la variabilidad de las cargas de sólidos en suspensión y metales particulados y disueltos a escala anual y estacional y evento, examinando los factores

hidrometeorológicos que influyen en las cargas de sólidos en suspensión y metales a escala de evento.

**3. Concentración de metales en flujo base y eventos y relación del coeficiente de distribución con variables físico-químicas** (*artículos de los anexos 4 y 5*). Se discuten los niveles de metales y su variación temporal así como el  $K_D$  en flujo base y en eventos. Se analiza la variabilidad de las concentraciones de metales con el caudal y la influencia del pH, carbono orgánico disuelto y sólidos en suspensión sobre el  $K_D$  bajo las condiciones hidrológicas mencionadas. Se discuten los valores del factor de enriquecimiento de los sólidos en suspensión, en flujo base y en eventos, obtenidos usando dos valores de referencia.

**4. Evaluación, contenidos y distribución geoquímica de metales en suelos y sedimentos de fondo del río Mero** (*artículos de los anexos 6, 7 y 8*). Se discuten las causas de la variabilidad de las propiedades físico-químicas del suelo en función de los usos. Se discuten detalladamente los resultados del fraccionamiento químico de metales en suelos y sedimentos y se relacionan con las propiedades físico-químicas de cada matriz y se analiza el efecto del uso del suelo sobre las distintas fracciones de metales.

Después de los resultados, se exponen las conclusiones (en castellano y en inglés) derivadas de los artículos de investigación, estructuradas siguiendo los apartados principales de los resultados. En el capítulo de bibliografía se recogen las fuentes de las citas mencionadas en los diversos capítulos de la tesis, con la excepción de las que forman parte de los anexos.

Por último, se presenta una sección con los criterios de calidad de las publicaciones, siguiéndole los anexos, compuestos por los 8 artículos que conforman esta Tesis.



# **1. INTRODUCCIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. LA ESCORRENTÍA Y SUS COMPONENTES

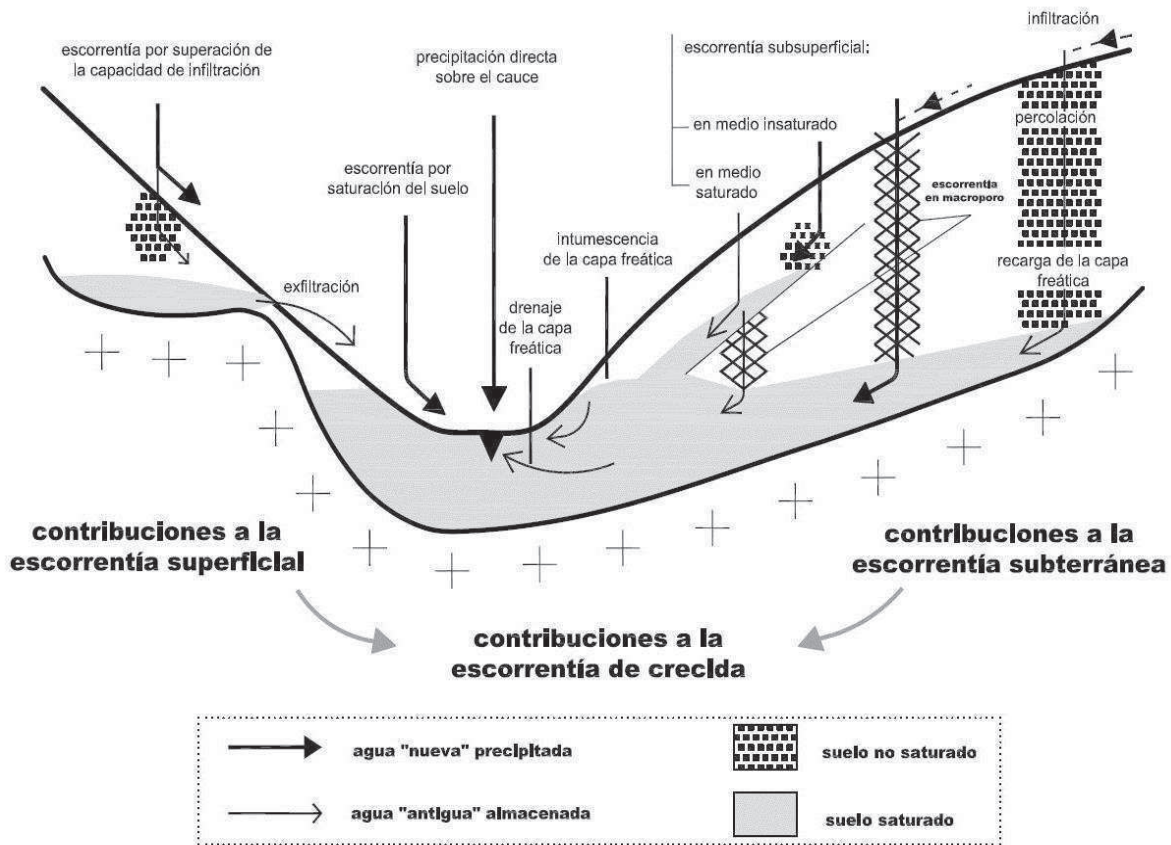
El agua migra de unos depósitos a otros por procesos de cambio de estado y de transporte que en conjunto configuran el ciclo hidrológico o ciclo del agua. El agua de lluvia que alcanza la superficie del suelo y que no queda retenida en el suelo se desplaza por diferentes rutas y a distintas velocidades hasta alcanzar la red de drenaje, en un proceso denominado escorrentía. La escorrentía es la parte de la precipitación que llega a alimentar las corrientes superficiales, continuas o intermitentes, de una cuenca, de ahí que la cuenca constituya una unidad de control hidrológico interesante para el estudio de este proceso. El término escorrentía en sentido amplio se refiere a la circulación de agua producida en un cauce superficial y no debe confundirse con el término escorrentía superficial. La distinción es importante porque la escorrentía consta de varios componentes en función de su procedencia o aportaciones: escorrentía superficial, escorrentía subsuperficial también denominada flujo hipodérmico o flujo de retorno, flujo subterráneo y también aportación directa de la precipitación sobre el propio cauce (Fig. 1).

La *escorrentía superficial* corresponde a la parte de la precipitación que circula por la superficie del terreno (arroyada en superficie) y se concentra en los ríos. La escorrentía superficial se genera de dos maneras: a) por flujo superficial hortoniano, que ocurre cuando la intensidad de la lluvia excede la capacidad de infiltración del suelo, de modo que el agua que no llega a ser infiltrada, se produce un almacenamiento superficial del agua en las depresiones del terreno y una vez que las depresiones se han llenado se genera la escorrentía. La tasa de escorrentía dependerá del volumen almacenado y de la pendiente y rugosidad del terreno; b) por flujo superficial por saturación, que ocurre cuando el perfil del suelo está saturado y su capacidad de infiltración es nula, de modo que todo aporte nuevo de agua solo puede escurrir (Hewlett, 1961).

La *escorrentía subsuperficial* es una parte de la precipitación que no circula en superficie sino que inicialmente se infiltra, escapa de la evapotranspiración y en vez de constituir infiltración eficaz (vertical) circula horizontalmente (flujo lateral) por la parte superior de la zona no saturada hasta volver a la superficie. Esta escorrentía subsuperficial, a través de la matriz del suelo, se produce de manera lenta en medio no saturado, contribuyendo al mantenimiento prolongado del caudal de base, entendido

como el caudal que continúa después de una crecida en ausencia de precipitación. El flujo subsuperficial junto con la escorrentía superficial conforma el llamado flujo rápido (“quick flow” en inglés) y que generalmente se considera como escorrentía directa.

La *escorrentía subterránea* la conforma el agua que se infiltra en el suelo y percola en sentido vertical hasta alcanzar el nivel freático desde donde circula hasta la red de drenaje. Cuando los cauces interceptan el agua subterránea, ya sea desde el nivel freático o de acuíferos más profundos, a este flujo se le denomina flujo base o caudal base.



**Figura 1.** Componentes de la escorrentía y antigüedad relativa del agua (Ambroise, 1998).

## 1.2. FACTORES QUE CONDICIONAN LA ESCORRENTÍA A ESCALA DE CUENCA

El comportamiento hidrológico de una cuenca se encuentra generalmente determinado por la actuación de los procesos descritos anteriormente, que pueden suceder simultánea o sucesivamente, en combinaciones muy variables tanto en el espacio como en el tiempo, en base a los factores hidrológicos que controlan su inicio, intensidad y su fin. Estos factores se pueden agrupar en cinco categorías:

i) *Meteorológicos*, de los cuales las precipitaciones y la temperatura son los fundamentales. La naturaleza de las precipitaciones, intensidad y distribución espacial condicionan la respuesta hidrológica de una cuenca. La temperatura es representativa de las pérdidas de agua por evaporación. La dinámica intra-anual de los aportes de energía favorece la alternancia de períodos donde las pérdidas de agua por evapotranspiración son débiles, y períodos de fuerte evapotranspiración que influyen sobre las reservas hídricas de la superficie y aceleran la recesión de las reservas de agua.

ii) *Estado hidrológico de la cuenca*, determinado por la alternancia de períodos secos y húmedos. El estado hidrológico de la cuenca, y especialmente las condiciones hídricas de los suelos, condicionan fuertemente la respuesta hidrológica frente a un episodio pluviométrico. De manera general, para una precipitación determinada, cuanto más húmedo sea el estado inicial de la cuenca, mayor será el número de procesos susceptibles de generar escorrentía y mayor la crecida.

iii) *Factores hidrogeológicos* que comprenden fundamentalmente la permeabilidad de los terrenos y la profundidad de las capas freáticas.

iv) *Los factores geográficos de la cuenca y su morfología*, tales como su latitud, longitud y altitud y topografía desempeñan un papel esencial en la transferencia de agua. Así por ejemplo, las variaciones de pendiente, la forma de las vertientes y su longitud controlan la naturaleza y la velocidad de transferencia de agua. La topografía ejerce un papel importante sobre la organización espacial de las formaciones superficiales y de los suelos o sobre la distribución de la vegetación. Además, puede incrementar la heterogeneidad de los aportes de agua y energía a la superficie e influenciar las condiciones locales de saturación del suelo.

v) *Los factores biológicos* que comprenden la cubierta vegetal y la acción humana. El tipo de vegetación y su distribución espacial así como los usos del suelo y su heterogeneidad espacial, no solo influirán en la variabilidad espacial de las propiedades hidrológicas de los suelos de la cuenca, sino también en la variabilidad temporal, por ejemplo, ligada a las prácticas agrícolas.

La combinación de los diferentes tipos de escorrentía junto con la elevada cantidad de factores que la condicionan, dan lugar a un amplio número de situaciones susceptibles de producirse en una cuenca. En general, la escorrentía superficial de tipo hortoniana suele constituir el principal proceso de transferencia de agua en regiones semiáridas, donde la intensidad de la precipitación es elevada, en cuencas de carácter urbano y en áreas desprovistas de vegetación o con una débil cobertura (García-Ruiz et al., 2005). Por el contrario, en zonas húmedas donde la capacidad de infiltración de los suelos es alta (salvo que la cobertura vegetal sea destruida), la escorrentía subsuperficial y la escorrentía superficial por saturación constituyen las principales rutas de aporte de agua a los ríos, quedando confinado el flujo hortoniano a zonas de baja capacidad de infiltración tales como carreteras, aparcamientos, zonas de construcción, suelos agrícolas compactados y encostrados, etc. (Hewlett y Hibbert, 1967).

### **1.3. FACTORES NATURALES QUE AFECTAN A LA COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS**

Un río es “una masa de agua continental que fluye en su mayor parte sobre la superficie de la tierra pero que puede fluir por debajo en parte de su cuenca” (Directiva 2000/60 CE). Aunque el volumen total de agua que drenan los ríos es muy pequeña en comparación con otros compartimentos como los océanos o glaciares, en muchas partes del mundo constituye el recurso más importante y accesible de agua. Los ríos han sido con frecuencia los receptores de muchos de los residuos generados por el hombre, gracias a su conocida capacidad de autodepuración. Para realizar una buena gestión de este recurso tan necesario hay que conocer detalladamente qué actividades se desarrollan en las proximidades de los cursos de agua y de qué modo pueden afectarles. Por otro lado, debe conocerse la naturaleza de las cuencas, ya que, dependiendo de ella las características naturales del agua van a ser diferentes y por tanto su comportamiento ante las agresiones externas.

La composición de las aguas fluviales puede tener dos posibles orígenes: natural y antropogénico, siendo este último el que de manera mayoritaria produce problemas de toxicidad (Miller y Orbock Miller, 2007).

Si tenemos en cuenta el ciclo hidrológico, el agua interacciona con gases, líquidos y sólidos presentes en la naturaleza. Existen dos factores físicos que son de particular importancia en la composición de las aguas naturales (Foster y Charlesworth, 1996; Nagorski et al., 2003):

- El tiempo de residencia: cuanto mayor sea el tiempo que el agua permanece en contacto con un determinado material tendrá más oportunidades de interactuar con dicho material.
- Los caminos o rutas que sigue el agua en el sistema: estos caminos determinan las características de los materiales con los que el agua interactúa.

Así, la composición de las aguas naturales está dominada principalmente por la atmósfera y las rocas que forman la corteza terrestre. A pesar de ello, no hay que olvidar el papel que realiza la biota que interviene en multitud de reacciones que tienen lugar en el medio acuático. Se pueden distinguir por tanto tres tipos de factores naturales que afectan a la composición de las aguas: atmosféricos, geológicos y biológicos (Meybeck et al., 1992; Foster y Charlesworth, 1996; Novotny, 2003).

A través de la atmósfera se produce el transporte de materiales de unas zonas a otras siendo posteriormente depositados, ya sea por vía seca o húmeda. En cuanto a la lluvia y otras formas de deposición húmeda, su composición depende en gran medida de las características del aire. Además las aguas de lluvia poseen un importante papel en la meteorización de los compuestos sólidos, por lo que van a estar fuertemente ligadas a los factores geológicos.

Las reacciones de meteorización entre las aguas naturales y los minerales que forman las rocas de la corteza son las principales responsables de la composición de las aguas naturales no contaminadas. Como se ha mencionado anteriormente en una gran parte de los casos la atmósfera interacciona igualmente con las rocas para modificar las características de las aguas. Así, en la época de lluvias los suelos son lavados por ellas de modo que arrastran una multitud de sólidos y elementos disueltos que pueden llegar a los ríos y por consiguiente al mar.

Respecto a los factores biológicos señalar que muchos organismos acuáticos tienen la capacidad de tomar ciertos compuestos químicos del medio y excretar otros distintos,

modificando de este modo la composición química de las aguas al producir cambios en el pH, potencial redox, etc. (Novotny, 2003).

Aunque la concentración natural de sustancias en los ríos depende mayoritariamente de la composición geoquímica de las rocas drenadas por el río (Hughes y Omermik, 1983; Rodríguez Mellado y Marín Galvín, 1999), existen otros factores como son las características morfológicas y geográficas, la cobertura de la tierra, tipo de suelo que también influyen, aunque el grado de influencia de cada uno de ellos depende del tipo de ambiente (Novotny et al., 2010).

En la práctica, las aguas prístinas son difíciles de encontrar como resultado del transporte atmosférico de contaminantes y consecuente deposición en zonas lejanas de su origen, de modo que la totalidad de las aguas de una zona suele presentar algún tipo de alteración. La concentración de sólidos y metales en aguas naturales, sin impacto antropogénico, son bajas y no suelen suponer ningún problema para la calidad de las aguas, aunque determinados lugares con altas concentraciones de metales en los suelos, producto en gran medida de la geología de la cuenca (Kabata-Pendias, 2010), pueden causar problemas de toxicidad. En la tabla 1 se indican valores medios de concentración de metales para diferentes tipos de roca madre.

**Tabla 1.** Concentraciones medias de metales (ppm) en diferentes tipos de roca madre y otros tipos de materiales naturales (<sup>1</sup>Krauskopf y Bird, 1995; <sup>2</sup>Cannon, 1978).

Elementos	Rocas ígneas			Rocas metamórficas		Rocas sedimentarias	
	Ultramáficas	Basaltos	Granitos	Esquistos	Esquistos bituminosos	Calizas	Areniscas
Al <sup>1</sup>		79400	74300	80000			
Fe <sup>2</sup>	94000	86500	14000-30000	47200	20000	3800	9800
Mn <sup>1</sup>		1280	195	850		620	10-100
Cu <sup>2</sup>	15	90	15	50	70	4	2
Zn <sup>2</sup>	40	110	40	90	100	20	16



## 1.4. FUENTES PUNTUALES Y DIFUSAS DE CONTAMINACIÓN

La calidad del agua superficial (lago, reservorio o río) puede variar espacial y temporalmente en función de los procesos morfológicos, hidrológicos, químicos, biológicos y sedimentológicos naturales (por ejemplo: cambios en las tasas de erosión) pero también a causa de actividades humanas.

La degradación de la calidad de las aguas tiene lugar como consecuencia de la aparición de procesos contaminantes. La Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) hace alusión al término contaminación como la introducción directa o indirecta, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias o calor en la atmósfera, el agua o el suelo, que puedan ser perjudiciales para la calidad de los ecosistemas acuáticos, o de los terrestres que dependen directamente de ecosistemas acuáticos, y que causen daños a los bienes materiales o deterioren o dificulten el disfrute y otros usos legítimos del medio ambiente.

Las fuentes de contaminación que afectan a la calidad de las aguas frecuentemente se han definido de acuerdo a la procedencia de los contaminantes, como *fuentes puntuales* y *fuentes difusas o no puntuales* (Novotny, 2003). Si bien no existe una clara distinción entre ellas, porque una fuente difusa a nivel regional e incluso local puede ser el resultado de un gran número de fuentes puntuales, como por ejemplo los escapes de los automóviles, existen ciertas consideraciones de tipo general que les otorgan unos efectos y una significación completamente diferentes.

Las cargas contaminantes de origen puntual son fácilmente visibles y medidas, causan impactos significativos y pueden ser combatidas directamente con medidas tecnológicas o reguladoras. El flujo y la contaminación de estas fuentes puede variar, sin embargo, en la mayoría de los casos son descargas relativamente constantes a lo largo del tiempo, como por ejemplo, los efluentes urbanos y las descargas de las industrias, mientras que otras son ocasionales como las fugas o los vertidos accidentales. Su variabilidad no está altamente relacionada con los factores meteorológicos, por lo tanto, su máximo impacto tiene lugar en los períodos de flujo bajo cuando la dilución es más baja. En contraste, las cargas procedentes de la agricultura, la ganadería, las comunidades rurales, e incluso de pequeñas unidades industriales, carecen generalmente de puntos definidos o identificables de descarga y realizan su entrada en el medio ambiente en pequeñas cantidades y a través de un elevado número de puntos, es decir, es el resultado de muchas actividades con una amplia distribución espacial. Su

entrada en las aguas se realiza a intervalos intermitentes principalmente relacionados con los eventos de precipitación (Xue et al., 2000; Novotny, 2003).

Los procesos involucrados en la difusión de contaminación no puntual son generalmente lentos. Cuando los efectos en las aguas se hacen evidentes, los procesos contaminantes pueden llevar mucho tiempo actuando, un área muy extensa puede estar ya contaminada y la adopción de medidas necesarias para paliarla suele ser muy costosa (Witmer, 1985). Por otro lado, la reducción de la carga difusa en el ambiente acuático puede retrasarse incluso algunos años después de haber adoptado medidas en la cuenca, a causa de la combinación de procesos que afectan al ciclo de los contaminantes en el suelo y en las aguas.

Entre las principales fuentes de origen antropogénico se encuentran las mineras, industriales, atmosféricas, urbanas y las rurales por la gran incidencia que tienen en la actualidad sobre la calidad de las aguas superficiales (Foster y Charlesworth, 1996; Miller et al., 2003; Cánovas et al., 2008; Taboada-Castro et al., 2012).

## **1.5. METALES PESADOS EN SUELOS Y TRANSFERENCIA AL SISTEMA FLUVIAL**

El término “metal pesado” es ampliamente utilizado en las publicaciones científicas y en legislación ambiental. Sin embargo, una definición rigurosa de dicho término todavía no ha sido establecida siendo tema de discusión y controversias (Duffus, 2002; Hodson, 2004). Una definición se refiere a aquellos metales de la tabla periódica cuyo peso específico es superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  o que tienen un número atómico por encima de 20, excluyendo generalmente a los metales alcalinos y elementos alcalinotérreos (Adriano, 2001). El término resulta algo impreciso si se tienen en cuenta las propiedades físico-químicas de los elementos, especialmente las propiedades iónicas que definen la capacidad de complejación y las propiedades biológicas. Se han utilizado otros términos como “metal tóxico” o “elemento traza”, sin que ninguno de ellos se refiera a los mismos elementos, resultando igualmente poco satisfactorios.

Entre los metales pesados hay elementos esenciales y no esenciales para los seres vivos, aunque el límite entre estos dos grupos no está claramente delimitado y la lista de elementos biológicamente importantes aumenta con el tiempo. Normalmente se reconocen como elementos esenciales al Fe, Mn, Zn, Cu, Co y Mo, como elementos benéficos al Ni y Cr, mientras que otros como el Cd, Hg, Pb y As no tienen efecto

nutricional conocido. Los metales pesados, ya sean esenciales o no, pueden llegar a ser tóxicos si se encuentran en exceso (Spiegel, 2002). Al contrario que los contaminantes orgánicos, los metales no se biodegradan y generalmente se presentan en formas inmóviles, lo que supone un elevado tiempo de residencia en el ambiente. El incremento de metales pesados en los suelos inhibe además la actividad enzimática microbiana y reduce la diversidad de las poblaciones de flora y fauna, provocando pérdida de fertilidad e incrementando los procesos erosivos. La transferencia de metales al hombre puede ocurrir a través del suelo, alimentos, agua, aire o piel. La toxicidad de un elemento traza en particular depende de varios factores, como la forma química en que se encuentre, la presencia de otros metales, las condiciones del organismo receptor, etc. Los metales son compuestos bioacumulables, lo cual afecta a toda la cadena trófica. Se desconocen las consecuencias que elevados contenidos de estos metales puedan tener sobre la herencia genética de los diferentes organismos.

En general, el enriquecimiento de metales en los suelos puede explicarse como el resultado de dos factores: litogénico, que explica el enriquecimiento local debido a la meteorización de los minerales y a una movilidad baja de los elementos liberados, tal como se mencionó en el apartado anterior, y el factor antropogénico (Kabata-Pendias y Szteke, 2015).

### **1.5.1. MOVILIDAD Y BIODISPONIBILIDAD DE METALES**

La cantidad total de metales es poco representativa de la posible toxicidad y resulta fundamental conocer la fracción del suelo/sedimento en que se presenta, pues los problemas de toxicidad que genera un elemento varían en función de la fracción a la que se encuentra asociada, ya que regula su biodisponibilidad y por tanto su posible paso a la cadena trófica (Gleyzes et al., 2002; Gao y Chen, 2012). Es también de gran importancia conocer la forma química en que se encuentran, ya que para un mismo elemento, sus distintas especies químicas presentan distinta toxicidad. Igualmente de interés es conocer los factores químicos, físicos y biológicos que influyen en la reactividad de esos componentes (He et al., 2004; García et al., 2005).

Los metales de un suelo/sedimento se distribuyen entre una fracción soluble en agua, en posiciones intercambiables de arcillas y materia orgánica, adsorbidos específicamente, unidos a óxidos de Fe, Mn y Al, carbonatos, sulfatos y fosfatos, complejados con la materia orgánica y dentro de las redes cristalinas de los minerales

primarios y secundarios constituyendo la fracción residual (Tessier et al., 1979; Salomons y Förstner, 1980; Shuman, 1991).

En la *fracción soluble los metales* se encuentran como iones libres o unidos a aniones inorgánicos o ligandos orgánicos constituyendo complejos solubles. Los metales de la *fracción intercambiable* se encuentran fijados por fuerzas predominantemente electrostáticas en los sitios cargados negativamente de las arcillas y otros minerales, en la materia orgánica o en materiales amorfos con bajo pH y carga cero (Adriano, 2001). Por definición, los cationes cambiables pueden ser desplazados por otros cationes básicos presentes en la solución. La velocidad de cambio va a depender de la energía de activación, que será tanto menor cuanto mayor es la participación iónica en el enlace. Sin embargo, los metales de la *fracción adsorbida específicamente* se fijan de forma relativamente fuerte mediante uniones en las que predomina el enlace covalente sobre el iónico, por lo que la energía de activación es mayor y por tanto la velocidad de cambio es más lenta que en el caso anterior. El proceso de adsorción de metales en suelos y sedimentos suele describirse mediante mecanismos de complejación superficial, de manera que un grupo funcional de superficie reacciona con una molécula presente en la interfase sólido disolución para formar una unidad estable, un complejo de superficie. Cuando entre la molécula y el grupo funcional de superficie no existe interposición alguna, el complejo se denomina de esfera interna (adsorción específica), mientras que si hay una molécula de disolvente interpuesta el complejo se denomina de esfera externa (adsorción no específica). Los oxihidróxidos de Fe, Al y Mn son los principales componentes del suelo implicados en las reacciones de adsorción específica. La fuerza de retención de los cationes adsorbidos específicamente puede aumentar con el tiempo, por difusión de los cationes dentro del cuerpo de un precipitado o por redistribuciones locales de los iones en la estructura incrementando su cristalinidad. En otros casos puede ocurrir que en la formación de un precipitado amorfo se excluyan cationes extraños que estaban ocluidos, concentrándose en las zonas más externas, todavía amorfas. La concentración del metal pesado también va a condicionar la adsorción por la superficie reactiva del suelo, de manera que a bajas concentraciones, los metales pesados tienden a ser adsorbidos en posiciones de adsorción específica, no siendo cambiables por los cationes mayoritarios del suelo/sedimento. En cambio, al aumentar la concentración, los metales se unen a posiciones de cambio, por lo que podrán ser desplazados por otros cationes, lo cual aumenta su potencial movilidad y disponibilidad en el suelo o sedimento.

Los metales de las fracciones soluble en agua e intercambiable son fácilmente liberados al ambiente, teniendo un mayor potencial de ser lixiviados o ser absorbidos por las plantas y entrar en la cadena trófica que las fracciones residuales, que incluyen metales incorporados en la estructura cristalina de los minerales y están inmovilizados bajo condiciones ambientales naturales (Kabata-Pendias y Szteke, 2015). Las otras formas (precipitados como carbonatos, ocluidos en óxidos de Fe, Mn y Al o complejados con la materia orgánica) pueden ser relativamente activos o firmemente unidos dependiendo de la combinación actual de las propiedades físicas o químicas del suelo/sedimento (Shuman, 1985; Kersten y Förstner, 1989).

El equilibrio de los metales entre los diferentes componentes del suelo/sedimento viene regulado por una serie de procesos bióticos y abióticos que gobiernan su comportamiento y determinan su permanencia en un compartimento u otro, es decir, su especiación biogeoquímica. Ello provoca una dinámica e intercambio de elementos entre las diferentes fases que mantiene un sistema prácticamente en equilibrio bajo condiciones naturales. Los procesos que gobiernan la compartimentalización de metales en los suelos/sedimentos se rigen por reacciones de adsorción-desorción y precipitación-disolución, que afectan directamente a la distribución de metales entre la fase sólida y acuosa, así como por reacciones de complejación y oxidación-reducción que afectan a la reactividad del propio metal (solubilidad y biodisponibilidad) (Basta et al., 2005). Estas reacciones están controladas por los componentes de la matriz como la mineralogía de la arcilla, materia orgánica, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al, presencia de carbonatos y factores ambientales como el pH, la capacidad de intercambio de cationes, potencial redox, el propio tipo y especiación química de los elementos (McBride, 1994; Adriano, 2001).

El **pH** se considera el factor dominante en el comportamiento de metales, ya que afecta a la carga de superficie de las arcillas, de la materia orgánica y a los óxidos de Fe y Al e influye en la complejación de los metales con la materia orgánica, en las reacciones de precipitación/disolución, reacciones redox y dispersión de coloides. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido porque son menos fuertemente adsorbidos, excepto Mo, V, Cr(III) y metaloides como el As y el Se, que son comúnmente menos móviles bajo condiciones ácidas (Adriano, 2001).

La **capacidad de intercambio de cationes** de los suelos/sedimentos es ampliamente dependiente de las superficies de adsorción determinadas por la cantidad y tipo de arcillas y de materia orgánica, así como por los óxidos de Fe, Al y Mn.

En general, cuanto mayor es el contenido en arcilla, mayor es la capacidad de intercambio de cationes y, por tanto, mayor es la cantidad de metales que pueden ser retenidos sin peligro potencial, ya que se limita la solubilidad y movilidad de los metales intercambiados, mientras que los materiales arenosos carecen de capacidad de fijación. Los minerales de la arcilla son silicatos de aluminio, por lo común con algunas sustituciones de Fe y Mg. La importancia de estos minerales en la retención de metales se deriva de sus propiedades, entre ellas: se encuentran en la fracción fina, presentan elevada área superficial, poseen elevada carga negativa superficial debido a cargas no neutralizadas en los bordes de las arcillas y a la sustitución de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , así como de moderada a alta capacidad de intercambio catiónico. Los minerales arcillosos pertenecen a dos grupos definidos. Uno, el grupo de la caolinita, se caracteriza por tener una estructura de capas 1:1 que tiene una lámina de gibbsita y una tetraédrica de sílice. El otro grupo se caracteriza por tener una estructura de tres capas (2:1), con capas de Si en coordinación tetraédrica entre las cuales se intercala otra de gibbsita de iones de aluminio de coordinación octaédrica. Varios minerales arcillosos importantes pertenecen al grupo de tres capas. En las esmectitas estas unidades de tres capas están unidas entre sí en la dirección c, con agua entre ellas. La unidad de tres capas puede también mantenerse unida por potasio que, debido al diámetro iónico favorable y capacidad de coordinación, liga la estructura de manera tan fuerte que no permite su expansión. El mineral arcilloso que resulta de esta configuración es la mica. La composición química general de las micas es  $(\text{K},\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Aunque también pueden estar presentes otros cationes en la capa octaédrica, como Mn, Cr, Ni o Co. En las cloritas, el Al sustituye al Si en las capas tetraédricas. Los grupos principales de arcillas son, por consiguiente, el de la caolinita, el de la esmectita, el de la mica de arcilla (illita) y el de las cloritas (Pettijohn, 1973). En los minerales de la arcilla, la capacidad de intercambio sigue la secuencia creciente: caolinita < clorita < illita < montmorillonita (esmectita). Este aumento se corresponde con la reducción del tamaño de partícula y el consiguiente aumento de área superficial, además de estar condicionado por la cuantía y localización del déficit de carga positiva en el mineral (Horowitz, 1991; Adriano, 2001;).

La capacidad de adsorción de los **óxidos de Fe, Al y Mn** también puede jugar un papel importante en el control de la inmovilización de metales en los suelos y sedimentos. Aparecen bien como recubrimientos en minerales, bien como partículas finas dispersas, presentando en cualquier caso una elevada área superficial (Jenne, 1968; Gadde y Laitinen, 1974). Estos óxidos o hidróxidos rápidamente adsorben o

coprecipitan cationes o aniones. El pH y el potencial redox del medio tienen una gran influencia en la precipitación-disolución de los óxidos de Fe y Mn.

La **materia orgánica** tiene tanto la propiedad de intercambio de cationes como la capacidad de complejación. Las fuerzas atractivas entre los iones metálicos y la materia orgánica pueden ser de carácter débil, de manera que los iones pueden ser fácilmente reemplazables, o bien pueden ser fuerzas de carácter fuerte, formándose complejos metálicos estables.

La presencia de **carbonatos** garantiza el mantenimiento de los altos pH, y en esas condiciones tienden a precipitar los metales pesados.

Las **condiciones redox** son responsables de que el metal se encuentre oxidado o reducido y en consecuencia también gobiernan su movilidad. Bajo condiciones reductoras se pueden formar sulfuros de metales, que son bastante insolubles, por lo que la movilidad y biodisponibilidad son considerablemente menores que las esperadas bajo condiciones oxidantes. El pH y Eh del medio tiene una gran influencia en la precipitación-disolución de los óxidos de Fe y Mn. Así, en sus formas reducidas, Fe y Mn son solubles, pero a medida que el potencial redox aumenta, el Fe y el Mn precipitan como oxihidróxidos insolubles. Por sus valores de potencial iónico, el Fe(II) y el Mn(II) pertenecen al grupo de elementos que tienen tendencia a existir en disolución acuosa como cationes solubles y que, por lo tanto, son móviles. Sin embargo, el Fe(III) y el Mn(IV) se sitúan dentro del grupo de elementos con gran tendencia a hidrolizarse formando hidróxidos insolubles y que, por ello, tienen muy poca movilidad. Esta afirmación es válida siempre que en el medio no existan otros aniones, como por ejemplo sulfuros, que puedan reaccionar con las formas reducidas, formando compuestos insolubles. El predominio de formas oxidadas o reducidas es función a su vez del estado redox del sistema, así como del pH, por lo que ambos parámetros se acostumbran a examinar conjuntamente mediante diagramas Eh-pH, en los que se delimitan los campos de estabilidad de las distintas formas iónicas en disolución, así como de las fases sólidas que son estables en distintas condiciones del medio. En los medios superficiales el intervalo más general de condiciones de Eh-pH es el comprendido entre 4 y 9 unidades de pH y entre 1,06 y 0,177 V de Eh. Valores inferiores al límite inferior de este intervalo pueden darse en suelos sulfato-ácidos, drenajes ácidos de minas o medios muy ricos en ácidos orgánicos. Valores superiores al límite superior de este intervalo pueden darse en la hidrólisis del carbonato sódico o de silicatos sódicos. En suelos, la fase sólida que controla la solubilidad del Fe es la que se denomina "hierro del suelo" que se supone constituida por una mezcla de diversos

óxidos y oxihidróxidos de cristalinidad variable y cuya solubilidad conjunta es intermedia entre la del hidróxido férrico amorfo y la de los minerales más cristalinos. En el caso del Mn, la elección de la fase sólida es aún más complicada, dada la existencia de diversos estados de oxidación dentro de un mismo mineral y la composición no estequiométrica de muchas de las fases sólidas que son más comunes en los sistemas naturales (Barral, 1987). Las condiciones redox influyen en la movilidad de los metales de dos maneras. En primer lugar, hay cambios directos en las valencias de ciertos metales. Por ejemplo, bajo condiciones reductoras el  $\text{Fe}^{+3}$  se transforma en  $\text{Fe}^{+2}$ . De forma similar, el Mn está sujeto a cambios directos de valencia. Dado que los iones reducidos son más solubles, se observan concentraciones crecientes de esos metales en ambientes reductores como los suelos encharcados o las aguas intersticiales de los sedimentos. En el caso del Mn, su forma más estable en disolución es el ión divalente. El Mn es considerablemente más soluble que el Fe en el intervalo Eh-pH de mayor interés en medios superficiales y, por lo tanto, la oxidación del Mn (II) requiere niveles superiores de Eh-pH que la del Fe. Por otra parte, el Mn en presencia de oxígeno precipita como óxidos, los cuales en los sedimentos suelen aparecer como óxidos amorfos (Rutten y De Lange, 2003). Por debajo de la profundidad de penetración del oxígeno, los óxidos de Mn se reducen liberando  $\text{Mn}^{+2}$ . Este proceso puede ir acompañado de la oxidación del carbono orgánico o la oxidación de especies reducidas, como el Fe(II) disuelto y los sulfuros. Además, la reducción de los óxidos de Mn es un proceso superficial y, por lo tanto, los óxidos amorfos se reducen más rápidamente que los cristalinos.

Finalmente, ciertas propiedades físico-químicas de los propios elementos, como su **electronegatividad, el potencial iónico, radio iónico y diámetro del ión hidratado** en disolución acuosa, presentan igualmente influencia sobre el comportamiento biogeoquímico de los metales. La electronegatividad influye en el orden por el cuál los metales pesados son adsorbidos en los constituyentes del suelo, de manera que aquellos metales más electronegativos tienden a formar fuertes uniones covalentes con átomos de oxígeno en la superficie. Para algunos metales divalentes, las preferencias de unión podrían ser:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$ . Sin embargo, la fuerza de unión está influenciada también por el potencial iónico (relación carga/radio), generando un patrón diferente:  $\text{Ni} > \text{Mg} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Sr} > \text{Pb}$  (Adriano, 2001). Los metales traza trivalentes  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Cr}^{+3}$  podrían ser preferentemente adsorbidos, en cualquier caso, en presencia de los metales divalentes listados anteriormente. De la misma manera, cabe comentar que los óxidos de Mn muestran una preferencia particularmente fuerte por la adsorción de Cu, Ni, Co y Pb, mientras que los óxidos de Fe y Al adsorben preferentemente Pb y Cu (McBride, 1994).



Debido a esta variedad de factores, la determinación de la movilidad y el riesgo de toxicidad por metales para los diferentes organismos y para la salud humana no puede estar únicamente basado en la concentración total del elemento en cuestión.

#### 1.5.1.1. Fraccionamiento de metales

Los procedimientos de extracción secuencial son una herramienta frecuentemente usada para el fraccionamiento de metales en diversas matrices ambientales. A pesar de la utilidad de estos análisis para caracterizar la fase sólida transportadora de metales en suelos y sedimentos (Filgueiras et al., 2002; Hass y Fine, 2010) también se reconoce la falta de uniformidad que suponen, limitando la comparación de los resultados obtenidos, así como la posible validación de los métodos. De hecho, los resultados extraídos de estos análisis se denominan como “definidos operativamente”, que significa que la “forma” de los metales viene determinada por la cantidad de metal extraíble según el procedimiento usado y, por lo tanto, la relevancia de los resultados analíticos es altamente dependiente de los procedimientos de extracción utilizados. De los esquemas de fraccionamiento descritos en la bibliografía, se ha extendido el uso del método de Tessier et al. (1979) en sedimentos, así como en suelos y también en residuos y compost. Posteriormente se han propuesto diversas modificaciones a este método de modo que varían en el número de fracciones extraídas (tres a siete), así como en el orden y tipo de reactivos usados (Shuman, 1985; Ure et al., 1993; Campanella et al., 1995; Cardoso Fonseca y Ferreira da Silva, 1998). En general los esquemas de fraccionamiento comienzan con los extractantes más débiles y finalizan con los más fuertes, por lo que las sucesivas fracciones de metales obtenidas corresponden a fracciones con menor movilidad. En 1987 se inició el programa SM&T (Standards, Measurements and Testing Programme), anteriormente denominado BCR (Community Bureau of Reference) que diferencia cuatro fracciones:

- *Fracción soluble en agua, cambiabile y ácido*, que tiene como fase objetivo los metales presentes como especies solubles, en sitios de intercambio catiónico y precipitados en los carbonatos.
- *Fracción reducible*. Correspondiente a los metales ligados a oxihidróxidos de Fe y Mn.
- *Fracción oxidable*, que corresponde a la ligada a la materia orgánica y sulfuros.
- *Fracción residual* (extracción con agua regia).

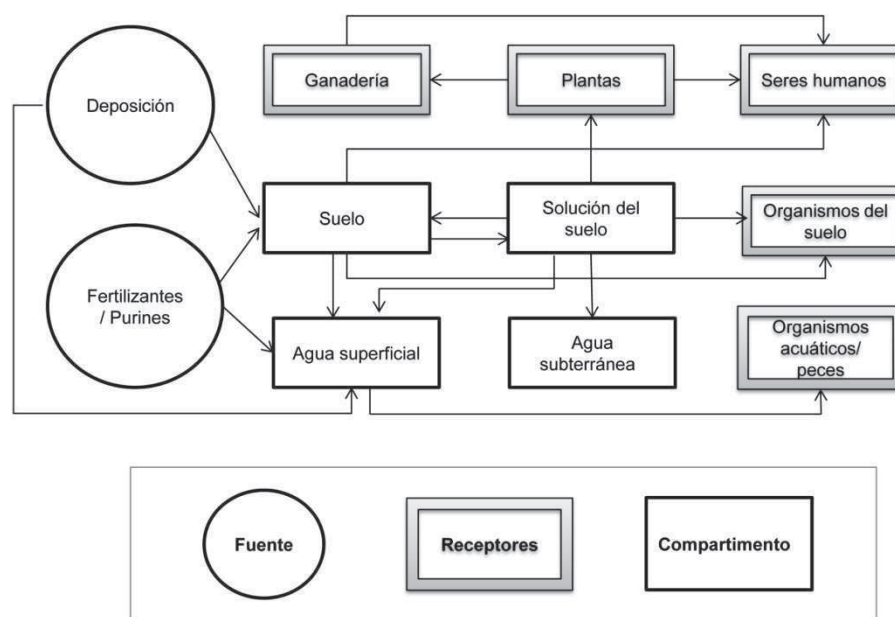
### 1.5.2. ENTRADA DE METALES EN EL CURSO FLUVIAL DESDE SISTEMAS AGROPECUARIOS Y FORESTALES

La entrada de metales en los *sistemas agrarios* tiene diferentes orígenes, siendo los más destacados la deposición atmosférica y la aplicación de fertilizantes químicos, pesticidas y abonos orgánicos, englobando estos últimos a los estiércoles, purines, compost y lodos de depuradoras, que son aplicados a los suelos como enmiendas debido a su riqueza en materia orgánica y en nutrientes.

Aunque en mucha menor cantidad que los compuestos nitrogenados y fosforados, pesticidas, etc., la agricultura también puede producir alteraciones en las concentraciones de metales pesados en las aguas. La aplicación de fertilizantes a los cultivos provoca un aumento de concentración de metales en el suelo. En la tabla 2 se indica la concentración metálica de algunos fertilizantes, los metales contenidos en ellos pueden llegar al agua superficial, directamente por medio de la escorrentía superficial o bien indirectamente al entrar en la solución del suelo, a partir de la cual alcanzan los cursos de agua por medio de la escorrentía subsuperficial (Fig. 2). El transporte de metales desde los suelos al curso fluvial puede producirse por escorrentía o bien por lavado a través del agua que se infiltra en los suelos. El predominio de una vía u otra de transporte dependerá de la naturaleza del metal, así como de las características del suelo, condiciones climáticas, topográficas, hidrológicas, etc. (Denaix et al., 2001; Basta y McGowen, 2004).

**Tabla 2.** Contenido de metales pesados (ppm) en fertilizantes. (<sup>1</sup>Giuffré De López Camelo et al., 1997; <sup>2</sup>Groot et al., 1997).

Contenido de metales pesados en fertilizantes químicos				
Metales	Cd	Cu	Zn	Pb
Fertilizante P (Argentina) <sup>1</sup>	10,1	29,2	89	12,2
Fertilizantes P (Holanda) <sup>2</sup>	7,4-7,5	24-114	160-904	2-17
Fertilizante N (Holanda) <sup>2</sup>	0,1-0,4	2,6-14	7,8-87	0,7-2,7
Fertilizante K (Holanda) <sup>2</sup>	0,04-0,35	14	0,7-20	3,9-12
Fertilizante NPK (Holanda) <sup>2</sup>	7,5-24	14-50	74-186	0,9-7,5



**Figura 2.** Ruta de los metales pesados en agrosistemas (Vries et al., 2002).

Otros suplementos muy usados como abonos son los estiércoles y purines. Estos últimos sobre todo pueden aportar metales a los suelos (Cu, Zn, Fe, Mn, entre otros) o contribuir a la solubilización de los presentes en él (Meeus-Verdinne et al., 1986; Taboada-Castro et al., 2002; Sager, 2007; Moral et al., 2008), así como a la generación de escorrentía, debido a la formación de costras superficiales. En consecuencia, los episodios de escorrentía, que aunque en el caso de Galicia no son elevados (sólo del orden del 10-15 % de las lluvias) pueden aportar una alta carga contaminante que repercute inmediatamente sobre la calidad de los cursos de agua continentales. La contaminación generada por los purines generalmente es de tipo difusa. Esencialmente el Cu y el Zn llegan a los purines (fundamentalmente a los de porcino), tras ser excretados por los animales, una vez que estos ingieren piensos que contienen estos elementos. Es frecuente añadir a los piensos sulfato de cobre como regulador del crecimiento y sulfato de zinc como fungicida (Zhang et al., 2012). Estos metales se acumulan en las capas superiores del suelo (L'Herroux et al., 1997), y debido a la escorrentía alcanzan las aguas superficiales tal como encontraron en Suiza Xue et al. (2000, 2003). En España, por ejemplo Linde et al. (1995) han relacionado los altos contenidos de metales (Cu, Pb, Cd) en aguas y sedimentos del río Piles (Asturias) con las actividades agrícolas existentes en la zona. En Galicia, Taboada-Castro et al. (2002, 2012) han encontrado que la aplicación indiscriminada de purines en una cuenca

agrícola de la provincia de A Coruña dio lugar a altas concentraciones de Cu y Mn disueltos en las aguas superficiales.

La acumulación de metales en los suelos agrícolas causa inquietud en varios países, especialmente el Cd, Cu y Zn (Moolenaar y Lexmond, 1998). Junto a los problemas que causa en estos hábitats las concentraciones excesivas tanto para las cosechas como para la fauna que vive aquí, se unen los peligros que acarrea su desplazamiento a las aguas superficiales. Además las prácticas de monocultivo propician que tras la recogida de la cosecha el suelo quede sin cubierta vegetal, facilitando su erosión y el transporte de metales del suelo a los cursos fluviales (Haygarth y Jarvis, 1999).

La contaminación de origen ganadero no sólo se debe a la fertilización de terrenos agrícolas con purines y estiércoles y a los efectos del pastoreo, sino también a la escorrentía procedente de las explotaciones ganaderas, la cual puede aportar sedimentos y metales a los cursos fluviales. Otro contaminante relacionado con la actividad agrícola-ganadera son los efluentes procedentes de los silos, los cuales contienen elevadas concentraciones de metales, pesticidas y otros contaminantes (Foy et al., 1994).

Por otro lado, el uso de los ríos como abrevaderos del ganado también supone un aumento en el contenido de metales bien por la deposición de excrementos en el río o por la entrada de metales asociados a los sedimentos de las orillas del cauce fluvial, provocada por el derribo de estas con el peso del ganado.

El deterioro de las masas de agua superficial en cuencas rurales también se asocia a las viviendas unifamiliares dispersas, generalmente no conectadas a sistemas de alcantarillado, que vierten las aguas residuales directamente a las aguas superficiales o a una fosa séptica. En principio, las viviendas constituyen fuentes puntuales, pero a causa de su abundancia han sido consideradas frecuentemente como fuentes difusas o incluso como parte de la contribución de la agricultura. Se han observado altos niveles de Cu, Pb, Zn y, en menor medida Cd, debido a la corrosión de los sistemas de abastecimiento de agua.

Por último, la entrada de metales en los cursos fluviales desde los *sistemas forestales* se debe esencialmente a la cantidad de sólidos que alcanzan el cauce. Los sedimentos pueden actuar como portadores de metales pesados y una vez que alcanzan el río los metales pueden solubilizarse y quedar biodisponibles para los organismos acuáticos. Alteraciones en los terrenos forestales por tala o construcción de vías de acceso pueden facilitar su transporte hacia los cursos de agua.

## 1.6. SEDIMENTOS

### 1.6.1. SEDIMENTOS COMO CONTAMINANTES FÍSICOS Y QUÍMICOS

El estudio de los sedimentos en los ríos resulta importante por varias razones, en primer lugar afectan a su contaminación, modifican el hábitat de los peces, contribuyen al llenado de embalses, afectan a la longevidad de los equipos en centrales hidroeléctricas, a la navegabilidad de los canales, y también a su estética (Williams, 1989; Rickson, 2014).

Los sedimentos son portadores de nutrientes, metales y otros contaminantes en ríos. Muchos autores han encontrado que el 90 % de la descarga metálica se encuentra formando parte de los sólidos en suspensión (Gibbs, 1973; Bradley y Lewin, 1982; Salomons y Förstner, 1984; Soto-Varela et al., 2015).

La contaminación provocada por los sedimentos puede enfocarse desde dos puntos de vista:

1. Los sedimentos como *contaminantes físicos*: la pérdida de capa arable del suelo y la degradación de la tierra como consecuencia de la erosión laminar y por cárcavas, producen en las aguas receptoras los siguientes efectos:
  - ✓ Altos niveles de turbidez limitan la penetración de la luz solar en la columna de agua, lo que limita o impide el crecimiento de las algas y de las plantas acuáticas enraizadas.
  - ✓ Altos niveles de sedimentación dan lugar a la perturbación física de las características hidráulicas del cauce. Esto puede favorecer las inundaciones, por la reducción de la capacidad del flujo del agua en la cuenca de drenaje.
2. Los sedimentos como *contaminantes químicos*: este efecto está vinculado al tamaño de las partículas de los sedimentos y a la cantidad de materia orgánica asociada a los sedimentos, ya que, las partículas de grano fino y ricas en materia orgánica suelen retener concentraciones elevadas de nutrientes y metales.

Las fuentes de sedimentos son predominantemente de naturaleza difusa. Es habitual clasificar las fuentes de sedimentos en función de si éstos provienen de la erosión de la cuenca o si por el contrario, proceden de la erosión de los cauces fluviales. Un tercer grupo podrían constituirlo los sedimentos arrojados directamente por el hombre a los cursos de aguas naturales.

### 1.6.2. PRINCIPALES FUENTES DE SEDIMENTOS EN CUENCAS RURALES

Los sedimentos que alcanzan las aguas superficiales pueden tener un origen natural, cuando proceden de erupciones volcánicas y de la meteorización natural de minerales y rocas, o pueden estar relacionados con las prácticas humanas, entre las que en cuencas rurales cabe destacar la agricultura, la explotación forestal y la construcción de infraestructuras.

En cuanto a la *agricultura*, la erosión de suelos agrícolas es la principal fuente de sedimentos a los cauces fluviales y eleva las pérdidas de sedimentos, en comparación con los terrenos naturales, en varios órdenes de magnitud (Steegeen et al., 2000; Boardman et al., 2009; Panagos et al., 2016). Algunos estudios realizados en los Estados Unidos indican que la cantidad de sólidos procedentes de las tierras agrícolas que llegan a los ríos supone más de 10 veces el flujo de sólidos procedentes de escorrentías urbanas y de aguas residuales no tratadas, y unas 20 veces el derivado de tierras forestales. En los suelos de cultivo la erosión está favorecida por la exposición de suelo desnudo a las lluvias, por la presencia de cultivos de poco porte, cultivos plantados en hileras en áreas de moderada o fuerte pendiente. Dentro de los terrenos de cultivo, la formación de cárcavas y regueros da lugar a importantes movimientos de sedimentos, capaces de alcanzar los cursos fluviales, sobre todo cuando existe una buena conexión entre estas formas de erosión y el cauce, como recientemente se ha puesto de manifiesto en la cuenca del río Corbeira (Rodríguez-Blanco et al., 2010a, 2013). Las praderas, debido al alto grado de cubierta vegetal, en general no son importantes fuentes de sedimentos o al menos, son sustancialmente inferiores a los suelos de cultivo. La elevada cubierta vegetal, por una parte, intercepta las gotas de lluvia limitando el desprendimiento de partículas, y por otra, reduce la escorrentía y, en consecuencia, el transporte de partículas desprendidas y elementos unidos a ellas. Sin embargo, en el Reino Unido estudios sobre calidad del agua en zonas dominadas por praderas, revelaron la importancia del contenido de sedimentos y nutrientes asociados a ellos (especialmente fósforo) en dichas aguas (Heathwaite y Dils, 2000). Por otro lado, estudios llevados a cabo con el fin de inferir fuentes de sedimentos en cuencas de uso mixto, sugirieron que las praderas pueden contribuir de forma significativa a la carga de sedimentos en las aguas superficiales (Russell et al., 2001; Owens et al., 2005). La importancia de las praderas como fuentes de sedimentos se ha relacionado con la proximidad y buena conectividad hidrológica con el cauce, la localización en áreas susceptibles al anegamiento, y con el pisoteo del ganado.

Otro problema es el relacionado con el acceso del ganado a los cursos de agua (Meals y Hopkins, 2002; Lefrançois et al., 2007). El *acceso incontrolado del ganado a las zonas ribereñas*, lo cual ocurre frecuentemente en las praderas, fragmenta y disgrega los suelos de las orillas de los arroyos y elimina la vegetación con la consiguiente generación de sedimentos, además de provocar cambios en la hidrología superficial y subsuperficial de la zona y en la morfología del arroyo.

Pero no solo la agricultura a través de las prácticas agrícolas es fuente de sedimentos sino que también la *escorrentía procedente de las explotaciones ganaderas* es un medio de transporte de sedimentos a los cursos fluviales. Otro efecto negativo relacionado con las actividades agrícolas proviene del *drenaje de los humedales* para la creación de tierras de cultivo. Los humedales representan la transición entre la tierra seca y las aguas, y constituyen un sumidero natural para posibles contaminantes, tales como sedimentos.

En lo que respecta a las *zonas forestales*, la tala de árboles, la explotación forestal, las prácticas de desbroce y quema, así como la construcción de carreteras, pistas y cortafuegos son prácticas bastante habituales en zonas forestales y aportan grandes cantidades de sedimentos a los arroyos en cuencas rurales a causa del elevado volumen de tierra movilizada (Sheridan y Noske, 2007). Los incendios forestales también provocan elevadas pérdidas de suelo (Carballas Fernández, 2003).

Finalmente, la *erosión de los taludes de las orillas del cauce* que es una modalidad de erosión en masa inducida por la acción de los cursos superficiales de agua puede verse exacerbada por la actividad humana como la tala masiva en zonas forestales si los factores generadores de erosión (pendientes acusadas, suelos susceptibles a la erosión, lluvias intensas, etc.) son adecuados (Lawler et al., 1999).

### **1.6.3. TRANSFERENCIA DE SEDIMENTOS AL SISTEMA FLUVIAL**

La exportación de sedimentos en una cuenca es el resultado de los procesos de erosión y deposición que tienen lugar en ella. Por lo tanto, está regulada por los factores que controlan la erosión, el aporte de sedimentos y el transporte a lo largo del cauce, incluyendo la topografía, las propiedades del suelo, el clima, la cobertura vegetal, la morfología de la cuenca, las características de la red de drenaje y el uso de la tierra.

La erosión, y el consiguiente transporte de sedimentos a los cauces fluviales, es la principal consecuencia de la escorrentía. Una parte significativa de los sedimentos

erosionados se depositan en diversos puntos de la cuenca antes de alcanzar los cursos fluviales, de modo que la cantidad de sedimentos que reciben los cuerpos de agua es muy inferior, incluso un orden de magnitud menor que el volumen de sedimentos erosionados.

El desplazamiento de los sedimentos desde los suelos hasta el sistema fluvial se efectúa fundamentalmente a través de la escorrentía superficial, y no de la escorrentía subsuperficial (Steege et al., 2000; Rial et al., 2003). Sin embargo, algunos estudios de cuencas situadas en el Reino Unido, Dinamarca y Suecia destacan la importancia del flujo subsuperficial como vía de transporte de sedimentos durante eventos tormentosos (Ulén et al., 1991; Øygarden et al., 1997).

La transferencia de sedimentos desde el área fuente a las aguas está fuertemente relacionada con episodios tormentosos. Los resultados de multitud de estudios demuestran que un escaso número de eventos de lluvia-escorrentía son los causantes de las mayores pérdidas de sedimentos anuales (Kronvang et al., 1997; Smith et al., 2003; Rodríguez-Blanco et al., 2013).

La distribución de tamaño de las partículas de los sedimentos aportados a los cauces de agua difiere del sedimento erosionado, debido a que el proceso de erosión superficial suele ser selectivo, siendo más intenso cuando se trata de partículas finas. Debido a la gran superficie externa de las partículas finas, la concentración de productos químicos asociados a ellos (metales, entre otros) aumenta en la medida en que la fracción gruesa se pierde durante el transporte, lo que da lugar a una proporción creciente de la parte de partículas finas (limo-arcilla) químicamente enriquecida. Por lo tanto, el sedimento aportado a los ríos generalmente tiene una textura más fina que el material original y consta de un mayor porcentaje de limos, arcillas y materia orgánica que el suelo erosionado. Este cambio en la composición de los sedimentos aportados recibe el nombre de *enriquecimiento de sedimentos*.

#### **1.6.4. TRANSPORTE Y SEDIMENTACIÓN EN LOS CURSOS FLUVIALES**

La capacidad de una corriente para transportar partículas sólidas se define utilizando dos criterios: capacidad y competencia. En primer lugar, la carga máxima de partículas sólidas que una corriente puede transportar se denomina capacidad. A mayor caudal (cantidad de agua que fluye por una corriente), mayor es la capacidad de la corriente para arrastrar el sedimento. En segundo lugar, la competencia de una corriente indica el



tamaño máximo de la partícula que una corriente puede transportar. La velocidad de una corriente determina su competencia; cuanto más intensa es, más grandes son las partículas que puede transportar en suspensión y como carga de fondo. Siempre que la velocidad de la corriente disminuye por debajo de la velocidad de sedimentación crítica de una partícula determinada, comienza a depositarse el sedimento de esa categoría. Así el transporte de la corriente proporciona un mecanismo por medio del cual se separan partículas de diferentes tamaños. Este proceso se denomina selección y explica por qué las partículas de tamaño similar se depositan juntas (Tarbuck y Lutgens, 2005).

Por tanto, las partículas finas se mantendrán en suspensión mientras la fuerza que se genera por la velocidad del flujo es mayor que su peso, por el contrario la carga de fondo está compuesta por arenas y gravas que son transportadas cerca o en el lecho del río por saltación, rodadura o deslizamiento.

Cuando las partículas se encuentran en suspensión, el movimiento del agua tiene lugar esencialmente en dirección horizontal. En suspensiones de concentración alta, el movimiento horizontal de las partículas disminuye, y si el flujo neto de las partículas es hacia abajo, el agua reemplazada se mueve en sentido ascendente, mezclándose con el agua del flujo superior. A medida que sucede una deposición de partículas se producirá un movimiento ascendente del agua, la cual puede trasladar con ella contaminantes disueltos, los más peligrosos para el medio ambiente y para la salud del hombre. Lo mismo sucede con el movimiento del agua en las capas compactas donde, a medida que se reduce su espesor, el agua es impulsada desde la capa de sedimentos hacia la zona superior. En ambos casos, la capa de sedimentos puede constituir una fuente de contaminantes disueltos (Salomons y Förstner, 1980).

En los cursos fluviales la deposición de sedimentos y contaminantes asociados ocurre principalmente en tres lugares:

1. En secciones lentas del río, tales como embalses, estuarios y deltas y en los lechos de los arroyos.
2. Temporalmente en las llanuras de inundación.
3. En arroyos efímeros o trasvases, por filtración de las partículas durante la recarga. Este almacenamiento en el lecho de los canales es únicamente provisional, y las partículas permanecen en el fondo del arroyo, disponibles para la resuspensión por el siguiente evento de escorrentía.

En consecuencia de todo lo anterior, la dinámica del transporte de los sedimentos fluviales, lejos de presentar una regularidad y cadencia, adolece de una alta variabilidad temporal y espacial (Walling y Webb, 1987; Rodríguez-Blanco et al., 2010b). En primer lugar, la mayor parte del transporte acontece durante un periodo muy reducido en comparación con la extensión temporal de los caudales circulantes, además la capacidad de transporte y la transferencia de sedimentos a lo largo del curso no es uniforme y, por tanto, lleva a modificaciones de las cantidades transportadas en sentido longitudinal.

Son numerosos los estudios llevados a cabo con el fin de esclarecer las relaciones entre el caudal y sedimentos, así como el carácter del transporte de sedimentos en suspensión a diversas escalas, incluyendo los eventos hidrológicos individuales (Wood, 1977; Williams, 1989). Buena parte de los estudios encaminados a conocer las relaciones entre el caudal y los sedimentos muestran que éstas no son lineales (Williams, 1989; Seeger et al., 2004; Rodríguez-Blanco et al., 2010b,c) y han atribuido las variaciones en la concentración de sedimentos a diferentes causas, entre las que figuran las siguientes: agotamiento y reemplazamiento de la fuente de sedimentos, diferencias en la distancia entre área fuente y lugar de medida, localización de la fuente de sedimentos y la existencia de un tiempo de retraso entre la concentración de sedimentos y el pico de descarga.

## **1.7. DINÁMICA DE METALES EN EL CURSO FLUVIAL**

De entre todas las sustancias que introducidas en los medios naturales, los metales ocupan un lugar destacado debido a que su acción tóxica se produce a bajas o muy bajas concentraciones. Entre los metales que pueden resultar tóxicos para los organismos acuáticos se pueden mencionar, siguiendo un orden de toxicidad decreciente: Hg, Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Al, Co (Kennish, 1997). Dentro de los sistemas acuáticos las concentraciones a las que aparecen los metales pesados en las aguas están principalmente controladas por las interacciones entre agua, sedimentos, partículas en suspensión y los organismos vivos. Las reacciones que se producen entre los distintos compartimentos que forman el río van a depender de los aportes y pérdidas de los distintos elementos así como de la forma en la que estos elementos entran en el sistema (disuelta o particulada), y ésta a su vez depende en gran medida del origen de dichos elementos.

Los metales pesados pueden encontrarse en el sistema fluvial en forma de solución verdadera o en forma insoluble. En el primer caso pueden estar en forma de iones o sales, bajo forma molecular o iónica, como iones simples, complejos o hidratados, pares de iones, etc. La forma insoluble estará, bien como materia en suspensión o incorporada a los sedimentos de fondo, ya sea adsorbidos por partículas orgánicas o inorgánicas de granulometría variable, o bien incorporadas a la biomasa (Meybeck et al, 1992; Cortegano Salguero et al., 1998). Cada una de estas formas tiene un comportamiento propio.

Las partículas en suspensión pueden depositarse en los sedimentos de fondo, donde los metales pueden acumularse. Los metales no permanecen necesariamente ligados al sedimento, sino que pueden ser reciclados por agentes químicos o biológicos, tanto en el sedimento como en la columna de agua. Los organismos bénticos entran en contacto directo con el sedimento y, por lo tanto, los niveles de metales del sedimento influyen en gran medida en su supervivencia (Ahlf, 2006). Características como tamaño de partícula, composición o su contenido orgánico pueden influir decisivamente en la biodisponibilidad y grado de toxicidad de los metales asociados al sedimento. De ahí, que los sedimentos pueden actuar como sumideros o reservas naturales a largo plazo de metales y otros posibles contaminantes que podrán, en un momento dado, retornar al medio acuático o bien ser consumidos por los organismos del medio, lo que puede constituir un peligro potencial para la salud de esos organismos.

### **1.7.1. LOS SEDIMENTOS COMO SUMIDEROS DE METALES**

Los sedimentos están formados por una gran variedad de compuestos incluyendo arcillas, carbonatos, cuarzo, feldespatos, óxidos de Fe, Mn y Al, materia orgánica etc. La inmovilización de los metales en los sedimentos puede explicarse fundamentalmente en base a los procesos señalados en el epígrafe 1.5.1, que pueden resumirse en los siguientes:

- *Intercambio catiónico y adsorción.* Los minerales de la arcilla, los materiales amorfos y las sustancias orgánicas, caracterizadas por su elevada área superficial, pueden adsorber metales en su superficie, cargada eléctricamente, liberando una cantidad equivalente de cationes al medio y favoreciendo, por tanto, la inmovilización de los metales en la superficie del sedimento.

- *Coprecipitación con óxidos de hierro y manganeso.* Los óxidos de Al, Fe y Mn constituyen sumideros de metales pesados en sistemas acuáticos, si bien el pH y Eh del medio tiene una gran influencia en la precipitación-disolución de los óxidos de Fe y Mn. Bajo condiciones reductoras, los metales se movilizan rápidamente, de manera que estos óxidos pueden también actuar como fuentes de metales que pasan a los sistemas acuáticos.
- *Coprecipitación con sulfuros.* En presencia de bajos niveles de oxígeno y concentraciones suficientes de sulfuros, el Fe precipita como sulfuros. Los elementos traza del medio suelen precipitar con los sulfuros de hierro.
- *Formación de complejos con moléculas orgánicas.* Los iones metálicos pueden unirse a la materia orgánica mediante fuerzas de carácter débil, de manera que los iones pueden ser fácilmente reemplazables, o bien pueden ser fuerzas de carácter fuerte, formándose complejos metálicos estables. Hay dos procesos principales que conducen a la incorporación de las especies metálicas y la materia orgánica en el sedimento: a) reacción entre el ión metálico y el ligando orgánico en disolución, formándose especies que pueden precipitar o adsorberse sobre el sedimento; b) incorporación al sedimento de restos de organismos muertos que habían incorporado metales en forma de compuestos de coordinación biológicos.

### 1.7.2. LOS SEDIMENTOS COMO FUENTE DE METALES

Aunque los sedimentos actúan como sumidero de metales y en general de contaminantes, estos también pueden actuar como fuente bajo ciertas condiciones. La movilización de los elementos metálicos retenidos en los sedimentos puede ocasionar problemas en el ecosistema acuático. Dicha movilización se origina principalmente por cinco tipos de procesos, los cuales de un modo general se mencionaron ya en el apartado 1.5.1, y son los siguientes:

- *Movilización de metales por cambios en el pH.* La disminución del pH conduce a la disolución de los carbonatos e hidróxidos y al aumento de la desorción de los metales debido a la competición con los  $H^+$ .
- *Movilización por cambios redox.* El medio en el que se transporta el metal es el agua intersticial y los componentes mayoritarios que controlan la cantidad de metales transportados son la materia orgánica, el Fe y el Mn, elementos que se

ven afectados por los procesos redox. Los iones metálicos que alcanzan el agua intersticial son coprecipitados o adsorbidos como óxidos de Fe y Mn cerca de la superficie del sedimento. Con los sucesivos ciclos de sedimentación, estos óxidos se encuentran cada vez a mayor profundidad, hasta que alcanzan la zona de reducción del sedimento, en donde comienzan a ser inestables. Bajo condiciones reductoras, los hidróxidos de Fe y Mn se disuelven total o parcialmente, liberándose de esta manera los metales asociados.

- *Movilización por agentes complejantes.* El aumento de agentes complejantes en el medio puede formar complejos metálicos solubles de gran estabilidad.
- *Movilización por la actividad microbiana.* Existen vías bioquímicas por las que el metal es transferido desde el sedimento a la columna de agua. Por una parte, la actividad metabólica de los microorganismos del medio puede producir un cambio en las propiedades físicas del medio, como procesos de oxidación-reducción o cambios de pH. Por otra parte, también puede promover la descomposición de la materia orgánica, originándose entonces compuestos de menor peso molecular cuya capacidad complejante supera a la del compuesto original, originando complejos metálicos solubles.
- *Movilización por aumento de salinidad,* fenómeno típico del contacto agua dulce con agua salada.



## **2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**





## 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Los elementos metálicos forman parte de la corteza terrestre de manera natural y están presentes en las rocas, los sedimentos, los suelos, ríos y océanos. En condiciones naturales, los metales pesados existentes en el sustrato geológico son incorporados a los ciclos biogeoquímicos a través de los procesos de edafogénesis, especialmente de la alteración de los minerales primarios, la formación de la fracción coloidal y del complejo arcillo-húmico. El contenido y la distribución de metales pesados en suelos depende de la naturaleza litológica del material de partida, de los procesos de meteorización, de la edafogénesis, de los procesos geomórficos y de la deposición atmosférica vía húmeda o seca procedente de fuentes naturales o antrópicas. Concentraciones anómalas de metales en el suelo pueden deberse a fenómenos naturales, constituyendo el denominado fondo geoquímico. El fondo geoquímico local es el contenido total de elementos que hay en un suelo en ausencia de contaminación antrópica, por tanto es el resultado de fenómenos naturales como son herencia de la roca madre, ciclo biogeoquímico en suelos y plantas, transferencias edafológicas verticales y laterales. Además de las concentraciones naturales de metales, diversas actividades antropogénicas pueden incorporarlos a los suelos, causando contaminación difusa. En zonas rurales este tipo de contaminación se asocia con la deposición atmosférica y con ciertas prácticas agrícolas que suponen la adición directa durante largos períodos de tiempo de metales pesados asociados a diferentes fertilizantes inorgánicos y a estiércoles y purines (L'Herroux et al., 1997; Jia et al., 2010) y también la adición de antibióticos, pesticidas o lodos de depuradora con concentraciones variables de metales pesados (McBride, 1994; Adriano, 2001).

A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales no son biodegradables sino que tienden a acumularse en el medio ambiente asociados a la materia orgánica e inorgánica a través de procesos de adsorción, de formación de complejos y combinaciones químicas. Esta estabilidad de los metales favorece el que sean transportados a distancias considerables tanto por aire como por agua transformándose algunas veces en formas más tóxicas del metal.

Los metales pesados alcanzan los sistemas acuáticos continentales por procesos naturales (meteorización y procesos de erosión y transporte) y por un amplio rango de actividades humanas. La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos son los determinantes de las concentraciones basales de metales en los

sistemas fluviales. El desplazamiento de metales y sedimentos desde el medio terrestre y su incorporación a los ríos se ve fuertemente afectada por los procesos hidrológicos, los cuales sufren fuertes oscilaciones espaciales y temporales en respuesta a la variación de las características del área de drenaje (Denaix et al., 2001; Basta y McGowen, 2004). Debido a la dependencia de los procesos hidrológicos y también de los propios metales y sedimentos de las características del área de drenaje, no existe un comportamiento único para cada metal ni para los sedimentos sino que su comportamiento depende de cada sistema.

La cuenca de drenaje, un área drenada por un río o arroyo, es la unidad fundamental para caracterizar los procesos hidrológicos, analizar la dinámica de metales pesados y sedimentos, diagnosticar los recursos hídricos y entender muchos de los impactos ambientales que en ellos se presentan, y en definitiva para plantear medidas de recuperación o de mitigación de dichos impactos. Todo ello, pasa por entender los factores y procesos que gobiernan los sistemas fluviales, así como de las causas de su variabilidad, tanto naturales como en respuesta a las perturbaciones (Allan y Castillo, 2007; Elosegui y Sabater, 2009). En las zonas rurales, el grado de alteración depende del nivel de actividad humana a través de acciones ligadas a la agricultura, la ganadería y a la explotación forestal. Actuaciones como el aprovechamiento forestal, los prados y los cultivos pueden incidir en la naturaleza de los aportes de materiales a los ríos y también producir cambios en los patrones hidrológicos y en la carga de sedimentos y metales. Las perturbaciones generadas en las partes altas de la cuenca pueden repercutir río abajo, lo que acentúa la idea de la cuenca como un sistema integral, y la necesidad de estudiar el río en el marco de su cuenca (Hynes, 1975; Likens y Bormann, 1995).

La dependencia del sistema fluvial con su cuenca es tal que la composición del agua sintetiza las características químicas y bióticas y los procesos que ocurren en ella. Desde el punto de vista del transporte de metales y/o sedimentos tiene interés determinar cómo circula el agua de lluvia entre compartimentos hidrológicos, qué componentes arrastra o disuelve, qué papel desempeñan los componentes del suelo y los procesos biogeoquímicos de los suelos y de los sedimentos en la retención y/o liberación de metales, etc.

La entrada de metales y sedimentos a los ríos se ve fuertemente afectada por las lluvias y las rutas que estas aguas siguen hasta llegar al río. A medida que el agua de lluvia cae y se infiltra en el suelo va disolviendo los elementos más solubles e

incorporando el material particulado que encuentra a su paso, con lo que su composición físico-química se va alterando conforme recorre caminos de diferentes longitudes. Por tanto, para entender la variabilidad de las concentraciones de metales y sedimentos presentes en el agua de un río debemos tener siempre en cuenta la hidrología. Es decir, la concentración de metales y sedimentos de un río depende de la contribución relativa de las masas de agua que incorpora (escorrentía superficial, agua subsuperficial y agua freática o subterránea), pero también de complejas interacciones entre numerosos factores. Entre estos cabe destacar la magnitud, intensidad y frecuencia de las lluvias, el contexto climático previo a las precipitaciones, la geología, la topografía, el tipo de suelo, los tipos y heterogeneidad espacial de los usos del suelo o la extensión y conectividad de las áreas fuente de metales y sedimentos con el curso fluvial. En definitiva, la dinámica de un determinado material, ya sea disuelto o en suspensión, no se explica exclusivamente con los cambios de caudales, lo que implica unas relaciones caudal/concentración complejas. Cuando el caudal del río es bajo destaca el efecto de las aguas subterráneas, mientras que en época de alto caudal son las escorrentías las que más influyen en las concentraciones de sedimentos y de metales en los ríos, así como en la forma en la que aparecen. No hay que olvidar que las aguas de escorrentía producen una fuerte entrada de materia en suspensión, con lo que las fases particuladas de metales aumentan su concentración (Hart y Hines, 1995). Así pues, es importante considerar la variación en el caudal del río en el estudio de los niveles de metales en sus aguas, así como en las reacciones que se producen entre la fase disuelta y la particulada.

La concentración, tanto de solutos como de partículas, tiene gran importancia ecológica y socioeconómica. Sin embargo, en algunos casos interesa no solo la concentración, sino también la carga que transporta el río, es decir la masa total por unidad de tiempo, que es función del caudal y de la concentración. Por ejemplo, para prevenir impactos y proteger la calidad del agua superficial, ya sean ríos o bien aguas abajo de los ríos como embalses, estuarios, etc., es esencial conocer las concentraciones y los flujos de materiales transportados por los ríos, así como los procesos que originan dichas cargas.

Las corrientes fluviales transportan su carga de materiales de tres maneras: en solución, en suspensión y a lo largo del fondo del cauce (carga de fondo). Los metales pueden ser transportados en disolución o bien asociados a la materia coloidal o suspendida que básicamente se componen de oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso, materia orgánica y minerales de la arcilla (Horowitz, 1991). Diversos

estudios acerca de los mecanismos de transporte de metales en ríos han mostrado claramente que una fracción considerable de los metales en el agua están asociados con las partículas en suspensión. La extensión de esta asociación varía enormemente con el metal, las propiedades de las partículas y el tipo de agua (Gibbs, 1973, 1977; Salomons y Förstner, 1984). La importancia de los sólidos en suspensión como indicadores de la calidad del agua fue señalada por diversos autores (Miller et al., 2003; Demirak et al., 2012), no solo por contribuir a la turbidez de las aguas sino también por actuar como vehículos transportadores de metales y constituir una fuente de acumulación de metales en el medio acuático. Cuando la materia particulada se deposita sobre el fondo del río, los metales adsorbidos a ella pueden quedar fijados en los sedimentos en formas químicas insolubles o ser movilizados por una serie de reacciones biogeoquímicas y trasladarse a la columna de agua (Salomons y Förstner, 1984; Fonseca et al., 2012).

Muchos procesos y factores, además de los ya señalados, influyen en la movilidad y en el transporte de los metales hacia y dentro de los sistemas fluviales (Landre et al., 2009; Porcal et al., 2009), tales como las características de los propios metales, pH, fuerza iónica, materia orgánica disuelta, sólidos en suspensión, potencial redox, etc.). La forma de metal (ej. disuelto, coloidal o particulado) también puede ser un factor importante cuando se describe la variación temporal de las concentraciones de metales en aguas superficiales (Ross y Sherrell, 1999; Sherrell y Ross, 1999).

Los esfuerzos en entender los procesos que controlan la dinámica de los metales en las aguas fluviales están aumentando con la aplicación de la Directiva Marco del Agua, pieza clave de la legislación ambiental europea que tiene como objetivo la conservación y restauración del buen estado de las aguas. Comprender la dinámica de los metales en los sistemas fluviales es fundamental para evaluar potenciales impactos de estos elementos sobre la hidrosfera y también para diferenciar entradas naturales y antropogénicas.

Las aguas de cabecera son un recurso importante para la biodiversidad y el bienestar humano (Lowe y Likens, 2005; Bishop et al., 2008) principalmente debido a que cubren una porción sustancial de la longitud del curso fluvial, suministrando una gran proporción de agua y solutos a los lugares situados aguas abajo (Alexander et al., 2007). Es ampliamente conocido que la variabilidad en la calidad del agua está relacionada con el tamaño de la cuenca, siendo generalmente los cursos de agua de pequeñas cuencas los que muestran mayor variabilidad espacial (Wolock et al., 1997;

Temnerud y Bishop, 2005) y temporal (Nagorski et al., 2003; Buffam et al., 2007). Si bien los ríos con cuencas grandes, generalmente urbanas o arroyos contaminados han sido bien estudiados, los ríos de cabecera han recibido menos atención. A pesar de que se han hecho importantes esfuerzos para cuantificar la variabilidad de la calidad de las aguas de cabecera (Likens y Buso, 2006) pocos estudios incluyen los metales pesados y, en consecuencia, poco se conoce acerca de los factores que controlan las concentraciones, cargas y distribución de metales entre la fase disuelta y particulada en tierras altas y arroyos de cuencas forestales.

La composición química de las aguas en una región determinada, sólo ofrece una información parcial del funcionamiento de ese medio. La variación a lo largo de uno o más años hidrológicos, así como durante los períodos de intensas o prolongadas lluvias proporciona mucha más información. Las crecidas provocan el transporte inmediato (en el intervalo de unas pocas horas a unos días) de ingentes masas de solutos y sedimentos, por lo que se debe incluir el muestreo de estos eventos para los balances. Por todo ello, adquiere gran relevancia conocer el patrón de las relaciones concentración/caudal y cuantificar las masas de metales y sedimentos en suspensión en todas las condiciones hidrológicas. Las determinaciones conjuntas a lo largo del tiempo de la composición físico-química de las aguas y del caudal de los ríos, así como el registro simultáneo de los elementos del clima, ofrecen la oportunidad de correlacionar las respuestas hídrica y físico-química en relación con las precipitaciones, lo cual en el caso particular de sedimentos y metales brinda la posibilidad de conocer cuáles son los factores hidrometeorológicos implicados en el transporte de dichos materiales en los ríos.

La mayor variación en las concentraciones de sedimentos y metales en ríos tiene lugar en los episodios de escorrentía (Xue et al., 2003; Miller et al., 2003; Rodríguez-Blanco et al., 2010b), durante los cuales se producen complejas interacciones entre propiedades de los suelos, uso y manejo del suelo, condiciones de humedad antecedente y características de la lluvia. Pese a ello, a escala de cuenca son escasos los estudios que evalúan cambios en las concentraciones y flujos de sedimentos durante eventos y mucho más escasos todavía los que evalúan flujos de metales, en particular en áreas rurales. Por lo tanto, las variaciones temporales de las concentraciones y cargas de dichos materiales entre eventos y durante los eventos, y las razones que llevan a que las concentraciones y cargas de metales se incrementen con la escorrentía durante algunos episodios y en otros no, todavía están poco estudiadas. Por todo ello, existe una creciente necesidad de investigar adecuadamente el modo en que las áreas

fuentes de sedimentos y metales se acoplan con los parámetros meteorológicos e hidrológicos (Nagano et al., 2003; Ollivier et al., 2011) y cómo estos procesos gobiernan la variabilidad temporal de la exportación de sólidos en suspensión y metales a escala de cuenca.

Galicia no es ajena a esta situación. La mayoría de las investigaciones sobre metales se orientaron hacia los sedimentos marinos, en los que se evaluó esencialmente la contaminación por metales pesados de las rías (Barreiro et al., 1994; Rubio et al., 2000; Álvarez-Iglesias et al., 2006) siendo ya minoritarios los que abordaron la contaminación de sedimentos fluviales (Prego et al., 1999; Filgueiras et al., 2004; Devesa Rey, 2008). El contenido de referencia de los microelementos en ríos es mucho menos conocido que el de otros constituyentes del agua (Díaz-Fierros, 2003) y los escasos datos disponibles de metales en el agua de ríos prístinos y no prístinos, generalmente solo contemplan la fracción disuelta y aportan muy escasa información sobre su variabilidad temporal. Si bien estos estudios proporcionan información acerca de las aguas en condiciones basales, no consideran la calidad de las aguas en tiempos de lluvia, periodo en el cual las escorrentías pueden generar importantes arrastres que, aunque breves en el tiempo, modifican la carga metálica del agua.

Los estudios hidrológicos, sedimentológicos e hidroquímicos basados en la monitorización y seguimiento de cuencas fluviales son relativamente recientes en la comunidad gallega. En general, se ha prestado poca atención a analizar el efecto de la escorrentía en la calidad de las aguas, quizás debido a las dificultades que plantea la obtención de datos durante eventos de lluvia-escorrentía y a que las repercusiones socio-económicas no resultan tan acentuadas y cuantiosas como en otras áreas de España. En este contexto, los primeros trabajos de metales realizados en Galicia se llevaron a cabo por el Grupo de Investigación en Cambio Ambiental de la Universidad de A Coruña (Taboada-Castro et al., 2002; Rodríguez-Blanco et al., 2009; Palleiro et al., 2012), pero el alcance de estos estudios es insuficiente ya que hacen referencia a un reducido número de episodios de lluvia-escorrentía y están restringidos a un período concreto de tiempo, impidiendo la identificación de procesos y patrones de exportación de metales. Sin embargo, en lo referente a la dinámica de sedimentos y exportación de sólidos en suspensión a escala de cuenca se dispone de más información, aunque no suficiente. Las investigaciones más completas son las desarrolladas por el grupo de investigación mencionado anteriormente y proceden de un estudio integrado realizado por Rodríguez-Blanco (2009) en la cuenca del río Corbeira dentro del marco de su tesis doctoral (Rodríguez-Blanco et al., 2010a, b, c, d, 2013).

Intentando superar las anteriores deficiencias se ha planteado esta tesis, que pretende abordar el estudio de la respuesta sedimentaria y el flujo de metales (Al, Fe, Mn, Cu and Zn) particulados y disueltos a diferentes escalas temporales, así como comprender los factores que regulan las concentraciones, cargas y distribución de metales entre la fase disuelta y particulada en las aguas de la cuenca de cabecera del río Mero (A Coruña, NO de España) a partir del análisis de un amplio rango de condiciones hidrológicas medidas durante tres años hidrológicos. Se plantea también conocer los niveles de Al, Fe, Mn, Cu y Zn y la distribución de estos metales entre las diversas fracciones geoquímicas de la capa superior del suelo de la cuenca y de los sedimentos superficiales del lecho fluvial, con el fin de tener una primera aproximación acerca de los constituyentes con los que los metales están asociados, identificar su origen y evaluar su movilidad potencial y biodisponibilidad en ambos compartimentos ambientales.

Específicamente, los objetivos son:

*a) En relación a la respuesta hidrosedimentaria, concentración, carga y distribución de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en el agua*

- Conocer la respuesta hidrológica de la cuenca a escala anual, estacional y a escala de evento.
- Identificar los factores responsables de la respuesta lluvia-escorrentía a escala de evento.
- Definir tipos de eventos en base a las condiciones pluviométricas e hidrológicas que los generan.
- Cuantificar los sólidos en suspensión y los metales transportados por el río en la fase disuelta y asociada al material en suspensión a distintas escalas: escala anual, estacional y escala de evento.
- Determinar los factores hidrometeorológicos que controlan la carga de sólidos en suspensión y metales particulados y disueltos en eventos.
- Determinar los niveles de metales particulados y disueltos y su variación temporal, así como su distribución entre la fase sólida y disuelta (coeficiente de distribución), tanto en flujo base como en eventos de escorrentía.
- Analizar la variabilidad de las concentraciones de metales con el caudal.

- Evaluar la influencia del pH, carbono orgánico disuelto y sólidos en suspensión sobre el coeficiente de distribución de metales, en flujo base y eventos de lluvia-escorrentía.
- Calcular el factor de enriquecimiento de metales en los sólidos en suspensión.

*b) En relación a la concentración y distribución de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en las fracciones geoquímicas de suelos y sedimentos del lecho fluvial (fraccionamiento de metales)*

- Determinar las concentraciones totales de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en la capa superior de los suelos de la cuenca y en los sedimentos superficiales del lecho fluvial, y analizar las relaciones de sus concentraciones con las propiedades físico-químicas de cada matriz.
- Conocer cómo se distribuyen los metales entre las diversas fracciones geoquímicas de suelos y sedimentos.
- Identificar el origen de los metales y determinar su movilidad potencial y biodisponibilidad en suelos y sedimentos, y en base a ello, discernir si suponen o no una posible amenaza para los cultivos y/o calidad del agua.
- Analizar las relaciones de las fracciones geoquímicas de los metales en los suelos con el pH, contenido en materia orgánica y fracciones granulométricas.
- Examinar el efecto del uso del suelo (cultivo, pradera, forestal) sobre la distribución de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en las fracciones geoquímicas de los suelos.

La elección de estos metales se hizo teniendo en cuenta su posible origen, pues Al, Fe y Mn son abundantes en la corteza terrestre y, consecuentemente, están presentes en las aguas de forma natural, mientras que Cu y Zn a pesar de que también están presentes en condiciones naturales, aunque en menor grado que los otros tres metales mencionados, son también representativos de actividades antropogénicas (por ejemplo, fertilizantes, piensos para animales, etc.).

La parte alta del río Mero se eligió como zona de estudio por ser una cuenca de cabecera y rural, dedicada únicamente a la actividad agrícola y forestal y carecer de actividad industrial. El interés de estudiar esta cuenca se justifica también porque el río Mero vierte sus aguas al embalse de Cecebre, el cual regula el suministro de agua potable a la ciudad de A Coruña y alrededores. Además, dicho embalse está reconocido



como Lugar de Importancia Comunitaria de la Red Natura 2000, protegido por la Unión Europea, tanto por su vegetación de ribera como por las numerosas especies de aves, reptiles mamíferos y peces que allí habitan. También fue declarado Zona de Especial Protección de los Valores Naturales, figura reglada por la Ley gallega 9/2001, de Conservación de la Naturaleza. La situación de este embalse aguas abajo de la cuenca de la cabecera del Mero hace especialmente interesante este estudio, pues en general, los embalses presentes en el curso de un río actúan como sumideros de la carga de sedimentos y metales exportados de la cuenca, convirtiéndose en una fuente potencial de contaminación metálica. Por otra parte, la retención de sedimentos en el embalse merma la capacidad de almacenamiento de agua en la presa, entre otros impactos negativos. Así, esta investigación servirá como estudio preliminar del riesgo ambiental que suponen los metales estudiados y en consecuencia del posible riesgo que entrañaría la llegada de agua y sedimentos al embalse de Abegondo-Cecebre.



### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

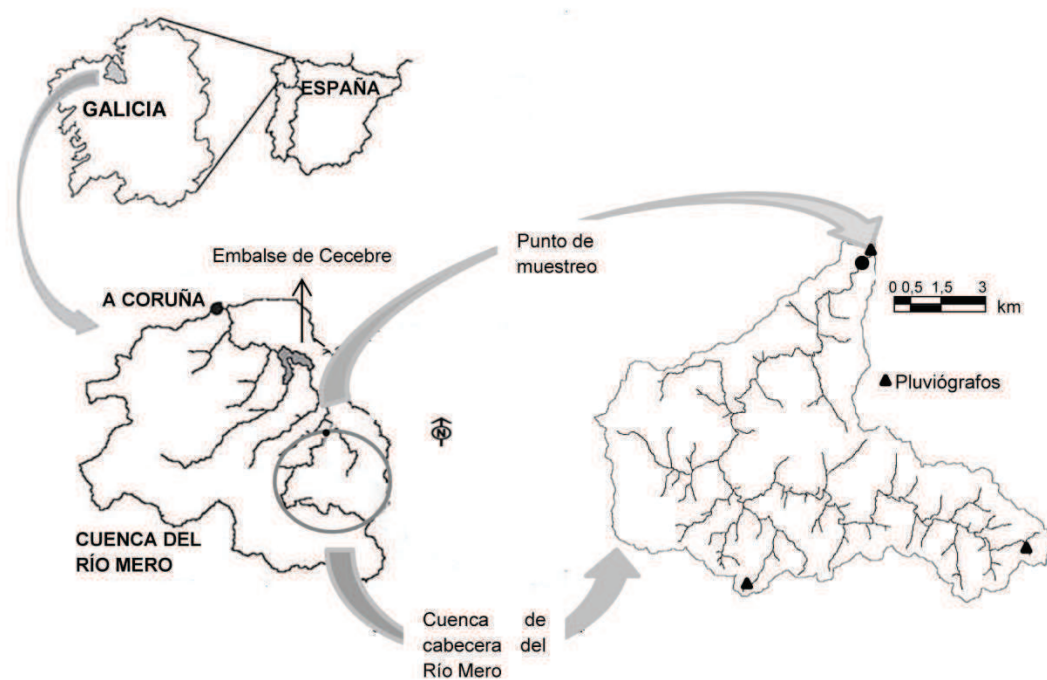


### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. MATERIALES

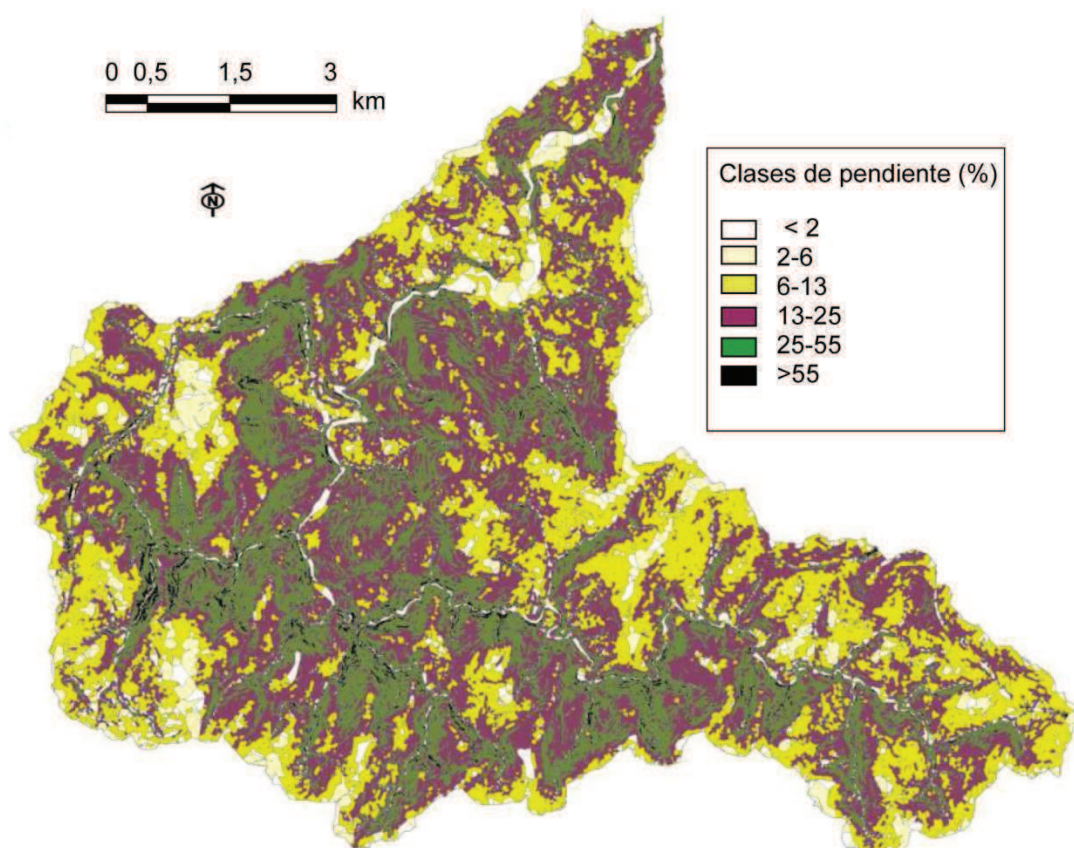
##### 3.1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CUENCA

El área de estudio es la cuenca de la cabecera del Río Mero (Fig. 3.), una cuenca de 65 km<sup>2</sup>, situada en la provincia de A Coruña (Noroeste de España). El Río Mero nace en el término municipal de Oza-Cesuras (parroquia de Borrifáns) y discurre por los términos municipales de Oza-Cesuras, Mesía y Abegondo. En este último municipio vierte sus aguas al embalse de Cecebre-Abegondo, confluyendo con el río Barcés, y posteriormente tras atravesar los municipios de Bergondo, Cambre y Oleiros desemboca en la Ría do Burgo en A Coruña. El cierre de la cuenca de cabecera se ubica aguas arriba del embalse de Cecebre. La cuenca del Mero se encuentra inmersa dentro del ámbito territorial de Galicia-Costa, el cual está constituido por las cuencas hidrográficas cantábricas y atlánticas de los ríos que discurren íntegramente por la Comunidad Autónoma de Galicia y que desembocan en las costas gallegas, sin ser fronterizos con Portugal.



**Figura 3.** Localización del área de estudio y red de drenaje de la cabecera del río Mero.

La zona de estudio está delimitada por cadenas montañosas de escasa altitud. El punto más alto corresponde al alto de Picoi (574 m) en los montes de Tieira, en la parroquia de San Pedro de Borrifáns, en el término de municipal de Oza-Cesuras, punto que delimita la cuenca por el sureste y el más bajo corresponde al cierre de la cuenca en Cullergondo (60 m). Las mayores altitudes, sobre unos 500 metros, se encuentran en el nacimiento del río Mero, desde allí el curso fluvial se dirige primero hacia el oeste y luego una vez que éste llega a Cecebre, hacia el Norte. El relieve es accidentado (Fig. 4). Más del 25 % del área presenta pendientes escarpadas (> 25 %) y más del 62 % pendientes superiores al 13 %, siendo la pendiente media del 15 %.

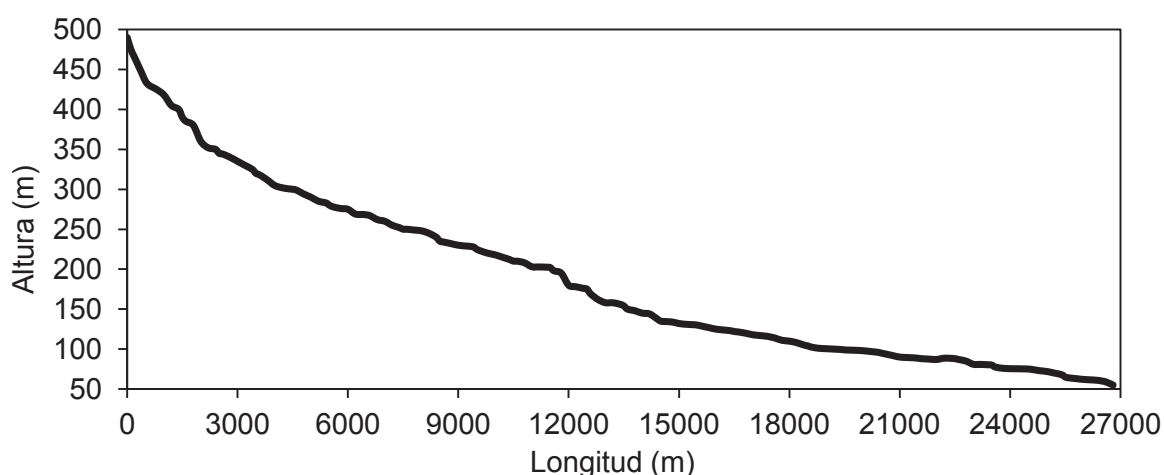


**Figura 4.** Mapa de distribución de clases de pendiente en la cuenca de cabecera del río Mero.

La mayoría de las zonas de pendientes escarpadas se encuentran ocupadas por densos bosques de eucaliptos y pinos, por lo que los procesos de escorrentía y erosión mostrarán probablemente menor intensidad de lo que cabría esperar con otro uso del

suelo. Sin embargo, la presencia de parcelas de cultivo en zonas de pendientes moderadamente escarpadas en la parte alta de la cuenca entraña un mayor potencial erosivo y de arrastre de sedimentos al río.

La red de drenaje (Fig. 3) está constituida por cauces o corrientes de agua de corto recorrido y régimen permanente, que en conjunto muestran un patrón de drenaje de tipo dendrítico correspondiendo a un sistema hidrogeomorfológico de orden 4 según la clasificación de Strahler (1964), aunque la mayoría de las corrientes son de primer orden, lo cual podría influir significativamente en la reducción de los tiempos de concentración de la escorrentía en presencia de tormentas. A la vista de los resultados de la red de drenaje cabe esperar que los hidrogramas de las crecidas en la cuenca del río Mero no presenten un elevado retardo en la concentración de la escorrentía y que, además, carezcan de picos marcados, siendo más bien anchos y extensos como se puede observar en el **Anexo 1**. El cauce principal presenta un perfil con 3 partes bien diferenciadas (Fig. 5). En la parte alta presenta una acusada pendiente (7 % de pendiente media), en la parte media (abarca unos 12 km comprendidos entre 2 km después de su nacimiento hasta algo más de 14 km) la pendiente llega a situarse por debajo de un 2 % y finalmente desciende por debajo del 1 %, caracterizándose el curso fluvial por su uniformidad y baja pendiente. El valor medio de la pendiente del cauce principal del río Mero es de 1,6 %, lo que indica que las aguas circulantes por la cuenca de drenaje no están sometidas a grandes velocidades y en consecuencia no serán altamente erosivas.



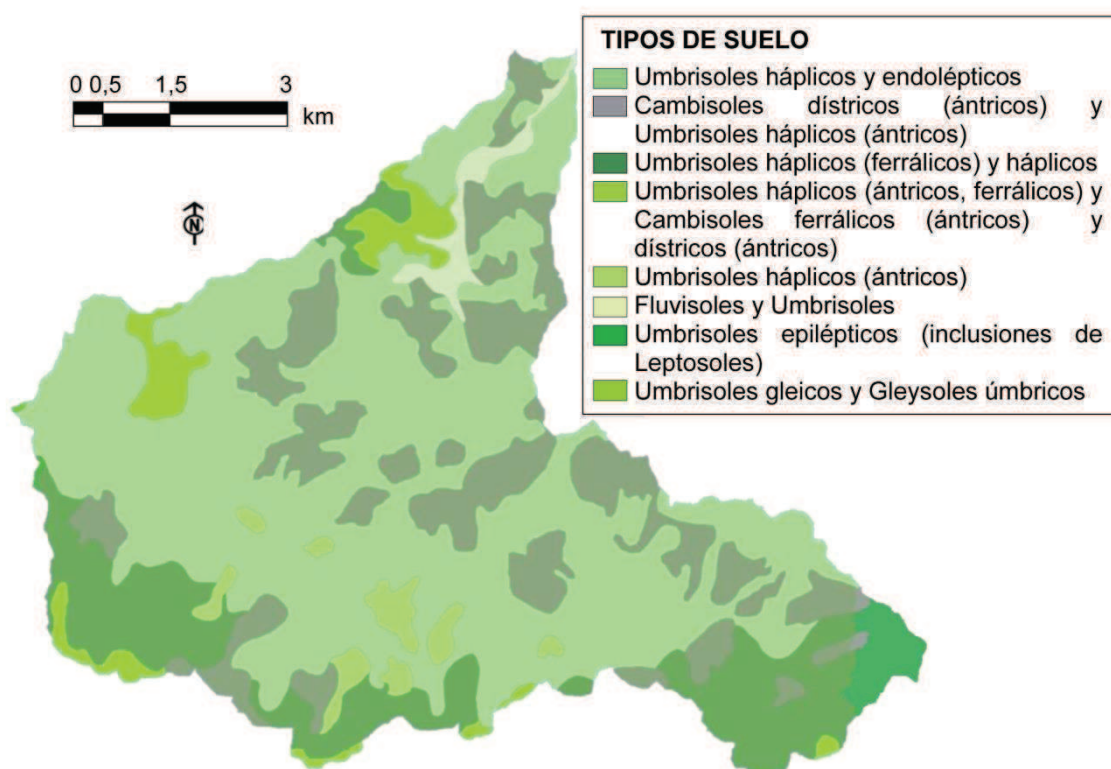
**Figura 5.** Perfil longitudinal del cauce principal del río Mero en el área de estudio.

El clima de la zona es oceánico templado húmedo, caracterizado por inviernos suaves, veranos frescos, moderadas temperaturas, humedad y nubosidad abundante, así como precipitaciones frecuentes. La precipitación media anual para el período 1983-2013 (datos tomados de la estación meteorológica de Mabegondo) alcanza un valor de 1194 mm. Las lluvias se producen a lo largo de todo el año, especialmente en otoño e invierno (66 %), siendo octubre, noviembre y diciembre los meses más lluviosos y julio y agosto los más secos. En general las precipitaciones son de escasa intensidad pero de larga duración provocando un alto volumen de lluvia. El régimen de temperaturas presenta rasgos típicos de las temperaturas oceánicas con una media anual de 13 °C y una amplitud térmica anual de 10 °C, correspondiendo los valores más elevados al mes de julio (18,6 °C) y los más bajos al de enero (8,4 °C), al igual que sucede en la mayor parte del hemisferio norte.

Desde el punto de vista geológico, la cuenca se encuentra inmersa en su totalidad dentro de los esquistos del "Complejo de Órdenes". La edad de esta formación es dudosa. La cartografía del IGME (1981a, b) le supone una edad Precámbrico Alto llegando a alcanzar el Cámbrico. Los tipos petrológicos más comunes del área son las filitas y los esquistos, lo que confiere una cierta uniformidad al sustrato litológico de la zona. Los esquistos están formados por minerales fácilmente alterables tales como biotita (a veces clorita), plagioclasa y anfíboles. A causa de la homogeneidad del material geológico los suelos presentan poca variabilidad (Fig. 6), siendo los *Umbrisoles* los predominantes seguidos en mucho menor porcentaje por los *Cambisoles*. En concreto, los *Umbrisoles háplicos* y los *Umbrisoles endolépticos* ocupan conjuntamente el 56 % de la extensión de la cuenca. Estos suelos, con un perfil poco desarrollado (AC o AR) y un epipedión úmbrico, se sitúan preferentemente en zonas de pendiente acusada y su uso es forestal. En orden de extensión (24 %) le siguen los *Cambisoles dístricos (ántricos)* y *Umbrisoles háplicos (ántricos)*, con un perfil característico de tipo ABC, que se sitúan esencialmente en zonas de menor pendiente que los anteriores y debido a ello y a su mayor profundidad, sirven de asiento de las áreas agrícolas, de ahí que presenten evidencias de influencia humana causada por las prácticas de labranza, tales como una pérdida de color y del contenido de materia orgánica. El tercer grupo en orden de extensión corresponde a los *Umbrisoles háplicos (ferrálicos)* y *háplicos* (15 % del área) que se localizan en la parte más alta de la cuenca, encontrándose en cuarto lugar los *Umbrisoles háplicos (ántricos, ferrálicos)* y *Cambisoles ferrálicos (ántricos)* y *dístricos (ántricos)* (4 % del área). En las llanuras aluviales próximas al cierre de la cuenca aparecen *Fluvisoles* (aproximadamente 2 % de la superficie de la cuenca). Son



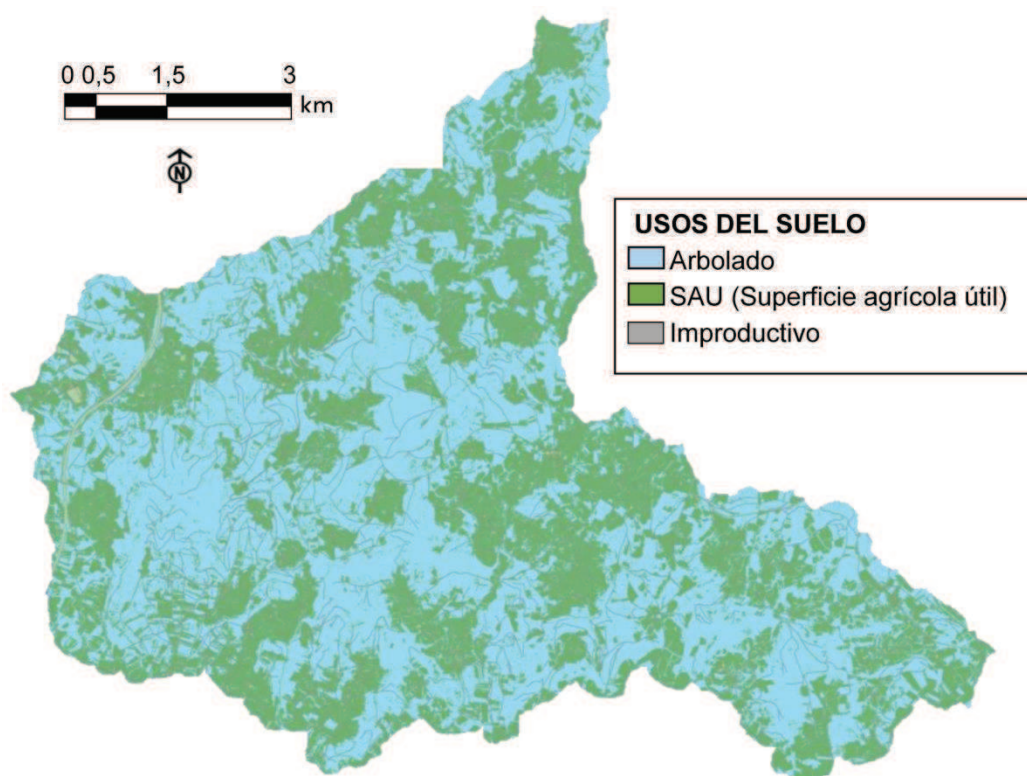
suelos jóvenes, cuya composición depende en gran medida de los materiales transportados por el río, y se encuentran dedicados fundamentalmente a praderas y pastos. Mucho menos representados están los *Umbrisoles epilépticos* (0,04 %) y *Umbrisoles gleicos* y *Gleysoles úmbricos* (0,02 %).



**Figura 6.** Distribución de los tipos de suelos en la cuenca de la cabecera del río Mero (IUSS Working Group WRB, 2015).

El uso del suelo (Fig. 7) es mayoritariamente forestal (53 %) con predominio del eucalipto (*Eucalyptus globulus*) sobre el pino (*Pinus pinaster*), y de éstos dos sobre las formaciones de robles y castaños, constituyendo la producción de madera el principal aprovechamiento de la misma, tal como sucede en el resto de la comunidad gallega. Además, la cuenca posee una densa vegetación de ribera, formada esencialmente por *Alnus glutinosa*, *Betula alba* y *Salix pp.* La vegetación de ribera ejerce un papel fundamental en el control de la erosión regulando los efectos de las avenidas y favoreciendo la depuración del agua. La superficie agrícola útil (SAU, 42 %: 38 % pradera y 4 % cultivo), está dedicada fundamentalmente a prados y praderas naturales (90 % de SAU), situándose estas últimas en áreas más o

menos húmedas, principalmente en las zonas de inundación, y se destinan a la producción de forraje para el consumo en verde, seco o ensilado. Los terrenos de cultivo se encuentran esencialmente destinados a cultivos forrajeros como el maíz y a cereal de invierno. Otros cultivos como las patatas, los nabos, las hortalizas o los frutales quedan relegados a pequeñas huertas familiares orientadas al autoconsumo. Las zonas impermeables y por tanto improductivas (viviendas, patios, caminos, carreteras y líneas del ferrocarril) son escasas (5 %) pero deben tenerse en cuenta por actuar como vías rápidas del transporte de escorrentía y por ser un nexo de unión entre las áreas productoras de sedimentos y metales hacia las aguas fluviales (Martínez-Carreras et al., 2012).



**Figura 7.** Distribución espacial de los usos del suelo en la cuenca de cabecera del río Mero.

Los usos agrícola y forestal se hallan entremezclados en toda la cuenca, sin embargo, la superficie agrícola útil predomina en tramos de la cabecera y en el cierre, encontrándose la mayor superficie arbolada en el tramo medio de la cuenca, en la zona suroeste. También destaca la vegetación en mosaico que muestran las áreas agrícolas,

encontrándose la mayoría de los terrenos de cultivo bordeados por praderas e incluso, en algunos casos, por pequeños muros de piedra, lo que en algún caso dificulta la conectividad de los terrenos de cultivo con la red de drenaje, que se traduce en una disminución del potencial efecto contaminante en las aguas superficiales.

El número de habitantes estimados para el área de estudio es de 2262 lo que supone una densidad de población de 35 habitantes/km<sup>2</sup>, pudiendo calificar este lugar como zona marcadamente rural según los criterios de la OCDE (1994), que señalan como municipios rurales aquellos con una densidad de población inferior a 150 habitantes/km<sup>2</sup>. La gran mayoría de las viviendas carecen de alcantarillado, de modo que las aguas residuales domésticas, principalmente las aguas fecales, se almacenan en pozos negros. Las aguas procedentes del desagüe de fregaderos y lavadoras se vierten directamente al suelo. El ganado predominante en la zona es el bovino (74 % de las reses de la cuenca de estudio; mayoritariamente vacas de ordeño concentradas en la cabecera de la cuenca), seguido del porcino, ovino y equino. Los residuos orgánicos (purines y estiércoles) generados fruto de la actividad agrícola-ganadera constituyen los abonos más frecuentemente empleados en la fertilización de las superficies agrarias de la cuenca, usando los fertilizantes minerales en apoyo a estos abonos orgánicos. Los purines se aplican esencialmente en los prados, mientras que los estiércoles se utilizan sobre los terrenos de cultivo, especialmente en las pequeñas huertas y en zonas de labradío destinadas a la producción de maíz. En general, la aplicación de purines en la cuenca se realiza a lo largo de todo el año. El ensilado es otra práctica que puede influir en la contaminación de las aguas, tanto debido a la filtración de efluentes procedentes de la fermentación del silo como a la generación de un volumen destacado de plástico que, en general, no es retirado adecuadamente. La cuenca carece de industrias y de actividades mineras.

### **3.1.2. TOMA DE MUESTRAS Y PREPARACIÓN**

#### **3.1.2.1. Muestreo de aguas**

Durante tres años hidrológicos (octubre de 2005 hasta septiembre de 2008) se recogieron un total de 753 muestras de agua del río, en el cierre de la cuenca, bajo diferentes condiciones de flujo: flujo base y episodios de escorrentía. Para ello se establecieron dos tipos de muestreo. En flujo base se realizó manualmente con una frecuencia quincenal, mientras que durante episodios de escorrentía, es decir, en

momentos en que el caudal experimenta un ascenso importante en un período breve de tiempo, el muestreo se efectuó con un muestreador automático modelo ISCO 6712 que incluye 24 botellas de polietileno de 1 litro (Fig. 8).



**Figura 8.** Muestreador de aguas automático ISCO 6712-FS.

La recogida de muestras con muestreador se inició una vez superado en 2-3 cm el nivel de agua previo al inicio de las lluvias y finalizó una vez que el nivel retornó a las condiciones iniciales. La frecuencia de muestreo durante cada evento experimentó variaciones entre eventos (osciló entre 2-8 horas), pues se trató de obtener muestras durante el ascenso, el pico y el descenso del limbo del hidrograma con el fin de capturar la variabilidad de las concentraciones de solutos a lo largo del evento. Se dispone al menos de 5 muestras por evento. Como se indica en el apartado 3.2.3.2.3. de esta memoria se consideró evento de escorrentía un incremento de caudal superior al valor de 1,5 en relación al caudal tomado como referencia, es decir al caudal inicial, que es el caudal existente al comienzo de los eventos de lluvia. Siguiendo este criterio se identificaron y estudiaron 50 eventos de escorrentía.

Para el muestreo se emplearon botellas cuyo proceso de lavado tras cada uso incluyó la inmersión en una solución de ácido nítrico al 10 % durante 24 h, seguida de al menos de un triple enjuague con agua Milli-Q. Además, en el caso del muestreo manual se realizó un enjuague previo a la toma de muestra empleando el agua a muestrear, mientras que el muestreador automático se programó para realizar un enjuague del tubo de succión inmediatamente antes de iniciar la recogida de muestras. Las muestras de agua se conservaron en nevera a 4 °C, a fin de evitar cualquier alteración química antes del análisis. Una vez en el laboratorio se procedió al acondicionamiento inmediato de las

muestras, a las cuales se le determinó pH, carbono orgánico disuelto, sólidos en suspensión y metales pesados.

### 3.1.2.2. Muestreo de suelos

El tipo de uso del suelo constituyó el criterio principal empleado en la planificación del muestreo de los suelos de la cuenca del Mero. Se ha procedido de esta manera con la intención de conocer los efectos del uso del suelo (cultivo, pradera, forestal) sobre las propiedades físico-químicas y sobre el contenido y distribución de metales en las diferentes fases geoquímicas de suelos y sedimentos del lecho del río. Para ello se tomaron 12 muestras compuestas (4 por cada uso del suelo) a una profundidad comprendida entre 0-20 cm, después de eliminar la capa de hojarasca y el horizonte O en los suelos forestales. Cada muestra compuesta está formada por 4-6 submuestras. Los puntos de muestreo se ubicaron próximos al cauce fluvial (*Fig. 1, Anexo 7*).

### 3.1.2.3. Muestreo de sedimentos fluviales

Se recogieron 4 muestras de sedimento superficial (0-5 cm) a lo largo del cauce fluvial, situándose los puntos de muestreo en la cabecera, en el cierre de la cuenca (donde se dispone de datos hidrológicos e hidroquímicos) y en dos puntos intermedios entre ambos, cubriendo aproximadamente una distancia de 27 km (*Fig. 1, Anexo 7*). Las muestras se recogieron en época de flujo alto con una pequeña pala de teflón. En cada lugar de muestreo se tomaron alrededor de 4-6 muestras y posteriormente se mezclaron para formar una muestra compuesta representativa de cada lugar de muestreo.

Tanto las muestras de suelos como las de sedimentos se trasladaron al laboratorio en bolsas de polietileno herméticamente cerradas. Posteriormente las muestras se secaron a temperaturas inferiores a 30 °C, tras lo cual se tamizaron con un tamiz de nylon de 2 mm de malla para separar la fracción de análisis (< 2 mm). Esta fracción se empleó para la determinación de las propiedades generales (pH, materia orgánica, nitrógeno, granulometría), para conocer el contenido de metales totales y para obtener la distribución de metales entre las diversas fases geoquímicas de suelos y sedimentos. Para la determinación de metales se utilizó la fracción menor de 2 mm en lugar de la fracción menor de 63 µm, como es habitual, con el fin de cuantificar metales en posibles revestimientos de arenas (revestimientos formados por óxidos de hierro). Para la

determinación del carbono orgánico, nitrógeno y metales, en ambas matrices ambientales, se trituro una pequeña porción de la fracción menor de 2 mm en un mortero de ágata hasta lograr la pulverización de la muestra.

## **3.2. MÉTODOS**

### **3.2.1. ANÁLISIS DE AGUAS**

#### **3.2.1.1. pH de las aguas**

El pH se determinó inmediatamente después de la llegada de las muestras al laboratorio empleando un pH-metro Crison micropH 2000 previamente calibrado, que está compuesto de electrodo de vidrio Ag-AgCl el cual mide la actividad de los iones  $H^+$ .

#### **3.2.1.2. Carbono orgánico disuelto**

Las medidas de carbono orgánico disuelto se realizaron sobre las muestras de agua filtradas (0,45  $\mu m$ ), utilizando un analizador de Carbono Total Shimadzu 5000A que realiza una combustión catalítica del carbono de la muestra produciendo  $CO_2$ . La cantidad de  $CO_2$  producido durante este proceso se mide mediante un detector de infrarrojo no dispersivo. La concentración del carbono orgánico disuelto se determina por diferencia entre el carbono total disuelto y el carbono inorgánico disuelto, obtenido por acidificación de la muestra, conversión en  $CO_2$  y posterior medida con detector de infrarrojo no dispersivo.

#### **3.2.1.3. Sólidos en suspensión**

Los sólidos en suspensión se obtuvieron por gravimetría siguiendo el método 2540-d del Standard Methods (APHA, 1998). En primer lugar se hacen pasar 100 mL de muestra adecuadamente homogeneizada a través de un filtro de membrana de nitrato de celulosa de 0,45  $\mu m$  de tamaño de poro, previamente lavado y seco. El residuo retenido se seca a 105 °C durante 24 horas hasta peso constante. Para asegurar la constancia de peso de los filtros se llevan una hora más a la estufa y se pesan de nuevo, repitiendo este procedimiento tantas veces como sea necesario. El aumento del

peso del filtro representa la concentración de sólidos en suspensión. Los resultados se expresan en  $\text{mg L}^{-1}$ .

#### **3.2.1.4. Metales pesados: totales, disueltos y particulados**

Los metales Al, Fe, Mn, Cu y Zn, totales y disueltos en las muestras de agua, se midieron por ICP-MS de alta resolución (Element XR magnetic field THERMO ELECTRON) siguiendo el método 3125 del Standard Methods (APHA, 1998). Para la determinación de la concentración total se digirieron 50 mL de muestra sin filtrar con agua regia (1 mL de  $\text{HNO}_3$  y 3 mL de HCl, ambos de elevada pureza) usando un bloque de grafito y calentando durante 80 minutos hasta alcanzar la temperatura constante de  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente el residuo se lleva a un volumen de 50 mL y se filtra a través de un filtro de membrana de  $0,45\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro. Para la determinación de las concentraciones de metales disueltos se filtraron las muestras, previamente a la medida, por un filtro de  $0,45\ \mu\text{m}$  y posteriormente se acidificaron con ácido nítrico (hasta alcanzar un pH inferior a 2) con el fin de evitar la precipitación de los metales. En ambos casos se efectuaron repeticiones por duplicado para testar la reproducibilidad.

Las concentraciones de metales particulados ( $> 0,45\ \mu\text{m}$ ;  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) se obtuvieron restándole a las concentraciones de metales totales las concentraciones de metales disueltos. También se calculó la concentración de metales en los sólidos en suspensión (expresada como peso de metal por peso de SS:  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) como la relación entre concentración de metales particulados ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) y sólidos en suspensión. Los resultados obtenidos con ICP-MS para las muestras se compararon con los obtenidos en la recta de calibrado elaborada con patrones de concentración conocida. Se consideraron calibraciones aceptables solo cuando los coeficientes de correlación fueron 0.995 o mayores. La reproducibilidad externa de las mediciones se comprobó realizando tres medidas. La exactitud y la precisión analítica se han comprobado mediante el análisis de una solución multielemental de Sigma-Aldrich (Fluka número 51844), encontrándose porcentajes de recuperación superiores al 80 % para todos los metales.

### 3.2.2. ANÁLISIS DE SUELOS Y SEDIMENTOS DEL LECHO FLUVIAL

#### 3.2.2.1. pH en agua y en KCl de suelos y sedimentos

Se determinó el pH de suspensiones de suelo/sedimento en agua y en KCl 0,1 N utilizando una relación suelo/solución de 1:2,5 siguiendo el método descrito en Guitián y Carballas (1976). Las medidas se realizaron mediante el uso de un pH-metro (Crison micropH 2000) previamente calibrado con disoluciones estándar, agitando mecánicamente con una barra agitadora durante las mismas.

#### 3.2.2.2. Materia orgánica total

El carbono orgánico de los suelos y de los sedimentos se determinó siguiendo el método de Sauerlandt, modificado por Guitián y Carballas (1976), el cual se basa en la oxidación de la materia orgánica de la muestra por vía húmeda con una mezcla de dicromato potásico y ácido sulfúrico [ecuación 3.1]. Posteriormente se realiza una valoración por retroceso del excedente de dicromato potásico con sulfato ferroso amónico (sal de Mohr,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), en presencia de ácido fosfórico para evitar las interferencias generadas por la presencia de hierro [ecuación 3.2]. La cantidad de carbono orgánico se obtiene a partir de la cantidad de dicromato reducido.



Para efectuar la determinación se pesó entre 0,5-1 g de muestra (según el caso) molida en molino de ágata y se introdujo en matraces Erlenmeyer de 250 mL, añadiendo 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y posteriormente 25 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1,8 N, agitando bajo el grifo para evitar un calentamiento excesivo. A continuación se tratan las muestras en estufa a 110 °C durante aproximadamente una hora y media, junto a un blanco preparado con iguales cantidades de los reactivos empleados. Posteriormente se dejan enfriar y se pasan a matraces aforados de 250 mL, enrasándolos con agua destilada. Una vez realizada la digestión se efectúa la valoración de las muestras, añadiendo 5 mL de disolución en un vaso de precipitados con 100 mL de agua destilada, unas gotas de



difenilamina como indicador y dos gotas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado. Seguidamente se valora con Sal de Mohr 0,2 N hasta viraje gris.

El contenido de materia orgánica se calcula multiplicando el valor del carbono orgánico por el factor de Van Bemmelen (1,724), el cual asume que la materia orgánica del suelo contiene un 58 % de carbono orgánico.

### 3.2.2.3. Nitrógeno total

El método empleado para la determinación del nitrógeno total del suelo y de los sedimentos fue el método clásico de Kjeldahl descrito en Guitián y Carballas (1976), que consiste en dos etapas: a) *digestión*, durante la cual se efectúa la destrucción de la materia orgánica de la muestra por hidrólisis ácida y la transformación del nitrógeno orgánico en sales amónicas. Para ello se pesó 1 g de muestra y se introdujo en un tubo Kjeldahl, añadiéndole 0,2 g de  $\text{CuSO}_4$ , 5 g de  $\text{KHSO}_4$  y 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado con un 3 % de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Los matraces se colocaron en un equipo de digestión hasta completar la digestión de la materia orgánica. De igual modo se preparó un blanco con las mismas cantidades de reactivos. Una vez enfriados los matraces se añaden 25 mL de agua destilada y se trasladan de uno en uno al destilador; b) *destilación*, durante la cual una vez añadido NaOH (30 mL al 40 %) a la muestra digerida se desplaza el amoníaco de las sales amónicas, que es arrastrado por corriente de vapor de agua y recogido sobre 5 mL de solución indicadora de ácido bórico (contiene rojo de metilo y azul de metileno), previamente ajustada a pH neutro. Posteriormente, el destilado se valora con ácido sulfúrico de concentración conocida.

### 3.2.2.4. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico tiene por objeto determinar la distribución porcentual de las partículas minerales del suelo o sedimento según su tamaño lo que, a su vez, permite determinar su textura. Se determinaron cinco fracciones: arcilla ( $< 2 \mu\text{m}$ ), limo fino ( $2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ ), limo grueso ( $20 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ ), arena fina ( $50 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$ ) y arena gruesa ( $200 \mu\text{m} - 2000 \mu\text{m}$ ).

El método utilizado es el método de la pipeta descrito en Guitián y Carballas (1976). Este método se basa en la diferente velocidad de sedimentación de las partículas según su tamaño en un medio líquido (Ley de Stokes). En primer lugar, deben destruirse los cementos orgánicos mediante la adición de una dosis determinada de

peróxido de hidrógeno. A continuación, se añade a la muestra HCl 1 N para disolver los compuestos de Fe y Al o los carbonatos que contribuyen a la agregación y posteriormente mediante lavados sucesivos con agua destilada se eliminan los cloruros. Seguidamente se procede a la dispersión de las partículas con un dispersante (mezcla de hexametáfosfato sódico y carbonato sódico) sometiéndolas a agitación durante 24 horas en un volteador mecánico. Después de la dispersión se tamizan las muestras en húmedo a través de una malla de 50  $\mu\text{m}$  para separar la arena (> 50  $\mu\text{m}$ ) del resto de las fracciones (< 50  $\mu\text{m}$ ). Las arenas se secan en estufa y una vez secas se lleva a cabo la separación de arena fina y arena gruesa por medio de un tamiz de 0,2 mm, pesando ambas fracciones. Las fracciones inferiores a 50  $\mu\text{m}$  se separan por sedimentación con la pipeta Robinson. Las alícuotas extraídas con la pipeta Robinson se secan y se pesan, determinando los pesos de las distintas fracciones por diferencia. La suma de todas las fracciones representa el total de las partículas inorgánicas de la muestra. La clasificación de la textura se efectuó siguiendo los criterios de la Soil Taxonomy.

### **3.2.2.5. Metales totales en suelos y sedimentos**

La determinación de metales totales implica, como etapa previa al análisis, la disolución y extracción de estos elementos retenidos en las distintas fases que constituyen el suelo o sedimento. Esta primera etapa se llevó a cabo mediante digestión por vía húmeda usando una mezcla de ácidos tal como indica el método 3052 de la USEPA (2009). Así, 1 g de muestra (< 2 mm y molida) se coloca en un vaso de teflón, se añaden 5 mL de agua regia (mezcla de HCl -37 %- y HNO<sub>3</sub> -65 %- en relación molar 3:1) y 1 mL de HF (40 %), se recubre el vaso con tapa de teflón y se calienta en placa calefactora, inicialmente a 70 °C durante una hora y posteriormente a 100 °C durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se añaden 5 mL de agua regia y se llevan las muestras a sequedad para eliminar el HF con el fin de evitar interferencias en el análisis de los metales. Las muestras secas se retiran de la placa calefactora, se dejan enfriar y se añaden 2 mL de HNO<sub>3</sub>, se calientan suavemente para facilitar la disolución del residuo y la mezcla resultante se transfiere a un matraz aforado de 25 mL que se enrasa con agua Milli-Q. Esa mezcla posteriormente se centrifuga y se decanta el sobrenadante que se conserva a 4 °C hasta la determinación de los metales. Para testar la reproducibilidad del método de digestión se realizaron duplicados.

La concentración de Al, Fe, Mn, Cu y Zn de la disolución resultante se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica con llama usando un equipo GBC 906 AA. Para el análisis de Fe, Mn, Cu y Zn se empleó la llama de aire-acetileno,

mientras que para el análisis del Al se utilizó la llama óxido nitroso-acetileno que es más energética y alcanza temperaturas de atomización más altas que la de aire-acetileno. La exactitud y la precisión analítica se han comprobado mediante el análisis de un material de referencia (NCS ZC 73004) y mediante el análisis por duplicado de cada muestra. Los coeficientes de variación de los cinco metales analizados fueron los siguientes: 3 % (Al), 4 % (Fe); 2 % (Mn), 2 % (Cu) y 3 % (Zn).

### 3.2.2.6. Fraccionamiento de metales en suelos y sedimentos

La movilidad y biodisponibilidad de los metales traza está condicionada por las formas químicas específicas o tipos de enlace. Por lo tanto, con el fin de evaluar su biodisponibilidad suelen determinarse las diversas fracciones de los metales en lugar de su contenido total. Sin embargo, a pesar de que se desarrollaron diversos procedimientos de extracción secuencial para muestras sólidas (suelos y sedimentos entre otros), no existe uniformidad en estos esquemas de fraccionamiento lo que hace que los resultados de diferentes estudios sean difícilmente comparables por las condiciones de operación tan variables de cada método, hecho que llevó a considerar las concentraciones de metales extraídas en cada etapa como “definidas de manera operativa”.

En este estudio, la técnica de extracción química secuencial utilizada fue la desarrollada por Cardoso Fonseca y Ferreira da Silva (1998) que consta de 6 etapas de extracción (Tabla 3):

*Etapa 1.* Se parte de 1 gramo de muestra sólida (suelo o sedimento) situada en un tubo de centrifuga al que se añaden 20 mL de  $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$  1 M a pH 4,5 y se lleva a cabo la extracción mediante agitación durante 10 horas a temperatura ambiente. Se separa el extracto del residuo sólido por centrifugación y decantación además de filtrado del líquido sobrenadante. Para evitar interferencias durante la determinación de los metales, el extracto se lleva a sequedad y posteriormente se solubiliza con 2 mL de  $\text{HNO}_3$  y se enrasa a un volumen de 25 mL en un matraz aforado con agua Milli-Q para posterior determinación de los metales. El extracto se almacena a 4 °C hasta su análisis. El residuo sólido de la etapa 1 se emplea en la siguiente etapa del esquema de fraccionamiento y así sucesivamente hasta efectuar la última extracción.

*Etapa 2.* Al residuo de la etapa 1 se añaden 20 mL de clorhidrato de hidroxilamina 0.1 M acidificado con  $\text{HNO}_3$  0.01 M a pH 2 y se agita durante 10 horas a temperatura ambiente, pasadas las cuales se centrifuga y se decanta (y filtra) el sobrenadante. Para

evitar interferencias de la hidroxilamina con la llama de aire/acetileno durante la determinación de los metales es necesario eliminar la hidroxilamina del extracto. Para ello el extracto filtrado se lleva a sequedad y seguidamente se solubiliza con 2 mL de  $\text{HNO}_3$  (65 %) hasta evaporación. Se añaden nuevamente 2 mL de  $\text{HNO}_3$  (65 %) y se enrasa en un matraz aforado de 25 mL con agua Milli-Q. El extracto se almacena a 4 °C hasta su análisis.

*Etapa 3:* Al residuo sólido de la etapa 2 se le añaden 40 mL de una mezcla de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 0,1 M y oxalato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,175 M a pH 3,3 y se lleva a cabo la extracción mediante agitación durante 10 horas a temperatura ambiente y en la oscuridad. Se separa el residuo del extracto por centrifugación y decantación del sobrenadante. El líquido sobrenadante se filtra y se lleva a un matraz aforado de 50 mL y se enrasa con la solución extractora. Para evitar interferencias de la solución extractora durante el proceso de medida de metales, se transfiere el contenido del matraz a un vaso de precipitados y se añaden 20 mL de agua regia, se calienta hasta la evaporación completa de la solución. Al residuo de la evaporación se le añaden 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se lleva a sequedad. Seguidamente se añaden 2 mL de  $\text{HNO}_3$  (65 %) y se enrasa a 25 mL en un matraz aforado con agua Milli-Q para la posterior determinación de los metales. El extracto se almacena a 4 °C hasta su análisis.

*Etapa 4:* Al residuo procedente de la etapa 3 se añade cuidadosamente 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35 %, para evitar una reacción violenta y con ello la pérdida de material. Se repitió la operación hasta añadir 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35 %, se agita manualmente y se calienta a 50 °C hasta evaporación. Al residuo de la evaporación se añaden 10 mL de acetato de amonio 1 M a pH 4,5 y se agita durante 1 hora. Se centrifuga y se filtra el sobrenadante, el cual se calienta a 50 °C hasta evaporación completa del acetato de amonio. Al residuo de evaporación se le añade 2 mL de  $\text{HNO}_3$  (65 %) y se enrasa a 25 mL en un matraz aforado con agua Milli-Q para la posterior determinación de los metales.

*Etapa 5:* Se añaden 40 mL de mezcla de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 0,1 M y oxalato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,175 M a pH 3,3, y se agita durante 10 horas bajo radiación ultravioleta. Posteriormente se procede del mismo modo que en la etapa 3.

*Etapa 6:* El residuo de la etapa anterior se somete a una digestión triácida. Se introduce en un vaso de teflón y se disuelve añadiendo 5 mL de agua regia (mezcla de HCl al 37 % y  $\text{HNO}_3$  al 65 %, en relación molar 3:1) y 1 mL de HF (40 %), se tapa el vaso de teflón y se calienta en placa calefactora a 40 °C durante 24 horas. Tras esta

etapa se destapa el vaso, se añaden 5 mL de agua regia y se lleva la muestra a sequedad para eliminar el HF y evitar interferencias en las determinaciones posteriores. Una vez que las muestras estén secas se retiran de la placa calefactora y se dejan reposar hasta que alcancen la temperatura ambiente, momento en el que se añaden 2 mL de HNO<sub>3</sub> al residuo, enrasándolo a 25 mL en un matraz aforado con agua Milli-Q. Las muestras se centrifugan y se decanta el sobrenadante y se enrasa a 25 mL con agua Mili-Q, conservando esta disolución a 4 °C hasta la determinación de los metales. Para testar la reproducibilidad del método de digestión se realizaron duplicados.

**Tabla 3.** Esquema de fraccionamiento de metales propuesto por Cardoso Fonseca y Ferreira da Silva (1998) para muestras sólidas.

Etapa	Fracción objetivo	Reactivo empleado	Tiempo de agitación y temperatura
1	Metales solubles en agua, intercambiables, específicamente adsorbidos unidos a carbonatos	Acetato de amonio (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ) 1 M a pH 4,5	10 horas T <sup>a</sup> ambiente
2	Óxidos de Mn	Clorhidrato de hidroxilamina (NH <sub>2</sub> OH. HCl) 0.1 M acidificado con HNO <sub>3</sub> 0.01 M, pH 2	10 horas T <sup>a</sup> ambiente
3	Óxidos e hidróxidos de Fe amorfos (también óxidos de Al y compuestos orgánicos amorfos)	Mezcla de ácido oxálico (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 0,1 M y oxalato de amonio (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,175 M, pH 3,3	10 horas T <sup>a</sup> ambiente Oscuridad
4	Materia orgánica oxidable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 35 %	Agitando a 60 °C hasta amortiguar la efervescencia
5	Óxidos de Fe (y de Al) cristalinos	Mezcla de ácido oxálico (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 0,1 M y oxalato de amonio (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,175 M, pH 3,3	10 horas Radiación ultravioleta
6	Residual (metales en la red cristalina de los minerales)	Ataque del residuo mediante digestión triácida (HNO <sub>3</sub> , HCl y HF)	24 horas 40 °C

La concentración de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en cada extracto se determinó por espectrofotometría de absorción atómica de llama usando las mismas condiciones que en el caso de los metales totales. La exactitud del procedimiento de extracción secuencial (suma de las extracciones secuenciales) se comprobó tomando como referencia la concentración total del elemento en cuestión. El porcentaje de recuperación

(concentración de metal obtenida por suma de las seis fracciones / concentración total de metal obtenida por medida directa) osciló entre 80 y 110 %, indicando buena concordancia entre la concentración de metal calculada por suma de fracciones y la concentración total de metal obtenida directamente por digestión ácida (apartado 3.2.2.5).

### **3.2.3. MONITOREO METEOROLÓGICO E HIDROLÓGICO Y ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN**

En este apartado se exponen de manera concisa las principales metodologías empleadas esencialmente para la obtención de datos de precipitación y caudal durante los tres años de estudio (octubre 2005-septiembre 2008) así como la metodología usada para la separación de eventos de lluvia-escorrentía a la vez que se describen los parámetros meteorológicos e hidrológicos utilizados para la caracterización de estos.

#### **3.2.3.1. Datos meteorológicos**

En las proximidades del área de estudio se encuentran dos estaciones meteorológicas gestionadas por Meteogalicia (organismo dependiente de la Xunta de Galicia) que se han utilizado para efectuar la caracterización climática de la cuenca. Se trata de la estación meteorológica de Mabegondo (Abegondo) que se sitúa a 94 m de altitud y se halla cerca del cierre de la cuenca, y de la estación de Olas (Mesía) situada a 401 m de altitud, en la zona sur de la cuenca de estudio. La instrumentación existente en estas estaciones proporciona datos de precipitación cada 10 minutos, así como registros diarios de temperatura, humedad relativa, radiación solar, horas de sol y velocidad del viento. Los datos diarios de temperatura, humedad relativa, radiación solar, horas de sol y velocidad del viento se emplearon únicamente para efectuar el cálculo de la evapotranspiración potencial anual usando la ecuación FAO Penman-Monteith (Allen et al., 1998).

Dado que la precipitación es altamente variable con la fisiografía, para la adecuada caracterización de la precipitación se instaló una red de tres pluviógrafos automáticos de balancín (0,2 mm de precisión) en diversos puntos de la cuenca (Fig. 3), que al igual que los de las estaciones meteorológicas permiten disponer de registros continuos de lluvia a intervalos diezminutales. Los datos de precipitación procedentes de estos tres

pluviógrafos se usaron para realizar los balances hídricos, así como para caracterizar los eventos pluviométricos. En esta tesis se define *evento pluviométrico* como un episodio lluvioso que va precedido y seguido por al menos 10 horas seguidas sin lluvias.

La precipitación media de la cuenca se calculó utilizando el método del cuadrado de la distancia recíproca (Nanía y Gómez-Valentín, 2006), en base a lo cual se considera que, la influencia que puede tener la precipitación registrada en un determinado punto de la cuenca sobre cualquier otro punto de la cuenca es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que separa dichos puntos. En este caso se calcula la influencia de la precipitación, para cada uno de los pluviógrafos que componen la red pluviométrica, sobre el centro de gravedad de la cuenca de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{D_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{D_i}} \quad [3.3]$$

donde  $P_i$  es la precipitación registrada en el punto donde está situado el pluviógrafo y  $D_i$  es la distancia entre el punto pluviométrico y el centro de gravedad de la cuenca.

A continuación se muestran los parámetros utilizados en la caracterización de los eventos de precipitación analizados en esta tesis.

- Precipitación total (mm): precipitación media registrada durante el evento.
- Duración del evento pluviométrico (h): tiempo que ocupa la precipitación que genera el evento.
- Intensidad máxima de precipitación ( $I_{max}$ ; mm h<sup>-1</sup>): valor más elevado de intensidad de precipitación en 10 minutos registrado durante el evento.
- Intensidad media de precipitación ( $I_{media}$ ; mm h<sup>-1</sup>): relación entre la precipitación total del evento (mm) y su duración (h).
- Precipitación antecedente (PA; mm): representa la cantidad de precipitación registrada a lo largo de un intervalo de tiempo determinado anterior al desarrollo del evento, tomando siempre como partida el día precedente a la fecha en la que se inicia el evento. Así, se emplea el término PA1d para expresar la cantidad de

precipitación registrada 1 día antes de iniciarse el evento, PA3d hace referencia a la recogida durante los tres días anteriores, PA5d extiende el intervalo de tiempo hasta los 5 días, y lo mismo ocurre con PA7d y PA15d, para llegar finalmente a PA21d, que representa la cantidad de precipitación registrada a lo largo de los 21 días que preceden al que marca el inicio del evento.

- Índice de precipitación antecedente (IPA): se utiliza para definir las condiciones del suelo previas al evento. Para obtener el valor de este índice se emplearon las fórmulas descritas por Gregory y Walling (1973) y Foster (1978):

$$IPA_i = K (IPA_{i-1}) + (P_i - 2) \quad [3.4]$$

donde  $IPA_{i-1}$  es el índice de precipitación antecedente para el día previo y  $P_i$  es la precipitación diaria total (mm). Para tener en cuenta la intercepción, se sustrajeron 2 mm de  $P_i$  para cada día de lluvia (Helvey y Patric, 1965).  $K$  es la constante de recesión, que normalmente varía entre 0,85 y 0,95 (Viessman et al., 1989), siendo el valor más empleado 0,90. En este caso se empleó la siguiente función de sinusoidad para explicar la estacionalidad del déficit de humedad del suelo.

$$K = 0,9 - (0,05 \cos\left(\frac{2\pi}{365} d_i - 2,96\right)) \quad [3.5]$$

donde  $d_i$  es el día juliano. De esta forma  $K$  varió entre 0,85 el día 21 de junio a 0,95 el 21 de diciembre.

### **3.2.3.2. Datos hidrológicos**

#### *3.2.3.2.1. Determinación del caudal*

El caudal viene definido por el volumen de agua que pasa a través de la sección transversal de un río por unidad de tiempo. La medición de los caudales a la salida de la cuenca resulta trascendente debido a que los hidrogramas derivados son el resultado final de todos los procesos que confluyen en la cuenca, y por ello, son una información imprescindible no solo para interpretar la respuesta hidrológica a escala de cuenca sino también en estudios de contaminación, ya que de él dependerán en gran parte las concentraciones de contaminantes en las muestras de agua.



Para la obtención de los datos de caudal del río Mero, se ha instalado en el cierre de la cuenca una estación de aforo con sección fluvial natural, dotada con un sensor de presión modelo ISCO 720 acoplado al muestreador automático modelo 6712 de la misma marca, descrito ya en el apartado 3.1.2.1 (Fig. 8). El sensor, que proporciona datos en continuo de la altura de la lámina de agua (nivel) expresada en m, ha sido programado para realizar una medida por minuto. A partir de estos datos minutales, el sistema calcula una media aritmética a intervalos de 10 minutos, siendo estos valores medios los que finalmente van a integrar los registros. Los datos diezminutales de nivel se transformaron en caudal a partir de una curva de gastos (relación nivel-caudal) lo que permite disponer de datos de caudal a intervalos de diez minutos.

Para la obtención de la curva de gasto se efectuaron aforos bajo diferentes condiciones de nivel. El caudal para establecer la curva de gasto se determinó por el método del área-velocidad, por ser el procedimiento recomendado por la Organización Meteorológica Mundial (WMO, 1980), que consistió en medir la velocidad de la corriente del río y la sección, calculando el caudal con la siguiente expresión:  $Q \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)} = A \times V$ , donde  $Q$  es el caudal,  $A$  es la sección y  $V$  la velocidad del agua. Debido a que la velocidad de un río no es uniforme, sino que varía tanto con la profundidad como a lo largo de la sección transversal, el método considera la posibilidad de dividir la sección del río en subsecciones obteniendo para cada una de ellas un caudal parcial y a partir de la suma de los caudales parciales se obtiene el caudal total. Las medidas de velocidad se realizaron con un molinete que consiste básicamente en una hélice que una vez sumergida gira impulsada por la corriente del río. Para realizar las mediciones a diferentes profundidades se acopló el molinete a una varilla. La varilla se apoya en el fondo del cauce y las distintas alturas de medición se obtienen desplazando el molinete a lo largo de la escala de fijación tantas veces como sea necesario para alcanzar el número de determinaciones requeridas.

#### 3.2.3.2.2. Separación de hidrogramas

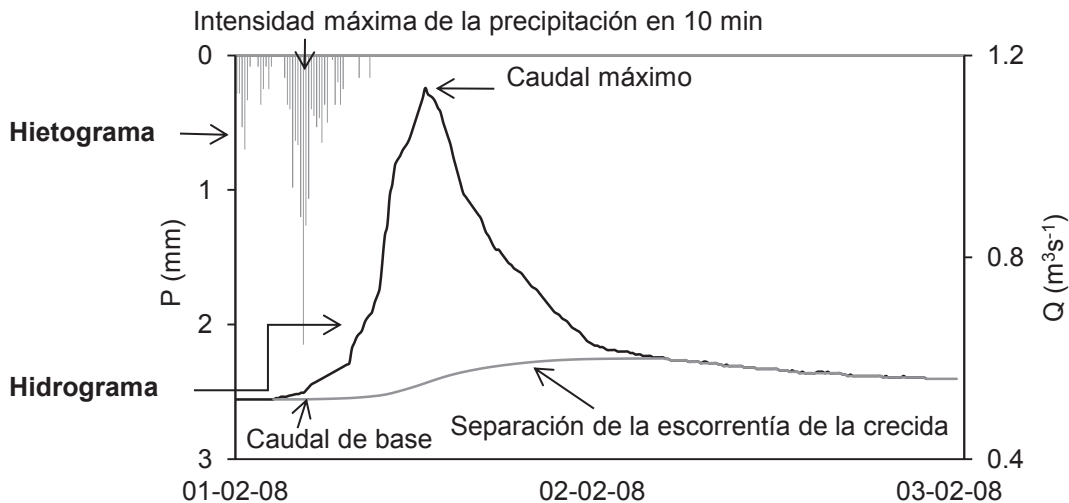
El hidrograma es una representación gráfica de las variaciones de caudal con respecto al tiempo. La Figura 9 representa un hietograma o diagrama de precipitación con su respectivo hidrograma. El hidrograma adopta distintas formas en función de las aportaciones que alimenten el caudal. Su estudio permite la obtención de una serie de variables derivadas que caracterizan a cada crecida y cuyo análisis ayuda a interpretar el comportamiento hidrológico de una cuenca. Hewlett y Hibbert (1967) proponen los

términos flujo rápido (*quick flow ó rapid flow*) y flujo lento (*delayed flow*) para separar el hidrograma en dos componentes, definidos en base a la rapidez con que alcanzan un punto de observación y no a la fuente que los genera. El flujo rápido hace referencia a la escorrentía directa, mientras que el flujo lento representa la parte de agua que percola hacia niveles más profundos del suelo para alcanzar a la corriente de agua subterránea, siendo por tanto este último componente el que mantiene el caudal en ausencia de lluvias.

Para la separación de la escorrentía directa del flujo base, en esta tesis se optó por utilizar un filtro (Arnold et al., 1995), que tiene como fundamento la siguiente ecuación:

$$q_t = \alpha q_{t-1} + \frac{(1 + \alpha)}{2} (Q_t - Q_{t-1}) \quad [3.6]$$

donde,  $q_t$  es la escorrentía directa filtrada al tiempo  $t$  ( $m^3 s^{-1}$ );  $q_{t-1}$  es la escorrentía directa al tiempo  $t-1$  ( $m^3 s^{-1}$ );  $\alpha$  es un parámetro del filtro;  $Q_t$  es caudal total al tiempo  $t$  ( $m^3 s^{-1}$ ); y  $Q_{t-1}$  es el caudal total al tiempo  $t-1$  ( $m^3 s^{-1}$ ).



**Figura 9.** Ejemplo de hietograma con su correspondiente hidrograma mostrando la separación de los dos componentes del flujo (escorrentía directa y flujo base) tras la aplicación del filtro de Arnold et al. (1995).

Dicha ecuación se utilizó tanto para la separación de flujos en crecidas como para la separación de flujos en el hidrograma anual, tomando  $\alpha$  valores en torno a 0.997 para la separación de las crecidas y 0.995 para la separación del hidrograma anual.

En la Figura 9 se muestra un ejemplo de la separación de flujos (escorrentía directa y flujo base) empleando el filtro utilizado en este estudio:

#### 3.2.3.2.3. *Delimitación de eventos de escorrentía y variables del caudal*

Se entiende por evento (episodio) de escorrentía o crecida un aumento, generalmente brusco, del caudal de un río en respuesta a una precipitación. Definir a partir de cuándo podemos considerar un aumento importante del caudal como evento de escorrentía y delimitarlo es tarea difícil y no exenta de impedimentos. Dado que en la revisión bibliográfica no se encontró un criterio consensuado para dicha definición, en este estudio se ha considerado *evento de escorrentía* todo aumento de caudal igual o superior a 1,5 veces el caudal de base al inicio del evento pluviométrico, entendiendo por evento pluviométrico un episodio lluvioso aislado por al menos 10 horas sin lluvias. Este es el criterio que se ha utilizado para identificar eventos de lluvia-escorrentía dentro de un hidrograma anual y en base a ello, durante los tres años de estudio se han identificado y estudiado 50 eventos de lluvia-escorrentía. Se ha elegido el valor de 1,5 por tratarse de una tasa de incremento empleada ya por diferentes autores que han analizado la respuesta hidrosedimentológica en pequeñas cuencas del Pirineo (García-Ruiz et al., 2005; Latrón et al., 2008; Serrano-Muela et al., 2008) y en la cuenca del río Corbeira en Galicia (Rodríguez-Blanco et al., 2012). Esta unificación de criterios debería facilitar la realización de comparaciones, con independencia de las condiciones del flujo base. El punto de inicio de la crecida se identificó como un cambio positivo y rápido del caudal, en tanto que el punto final se estableció en el nodo de intersección entre el filtro (ecuación 3.6) de separación de flujos y la rama descendente del hidrograma (Fig. 9). En algunos casos, en los que se registraron varias crecidas consecutivas, el final de una se consideró el inicio de la nueva.

Una vez delimitadas las crecidas y efectuada la separación de flujos del hidrograma del evento se calcularon las siguientes variables relacionadas con el caudal:

- Escorrentía directa (mm): cociente entre el volumen de agua de escorrentía directa y la superficie de la cuenca.
- Coeficiente de escorrentía (%): se define como la razón entre el volumen de escorrentía directa correspondiente a un hidrograma y el volumen de precipitación acumulado en el evento.

- Caudal de base ( $Q_i$ ;  $m^3 s^{-1}$ ): se refiere al caudal al inicio de la crecida.
- Caudal pico ( $Q_{max}$ ;  $m^3 s^{-1}$ ): se refiere al caudal más elevado registrado durante la crecida.
- Caudal medio durante la crecida ( $Q_{medio}$ ;  $m^3 s^{-1}$ ).
- Relación caudal pico-caudal inicial ( $Q_{max}/Q_i$ ): cociente entre el caudal máximo y el caudal inicial.
- Flujo base (%): proporción de flujo basal del evento en relación al flujo total del evento.
- Duración de la crecida (h): tiempo que transcurre desde el inicio del evento hasta el punto final de escorrentía directa.
- Tiempo de crecida (h): tiempo que transcurre desde el inicio hasta el caudal máximo.
- Tiempo de descenso (h): tiempo que transcurre entre el momento en que se alcanza el caudal máximo y el punto de retorno del caudal a las condiciones previas a la crecida.

### **3.2.4. CUANTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE DATOS**

#### **3.2.4.1. Cálculo de la carga de metales y de sólidos en suspensión**

Se describe brevemente el procedimiento empleado en la determinación de cargas de metales y de sólidos en suspensión en el agua del río, tanto en condiciones de flujo base como durante eventos de escorrentía.

En ausencia de episodios de escorrentía, la carga de cada metal (Al, Fe, Mn, Cu, Zn) y la de los sólidos en suspensión se calculó multiplicando la descarga acumulada (suma de la descarga separada por intervalos de 10 minutos) entre cada par de muestras consecutivas por la concentración resultante de promediar los contenidos de ambas muestras. Durante los episodios de escorrentía se aplicó también la misma metodología, es decir, la carga resultante de cada evento se obtuvo a partir de las concentraciones instantáneas y del caudal acumulado según la siguiente expresión:

$$\text{Carga} = \sum_{i=1}^n \Delta Q_i (C_{i-1} + C_i)/2 \quad [3.7]$$

donde  $\Delta Q_i$  es la descarga acumulada desde la última muestra que fue tomada,  $C_i$  es la concentración instantánea, y  $n$  es el número de muestras del evento.

También se determinó la carga de cada metal y de los sólidos en suspensión en la escorrentía directa del evento. Se calculó restándole a la carga total del evento (escorrentía directa + flujo base) la carga del flujo base del evento.

#### 3.2.4.2. Cálculo de la concentración de metales y sólidos en suspensión

La concentración media de cada metal en el agua del río y la concentración media de los sólidos en suspensión, durante los periodos de flujo base, se calculó como la media aritmética de las concentraciones obtenidas en periodo de flujo base, mientras que, durante los eventos de escorrentía se calculó como el cociente entre la carga total del parámetro considerado y el caudal total del evento de escorrentía.

#### 3.2.4.3. Coeficiente de partición

El coeficiente de partición ( $K_D$ ) se utiliza para conocer la distribución de la fracción metálica particulada y disuelta en el agua del cauce fluvial. Su valor se obtiene dividiendo la concentración total del elemento metálico en los sólidos en suspensión por su concentración en la fracción disuelta de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_D \text{ (L kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{concentración metálica en los sólidos en suspensión (}\mu\text{g kg}^{-1}\text{)}}{\text{concentración de metales disueltos (}\mu\text{g L}^{-1}\text{)}} \quad [3.8]$$

#### 3.2.4.4. Factor de enriquecimiento de metales en sólidos en suspensión

Para la determinación del grado de contaminación metálica de los sólidos en suspensión, resulta de gran importancia establecer el nivel de metales no antropogénicos, que pueden ser empleados como nivel de base o de fondo. Un método utilizado frecuentemente en la bibliografía para cuantificar la contaminación de metales

en los sólidos en suspensión (y en otras muestras sólidas, como por ejemplo los sedimentos de fondo o los suelos) es el llamado factor de enriquecimiento (FE) (Szefer et al., 1999; Grosbois et al., 2006). Consiste en la normalización de los metales medidos con respecto a metales de referencia, que se consideran conservativos debido a que se ven poco afectados por los procesos de meteorización y cuya contribución geogénica es mucho más probable que la antropogénica.

En esta tesis para el cálculo del FE se utiliza el Al como elemento de referencia, y el FE relativo al contenido de Al se determina considerando dos valores de referencia distintos: la composición media de rocas sedimentarias de grano fino según datos de Krauskopf and Bird (1995) y los valores del horizonte C de suelos de la zona de estudio tomados del Atlas Geoquímico de Galicia (Gutián et al., 1992).

El FE se calcula mediante la siguiente expresión:

$$FE = \frac{X_i / Al_i}{X_c / Al_c} \quad [3.9]$$

donde  $X_i$  y  $Al_i$  representan la concentración del metal X y el Al en los sólidos en suspensión, y  $X_c$  y  $Al_c$  son las concentraciones de los elementos de acuerdo a los valores de referencia empleados.

La interpretación que suele darse del FE es que si los valores son iguales o menores que la unidad no hay influencia antropogénica. Sin embargo, no existe uniformidad con respecto al valor a partir del cual se considera que hay un enriquecimiento significativo, situándolo algunos autores en valores de EFs mayores de 1, 2 e incluso 10 (Szefer et al., 1999; Sutherland, 2000, Tuncel et al., 2007).

#### **3.2.4.5. Tratamiento estadístico de los datos**

El estudio de la respuesta hidrológica, sedimentológica y de la exportación de metales se realizó fundamentalmente a escala de crecida aunque también se exploraron los resultados a escalas mayores como estacional y anual. A escala mensual el estudio se ha llevado a cabo fundamentalmente mediante el cálculo de las tasas de exportación de sólidos en suspensión y metales, mientras que a escala estacional y especialmente a escala de crecida se utilizó estadística paramétrica con distintas finalidades. También se utilizó estadística paramétrica para el estudio de los suelos y sedimentos fluviales en concreto para establecer diferencias entre usos del suelo, tanto en lo que atañe a las

propiedades físico-químicas de suelos y sedimentos como al fraccionamiento de metales en ambas matrices ambientales.

Previamente al uso de la estadística paramétrica se comprobó si los datos siguen una distribución normal. Para contrastar la normalidad se efectuaron dos pruebas: la prueba de Shapiro-Wilk cuando el número de datos fue igual o inferior a 50 y la prueba de Kolmogorov-Smirnov cuando el tamaño de la muestra fue superior a 50. Ambas pruebas están disponibles en el paquete estadístico gratuito de R-Commander. Los datos que carecen de una distribución normal se transformaron logarítmicamente. Una vez contrastada la normalidad de los datos, y en su caso efectuada la transformación logarítmica, se aplicaron con diferentes finalidades los siguientes test estadísticos:

- *Correlación de Pearson*. Tiene como objetivo establecer el grado de asociación entre variables analizadas. Se ha utilizado, por ejemplo, a escala de crecida para relacionar las variables meteorológicas e hidrológicas y también para relacionar las variables hidrometeorológicas con la exportación metálica y sedimentológica de la cuenca. En el caso de suelos y sedimentos para conocer posibles relaciones entre las propiedades físico-químicas y el contenido total de cada metal y entre fracciones de metales.
- *Regresión lineal múltiple*. Su finalidad es discernir dentro de un conjunto de variables explicativas cuáles son las que más influyen en la variable dependiente. Por ejemplo, se usó para establecer las principales variables hidrometeorológicas que determinan la respuesta hidrológica de la cuenca a escala de evento y también para averiguar qué combinación de variables hidrometeorológicas son las más influyentes en la exportación de sólidos en suspensión y de metales.
- *Análisis de la varianza (ANOVA)*. El ANOVA informa de si hay diferencias entre medias, pero no de cuáles son estas. Se usó para detectar posibles diferencias significativas entre las variables hidrometeorológicas que conforman los eventos, para comprobar si las distintas estaciones del año influyen o no significativamente en la exportación de sólidos en suspensión y en la exportación de metales. También se utilizó para testar el efecto del uso del suelo sobre las concentraciones de metales y sobre las fracciones de metales obtenidas por extracción secuencial.
- *Test Tukey*. Es un test de comparaciones múltiples que, una vez realizado el ANOVA, permite averiguar que medias difieren de cuáles otras. Se utilizó por

ejemplo para identificar tipos de eventos, concretamente para conocer entre qué tipos de eventos se presentan diferencias significativas en las variables hidrometeorológicas. En otros casos se aplicó para identificar las estaciones del año que muestran diferencias significativas en cuanto a la exportación de sólidos en suspensión y metales. También resultó útil para conocer sobre qué fracciones de metales influyen los usos del suelo.

- *Análisis tipo clúster*. Se utilizó para definir tipos de crecidas en base a las características pluviométricas e hidrológicas.



## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. ANÁLISIS DE LA RESPUESTA HIDROLÓGICA DE LA CUENCA (ANEXO 1)

Los metales pesados alcanzan los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.) por procesos naturales (meteorización y procesos de erosión y transporte) y por un amplio rango de actividades humanas. El contenido en metales en un suelo libre de interferencias humanas depende de la composición de la roca madre y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que lo forman. La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos son los determinantes de las concentraciones basales de metales en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota).

El desplazamiento y la deposición de metales pesados en ambientes naturales están dominados por los procesos hidrológicos, los cuales sufren fuertes oscilaciones espaciales y temporales. Esta variabilidad es el resultado de las características climáticas (cantidad, intensidad y distribución de la precipitación, procesos de evaporación, etc.), topográficas, geológicas, edáficas, etc., del área de drenaje (Denaix et al., 2001; Basta y McGowen, 2004).

El aporte de agua a las aguas subterráneas y a los cauces fluviales está controlado por una combinación de procesos que ocurren dentro de la cuenca. El flujo del arroyo resultante de la transferencia de la precipitación neta en la cuenca, puede incluir componentes de muy diversas vías hidrológicas: escorrentía superficial, escorrentía subsuperficial (poco profunda) con un tiempo de residencia dentro del suelo de pocos días, y agua subterránea con un tiempo de residencia de años o incluso décadas. La transferencia de metales de los suelos al curso fluvial puede ocurrir por escorrentía superficial, subsuperficial y por lavado a través del agua que se infiltra en los suelos. El predominio de una u otra vía de transporte dependerá de la naturaleza del metal y de las características de la cuenca (Foster y Charlesworth, 1996).

Especialmente en las cuencas bien vegetadas, como la que nos ocupa, no existe una relación directa entre lluvia y escorrentía. Por ello, antes de analizar la influencia de los episodios de lluvia-escorrentía sobre el aporte de metales al curso fluvial es imprescindible conocer el funcionamiento hidrológico de la cuenca. La respuesta hidrológica de una cuenca es el resultado de la combinación específica de varios

factores, y con ella se trata de establecer cómo se produce la conversión lluvia-escorrentía, qué factores influyen en esa transformación y su volumetría. La importancia de conocer el comportamiento hidrológico de las cuencas reside no solo en la posibilidad de estimar los recursos hídricos aportados por éstas y la respuesta ante eventos extremos y evitar de este modo riesgos por fuertes crecidas, sino también en conocer cómo los procesos hidrológicos gobiernan la variabilidad temporal de los metales, ya sea en fase disuelta o asociados a los SS, con el fin de reducir posibles impactos ambientales.

El estudio de cómo cada cuenca transforma la lluvia en escorrentía se puede realizar a diferentes escalas temporales (anual, estacional y a escala de evento). Resulta de especial interés estudiar los cambios producidos de evento a evento, de estación a estación, pues éstos dan una primera idea del funcionamiento hidrológico de la cuenca en condiciones diferentes. Así, como paso previo al estudio de la influencia de los eventos de escorrentía sobre el aporte de metales al cauce fluvial se planteó analizar las causas de la variabilidad anual y estacional de la relación lluvia-escorrentía e identificar los principales factores meteorológicos e hidrológicos que definen la respuesta hidrológica frente a eventos pluviométricos de diferente intensidad (respuesta hidrológica a escala de evento).

### **Respuesta hidrológica a escala anual**

Para el análisis de la respuesta hidrológica anual y estacional se consideró un periodo de 3 años hidrológicos (2005/06 - 2007/08) durante el cual se analizó la precipitación, la evapotranspiración potencial (ETP), la escorrentía y el coeficiente de escorrentía, definido este último como la relación entre la escorrentía directa y la precipitación. Se constató una elevada variabilidad interanual de las precipitaciones con 1131 mm en el año 2007/08 y 1840 mm en el año 2006/07, registrando un valor medio de 1398 mm. Aplicando el esquema del Instituto Nacional de Meteorología (INM, 1994), los dos primeros años entrarían en la categoría de *muy húmedo* y el último alcanzaría la calificación de *húmedo*.

La ETP promedio anual ascendió a 665 mm, variando entre 655 y 672 mm. Por término medio, del orden del 80 % de las precipitaciones se perderían entre el flujo del arroyo y la ETP, y el 20 % restante, considerando que no hay recarga, se asocian con procesos de interceptación. La escorrentía osciló entre 629 mm y 264 mm durante el segundo (2006/07) y tercer año hidrológico (2007/08) respectivamente, alcanzando un

valor medio de 439 mm, siendo la causa principal de esta marcada variación la alta variabilidad interanual de las precipitaciones, aunque otras características de la lluvia tales como distribución o intensidad a lo largo del año también podrían afectar a la respuesta hidrológica de la cuenca.

La cuenca se caracteriza por presentar bajos coeficientes de escorrentía anual, pues tan solo entre un 23 y 35 % de la precipitación que recibe (31 % de media) se transforma en escorrentía, reflejando la alta capacidad de infiltración de los suelos que la forman. Estos resultados concuerdan con los de Martínez-Cortizas et al. (1994), quienes estudiando los factores que influyen en la precipitación y en el balance hídrico del suelo en Galicia, estimaron para el conjunto de la cuenca del río Mero coeficientes de aportación hídrica del 30 % de la precipitación. También están en consonancia con los resultados de Rodríguez-Blanco et al. (2012) para la cuenca del río Corbeira que presenta características del medio físico similares a las de la cuenca de estudio. Sin embargo, la ligera variabilidad interanual resulta sustancialmente inferior a la referida por otros autores en cuencas húmedas del norte de España (Alfaro, 2004; Rial-Rivas et al., 2005; Zabaleta et al., 2007), los cuales han observado variaciones considerables en el valor del coeficiente de escorrentía anual en respuesta a diferencias en la cantidad y distribución de las precipitaciones.

Los resultados de la aplicación del filtro digital (Arnold et al., 1995) a los datos de caudal, para separar escorrentía directa de flujo base, ponen de manifiesto el predominio del flujo basal en el río (valor medio del 75 %: 65 - 81 %), lo que concuerda con las características de la cuenca: predominio de áreas forestales (53 %) y praderas (42 %) con suelos profundos y relativamente bien drenados que favorecen los procesos de infiltración. Más información sobre la respuesta hidrológica anual se encuentra en el **Anexo 1** (Tabla II, Fig. 2 y 3).

### **Respuesta hidrológica a escala estacional**

Para analizar la respuesta hidrológica estacional se computó la precipitación, ETP y escorrentía (escorrentía directa + flujo base) considerado que el otoño comprende los meses de octubre, noviembre y diciembre; el invierno los meses de enero, febrero y marzo; la primavera los meses de abril, mayo y junio; y el verano los meses de julio, agosto y septiembre.

Se observó que aunque las precipitaciones tienen lugar durante todo el año, se concentraron en otoño (media 37 %) e invierno (media 33 %), excepto en el último año en el que el otoño fue particularmente seco (14 %) y los mayores porcentajes de precipitación se registraron en la primavera (36 %) y en el invierno (35 %). La ETP mostró un patrón similar durante los 3 años hidrológicos, registrándose los valores más elevados en verano (40 % de la ETP anual), es decir coincidiendo con la estación más seca. La escorrentía alcanzó los mayores porcentajes estacionales en otoño e invierno (media: 64 % de la anual), excepto en el último año. A pesar de que la escorrentía tiende a incrementarse con la lluvia carece de un patrón estacional bien definido, esto es, no existe una relación lineal entre ambas (**Fig. 4, Anexo 1**). La distribución estacional de la lluvia y la evolución de la ETP a lo largo del año, que alcanzó los valores máximos cuando la lluvia fue baja, son los factores clave que explican las complejas relaciones lluvia-escorrentía a escala estacional. La dinámica estacional de estos dos parámetros (lluvia y ETP) promueve la sucesión de 3 periodos diferentes a lo largo del año: a) un periodo seco (verano) en el que la ETP supera a la precipitación, y bajo estas condiciones no se genera escorrentía; b) un periodo de transición (principios de otoño) en el que las precipitaciones abastecen de agua a los suelos de la cuenca (reserva de agua del suelo) y la respuesta hidrológica es limitada; c) un periodo húmedo, que comprende desde finales de otoño hasta el inicio de la primavera, en el que las reservas de agua de la cuenca ya se han repuesto y las pérdidas de agua por ETP son bajas en relación a la cantidad de precipitación; bajo estas circunstancias la mayor parte de la lluvia está disponible para generar escorrentía.

### **Respuesta hidrológica a escala de crecida**

Para llevar a cabo el estudio de la respuesta hidrológica a escala de crecida se han analizado 50 episodios de lluvia-escorrentía de los cuales el 86 % ocurrieron en el periodo otoño-invierno (**Anexo 1**). En esta tesis se entiende por flujo de la crecida, también denominada evento o episodio de escorrentía, la suma de flujo base y escorrentía directa (flujo superficial + flujo subsuperficial).

En primer lugar se efectuó un análisis de los eventos pluviométricos causantes de episodios de escorrentía con el fin de conocer las características de las precipitaciones que originaron los eventos de escorrentía. Para ello, se caracterizó la precipitación total (P), la duración (3,2 - 62,5 h es decir 0,1 - 2,6 días; valor medio: 25 h), la intensidad máxima alcanzada por la lluvia en un periodo de 10 minutos ( $I_{max}$ ), la intensidad media

de la precipitación ( $I_{media}$ ) y las precipitaciones acumuladas durante 1, 3, 5, 7, 15 y 21 días antes del evento de escorrentía (PA1d...PA21d), siendo estas últimas reflejo del estado de humedad de los suelos. Tanto las características de las precipitaciones causantes de los eventos como las precipitaciones antecedentes muestran una acusada variabilidad. Así, la  $P$  con un valor medio de 39,9 mm osciló entre 12,4 y 101,5 mm, la  $I_{max}$  fluctuó entre 0,5 y 8,9 mm y la  $I_{media}$  entre 0,7 y 5,8 mm  $h^{-1}$ . La precipitación acumulada un día antes del evento varió entre 0 y 51,6 mm, en tanto que la acumulada durante los veintidós días previos osciló entre 4 y 359,6 mm (**Tabla III, Anexo 1**).

En segundo lugar se analizaron las características hidrológicas de los eventos de escorrentía. Se procedió a la separación de los componentes del flujo y a determinar la contribución de los eventos al flujo total, para lo cual se aplicó el filtro digital descrito por Arnold et al. (1995). La escorrentía directa representa en promedio el 27 % del flujo de los eventos (osciló entre 2 y 49 %), lo que significa que todos los eventos están formados por una mayor proporción de flujo base (73 % en promedio del flujo total) que de escorrentía directa. Los parámetros hidrológicos considerados presentaron una marcada variabilidad: caudal máximo (0,4 - 21,2  $m^3 s^{-1}$ ), caudal inicial o caudal de base previo al inicio de las crecidas ( $Q_i$ : 0,3 - 5,7  $m^3 s^{-1}$ ), duración del evento (17,8 - 172,3 h, que equivalen a 0,7 - 7 días), duración del ascenso del evento (5,8 - 54,5 h), duración de la recesión del evento (9,5 - 154,2 h), escorrentía directa (0,1 - 24,9 mm; media 1,9 mm), coeficiente de escorrentía (0,7 - 25 %; media 3,5 %). Los bajos coeficientes de escorrentía se deben probablemente a la alta capacidad de infiltración del suelo, a la interceptación de la lluvia por la densa cubierta vegetal (aproximadamente el 53 % de la cuenca es forestal) y a la escasez de factores antropogénicos favorecedores del desarrollo de escorrentía, como son las superficies impermeables (5 % del área de la cuenca) y las tierras de cultivo (4 %).

Para identificar qué factores son los responsables de la alta variabilidad en la respuesta lluvia-escorrentía a escala de evento, se llevó a cabo un análisis de correlación de Pearson entre las variables pluviométricas e hidrológicas de los 50 eventos estudiados (**Tabla IV, Anexo 1**). Se puso de manifiesto que, además de la cantidad de lluvia, las condiciones antecedentes (especialmente caudal inicial y precipitaciones antecedentes: PA3d, PA5d, PA7d, PA15d, PA21d) son los principales factores que explican la respuesta hidrológica de la cuenca a escala de evento. A la vista de estos resultados, y con el fin de analizar el efecto combinado de estos factores ( $P$ ,  $Q_i$ , PA3d, PA5d, PA7d, PA15d, PA21d) sobre el coeficiente de escorrentía y discernir cuál de ellos tiene más influencia sobre dicha variable hidrológica, se aplicó un análisis

de regresión múltiple (**Tabla V, Anexo 1**). De la ecuación de regresión se deduce que la respuesta hidrológica fue altamente dependiente del caudal inicial al comienzo del evento ( $\beta = 0,84$ ) y, en menor medida, de la cantidad de lluvia ( $\beta = 0,18$ ). En definitiva, el comportamiento hidrológico de la cuenca, a escala de evento, depende más del caudal inicial al comienzo del evento que de las características de la lluvia.

Finalmente, para completar el estudio del comportamiento hidrológico de la cuenca se identificaron los tipos de crecida en base a las variables empleadas en su caracterización, que son las variables relacionadas con las condiciones que las producen, es decir las asociadas con la precipitación que las causó y las referidas al caudal. Así, teniendo en cuenta las características pluviométricas e hidrológicas mencionadas anteriormente se realizó un análisis de tipo clúster que permitió discriminar tres tipos de eventos, diferenciados principalmente por la cantidad de lluvia y por las condiciones de humedad antecedente (**Tabla VI, Anexo 1**). El tipo 1 comprende el 12 % de los eventos, todos de alta magnitud, formados con lluvias elevadas (media = 60,2 mm) y condiciones antecedentes húmedas (media PA15d = 224 mm, media PA21d = 303 mm). El tipo 2 (32 %) define eventos generados con lluvias considerablemente menores que las de los eventos de tipo 1 cuando la cuenca se encuentra en un estado bastante húmedo (media PA15d = 128 mm, media PA21d = 162,8 mm). Finalmente, el tipo 3 (56 % de los eventos) se caracteriza por bajos valores de lluvia antecedente (media PA15d = 36 mm, media PA21d = 52,5 mm) y de cantidad de lluvia (media = 29,9 mm).

De la observación de la forma de los hidrogramas generados por los 50 episodios estudiados, se puede señalar que independientemente de la magnitud de los eventos, los hidrogramas presentan un moderado ascenso y un prolongado descenso, sugiriendo que el flujo subsuperficial domina la escorrentía directa. Estas observaciones concuerdan con los resultados reportados por Hewlett y Hibbert (1967) y Jordan (1994), que señalan que el flujo superficial es un fenómeno extraordinario en zonas de clima templado húmedo, que solo tiene lugar en las grandes avenidas o en zonas sin cubierta vegetal. En la cuenca del río Mero, la generación de flujo subsuperficial se encuentra favorecida por la ocurrencia de precipitaciones en general de baja intensidad, fácilmente retenidas por los suelos de la cuenca, así como por la densa cubierta vegetal que presenta la cuenca.

La metodología empleada, resultados adicionales y discusiones se muestran en el **Anexo 1**.



## **4.2. CUANTIFICACIÓN DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN Y METALES EXPORTADOS DE LA CUENCA DEL RÍO MERO Y SU RELACIÓN CON LOS FACTORES HIDROCLIMÁTICOS (ANEXOS 2 Y 3)**

Una vez conocida la respuesta hidrológica de la cuenca a diversas escalas temporales se estudiaron los factores hidrológicos y pluviométricos que intervienen en la respuesta sedimentaria y en el flujo de metales a escala anual, estacional y de evento, pues la comprensión de los factores que rigen la exportación de sólidos en suspensión (SS) y metales es fundamental para evaluar y anticipar impactos sobre los cursos de agua.

Los ríos son sistemas dinámicos que responden a las características de la cuenca y transportan el agua y los productos del lavado y de la erosión generados en el continente hasta los océanos. Para prevenir impactos y proteger la calidad del agua superficial, ya sean ríos o bien aguas abajo de los ríos como embalses, estuarios, etc., es esencial conocer las cargas o flujos de materiales transportados por los ríos, así como los procesos que originan dichas cargas. Los estudios a nivel de cuenca permiten cuantificar las pérdidas de sedimentos, metales y otros materiales a los ríos, pero la inmensa mayoría de las investigaciones realizadas a este nivel han señalado la complejidad de los estudios a escala de cuenca, a causa del elevado número de factores y procesos que actúan simultánea y sucesivamente en la movilización, transferencia y almacenamiento de sedimentos, metales y otros elementos a dicha escala. Entre los principales factores implicados en estos procesos se encuentran: el tamaño de la cuenca (Restrepo et al., 2006), el tipo de suelos, la distribución espacial de los usos del suelo (Stegen et al., 2001), la pendiente, el porcentaje de áreas que funcionan como fuente o sumidero, la distribución y extensión de áreas ribereñas, la climatología, la geología y la hidrología (Miller et al., 2003; Neal et al., 2006; Kang et al., 2009). También se ha señalado el grado de conexión o continuidad espacial del área fuente de sedimentos y de metales con la red de drenaje (conectividad hidrológica) ya que determina la eficacia del tránsito de estos materiales a través de la cuenca (Rodríguez-Blanco et al., 2013). Otro aspecto a tener en cuenta a la hora de calcular cargas de materiales transportadas por los ríos es la metodología de muestreo, puesto que la estimación de pérdida de SS y metales frecuentemente se ha realizado a partir de muestreos periódicos aun cuando existe un creciente reconocimiento de que el

muestreo intensivo, especialmente durante eventos de precipitación, es crucial para cuantificar los SS y metales exportados de la cuenca y para identificar los procesos responsables de su aportación a los cauces. Diversos estudios constataron que un bajo número de eventos que ocurren todos los años son los responsables de una gran parte de los SS y metales exportados anualmente (Xue et al., 2000; Miller et al., 2003; Estrany et al., 2009; Soto-Varela et al., 2015).

Los mecanismos de transporte varían para cada metal, dependiendo de su abundancia, solubilidad o distribución en el tamaño de partícula, entre otros factores (Park et al., 2007; Pokrovsky et al., 2010). La mayor parte de los metales se incorporan a los ríos y arroyos de forma natural, procedentes de la alteración y disolución de óxidos, carbonatos y silicatos en suelos, pero también se señalan las actividades antropogénicas como causa de contaminación metálica de las aguas superficiales. Las posibles fuentes antropogénicas de metales en las cuencas rurales son las aguas residuales domésticas, la deposición atmosférica, las actividades agrícolas y ganaderas, y la erosión del suelo. La escorrentía de los suelos agrícolas constituye un factor relevante en la transferencia de metales a los cursos de agua, en particular en aquellos suelos en los que la fertilización inorgánica y la aplicación de purines es relativamente frecuente, por ser estos fertilizantes comúnmente fuente de metales (L'Herroux et al., 1997; Xue et al., 2000; Hejzman et al., 2009). Además, los purines bajo determinadas condiciones favorecen la solubilización de los metales presentes en el suelo al tiempo que contribuyen a la generación de escorrentía debido a su facilidad para formar costras superficiales, especialmente cuando se esparcen en superficie con tiempo seco. Los procesos de erosión que tienen lugar dentro de la cuenca son responsables de la transferencia de sólidos a los cursos de agua. A su vez, el transporte de metales puede estar asociado al de los sedimentos, ya que los metales tienden a adsorberse a las partículas sólidas (Horowitz et al., 1990; Miller et al., 2003). Una vez que los metales alcanzan el curso fluvial, ya sea en forma disuelta o particulada, se integran en los diferentes componentes del sistema acuático: agua, SS, sedimentos del lecho y biota. Así, los cursos de agua y en especial sus sedimentos, tanto de fondo como en suspensión no sólo actúan como vehículos del transporte de metales sino que constituyen una gran fuente de acumulación de metales pesados en el ambiente acuático.

La mayor variación en las concentraciones de SS y metales en ríos tiene lugar en los episodios de escorrentía (Xue et al., 2000; Miller et al., 2003; Rodríguez-Blanco et al., 2010b), durante los cuales se producen complejas interacciones entre propiedades

de los suelos, uso y manejo del suelo, condiciones de humedad antecedente y características de la lluvia. Pese a ello, a escala de cuenca son escasos los estudios que evalúan cambios en las concentraciones y flujos de SS durante eventos y mucho más escasos todavía los que evalúan flujos de metales, en particular en áreas rurales. Sin embargo, desde la perspectiva de la salud humana y animal y desde el punto de vista ambiental de calidad del agua, las concentraciones y formas de metales, así como la cantidad total perdida de fuentes no puntuales causan importantes preocupaciones tanto para la gestión de cuencas como para los usuarios del agua. La mayor parte de las investigaciones no tienen en cuenta los parámetros meteorológicos e hidrológicos, aun cuando se le reconoce un destacado papel en la exportación de sedimentos y metales. Por ejemplo, Miller et al. (2003) asociaron altas cargas de metales con caudales altos en dos cuencas agrícolas, mientras que Kang et al. (2009) relacionaron altas cargas de metales tanto con un aumento de las precipitaciones antecedentes como de las precipitaciones durante los eventos. Por lo tanto, las variaciones temporales de las concentraciones de dichos materiales entre eventos y durante los eventos, y las razones que llevan a que las concentraciones se incrementen con la escorrentía durante algunos episodios y en otros no, todavía están poco estudiadas. Por todo ello, existe una creciente necesidad de investigar adecuadamente el modo en que las áreas fuente de sedimentos y metales se acoplan con los parámetros meteorológicos e hidrológicos (Nagano et al., 2003; Ollivier et al., 2011) y cómo estos procesos gobiernan la variabilidad temporal de la exportación de SS y metales a escala de cuenca.

En la zona húmeda de España, las investigaciones sobre exportación de metales a escala de cuenca son escasos y la mayor parte se centran en la transferencia de metales a estuarios (Álvarez-Iglesias et al., 2006). En Galicia, los estudios que abordaron la exportación de metales en cuencas rurales hacia el sistema fluvial, además de escasos, inicialmente se basaron en un reducido número de eventos de lluvia-escorrentía (Taboada-Castro et al., 2002; Rodríguez-Blanco et al., 2009; Palleiro et al., 2012), lo que dificultó la identificación de procesos y patrones de exportación.

Así, en esta tesis en una primera etapa se cuantificaron los SS y los metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn) exportados durante 3 eventos de lluvia-escorrentía desde la cuenca de cabecera del río Mero al sistema fluvial. Se encontró que la carga de metales totales en el río varió entre elementos y entre eventos, siendo el Al el metal mayoritariamente exportado. La carga más elevada de cada metal y de SS se produjo en un evento formado con bajas precipitaciones pero con el suelo de la cuenca parcialmente

saturado. Más información acerca de las características de estos 3 eventos se muestra en el **Anexo 2**.

En una segunda etapa, y con el fin de conocer los factores hidroclimáticos que afectan al transporte de SS y a las concentraciones de metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn) disueltos y particulados (diferenciados con un sufijo “D” y “P”, respectivamente) en cuencas rurales, concretamente en la cuenca agroforestal de la cabecera del río Mero, se planteó un estudio mucho más exhaustivo, en el que se llevó a cabo el análisis de la variabilidad temporal del transporte de SS y metales a diferentes escalas de tiempo: escala anual, estacional y de evento (**Anexo 3**). De igual manera que en el caso del análisis de la respuesta hidrológica, para el análisis de la respuesta sedimentaria y exportación de metales a escala anual y estacional, se tuvo en cuenta el periodo comprendido entre los años hidrológicos 2005/06 y 2007/08 y, para el estudio de eventos, se consideraron los 50 eventos de lluvia-escorrentía generados durante ese periodo, cuya caracterización y respuesta hidrológica ha sido tratada anteriormente (**Anexo 1**). Esta investigación proporciona un conjunto de datos de gran importancia para el desarrollo de modelos empíricos. Tales modelos resultarán de utilidad para predecir la exportación de SS y metales en la cuenca mediante programas rutinarios de monitoreo de calidad del agua.

### **Exportación de sólidos en suspensión y metales a escala anual**

Se constató un predominio de los metales particulados (70 - 98 % según el metal) en relación a los disueltos, reflejando que el transporte de metales está ligado, en gran medida, al transporte de partículas. En general, la secuencia de exportación fue similar para ambas formas de metales (particulados y disueltos): Fe > Al > Mn > Zn > Cu. Se verificó una elevada variabilidad interanual tanto en la exportación de SS como en la de metales (**Tabla 1, Anexo 3**), siendo la exportación en el año hidrológico 2006/07 casi tres veces mayor para los SS (14,9 frente a 5,3 Mg km<sup>-2</sup>) y dos veces mayor para los metales particulados que en el año 2007/08 (ej. Fe<sub>P</sub> osciló entre 193 y 477 kg km<sup>-2</sup>). Las cargas de SS y de metales particulados siguieron la misma tendencia que la escorrentía, mientras que los metales disueltos mostraron patrones diferentes. A pesar de que la máxima exportación de SS y metales particulados ocurrió en el año más lluvioso y la mínima en el año de menos lluvia y escorrentía, el aumento de escorrentía no conlleva un aumento proporcional de la carga de SS y metales particulados. Por ello, se puede hablar de tendencias pero no de relaciones lineales, lo cual refleja que hay otros

factores afectando a la exportación de metales particulados y SS. Respecto a los disueltos, solamente aumentó la carga de  $Al_D$  con la escorrentía, quizás a causa del aumento de micropartículas de este elemento durante los años de mayor escorrentía. En contraste, las cargas más elevadas de  $Fe_D$  y  $Mn_D$  se encontraron en el año más seco (**Anexo 1**), debido probablemente a la presencia de estos metales en el flujo subterráneo, que a causa del mayor tiempo de residencia en las rocas y suelos que el agua superficial tendrá mayor poder de alteración de los minerales (Nagano et al., 2003; Navrátil et al., 2007).

La tasa de exportación media anual de SS y de metales en la cabecera del río Mero es análoga a la de la cuenca del Corbeira, cuyas condiciones geomorfológicas, climáticas, y de uso y manejo de la tierra son similares a las de este estudio, así como también el método de cálculo de la carga. Sin embargo, la tasa de exportación de SS ( $10,5 \text{ Mg km}^{-2}$ ) se puede calificar de baja cuando se compara con los resultados de Walling et al. (1997) para la cuenca Dart, UK ( $58 \text{ Mg km}^{-2}$ ). La baja escorrentía superficial de la cuenca del Mero (**Anexo 1**) junto con la escasa proporción de tierras de cultivo bien conectadas con el cauce fluvial, probablemente limitan la exportación de SS con respecto a la cuenca Dart.

### **Exportación de sólidos en suspensión y metales a escala estacional**

Los SS solo presentaron un patrón estacional común durante los dos primeros años del estudio (**Fig. 2, Anexo 3**), registrándose las cargas más elevadas durante el otoño (46 y 67 % de la exportación anual para 2005/06 y 2006/07 respectivamente), mientras que en el tercer año la mayor exportación ocurrió en primavera (76 % de los SS de ese año). Las mayores precipitaciones registradas en los dos primeros otoños (536 y 936 mm) en relación a el tercer otoño (123 mm) así como la mayor cantidad de lluvia registrada en primavera del tercer año (381 mm) frente a la primavera del primer y segundo año (93 y 213 mm respectivamente) podrían explicar estas diferencias. Diversas observaciones visuales efectuadas en la cuenca permitieron comprobar que el mayor transporte de SS ocurre cuando la lluvia es alta y la cubierta vegetal es escasa, lo cual es frecuente en otoño y primavera, coincidiendo con la recogida y siembra del maíz, respectivamente.

Para conocer si existen diferencias significativas en la carga media de SS y de metales entre estaciones se aplicó un ANOVA, el cual reveló diferencias significativas en la carga de SS y en la de metales entre estaciones (excepto para Fe, Mn y Zn disueltos).

Para discernir entre qué estaciones existen tales diferencias se utilizó el test de Tukey, que indicó que tanto las cargas medias de SS como las de los metales particulados fueron significativamente mayores en otoño e invierno que en verano ( $p < 0,05$ ), tal como ocurrió con la lluvia y el caudal. De hecho, el transporte de SS y el de metales particulados se relacionó positiva y significativamente con la lluvia y con el caudal ( $p < 0,01$  en ambos casos). En la fracción disuelta, las cargas medias de  $Fe_D$ ,  $Mn_D$  y  $Zn_D$  no mostraron patrones estacionales, como se indicó anteriormente, en tanto que las de  $Al_D$  y  $Cu_D$  siguieron un patrón similar al de su forma particulada siendo mayores en otoño que en verano ( $p < 0,05$ ), y al igual que en los particulados, las cargas de  $Al_D$  y  $Cu_D$  se relacionaron con la lluvia y con el caudal ( $p < 0,01$  para ambos). El hecho de que  $Al_D$  y  $Cu_D$  sigan la misma distribución que la de su forma particulada puede reflejar la presencia de estos metales en formas coloidales, ya que en este estudio se emplearon filtros de  $0,45 \mu m$  para separar los sólidos de la fracción disuelta. Más información acerca de los valores de las correlaciones se encuentra en el **Anexo 3**.

### **Exportación de sólidos en suspensión y metales a escala de crecida**

En lo referente a la contribución de los eventos a la exportación total de metales y SS (considerando los tres años de estudio), se encontró que la mayor parte de las cargas de SS y de metales se exportaron en un corto periodo de tiempo, a causa de que la duración total de los eventos fue tan solo de 100 días, es decir representan menos del 10 % del periodo de estudio. Los eventos contribuyeron al 63 % de la carga total de SS. Para los metales particulados la contribución de los eventos osciló entre un 38 y un 61 %, en el siguiente orden:  $Zn_P < Mn_P < Cu_P < Fe_P < Al_P$ , siendo el  $Zn_P$  el único de los metales particulados cuya exportación fue mayor en flujo base que durante eventos de escorrentía (**Fig. 3, Anexo 3**). La mayor contribución de los eventos a la exportación de  $Al_P$  y  $Fe_P$  concuerda con la mayor abundancia de estos elementos en los suelos de la cuenca, los cuales se encuentran fundamentalmente asociados a las fracciones menos móviles tal como se indica en los **Anexos 7 y 8** y, por tanto, resultarán más susceptibles a la erosión y al transporte físico como partículas que los restantes metales. Respecto a los metales disueltos, los eventos exportaron entre el 27 y el 49 % de la carga total, con el siguiente orden:  $Fe_D < Cu_D < Mn_D < Al_D < Zn_D$ . Esto indica que el transporte de metales disueltos está ligado al flujo base, mientras que el de metales particulados está asociado a los eventos de escorrentía.

La carga total de SS y de metales entre eventos es altamente variable (**Tabla 3, Anexo 3**). La carga de SS osciló entre  $< 0,1$  y 118 Mg, con un valor medio de 20 Mg. La carga de metales está dominada por los particulados. Tanto las cargas máximas de metales particulados como de metales disueltos, superaron en 2 órdenes de magnitud a las mínimas. Por ejemplo, las cargas de  $Al_P$  y  $Fe_P$  oscilaron entre  $< 1$  y 4500 kg, con valores medios cercanos a 600 kg. Al analizar la distribución de la exportación durante los eventos se comprobó que, un elevado porcentaje de la escorrentía y de la carga de SS y de metales generados durante eventos tiene su origen en un reducido número de eventos (**Fig. 4, Anexo 3**). De hecho, más del 80 % de la carga de SS y más del 75 % de los metales se exportaron en menos de la mitad del tiempo de duración de todos los eventos. Alrededor del 82 % de la carga de metales particulados se transportó tan solo en 15 eventos de los 50 analizados (30 % del total), que representan aproximadamente el 40 % de las precipitaciones y el 74 % de la escorrentía total de los eventos. Los metales disueltos presentaron más diferencias entre sí que los particulados en lo que refiere a los porcentajes de exportación en eventos. Así, 15 eventos exportaron el 74, 66, 85, 74 y 87 % de  $Al_D$ ,  $Fe_D$ ,  $Mn_D$ ,  $Cu_D$  y  $Zn_D$ , respectivamente.

### **Factores hidroclimáticos que influyen en las cargas de sólidos en suspensión y metales durante crecidas**

Con el fin de estudiar la influencia que pueden ejercer algunos factores hidrometeorológicos sobre la carga de SS y de metales particulados y disueltos a escala de crecida, se analizó la relación entre la carga de dichos materiales con algunas variables pluviométricas (precipitación, intensidad máxima y media de las precipitaciones, precipitaciones antecedentes 1, 3, 5, 7, 15 y 21 días antes del evento) e hidrológicas (escorrentía, caudal máximo, inicial y medio, relación caudal máximo/caudal inicial) de los 50 eventos estudiados (**Tabla 4, Anexo 3**).

Los resultados de la matriz de correlación de Pearson revelaron un elevado número de correlaciones significativas y positivas entre los parámetros analizados, especialmente para la carga de SS y metales particulados, los cuales correlacionaron entre sí y con todas las variables hidrometeorológicas, excepto con la intensidad media de la lluvia, la cual no ejerce influencia alguna en la respuesta hidrológica de la cuenca. En términos generales, se obtuvieron correlaciones más elevadas para las cargas de SS y de metales particulados con las variables hidrológicas que con las pluviométricas, lo que quiere decir que las cargas de dichos materiales están más ligadas a la capacidad

de transporte que a las características de las lluvias. De las buenas correlaciones entre cargas de metales particulados y carga de SS se puede inferir que, en esta cuenca, es posible estimar la carga de Al, Fe, Mn, Cu y Zn particulados en eventos a partir de la carga de SS exportados durante los episodios de lluvia-escorrentía. Las cargas de metales disueltos se relacionan con todas las variables hidrológicas, con la precipitación y con la carga de SS y además,  $Al_D$ ,  $Fe_D$  y  $Cu_D$  con las precipitaciones antecedentes.

A pesar del gran número de relaciones establecidas entre las cargas de SS y de metales con los parámetros hidroclimáticos, se observó una considerable dispersión en los datos indicando que la exportación de SS y de metales durante eventos no se puede explicar adecuadamente por una sola variable, sino que hay un conjunto de variables hidrometeorológicas que influyen en la exportación de tales materiales. Para conocer el efecto combinado de varias variables hidrometeorológicas sobre la variabilidad de la carga de SS y de metales particulados y disueltos a escala de crecida, se aplicó una regresión múltiple considerando el conjunto de variables hidroclimáticas que presentaron correlaciones significativas con la carga.

Los resultados de las regresiones múltiples (**Tabla 5, Anexo 3**) mostraron que el efecto combinado del caudal máximo y el caudal de base al inicio de las crecidas, que es un indicador de las condiciones de humedad antecedente de la cuenca, aumentó la varianza explicada para la carga de SS, siendo esta del 82 %. Las cargas de los metales particulados, excepto la del  $Zn_P$ , se rigen fundamentalmente por la escorrentía y la precipitación antecedente un día antes del evento, oscilando la varianza explicada entre el 66 % del  $Cu_P$  y el 77 % del  $Al_P$  y  $Fe_P$ , mientras que la carga de  $Zn_P$  se asocia más al caudal máximo y a la precipitación, siendo la varianza explicada por dicha combinación del 78 %. En cuanto a los metales disueltos, la carga de  $Al_D$  estuvo altamente influenciada por la escorrentía y por la relación caudal máximo/caudal de base al inicio del evento (84 % de la varianza), en tanto que la carga de  $Mn_D$  se atribuye parcialmente al caudal máximo y al inicial (31 % de su varianza). Con respecto al  $Fe_D$ ,  $Cu_D$  y  $Zn_D$ , el uso de regresiones múltiples no proporcionó información adicional a la de las regresiones simples.

El hecho de que las variables hidrometeorológicas no expliquen toda la variabilidad de las cargas de SS y metales puede deberse a otros factores. Por ejemplo, el grado de conectividad entre la fuente de sedimentos y la red de drenaje podría ser una de las causas. También las diferentes fuentes de SS (erosión del suelo, resuspensión de



partículas dentro del cauce, intercambio de metales entre sedimentos y columna de agua, etc.) podrían alterar las cargas de SS y metales.

Finalmente indicar que los resultados revelan que una fracción sustancial de los metales estudiados se asoció con los SS, lo que sugiere que la sedimentación dentro de la cuenca puede ser una práctica de manejo adecuada para reducir la carga metálica en el río Mero. Además, este estudio resalta la necesidad de cuantificar cargas de metales bajo diferentes condiciones hidrológicas a causa de que cambios hidrológicos pueden ocasionar picos de cargas críticas. Un análisis detallado de la metodología aplicada, así como resultados de estudios adicionales y detalles de la discusión se muestran en el **Anexo 3**.

#### **4.3. CONCENTRACIÓN DE METALES EN FLUJO BASE Y EVENTOS Y RELACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN CON LAS VARIABLES FÍSICO-QUÍMICAS (ANEXOS 4 Y 5)**

Cuantificadas las cargas de metales y SS exportados de la cuenca y analizados los factores que intervienen en la exportación, se procedió a determinar los niveles de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en el agua del río, así como a explorar en qué medida influyen determinadas variables fisicoquímicas (pH, carbono orgánico disuelto -COD- y SS) sobre el coeficiente de partición ( $K_D$ ) de dichos metales.

La geoquímica de las rocas ejerce el control primario en el contenido y distribución de los metales pesados en la mayor parte de la superficie terrestre, con notables excepciones en las áreas contaminadas por la actividad humana. Durante la alteración de las rocas, los metales son transferidos a los suelos, pudiéndose acumular localmente en algunas zonas. Por ejemplo, minerales fácilmente alterables como anfíboles y biotita, frecuentes en rocas ígneas y metamórficas, tras su alteración liberan al suelo cantidades importantes de Mn, Fe, Cu y Zn. Adicionalmente, la vegetación juega un papel activo en el ciclo global de los metales. Los metales pueden quedar retenidos en el suelo o bien ser movilizados en la solución del suelo y también ser arrastrados y transportados por acción del agua de escorrentía e incorporarse al sistema fluvial distribuyéndose entre la columna de agua, partículas suspendidas y sedimentos de fondo. En las aguas superficiales, el transporte de metales se produce en forma disuelta y/o asociados a los SS, que básicamente se componen de oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso,

materia orgánica y minerales de la arcilla (Horowitz, 1991). Ambas fases (sólida y disuelta) están en equilibrio, y las concentraciones de metales se rigen por procesos de meteorización física y química, erosión del suelo, actividades antropogénicas, y también por reacciones de precipitación o adsorción a los SS o a los sedimentos del lecho del río (Viers et al., 2009). En las zonas rurales, la incorporación de estiércoles y purines a los suelos como abonos orgánicos y la aplicación de fertilizantes inorgánicos pueden aumentar el contenido de metales en los suelos y alcanzar el curso fluvial al ser transportados en las aguas de escorrentía o lixiviados hacia las aguas subterráneas (Franco et al., 2006).

La importancia de los SS como indicadores de la calidad del agua fue señalada por diversos autores (Miller et al., 2003; Demirak et al., 2012), y es ampliamente reconocida la tendencia que tienen los metales a asociarse con los SS, los cuales no solo actúan como vehículos del transporte de metales sino que constituyen una fuente de acumulación de metales en el medio acuático. La afinidad relativa de los metales por diferentes tipos de sólidos se puede describir cuantitativamente mediante coeficientes de partición, un cociente que compara la cantidad de metal en la fase sólida con la cantidad de metal en fase disuelta. El coeficiente de partición en los sistemas naturales está influenciado por diversos procesos geoquímicos, incluyendo alteración de minerales, pH, el transporte por el COD o SS, reacciones redox, precipitación, disolución y procesos de adsorción/desorción, los cuales a su vez están ligados a los procesos hidrológicos de la cuenca (Shafer et al., 1997; Miller et al., 2003; Nguyen et al., 2005).

Las investigaciones sobre el  $K_D$  en ambientes acuáticos naturales o ligeramente impactados, en los que los niveles de metales son determinados por la roca madre, el clima y el contenido de materia orgánica, entre otros, son escasas. De ahí que los niveles y formas de metales transportados en ríos no contaminados y los factores y mecanismos que rigen su distribución entre fases (particulada y disuelta) en esos entornos sea poco conocida, lo que impide hacer estudios comparativos entre cuencas. No obstante, los esfuerzos por entender los procesos que controlan los niveles de metales en ríos de cabecera están aumentando como consecuencia de la aplicación de la Directiva Marco del Agua.

En términos generales, el principal objetivo de nuestra investigación es analizar los niveles y la variabilidad temporal de las concentraciones de metales (Al, Fe, Mn, Cu, y Zn) en las aguas de cabecera del río Mero bajo dos regímenes de caudal: flujo base y eventos de lluvia-escorrentía. De forma más detallada, los objetivos específicos son: (i)

determinar los niveles de metales particulados y disueltos y su variación temporal, así como su distribución entre la fase sólida y disuelta ( $K_D$ ), tanto en flujo base como en eventos de escorrentía, (ii) analizar la variabilidad de las concentraciones de metales con el caudal, (iii) determinar la influencia del pH, COD y SS sobre el coeficiente de partición de metales bajo las dos condiciones hidrológicas mencionadas, y (iv) calcular el factor de enriquecimiento de los SS.

Esta investigación se basa en la hipótesis de que los cambios en el coeficiente de partición de metales y en los vectores de transporte (pH, COD, SS) están ligados a procesos hidrológicos específicos de la cuenca. Por esta razón, el programa de muestreo se estructuró en base a dos tipos de condiciones hidrodinámicas: caudales altos y bajos. El estudio se llevó a cabo durante los tres años hidrológicos señalados en el capítulo anterior (2005/06 - 2007/08), analizando 55 muestras en flujo base y 50 eventos de lluvia-escorrentía. Esta amplia base de datos es importante para el desarrollo de modelos basados en el coeficiente de partición, los cuales serán de utilidad para establecer medidas de gestión del agua.

### **Concentraciones de metales particulados y disueltos en flujo base y eventos**

Las concentraciones de metales y los parámetros fisicoquímicos mostraron considerables diferencias en función de las condiciones hidrológicas, con la excepción del pH que arrojó valores medios similares en eventos y en flujo base (6,8 y 7 respectivamente) (**Tabla 1, Anexo 4**). SS y COD presentaron valores medios significativamente mayores durante eventos (SS: 64,6 mg L<sup>-1</sup> frente a 3,7; COD: 3,1 mg L<sup>-1</sup> frente a 1,9;  $p < 0,05$ ). En general, las concentraciones medias de los metales particulados y disueltos resultaron mucho más elevadas en eventos que en flujo base (excepto Mn<sub>D</sub>), en particular las de Al<sub>P</sub> y Fe<sub>P</sub>, que superaron en un orden de magnitud a las de flujo base. Lo mismo ocurrió con el rango de variación, que a pesar de ser amplio en flujo base tanto para los particulados como para los disueltos, la diferencia entre concentraciones máximas y mínimas fue mucho más acusada en eventos (excepto Cu<sub>D</sub>). A la vista de que existe una alta variabilidad en las concentraciones de metales en ambas condiciones hidrológicas, se concluye que para obtener concentraciones precisas de metales particulados y disueltos en sistemas fluviales es necesario realizar muestreos detallados bajo diversas condiciones hidrodinámicas, haciendo especial hincapié en los eventos de escorrentía.

Las concentraciones medias de disueltos y particulados siguieron la misma secuencia en flujo base y en eventos ( $Fe > Al > Mn > Zn > Cu$ ), excepto  $Zn_D$  que en eventos superó ligeramente al  $Mn_D$ . Por otra parte, se observó un predominio de los metales particulados sobre los disueltos en ambas situaciones hidrológicas, sugiriendo que el transporte de estos metales está ligado al transporte de partículas, como se cita frecuentemente en la bibliografía (Walling y Webb, 1985; Rodríguez-Blanco et al., 2009; Soto-Varela et al., 2014).

Los niveles de metales disueltos, con independencia del régimen de caudal, resultaron comparables a los niveles de referencia propuestos por Meybeck et al. (1992) para ríos no contaminados, excepto el  $Zn_D$  que mostró concentraciones ligeramente más elevadas en el río Mero, debido probablemente a la mayor abundancia de este elemento en los esquistos de la cuenca. En cualquier caso, todos se hallan dentro del rango valores reportado por Martin y Whitfield (1983) para ríos mundiales.

### **Análisis estacional de las concentraciones de metales particulados y disueltos**

Las concentraciones de metales presentaron una gran variabilidad estacional entre años, excepto el  $Fe_D$ . En flujo base las concentraciones medias más elevadas de  $Al_P$ ,  $Fe_P$  y  $Mn_P$  se registraron en invierno del año hidrológico 2005/06, en otoño del 2006/07 y en primavera del 2007/08, coincidiendo generalmente con las estaciones que presentaron las concentraciones más altas de SS (**Fig. 3, Anexo 4**). El hecho de que estos tres metales sigan una tendencia similar a la de los SS podría reflejar el origen natural de estos elementos (litológico/edáfico), pues el Al es un componente mayoritario de los minerales de la arcilla y de aluminosilicatos, mientras que Fe y Mn son componentes esenciales de los oxihidróxidos de hierro y manganeso del suelo, así como de los minerales ferromagnesianos que conforman el sustrato litológico (esquistos biotíticos) de los suelos de la cuenca.  $Cu_P$  y  $Zn_P$  presentaron distintos picos de concentración a lo largo del periodo de estudio sin guardar una clara relación con ninguna estación. En eventos (**Fig. 6, Anexo 4**), todos los metales particulados mantuvieron un comportamiento similar al de los SS, los cuales registraron las concentraciones medias más elevadas en las mismas estaciones que en flujo base, es decir en invierno, otoño y primavera de los respectivos años estudiados. Se observaron además coincidencias con el caudal, alcanzándose las concentraciones medias más altas de metales cuando la descarga fue alta, lo que ocurrió en los periodos estacionales

mencionados, excepto para  $Zn_p$ . A pesar de esas similitudes con el caudal, a escala estacional no se aprecia una relación directa de las concentraciones de particulados con este parámetro. Como ejemplo, cabe señalar que en el año hidrológico 2005/06 las concentraciones medias más elevadas de metales ocurrieron en invierno, mientras que el caudal medio más alto se produjo en otoño del 2006/07. Esto indica que además del caudal hay otros factores responsables de las concentraciones de metales particulados durante eventos, y entre esos factores se encuentran los SS, tal como se citó anteriormente.

Los metales disueltos mostraron un comportamiento similar en flujo base y en eventos. Lo más destacable es el patrón del  $Fe_D$  por ser el único metal de los aquí analizados que presenta concentraciones significativamente más elevadas en verano ( $p < 0,05$ ) que en invierno y primavera. El patrón estacional del  $Fe_D$  se atribuye a la variabilidad del COD, parámetro con el que el  $Fe_D$  guarda buena relación ( $p < 0,05$ ) en el río Mero. El COD también mostró valores significativamente más elevados en verano que en primavera e invierno, debido posiblemente a que las relativamente altas temperaturas estivales favorecen la actividad biológica y, en consecuencia, la descomposición de la materia orgánica, de manera que el  $Fe_D$  podría estar complejado por el COD. La ausencia de claros patrones estacionales para los demás metales disueltos puede deberse a diversos factores, tales como la influencia de componente microparticulado o cambios en los patrones hidrológicos observados durante los años del periodo de estudio.

### **Relación de la concentración de metales con el caudal**

En cuanto a la relación de las concentraciones de metales con el caudal se observó, en general, un patrón similar para ambas condiciones hidrológicas, aunque variable en función del tipo y forma del metal, pudiéndose identificar tres comportamientos distintos ( $p < 0,05$ ): metales con relaciones negativas con el caudal ( $Fe_D$  y  $Mn_D$ ), sin relación ( $Al_D$ ,  $Cu_D$  y  $Zn_D$ ) y correlación positiva para todos los metales particulados, excepto para  $Cu_p$  y  $Zn_p$  en flujo base (**Fig. 4 y 7; Anexo 4**).

Las relaciones inversas con el caudal se asocian frecuentemente con la dilución de metales procedentes de fuentes puntuales o bien con un cambio en las vías de flujo de agua que suministran metales disueltos al cauce fluvial (Nagano et al., 2003; Nagorski et al., 2003). Esto último es lo que probablemente sucedió en la cuenca estudiada, pues, por una parte, no se detectaron fuentes puntuales de aporte de  $Fe_D$  y  $Mn_D$  al río y, por

otra, se constató que los eventos de bajo caudal causaron un ligero descenso de estos metales, mientras que los de alto caudal provocaron un acusado descenso. En condiciones de flujo base el arroyo está dominado por flujo subterráneo, mientras que en eventos de elevado caudal también hay influencia de la escorrentía directa, es decir del flujo superficial y, fundamentalmente, del flujo subsuperficial (zonas cercanas a la superficie del suelo), con lo que el tiempo de residencia del agua en el suelo durante la escorrentía directa es menor que el del flujo subterráneo y, por tanto, se reduce el potencial de lavado frente al del flujo base, con lo que las concentraciones de estos elementos derivados de fuentes naturales se verán más diluidas.

Las relaciones directas de los metales particulados con el caudal son un reflejo del aumento de la velocidad del agua, lo que favorece el transporte de SS y, en consecuencia, el transporte de metales asociados a ellos. Sin embargo, el patrón seguido por los particulados en eventos fue ligeramente diferente del flujo base, en cuanto a que en eventos se constató un ascenso de las concentraciones de particulados paralelo al ascenso de caudal (hasta alcanzar un valor de  $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) seguido de un descenso de los niveles de particulados a caudales elevados ( $> 4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), lo que podría explicarse por un agotamiento de metales particulados para ser transportados o bien por procesos de dilución de las partículas transportadas a causa de la entrada de aguas limpias al arroyo.

La ausencia de correlaciones entre concentración de metales y caudal se explica en la bibliografía por diferentes causas, como por ejemplo el origen antropogénico de los metales además de fuentes geoquímicas, cambios estacionales en la concentración, interferencia de micropartículas, la propia naturaleza de los metales que los hace más o menos sensibles a los cambios de pH, condiciones redox, temperatura, actividad biológica, etc. (Sherrell y Ross, 1999; Jarvie et al., 2000; Taboada-Castro et al., 2012).

### **Influencia del pH, COD y SS sobre el coeficiente de partición ( $K_D$ ) de metales**

El coeficiente de partición ( $K_D$ ), que expresa la afinidad de los metales por la fase sólida o líquida, presentó un amplio rango de valores para los metales en estudio en concordancia con el amplio intervalo de concentraciones exhibido por los metales disueltos y particulados. Debido a esto, los valores de  $K_D$  se expresaron en forma logarítmica. Valores de  $K_D$  altos revelan que el metal está retenido por la fase sólida, mientras que bajos valores de  $K_D$  indican que una amplia fracción del metal permanece

en fase disuelta. Los valores medios de  $\log K_D$  ( $L\ kg^{-1}$ ) en flujo base disminuyeron desde 6,8 a 5,7 en el siguiente orden:  $Al > Mn > Zn > Fe > Cu$ , mientras que en eventos fueron significativamente menores ( $p < 0,05$ ) y disminuyeron desde 6,3 a 4,8 de acuerdo con la secuencia  $Mn > Al > Fe > Zn > Cu$ , siendo indicativo de un enriquecimiento de estos metales en la fase disuelta. Los valores de  $\log K_D$  se mantuvieron muy estables en ambas condiciones hidrológicas, siendo la desviación estándar menor de 1 y el coeficiente de variación inferior al 18 % para todos los metales, indicando que la proporción entre las concentraciones de metales particulados y disueltos experimentó poca variación.

Con el fin de determinar la influencia del pH, COD y SS sobre el coeficiente de partición de metales en flujo base y en eventos, se llevó a cabo un análisis de regresión entre el  $\log K_D$  de cada metal y las variables geoquímicas mencionadas (**Fig. 5 y 8, Anexo 4**). El pH en flujo base no mostró relación con el  $K_D$  de ningún metal, tal vez debido al relativamente estrecho rango de pH (6,5 - 7,5) y al bajo contenido de SS (0,5 - 34  $mg\ L^{-1}$ ; media 3,7  $mg\ L^{-1}$ ) que puede ocultar el efecto del pH en condiciones naturales tal como encontraron Veselý et al. (2001) en aguas dulces. Sin embargo, en eventos, a pesar de que el valor medio de pH solo fue ligeramente inferior al de flujo base (pH medio entre eventos: 6,3 - 7,2), se observó una relación directa con el  $K_D$  de Al, Cu y Zn, reflejando que un aumento de pH favorece la transferencia de estos metales a la fase particulada, mientras que el descenso de pH favorece su solubilización. La causa de esta relación podría explicarse en base a las concentraciones de SS, que en eventos son más elevadas que en flujo base. Así, un aumento en la concentración de SS durante eventos probablemente conlleva un aumento en la concentración de metales particulados, por lo que pequeños descensos en el pH causarán un descenso en el  $K_D$ .

La concentración de COD se correlacionó inversamente con el  $K_D$  de Al y Fe en flujo base y con el  $K_D$  de todos los metales en eventos ( $p < 0,05$ ), lo que pone de manifiesto la tendencia de estos metales a complejarse con la materia orgánica favoreciendo su transporte en fase disuelta a medida que aumenta el COD. No obstante, tal como señalaron Veselý et al. (2001), hay que tener en cuenta que las micropartículas que atraviesan el filtro de 0,45  $\mu m$  junto con el COD pueden afectar a la relación COD- $K_D$ , por lo que es posible que la complejación de los metales no sea la única causa de la buena correlación obtenida entre COD y  $K_D$ . Por otra parte, el hecho de que en eventos se registre un mayor número de correlaciones que en flujo base puede deberse a que en eventos hay un mayor rango de concentraciones de COD y, en consecuencia, los cambios en el  $K_D$  serán más fácilmente visibles que en flujo base.

La concentración de SS aparece inversamente correlacionada con el  $K_D$  de Al, Cu y Zn en flujo base y con el  $K_D$  de todos los metales en eventos, excepto con el del Fe. Estas correlaciones apuntan a un enriquecimiento de estos metales en la fracción disuelta cuando la concentración de SS aumenta. La relación inversa entre el  $K_D$  y los SS, denominada efecto de concentración de partículas, ha sido ampliamente discutida (Vesely et al., 2001; Barreto et al., 2011) y habitualmente se atribuye a un aumento de la fracción coloidal portadora de metales con el aumento de SS en la fracción filtrable ( $< 45 \mu\text{m}$ ), que se contabiliza como disuelta, o bien a la dilución de los SS que tienen capacidad para adsorber metales. Dicha dilución puede regirse por cambios en la naturaleza y/o en el tamaño de las partículas en suspensión. Es conocido que las partículas de pequeño tamaño disponen comparativamente de mayor área superficial que las partículas de tamaño grande y, por tanto, de mayor capacidad de adsorción de metales (Förstner y Wittmann, 1981; Horowitz y Elrick, 1987). El coeficiente de determinación de los metales que presentan efecto de concentración de partículas fue más elevado en eventos que en flujo base, lo que concuerda con el nivel más elevado de SS que propiciaría el aumento de la fracción coloidal en eventos (Benoit y Rozan, 1999).

De los resultados expuestos se aprecia que el  $K_D$  de todos los metales analizados depende de más de una variable geoquímica, excepto el del Fe, que tanto en flujo base como en eventos solo se relacionó con el COD, y el del Cu y Zn en flujo base que depende esencialmente de los SS. Cuando se detectaron correlaciones con más de una variable (como es el caso del  $K_D$  del Al, Mn, Cu y Zn en eventos, así como el del Al en flujo base), se trató de identificar mediante un análisis de regresión múltiple qué conjunto de variables es el que tiene más peso sobre el  $K_D$  de cada metal (**Tabla 2, Anexo 4**). Los resultados indicaron que solo el  $K_D$  de Al en ambos regímenes hidrológicos y el de Zn en eventos se explican por el efecto conjunto de las dos variables mencionadas anteriormente (SS y COD), siendo la concentración de SS el factor que ejerce más influencia sobre el  $K_D$  de ambos metales. La regresión múltiple no mejoró la varianza explicada por el COD y SS para el  $K_D$  de Mn y Cu en eventos, por lo que según se deduce de las correlaciones simples estos metales fueron principalmente dependientes de los SS. El pH, a pesar de que con frecuencia se considera una variable máster en la distribución de metales en aguas dulces, es el parámetro que menos influyó sobre el coeficiente de partición de los metales aquí analizados.



## Factor de enriquecimiento de los sólidos en suspensión

Con el fin de conocer si las concentraciones de Cu, Zn, Mn y Fe de los SS (calculadas como la relación entre concentración de metales particulados y SS, es decir expresadas como peso de metal por peso de SS), corresponden a procesos naturales o por el contrario se deben a acciones antropogénicas, se determinó el factor de enriquecimiento (FE) de dichos metales (**Anexo 5**). Se usó el Al como elemento normalizador y se consideraron dos valores de referencia extraídos de la bibliografía: valores medios locales tomados del Atlas Geoquímico de Galicia, que corresponden a valores de horizontes C de suelos formados sobre esquistos de Órdenes (Gutián et al., 1992) y valores promedios generales de rocas sedimentarias de grano fino (lutitas; *shales*) (Krauskopf y Bird, 1995) (**Tabla 3, Anexo 5**). Las concentraciones corregidas con respecto a los dos valores se definen como factores de enriquecimiento. Tanto en flujo base como en eventos se obtuvieron diferentes valores del FE en función del valor de referencia usado, excepto para el Fe. Los FE calculados teniendo en cuenta los valores locales resultaron más convenientes para la normalización del Zn que el uso de los valores de las rocas sedimentarias de grano fino, ya que estas ofrecieron valores de FE muy elevados para este metal, el cual se encuentra naturalmente en valores más elevados en los horizontes C del área de estudio, según se deduce del Atlas Geoquímico de Galicia (hasta cuatro veces superiores a los de las lutitas). Sin embargo, el uso de las lutitas como nivel de referencia proporcionó valores más bajos del FE para Mn y Cu bajo ambas condiciones hidrológicas.

Durante eventos, los valores medios del FE (excepto Fe) disminuyeron significativamente ( $p < 0,05$ ) con respecto a los de flujo base, con independencia del valor usado como referencia. Esto concuerda con el descenso en el contenido de metales en los sólidos observado durante eventos (**Anexo 5**) que podría estar relacionado con el tamaño de partículas. Durante los eventos el transporte de SS de tamaño más grueso está favorecido por los procesos de escorrentía y por la mayor capacidad de transporte del río.

Diversos autores (Szefer et al., 1999; Sutherland, 2000) establecieron que valores medios de FE inferiores a 2 pueden indicar origen natural, mientras que valores superiores a 2 implican origen antropogénico o bien falta de representatividad de las condiciones del área de estudio por parte de los valores usados como referencia. Otros, sin embargo proponen valores umbrales más elevados. En el área de estudio, especialmente Mn, Cu y Zn en flujo base (con ambos valores de referencia) y también

en eventos (dependiendo del nivel de referencia usado) excedieron el umbral de 2 (con ambos valores de referencia), mientras que si se emplean criterios más amplios (FE = 10) como el de Tuncel et al. (2007) solo el Zn en flujo base excedió ese límite cuando la comparación se realiza con las lutitas. No obstante, todos los FE deben de ser examinados con precaución puesto que, como se señaló anteriormente, los valores de referencia se tomaron en ambos casos de la bibliografía. De hecho, el fraccionamiento de Fe, Mn, Cu y Zn de los suelos de la cuenca y de los sedimentos superficiales del lecho del río Mero, realizado con posterioridad a este estudio (**Anexo 7**), mostró un acusado predominio de la fracción residual para todos estos metales, lo cual es un reflejo del origen natural.

Un análisis detallado de la metodología aplicada, así como resultados de estudios adicionales se muestran en los **Anexos 4 y 5**.

#### **4.4. EVALUACIÓN, CONTENIDOS Y DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA DE METALES EN SUELOS Y SEDIMENTOS DE FONDO DEL RÍO MERO (ANEXOS 6, 7 Y 8)**

Una vez conocida la carga y concentración de metales (disueltos y particulados) en las aguas (**Anexos 3-5**) se completó el estudio con la evaluación de las formas geoquímicas de los metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn) en los sistemas suelo-sedimentos de fondo del río Mero.

Todos los suelos poseen metales pesados como resultado de los procesos geológicos y edáficos pero sus concentraciones pueden variar ampliamente, incluso en suelos no contaminados. Así, marcadas diferencias en la composición geoquímica de las rocas que forman los materiales originales del suelo y variaciones en la intensidad de los procesos de formación del suelo, pueden dar lugar a amplias gamas de concentraciones totales y disponibles de la mayoría de los elementos en los suelos. El suelo es el sumidero final y más importante de los metales en el medio terrestre pero superar su capacidad de fijación ocasiona varias consecuencias ambientales, incluyendo el aumento de la movilidad de estos elementos en el sistema suelo (Kabata-Pendias, 2010). Conocer la disponibilidad de los metales pesados en los suelos es de gran importancia para la salud del medio ambiente, los cultivos y la producción ganadera, la alimentación y la calidad del agua y ecotoxicología. Los sedimentos de

fondo también pueden actuar como sumideros y posibles fuentes de metales, ya que los metales pueden ser liberados al medio hídrico por cambios en las condiciones medioambientales. Los metales en el ecosistema fluvial, con independencia de su procedencia (procesos naturales o actividades antropogénicas), tienden a acumularse en los sedimentos de fondo. Las partículas en suspensión adsorben metales del agua antes de depositarse y una vez que se depositan dan lugar a una mayor concentración de metales pesados en los sedimentos de fondo. Los metales no permanecen necesariamente ligados al sedimento, sino que pueden ser reciclados por agentes químicos o biológicos, tanto en el sedimento como en la columna de agua (Kersten y Förstner, 1989).

La concentración total del metal se encuentra distribuida en distintas fracciones del suelo/sedimento, por lo que la determinación exclusiva del contenido total es un criterio insuficiente para evaluar el verdadero riesgo debido a que la movilidad de los metales pesados y su biodisponibilidad para las plantas u otros organismos depende de cómo se encuentren asociados a los componentes del suelo o sedimento. Por tanto, para conocer el comportamiento de los metales se requiere determinar las fracciones geoquímicas a las que se encuentran asociados. La dinámica de los metales, en suelos y en sedimentos, está determinada por procesos de retención y liberación sobre los que influyen factores físico-químicos y medioambientales. Los metales se distribuyen en el suelo y en los sedimentos entre fracciones con distinto grado de labilidad: solubles, cambiables, precipitados en carbonatos, ligados a materia orgánica, asociados a óxidos de hierro, de manganeso y de aluminio y también formando parte de las estructuras de los minerales (fracción residual). El equilibrio dinámico que se establece entre estas fracciones determina su movilidad y biodisponibilidad, siendo el pH, el potencial redox y la cantidad y tipo de coloides del suelo o del sedimento (materia orgánica, arcillas y óxidos de Fe, Mn y Al) los factores más importantes en su control (Sposito, 1989; McBride, 1994; Adriano, 2001). Si las condiciones del medio favorecen su liberación y la forma química en la que se encuentren favorece su biodisponibilidad, podrán alcanzar la cadena trófica y, de esta manera, llegar al hombre.

La importancia del estudio de las fracciones geoquímicas en las que se encuentran los metales pesados en suelos/sedimentos, radica en que se establece su nivel de biodisponibilidad dependiendo de la estabilidad de cada especie química en función de las condiciones ambientales. Cuando un metal se encuentra enlazado débilmente a una especie química, su índice de disponibilidad es alto porque el metal puede ser solubilizado con ligeros cambios en las condiciones ambientales del suelo/sedimento,

como por ejemplo una reducción del pH o del potencial redox (Alloway, 1990; Horowitz, 1991). Por el contrario, cuando la unión es fuerte su estabilidad es muy elevada y para que se solubilizan se necesitarían condiciones ambientales muy drásticas, que normalmente no ocurren en la naturaleza. Si la mayor concentración de los metales se encuentra en esta fracción, indica una muy baja biodisponibilidad y en consecuencia el peligro de toxicidad se reduce. Las formas solubles e intercambiables se consideran fácilmente móviles y disponibles para la biota, mientras que los metales incorporados en las redes cristalinas de los minerales son relativamente inactivos. Las otras formas (precipitados en carbonatos, ocluidos en los óxidos de Fe, Mn y Al o complejados con la materia orgánica) podrían considerarse relativamente activas o firmemente unidas dependiendo de las propiedades físico-químicas del suelo o sedimento (Shuman, 1985; Kersten y Förstner, 1989).

Por lo tanto, los exámenes que deben realizarse en torno a los metales, tanto en suelos como en sedimentos deben incluir una evaluación de sus formas geoquímicas. Esta información es posible obtenerla con un estudio de fraccionamiento de metales. El fraccionamiento mediante procesos de extracción química secuencial supone una buena aproximación a su comportamiento geoquímico. Este análisis permite evaluar qué fracciones de metales son potencialmente movilizables bajo diferentes condiciones ambientales. Por otra parte, el fraccionamiento es muy útil, no solo para determinar el grado de asociación de los metales al suelo o a los sedimentos y el grado en el cual pueden ser movilizados al ambiente, sino también para diferenciar el origen litológico del antropogénico, encontrándose los metales litogénicos principalmente en la fracción residual y los antropogénicos en las fracciones más lábiles.

Conocer cómo se distribuyen los metales entre las diversas fracciones de suelos y sedimentos, a escala de cuenca, es fundamental para entender su comportamiento medioambiental y en base a ello definir planes de manejo de cuencas que aseguren una gestión sostenible de los recursos. Así, como primera aproximación al estudio de metales en los sistemas suelo-sedimentos de fondo del río Mero, se determinaron las concentraciones totales de Al, Fe, Mn, Cu y Zn en cada una de estas matrices ambientales y se relacionaron con las propiedades físico-químicas de cada matriz. Se completó el estudio con el fraccionamiento químico de dichos metales para conocer su reparto entre fracciones geoquímicas, identificar su origen y evaluar su movilidad potencial y biodisponibilidad en ambos compartimentos ambientales y, en base a ello, discernir si suponen o no una posible amenaza para los cultivos y para la calidad del agua. También se analizaron las relaciones de las fracciones de metales en los suelos

con las principales propiedades físico-químicas de estos. Además, se comprobó si el uso y manejo de la tierra (cultivo, pradera, forestal) modifica o no la distribución de metales en las fracciones geoquímicas de los suelos de la cuenca, pues aunque es sabido que el uso y manejo del suelo puede inducir cambios en los componentes y propiedades físico-químicas que influyen en la labilidad de los metales y, en consecuencia, alterar las fases geoquímicas, se observaron diferentes tendencias (McLean, 1965; Shuman y Hargrove, 1985; Klemmedson y Blaser, 1990; Cattani et al., 2006; Lair et al., 2007).

Para llevar a cabo este estudio se tomaron 12 muestras de los horizontes superficiales de los suelos de la cuenca (después de eliminar la capa de hojarasca y el horizonte O en los suelos forestales), 4 muestras por cada uso del suelo, y 4 muestras de sedimentos superficiales del río Mero, distribuidas a lo largo del cauce fluvial (**Fig. 1, Anexo 7**). En ambas matrices se analizó la fracción inferior a 2 mm. Se determinaron las propiedades generales, el contenido total de Al, Fe, Mn, Cu y Zn y se sometieron a una extracción química secuencial obteniendo las siguientes fracciones:

F1: Metales solubles, intercambiables y/o adsorbidos específicamente.

F2: Metales asociados a los óxidos de Mn.

F3: Metales asociados a los compuestos amorfos (compuestos orgánicos amorfos y oxihidróxidos de Al y Fe no cristalinos).

F4: Metales asociados a la materia orgánica oxidable.

F5: Metales asociados con óxidos de Fe y Al cristalinos.

F6: Fracción residual (metales integrados en las redes cristalinas de los minerales).

Un análisis más detallado y discusión de las metodologías aplicadas se muestran en los **Anexos 7 y 8**.

## **Propiedades físico-químicas de suelos y sedimentos**

### *Propiedades físico-químicas de los suelos*

Los suelos investigados se caracterizan por ser moderadamente ácidos y ricos en materia orgánica con independencia de su uso, si bien los suelos forestales son con diferencia ( $p < 0,05$ ) los más ácidos y los de mayor contenido en materia orgánica (**Tabla 1, Anexo 7**). La mayor acidez de los suelos forestales frente a los de cultivo y

pradera (media del pH en agua de 5,1; 5,7; 6,0 respectivamente) podría deberse al efecto del encalado de los suelos agrícolas (provocaría un aumento de pH) o bien a la acción acidificante de la vegetación arbórea que sustentan (fundamentalmente pino y eucalipto), aunque el papel de la vegetación sobre la acidificación de los suelos forestales es controvertido (Calvo y Díaz-Fierros, 1981; Molina et al., 1991; Gómez-Rey y Calvo de Anta., 2002; Jobbágy y Jackson, 2003). El incremento de pH (pH en agua - pH en KCl) para el conjunto de suelos investigados varió de 0,9 a 1,2, indicando que el Al es el catión predominante en el complejo de cambio, pudiendo así pasar a la solución del suelo e hidrolizarse.

El contenido en materia orgánica fue significativamente mayor en los suelos forestales que en los cultivados (14,3 % frente a 4,1 %, en promedio) a causa de que el uso forestal favorece su acumulación (C/N = 19). El mayor pH de los suelos de cultivo podría favorecer la actividad biológica y acelerar la descomposición de la materia orgánica, lo que concuerda con los bajos valores de la relación C/N (10). Los suelos de pradera registraron niveles de materia orgánica (8,7 %) más bajos que los forestales, a pesar de que recibieron aportes de fertilizantes orgánicos (purines) y de que, en general, carecen de laboreo. Esto se debe, probablemente, a que el pH más elevado de los de pradera (media de 6) promueve más la actividad biológica (Dick, 1992) y la descomposición de la materia orgánica que en los forestales, tal como se infiere de los valores más bajos de la relación C/N (13) de los suelos de pradera en comparación con los forestales (C/N = 19). El nitrógeno total no mostró diferencias significativas entre usos. La textura fue principalmente limosa o franco-limosa y no manifestó diferencias entre usos.

#### *Propiedades físico-químicas de los sedimentos*

Las características de los sedimentos de fondo difieren de las del conjunto de suelos básicamente por los valores de pH cercanos a la neutralidad (rango del pH en agua: 6.4 - 6.8), incrementos de pH (pH en agua - pH en KCl) más elevados y textura más gruesa (franco arenosa). El contenido en materia orgánica y en nitrógeno total se asemeja al de los suelos, siendo la relación C/N similar a la de los suelos forestales. (**Tabla 4, Anexo 7**).

## Metales totales en suelos y sedimentos

### *Metales totales en suelos*

El contenido medio de cada metal en el conjunto de suelos investigados siguió el orden decreciente ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): Fe (36 976) > Al (22 415) >>> Mn (876) >>> Zn (76,4) > Cu (23,6), con Mn y Zn exhibiendo concentraciones significativamente ( $p < 0,05$ ) más elevadas en los suelos de cultivo y pradera que en los forestales.

De la comparación de la concentración media de cada metal con la de los horizontes C de los suelos de la cuenca, horizontes superficiales de suelos naturales sobre esquistos del Complejo de Órdenes (adyacentes a la zona de estudio) y con los valores medios mundiales, se desprende que las concentraciones de Al, Fe y Zn son más bajas que las de los horizontes C y que los niveles medios mundiales, mientras que las de Mn y Cu excedieron en 1,2 veces a las del horizonte C. Sin embargo, las concentraciones medias y los valores máximos de Mn y Cu se hallan dentro del rango de valores de los suelos naturales sobre esquistos (**Tabla 2 del Anexo 7 y Anexo 8**). De estos primeros resultados parece derivarse que las concentraciones de los metales analizados se deben más a fuentes naturales que a contribuciones antropogénicas, si bien esto debe corroborarse con los resultados del fraccionamiento.

Con el fin de conocer la influencia del pH, materia orgánica y fracciones granulométricas sobre el contenido en metales totales se llevó a cabo un análisis de correlaciones, el cual permitió identificar relaciones significativas entre Zn y pH ( $r = 0,67$ ;  $p < 0,01$ ) sugiriendo que un aumento del pH favorece la retención de Zn en el suelo. Por otra parte, Al, Fe, Cu, Zn y, en menor medida, Mn, mantienen correlaciones directas con las fracciones finas (arcilla y limo) e inversas con la fracción arena, reflejando que estos metales están más asociados a la fracción fina que a la gruesa, es decir, a los componentes granulométricos del suelo tradicionalmente considerados secuestradores de metales. Sin embargo, no mostraron dependencia del contenido en materia orgánica.

### *Metales totales en sedimentos*

En los sedimentos los metales siguieron la misma secuencia que en los suelos (media en  $\text{mg kg}^{-1}$ ): Fe (27 737) > Al (17 522) >>> Mn (756) >>> Zn (61,2) > Cu (15,7), si bien las concentraciones medias se redujeron considerablemente con respecto a las de

los suelos y a las de los horizontes C. La causa de tales diferencias se debe probablemente a la textura, ya que las partículas gruesas, predominantes en los sedimentos, son menos eficientes en la retención de metales que las partículas finas, que son las predominantes en los suelos, debido a que estas últimas poseen una mayor superficie específica que favorece la retención de metales (Horowitz y Elrick, 1987). Además, las concentraciones medias de metales en los sedimentos fueron considerablemente más bajas que las concentraciones medias de metales ponderadas por el flujo en los SS, mientras que los SS mostraron un factor de concentración en Al, Fe, Mn, Cu y Zn superior al 150 % con respecto a los suelos (**Tabla 2** del **Anexo 7** y **Anexo 8**). Estas diferencias se podrían explicar nuevamente en base a la textura. Así, es probable que las partículas finas procedentes de la erosión de los suelos, que en esta cuenca es una fuente importante de aporte de sedimentos al río, permanecieran preferentemente en suspensión conteniendo concentraciones relativamente más altas de metales que las partículas gruesas, tal como se dedujo previamente de las correlaciones positivas entre las concentraciones totales de metales y las fracciones finas de los suelos, mientras que las partículas gruesas, y por consiguiente, con menos capacidad de adsorción de metales se depositarían en el fondo.

Desde el punto de vista espacial, no se constataron variaciones importantes en las concentraciones de metales en los sedimentos a lo largo del cauce fluvial, sugiriendo que su origen es natural y su presencia en los sedimentos de fondo se relaciona con procesos de erosión, transporte y sedimentación que, como es habitual, ocurren en una cuenca de drenaje (Delgado et al., 2010). Las pequeñas diferencias de concentración entre puntos de muestreo parecen deberse más a las prácticas de manejo de los terrenos cercanos al cauce que a los usos del suelo aguas arriba, debido a que el paisaje de la cuenca forma una estructura en mosaico integrada por los diferentes usos del suelo (cultivo, pradera y forestal).

Las concentraciones de metales en los sedimentos no mostraron dependencia significativa del pH, tamaño de partícula o contenido de materia orgánica debido, probablemente, al bajo número de muestras analizadas, aunque no se puede descartar la influencia de otras propiedades de los sedimentos no analizadas en este trabajo. Más detalles sobre los rangos de las concentraciones de Fe, Mn Cu y Zn se encuentran en el **Anexo 7** y sobre el Al en el **Anexo 8**.



## Distribución de metales en las fracciones geoquímicas de suelos y sedimentos

### *Fracciones geoquímicas de metales en suelos y sedimentos*

La distribución de metales en las fracciones geoquímicas del suelo varió en función del elemento y del uso de la tierra. No obstante, se observaron algunas tendencias generales para el conjunto de suelos investigados, que son comunes al patrón de distribución de metales en los sedimentos, con la excepción del Mn, y son las que se exponen en primer lugar.

Así, en ambos compartimentos ambientales los metales se encontraron asociados mayoritariamente a la *fracción residual*, seguida de la fracción asociada a los óxidos, salvo el Mn en los suelos en los que la fracción óxido de Mn sobrepasó ligeramente a la residual (34,7 % frente a 30,2 % por término medio). En relación con la *fracción óxidos*, destacan los óxidos de Mn en la acumulación de Mn en los sedimentos (aunque menos que en los suelos), Fe y Zn se asociaron fundamentalmente a los óxidos de Fe y Al cristalinos y el Cu solo a los óxidos amorfos (no encontrándose en fracciones distintas de las citadas) mientras que el Al se asoció a compuestos amorfos y a compuestos cristalinos en proporciones similares (alrededor del 10 % en suelos y 6 % en sedimentos).

Un hecho que debe resaltarse es la escasa, e incluso nula, contribución de la *fracción materia orgánica de la etapa oxidable* (F4) al contenido total de metales en estos sistemas suelo-sedimento, aun cuando la afinidad de la materia orgánica por los metales es ampliamente reconocida en la bibliografía. En particular, en los suelos de Galicia, la abundancia y capacidad complejante de la materia orgánica hacia el Al se ha señalado en numerosas ocasiones (Carballas et al., 1978; García-Rodeja et al., 1987; Barral et al., 1997; Álvarez et al., 2002). La fracción orgánica liberada en la fase F4 (seguida de las etapas F1 y F3 que posibilitan la extracción de materia orgánica más lábil) se considera poco móvil o disponible ya que representa la fracción metálica asociada con sustancias húmicas estables, de alto peso molecular, las cuales liberan lentamente pequeñas cantidades de metales (Singh et al., 1998). La fracción materia orgánica oxidable representó menos del 3 % del Al total y menos del 0,6 % del Fe total, tanto en suelos como en sedimentos, careciendo de efecto para Cu, Zn y Mn. A pesar de ello, la materia orgánica fue especialmente importante para la retención de Al en ciertas fracciones de los suelos, tal como se expone más adelante.

La *fracción soluble, cambiabile y/o adsorbida específicamente* fue relativamente importante para Al en suelos y para Mn en sedimentos. Así, esta fracción de Al presentó baja proporción (5,1 %) pero elevada concentración ( $1132 \text{ mg kg}^{-1}$ ) en los suelos, a pesar de lo cual no se observaron efectos de toxicidad en las plantas, lo que sugiere que el Al adsorbido específicamente predomina sobre las formas solubles y cambiabiles, que son más biodisponibles que las adsorbidas específicamente. El Al complejado orgánicamente tiene baja toxicidad (Kochian et al., 2005; Matús et al., 2006) y eso podría explicar la ausencia de efectos negativos sobre las plantas en estos suelos ácidos, a pesar de la elevada concentración registrada en esta fracción. El Mn presentó una proporción considerablemente alta en los sedimentos (21 %,  $158 \text{ mg kg}^{-1}$ ) en contraste con la escasez de esta fracción en los suelos. Este resultado, unido a que los sedimentos contienen menos fracción amorfa de Mn y menos óxidos de Mn que los suelos (16 % y 8 % menos en sedimentos que los suelos) sugiere movilización de Mn en los sedimentos, debido, probablemente, a la reducción de los óxidos de Mn y de los compuestos amorfos de los sedimentos, los cuales estuvieron sometidos a continuos cambios de estado redox a causa de cambios en el caudal del río. El Mn soluble podría asociarse a los sedimentos mediante procesos de cambio y/o de adsorción específica reforzando así dicha fracción.

### *Relaciones entre fracciones metálicas y características del suelo*

En cuanto a las relaciones entre las formas metálicas y características del suelo (pH, materia orgánica, fracciones granulométricas) se observó un comportamiento muy variable, si bien a juzgar por el número de correlaciones positivas y significativas se deduce que la materia orgánica es más efectiva en la retención de Al que en la de Fe y Zn, careciendo de efecto sobre el Cu y Mn.

La materia orgánica presentó correlación con la fracción de Al soluble/cambiabile/específicamente adsorbido ( $r = 0,69$ ;  $p < 0,01$ ), indicando que se establecen uniones lábiles o relativamente lábiles entre ambos. También alcanzó significación con la fracción de Al amorfo ( $r = 0,60$ ;  $p < 0,05$ ), reflejando que, además del efecto señalado anteriormente, proporciona superficies reactivas para la complejación del Al ejerciendo, por tanto, un efecto estabilizador de los compuestos amorfos, es decir, inhibe o ralentiza la transformación de dichos compuestos hacia formas más cristalinas (Kodama y Schnitzer, 1977; Schneider et al., 2010). Esto podría explicar por qué en estos suelos no predominan los compuestos cristalinos de Al sobre los amorfos

(presentaron proporciones similares tal como se mencionó anteriormente). Por otra parte, la materia orgánica también correlacionó positivamente con la fracción de Al asociada específicamente a este componente (fracción materia orgánica oxidable) aunque esa correlación no fue muy relevante ( $r = 0,51$ ) y mostró una fuerte dispersión, indicando que la concentración de Al en la fracción materia orgánica oxidable no solo está afectada por la cantidad de materia orgánica sino también por su composición, ya que los componentes de la materia orgánica no son igualmente activos en la retención de Al (Álvarez et al., 2012). Todas estas correlaciones ilustran que la materia orgánica desempeña un papel clave en la retención de Al en las formas no residuales de la fracción sólida de los suelos estudiados, si bien es más proclive a establecer uniones lábiles (cambiables y/o bien por fenómenos de adsorción de tipo específico) y de una cierta estabilidad con el Al (formas amorfas), que a la formación de complejos altamente estables (fracción orgánica oxidable).

Respecto al Fe, se observó correlación positiva, pero poco importante, de la materia orgánica con el Fe ligado a la fracción materia orgánica oxidable mientras que fue significativa con la fracción cambiante y/o adsorbida específicamente ( $r = 0,66$ ;  $p < 0,01$ ). Estos resultados, en concordancia con los del fraccionamiento, revelan un papel insignificante de la materia orgánica en la retención de Fe en estos suelos e indican que, dentro de su limitado efecto, actúa fundamentalmente proporcionando lugares de cambio iónico y/o lugares de adsorción específicos para el Fe, estando más relegada la formación de complejos de alta estabilidad. Otras correlaciones significativas de la materia orgánica corresponden a la fracción de Zn asociado a compuestos amorfos, de signo positivo ( $r = 0,71$ ;  $p < 0,01$ ), y a la fracción residual, de signo negativo ( $r = -0,65$ ;  $p < 0,05$ ), lo cual sugiere que aumentos en la materia orgánica causan descensos de la fracción residual con la consiguiente liberación de Zn que pasaría a engrosar la fracción amorfa.

Las fracciones granulométricas, especialmente las fracciones finas, exhibieron el mayor número de correlaciones significativas después de la materia orgánica. Así, la fracción residual de Al, igual que el contenido total, exhibió una relación directa con el porcentaje de arcilla + limo e inversa con la arena, indicando que este elemento se encuentra como es habitual básicamente en las fracciones finas. El mismo tipo de relación se produjo para el Zn ligado a los óxidos de Fe cristalinos, reflejando que los óxidos de Fe cristalinos, secuestradores de Zn, se encuentran en las fracciones finas. El Cu de la fracción amorfa se relacionó positivamente con el limo. Debido a esto y a que carece de relación con la materia orgánica, el Cu de la fracción amorfa se puede

considerar asociado a compuestos amorfos inorgánicos que estarían presentes en la fracción de tamaño limo. El Mn cambiante y/o adsorbido específicamente se relacionó con el porcentaje de arcilla, de lo que se deduce que los minerales de la fracción arcilla pueden retener Mn en la forma de iones cambiantes y/o bien unido por fenómenos de adsorción de tipo específico.

Por último, el menor número de relaciones se registraron con el pH, siendo de signo negativo con el Al de la fracción soluble/cambiable/adsorbido específicamente, indicando que el descenso del pH conduce a la solubilización de Al de la fracción más lábil, el cual pasará a la solución del suelo. Una correlación positiva se obtuvo para el Zn residual, sugiriendo que el pH alto favorece la inmovilización de este elemento en el suelo, como ya se había puesto de manifiesto para el Zn total.

Más detalles y discusión acerca de los resultados del fraccionamiento y de las correlaciones entre propiedades físico-químicas y concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn se proporciona en el **Anexo 7** y sobre el Al en el **Anexo 8**.

### *Usos del suelo y fracciones geoquímicas portadoras de metales*

Los usos del suelo no afectaron a la secuencia de fracciones portadoras de metales, con la excepción del Mn. La secuencia del Mn se vio levemente alterada en los suelos forestales con respecto a la secuencia presentada por el conjunto de suelos, en el sentido de que la fracción residual sobrepasó muy ligeramente (33 %, 207,9 mg kg<sup>-1</sup>) a la fracción óxidos de Mn (30 %, 188 mg kg<sup>-1</sup>). Sin embargo, para cada metal, la comparación de los valores medios de cada fracción entre usos permitió detectar la influencia del uso sobre determinadas fracciones de Al, Fe, Mn y Zn pero no sobre el Cu.

En el caso del Al, las fracciones amorfa, materia orgánica oxidable y la soluble/cambiable/adsorbida específicamente fueron significativamente más elevadas en los suelos forestales que en los de cultivo y pradera, con la excepción de la fracción materia orgánica oxidable que, a pesar de ser más elevada en los forestales que en los de pradera, no presentó diferencias significativas entre ambos. Estos resultados se atribuyen principalmente al mayor contenido en materia orgánica de los suelos forestales frente al de los restantes usos y además, en el caso de la fracción intercambiable y/o adsorbida específicamente, también adquiere relevancia la mayor acidez de los suelos forestales. El mayor contenido de materia orgánica puede

proporcionar un mayor número de superficies reactivas para complejar el Al favoreciendo su asociación a compuestos amorfos, así como un mayor número de sitios con carga para establecer uniones más o menos lábiles con el Al en posiciones de cambio y/o adsorbido específicamente, y también podría contribuir a la formación de complejos altamente estables con el Al (Al en la fracción materia orgánica oxidable). Tal como se explicó en el apartado anterior para el conjunto de suelos estudiados (sin diferenciar usos), las correlaciones positivas entre contenido de materia orgánica y las fracciones citadas, así como la relación inversa entre pH y fracción cambiante y/o adsorbida específicamente, apoyan estas explicaciones. Por otra parte, los suelos forestales tuvieron una menor contribución del Al residual al Al total (59 %) que los otros usos (praderas: 77 %, cultivo: 74 %), debido, probablemente, a que las condiciones más ácidas y la mayor producción de ácidos orgánicos en los suelos forestales favorecieron la alteración de los minerales con la consiguiente liberación de Al (Pedro y Sieffermann, 1979).

*Fe* y *Zn* solo presentaron diferencias significativas entre usos para la fracción residual, siendo la contribución de esta fracción, para ambos metales, significativamente menor en los suelos forestales (*Fe* 51,3 %; *Zn* 68,7 %) que en los de cultivo (*Fe* 65 %; *Zn* 82 %) y también menor, aunque no significativamente, en los forestales en comparación con los de pradera. La causa de estas diferencias podría deberse, igual que para el Al, a la mayor facilidad de alteración de los minerales ferromagnesianos en los medios forestales (Adriano, 2001).

En cuanto al *Mn*, el uso del suelo solo influyó notoriamente sobre la fracción óxidos de *Mn*, la cual fue considerablemente más elevada en los suelos de cultivo (media: 37,4 %; 394,2 mg kg<sup>-1</sup>) que en los suelos forestales (media: 30 %, 188 mg kg<sup>-1</sup>), debido probablemente a que la mayor acidez y contenido en materia orgánica de estos últimos propició la movilización de *Mn* a formas más móviles. La mayor proporción de *Mn* asociado a la fracción soluble/intercambiable/adsorbida específicamente en los suelos forestales (media: 9.5 %, 59,5 mg kg<sup>-1</sup>) en comparación con los de cultivo (media: 3,5 %, 36,6 mg kg<sup>-1</sup>) apoya esta hipótesis, aunque no se pueden descartar otros procesos. Por ejemplo, Shuman y Hargrove (1985) demostraron que el laboreo del suelo causó la transformación del *Mn* del suelo intercambiable, soluble y específicamente adsorbido hacia formas menos móviles como los óxidos y la fracción residual debido al incremento de a aireación.

Más información y discusión acerca de los resultados del fraccionamiento en función de los usos del suelo para Fe, Mn, Cu y Zn se proporciona en el **Anexo 7** y para el Al en los **Anexos 6 y 8**.

### *Movilidad y biodisponibilidad*

Desde el punto de vista de la movilidad y disponibilidad, las tres primeras fracciones de la extracción secuencial (soluble/cambiable/adsorbida específicamente, óxidos de Mn y compuestos amorfos) se consideran más móviles que las tres últimas (compuestos cristalinos, fracción materia orgánica y residual). En base a ello se dedujo la movilidad de los metales aquí estudiados.

La identificación de las fracciones geoquímicas responsables de la adsorción de metales permitió concluir que el Al, Fe, Mn, Cu y Zn de los suelos y de los sedimentos, no son fácilmente móviles bajo las condiciones ambientales actuales y por lo tanto, no representan una amenaza a los cultivos o a la calidad del agua. En términos generales, la movilidad y la biodisponibilidad de los metales analizados en los suelos (considerando la suma de las tres fracciones menos móviles) decreció del siguiente modo:  $Mn > Cu > Al \approx Fe > Zn$ , mientras que en los sedimentos se obtuvo la secuencia:  $Mn > Cu > Zn > Fe > Al$ . Estos resultados denotan que el Mn fue el metal potencialmente más biodisponible de todos los examinados, tanto en suelos como en sedimentos. Por otra parte, los suelos y sedimentos estudiados aquí no se pueden considerar contaminados por estos metales, pues la prevalencia de fracción residual indica que el contenido de estos metales se debe a fuentes litológicas y edáficas. Este resultado está apoyado por el hecho de que el nivel medio del contenido total de cada uno de estos metales es relativamente bajo (incluso marcadamente bajo en el caso del Al) en el horizonte superficial en comparación con los niveles medios del horizonte C de los suelos de la cuenca.

Más detalles sobre la movilidad de los metales estudiados se encuentran en los **Anexos 7 y 8**.

## **5. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS**





## 5. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

### 5.1. CONCLUSIONES

De las publicaciones anexadas en la presente memoria se derivan las conclusiones que se exponen a continuación, agrupándolas siguiendo la estructura de los resultados: respuesta hidrológica de la cuenca, exportación de sólidos en suspensión y metales, concentraciones de metales, distribución geoquímica de metales en suelos y sedimentos del lecho fluvial.

#### *Análisis de la precipitación y respuesta hidrológica a diversas escalas temporales*

1. Las precipitaciones mostraron una acusada variabilidad interanual durante el período de estudio, lo que motivó una marcada variación en la respuesta hidrológica de la cuenca. La escorrentía se incrementa con el volumen de la precipitación, aunque presenta una mayor variabilidad que la precipitación, lo que denota que la escorrentía no depende exclusivamente de la cantidad de precipitación, sino que parece encontrarse también vinculada a la distribución de las precipitaciones a lo largo del año.
2. Del análisis de los datos de precipitación y escorrentía a escala anual se deduce que en promedio el 31 % de la precipitación que recibe la cuenca se convierte en escorrentía, reflejando una alta capacidad de infiltración en los suelos de la cuenca. Por otra parte, los resultados de la aplicación del filtro digital a los datos de caudal ponen de manifiesto el predominio del flujo basal (promedio 75 %) en la cuenca de estudio.
3. La observación de los datos a escala mensual y estacional pone de relieve la ausencia de un patrón estacional definido en la generación de escorrentía, no existiendo una relación lineal entre precipitación y volumen de agua a dichas escalas temporales. La dinámica estacional de la lluvia y de la evapotranspiración potencial, junto con la diferente distribución de la lluvia durante los años de estudio podrían ser los factores clave que expliquen la compleja relación entre lluvia y escorrentía a estas escalas.
4. De los resultados de los análisis de regresión realizados sobre las características de las precipitaciones y las variables hidrológicas a escala de evento, se deduce que el

comportamiento de la cuenca presenta mayor dependencia del caudal de base al inicio de los eventos, el cual es un indicador de las condiciones de humedad antecedente, que de las propias características de las precipitaciones.

5. La forma de los hidrogramas, caracterizada por rápidos ascensos y lentos descensos apunta al flujo subsuperficial como el principal contribuyente a la escorrentía directa de las crecidas. Además, todos los eventos de escorrentía se caracterizaron por el predominio del flujo basal (73 % en promedio) sobre la escorrentía directa.
6. La aplicación de un análisis tipo clúster a las características pluviométricas e hidrológicas de los eventos permitió identificar tres tipos de episodios de lluvia-escorrentía, diferenciados principalmente por la cantidad de lluvia y por las condiciones de humedad antecedente. Solo el 12 % de los eventos son de alta magnitud, caracterizados por lluvias elevadas (media 60,2 mm) y estado de la cuenca muy húmedo (media PA15d: 224 mm y PA21d: 303 mm), en tanto que el 56 % de los eventos se formaron con baja cantidad de lluvia (media 29,9 mm) y bajos valores de lluvia antecedente (media PA15d: 36 mm y media PA21d = 52,5 mm). El 32 % restante corresponde a eventos generados con lluvia intermedias entre los anteriores y suelos bastante húmedos (media PA15d: 128 mm, media PA21d: 162,8 mm).
7. Esta investigación destaca el papel de las condiciones de humedad antecedente como factor relevante en la respuesta hidrológica de esta cuenca, a la vez que pone de manifiesto el riesgo de derivar el comportamiento hidrológico de cuencas bien vegetadas tan solo a partir de las relaciones entre cantidad de lluvia y escorrentía.

#### *Exportación de sólidos en suspensión y metales*

1. En lo referente a la exportación de sólidos en suspensión y metales particulados y disueltos, se ha constatado una importante variabilidad interanual, vinculada en el caso de los sólidos en suspensión y metales particulados a la generación de escorrentía, mientras que los metales disueltos mostraron diferentes patrones. Solamente la carga de Al disuelto aumentó con la escorrentía, indicando que esta es la vía de transporte de este elemento disuelto, en tanto que las cargas de Fe y Mn disueltos fueron más elevadas en el año más seco, debido probablemente a su presencia en el flujo subterráneo. Las tasas de exportación de sedimentos y metales muestran cifras similares o inferiores a las mencionadas en la bibliografía para otras cuencas rurales.

2. La distribución estacional de la carga de sólidos en suspensión y metales particulados muestra diferentes patrones durante los tres años hidrológicos, de acuerdo con la distribución de las precipitaciones y escorrentía durante el período de estudio. A pesar de ello, en verano siempre se registra menos exportación de dichos materiales.
3. De la relación observada entre el porcentaje de sedimentos y metales particulados descargados durante las crecidas respecto a la carga total se deduce que la mayor parte de la exportación de sólidos en suspensión y de metales particulados se produce durante estos episodios, excepto Zn que se exporta mayoritariamente en flujo base (62 %). Así, el 63 % de la carga de sólidos en suspensión y entre el 38 y 61 % de metales particulados, según el metal, se exportó en aproximadamente el 10 % de la duración del periodo de estudio. Los metales disueltos se exportan fundamentalmente en flujo base. La exportación en eventos de escorrentía se caracterizó por una amplia variabilidad en las cargas de sólidos en suspensión y metales. También se pudo apreciar hasta qué punto, un único evento puede ejercer una fuerte influencia en la exportación anual de metales, especialmente para Mn disuelto. Solo unos pocos eventos (30 %) causaron cerca del 80 % de las cargas de sólidos en suspensión, metales particulados y disueltos exportadas durante eventos.
4. Las cargas de metales particulados predominan sobre las de metales disueltos. Los resultados de correlación a escala de crecida muestran una estrecha relación entre la exportación de metales particulados y sólidos en suspensión lo que posibilita, en esta cuenca, estimar cargas de Al, Fe, Mn, Cu y Zn particulados a partir de la carga de sólidos en suspensión.
5. La carga de sólidos en suspensión a escala de crecida se encuentra principalmente asociada al caudal máximo y, en menor medida, al caudal de base al inicio del evento, mientras que la escorrentía es el principal factor hidroclimático que controla las cargas de metales particulados, con la excepción del Zn, cuya carga está regulada por el caudal máximo. La carga de Al disuelto se rige fundamentalmente por la escorrentía y por la relación caudal máximo/caudal de base al inicio del evento, en tanto que la carga de Mn disuelto se atribuye parcialmente al caudal máximo y al caudal de base al inicio de la crecida.

*Concentraciones de metales en el agua fluvial durante flujo base y en eventos de escorrentía*

1. Las concentraciones medias de metales disueltos y particulados, con independencia del régimen de caudal, presentaron la siguiente secuencia:  $Fe > Al > Mn > Zn > Cu$  (excepto  $Zn > Mn$  en los eventos de escorrentía), siendo los metales particulados los predominantes. En general, las concentraciones promedio y los rangos de concentración de los metales disueltos y particulados durante los eventos de escorrentía fueron mucho más elevados que en flujo base. Esto resalta la importancia de incluir muestreos del agua fluvial bajo un amplio rango de condiciones hidrológicas en los programas de análisis de concentraciones de metales en ríos de cabecera. Las concentraciones de metales disueltos resultaron comparables a las de los ríos no contaminados.
2. Del análisis estacional de las concentraciones de metales particulados y disueltos obtenidas en flujo base y durante eventos de escorrentía, se deduce que únicamente el Fe disuelto exhibe un patrón estacional con valores significativamente más elevados en verano, el cual es común a ambas condiciones hidrológicas. A su vez, el patrón del Fe disuelto coincide con el patrón del COD, parámetro con el que se halla directamente correlacionado en el río Mero. La razón de que en verano se registren las concentraciones más elevadas de  $Fe_D$  y COD se debe probablemente a que las relativamente altas temperaturas estivales favorecen la actividad biológica y la descomposición de la materia orgánica, y, en consecuencia, la complejación del Fe por el COD. Por otro lado, el análisis estacional permitió detectar para los SS un patrón de comportamiento similar durante eventos y flujo base, con concentraciones significativamente más elevadas en invierno en relación al resto de estaciones.
3. Del análisis de regresión realizado para evaluar posibles relaciones entre concentraciones de metales y caudal, se comprobó que, en general, existe un patrón similar para ambas situaciones hidrológicas, aunque dependiendo de la forma y del tipo de metal se observaron diferentes relaciones metal-caudal. Así, se identificaron tres comportamientos: metales con relaciones negativas con el caudal ( $Fe_D$  y  $Mn_D$ ), sin relación ( $Al_D$ ,  $Cu_D$  y  $Zn_D$ ) y correlación positiva para todos los metales particulados, excepto para  $Cu_P$  y  $Zn_P$  en flujo base. Las relaciones inversas se explicaron en base a las vías de flujo, mientras que las relaciones directas de los metales particulados se atribuyen al aumento de la velocidad del agua, que favorece el transporte de sedimentos y, en consecuencia, el transporte de metales asociados a

ellos. Sin embargo, el patrón de los particulados en eventos difiere ligeramente del de flujo base, en cuanto a que en eventos se constató un ascenso de las concentraciones de metales particulados paralelo al ascenso de caudal (hasta que este alcanzó un valor de  $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), seguido de un descenso de los niveles de particulados a caudales elevados ( $> 4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), lo que podría explicarse por un agotamiento de metales particulados para ser transportados o bien por procesos de dilución de las partículas transportadas.

4. Del análisis del coeficiente de partición ( $K_D$ ) de metales, que expresa la afinidad de esos elementos por la fase sólida o líquida, se encontró que los valores medios del  $\log K_D$  en flujo base siguieron este orden:  $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$  mientras que durante episodios de escorrentía la secuencia fue  $\text{Mn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu}$  y presentaron valores medios significativamente más bajos que en flujo base, siendo indicativo de un enriquecimiento de la fase disuelta de eventos con respecto a la de flujo base.
5. En relación a la influencia ejercida por las variables geoquímicas (pH, COD y SS) sobre el  $K_D$  de los metales, se constató que los SS y el COD conjuntamente son los principales factores que controlan el  $K_D$  de todos los metales durante eventos (excepto el del Fe), así como el  $K_D$  del Al en flujo base. El  $K_D$  de Cu y Zn en flujo base se rige principalmente por los SS y el  $K_D$  del Fe, con independencia de las condiciones hidrológicas, por el COD. No se verificó dependencia significativa de las variables geoquímicas analizadas sobre el  $K_D$  del Mn en flujo base. Estos resultados muestran que parámetros de calidad del agua fácilmente medibles, como SS y COD, deben ser tenidos en cuenta para predecir la distribución de Al, Fe, Cu y Zn en aguas fluviales. Por otra parte, los hallazgos descritos destacan la necesidad de considerar cambios hidrológicos cuando se analizan factores geoquímicos que afectan a las concentraciones de metales, incluso en ambientes no contaminados.
6. Los Factores de Enriquecimiento de los sólidos en suspensión calculados con valores medios locales de horizontes C de suelos formados sobre esquistos de Órdenes y valores promedios generales de rocas sedimentarias de grano fino, proporcionaron resultados diferentes para todos los metales, excepto para el Fe, en ambas condiciones hidrológicas. Durante eventos, los Factores de Enriquecimiento de Cu, Zn y Mn disminuyeron significativamente con respecto a los de flujo base. Los valores medios de Factor de Enriquecimiento, con independencia del nivel de referencia utilizado, fueron siempre inferiores a 10, indicando la ausencia de importante

contaminación antropogénica en la cuenca. Solo en el caso del Zn en flujo base se superó este valor cuando se aplicó como nivel de referencia el valor de las rocas sedimentarias de grano fino, a pesar de lo cual no puede confirmarse la evidencia de contaminación de este elemento.

*Distribución geoquímica de metales en la capa superior de los suelos y sedimentos superficiales del lecho fluvial*

1. Las concentraciones de Al, Fe, Mn, Cu y Zn totales en los suelos siguieron el siguiente orden decreciente: Fe > Al >>> Mn >>> Zn > Cu, con Mn y Zn exhibiendo concentraciones significativamente más elevadas en los suelos de cultivo y pradera que en los forestales. A pesar de ello, los valores medios de todos estos metales se hallan dentro del rango de valores de los suelos naturales sobre esquistos de Órdenes, sugiriendo que su concentración se debe más a fuentes naturales que a causas antropogénicas.
2. En los sedimentos las concentraciones de metales totales siguieron la misma secuencia que en los suelos: Fe > Al >>> Mn >>> Zn > Cu, si bien se redujeron considerablemente con respecto a las de los suelos, lo que se atribuye a la textura más gruesa de los sedimentos que resulta menos eficiente en la retención de metales que las partículas finas de los suelos.
3. Las correlaciones entre metales totales y parámetros fisicoquímicos del suelo (pH, materia orgánica, fracciones granulométricas) mostraron que Al, Fe, Cu, Zn y, en menor medida Mn, se relacionan fundamentalmente con las fracciones finas del suelo no presentando dependencia del contenido en materia orgánica, siendo el Zn el único que mostró correlación directa con el pH, sugiriendo que este elemento está más retenido en el suelo a medida que aumenta el pH. En cambio, las concentraciones de metales en los sedimentos no mostraron dependencia significativa de ninguna de las variables analizadas.
4. El *fraccionamiento* de Al, Fe, Mn, Cu y Zn llevado a cabo en la capa superior de los suelos y en los sedimentos superficiales del lecho del río, mediante un procedimiento de extracción química secuencial que define seis fracciones geoquímicas (soluble/cambiable/adsorbida específicamente, óxidos de Mn, compuestos amorfos, materia orgánica oxidable, óxidos de Fe y Al cristalinos, fracción residual) puso de manifiesto la existencia de un patrón de distribución de metales en las fases geoquímicas similar para suelos y sedimentos, con la excepción del Mn.

- a. Los metales prevalecen muy mayoritariamente asociados a la fracción residual, que es la menos reactiva, lo cual es un síntoma de su alta estabilidad, con la excepción del Mn en los suelos en los que por término medio la fracción óxido de Mn sobrepasó ligeramente a la residual (34,7 % frente a 30,2 %).
  - b. Con la excepción mencionada para el Mn en suelos, los óxidos constituyen la segunda fracción geoquímica más relevante en la acumulación de los metales analizados en los suelos y en los sedimentos, destacando los óxidos de Fe cristalinos en el transporte de Fe y Zn, los óxidos amorfos para el Cu, los óxidos de Mn para el Mn, en tanto que el Al se encuentra asociado a compuestos amorfos y a compuestos cristalinos en proporciones similares (alrededor del 10 % en suelos y 6 % en sedimentos).
  - c. En general, los usos del suelo (cultivo, pradera, forestal) no afectaron a la secuencia de fracciones portadoras de metales en los suelos analizados, siendo la secuencia obtenida para cada metal la que sigue: *Al*) residual >> compuestos amorfos ≈ compuestos cristalinos > soluble/intercambiable/adsorbida específicamente > asociada a materia orgánica oxidable ≈ óxidos de Mn; *Fe*) residual > compuestos cristalinos > compuestos amorfos > óxidos de Mn > soluble/intercambiable/específicamente adsorbida > asociada a MO oxidable; *Cu*) residual > compuestos amorfos; *Zn*) residual >>> óxidos cristalinos > compuestos amorfos > soluble/intercambiable/específicamente adsorbida. El *Mn*, salvo en los suelos forestales en los que la fracción residual superó ligeramente a la fracción óxidos de Mn, siguió el orden: óxidos de Mn > residual > compuestos de Fe amorfos > soluble/intercambiable/específicamente adsorbida ≈ óxidos de Fe cristalinos.
5. Para cada metal, la comparación de los valores medios de una misma fracción entre usos del suelo permitió detectar la influencia del uso sobre determinadas fracciones de Al, Fe, Mn y Zn, en cambio no afectó a la distribución del Cu. El efecto del uso del suelo sobre el fraccionamiento de los metales mencionados se manifiesta fundamentalmente a través de diferencias en el contenido en materia orgánica y en la acidez, siendo estas características significativamente más elevadas en los suelos forestales que en los restantes usos.
- a. El Al asociado a la fracción amorfa, ligado a la materia orgánica oxidable y a la fracción soluble/cambiable y/o adsorbida específicamente, fue más elevado en los suelos forestales que en los de cultivo y pradera, en concordancia con el mayor

contenido en materia orgánica de los primeros. Además, en el caso de la fracción soluble/intercambiable y/o adsorbida específicamente, también adquiere relevancia la mayor acidez de los suelos forestales. Estos resultados ponen de manifiesto el efecto del uso del suelo sobre la biodisponibilidad de Al para las plantas. En el área de estudio el uso forestal promueve más la fracción de Al potencialmente más biodisponible (soluble/intercambiable y/o adsorbida específicamente) que el uso agrícola. Por otra parte, la contribución del Al residual al Al total (59 %) en los suelos forestales resultó inferior a la de los otros usos (praderas: 77 %; cultivo: 74 %), debido, probablemente, a que las condiciones más ácidas y la mayor producción de ácidos orgánicos en los suelos forestales favorecen la alteración de los minerales con la consiguiente liberación de Al.

- b. En cuanto al Mn, el uso del suelo solo influyó notoriamente sobre la fracción óxidos de Mn. Dicha fracción fue considerablemente más elevada en los suelos de cultivo que en los forestales, sugiriendo que las condiciones más ácidas y la mayor riqueza en materia orgánica de estos suelos propician la movilización de este elemento hacia formas más móviles. La mayor proporción de Mn asociado a la fracción soluble/intercambiable y/o adsorbida específicamente en los suelos forestales en comparación con los de cultivo apoya esta conclusión, aunque no se pueden descartar otros procesos.
  - c. Fe y Zn solo presentaron diferencias significativas entre usos para la fracción residual, siendo la contribución de esta fracción significativamente menor en los suelos forestales que en los de cultivo y también menor, aunque no significativamente, en los forestales en comparación con los de pradera. La causa de estas diferencias podría deberse, igual que para el Al, a la mayor facilidad de alteración de los minerales ferromagnesianos en los medios forestales frente a los otros usos.
6. El análisis de correlaciones entre fracciones de metales y propiedades físico-químicas del suelo puso de manifiesto que la materia orgánica es más efectiva en la retención de Al que en la de Fe y Zn, no observándose correlaciones con el Cu y Mn. Las correlaciones positivas entre fracción de Al asociado a compuestos amorfos, Al unido a la fracción materia orgánica oxidable y Al ligado a la fracción soluble/cambiable y/o adsorbida específicamente, con el contenido en materia orgánica del suelo, ilustran que la materia orgánica desempeña un papel clave en la retención de Al en las



formas no residuales de la fracción sólida de los suelos estudiados. A juzgar por el grado de correlación con las fracciones mencionadas parece que la materia orgánica es más proclive a establecer uniones lábiles y uniones medianamente estables con el Al que a formar complejos altamente estables con este elemento. La materia orgánica es muy poco relevante en la retención de Fe y su papel se limita, básicamente, a proporcionar lugares de cambio iónico y/o lugares de adsorción específicos para la unión de este elemento. Respecto al Zn, mostró correlación directa con la fracción amorfa e inversa con la fracción residual, sugiriendo que cuanto mayor es el contenido en materia orgánica mayor será la cantidad de Zn liberada por la fracción residual y, en consecuencia, aumentará la cantidad de Zn con posibilidad de complejarse con la materia orgánica, elevando la fracción amorfa.

7. De las relaciones entre fracciones granulométricas y fracciones de metales cabe destacar lo siguiente: a) relación directa de la fracción residual de Al con el porcentaje de la suma de arcilla y limo, e inversa con la arena, indicando que el Al se encuentra, como es habitual, básicamente en las fracciones de tamaño fino; b) el mismo tipo de relación se produjo para el Zn ligado a los óxidos de Fe cristalinos, reflejando que estos compuestos secuestradores de Zn se hallan en las fracciones finas; c) el Cu de la fracción amorfa se relacionó positivamente con el limo, pero no con la materia orgánica, lo que hace pensar que se encuentra asociado a compuestos amorfos inorgánicos de tamaño limo; d) El Mn cambiante y/o adsorbido específicamente guarda relación directa con el porcentaje de arcilla, de lo que se deduce que el Mn de esta fracción se une a minerales de la fracción arcilla por procesos de intercambio iónico y/o bien mediante fenómenos de adsorción de tipo específico.
8. En cuanto a las correlaciones entre fracciones de metales con el pH destacan las que siguen: a) la relación de signo negativo con el Al de la fracción soluble/cambiable/adsorbida específicamente, sugiriendo que el descenso del pH conduce a la solubilización de Al de esta fracción, con el consiguiente paso a la disolución del suelo. No obstante, dado que la materia orgánica proporciona lugares para la unión de Al (conclusión N° 6) reducirá la cantidad de Al en disolución; b) correlación positiva para el Zn residual, sugiriendo que el pH alto favorece la inmovilización de este elemento en el suelo como también se puso de manifiesto para el Zn total.
9. La identificación de las fracciones geoquímicas responsables de la adsorción de metales permitió concluir que el Al, Fe, Mn, Cu y Zn de los suelos y sedimentos no son fácilmente móviles bajo las condiciones ambientales actuales y, por lo tanto, no

representan una amenaza para los cultivos y/o la calidad del agua. La movilidad y la biodisponibilidad de los metales, determinada en base a la suma de las tres fracciones menos móviles (residual, compuestos cristalinos, materia orgánica), en términos generales, en los suelos decreció del siguiente modo:  $Mn > Cu > Al \approx Fe > Zn$ , mientras que en los sedimentos exhibió la secuencia:  $Mn > Cu > Zn > Fe > Al$ . Estos resultados indican que el Mn es el metal potencialmente más biodisponible de todos los analizados en los sistemas suelo-sedimentos del lecho fluvial.

10. Los suelos y sedimentos aquí estudiados no se pueden considerar contaminados en términos de Al, Fe, Mn, Cu y Zn, a causa de sus bajos niveles (totales) y prevalencia en la fracción residual, lo que es característico de contribuciones de fuentes naturales e indica el origen litológico y edáfico de estos metales.

## 5.2. CONCLUSIONS

From the publications attached to this dissertation, the conclusions are stated below, arranged following the structure of the results: hydrological response of the catchment; exportation of suspended solids and metals; metal concentrations; geochemical distribution of metals in soils and river bed sediments.

### *Analysis of the rainfall and hydrological response to different temporal scales*

1. The rainfall displayed a large inter-annual variability during the study period that caused a marked variability in the hydrological response of the catchment. The runoff increases with the rainfall volume although it shows a greater variability than the rainfall, which indicates that the runoff is not exclusively dependent on the rainfall amount but it seems to be also linked to the rainfall distribution throughout the year.
2. From the analysis of the rainfall and runoff data at annual scale, it is inferred that, on average, 31% of the rainfall that falls on the catchment generates runoff. The low annual runoff coefficients reflect the high infiltration capacity of the soils in the catchment. On the other hand, the results of the application of the digital filter to the discharge data show the predominance of the baseflow (mean 75%) in the study catchment.
3. At seasonal and monthly scales, there was no simple relationship between rainfall and runoff. Seasonal dynamics of rainfall and potential evapotranspiration, in conjunction with the rainfall distribution during the study years could be the key factors explaining the complex relationship between rainfall and runoff at monthly and seasonal scale.
4. At event scale, the behavior of the catchment is more dependent on the initial discharge, which is used as a proxy of antecedent wetness conditions, than on rainfall characteristics.
5. The hydrograph shapes of the events showed similarities such as a moderate rise and a prolonged recession, suggesting an important contribution of subsurface flow to direct runoff of the events. Moreover, all rainfall-runoff events had a higher proportion of baseflow (mean 73%) than of direct runoff.
6. A cluster-type analysis discriminated three types of events differentiated mainly by rainfall amount and antecedent rainfall conditions. Type 1 only comprised 12% of the

events, all of them of high magnitude, which were formed with high rainfall (mean = 60.2 mm) and very wet antecedent conditions (mean AP15d = 224 mm, mean AP21d = 303.1 mm). Type 2 (32% of the events) corresponded to events generated by rainfall amount considerably lower than events of type 1 and quite wet antecedent conditions (mean AP15d = 128.4 mm, mean AP21d = 162.8 mm). Finally, 56% of the events were included in type 3, which was characterized by low antecedent rainfall conditions (mean AP15d = 36.3 mm, mean AP21d = 52.5 mm) and rainfall amount (mean = 29.9 mm).

7. This study highlights the role of the antecedent rainfall and the need for caution in extrapolating relationships between rainfall amount and hydrological response of the catchment.

### *Exportation of suspended solids and metals*

1. As regards the exportation of suspended solids, and particulate and dissolved metals, it has been observed an important inter-annual variability linked to the generation of streamflow in the case of the suspended solids and particulate metals, while the dissolved metals showed different patterns. Only the dissolved Al load increased with the streamflow, indicating runoff is a pathway of dissolved Al while dissolved Fe and dissolved Mn loads were higher in the driest year, probably due to their presence in groundwater. The exportation rates of sediments and metals showed similar or lower values to the ones mentioned in the literature for other rural catchments.
2. Different seasonal patterns of suspended solids and particulate metal loads were also observed during the three hydrological years according to different rainfall and streamflow distribution. In spite of that, summer months always showed the lowest suspended solids and particulate metal export.
3. The contribution from events to total exportation was higher than from the baseflow for suspended solids and particulate metals, except particulate Zn. Baseflow was the major contributor to dissolved loads. Runoff events contributed to 63% of the total suspended solids load, whereas particulate and dissolved loads in events accounted for between 38-61 and 27-49%, respectively. Most of the suspended solids and metal loads was exported in a short period of time, because all events happened in only 100 days, i.e., less than one-tenth of the study period. Runoff events were characterized by a wide variability in sediment and metal loads. The effect of one single runoff event on the annual metal load was observed especially for dissolved Mn. A few events

(30%) were responsible for almost 80% of the suspended solids, particulate and dissolved metal loads exported during events.

4. The particulate metal loads dominate over the dissolved metal ones. The correlation results at event scale display a close relationship between the exportation of particulate metals and suspended solids that allows, in this catchment, estimating particulate Al, Fe, Mn, Cu and Zn loads from the suspended solids load.
5. The maximum discharge and, to a lesser extent, the initial discharge at the beginning of the event were the hydroclimatic factors governing the suspended solids and dissolved Mn loads at the event scale in the Mero catchment, while runoff was the main factor controlling particulate metal loads, except for particulate Zn which was regulated by the maximum discharge. Dissolved Al was influenced by runoff and the maximum discharge/initial discharge relationship.

#### *Concentrations of metals in the river water during baseflow and runoff events*

1. The mean concentrations of dissolved and particulate metals, independently from the discharge regime, presented the following sequence: Fe > Al > Mn > Zn > Cu (except Zn > Mn in the runoff events), the particulate metals being predominant. In general, the mean concentrations and the ranges of the dissolved and particulate metals during the runoff events were much higher than those in baseflow. This highlights the importance of sampling water under a range of hydrological conditions if accurate assessments of metal concentrations in streams draining headwater catchments have to be undertaken. The dissolved metals' concentrations were comparable to the ones of the unpolluted rivers.
2. Metal concentrations did not exhibit a seasonal pattern, except for dissolved Fe. Dissolved Fe, dissolved organic carbon and suspended solids showed a similar pattern during events and baseflow, with significantly higher concentrations in winter for suspended solids and in summer for dissolved organic carbon and dissolved Fe. The reason why the highest concentrations of dissolved Fe and dissolved organic carbon are recorded in summer is probably because of the relatively high summer temperatures which favor the biological activity and the decomposition of the organic matter, and, consequently, the Fe complexation with dissolved organic carbon.
3. From the regression analysis conducted to evaluate possible relationships between metal concentrations and discharge, it was found that, in general, there is a similar

pattern for both hydrological situations although, depending on the form and type of metal, different metal-discharge correlations were observed. Thus, three behaviors were identified: metals with negative correlations with the discharge ( $\text{Fe}_D$  and  $\text{Mn}_D$ ), without correlation ( $\text{Al}_D$ ,  $\text{Cu}_D$  and  $\text{Zn}_D$ ) and positive correlation with all the particulate metals, except for  $\text{Cu}_P$  and  $\text{Zn}_P$  in baseflow. The inverse correlations were explained based on the flow paths, while the direct correlations of the particulate metals are attributed to the increase of the water velocity that favors the sediment transport and, consequently, the transport of metals associated with them. However, the pattern of particulate metals during events slightly differs from pattern of baseflow because during events it was observed a concentration rise with increasing of the discharge (until it reached a value of  $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), followed by a decrease of the particulate levels at high discharges ( $> 4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), probably caused by an exhaustion of particulate metals to be transported, or otherwise by dilution processes of the transported particles.

4. From the analysis of the partition coefficient ( $K_D$ ) of metals, which gives the ratio of the concentration in the solid phase to that in the solution phase, it was found that the mean values of the  $\log K_D$  in baseflow followed this order:  $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$ , while the sequence was  $\text{Mn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu}$  during runoff episodes and displayed significantly lower mean values than those in baseflow, which indicates an enrichment of the dissolved phase in events with respect to that of the baseflow.
5. As regards the influence of the geochemical variables (pH, dissolved organic carbon and suspended solids) on the  $K_D$  of the metals, it was observed that the suspended solids and dissolved organic carbon were the main factors in controlling  $K_D$  of all metals during events (except for Fe) as well as  $K_D$  of Al under baseflow. Suspended solids play the most important role on  $K_D$  of Cu and Zn in baseflow, and dissolved organic carbon on  $K_D$  of Fe (regardless of the discharge regime). No important dependence of the geochemical variables analyzed on the  $K_D$  of Mn in baseflow was found. These results show that easily measurable quality water parameters, like suspended solids and dissolved organic carbon, must be considered when predicting the distribution of Al, Fe, Cu and Zn in river waters. On the other hand, the described findings highlight the necessity of considering hydrological changes when geochemical factors that affect the metal concentrations are analyzed, even in unpolluted environments.
6. The Enrichment Factors of the suspended solids calculated with local mean values of soil C-horizons developed over the Órdenes' schists and general mean values of fine-

grained sedimentary rocks provided different results for all the metals, except for Fe, under both hydrological conditions. During events, the Enrichment Factors of Cu, Zn and Mn decreased significantly with respect to those of the baseflow. The mean values of Enrichment Factor, independently from the used reference level, were always lower to 10, indicating the absence of important anthropogenic pollution in the catchment. This value was exceeded only for Zn in baseflow when the value of the fine-grained sedimentary rocks was used, even though the pollution evidence of this element cannot be confirmed.

#### *Geochemical distribution of metals in topsoils and river bed surface sediments*

1. The concentrations of total Al, Fe, Mn, Cu and Zn in the soils showed the following decreasing order:  $Fe > Al \ggg Mn \ggg Zn > Cu$ , with Mn and Zn displaying significantly higher concentrations in the cultivation and pasture soils than in the forest soils. Nevertheless, the mean values of all these metals are within the range of values for the natural soils on the Órdenes' schists, suggesting that their concentrations are more related to natural sources than to anthropogenic causes.
2. In the river bed sediments, the total metal concentrations followed the same sequence as in the catchment soils:  $Fe > Al \ggg Mn \ggg Zn > Cu$ , although they were reduced considerably with respect to those of the soils. The coarse texture of the sediments may have contributed to the lower retention of metals with respect to the soils (silt and silty-loam textures) because coarse particles are less efficient than fine particles at retaining metals.
3. The correlations between total metals and physicochemical parameters of the soil (pH, organic matter, granulometric fractions) showed that Al, Fe, Cu, Zn and, to a lesser extent Mn, are mainly related to the finest soil fractions not being dependent on the content in organic matter. Zn was positively correlated with the soil pH, which suggests that an increase in the soil pH favors Zn retention within the soil. Whereas, the metal concentrations in the sediments were not significantly dependent on any of the analyzed variables.
4. The *fractionation* of Al, Fe, Mn, Cu and Zn conducted in topsoils and in river bed surface sediments, by using a sequential chemical extraction which defines six geochemical fractions (soluble/exchangeable/specifically adsorbed, Mn-oxides, amorphous compounds, oxidizable organic matter, crystalline Al and Fe oxides,

residual fraction) showed that the metals' distributions in the sediments followed a similar pattern to that in the soils, except for Mn.

a. The metals were mainly associated with less reactive phases (residual), which is a symptom of the high stability of these metals, except for Mn in the soils in which, on average, the Mn residual fraction (30.2%) is only slightly exceeded by the Mn oxide fraction (34.7%).

b. With the exception mentioned for Mn in soils, the oxides were the second most relevant geochemical phase in the accumulation of analyzed metals in the soils and sediments, the crystalline Fe-oxides being relevant in the transport of Fe and Zn, the amorphous oxides for the Cu, the Mn-oxides for the Mn, while Al is found associated with amorphous compounds and crystalline compounds in similar proportions (around 10% in soils and 6% in sediments).

c. In general, the soil uses (cultivation, pasture, forest) did not affect the sequence of metal-binding phases in the analyzed soils. The obtained sequence for each metal was as follows: *Al*) residual >> amorphous compounds ≈ crystalline compounds > soluble/exchangeable/specifically adsorbed > associated to oxidizable organic matter ≈ Mn-oxides; *Fe*) residual > crystalline compounds > amorphous compounds > Mn-oxides > soluble/exchangeable/specifically adsorbed > associated with oxidizable organic matter; *Cu*) residual > amorphous compounds; *Zn*) residual >>> crystalline oxides > amorphous compounds > soluble/exchangeable/specifically adsorbed. Mn, except in forest soils in which the residual fraction slightly exceeded the fraction of Mn-oxides, followed this order: Mn-oxides > residual > amorphous Fe-compounds > soluble/exchangeable/specifically adsorbed ≈ crystalline Fe-oxides.

5. For each metal, the comparison of the mean values of a same fraction between the land uses allowed detecting the influence of the land use on certain fractions of Al, Fe, Mn and Zn, whereas it did not affect the Cu distribution. The effect of the land uses on the fractionation of the mentioned metals can be explained by differences in the soil acidity and organic matter values. These characteristics are significantly higher in the forest soils than in the other uses.

a. Al in the amorphous, oxidizable organic matter and soluble/exchangeable and/or specifically adsorbed fractions, was higher in the forest soils than in the cultivation and pasture soils, in agreement with the higher organic matter content of the first ones. In addition, in the soluble/exchangeable and/or specifically adsorbed fraction,



the higher acidity of the forest soils is relevant. These results show the effect of the land use on the Al bioavailability for the plants. In the study area, the forest use promotes more the Al fraction potentially more bioavailable (soluble/exchangeable and/or specifically adsorbed) than the agricultural use. On the other hand, the contribution of residual Al to total Al (59%) in the forest soils was lower to that of the other uses (pastures: 77%; cultivation: 74%) probably because the more acidic conditions and higher production of organic acids in the forest soils favor the weathering of minerals and release of Al.

- b. As regards Mn, the land use only markedly influenced on the fraction of Mn-oxides. Said fraction was considerably higher in cultivation soils than in forest soils, suggesting that the most acidic conditions and the largest organic matter content of the forest soils probably facilitate Mn mobilization to other more mobile forms. The larger proportion of Mn associated with the soluble/exchangeable and/or specifically adsorbed fraction in the forest soils compared to the cultivation soils could supports this conclusion, although other processes cannot be excluded.
  - c. Fe and Zn only showed significant differences between land uses for the residual fraction. The contribution of this fraction to the total content was markedly lower in forest soils than in the cultivation soils, and also lower, although not significantly, in the forest soils compared to those of the pasture soils. The cause of these differences could be explained, same as for Al, by the most favorable conditions for the weathering of ferromagnesian minerals in the forest environments compared to the other uses.
6. The analysis of correlations between metal fractions and physicochemical properties of the soil showed that the organic matter is more effective in the Al retention than in that of Fe and Zn, not observing correlations with Cu and Mn. The positive correlations between the Al associated with the amorphous fraction, Al bound to the oxidizable organic matter, and Al bound to the exchangeable/specifically adsorbed fraction, with the soil organic matter content, indicate that the organic matter has a key role in the Al retention in the non-residual forms of the solid fraction of the studied soils. Considering the grade of correlation with the mentioned fractions, it seems that the organic matter is more inclined to establish labile bonds and moderately labile bonds with Al against the formation of highly stable complexes with this element. The organic matter is not very important in the Fe retention and its role is limited, basically, to providing ionic exchange sites and/or specific adsorption sites for the bond of this

element. As regards Zn, it showed direct correlation with the amorphous fraction and inverse correlation with the residual fraction, suggesting that the larger the organic matter content, the larger the Zn quantity released by the residual fraction and, therefore, increasing the Zn quantity being likely to be complexed with the organic matter, increasing the amorphous fraction.

7. From the relationships between granulometric fractions and metal fractions, the following is highlighted: a) direct relationship of the residual Al fraction with the sum of the clay and silt, and inversely with the sand content, indicating that Al basically appears, as usual, in the fine-sized fractions; b) the same type of relationship occurred with Zn bound to crystalline Fe-oxides fraction, showing that these Zn scavenger oxides, are in the fine fractions; c) Cu linked to amorphous fraction was positively correlated with the silt but not with the organic matter, which suggests that it is associated with inorganic amorphous silt-sized compounds; d) the exchangeable and/or specifically adsorbed fraction of Mn exhibited positive relation with the clay percentage, indicating that clay minerals could retain Mn in the form of exchange cations and/or specific adsorption.
8. As regards the correlations between metal fractions with the pH, the following are highlighted: a) the positive correlation with the Al of the soluble/exchangeable/specifically adsorbed fraction, which suggests that the decrease in pH causes the Al solubilization of this fraction, with the consequent step to the soil dissolution. However, since the organic matter provides sites for the Al bond (conclusion Nbr. 6) the quantity of dissolved Al will be reduced; b) positive correlation for residual Zn, which suggests that the high pH favors the immobilization of this metal in the soil the same as it was also stated for the total Zn.
9. The identification of the geochemical fractions responsible for the adsorption of metals allowed concluding that Al, Fe, Mn, Cu and Zn of the soils and sediments are not readily mobile under the current environmental conditions and hence, pose no threat to crops and/or the water quality. In overall terms, the mobility and bioavailability of the five metals (considering the sum of the three least mobile fractions, namely, residual, crystalline compounds, and organic matter) in the soils decreased as follows:  $Mn > Cu > Al \approx Fe > Zn$ , while in the sediments the sequence was:  $Mn > Cu > Zn > Fe > Al$ . These results indicate that Mn was potentially more bioavailable than the other metals that were examined in the soil-sediment systems of the riverbed.

10. The soils and sediments that were studied here cannot be considered polluted by Al, Fe, Mn, Cu and Zn because the prevalence of the residual fraction shows that the metal content was controlled by lithogenic and pedogenic sources. This finding was supported by the relatively low mean levels of these metals in the topsoil versus the mean levels in the C-horizon of the catchment soils.



## **6. BIBLIOGRAFÍA**



## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Adriano, D.C. 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd Ed. Springer. New York. 884 pp.
- Ahlf, W. 2006. Sediment Toxicity – A result of distribution processes outside and inside of organism. *SEDYMO 2006 Symposium: Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers Basin*. University of Technology. Hamburg, Germany.
- Alexander, R.B., Boyer, E.W., Smith, R.A., Schwarz, G.E., Moore, R.B. 2007. The role of headwater streams in downstream water quality. *Journal of the American Water Resources Association*, **43 (1)**: 41-59.
- Alfaro, P. 2004. *Estudio de los procesos de contaminación difusa y de los riesgos de eutrofización en los embalses de Portodemouros (cuenca del Ulla) y Fervenza (cuenca del Xallas)*. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- Allan, J.D., Castillo, M.M. 2007. *Stream Ecology. Structure and function of running waters*. 2nd Ed. Springer. Dordrecht. 452 pp.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith, M. 1998. Crop evapotranspiration: guidelines for computing crop water requirements. *FAO irrigation and drainage paper*, **56**. FAO. Rome, Italy.
- Alloway, B.J. 1990. Soil processes and the behavior of metals. In: *Heavy Metals in Soils*. Alloway, B.J. (Ed.). John Wiley & Sons. New York. pp. 11-37.
- Álvarez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez, A., Seco, N., Corti, G. 2012. Fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. *Geoderma*, **173-174**: 322-329.
- Álvarez, E., Monterroso, C., Fernández-Marcos, M.L. 2002. Aluminium fractionation in Galicia (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent materials. *Forest Ecology and Management*, **166**: 193-206.
- Álvarez-Iglesias, P., Rubio, B., Pérez-Arlucea, M. 2006. Reliability of subtidal sediments as “geochemical recorders” of pollution input: San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **70 (3)**: 507-521.

- Ambrose, B. 1998. Streamflow generation within small rural catchments in a temperate environment: 1- Processes and factors. *Revue des Sciences de L'eau*, **11 (4)**: 471-495.
- APHA (American Public Health Association) 1998. Method 2540-d: Total Suspended Solids Dried at 103 -105°C. In: *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed. Washington, D.C.
- APHA (American Public Health Association) 1998. Method 3125: Metals by Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry. In: *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed. Washington, D.C.
- Arnold, J.G., Allen, P.M., Muttiah, R., Bernhardt, G. 1995. Automated base flow separation and recession analysis techniques. *Ground Water*, **33 (6)**: 1010-1018.
- Barral, M.T. 1987. *Estudio de las separaciones de hierro y manganeso en suelos y sedimentos de Galicia*. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- Barral M.T., Arias, M., Díaz-Fierros, F. 1997. Influencia del hierro y aluminio en el contenido de materia orgánica del suelo. *Nova Acta Científica Compostelana*, **7**: 137-146.
- Barreiro, R., Real, C., Carballeira, A. 1994. Heavy-metal horizontal distribution in surface sediments from a small estuary (Pontedeume, Spain). *The Science of the Total Environment*, **154 (1)**: 87-100.
- Barreto, S.R.G., Barreto, W.J., Deduch E.M. 2011. Determination of partition coefficients of metals in natural tropical water. *CLEAN- Soil, Air, Water*, **39 (4)**: 362-367.
- Basta, N.T., McGowen, S.L. 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution*, **127**: 73-82.
- Basta, N.T., Ryan, J.A., Chaney, L. 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality*, **34**: 49-63.



- Benoit, G., Rozan, T.F. 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**: 113-127.
- Bishop, K., Buffam, I., Erlandsson, M., Fölster, J., Laudon, H., Seibert, J., Temnerud, J. 2008. Aqua Incognita: the unknown headwaters. *Hydrological Processes*, **22 (8)**: 1239-1242.
- Boardman, J., Shephard, M., Walker, E., Foster, I.D.L. 2009. Soil erosion and risk assessment for on- and off-farm impacts: a test case using the Midhurst area, West Sussex, UK. *Journal of Environmental Management*, **90 (8)**: 2578-2588.
- Bradley, S.B., Lewin, J. 1982. Transport of heavy metals on suspended sediments under high flow conditions in a mineralised region of Wales. *Environmental Pollution*, **4 (4)**: 257-267.
- Buffam, I., Laudon, H., Temnerud, J., Mörth, C.M., Bishop, K. 2007. Landscape-scale variability of acidity and dissolved organic carbon during spring flood in a boreal stream network. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, **112**, G01022, doi:10.1029/2006jg000218.
- Calvo, R., Díaz-Fierros, F. 1981. Consideraciones acerca de la acidificación de los suelos de la zona húmeda española a través de la vegetación. *Anales de Edafología y Agrobiología*, **40**: 411-425.
- Campanella, L., D'Orazio, D., Petronio, B.M., Pietrantonio, E. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta*, **309 (1-3)**: 387-393.
- Cannon, H.L. 1978. Report of the workshop at South Seas Plantation Captiva Island, Florida. *Geochemistry and the Environment*, **3**: 17-31.
- Cánovas, C.R., Hubbard, C.G., Olías, M., Nieto, J.M., Black, S., Coleman, M.L. 2008. Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology*, **350 (1-2)**: 25-40.
- Carballas Fernández, T. 2003. Los incendios forestales. In: *Reflexións sobre o Medio Ambiente en Galicia*. Consellería de Medio Ambiente. Centro de Desenvolvemento Sostible. Casares Long, J.J. (Coord.). Xunta de Galicia. pp. 363-415.

- Carballas, T., Carballas, M., Jacquin, F. 1978. Biodegradation et humification de la matière organique des sols humifères atlantiques. *Anales de Edafología y Agrobiología*, **XXXVII**: 205-212.
- Cardoso Fonseca, E., Ferreira Da Silva, E. 1998. Application of selective extraction techniques in metal-bearing phases identification: a South European case study. *Journal of Geochemical Exploration*, **61(1-3)**: 203-212.
- Cattani, I., Fragoulis, G., Boccelli, R., Capri, E. 2006. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils. *Chemosphere*, **64 (11)**: 1972-1979.
- Cortegano Salguero, L.C., Galindo Riaño, M.D., Martínez Martínez, M.P. 1998. Metales traza en materia suspendida y su implicación en la contaminación ambiental. *Jorma III. Jornadas de Medio Ambiente*. Almorza Gomar (Dir.). Universidad de Cádiz. pp. 285-288.
- Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T. 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **88 (1)**: 71-83.
- Demirak, A., Yılmaz, H.A., Keskin, F., Şahin, Y., Akpolat, O. 2012. Investigation of heavy metal content in the suspended particulate matter and sediments of inner Gokova Bay and creeks. *Environmental Monitoring and Assessment*, **184 (12)**: 7113-7124.
- Denaix, L., Semlali, R.M., Douay, F. 2001. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environmental Pollution*, **114 (1)**: 29-38.
- Devesa Rey, R. 2008. *Los sedimentos como registros de contaminación en el río Anllóns*. Tesis Doctoral. Departamento de Edafología e Química Agrícola. Universidade de Santiago de Compostela.
- Díaz-Fierros, F. 2003. As augas superficiais. In: *Reflexións sobre o Medio Ambiente en Galicia*. Consellería de Medio Ambiente Centro de Desenvolvemento Sostible. Casares Long, J.J. (Coord.). Xunta de Galicia. pp. 251-271.
- Dick, R.P. 1992. A review: long-term effects of agricultural systems on soil biochemical and microbial parameters. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **40 (1-4)**: 25-36.

- Directiva del Consejo de la Comunidad Europea (23 de octubre del 2000). *Marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas*. (2000/60/CEE). Diario oficial de las comunidades europeas (DOCE). L327. pp. 1-72.
- Duffus, J.H. 2002. Heavy metals-A meaningless term? IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, **74(5)**: 793-807.
- Elosegui, A., Sabater, S. 2009. *Conceptos y Técnicas en Ecología Fluvial*. Fundación BBVA. Bilbao. 457 pp.
- Estrany, J., García, C., Batalla, R.J. 2009. Suspended sediment transport in a small Mediterranean agricultural catchment. *Earth Surface Processes and Landforms*, **34 (7)**: 929-940.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, **4**: 823-857.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C. 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment*, **330 (1-3)**: 115-129.
- Fonseca, R., Patinha, C., Barriga, F., Morais, M. 2012. Role of the sediments of two tropical dam reservoirs in the flux of metallic elements to the water column. *Water, Science & Technology*, **66 (2)**: 254-266.
- Foster, I.D.L. 1978. A multivariate model of storm-period solute behaviour. *Journal of Hydrology*, **39 (3-4)**: 339-353.
- Foster, I. D. L., Charlesworth, S. M. 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrological Processes*, **10 (2)**: 227-261.
- Förstner, U., Wittmann, T.W. 1981. *Heavy Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2th Ed. Springer-Verlag. Berlin. 486 pp.
- Foy, R.H., Smith, R.V., Smyth, D., Lennox, S.D., Unsworth, E.F. 1994. The impact of climatic and agricultural variables on the frequency of silage pollution incidents. *Journal of Environmental Management*, **41(2)**: 105-121.

- Franco, A., Schuhmacher, M., Roca, E., Domingo, J.L. 2006. Application of cattle manure as fertilizer in pastureland: Estimating the incremental risk due to metal accumulation employing a multicompartment model. *Environment International*, **32** (6): 724-732.
- Gadde, R.R., Laitinen, H.A. 1974. Heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry*, **46** (13): 2022-2026.
- Gao, X., Chen, C.T.A. 2012. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research*, **46** (6): 1901-1911.
- García, G., Zanussi, A.L., Faz, A. 2005. Evaluation of heavy metal availability prior to an in situ soil phytoremediation program. *Biodegradation*, **16** (2): 187-194.
- García-Rodeja, E., Silva, B.M., Macías, F. 1987. Andosols developed from non-volcanic materials in Galicia, NW Spain. *Journal of Soil Sciences*, **38** (4): 573-591.
- García-Ruíz, J.M., Arnáez, J., Beguería, S., Seeger, M., Martí-Bono, C., Regüés, D., Lana-Renault, N., White, S. 2005. Runoff generation in an intensively disturbed, abandoned farmland catchment, Central Spanish Pyrenees. *Catena*, **59** (1): 79-92.
- Gibbs, R.J. 1973. Mechanism of trace metal transport in rivers. *Science*, **180**: 71-73.
- Gibbs, R.J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geological Society America Bulletin*, **88**(6): 829-843.
- Giuffré De López Camelo, L., Ratto De Míguez, S., Marbán, L. 1997. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *The Science of Total Environment*, **204** (3): 245-250.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, **21** (6-7): 451-467.
- Gómez-Rey, M.X., Calvo de Anta, R. 2002. Datos para el desarrollo de una red integrada de seguimiento de la calidad de suelos en Galicia (N.O. de España): Balances geoquímicos en suelos forestales (*Pinus radiata*). 1. Aportes de elementos por deposición atmosférica y hojarasca. *Edafología*, **9** (2): 181-196.

- Gregory, K.J., Walling, D.E. 1973. *Drainage Basin Form and Process: A Geomorphological Approach*. Edwards Arnold. London. pp. 458.
- Groot, M.S.M., Bronswijk, J.J.B., Willems W.J., De Hann, T., Del Castilho, P. 1997. *National Soil Quality monitoring network: Results of 1994. Report n° 714801017*. National Institute for Public Health and the environment (RIUM). Bilthoven, The Netherlands.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Horowitz, A., Ficht, A. 2006. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994-2000). *Science of the Total Environment*, **356 (1-3)**: 22-37.
- Gutián, F., Carballas, T. 1976. *Técnicas de Análisis de Suelos*. 2nd Ed. Pico Sacro. Santiago de Compostela. 288 pp.
- Gutián, F., Barral-Silva, M.T., Conde Pumpido Tourón, R., Núñez Cardezo, A., Araujo Nespereira, P., Seara Valero, C., Gómez Besteiro, J., López Fernández, C., Folgueira Fernández, J., García-Rodeja Gayoso, J., Andrade Couce, L., Benito Hurtado, V., Campillo Casais, G., Castro Alberto, J., Coira Nieto, E., Crabiffose Cardona, S., De Blas Pardilla, A., Ferrón Vidan, J., Folgueira González, J., García Cavado, A., García Revilla, C., Gómez Besteiro, A., González Lago, J., Lence Cortiñas, H., López Fernández, I., Núñez Ferreiro, P., Pernas, J., Rey García, D., Rodríguez Carreira, A., Rodríguez Soto, R., Varela Fernández, T., Vázquez Torrón, M., González Lago, J., López Fernández, C., López Piriago, E., Pazo Vázquez, A., Pereira Carnero, M., Rodríguez Carreira, A., Romero Pena, M., Rubio Armesto, B., Santos Expósito, C., Soto Vázquez, B., Veloso Cermeño, S., Veloso Sanmartín, M.C. 1992. *Atlas Geoquímico de Galicia*. Xunta de Galicia, Santiago.
- Hart, B.T., Hines, T. 1995. Trace elements in rivers. In: *Trace Elements in Natural Water*. Salbu, B., Steines, E. (Eds). CRC Press: London. pp. 203-221.
- Hass, A., Fine, P. 2010. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments and waste materials-a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **40 (5)**: 365-399.
- Haygarth, P.M., Jarvis, S.C. 1999. Transfer of phosphorus from agricultural soils. *Advances in Agronomy*, **66**: 195-249.

- He, Z.L., Zhang, M.K., Calvert, D.V., Stofella, P.J., Yang, X.E., Yu, S. 2004. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields. *Soil Science Society of America*, **68**: 1662-1669.
- Heathwaite, A.L., Dils, R.M. 2000. Characterising phosphorus loss in surface and subsurface hydrological pathways. *The Science of the Total Environment*, **251/252**: 523-538.
- Hejcman, M., Szakova, J., Schellberg, J., Srek, P., Tlustos, P. 2009. The Rengen Grassland Experiment: soil contamination by trace elements after 65 years of Ca, N, P and K fertiliser application. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **83 (1)**: 39-50.
- Helvey, J.O., Patric, J.H. 1965. Canopy and litter interception of rainfall by hardwoods of eastern United States. *Water Resources Research*, **1 (2)**: 193-206.
- Hewlett, J.D. 1961. Watershed management. In: *USDA Forest Service, Southeastern Forest Experiment Station*. Asheville. USA. pp. 61-66.
- Hewlett, J.D., Hibbert, A.R. 1967. Factors affecting the response small watersheds to precipitation in humid areas. In: *Forest Hydrology*. Sopper, W.E., Lull, H.W. (Eds.). Pergamon. New York. pp. 275-290.
- Hodson, M.D. 2004. Heavy metals-geochemistry bogey men? *Environmental Pollution*, **129 (3)**: 341-343.
- Horowitz, A.J. 1991. *A Primer on Trace Metal Sediment Chemistry*. 2nd Ed. Lewis, Chelsea. 67 pp.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, **2 (4)**: 437-451.
- Horowitz, A.J., Rinella, F.A., Lamothe, P., Miller, T.L., Edwards, T.K., Roche, R.L., Rickert, D.A. 1990. Variations in suspended sediment and associated trace element concentrations in selected riverine cross sections. *Environmental Science and Technology*, **24 (9)**: 1313-1320.
- Hughes, R.M., Omermik, J.M. 1983. An alternative for characterizing stream size. In: *Dynamics of Lotic Ecosystems*. Fontaine, T.D., Bartell, S.M. (Eds). Ann. Arbor Science. Michigan. pp. 243-254.

- Hynes, H.B.N. 1975. The stream and its valley. Verhandlungen Internationale Vereinigung für Theoretische und angewandte. *Limnologie*, **19**: 1-15.
- IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España). 1981a. Mapa Geológico de España, 1:50000. Hoja 45. Betanzos. *Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía*. Madrid.
- IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España). 1981b. Mapa Geológico de España, 1:50000. Hoja 70. Órdenes. *Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía*. Madrid.
- INM (Instituto Nacional de Meteorología). 1994. *Calendario Meteorológico 1993*. MOP, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente. Madrid.
- IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports No. 106*. FAO, Rome.
- Jarvie, H.P., Neal, C., Tapping, A.D., Burton, J.D., Hill, J., Neal, M., Harrow, M., Hopkins, M., Hopkins, R., Watts C., Wickham, H. 2000. Riverine inputs of major ions and trace elements to the tidal reaches of the River Tweed, UK. *The Science of the Total Environment*, **251/252**: 55-81.
- Jenne, E.A. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water. The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Advances in Chemistry Series*, **73**: 337-387.
- Jia, L., Wang, W., Li, Y., Yang, L. 2010. Heavy metals in soil and crops of an intensively farmed area: A case study in Yucheng City, Shandong Province, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **7 (2)**: 395-412.
- Jobbágy, E.G., Jackson, R.B. 2003. Patterns and mechanisms of soil acidification in the conversion of grasslands to forests. *Biogeochemistry*, **64 (2)**: 205-229.
- Jordan, J.P. 1994. Spatial and temporal variability of stormflow generation processes on a Swiss catchment. *Journal of Hydrology*, **153 (1-4)**: 357-382.
- Kabata-Pendias, A. 2010. *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th Ed. CRC Press. Boca Raton, Florida. 548 pp.

- Kabata-Pendias, A., Szteke, B. 2015. *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*. CRC Press. Florida. 468 pp.
- Kang, J.H., Lee, Y.S., Ki, S.J., Lee, Y.G., Cha, S.M., Cho, K.H., Kim, J.H. 2009. Characteristics of wet and dry weather heavy metal discharges in the Yeongsan Watershed, Korea. *The Science of the Total Environment*, **407**: 3482-3493.
- Kennish, M.J. 1997. *Estuarine and Marine Pollution*. CRC Press. Boca Raton. 544 pp.
- Kersten, M., Förstner, U. 1989. Speciation of trace elements in sediments. In: *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*. Batley, G.E. (Ed). CRC Press. Boca Raton, Florida. pp. 245-318.
- Klemmedson, J.O., Blaser, P. 1990. Effects of high non-exchangeable aluminum on nitrogen and phosphorus availability in a humus-rich acid forest soil. *Plant and Soil*, **126 (2)**: 277-285
- Kochian, L.V., Piñeros, M.A., Hoekenga, O.A. 2005. The physiology, genetics and molecular biology of plant aluminum resistance and toxicity. *Plant and Soil*, **274 (1)**: 175-195.
- Kodama, H., Schnitzer, M. 1977. Effect of fulvic acid on crystallization of Fe (III) oxides. *Geoderma*, **19 (4)**: 277-291.
- Krauskopf K.B., Bird D.K. 1995. *Introduction to Geochemistry*. 3th Ed. McGraw Hill International. 640 pp.
- Kronvang, B., Laubel, A., Grant, R. 1997. Suspended sediment and particulate phosphorus transport and delivery pathways in an arable catchment, Gelbaek stream, Denmark. *Hydrological Processes*, **11 (6)**: 627-642.
- Lair, G.J., Gerzabek, M.H., Haberhauer, G. 2007. Retention of copper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management. *European Journal of Soil Science*, **58 (5)**: 1145-1154.
- Landre, A.L., Watmough, S.A., Dillon, P.J. 2009. The effects of dissolved organic carbon, acidity and seasonality on metal geochemistry within a forested catchment on the Precambrian Shield, central Ontario, Canada. *Biogeochemistry*, **93 (3)**: 271-289.



- Latrón, J., Soler, M., Llorens, P., Gallart, F. 2008. Spatial and temporal variability of the hydrological response in a small Mediterranean research catchment (Vallcebre, Eastern Pyrenees). *Hydrological Processes*, **22 (6)**: 775-787.
- Lawler, D.M., Grove, J.R., Couperthwaite, J.S., Leeks, G.J.L. 1999. Downstream changes in river bank erosion rates in the Swale–Ouse system, northern England. *Hydrological Processes*, **13 (7)**: 977-992.
- Lefrançois, J., Grimaldi, C., Gascuel-Oudou, C., Gilliet, N. 2007. Suspended sediment and discharge relationships to identify bank degradation as a main sediment source on small agricultural catchments. *Hydrological Processes*, **21 (21)**: 2923-2933.
- Ley 9/2001, de 21 de agosto, de conservación de la naturaleza. Diario Oficial de Galicia **171**: 11754-11769.
- L'Herroux, L., Le Roux, S., Appriou, P., Martínez, J. 1997. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environmental Pollution*, **97 (1-2)**: 119-130.
- Likens, G.E., Bormann, F.H. 1995. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*. 2th Ed. Springer-Verlag. New York Inc. 159 pp.
- Likens, G.E., Buso, D.C. 2006. Variation in streamwater chemistry throughout the Hubbard Brook Valley. *Biogeochemistry*, **78 (1)**: 1-30.
- Linde, A.R., Arribas, P., Sánchez-Galán, S., Marañón, E., Izquierdo, J.L., García-Vázquez, F. 1995. Preliminary assessment and biological impact of trace metal pollution in Piles river (Spain). In: *Water Pollution III: Modelling, Measurement and Prediction. Computation Mechanics Publication*. Wrobel, L.C., Latinopoulos, P. (Eds.). Ashurst, Southampton, pp. 407-414.
- Lowe, W.H., Likens, G.E. 2005. Moving headwater streams to the head of the class. *Bioscience*, **55 (3)**: 196-197.
- Martin, J.M., Whitfield, M. 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: *Trace Metals in Sea Water*. Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D. & Goldberg, E.D. (Eds.). New York: Plenum. pp. 265-296.

- Martínez-Carreras, N., Krein, A., Gallart, F., Iffly, J.F., Hissler, C., Pfister, L., Hoffmann, L., Owens P.N. 2012. The influence of sediment sources and hydrologic events on the nutrient and metal content of fine-grained sediments (Attert River Basin, Luxembourg). *Water, Air, and Soil Pollution*, **223 (9)**: 5685-5705.
- Martínez-Cortizas, A., Castillo-Rodríguez, F., Pérez-Alberti, A. 1994. Factores que intervienen en la precipitación y el balance de agua en Galicia. *Boletín de la A.G.E.*, **18**: 79-96.
- Matús, P., Kubova, J., Bujdos, M., Medved, J. 2006. Free aluminium extraction from various reference materials and acid soils with relation to plant availability. *Talanta*, **70 (5)**: 996-1005.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. New York. 416 pp.
- McLean, E.O. 1965. Aluminum. In: *Methods of Soil Analysis: Part 2. Chemical methods*. Black, C.A. (Ed.). Madison: ASA. pp.978-998.
- Meals, D.W., Hopkins, R.B. 2002. Phosphorus reductions following riparian restoration in two agricultural watersheds in Vermont, USA. *Water Science and Technology*, **45 (9)**: 51-60.
- Meeus-Verdinne, K., Scokart, P.O., De Borger, R. 1986. Evaluation des risques pour L'Environnement provenant del métaux lourds contenus dans les déchets animaux. *Revue de l'Agriculture*, **39 (4)**: 801-817.
- Meybeck, M., Friedrich, G., Thomas, R., Chapman, D. 1992. Rivers. In: *Water Quality Assessments*. Chapman, D. (Ed.). Chapman & Hall. London. pp. 241-320.
- Miller, C.V., Foster, G.D., Majedi, B.F. 2003. Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, United States. *Applied Geochemistry*, **18 (4)**: 483-501.
- Miller, J.R., Orbock Miler, S. M. 2007. *Contaminated Rivers. A Geomorphological-Geochemical Approach to Site Assessment and Remediation*. Springer. The Netherlands. 418 pp.

- Molina, A., Reigosa, M.J., Carballeira, A. 1991. Release of allelochemical agents from litter, throughfall, and topsoil in plantations of *Eucalyptus globulus* Labill in Spain. *Journal of Chemical Ecology*, **17 (1)**: 147-160.
- Moolenaar, S.W., Lexmond, T.H.M. 1998. Heavy metals balance of agrosystems in the Netherlands. *Netherlands Journal of Agriculture Science*, **46 (2)**: 171-192.
- Moral, R., Pérez-Murcia, M.D., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Paredes, C., Rufete, B. 2008. Salinity, organic content, micronutrients and heavy metals in pig slurries from South-eastern Spain. *Waste Management*, **28 (2)**: 367-371.
- Nagano, T., Yanase, N., Tsuduki, K. Nagao, S. 2003. Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate. *Environment International*, **28 (7)**: 649-658.
- Nagorski, S.A., Moore, J.N., McKinnon, T.E., Smith, D.B. 2003. Geochemical response to variable streamflow conditions in contaminated and uncontaminated streams. *Water Resource Research*, **39 (2)**: 1044 (14p).
- Nanía, L.S., Gómez-Valentín, M. 2006. *Ingeniería Hidrológica*. Grupo editorial Universitario. Granada. 278 pp.
- Navrátil, T., Sjanley, J.B., Skřivan, P., Krám, P., Mihaljevič, M., Drahot, P. 2007. Manganese biogeochemistry in a Central Czech Republic catchment. *Water, Air, and Soil Pollution*, **186 (1)**: 149-165.
- Neal, C., Neal, M., Leeks, G.J.L., Old, G., Hill, L., Wickham, H. 2006. Suspended sediment and particulate phosphorus in surface waters of the upper Thames Basin, UK. *Journal of Hydrology*, **330 (1-2)**: 142-154.
- Nguyen, H.L., Leermarkers, M., Elskens, M., Ridder, F.D., Doan, T.H., Baeyens, W. 2005. Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton. *Science of the Total Environment*, **341 (1-3)**: 211-226.
- Novotny, V. 2003. *Water Quality. Diffuse Pollution and Watershed Management*. John Wiley & Sons (Ed.). New Jersey. 864 pp.

- Novotny, V., Ahern, J.F., Brown, P. 2010. *Water-Centric Sustainable Communities: Planning, Retrofitting and Constructing the next Urban Environments*. J. Wiley & Sons (Ed.). Hoboken, N.J. 624 pp.
- OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico). 1994. *Creating Rural Indicators for Shaping Territorial Policy*. OCDE. París. 93 pp.
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamenlin, B. 2011. Major and trace partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*, **285 (1-4)**: 15-31.
- Owens, P.N., Batalla, R.J., Collins, A.J., Gomez, B., Hicks, D.M., Horowitz, A.J., Kondolf, G.M., Marden, M., Page, M.J., Peacock, D.H., Petticrew, E.L., Salomons, W., Trustrum, N.A. 2005. Fine-grained sediment in river systems: environmental significance and management issues. *River Research and Applications*, **21 (7)**: 693-717.
- Øygarden, L., Kvaerner, J., Jenssen, P.D. 1997. Soil erosion via preferential flow to drainage systems in clay soils. *Geoderma*, **76 (1-2)**: 65-86.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. 2012. Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): Factors affecting concentrations and load during runoff events. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **43 (1-2)**: 88-94.
- Panagos, P., Imeson, A., Meusburger, K., Borrelli, P., Poesen, J., Alewell, C. 2016. Soil conservation in Europe: wish or reality? *Land Degradation & Development*, **27 (6)**: 1547-1551.
- Park, J.H., Lee, J.H., Kang, S.Y., Kim, S. Y. 2007. Hydroclimatic control on dissolved organic matter (DOM) characteristics and implications for trace metal transport in Hwangryong River Watershed, Korea, during a summer monsoon period. *Hydrological Processes*, **21 (22)**: 3025-3034.
- Pedro, G., Sieffermann, G. 1979. Weathering of rocks and formation of soils. In: *Review of Research on Modern Problems in Geochemistry*. R.F. Siefel (Ed.). UNESCO Earth Sciences 16.
- Pettijohn, F.J. 1973. *Rocas Sedimentarias*. 3rd Ed. Editorial Universitaria. Buenos Aires. 752 pp.

- Pokrovsky, O.S., Viers, J., Shirikova, L.S., Shevchenko, V.P., Filipov, A.S., Dupre, B. 2010. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbón, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary. *Chemical Geology*, **273 (1-2)**: 136-149.
- Porcal, P., Koprivnjak, J.F., Molot, L.A., Dillon, P.J. 2009. Humic substances-part 7: the biogeochemistry of dissolved organic carbon and its interactions with climate change. *Environmental Science and Pollution Research*, **16 (6)**: 714-726.
- Prego, R., Segarra, M.J.B., Helios-Rybicka, E., Barciela, M.C. 1999. Cadmium, manganese, nickel and lead contents in surface sediments of the lower Ulla River and its estuary (northwest Spain). *Boletín - Instituto Español de Oceanografía*, **15 (1-4)**: 495-500.
- Restrepo, J.D., Kjerfve, B., Hermelin, M., Restrepo, J.C. 2006. Factors controlling sediment yield in a major South American drainage basin: the Magdalena River, Colombia. *Journal of Hydrology*, **316(1-4)**: 213-232.
- Rial, M.E., Varela, C., Álvarez, M.A., Díaz-Fierros, F. 2003. Aporte de sedimentos y relación de descarga de un río de la zona húmeda española. In: *Actas del I Simposio Nacional sobre Control de la Erosión y Degradación del Suelo*. Bienes, R., Marqués, M.J. (Eds.). Madrid. pp. 459-462.
- Rial-Rivas, M.E., Álvarez-Enjo, M.A., Díaz-Fierros, F. 2005. Water balance and observed flows in the Anllóns river basin (NW Spain). *The fourth Inter-Celtic Colloquium on Hydrology and Management of Water Resources*. Guimarães, Portugal. pp. 1-10.
- Rickson, R.J. 2014. Can control of soil erosion mitigate water pollution by sediments? *Science of the Total Environment*, **468-469**: 1187-1197.
- Rodríguez-Blanco, M.L. 2009. *Estudio integrado de los procesos de escorrentía y exportación de sedimentos y fósforo en una cuenca rural*. Tesis Doctoral. Universidad de A Coruña.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Diéguez-Villar, A., Taboada-Castro, M.T. 2009. Metal fluxes from soils to surface waters at catchment scale. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **40 (1-6)**: 313-326.

- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Palleiro, L., Taboada-Castro M.T. 2010b. Temporal changes in suspended sediment transport in an Atlantic catchment, NW Spain. *Geomorphology*, **123 (1-2)**: 181-188.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. 2010a. Sources and sediment yield from a rural catchment in humid temperate environment, northwest Spain. *Earth Surface Processes and Landforms*, **35 (3)**: 272-277.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. 2010c. Factors controlling hydro-sedimentary response during runoff events in a rural catchment in the humid Spanish zone. *Catena*, **82 (3)**: 206-217.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro M.T. 2010d. Sediment and phosphorus loss in runoff from an agroforestry catchment, NW Spain. *Land Degradation and Development*, **21 (2)**: 161-170.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. 2012. Rainfall-runoff response and event-based runoff coefficients in a humid area (northwest Spain). *Hydrological Sciences Journal*, **57 (3)**: 444-459.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. 2013. Linking the field to the stream: Soil erosion and sediment yield in a rural catchment, NW Spain. *Catena*, **102**: 74-81.
- Rodríguez Mellado, J.M., Marín Galvín, R. 1999. *Fisicoquímica de Aguas*. Díaz de Santos, S.A. (Ed). 465 pp.
- Ross, J.M., Sherrell, R.M. 1999. The role of colloids in trace metal transport and adsorption behavior in New Jersey Pinelands streams. *Limnology and Oceanography*, **44 (4)**: 1019-1034.
- Rubio, B., Nombela, M., Vilas, F. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, **40 (11)**: 968-980.
- Russell, M.A., Walling, D.E., Hodgkinson, R.A. 2001. Suspended sediment sources in two small lowland agricultural catchments in the UK. *Journal of Hydrology*, **252 (1-4)**: 1-24.

- Rutten, A., De Lange, C. 2003. Sequential extraction of iron, manganese and related elements in S1 sapropel sediments, eastern Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **190**: 79-101.
- Sager, M. 2007. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. *Soil Biology and Biochemistry*, **39 (6)**: 1383-1390.
- Salomons, W., Förstner, U. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments: part II: evaluation of environmental impact. *Environmental Technology*, **1 (11)**: 506-517.
- Salomons, W., Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer Verlag. Berlin, New York. 352 pp.
- Schneider, M.P.W., Scheel, T., Mikutta, R., van Hees, P., Kaiser, K., Kalbitz, K. 2010. Sorptive stabilization of organic matter by amorphous Al hydroxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74 (5)**: 1606-1619.
- Seeger, M., Errea, S., Beguería, J., Arnáez, C., García-Ruíz, J.M. 2004. Catchment soil moisture and rainfall characteristics as determinant factors for discharge/suspended sediment hysteretic loops in a small headwater catchment in the Spanish Pyrenees. *Journal of Hydrology*, **288 (3-4)**: 299-311.
- Serrano-Muela, M.P., Lana-Renault, N., Nadal-Romero, E., Regüés, D., Latrón, J., Martí-Bono, C., García-Ruíz, J.M. 2008. Forest and their hydrological effects in Mediterranean mountains. *Mountain Research and Development*, **28 (3)**: 279-295.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D. 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology*, **136 (1-2)**: 71-97.
- Sheridan, G.Y., Noske, P.J. 2007. Catchment-scale contribution of forest roads to stream exports of sediment, phosphorus and nitrogen. *Hydrological Processes*, **21 (23)**: 3107-3122.
- Sherrell, R.M., Ross, J.M. 1999. Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: Relationships to discharge and pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63 (19/20)**: 3321-3336.

- Shuman, L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, **140**: 11-22.
- Shuman, L.M. 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. In: *Micronutrients in Agriculture*. Luxmoore, R.J. (Ed.). Madison, SSSA. pp. 113-144.
- Shuman, L.M., Hargrove, W.L. 1985. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. *Soil Science Society of America*, **49 (5)**: 1117-1121.
- Singh, S.P., Tack, F.M., Verloo, M.G., 1998. Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, **102 (3)**: 313-328.
- Smith, B.P.G., Naden, P.S., Leeks, G.J.K., Was, P.D. 2003. The influence of storm events on fine sediment transport, erosion and deposition within a reach of the River Swale, Yorkshire, UK. *Science of the Total Environment*, **314-316**: 451-474.
- Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. 2014. Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain. *Applied Geochemistry*, **44**: 61-68.
- Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. 2015. Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural-forest catchment (NW Spain). *Hydrological Processes*, **29 (6)**: 1644-1655.
- Spiegel, H. 2002. Trace element accumulation in selected bioindicators exposed to emissions along the industrial facilities of Danube Lowland. *Turkish Journal of Chemistry*, **26**: 815-823.
- Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press. Oxford, England. 253 pp.
- Steegeen, A., Govers, G., Nachtergaele, J., Takken, I., Beuselinck, L., Poesen, J. 2000. Sediment export by water from an agricultural catchment in the Loam Belt of central Belgium. *Geomorphology*, **33 (1-2)**: 25-36.



- Steegeen, A., Govers, G., Takken, I., Nachtergaele, J., Poesen, J., Merckx, R. 2001. Factors controlling sediment and phosphorus export from two Belgian agricultural catchments. *Journal of Environmental Quality*, **30 (4)**: 1249-1258.
- Strahler, A.N. 1964. Quantitative geomorphology of drainage basins and channel networks. In: *Handbooks of Applied Hydrology*. Chow, V.T. (Eds.). Mc Graw-Hill Book Co. New York, 4-39/4-76.
- Sutherland, R.A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, **39 (6)**: 611-627.
- Szefer, P., Glasby, G., Stüben, D., Kusak, A., Geldon, J., Berner, Z. 1999. Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the Polish sector of the Vistula Lagoon. *Chemosphere*, **39 (15)**: 2785-2798.
- Taboada-Castro, M.M., Diéguez-Villar, A., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.T. 2012. Agricultural impact of dissolved trace elements in runoff water from an experimental catchment with land-use changes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **43 (1-2)**: 81-87.
- Taboada-Castro, M.M., Diéguez-Villar, A., Taboada-Castro, M.T. 2002. Effect of soil use and agricultural practices on heavy metal levels in surface waters. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **33 (15-18)**: 2833-2849.
- Tarbutck, E.J., Lutgens, F.K. 2005. *Ciencias de la Tierra: Una Introducción a la Geología Física*. 8th Ed. Prentice Hall. 686 pp.
- Temnerud, J., Bishop, K. 2005. Spatial variation of streamwater chemistry in two Swedish boreal catchments: Implications for environmental assessment. *Environmental Science & Technology*, **39 (6)**: 1463-1469.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51 (7)**: 844-851.
- Tuncel, S.G., Tugrul, S., Topal, T. 2007. A case study on trace metals in surface sediments and dissolved inorganic nutrients in surface water of Ölüdeniz Lagoon-Mediterranean, Turkey. *Water Research*, **41 (2)**: 365-372.

- Ulén, B., Kronvang, B., Svendsen, L.M. 1991. Loss of phosphorus from Woodland natural land and agricultural land. In: *Phosphorus in the Nordic Countries- Methods, Bioavailability, Effects and Measures, Nord*. Svendsen, L.M., Kronvang, B. (Eds.). Nordic Council of Ministers. Copenhagen. pp. 83-100.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51(1-4)**: 135- 151.
- USEPA, 2009. EPA–SW 846–3052. *Revised Analytical Methods and Chapters of SW–846 in Final Update IV*. 3th Ed. United States Environmental Protection Agency. Manual. Washington, D.C.
- Veselý, J., Majer, V., Kučera, J., Havránek, V. 2001. Solid-water partitioning of elements in Czech freshwaters. *Applied Geochemistry*, **16 (4)**: 437-450.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J. 2009. Chemical composition of suspended sediment in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment*, **407(2)**: 853-868.
- Viessman, W., Lewis, G.L., Knapp, J.W. 1989. *Introduction to Hydrology*. Harper-Collins Publishers. New York, USA. pp. 780.
- Vries, W. de, Römkens, P.F.A.M., Leeuwer, T. van, Bronswijk, J.J.B. 2002. Heavy Metal. In: *Agriculture, Hydrology and Water Quality*. Haywarth, P.M., Jarvis, S.C. (Eds.). CAB International (Ed). pp. 108-130.
- Walling, D.E., Webb, B.W. 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal water by rivers: some cautionary comments. *Marine Pollution Bulletin*, **16 (12)**: 488-492.
- Walling, D.E., Webb, B.W. 1987. Suspended load in gravel bed rivers: UK experience. In: *Sediment Transport in Gravel Bed Rivers*. Thorne, C.R., Bathurst, J.C., Hey, R.D. (Eds.). John Wiley & Sons. pp. 691-723.

- Walling, D.E., Webb, B.W., Russell, M.A. 1997. Sediment associated nutrient transport in UK rivers, Freshwater Contamination. In: *Proceedings of Rabat Symposium S4*. Rabat, Morocco. pp. 69-81.
- Williams, G. 1989. Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology*, **111 (1-4)**: 89-106.
- Witmer, M.C.H. 1985. Surface water quality in relation with soil type, land use and discharge in a rural catchment area. *Water Science and Technology*, **17 (6-7)**: 1155-1164.
- WMO, 1980. *Manual on Stream Gauging. Computation of Discharge*. Volumes II, Operational Hydrology Report N° 13, World Meteorological Organization- N° 519. Geneva, Switzerland.
- Wolock, D. M., Fan, J., Lawrence, G. B. 1997. Effects of basin size on low-flow stream chemistry and subsurface contact time in the Neversink River Watershed, New York. *Hydrological Processes*, **11 (9)**: 1273-1286.
- Wood, P. 1977. Controls of variation in suspended sediment concentration in the River Rother, West Sussex, England. *Sedimentology*, **24 (3)**: 437-445.
- Xue, H., Nhat, R., Gächter, R., Hooda, P.S. 2003. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. *Advances in Environmental Research*, **8(1)**: 69-76.
- Xue, H., Sigg, L., Gächter, R. 2000. Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment. *Water Resources*, **34 (9)**: 2558-2568.
- Zabaleta, A., Martínez, M., Uriarte, J.A., Antigüedad, I. 2007. Factors controlling suspended sediment yield during runoff events in small headwater catchments of the Basque Country. *Catena*, **71 (1)**: 179-190.
- Zhang, F., Li, Y., Yang, M., Li, W. 2012. Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in Northeast China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **9**: 2658-2668.



## **7. CRITERIO DE CALIDAD DE LAS PUBLICACIONES**



**PUBLICACIÓN, Anexo 1**

**TÍTULO:** Hydrological response of a humid agroforestry catchment at different time scales

**AUTORES:** **Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

**REVISTA:** Hydrological Processes

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2014

**VOLUMEN Y PÁGINAS:** 28, 1677-1688

---

**Revista:** Hydrological Processes

**ISSN:** 0885-6087

**Editorial:** John Wiley & Sons Ltd

**País:** England

**Fuente de impacto:** JCR

**Índice impacto en el año de publicación (2014):** 2,677

**Epígrafe y posición en el año de publicación (2014):** 9/83 (Water Resources), Q1

**DOI:** 10.1002/ hyp.9714

**PUBLICACIÓN, Anexo 2**

**TÍTULO:** Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): Factors affecting concentrations and load during runoff events

**AUTORES:** **Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M.,  
Taboada-Castro, M.T.

**REVISTA:** Communications in Soil Science and Plant Analysis

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2012

**VOLUMEN Y PÁGINAS:** 43 (1-2), 88-94

---

**Revista:** Communications in Soil Science and Plant Analysis

**ISSN:** 0010-3624 (Print); 1532-2416 (Online)

**Editorial:** Taylor & Francis

**País:** United States

**Fuente de impacto:** JCR

**Índice impacto en el año de publicación (2012):** 0,42

**Epígrafe y posición en el año publicación (2012):** 58/78 (Agronomy), Q3

**DOI:** 10.1080/00103624.2011.638528



**PUBLICACIÓN, Anexo 3**

**TÍTULO:** Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in northwestern Spain

**AUTORES:** **Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

**REVISTA:** Hydrology and Earth System Sciences

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2014

**VOLUMEN Y PÁGINAS:** 18 (9), 3663-3673

---

**Revista:** Hydrology and Earth System Sciences

**ISSN:** 1027-5606

**Editorial:** Copernicus Publications

**País:** Germany

**Fuente de impacto:** JCR

**Índice impacto en el año de publicación (2014):** 3,535

**Epígrafe y posición en el año de publicación (2014):** 4/83 (Water Resources); 16/175 (Geosciences Multidisciplinary), Q1

**DOI:** hess-18-3663-2014

**PUBLICACIÓN, Anexo 4**

**TÍTULO:** Baseflow and event metal concentrations, partition and its relation with physicochemical variables in an agroforestry catchment

**AUTORES:** **Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M.,  
Taboada-Castro, M.T.

**REVISTA:** CLEAN – Soil, Air and Water

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2014

**VOLUMEN Y PÁGINAS:** 42 (4), 462-471

---

**Revista:** CLEAN – Soil, Air and Water

**ISSN:** 1863-0650 (Print); 1863-0669 (Online)

**Editorial:** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co

**País:** Germany

**Fuente de impacto:** JCR

**Índice impacto en el año de publicación (2014):** 1,945

**Epígrafe y posición en el año de publicación (2014):** 23/83 (Water Resources), Q2

**DOI:** 10.1002/clen.201200484

**PUBLICACIÓN, Anexo 5**

**TÍTULO:** The Influence of Discharge, pH, Dissolved Organic Carbon, and Suspended Solids on the Variability of Concentration and Partitioning of Metals in a Rural Catchment

**AUTORES:** **Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

**REVISTA:** Water, Air and Soil Pollution

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2013

**VOLUMEN Y PÁGINAS:** 224 (8), 1651 (11 páginas)

---

**Revista:** Water, Air and Soil Pollution

**ISSN:** 0049-6979 (Print); 1573-2932 (Online)

**Editorial:** Springer

**País:** Netherlands

**Fuente de impacto:** JCR

**Índice impacto en el año de publicación (2013):** 1,685

**Epígrafe y posición en el año de publicación (2013):** 31/81 (Water Resources), Q2

**DOI:** 10.1007/s11270-013-1651-9

**MANUSCRITO, Anexo 6**

**TITULO:** Aluminum Forms in Solid Phase of Soils Developed over Schists as a Function of Land Use

**AUTORES:** **Palleiro, L.**, Patinha, C., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

**REVISTA:** Communications in Soil Science and Plant Analysis (aceptado para publicación)

---

**Revista:** Communications in Soil Science and Plant Analysis

**ISSN:** 0010-3624 (Print), 1532-2416 (Online)

**Editorial:** Taylor & Francis

**País:** United States

**Fuente de impacto:** JCR

**Índice impacto (2015):** 0,529

**Epígrafe y posición (2015):** 57/83 (Agronomy), Q3

**DOI:** 10.1080/00103624.2016.1232101

**PUBLICACIÓN, Anexo 7**

**TÍTULO:** Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin: Bioavailability and relationship with soil and sediment properties

**AUTORES:** **Palleiro, L.**, Patinha, C., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

**REVISTA:** Catena

**AÑO PUBLICACIÓN:** 2016

**VOLUMEN Y PÁGINAS:** 144, 34-44

---

**Revista:** Catena

**ISSN:** 0341-8162

**Editorial:** Elsevier

**País:** Germany

**Fuente de impacto:** JCR

**Índice impacto (2015):** 2,612

**Epígrafe y posición (2015):** Water Resources (9/85); Geosciences Multidisciplinary (42/184), Q1

**DOI:** 10.1016/j.catena.2016.04.019

**MANUSCRITO, Anexo 8**

**TITULO:** Aluminum fractionation in acidic soils and river sediments in the Upper Mero basin (Galicia, NW Spain)

**AUTORES:** **Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M.,  
Taboada-Castro, M.T.

**REVISTA:** Environmental Geochemistry and Health (enviado para censar)

---

**Revista:** Environmental Geochemistry and Health

**ISSN:** 0269-4042

**Editorial:** Springer

**País:** Netherlands

**Fuente de impacto:** JCR

**Índice impacto (2015):** 2.079

**Epígrafe y posición (2015):** 19/85 (Water Resources), Q1

## **8. ANEXOS (PUBLICACIONES)**





## Anexo 1

---

Hydrological response of a humid agroforestry catchment at different time scales

**Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

Hydrological Processes, 28: 1677-1688 (2014)

**DOI:** 10.1002/hyp.9714

This is the peer reviewed version of the following article: L. Palleiro, M. L. Rodríguez-Blanco, M. M. Taboada-Castro and M. T. Taboada-Castro. Hydrological response of a humid agroforestry catchment at different time scales. *Hydrol. Process.* 28, 1677–1688 (2014). DOI: 10.1002/hyp.9714, which has been published in final form at <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/hyp.9714/abstract;jsessionid=5B6BD3A78478FCF6F5F7B05EAA9FC5AB.f04t01>. This article may be used for non-commercial purposes in accordance with Wiley Terms and Conditions for Self-Archiving.



## **Hydrological response of a humid agroforestry catchment at different time scales**

**Short title: Hydrological response of a humid catchment at different time scales**

L. Palleiro<sup>1</sup>, M.L. Rodríguez-Blanco, M.M. Taboada-Castro and M.T. Taboada-Castro  
Faculty of Sciences, University of A Coruña, A Zapateira, 15008, A Coruña, Spain

<sup>1</sup> Corresponding author. Tel.: + 34 981 167000; fax: + 34 981 167065

*E-mail address: laura.palleiro@udc.es (L. Palleiro)*

### **ABSTRACT**

Using data collected at the Mero catchment during three hydrological years (2005/06-2007/08), an analysis of rainfall-runoff relationships was performed at annual, seasonal, monthly, and event scales. At annual scale, the catchment showed low runoff coefficients (23-35%), due to high water storage capacity soils as well as high runoff inter-annual variability. Rainfall variability was the main responsible for the differences in the inter-annual runoff. At seasonal and monthly scales, there was no simple relationship between rainfall and runoff. Seasonal dynamics of rainfall and potential evapotranspiration in conjunction with different rainfall distribution during the study years could be the key factors explaining the complex relationship between rainfall and runoff at monthly and seasonal scale. At the event scale, the results revealed that the hydrological response was highly dependent on initial conditions, and to a lesser extent, on rainfall amount. The shapes of the different hydrographs, regardless of the magnitude, presented similar characteristics: a moderate rise and a prolonged recession, suggesting that subsurface flow was the dominant process in direct runoff. Moreover, all rainfall-runoff events had a higher proportion of baseflow than of direct runoff. A cluster-type analysis discriminated three types of events differentiated mainly by rainfall amount and antecedent rainfall conditions. The study highlights the role of the antecedent rainfall and the need for caution in extrapolating relationships between rainfall amount and hydrological response of the catchment.

**KEY WORDS:** hydrological response, baseflow, runoff events, agroforestry catchment, humid Spain.

### **INTRODUCTION**

Hydrological response in a catchment depends on catchment characteristics, such as topography, morphology, soil type, geology, and also on climate. Frequently, it is thought that in the absence of drastic changes in land-cover, climatic variability is the main cause of changes in the hydrological response of a catchment (Lhamer et al., 2001; Guo et al., 2008). Hydrological thresholds can be described as changes in runoff response that are

strongly dependent on antecedent soil moisture conditions and/or disproportional to forcing inputs across the whole possible range of inputs (Phillips, 2003; Tromp-Van Meerveld and McDonnell, 2006; Detty and McGuire, 2010). Many hydrological system responses are characterised by thresholds and other non-linear behaviours (Detty and McGuire 2010; Penna et al., 2011; Capell et al., 2012). It is important to understand the control exerted by these thresholds and the nature of non-linear response to be able to predict catchment response.

Non-linear rainfall-runoff response in catchments with abundant vegetation cover is frequently reported as a result of the influence of vegetation on flow due to numerous factors such as evapotranspiration demand, interception loss or soil water content, among others (Bosch and Hewlett, 1982; Consadey et al., 2005). Ali et al. (2010), in a small, humid and forested catchment (5.1 ha), showed that the non-linear response reflects the absence of connectivity, which is described as the ease with which the rainfall moves through the landscape and contributes to discharge. Studies on small catchments, in humid and temperate environments, have demonstrated that runoff is produced after adequate infiltration, and subsurface flows predominate during most storm events (Hewlett and Hibbert, 1967; Peters et al., 1995; McDonnell, 2003). Infiltration processes in forest areas can be altered by soil water repellence of several forestry species such as pine or eucalyptus, specially importance when temperatures are high and rainfall amount is low (Rodríguez-Alleres et al., 2012). The concept of variable source area described by Hewlett and Hibbert (1967) in humid forested catchments reveals that when subsurface flow of water from upslope exceeds the capacity of the soil profile to transmit it, water will come to the surface and the channel length will grow. This traditional model of streamflow generation in forested catchments suggests that a combination of shallow subsurface stormflow, saturation overland flow, and direct channel interception of rainfall are primarily responsible for producing a storm hydrograph (Hewlett and Hibbert, 1967; McDonnell, 2003). Several authors (Pearce et al., 1982; Ali et al., 2010) studying a vegetated catchment under dry conditions have reported that large rainfall amounts may result in low magnitude hydrographs. However, similar rainfall under wet conditions can generate high magnitude hydrographs. Sriwongsitanon and Taesombat (2011), comparing two areas, forest and non-forest, under similar climate conditions, found that for small events the hydrological response was lower in the forest area than in the non-forest, which is attributed to the high evapotranspiration and soil water storage capacity of the forest area. However, for large events the forest area gives greater hydrological response than the non-forest area because the forest area has deeper rote zone and higher soil moisture holding ability compared to non-forest area.

Runoff coefficient is an important diagnostic variable for catchment response (Merz at al., 2006; Merz and Blöschl, 2009; Norbiato et al., 2009; Sriwongsitanon and Taesombat, 2011). Runoff coefficients are useful for comparison with other catchments in order to understand how different landscapes “transform” rainfall into event-based runoff. In humid catchments, antecedent soil moisture becomes important in runoff generation

(Peters et al. 2003; Blume et al., 2008; Hrnčír et al. 2010; Penna et al., 2011), since it influences both the catchment runoff sources and the delivery of flow to the stream, while in Mediterranean catchments, such as those studied by Latrón et al. (2008), the role of rainfall amount and its characteristics on runoff generation are highlighted.

The study of hydrographs is frequently used to find relationships between the response at the outlet and the other hydrological information available in the catchment (Pearce et al., 1982; Ambrose, 1998; Ali et al., 2010). Under humid or temperate environments, the hydrograph types are mainly determined by storm characteristics and initial conditions.

Studies on runoff generation do not always consider different time scales (annual, season or event scales), or only analyse the effects of a few factors such as rainfall volume, antecedent precipitation or rainfall intensity on runoff. By investigating runoff coefficients at annual scales, it is possible to get a first impression of the relevant processes in the catchment. For single events, an analysis of changes from event to event, or from season to season, can give us a first idea of the hydrological functioning under different conditions, which should be related to the catchment characteristics (Blume et al., 2007).

In the humid regions of Spain, only a few studies analysed rainfall-runoff events at the catchment scale (Zabaleta et al., 2007; Rodríguez-Blanco et al., 2012). These studies revealed the importance of antecedent discharge (a proxy of the soil saturation conditions of the catchment) as predictor of runoff generation, although the observed runoff volumes were clearly different between catchments, highlighting the need to establish a hydrological monitoring system in other catchments.

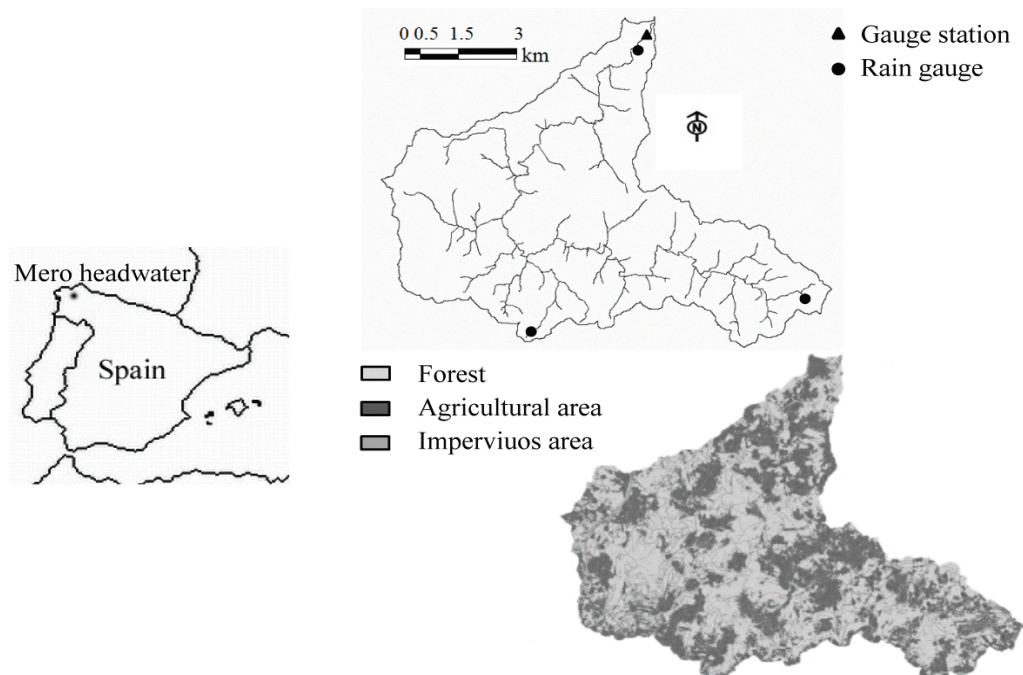
The main objective of this work is to identify temporal variability in hydrological response within the headwater of the Mero catchment (northwest Spain). In more detail, the specific objectives are (i) to analyse the causes of the annual and seasonal variability of the rainfall-runoff relationship and (ii) to know the main hydro-meteorological factors affecting runoff response at event scale.

The understanding of the hydrological processes of catchments is fundamental to provide reference data for designing water management practices aimed at reducing potential environmental impacts under extreme situations, in periods of high rainfall volumes as well as in periods of drought (Guo et al., 2008). Additionally, the knowledge of the hydrological processes obtained at this scale could be very useful for catchment modelling. It is rare to have sufficient data (especially of events) to properly evaluate process-based models. This study contributes to understand the temporal variability of hydrological processes in a forest catchment under humid temperate climate, with particular emphasis on the hydrological response to rainfall events. The data provided are relevant to the calibration and validation of hydrological models that can then be applied in catchments with climate and geomorphologic characteristic, as well as, with land use similar to those of the one studied. That is, such data are critical for making predictions in ungauged basin, which is a key need in applied hydrology (Sivapalan et al., 2003).

## MATERIAL AND METHODS

### *Site description*

The study was conducted in the headwater of the Mero catchment (65 km<sup>2</sup>), located about 30 km from the city of A Coruña, NW Spain (Figure 1). The Mero headwater is a fourth-order catchment with a topographical relief of 60-490 m above sea level. It is characterized by basic metamorphic schist of the “Órdenes Complex” (IGME, 1981), which has negligible primary permeability and very low secondary permeability. These rocks have low density of faults and fractures, which reduces the water storage capacity in the secondary porosity of the bedrock. Hence, groundwater recharge in the Órdenes Complex is assumed to be low: 8% of total rainfall (Raposo et al., 2012) while soil water storage represents about 30% of the total rainfall according to Martínez-Cortizas et al. (1994). Soils are relatively deep with loam and silt-loam textures and saturated hydraulic conductivity values ranging from 14 (pasture) to 45 mm h<sup>-1</sup> (forest) according to González-García (1998). Main soil types are classified as Umbrisols and Cambisols (FAO, 2006). Land cover within the catchment consists of 53% forest occupied mainly by pine and eucalyptus, 42% agricultural areas mostly dominated by pastures and maize or winter cereals, and only 5% is made up of impervious areas containing roads or buildings.



**Figure 1.** Study catchment and its location in Spain.

The climate regime can be considered humid temperate with mean annual rainfall of 1102 mm (1983-2008). Autumn is the rainiest season with mean rainfall of 418 mm, followed by winter (309 mm), spring (233 mm) and summer (140 mm). Mean annual

temperature is 13 °C, and mean monthly temperatures vary from 8.4 °C in January to 18.6 °C in August.

### *Data collection*

Rainfall was measured using three tipping bucket rain gauges located in the catchment. All three buckets were connected to data loggers that recorded and stored 0.2 mm rainfall increments. Rainfall files at 10-min steps were obtained from the original data. Stream stage was monitored continuously (logged at 10-min intervals) using a differential pressure transducer sensor (ISCO 720) situated at the catchment outlet. Continuous stage records and the stage-discharge rating curve were used to calculate water discharge. Stage-discharge curve was developed from a set of water velocity measurements and water cross-section areas taken at the monitoring station under many different flow conditions and water stages.

### *Computation and data analysis*

Mean rainfall was determined using the reciprocal distance squared method. A single rainfall event was considered a rainfall period preceded and followed by a dry period of at least 10 hours. Mean rainfall intensity was computed as the total rainfall divided by the event duration (including periods of no rainfall in the event). Maximum rainfall intensity was computed over a 10-min period and then upscaled to  $\text{mm h}^{-1}$ .

Runoff events were identified as increases in discharge exceeding 1.5 times the discharge at the beginning of the rainfall event. These criteria allowed us to identify 50 rainfall-runoff events during the monitoring period (October 2005 - September 2008).

The hydrograph was separated into two components (direct runoff and baseflow), using a digital filter (Arnold et al., 1995). For each rainfall-runoff event, several variables were determined and grouped as meteorological or hydrological (Table 1).

Annual potential evapotranspiration (PET) was calculated using the Penman-Monteith FAO method (Allen et al., 1998).

### *Statistical methods*

Pearson product-moment correlation was applied to assess the magnitude of the relationship between hydrological and meteorological variables. Then, stepwise multiple regressions were conducted to identify the main factors affecting hydrological response. The exact influence of independent variables was measured by  $\beta$  coefficients. These coefficients are dimensionless parameters and measure the effect of a particular independent variable on the variation of the dependent variable. A non-hierarchical cluster-type called algorithm of K-means was used to analyse the shape of the hydrographs taking into account the meteorological and hydrological event

characteristics. With the types of events resulting from the cluster, an analysis of variance (ANOVA) was done to test the extent to which hydro-meteorological variables were significantly different among types of events. Then, and in order to know between which types there were significant differences in hydrological variables, a Tukey test was applied. All statistical analyses were performed using SPSS programme package.

**Table 1.** Name, abbreviations and units for the variables used to characterise rainfall-runoff events.

Variable description	Abbreviation	Unit
Rainfall	P	mm
Rainfall event duration	Ts	h
Maximum rainfall intensity	Imax	mm h <sup>-1</sup>
Mean rainfall intensity	I <sub>mean</sub>	mm h <sup>-1</sup>
Antecedent rainfall 1 day before the event	AP1d	mm
Antecedent rainfall 3 days before the event	AP3d	mm
Antecedent rainfall 5 days before the event	AP5d	mm
Antecedent rainfall 7 days before the event	AP7d	mm
Antecedent rainfall 15 days before the event	AP15d	mm
Antecedent rainfall 21 days before the event	AP21d	mm
Antecedent rainfall index (Gregory and Walling, 1973)	API	mm
Direct runoff	R	mm
Runoff coefficient (R/P)	RC	%
Initial discharge	Qi	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Peak discharge	Q <sub>max</sub>	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Mean discharge	Q <sub>mean</sub>	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Relationship between peak and initial discharge	Q <sub>max</sub> /Q <sub>i</sub>	
Baseflow	BF	%
Duration of runoff event	Te	h
Time of rising limb	Tr	h
Time of recession limb	Tf	h

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Annual hydrological response*

The three hydrological years analysed presented strong differences in rainfall amount and hydrological response (Table 2). Maximum values of rainfall (1840 mm) and runoff (624 mm) were found during the hydrological year 2006/07, a very wet year according to INM classification (1994). Minimum values were reached in 2007/08, a year classified as humid, with a rainfall amount of 1131 mm, and a runoff of 264 mm. These results gave a first idea of the marked hydrological variability of the catchment. The variability of



annual rainfall seems to be the primary cause of the differences observed in annual runoff, such as it occurs in other humid environments (Peters et al., 2003; Guo et al., 2008), although other rainfall characteristics such as distribution or intensity throughout the year could also affect the hydrological response of the catchment.

Annual PET during the study period (Table 2) remained fairly constant (mean 665 mm) and slightly exceeded the value of actual evapotranspiration (639 mm: MARM, 2008). On average, approximately 80% of the rainfall is lost in streamflow and PET. Considering there is not recharging, the remainder 20% can be associated with interception processes, a value close to those estimated by Pearce et al. (1982) and Blume et al. (2008) for forested catchments under humid temperate climate.

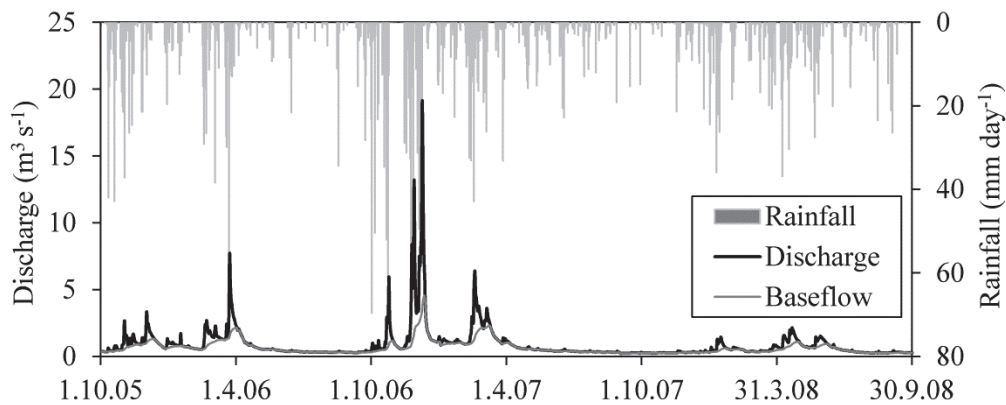
**Table 2.** Characteristics of the three hydrological years.

Year	Rainfall	Runoff	Runoff coefficient	PET	Maximum discharge	Baseflow	Water loss: $\Delta(\text{Rainfall} - (\text{Runoff} + \text{PET}))$
	(mm)	(mm)	(%)	(mm)	( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	(%)	(mm)
2005/06	1222	423	35	655	7.7	78	144
2006/07	1840	629	34	667	19.1	65	544
2007/08	1131	264	23	672	2.2	81	195
Mean	1398	439	31	665	9.6	75	294
CV	26	42	21	1	90	11	105

CV, coefficient of variation.

The mean annual runoff coefficient (discharge/rainfall) was 31% and ranged from 23 to 35%, with the highest value occurring during the hydrological year 2006/07. The low runoff coefficients observed in the Mero headwater are in agreement with those obtained for the whole Mero catchment by Martínez-Cortizas et al. (1994) which were estimated using a mathematical model taking into account catchment characteristics such as the relief, geological material, soil properties (depth, organic matter content and texture) and the climatic characteristics, as well as those observed by Rodríguez-Blanco et al. (2012) in the Corbeira River draining an agroforestry catchment of 16 km<sup>2</sup> with similar morphologic, edaphic and climatic characteristics to the Mero catchment. However, other studies in forested areas under humid and temperate climate such as those of Zabaleta et al. (2007) in the Añarbe catchment (northern Spain) observed runoff coefficients (62%) higher than those obtained in this study, although with higher rainfall amount. The high water storage ability of soils of the Mero catchment, estimated at 30% (Martínez-Cortizas et al., 1994), could be the reason of the low runoff coefficients in the study area.

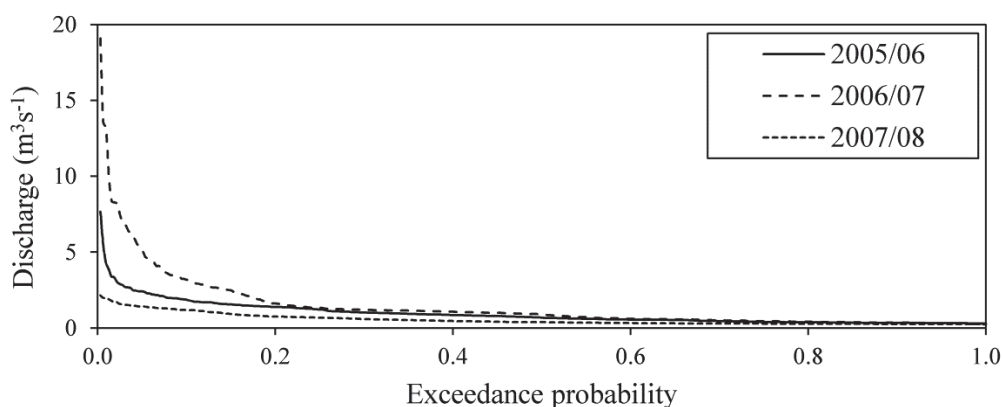
The annual hydrograph reflected the presence of rainy and dry seasons (Figure 2). The rainy season usually started in October and discharge began to increase, remained high until early spring, except in 2007/08, when discharge began to increase in December. The dry season began in early spring during 2005/06 and 2006/07, while in 2007/08 it began in late spring due to rainfall amount during April and May (250 mm). At the beginning of the dry season, discharge decreased markedly until summer when its value remained constant for all the studied years.



**Figure 2.** Hyetograph and hydrograph for the hydrological years 2005-2008.

Annual stream discharge was dominated by baseflow (Table 2), representing 65 to 80% of the total discharge, with a mean value of 75%. These results are in agreement with those frequently reported by several authors in other humid temperate areas (Hewlett and Hibbert, 1967, Jordan, 1994, Rodríguez-Blanco et al., 2012), and with the characteristics of the catchment, forest (53%) and pasture areas (42%) with deep and relatively well-drained soils which favour the infiltration processes.

Figure 3 shows frequency duration curves resulting from mean daily discharge of each year in descending order. These curves are characterised by the presence of a few days of high discharge (exceedance probability lower than 0.2), indicating that the water storage in the stream during events was low. In contrast, the curves show a prolonged recession, reflecting significant baseflow contribution. They also illustrate the inter-annual discharge variability observed in the study period. Thus, during 2007/08 maximum discharge was  $2.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  while during 2006/07 it reached  $19.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Table 2) linked to the high amount and persistence of the rainfall. The hydrological years 2005/06 and 2006/07 were similar at high exceedance probability, underscoring the importance of baseflow in maintaining discharge during the dry season. Discharge values during 2007/08 were slightly lower than those in previous hydrological years, showing a reduction in baseflow in years of lower rainfall.



**Figure 3.** Frequency duration curve for the hydrological years of the study.

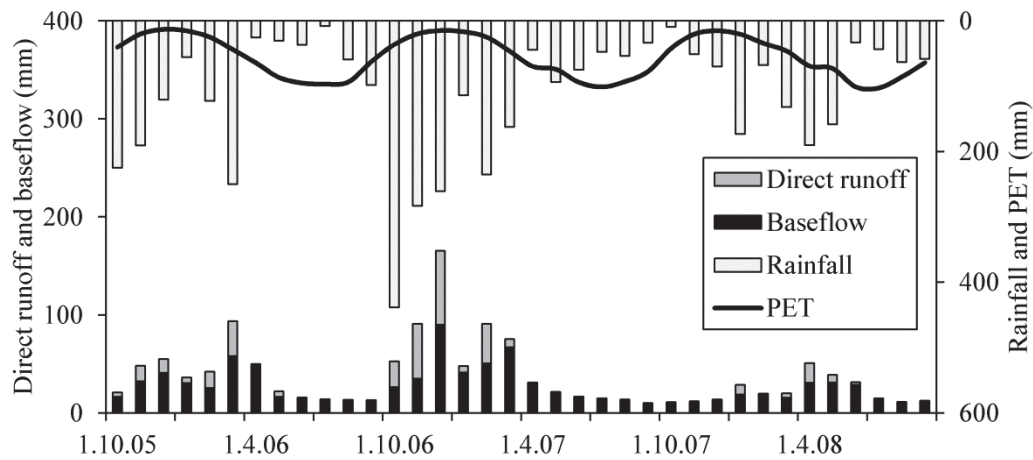
These results provide compelling evidence that baseflow is the primary contributor to streamflow during both wet and dry season in this humid forest catchment. Preserving these flow processes over time is critical for the sustained provision of water, especially when demand is high and supply is short.

#### *Seasonal and monthly variability in hydrological response*

Monthly rainfall, runoff (direct runoff and baseflow) and PET, during this 3-year period, are shown in Figure 4. Rainfall was usually distributed throughout the year, although it was concentrated in autumn (mean = 37%) and winter (mean = 33%). These were also the seasons with most runoff (mean = 64%), except in the last year. Summer showed the lowest percentage of runoff for all hydrological years and the lowest percentage of rainfall for all hydrological years except during 2005/06.

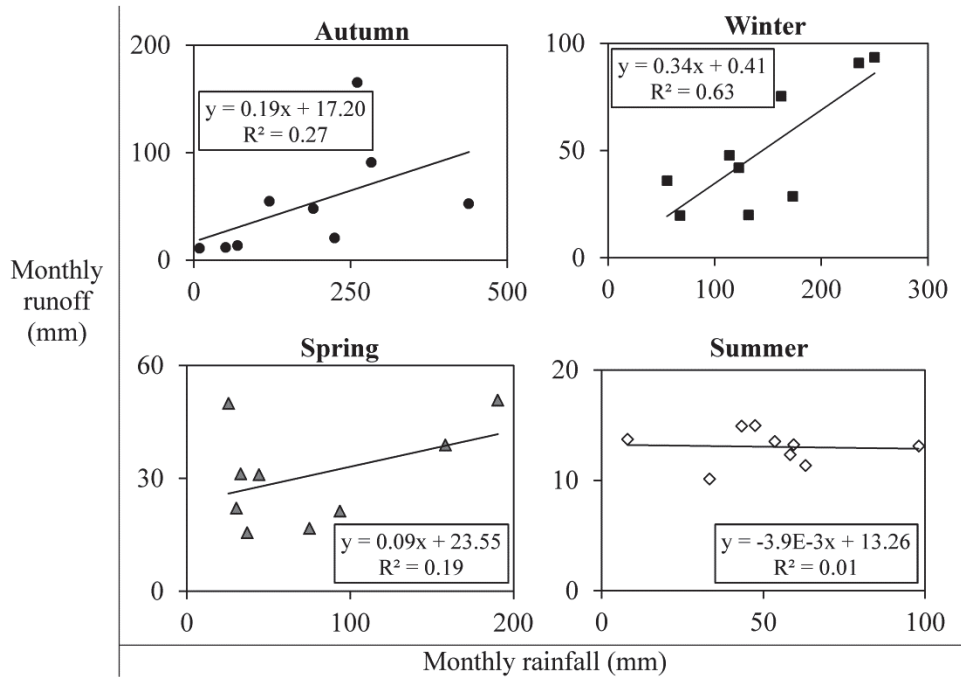
Baseflow was higher than direct runoff in all months except October and November 2006, in which there was a high number of runoff events (Figure 4). Lowest baseflow percentages were found in autumn 2006/07, in winter 2005/06 and at the beginning of spring 2007/08. At the beginning of the wet season (October), rainfall must first refill catchment water storage; after that rainfall is mostly available for runoff. Consequently, baseflow percentage tended to be lower in winter than in autumn, except during 2006/07 when the high amount of rainfall in autumn (983 mm) was enough to both refill catchment storage and generate runoff.

The seasonal dynamics of rainfall and PET promote the succession of three different periods along the year: (a) dry period, focused on summer when PET losses are higher than incoming rainfall; under these conditions most of the rainfall evaporates and does not convert into runoff; (b) transition period, at the beginning of autumn when incoming rainfall refills catchment water reserves and hydrological response is limited; (c) a wet period, corresponding to late autumn, winter and early spring, when catchment reserves have been reconstituted and PET losses are low compared to incoming rainfall; therefore, rainfall is mostly available for runoff production.



**Figure 4.** Monthly mean values of rainfall, runoff, and potential evapotranspiration in hydrological years 2005-2008 in the Mero catchment.

Seasonal and monthly analyses of rainfall-runoff relationships were also performed to have a first impression of the hydrological functioning of the catchment (Figure 5). At seasonal scale, runoff tended to increase with rainfall, except in summer. Monthly rainfall-runoff relationships were significant ( $p < 0.01$ ) only during winter, when the catchment was wet and consequently more responsive, since greater rainfall produced high runoff, something that was not observed in early autumn. The seasonal water table dynamics could be responsible for the poor relationships between rainfall and runoff in this season because in wet season the water table progressively rises, so more water could be able to generate runoff. In spring and summer, runoff tended to decrease. Mean rainfall amount between May and September in the three hydrological years studied was 296 mm, representing less than 25% of annual rainfall. This decrease in rainfall, coupled with increased PET (433 mm during these five months, 65% of annual PET), reduced the capacity to generate runoff, even when significant rainfall amounts were recorded. The influence of the water table and the evapotranspiration was observed by Peters et al. (2003) in a forest mountain catchment under humid climate who, in despite of finding high correlation between rainfall and runoff, also found higher runoff for comparable rainfall during winter in relation to the other seasons. On the other hand, in Mediterranean catchments the lack of a linear relationship between rainfall and runoff at seasonal and monthly scales is frequently conditioned by the evapotranspiration, although another possible cause, as suggested by Latrón et al. (2008) and Estrany et al. (2010), is the rainfall distribution.



**Figure 5.** Relationship between monthly rainfall and runoff in the Mero River catchment for the 36 months of the study period.

#### *Hydrological response at event scale*

Table 3 summarises the main characteristics of rainfall and discharge associated with the 50 events analysed. Twenty-six events occurred in autumn, 17 in winter, 4 in spring and 3 in summer. Within the sample, mean event rainfall was 39.9 mm, ranging from 14.9 to 101.5 mm. The maximum rainfall intensity varied between 0.5 and 8.9 mm in 10 min (3 - 53.4 mm h<sup>-1</sup>). Maximum rainfall intensities were recorded mostly in autumn and winter, although a rainfall peak of 38 mm h<sup>-1</sup> was recorded in May 2008. The mean rainfall intensity ranged between 0.7 and 5.8 mm h<sup>-1</sup>. Antecedent rainfall was strongly variable, ranging between 0 - 51.6 mm 1 day before the events and 4 - 359.6 mm 21 days before the events.

Peak discharge ranged from 0.4 to 20.9 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and discharge at the beginning of the events varied between 0.3 and 5.7 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Direct runoff of the events ranged between 0.1 and 24.9 mm (mean = 3.5 mm), while runoff coefficient varied between 0.7 and 25% (mean = 2%). The low values of runoff coefficient observed in the Mero catchment were probably due to the high soil infiltration capacity, interception (about 53% of the catchment is covered by forest) and the lack of anthropogenic influences, since only 4% of the catchment corresponded to impervious areas and another 4% to cultivated land. Similar results were found by Rodríguez-Blanco et al. (2012) who analysed the hydrological response in a small and humid catchment in NW Spain. The event with the high peak discharge, runoff coefficient and most runoff took place in autumn, specifically

7-10 December 2006, a period characterised by the occurrence of a big flood in the catchment. This flood was not caused by particularly intense rainfall ( $I_{\text{mean}} = 1.7 \text{ mm h}^{-1}$ ;  $I_{\text{max}} = 13.5 \text{ mm h}^{-1}$ ), but rather by persistent rainfall (101.5 mm), after a rainy period ( $AP_{21d} = 357.7 \text{ mm}$ ) that was responsible for soil saturation, and hence, for low infiltration capacity in the catchment.

**Table 3.** General characteristics of the 50 rainfall-runoff events recorded in the Mero catchment for the monitoring period. For abbreviations, refer to Table 1.

Abbreviation	Minimum	Maximum	Mean	CV (%)
P	12.4	101.5	39.9	49
Ts	3.2	62.5	25.6	160
I <sub>max</sub>	3	53.4	15.1	66
I <sub>mean</sub>	0.7	5.8	2.0	57
AP1d	0	51.6	5.9	167
AP3d	0	88.3	23.8	104
AP5d	0	132.6	40.8	90
AP7d	0	153.6	50.6	85
AP15d	0.1	290.4	91.6	76
AP21d	4	381.0	121.8	75
API	1.5	189	65	76
R	0.1	24.9	1.9	202
RC	0.6	24.6	3.5	133
Q <sub>max</sub>	0.4	21.2	3.4	135
Q <sub>i</sub>	0.3	5.7	1.1	100
Q <sub>mean</sub>	0.3	11.0	1.7	117
Q <sub>max</sub> / Q <sub>i</sub>	1.5	6.3	2.8	44
BF	50.9	87.8	73.2	14
T <sub>e</sub>	17.8	172.3	47.8	51
T <sub>r</sub>	5.8	54.5	16.2	67
T <sub>f</sub>	9.5	154.2	31.7	69

CV, coefficient of variation

Rainfall duration ranged between 4.8 and 62.5 hours (0.2 - 2.6 days) with a mean value of 25 hours, while runoff event duration varied between 17.2 and 172.3 hours (0.7 - 7 days), with recession limb usually of longer duration than rising limb.

All the hydrographs analysed had a lower proportion of direct runoff than of baseflow. Direct runoff varied between 12 and 49% of the total flow with a mean of 27%, as normally observed for humid temperate catchments with adequate vegetation cover (Hewlett and Hibbert, 1967; Bonell et al., 1984).

To identify factors that might explain the variability in rainfall-runoff response at event scale, relationships between meteorological and hydrological variables derived from 50 events were analysed (Table 4).

The relationship between rainfall and runoff coefficient was statistically significant ( $p < 0.01$ ) and positive, however, other variables besides rainfall can affect the hydrological response. In fact, runoff, runoff coefficient and maximum discharge were well correlated besides rainfall, with API, antecedent rainfall 3, 5, 7, 15 and 21 days before the event, and especially with initial discharge at the beginning of the event. From these results we can infer that antecedent conditions are the main factor explaining the response of the Mero catchment at event scale. The fact that hydrological response variables had a greater relation with discharge at the beginning of the event than with antecedent rainfall is predictable because initial discharge is dependent not only on antecedent rainfall but also on soil characteristics, in addition to being affected by seasonal changes in evapotranspiration, as pointed out by Longobardi et al. (2003). The importance of antecedent conditions in runoff generation was frequently reported in humid temperate environment with forest land use (Pearce et al., 1982; Ambroise, 1998, Jordan, 1994; Rodríguez-Blanco et al., 2012).

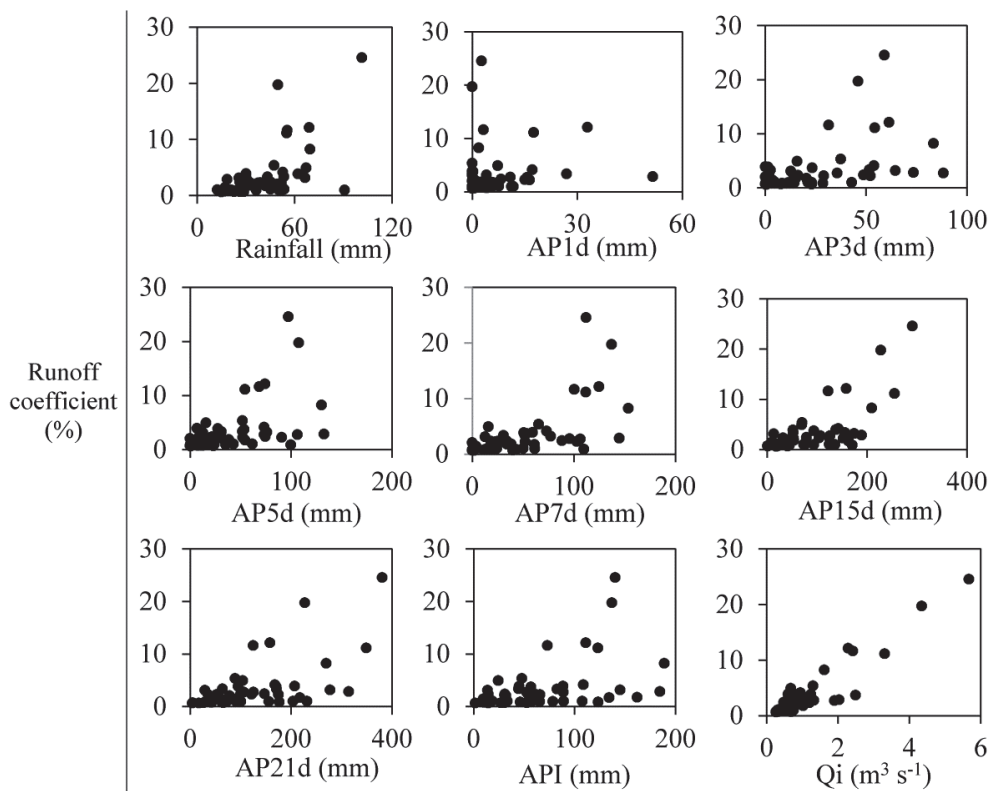
Discharge variables, except for the relationship  $Q_{max} / Q_i$ , were not correlated with mean or maximum rainfall intensity, indicating that they do not affect the hydrological response. Other authors also noted the negligible effect of rainfall intensity on vegetated catchments (Hewlett et al., 1977; Serrano-Muela et al., 2008).

Runoff and runoff coefficients were not correlated with the event duration, but rather these variables were more influenced by the amount of rainfall than by their temporal distribution. Event duration was related to the rainfall duration, although it showed high variability, indicating the influence of other variables like rainfall amount.

The relationships between runoff coefficient and rainfall, initial discharge, antecedent rainfall and antecedent rainfall index are presented in Figure 6. Runoff coefficient tended to increase with rainfall. The data were scarce when rainfall was higher than 60 mm, indicating possible threshold behaviour although the few data above 60 mm (only 7 events) prevent the generalisation of this pattern. In the same way, runoff coefficient increased with antecedent rainfall, except for AP1d. The dispersion was high when antecedent rainfall increased, especially above 50 mm for AP3d and above 100 mm for AP5d, AP7d, AP15, AP21d and API.

These results cannot give unmistakable evidence about the presence of threshold behaviour. Although non-linear effects are frequently reported in humid catchments (Detty and McGuire, 2010; Penna et al., 2011), in the Mero catchment the increase in the number of extreme events could significantly affect the occurrence of thresholds in the relationship between runoff coefficient and antecedent conditions. In view of these results, multiple regression technique was applied to study the combined effect of initial discharge, rainfall and antecedent rainfall on runoff coefficient. Table 5 shows a multiple

regression equation, where  $r^2$  is 0.89, a value that is slightly higher than that obtained by a simple relationship (Qi-RC:  $r^2 = 0.86$ ). The results of the multiple regression show that initial discharge is the main factor affecting the variability of runoff coefficient ( $\beta = 0.84$ ), being affected to a lesser extent by rainfall amount ( $\beta = 0.18$ ). The equation is only valid for the range of values of the event of low initial discharge ( $Q_i = 0.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and  $P = 23 \text{ mm}$ ) or low rainfall ( $Q_i = 0.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and  $P = 12.4 \text{ mm}$ ) and the event with the maximum initial discharge and maximum rainfall ( $Q_i = 5.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and  $P = 101.5 \text{ mm}$ ). Below such range catchment response is not expected and above such range the results of the model cannot be corroborated empirically.



**Figure 6.** Relationships between runoff coefficient and rainfall, initial discharge, antecedent rainfall and antecedent rainfall index.



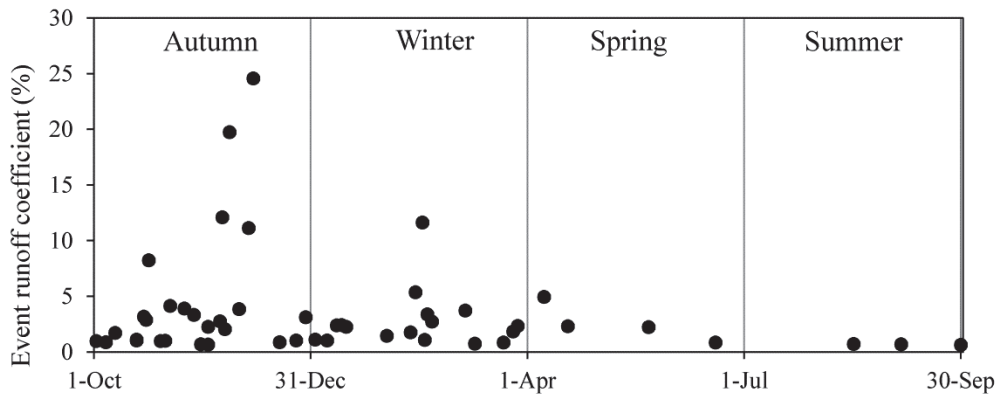
**Table 4.** Pearson correlation matrix between the analysed variables (n= 50). Correlation is significant at the 0.01 level for bold numbers and 0.05 for italics. For abbreviations, refer to Table 1. Underlined numbers indicate coefficients of Pearson correlation for runoff coefficient.

Abbreviation	P	Ts	Imax	lmean	AP1d	AP3d	Ap5d	Ap7d	AP15d	AP21d	API	R	RC	Qmax	Qi	Qmean	$\Delta Q$	te
R	<b>0.66</b>	<b>0.39</b>	0.11	-0.01	0.07	<b>0.42</b>	<b>0.44</b>	<b>0.50</b>	<b>0.64</b>	<b>0.57</b>	<b>0.42</b>	1						
RC	<b>0.59</b>	<i>0.32</i>	0.13	0.05	0.12	<b>0.48</b>	<b>0.51</b>	<b>0.61</b>	<b>0.69</b>	<b>0.60</b>	<b>0.47</b>	<b>0.95</b>	<u>1</u>					
Qmax	<b>0.56</b>	0.24	0.15	0.13	0.10	<b>0.51</b>	<b>0.55</b>	<b>0.63</b>	<b>0.73</b>	<b>0.66</b>	<b>0.53</b>	<b>0.85</b>	<b>0.94</b>	1				
Qi	<b>0.49</b>	0.27	0.13	0.10	0.23	<b>0.57</b>	<b>0.60</b>	<b>0.67</b>	<b>0.72</b>	<b>0.67</b>	<b>0.53</b>	<b>0.87</b>	<b>0.93</b>	<b>0.94</b>	1			
Qmean	<b>0.56</b>	<i>0.29</i>	0.10	0.08	0.12	<b>0.52</b>	<b>0.55</b>	<b>0.61</b>	<b>0.71</b>	<b>0.66</b>	<b>0.50</b>	<b>0.91</b>	<b>0.94</b>	<b>0.97</b>	<b>0.98</b>	1		
Qmax / Qi	<b>0.69</b>	0.27	<b>0.37</b>	0.08	0.03	<i>0.35</i>	<i>0.35</i>	<b>0.38</b>	<b>0.47</b>	<b>0.44</b>	<b>0.45</b>	<i>0.36</i>	<b>0.43</b>	<b>0.56</b>	<i>0.34</i>	<b>0.44</b>	1	
Te	<i>0.33</i>	<b>0.60</b>	-0.14	-0.35	-0.10	-0.12	-0.14	-0.10	0.05	0.03	-0.08	0.25	<u>0.21</u>	0.04	0.06	0.10	-0.04	1

**Table 5.** Derived equation for runoff coefficient applying the stepwise multiple regression technique and subsequent  $\beta$  coefficients. For abbreviations, refer to Table 1.

Equation	Adjusted $r^2$	p-value	Independent variables	$\beta$ values
RC = - 1.95 + 3.74 Qi + 0.05 P	0.89	< 0.01	Qi	0.84
			P	0.18

Since the model explained 89% of the variance in runoff coefficient, 11% of that variance is not explained in terms of the variables listed in Table 4. It may be partly due to seasonal changes in rainfall amount and soil moisture, among others. Runoff coefficients started to increase at the beginning of the hydrological year and reached maximum values in late autumn (Figure 7). It increased progressively with time, as expected according to the variable area concept, where the contributing area increases with an increase in the volume of stored water in the system (Hewlett and Hibbert, 1967). These authors in forest catchments of eastern United States of America found higher runoff coefficients in winter compared to summer due to the high contribution of rainfall to ground water recharge in summer and to the higher evapotranspiration in this season. La Torre Torres et al. (2011) found higher runoff coefficients under wet conditions and concluded that runoff response was sensitive to seasonal variations, being also affected by rainfall event amount, storm frequency and water table position.



**Figure 7.** Seasonal evolution of the runoff coefficient in the Mero River catchment.

In summary, the results suggest that the hydrological behaviour of the catchment is more linked to antecedent discharge than to rainfall characteristics.

#### *Types of rainfall-runoff responses*

To complete the study of the hydrological response in the Mero catchment a cluster-type analysis was performed taking into account the meteorological and hydrological event characteristics shown in Table 6. The results provided three types of events. As

seen in Table 6, all variables are significant at 95%, except the mean intensity of rainfall and event duration.

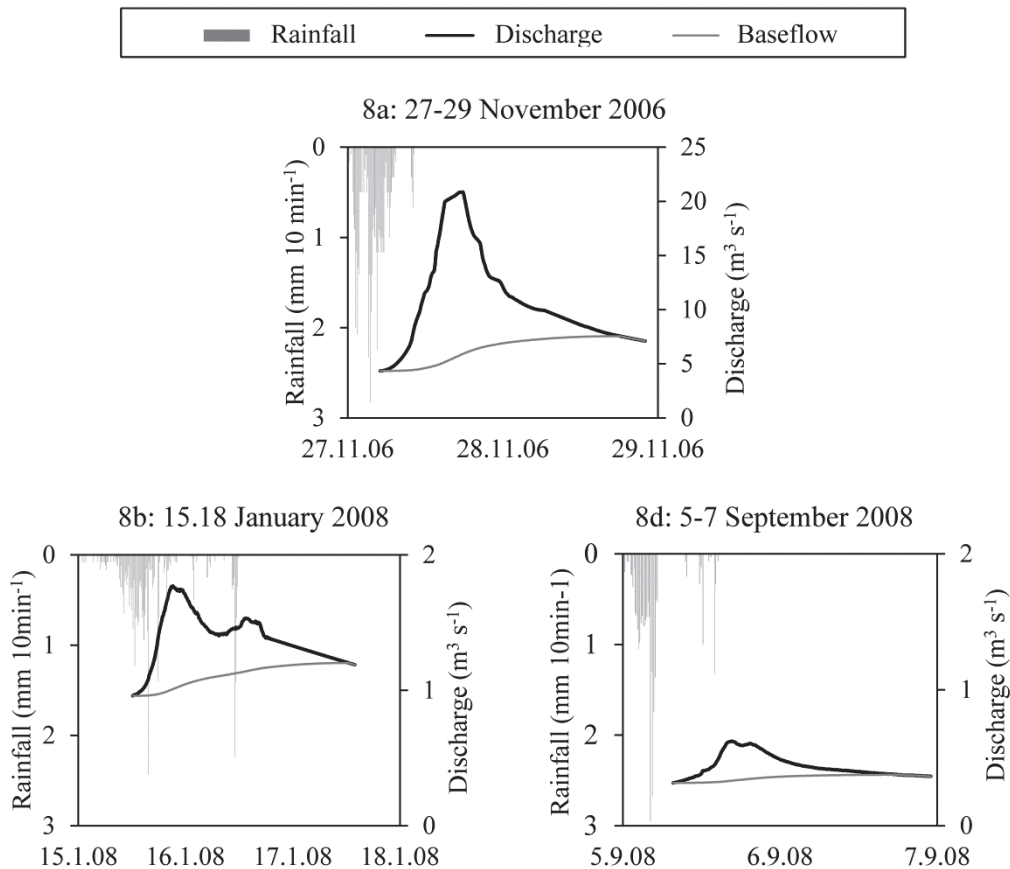
Events of type 1 were higher in magnitude than the rest of the event of the remainder types. They were characterised by high rainfall amount (mean = 60 mm) and very wet antecedent conditions (AP15d: mean 224.0 mm, range 274.1 - 290.4 mm; Qi: mean  $3.0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , range  $1.0 - 5.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) resulting in a hydrograph with a rapid rising and a marked peak flow, with a rapid decrease immediately after the peak and a prolonged recession curve, runoff being of 8.2 mm. All events of this type occurred in November and December 2006 after a particularly wet October (450 mm). In this period, the highest runoff and peak flows and the lowest percentages of baseflow were achieved. Figure 8a shows an example of this type. The event of 27-30 November 2006 was characterised by high rainfall amount (60.2 mm) and very wet antecedent conditions (AP5d = 99.7 mm; AP15d = 224.0 mm), both circumstances caused a fast response in stream discharge, reaching a large proportion of direct runoff (43%), and the second highest runoff coefficient (20%). In this situation, the saturation excess overland flow generated in the few flat areas bordering the stream may be a runoff generation mechanism additional to subsurface flow.

**Table 6.** Characteristics of different rainfall-runoff event types found in the Mero River and variance among the considered variables in each type. Subscripts a, b and c represent the differences between types of events according Tukey test. For abbreviations, refer to Table 1.

Variable	Type 1	Type 2	Type 3	p-value
P	60.2 <sup>a</sup>	40.6 <sup>bc</sup>	29.9 <sup>bc</sup>	0.001*
I <sub>max</sub>	25.4 <sup>ab</sup>	16.4 <sup>abc</sup>	11.1 <sup>bc</sup>	0.003*
I <sub>mean</sub>	3.1	2.0	1.7	0.055
AP1d	13.0 <sup>ab</sup>	8.3 <sup>abc</sup>	2.5 <sup>bc</sup>	0.035*
AP3d	63.4 <sup>a</sup>	30.6 <sup>b</sup>	9.9 <sup>c</sup>	0.000*
AP5d	99.7 <sup>a</sup>	58.0 <sup>b</sup>	15.3 <sup>c</sup>	0.000*
AP7d	122.8 <sup>a</sup>	68.7 <sup>b</sup>	19.8 <sup>c</sup>	0.000*
AP15d	224.0 <sup>a</sup>	128.4 <sup>b</sup>	36.3 <sup>c</sup>	0.000*
AP21d	303.1 <sup>a</sup>	162.8 <sup>b</sup>	52.5 <sup>c</sup>	0.000*
API	153.2 <sup>a</sup>	84.6 <sup>b</sup>	31.7 <sup>c</sup>	0.000*
R	8.2 <sup>a</sup>	1.9 <sup>b</sup>	0.5 <sup>c</sup>	0.000*
RC	11.6 <sup>a</sup>	3.9 <sup>b</sup>	1.5 <sup>c</sup>	0.000*
Q <sub>max</sub>	12.7 <sup>a</sup>	3.5 <sup>b</sup>	1.1 <sup>c</sup>	0.000*
Qi	3.0 <sup>a</sup>	1.2 <sup>b</sup>	0.5 <sup>c</sup>	0.000*
Q <sub>mean</sub>	5.4 <sup>a</sup>	1.8 <sup>b</sup>	0.7 <sup>c</sup>	0.000*
Q <sub>max</sub> /Qi	4.4 <sup>a</sup>	2.8 <sup>bc</sup>	2.2 <sup>bc</sup>	0.001*
BF	59.4 <sup>a</sup>	72.0 <sup>bc</sup>	78.8 <sup>bc</sup>	0.000*
Te	43.7	47.6	50.2	0.850
Number of cases	6	16	28	

\*Significance level 95%

Events covered by type 2 were generated by rainfall amounts similar to those of type 3 but with wetter antecedent conditions (catchment status quite wet: AP15d: 128.4 mm, AP21d: 162.8 mm), which resulted in a higher discharge ( $3.5$  vs.  $1.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), runoff and runoff coefficient, the hydrological response being moderate. These two types of events showed again the non-linear effect of rainfall amount on runoff and the importance of antecedent moisture conditions on the hydrological response of the catchment. Events with larger antecedent rainfall showed significantly larger runoff coefficients than events with dryer initial conditions. Events of the type 2 always happened in autumn and winter. Figure 8b shows a characteristic hydrograph of type 2; the example is an event occurring on 15-18 January 2008, with a rainfall of 32.8 mm after a relatively wet period (AP5d = 90.8 and AP15d = 152.0 mm). It showed relatively high runoff coefficient (RC = 2.3%). Figure 8c shows an example of the hydrograph of type 3 which occurred on 5-8 September 2008 and was produced with a rainfall of 23.1 mm, and dry antecedent conditions (AP5d = 23.1 mm; AP15d = 40.2 mm;  $Q_i = 0.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), hence, the runoff coefficient was low (0.7%). The figure of the hydrograph shows a slight increase in flow and then it remains stable with a slight and prolonged downward trend.



**Figure 8.** Figures 8a, 8b and 8c represent typical hydrograph and hyetograph for three selected events associated with each cluster. Note all points have the same scale discharge except Fig. 8a.

From these results, it follows that persistent and frequent rainfall causes the soil moisture status of the catchment to be high which increases the likelihood that runoff coefficients are high when the catchment is very wet, which must be taken into account to predict flood risks. Merz and Blöschl (2009) found a strong correlation between long-term mean RCs and climate indicators (rather than geomorphic catchment attributes) in a study across geomorphic provinces in Austria, and a strong influence of soil moisture conditions on the temporal variability of the RCs. On the contrary, initial conditions are not always found to closely drive runoff response since in other cases runoff volumes are controlled by event rainfall. Kostka and Holko (2003) analysing runoff response of a mountainous catchment in Slovakia suggested that the lack of sensitivity of runoff response to soil moisture is related to the role of the riparian zone in runoff generation. On the other hand, in studies in Scottish mesoscale catchments it was observed that differences in soil cover were the main reasons for differences in dominant runoff processes (Soulsby et al., 2006; Tetzlaff et al., 2009).

From the observation of the hydrographs it can be noted that, in general, they were characterised by a moderate rise and a prolonged recession, which could indicate an important contribution of subsurface flow in the catchment to runoff events. These observations are consistent with the results reported by Hewlett and Hibbert (1967) and Jordan (1994), indicating that overland flow is an extraordinary phenomenon that occurs only in large events in humid temperate climates or in areas without vegetation cover. For the Mero catchment, subsurface flow generation is favoured by the occurrence of rainfall generally of low intensity, easily retained by the soils and by the thick vegetation.

The characterization of the event types suggests that antecedent rainfall can be used as a basis for predicting runoff in this catchment, although further studies are needed to quantify the contribution of the different types of flows. The results of this investigation could be applied to other ungauged catchments with similar characteristics.

## **CONCLUSIONS**

We examined the hydrological dynamics in the headwater of the Mero catchment for a period of three hydrological years in an agroforestry catchment with a humid temperate climate. Several conclusions can be drawn:

The inter-annual rainfall variability seems to be the main cause for the differences in annual discharge. Streamflow was dominated by baseflow. The low annual runoff coefficients reflect the high infiltration capacity of the soils in the catchment.

At seasonal and monthly scales, runoff tended to increase with rainfall, but the relationship between them was non-linear for several reasons: i) seasonal dynamics of rainfall, ii) PET evolution along the year which reached maximum values when rainfall was low, and iii) different patterns of rainfall distribution along these three hydrological years.

At event scale, initial discharge, used as proxy of antecedent wetness conditions, was the main factor affecting runoff coefficients, being affected by rainfall amount to a lesser extent.

Three types of events were found in the study catchment in relation to the amount of rainfall and antecedent rainfall conditions. Type 1 only comprised 12% of the events, all of them of high magnitude, which were formed with high rainfall (mean: 60.2 mm) and very wet antecedent conditions (mean AP15d: 224 mm, mean AP21d: 303.1 mm). Type 2 (32% of the events) corresponded to events generated by rainfall amount considerably lower than events of type 1 and quite wet antecedent conditions (mean AP15d: 128.4 mm, mean AP21d: 162.8 mm). Finally, 56% of the events were included in Type 3, which was characterised by low antecedent rainfall conditions (mean AP15d: 36.3 mm, mean AP21d: 52.5 mm) and rainfall amount (mean: 29.9 mm). Even so, the hydrograph shapes showed similarities such as slow recession, suggesting an important contribution of subsurface flow to direct runoff.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This investigation was carried out within the projects REN2003-08143, funded by the Spanish Ministry of Education and Science, and PGIDIT05RAG10303PR and 10MDS103031, financed by the Xunta of Galicia. The first author was awarded a predoctoral fellowship from the University of A Coruña and the second an Ángeles Alvariño contract financed by the Xunta of Galicia. We thank the anonymous reviewers for comments and discussion that improved the manuscript.

## REFERENCES

- Ali GA, Roy AG, Turmel MC, Courchesne F. 2010. Multivariate analysis as a tool to infer hydrologic response types and controlling variables in a humid temperate catchment. *Hydrological Processes* **24**: 2912-2923. DOI: 10.1002/hyp.7705.
- Allen GR, Pereira SL, Raes D, Smith M. 1998. Crop evapotranspiration: guidelines for computing crop water requirements. *FAO irrigation and drainage paper 56*. Rome, Italy.
- Ambroise B. 1998. Streamflow generation within small catchments in a temperate environment: 1- Processes and factors. *Reveu des Sciences de L'eau* **4**: 571.495.
- Arnold JG, Allen PM, Muttiah R, Bernhardt G. 1995. Automated base flow separation and recession analysis techniques. *Ground Water* **33**(6): 1010-1018. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1995.tb00046.x.
- Blume T, Zehe E, Bronstert A. 2007. Rainfall-runoff response, event-based runoff coefficients and hydrograph separation. *Hydrological Sciences Journal* **52**(5): 843-862. DOI:10.1623/hysj.52.5.843.
- Blume T, Zehe E, Reusser DE, Iroumé A, Bronstert A. 2008. Investigation of runoff generation in a pristine, poorly gauged catchment in the Chilean Andes I: A multi-method experimental study. *Hydrological Processes* **22**: 2661-3675. DOI: 10.1002/hyp.6971
- Bonell M, Hendriks MR, Imenson AC, Hazelhoff L. 1984. The generation of storm runoff in a forested clayey drainage basin in Luxembourg. *Journal of Hydrology* **71**: 53-77. DOI: 10.1016/0022-1694(84)90071-4.

- Bosch JM, Hewlett MR. 1982. A review of catchment experiments to determine the effect of vegetation changes on water yield and evapotranspiration. *Journal of Hydrology*, **55**: 3-23. DOI: 10.1016/0022-1694(82)90117-2
- Capell R, Tetzlaff D, Hartley A, Soulsby C. 2012. Linking metrics of hydrological function and transit times to landscape controls in a heterogeneous mesoscale catchment. *Hydrological Processes*, **26**: 405-420. DOI: 10.1002/hyp.8139.
- Consadey C, Andr eassian V, Martin C, Didon-Lescot JF, Lavabre N, Folton N, Mathyas N, Richard D. 2005. The hydrological impact of the Mediterranean forest: a review of French research. *Journal of Hydrology*, **301**: 235-249. DOI:10.1016/j.jhydrol.2004.06.040
- Detty JM, McGuire KJ. 2010. Threshold changes in storm runoff generation at a till-mantled headwater catchment. *Water Resources Research* **46**: W07525. DOI:10.1029/2009WR008102, 2010b.
- Estrany J, García C, Batalla RJ. 2010. Hydrological response of a small Mediterranean agricultural catchment. *Journal of Hydrology*, **380**: 180-190. DOI:10.1016/j.jhydrol.2009.10.035
- FAO. 2006. World reference base for soil resources. Rome, Italy.
- González-García MA. 1998. Análisis de la variabilidad espacial de la infiltración superficial a escala de cuenca agrícola. In: *Avances sobre el estudio de la erosión hídrica*, Paz-González, A., Taboada-Castro, M.T. (eds.). Universidade da Coruña: Coruña; 279-289.
- Gregory KJ, Walling DE. 1973. *Drainage basin form and processes: A geomorphological approach*. Edwards Arnold: London; 458.
- Guo H, Hu Q, Jian T. 2008. Annual and seasonal streamflow responses to climate and land-cover changes in the Poyang Lake Basin, China. *Journal of Hydrology* **35**: 106-122. DOI:10.1016/j.jhydrol.2008.03.020.
- Hewlett JD, Fortson JC, Cunningham GB. 1977. Effect of rainfall intensity on storm flow and peak discharge from forest land. *Water Resources Research* **13**: 259-266. DOI:10.1029/WR013i002p00259.
- Hewlett JD, Hibbert AR. 1967. Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. In *Forest Hydrology*, Sopper WE, Lull HW (eds). Pergamon: Oxford; 275-290.
- Hrn eř M, Šanda M, Kulasov  A, C slerov  M. 2010. Runoff formation in a small catchment at hillslope and catchment scales. *Hydrological Processes* **24**: 2248- 2256. DOI:10.1002/hyp.7614.
- IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España). 1981. Mapa Geológico de España, 1:50000. Hoja 45. Betanzos. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía. Madrid.
- INM (Instituto Nacional de Meteorología) 1994. *Calendario Meterol gico 1993*. Madrid.
- Jordan JP. 1994. Spatial and temporal variability of stormflow generation processes on a Swiss catchment. *Journal of Hydrology*, **153**: 357-382. DOI:10.1016/0022-1694(94)90199-6.
- Kostka Z, Holko L. 2003. Analysis of rainfall-runoff events in a mountain catchment. In: Holko L, Miklanek, P. (eds). 9<sup>th</sup> Conference of the European Network of Experimental and Representative Basin (ERB), Dem novsk  dolina, Slovakia.
- La Torre Torres IB, Amatya DM, Sun G, Callahan TJ. 2011. Seasonal rainfall-runoff relationships in a lowland forested watershed in the southeastern USA. *Hydrological Processes* **25**: 2032-2045. DOI: 10.1002/hyp.7955
- Latrón J, Soler M, Llorens P, Gallart F. 2008. Spatial and temporal variability response in a small Mediterranean research catchment (Vallcebre, Eastern Pyrenees). *Hydrological Processes* **22**: 775-787. DOI: 10.1002/hyp.6648.

- Lhamer W, Pfitzner B, Becker A. 2001. Assessment of land use and climate change impacts on the mesoscale. *Physics and Chemistry of the Earth (B)* **26**: 565-575. DOI:10.1016/S1464-1909(01)00051-X
- Longobardi A, Villani P, Grayson RB, Western AW. 2003. On the relationships between runoff coefficient and catchment initial conditions. *Proceedings of International Congress on Modelling and Simulation*. Australia, 867-872.
- MARM, 2008: “*Anuario de Aforos 2005-2006. Confederaciones Hidrográficas*”. Madrid: Centro de Publicaciones. Secretaría General Técnica. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino.
- Martínez-Cortizas A, Castillo-Rodríguez F, Pérez-Albertí A. 1994. Factores que influyen en la precipitación y el balance de agua en Galicia. *Boletín de la A.G.E.* **18**, 79-96.
- McDonnell JJ. 2003. Where does water go when it rains? Moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrological Processes* **17**: 1869-1875. DOI:10.1002/hyp.5132.
- Merz R, Blöschl G, Parajka J. 2006. Spatio-temporal variability of event runoff coefficients. *Journal of Hydrology* **331**: 591-604. DOI:10.1016/j.hydrol.2006.06.008.
- Merz R, Blöschl G. 2009. A regional analysis of event runoff coefficients with respect to climate and catchment characteristics in Austria. *Water Resources Research* **45**: W01405. DOI:10.1029/2008WR007163.
- Norbiato D, Borga M, Merz R, Blöschl G, Carton A 2009. Controls on event runoff coefficient in the eastern Italian Alps. *Journal of Hydrology*, **375**: 312-325. DOI:10.1016/j.hydrol.2009.06.044
- Pearce AJ, Rowe LK, O’Loughlin CL. 1982. Hydrologic regime of undisturbed mixed evergreen forests, South Nelson, New Zealand. *Journal of Hydrology*, **21**(2): 98-116.
- Penna D, Tromp-van Meerveld HJ, Gobbi A, Borga M, Dalla Fontana G 2011. The influence of soil moisture on threshold runoff generation processes in an alpine headwater catchment. *Hydrology and Earth System Science* **15**: 689-702. DOI:10.5194/hess-15-689-2011.
- Peters DL, Buttle JM, Taylor CH. 1995. Runoff production in a forested, shallow soil Canadian Shield. *Water Resources Research* **31**(5): 1291-1304. DOI:10.1029/94WR03286.
- Peters NE, Freer J, Aulenbach BT. 2003. Hydrologic dynamics of the Panola Mountain Research Watershed, Georgia, USA. *Ground Water* **41**(7): 379-400.
- Phillips JD. 2003. Sources of nonlinearity and complexity in geomorphic systems. *Progress in Physical Geography*, **27**(1):1. DOI: 10.1191/0309133303pp340ra
- Raposo JR, Molinero J, Dafonte J. 2012. Parameterization and quantification of recharge in crystalline fractures bedrocks in Galicia-Costa (NW Spain). *Hydrology and Earth System Sciences Discussions* **9**: 1919-1960. DOI:10.5194/hessd-9-1919-2012
- Rodríguez-Alleres M, Varela ME, Benito E. 2012. Natural severity of water repellency in pine forest soils from NW Spain and influence of wildfire severity on its persistence. *Geoderma*. DOI: 10.1016/j.geoderma.2012.02.006.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro, MT. 2012. Rainfall-runoff response and event-based runoff coefficients in a humid area (NW Spain). *Hydrological Science Journal* **57** (3): 1-15. DOI:10.1080/02626667.2012.666351
- Serrano-Muela MP, Lana-Renault N, Nadal-Romero E, Regüés D, Latrón, J, Martí-Bono C, García-Ruiz JM. 2008. Forest and their hydrological effects in Mediterranean mountains. *Mountain Research and Development*, **28**(3): 279-295. DOI:10.1659/mrd.0876.
- Sivapalan M, Takeuchi K, Franks SW, Gupta VK, Karambiri H, Lakshmi V, Liang X, McDonnell JJ, Mendiondo EM, O’Connell PE, Oki T, Pomeroy JW, Schertzer D, Uhlenbrock S, Zehe E. 2003. IAHS decade on Predictions in Ungauged Basins (PUB), 2003–2012: Shaping an exciting future for the



- hydrological sciences. *Hydrological Sciences Journal-Journal des Sciences Hydrologiques* **48**: 857–880. DOI:10.1623/hysj.48.6.857.51421.
- Soulsby C, Tetzlaff D, Rodgers P, Dunn S, Waldron S. 2006. Runoff processes, stream water residence times and controlling landscape characteristics in a mesoscale catchment: An initial evaluation. *Journal of Hydrology* **325**: 197–221. DOI:10.1016/j.jhydrol.2005.10.024.
- Sriwongsitanon N, Taesombat W 2011. Effects of land cover on runoff coefficient. *Journal of Hydrology*, **410**: 226-238. DOI:10.1016/j.jhydrol.2011.09.021.
- Tetzlaff D, Seibert J, Soulsby C. 2009. Inter-catchment comparison to assess the influence of topography and soils on catchment transit times in a geomorphic province; the Cairngorm mountains, Scotland. *Hydrological Processes*, **23**: 1874–1886. DOI:10.1002/hyp.7318.
- Tromp-van M, McDonnell JJ 2006. Threshold relations in subsurface stormflow: 1. A 147-storm analysis of the Panola hillslope. *Water Resources Research* **42**. W02410. DOI:10.1029/2004WR003778.
- Zabaleta A, Martínez M, Uriarte JA, Antigüedad I. 2007. Factors controlling suspended sediment yield during runoff events in small headwater catchments of the Basque Country. *Catena*, **71**: 179-190. DOI:10.1016/j.catena.2006.06.007.



## Anexo 2

---

Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): Factors affecting concentrations and load during runoff events

**Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

Communications in Soil Science and Plant Analysis, 43 (1-2): 88-94 (2012)

**DOI:** 10.1080/00103624.2011.638528



## **Dissolved and Particulate Metals in the Mero River (NW Spain): Factors Affecting Concentrations and Load during Runoff Events**

**Laura Palleiro, M. Luz Rodríguez-Blanco, M. Mercedes Taboada-Castro and M. Teresa Taboada-Castro**

Faculty of Sciences, University of A Coruña, A Zapateira, 15008 A Coruña, Spain.

Telephone: +34 981167000; E-mail: teresat@udc.es

### **Abstract**

This paper examines the metal (Al, Fe, Mn, Cu and Zn) runoff dynamics in the Mero River (NW Spain). At the catchment outlet metal concentrations, as well as suspended solids, dissolved organic carbon, pH and discharge were determined during three runoff events. The river drains an agroforestry catchment of 65 km<sup>2</sup> with relatively high livestock density. Dissolved and particulate metal concentrations increase during the events respect to pre-event concentrations, but the increase of dissolved fraction is relatively small compared to that of particulate. The dissolved metal concentrations peaks appear after to the hydrograph peak, suggest transport associated with subsurface flow. For particulate metals, peak usually occurs during the falling limb of hydrograph, implying distant-river source of metals. Particulate forms represented more than 90% of total Al, Fe and Mn load while for Cu and Zn its contribution oscillated between 52-76% and 31-56%, respectively. The high positive correlations of all particulate metals, except Zn, with suspended solid concentrations indicate that these constituents play a major role in transport of metals. Soil erosion is the main process responsible for causing elevated Al, Fe and Mn concentrations in the river during rainfall-runoff events while Zn and Cu come mainly from the addition of slurries and manures to farmland.

*Key words:* Heavy metals, runoff events, concentrations, load, Mero River, NW Spain.

### **INTRODUCTION**

An excess of heavy metals in surface waters may pose a health risk to organisms and humans. Their mobility depends not only on the total concentration in soil but also on soil properties, metal properties and environmental factors. Metals can accumulate in soils in various forms, water soluble, exchangeable, carbonate associated, organic associated, and residual. In general, water-soluble and exchangeable fractions readily release to the environment, whereas residual fractions are immobile under natural conditions (Moore et al., 1998).

Metals accumulated in soils are carried to water courses by overland flow and infiltration waters. In general, metals that are bound to sediment particles are transported

primarily by overland flow, since sediment transport is a function of soil erosion. In some cases, heavy metal discharges contributed by suspended sediment constitute a large percentage (c.90%) of the total mean flux (Bradley and Lewin, 1982; Salomons and Förstner, 1984).

Three main mechanisms regulate the variability of trace elements in rivers: changes in the hydrological flow path at high discharge, exchanges between bed load or suspended particles and the dissolved phase and discharge of anthropogenic pollutants (Sherrell and Ross, 1999).

Hydrological processes have been shown to exert a major control in several small and large rivers (Neal et al., 1997; Miller et al., 2003). A variety of factors such as basin geology, physiography, mineralogy, hydrology, vegetation, land use pattern and biological productivity regulate the metal load of a river system (Garrels et al., 1975; Miller et al., 2003). Natural sources of metals such as basin lithology and mineralogy do not present short-term variability. In contrast, anthropogenic sources show more variability.

The study of metal transport from rural catchment with agricultural activities to fluvial systems is important because of agricultural- land receiving applications of organic manures, fungicides and pesticides have exhibited high concentrations of extractable heavy metals (Li et al., 1997; Han et al., 2000) and subsequently it could be resulted in increased heavy metal concentration in runoff (Moore et al., 1998; Taboada-Castro et al., 2002).

Taking into account these considerations, this survey was focused in characterize the behavior of dissolved and particulate metals (Al, Fe, Mn, Cu, Zn) in a river draining an agroforestry catchment in the temperate humid area of NW Spain during three runoff events. Relationships of metal concentrations with flow, suspended solids (SS), dissolved organic carbon (DOC) and pH, as well as among metals were determined. Moreover load metals at the catchment outlet were estimated.

## **MATERIALS AND METHODS**

The upper Mero River catchment (65 km<sup>2</sup>) is located in A Coruña (NW Spain). Climate is humid temperate and mean rainfall is about 1024 mm, mostly concentrated in autumn and winter. In this catchment 53% is forestry and 42% agricultural land (mainly grassland and maize) with a relatively high livestock density (dairy cows and pigs). Main soil types are Umbrisols and Cambisols (FAO 2006). These are developed on basic metamorphic schist and are relatively deep, acidic, with silt and silt-loam texture and rich in organic matter.

The sampling was performed during three runoff events occurred in autumn 2005. Water samples were collected automatically (ISCO 6712FS) at the catchment outlet at irregular intervals, depending on the discharge rate, during each rainfall events. Stream water level was measured continuously by a pressure sensor coupled to ISCO and

converted to discharge using a rating curve. Some characteristics of the rainfall-runoff events can be seen in Table 1.

**Table 1.** Characteristics of rainfall-runoff events

Events	Rainfall (mm)	Discharge ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	RC (%)	SS ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Event 1: 19-20/10/05	47.4	0.73 (0.41-1.05)	0.96	15 (2-52)
Event 2: 29-30/10/05	40.6	0.77 (0.47-1.10)	0.46	11 (2-34)
Event 3: 31/10/05-1/11/05	14.5	0.99 (0.75-1.27)	1.50	47 (5-124)

*RC: Runoff coefficient*

Water samples for total metal analysis were digested with HCl-NO<sub>3</sub> (APHA, 1998) in a microwave while for dissolved metals were filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ) and acidified with HNO<sub>3</sub> to pH < 2. Metals were measured by ICP-MS. Particulate metals were calculated by subtracting the dissolved metal concentrations from the total metal concentrations. The SS were determined by gravimetry and DOC was measured with an Organic Total Carbon analyst Shimadzu TOC-5000A following the method described in APHA (1998).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Metal concentrations in runoff from rainfall events

The mean metal concentrations during runoff events did not present the same order of abundance in particulate and dissolved form (Table 2). The trend is Fe > Al > Mn > Zn > Cu in particulate form and Fe > Al > Zn > Cu > Mn in dissolved form. Both dissolved and particulate metal concentrations increase during the events respect to pre-event concentrations. Except for Zn, the increase of dissolved fraction (1.5-30 fold) is relatively small compared to that of particulate (5–775 fold). Al, Fe and Mn exist predominantly in particulate form (> 90% of total concentrations). These elements are abundant in the earth crust, relatively insoluble under oxidizing conditions in surface water, because of this Al, Fe and Mn are strongly dominated by particulate phase and consequently they are mobilized during runoff events.

Contributions by particulate form are less for Cu and Zn. Thus, particulate Zn oscillated between 50-76% of total concentrations while particulate Cu contribution varied between 31-56%. These results are according with others authors that had studied agricultural catchments (Miller et al., 2003; Jain et al., 2006).

**Table 2.** Statistical summary of particulate and dissolved metals ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) during runoff events and baseflow

	Event 1		Event 2		Event 3		Baseflow	
	Mean	(Range)	Mean	(Range)	Mean	(Range)	Mean	(Range)
Alp	907.96	(60.42-3677)	537.79	(68.33-1442.72)	3047.71	(99.64-9262.4)	131.06	(20.1-316.41)
Ald	34.79	(10.13-84.76)	21.23	(11.85-35.43)	50.58	(17.88-115.60)	9.09	(4.12-12.98)
Fep	912.62	(125.13-3136.8)	606.98	(125.13-1701.93)	2704.7	(183.75-8732.8)	151.21	(48.23-336.19)
Fed	94.65	(71.05-139.90)	87.72	(71.05-102.10)	85.56	(58.17-143.20)	31.07	(12.12-58.66)
Mnp	48.58	(9.75-117.95)	36.03	(11.86-35.43)	85.83	(14.16-199.56)	12.55	(5.41-22.04)
Mnd	0.58	(0.26-1.04)	0.49	(0.36-0.69)	0.94	(0.32-2.01)	0.21	(0.14-0.36)
Cup	0.92	(0.00-3.73)	0.63	(0.30-1.57)	1.86	(0.01-5.43)	0.53	(0.28-0.87)
Cud	0.64	(0.42-1.13)	0.59	(0.42-0.75)	0.63	(0.42-0.87)	0.27	(0.17-0.42)
Znp	1.45	(0.17-2.65)	2.73	(0.44-3.96)	3.43	(0.05-16.32)	1.29	(0.59-1.89)
Znd	4.08	(1.48-10.35)	2.56	(0.38-11.68)	3.17	(0.38-11.41)	35.52	(0.08-4.21)

### Relation metal concentrations to SS, DOC, pH and flow

The importance of SS in the transport and biogeochemical cycling contaminants in the aquatic systems is now well recognized (Förstner and Wittmann, 1981) because SS budget is the main mechanism transferring materials to river. We found that in the three events particulate Al, Fe and Mn were strongly correlated with SS, fact also reported by Jain et al. (2006). In the same way, particulate Cu was correlated with SS in event 1 and 3 (Table 3) while particulate Zn did not show correlation with SS. This is related to the source of SS, which exerts a significant influence on the metals content of SS. The main difference between Al, Fe, Mn and Cu and Zn is their origin. Al, Fe and Mn are presented in soils from natural sources, and then, soil erosion lead to an increased of these metals in the river when runoff events occur. Cu and Zn are presented in soils from natural sources (trace amount) and from the addition of inorganic fertilizers, slurries and manures to farmland. Dissolved forms did not have correlation with SS. A similar pattern was also found by Jain et al. (2001).

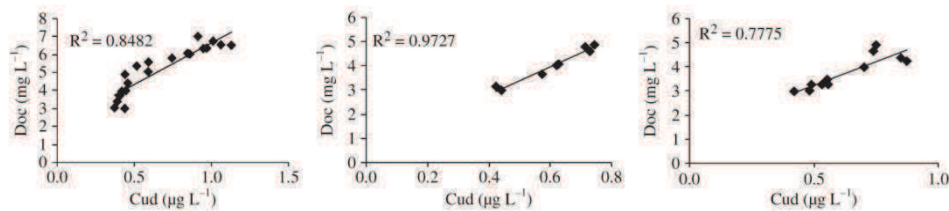
**Table 3.** Pearson correlation coefficients for the relationship between Cu (dissolved and particulate) and suspended solids (SS) in each event.

	Event 1	Event 2	Event 3
Cud-SS	0.45*	0.46	0.70
Cup-SS	0.38*	0.90	0.96*

\* Correlation is significant at the 0.05 level



DOC concentrations ranged from 3.0 to 6.3 mg/l with maximum concentrations in event 1. Correlations between DOC and dissolved Cu were found in these three events (Figure 1) in same way that those described by other authors (Xue and Sigg, 1999; Jain et al., 2001). Cu complexed by DOC from the topsoil may be a significant source of dissolved Cu in the river. These results suggest that the Cu complexed with OM seems to be retained and slowly released in the surface soil. Some studies showing that dissolved Cu predominately occurs as strong organic complexes with specific, biologically produced ligand, and that Zn is complexed with weaker organic ligands like humic substances (Xue and Sigg, 1999).



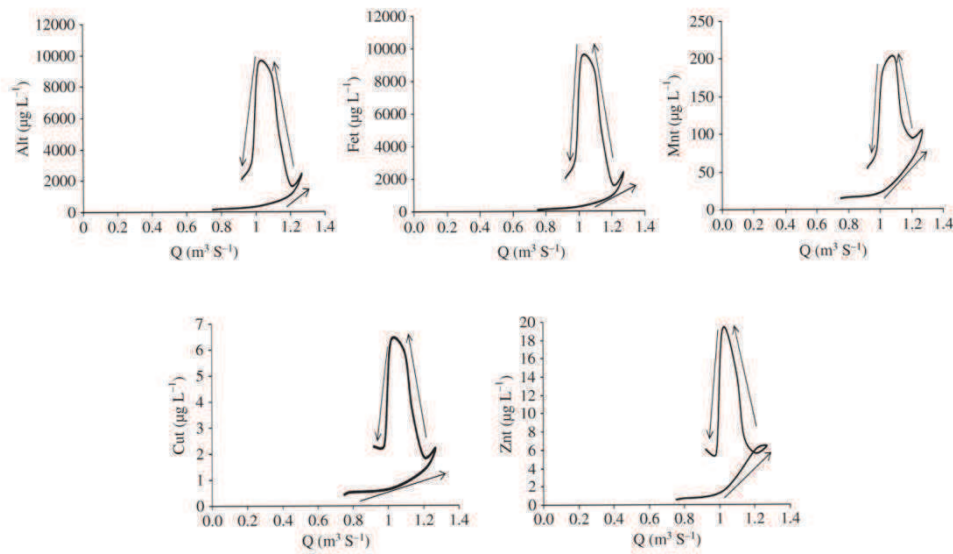
**Figure 1.** Correlations between dissolved Cu and DOC in the three events studied.

Correlations of pH with metals were insignificant. The pH variability in each event is low, only 0.4 units in the first event and 0.15 and 0.17 at the second and third event respectively. Minimum pH was 6.33 and the maximum was 6.83, these variations were not correlated with discharge and are more likely controlled by in-stream processes such as photosynthesis-respiration, nitrification-denitrification, which generally influence pH. Flow showed correlations only with particulate Al, in event 1 and 2, and particulate Fe and Mn concentrations, in event 1.

We only found four common correlations between metals in these three events: a)  $Al_d$  and  $Mn_d$ , b)  $Al_p$  and  $Mn_p$ , c)  $Al_p$  and  $Fe_p$  and d)  $Fe_p$  and  $Mn_p$ . Correlations between Fe, Mn and Al could reveal a common origin. Moreover, these metals are strongly affected by oxidation-reduction processes. Correlation between Fe and Mn was also found by He et al. (2004).

### **Metal pattern with flow**

Total metal reached the maximum concentrations at the falling limb of the hydrograph, except Mn in event 1 which maximum value occurs at the same time that hydrograph peak. This pattern is called anticlockwise hysteresis that in this case can be related with a distant source of metals from the river. This pattern for event 3 is illustrated in Figure 2.

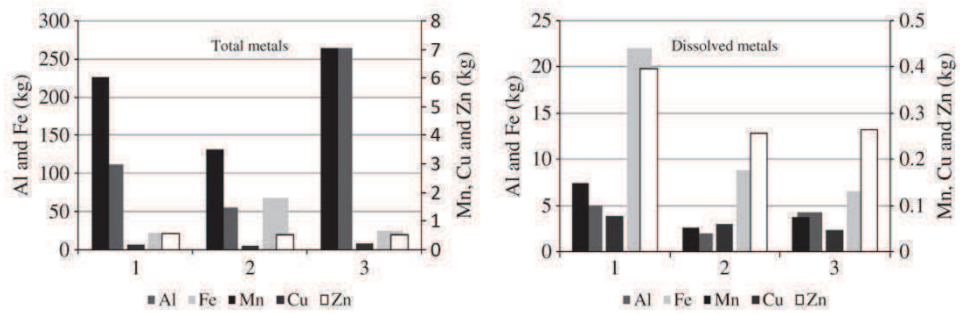


**Figure 2.** Total metal pattern with flow in event 3.

Particulate metal concentrations peak occur at the same time that total metal concentrations, except for Zn. Dissolved metal concentrations showed higher variability in the behavior of their peaks than particulate and total concentrations. Thus, dissolved metal also tend to peak after maximum discharge, but in event 1 this peak occur before particulate peak for Al, Fe and Cu. Dissolved Zn tend to peak largely after the flow peak, in fact, in the first and second event Zn dissolved peak was near baseflow. This retarded dissolved metals peaks during the falling limb of hydrograph suggests transport associated with subsurface flow.

### Heavy-metal loads in events

Events play an important role in metal exportation from catchment. The load of total metals can be arranged according to the sequence: Al > Fe > Mn > Zn > Cu. The comparison between the dissolved and total metals (Figure 3) indicates that Al, Fe and Mn are mainly associates with particles whereas Cu and Zn are roughly equally distributed between both fractions. Thus, dissolved metals only account for 1-10% of Al, Fe and Mn, but up to 38% for Cu and 50% for Zn. The highest metal load were observed in event 3 (Figure 3), despite the fact that this event took place with less rainfall than events 1 and 2. This event was affected by the previous catchment conditions (partially saturated soil) since was preceded by heavy rains caused during the event 2. In fact, the runoff coefficient was higher in event 3 than in event 1 and 2 (see Table 1). Event 3 also showed the highest SS loads. This observation emphasizes the importance of SS as the main carriers for heavy metals in the river.



**Figure 3.** Load of total and dissolved metals in runoff events.

## CONCLUSIONS

Runoff events increase metal concentrations in relation to baseflow. Metal concentrations varied widely among and during events. Al, Fe and Mn are present mainly as particulate fraction (over 90%). Al, Fe and Mn concentrations are strongly correlated with SS, which means that soil losses are an important source of metals to rivers. DOC play an important role in dissolved Cu transport in Mero River while pH did not seem to affect to metal variability and solubility. Heavy metal concentrations showed anticlockwise hysteresis. Metals loads ranged from events and among elements, and the higher load was for the Al.

## ACKNOWLEDGMENTS

This research is part of a project funded by the Spanish Ministry of Education and Science (REN2003-08143) and by Xunta of Galicia (PGIDIT05RAG10303PR). The authors wish to thank the first institution for the FPI grant awarded to M.L. Rodríguez (BES2004-4927).

## REFERENCES

- APHA. 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (20th edn). APHA: Washington, DC.
- Bradley, S.B., and J. Lewin. 1982. Transport of heavy metals on suspended sediments under high flow conditions in a mineralized region of Wales. *Environmental Pollution* 4: 257-267.
- FAO. 2006. *World Reference Base for Soil Resources* (World Soil Resources Reports, No. 103). Rome, Italy.
- Förstner, U., and G.T.W. Wittmann. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin: Springer-Verlag.

- Garrels, R.M., F.T. Mackenzie, and C. Hunt. 1975. *Chemical cycles and the Global Environment: Assessing Human Influences*. William Kaufman. Los Altos, California.
- Han, F.X., W.L. Kingery, H.M. Selim, and P.D. Derard. 2000. Accumulation of heavy metals in a long-term poultry waste-amended soil. *Soil Science* 165: 260-268.
- He, Z.L., M.K. Zhang, D.V. Calvert, P.J. Stoffella, X.E. Yang, and S. Yu. 2004. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields. *Soil Science Society of America Journal* 68: 1662-1669.
- Jain, C.K., and M.K. Sharma. 2001. Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. *Journal of Hydrology* 253: 81-90.
- Jain, C.K., and Sharma M.K. 2006. Heavy metal transport in the Hindon River Basin, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 112: 255-270.
- Li, M., N.V. Hue, and S.K.G. Hussain. 1997. Changes of metal forms by organic amendments to Hawaii soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 28: 381-394.
- Miller Cherie, V., G.D. Foster, and F. Majedi Brenda. 2003. Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, United States. *Applied Geochemistry* 18: 483-501.
- Moore, P.A., T.C. Daniel, J.T. Gilmour, B.R. Shreve, D.R. Edwards, and B.H. Wood. 1998. Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate. *Journal of Environmental Quality* 27: 92-99.
- Neal, C., A. Robson, H. Jeffery, M. Harrow, M. Neal, and C. Smith. 1997. Trace element interrelationships for the Humber River: inferences for hydrological and chemical controls. *Science of the Total Environment* 194/195: 321-343.
- Salomons, W., and U. Förstner. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin: Springer-Verlag.
- Sherell, R., and J. Ross. 1999. Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: relationship to discharge and pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 3321-3336.
- Taboada-Castro, M. M., A. Diéguez-Villar, and M. T. Taboada-Castro. 2002. Effect of soil use and agricultural practices on heavy metal levels in surface waters. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33: 2833-2849.
- Xue, H.B., and L. Sigg. 1999. Comparison of the complexation of Cu and Cd by humic or fulvic acids and by ligand observed in lake waters. *Aquatic Geochemistry* 5: 313-335.

## Anexo 3

---

Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in  
northwestern Spain

**Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro,  
M.T.

Hydrology and Earth System Sciences, 18 (9): 3663-3673 (2014)

**DOI:** hess-18-3663-2014





# Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in northwestern Spain

L. Palleiro, M. L. Rodríguez-Blanco, M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro

Facultade de Ciencias and Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA), University of A Coruña, Campus of A Coruña, 15071 A Coruña, Spain

Correspondence to: L. Palleiro (laura.palleiro@udc.es)

Received: 26 February 2014 – Published in Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.: 1 April 2014

Revised: 29 July 2014 – Accepted: 7 August 2014 – Published: 18 September 2014

**Abstract.** This paper examines sediment and metal (Al, Fe, Mn, Cu, and Zn) exportation at different timescales (annual, seasonal and event) during a 3-year period (2005–2008) in the Mero River headwater, a rural catchment under humid temperate climate. Interannual differences were found both in annual loads and their distributions throughout the year. At annual scale, sediment and particulate metal loads followed the same trend as streamflow, while dissolved metals showed different patterns. Runoff events contributed to 63 % of the total sediment load, whereas particulate and dissolved loads in events accounted for between 38–61 and 27–49 %, respectively. Runoff events were characterized by high variability in sediment and metal loads, a few events representing a high percentage of the metal exported. Sediment loads were related to maximum and initial discharge. Particulate metal loads were highly correlated with sediment loads, runoff being the hydrological variable that best explains the load of these metals. Dissolved metal loads displayed different patterns. Dissolved Al, showed a great correlation with runoff, while dissolved Mn with maximum discharge.

## 1 Introduction

The understanding of the processes controlling sediment and metal export is critical to assessing and anticipating impacts on the water courses. Landscape characteristics of the catchment such as geology, slope, drainage and land use are important factors controlling the forms and quantities of sediments and metals that are transported to rivers (Miller et al., 2003; Kang et al., 2009). The transport mechanisms vary for each metal, depending on its abundance, solubility or distri-

bution in particle size, among other factors (Horowitz et al., 1990; Park et al., 2007; Pokrovsky et al., 2010). Across the catchment, sediment and metal delivery can also change due to several factors such as the localization or its connectivity with the river (Rodríguez-Blanco et al., 2010a).

Contamination from non-point sources is difficult to quantify because it is caused by a variety of natural and anthropogenic sources. In particular, possible sources of metal pollution to rural catchments are domestic wastewaters, atmospheric deposition, soil erosion, and agricultural and livestock activities. Runoff from agricultural soils could be a relevant factor in metal transfer to watercourses when fertilization and slurry application is relatively frequent because metals are commonly present in such fertilizers (L'Herroux et al., 1997; Xue et al., 2000; Taboada-Castro et al., 2012). Erosion processes within a catchment are responsible for sediment transfers to water courses. In turn, metal transport may be dominated by sediments, since metals are mostly adsorbed on sediment particles, as reported in several studies (Horowitz et al., 1990; Miller et al., 2003).

Rainfall–runoff events have often been the main culprit causing changes in sediment and metal transport (Xue et al., 2000; Miller et al., 2003; Rodríguez-Blanco et al., 2009, 2010b). So, temporal data of sediments and metals obtained with an adequate sampling frequency during rainfall–runoff events are essential for reliable annual element transport estimates and model development. These data are also important for understanding the mechanisms controlling sediment and metal concentrations in rivers and for the design of research and monitoring programs. Factors affecting sediment transport are now better known, however, processes governing metal concentrations in rivers and streams remain

relatively poorly understood, despite the importance of metals for aquatic ecosystems. Rainfall–runoff events were monitored in metallogenic (Cánovas et al., 2008), urban (McPherson et al., 2005) and agricultural areas (Xue et al., 2000), as well as in forest landscapes with serious problems of soil acidification (Borg and Johansson, 1989). However, rural catchment studies focusing on factors affecting metal loads during rainfall–runoff events are limited and most studies have not taken into account both hydrological and meteorological parameters, even though these are important for metal exportation. For instance, Miller et al. (2003) associated high metal loads with high discharge in two agricultural catchments, while Kang et al. (2009) associated said loads with an increase in both rainfall during the events and antecedent rainfall in the inlet and the outlet of an urban catchment.

In humid areas of Spain, studies on metal loads at catchment scale are scarce and most focus on metal transference to estuarine systems, such as that by Álvarez-Iglesias et al. (2006). However, metal transport to the fluvial system during runoff events in rural environments has only been addressed considering few events (Taboada-Castro et al., 2002; Rodríguez-Blanco et al., 2009; Palleiro et al., 2012), making it difficult to perceive any existing metal patterns.

The objective of this study is to understand hydroclimatic factors affecting the transport of sediments and metals (dissolved and particulate) from an agroforestry catchment to a river. An analysis of temporal variability in sediment and metal transport at different timescales (annual, seasonal and event) was carried out. Five metals (Al, Fe, Mn, Cu, Zn) and sediments were monitored at the Mero River headwater (NW Spain), the main river supplying water to the city of A Coruña (450 000 inhabitants). This study is particularly interesting because sediment and metals introduced into the river can also accumulate on the riverbed and in sediment layers of a reservoir located downstream of the Mero River, becoming a potential source of metal pollution. This research provides a data set of great importance to develop empirical models. Such models could be used to predict suspended sediment and metal export of the catchment from routine programs of water-quality monitoring.

## 2 Study area

The study was conducted in the Mero headwater, a catchment of 65 km<sup>2</sup>, located upstream from the city of A Coruña in the northwest part of the Iberian Peninsula (Fig 1, UTM coordinates 4784798° N, 561919° W; European 1950 datum zone 29° N). The Mero headwater is a fourth-order catchment with an altitude ranging from 60 to 490 m a.s.l. with a mean slope of 15%. The stream length is 27 km and the mean stream slope gradient is 1%. The geology is uniform across the site, comprised by basic metamorphic schists of the Órdenes Complex formation. The main soil types are classified as Umbrisols and Cambisols (FAO, 2006). They

are relatively deep, and characterized by acidic pH (mean: 5.6; range: 4.7–6.3), loam, silt-loam or clay-loam textures with high content of organic matter (mean 9.0%; range 2.8–19.3%). The order of abundance of the five metals studied in the weathered bedrock is as follows: Al > Fe > Mn > Zn > Cu (Gutián et al., 1992). The catchment land cover is representative of a rural area and consists of a mixture of forest (53%), agricultural fields (42%) and some impervious areas (5%), all of them equally distributed across the catchment. Agricultural areas are dominated by pastures (38% of total area), the remaining agricultural area (4%) is dedicated to maize and winter cereals.

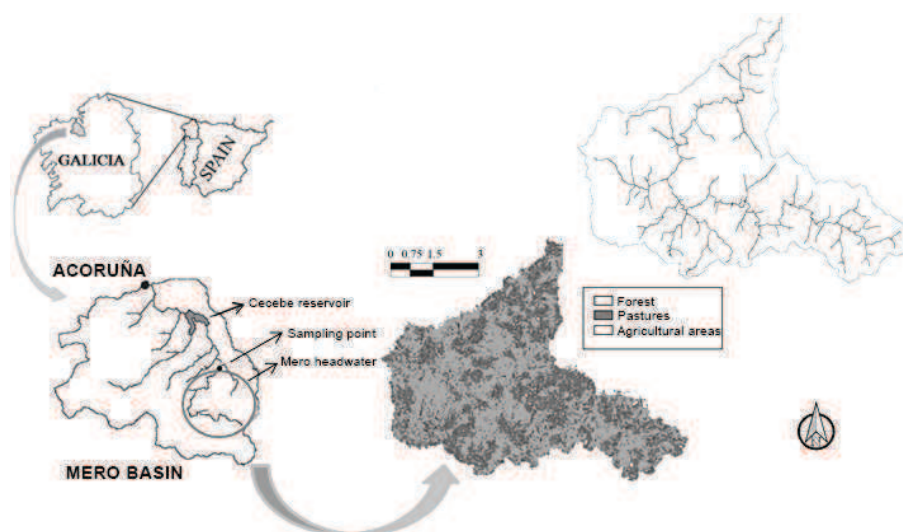
The area's climate is humid temperate. Mean-annual temperature is 13 °C, with the mean minimum and maximum temperatures occurring in January (8 °C) and August (19 °C), respectively. Mean-annual rainfall is 1100 mm (1983–2008) and it is usually concentrated in autumn and winter (66%). Consequently, most events occurred in autumn (26) and winter (17) followed by spring (4) and summer (3). The mean event rainfall was 39.9 mm, ranging from 12.4 to 101.5 mm. Peak discharge ranged from 0.4 to 21.2 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; the maximum increase of discharge (peak discharge / discharge at the beginning of the runoff event) being 6.3. The mean discharge of the 50 events was 1.7 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. A detailed study of the hydrological behavior of this catchment can be found in Palleiro et al. (2014).

## 3 Material and methods

### 3.1 Data collection

Rainfall data were obtained from three recording tipping bucket rainfall gauges (precision of 0.2 mm) at 10 min intervals. Mean rainfall was determined using the reciprocal distance squared method. Stream level was monitored continuously (logged at 10 min intervals) using a differential pressure transducer sensor (ISCO 720) connected to an autosampler (ISCO 6712-FS) at the catchment outlet (Fig. 1), where water samples were collected from October 2005 to September 2008. The sampling site was located at the midpoint of the channel cross section. The inlet of the automatic sampler tube remained at about 1 m from the riverbed. A total of 753 water samples was collected during the study period. Water samples were taken manually during baseflow conditions on a biweekly basis and using the automatic sampler during runoff events. The sampler was programmed to begin sampling with increases of 2–3 cm above the water level at the beginning of each rainfall event. Sampling frequency was also programmed to take samples during short time intervals (2–8 h) providing samples during rising and recession limbs of the hydrograph to give representative values of sediment and metal transport during the studied events.





**Figure 1.** Site location, land use and drainage network of the Mero catchment.

To avoid contamination all polyethylene sampling bottles were carefully sunk in a 10 % solution of  $\text{HNO}_3$  for at least 24 h, then rinsed four times with Milli-Q water.

### 3.2 Chemical analysis

Sediment concentrations were determined gravimetrically by passing the water samples through filters ( $0.45 \mu\text{m}$ ) using a vacuum-operated-filtration system and the residue was oven-dried at  $105^\circ\text{C}$  for 24 h. The weight of each dried residue and the sample volume provided the sediment concentration.

Five metal species (Al, Fe, Mn, Cu, and Zn) were analyzed. Total and dissolved metals were measured with a thermoelectron high-resolution magnetic sector field ICP-MS Element XR. Total concentrations were determined after digesting 50 mL of subsamples acidified with ultra-high purity acids, 1 mL of  $\text{HNO}_3$  and 3 mL of HCl, in a block of graphite. The dissolved contents were determined after passing samples through  $0.45 \mu\text{m}$  filters which were acidified to a pH lower than 2. Particulate concentrations were calculated from the difference between total and dissolved concentrations. Particulate and dissolved concentrations were represented with a suffix “p” or “d”, respectively, after each metal. The external reproducibility of chemical preparation and ICP measurements were performed on three replicate samples resulting in standard deviations lower than 3 % for total metal and less than 4 % for dissolved metals except for Zn whose standard deviation was below 8 %. The accuracy and analytical precision have been checked by the analysis of a multielemental standard solution from Sigma-Aldrich (Fluka number 51844) and duplicate samples in each analytical set; recovery percentages were above 80 % for all analyzed metals.

### 3.3 Characteristics of rainfall–runoff events

Not all events were analyzed in this paper, just the ones showing a discharge increase exceeding 1.5 times the discharge at the start of the event. This criterion allowed us to identify 50 rainfall–runoff events during the entire monitoring period. Hydrographs of runoff events were separated into two components (direct or quick runoff and baseflow) using a digital filter (Arnold et al., 1995). Sediment and metal loads were determined by summing up the products of mean concentrations of two consecutive samples and the total discharge volumes between the times of sampling. Direct runoff load was calculated by subtracting the event-baseflow load from the total load (direct runoff + baseflow). Missing data were minimal (only two rainfall–runoff events during the study period) and because of that the data were representative to estimate the catchment exportation.

The rainfall–runoff events were characterized by four groups of variables: antecedent conditions to the event, rainfall causing the event, discharge during the event, and sediment and metal loads during the event. Antecedent conditions are described by accumulated rainfall 1, 3, 5, 7, 15 and 21 days before the event (AP1d, AP3d, AP5d, AP7d, AP15d and AP21d, respectively, mm) and baseflow ( $Q_b$ ,  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ), which is the discharge before the event. Rainfall that caused the event is characterized by rainfall ( $P$ , mm), mean rainfall intensity ( $I_{\text{mean}}$ ,  $\text{mm h}^{-1}$ ) and maximum rainfall intensity ( $I_{\text{max}}$ ,  $\text{mm h}^{-1}$ ). The discharge variables included: runoff ( $R$ , mm), the mean and maximum discharge ( $Q_{\text{mean}}$ ,  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  and  $Q_{\text{max}}$ ,  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ , respectively) and the relationship between this maximum discharge and baseflow ( $Q_{\text{max}} / Q_b$ ). The last group of variables includes sediment and metal loads during the events.

Before calculating sediment and metal loads at annual and seasonal scales, data sets were generated at monthly steps.

### 3.4 Statistical analysis

The normality of data was analyzed using a Shapiro–Wilk test. Data without a normal distribution were log transformed in order to apply parametric statistics. At annual scale, sediment and metal exportation of the Mero River was compared with that of other catchments using a test *t*. At seasonal scale, variances were compared using an ANOVA (analysis of variance) test to investigate whether there are significant differences in the sediment and metal loads among seasons. Then, in order to know between which seasons there were significant differences, a Tukey test was applied. In addition, at seasonal and event scales, the Pearson product–moment correlation was applied to assess the magnitude of the relationship between meteorological and hydrological variables with sediment and metal loads. At event scale, a stepwise multiple-regressions technique was used to improve the variance of metal and sediment loads explained by meteorological and hydrological variables. All statistical analyses were performed using the R program.

## 4 Results and discussion

### 4.1 Annual sediment and metal export

Table 1 shows values of rainfall, streamflow, sediment and metal exportation during the study period. All metals exist predominantly in particulate form, representing 98, 97, 97, 70 and 83 % for Al, Fe, Mn, Cu and Zn, respectively. This suggests that the transport of these metals is linked to particle transport, as found by Miller et al. (2003) in two agricultural catchments. Particulate metals were exported during all hydrological years in the following order: Fe > Al > Mn > Zn > Cu. This order of exportation is similar to that of weathered bedrock, except in the cases of Fe and Al, whose orders of abundance in water were reversed. This is justified by the low Al solubility in the weathering processes in spite of its abundance in soils and rocks (Exley, 2003). In general, dissolved metals were exported in the same order as in particulate form.

The catchment showed interannual variability in sediment and metal exportation during the study period, exportation during the hydrological year 2006/07 being almost threefold higher for sediments and twofold higher for particulate metals than in 2007/08. Both maximum sediment and particulate metal exports occurred when rainfall and streamflow were maximum (Table 1) and minimum exportation occurred when rainfall and streamflow were low, although the increase in streamflow did not show the same increase in sediment and metal exportation. This reflects that other factors are affecting sediment and particulate metal exportation. Thus, Olivier et al. (2011) reported interannual differences in particu-

**Table 1.** Values of annual rainfall, streamflow, sediment and metal exportation for 3 hydrological years. Sediment export is in megagrams per square kilometer ( $\text{Mg km}^{-2}$ ) and metal exports are in kilograms per square kilometer ( $\text{kg km}^{-2}$ ).

	2005/06	2006/07	2007/08	CV (%)
Rainfall (mm)	1222	1840	1131	26
Streamflow (mm)	423	629	264	42
Sediment	11.4	14.9	5.3	6
Al <sub>p</sub>	376	422	160	44
Al <sub>D</sub>	5.5	7.9	5.1	24
Fe <sub>p</sub>	414	477	193	41
Fe <sub>D</sub>	10.9	10.6	15.9	24
Mn <sub>p</sub>	17.3	19.9	9.1	37
Mn <sub>D</sub>	0.3	0.3	0.7	58
Cu <sub>p</sub>	0.4	0.4	0.2	38
Cu <sub>D</sub>	0.2	0.2	0.1	58
Zn <sub>p</sub>	1.4	2.4	1.0	45
Zn <sub>D</sub>	0.4	0.3	0.3	19

Note: p: particulate form; D: dissolved form; CV: coefficient of variation.

late element exportation associated with the amount and distribution of rainfall–runoff events, while Rodríguez-Blanco et al. (2010a, b) and Taboada-Castro et al. (2010), in an agroforestry catchment next to the Mero River, related sediment exportation variability to rainfall distribution, streamflow and vegetation cover extent, as well as with the level of connectivity between agricultural land (main source of sediments) and stream.

Dissolved metal exportation showed a less pronounced interannual variability than particulate metals and did not show a clear relation with streamflow except Al<sub>D</sub>, which increased with streamflow as its particulate form. This could be attributed to an increase of a microparticulate component during the years of higher streamflow. By contrast, the Fe<sub>D</sub> and Mn<sub>D</sub> load was higher in 2007/08, which was the driest year and with lesser streamflow but higher baseflow (Palleiro et al., 2014). Since the catchment lacks significant sources of pollution, it is likely that these dissolved metals are present in groundwater, with longer residence time in rocks and soils than the surface water, and thus, with a higher power of weathering (Nagano et al., 2003; Navrátil et al., 2007).

The mean-annual sediment and metal exportation to the Mero River were compared with those of other catchments with agroforestry land uses, in which the same method of load calculation as in this work was used (Table 2). Sediment export is similar to that of the Corbeira catchment in NW Spain (Rodríguez-Blanco et al., 2010a) and it is higher than that obtained by Bull (1997) for a forest catchment in the UK ( $p < 0.05$ ), but it is lower than that reported by Walling et al. (1997) in the Dart catchment ( $p < 0.05$ ) where sediments come from surface erosion of the steep slopes of both pasture areas and cultivated areas by the exposure of bare soils. The low surface runoff (Palleiro et al., 2014) together with the

**Table 2.** Mean-annual sediment (SS; Mg km<sup>-2</sup>) and metal (kg km<sup>-2</sup>) exportation for the Mero River and other catchments.

	SS	Al <sub>p</sub>	Fe <sub>p</sub>	Mn <sub>p</sub>	Cu <sub>p</sub>	Zn <sub>p</sub>	Al <sub>D</sub>	Fe <sub>D</sub>	Mn <sub>D</sub>	Cu <sub>D</sub>	Zn <sub>D</sub>
Mero River	10.5	319	361	15.4	0.3	1.6	6.2	12.5	0.4	0.1	0.3
Bull (1997)	0.7–0.8										
Walling et al. (1997)	58										
Rodríguez-Blanco et al. (2010a)	8.3										
Soto-Varela et al. (2014a)		205	260	8.3	0.3	1.6	5.0	14.2	0.3	0.1	0.4

Note: p: particulate form; D: dissolved form.

scarce proportion of agricultural areas well-connected to the river (Rodríguez-Blanco et al., 2013) probably limited the sediment exportation in the Mero catchment in relation to the Dart catchment.

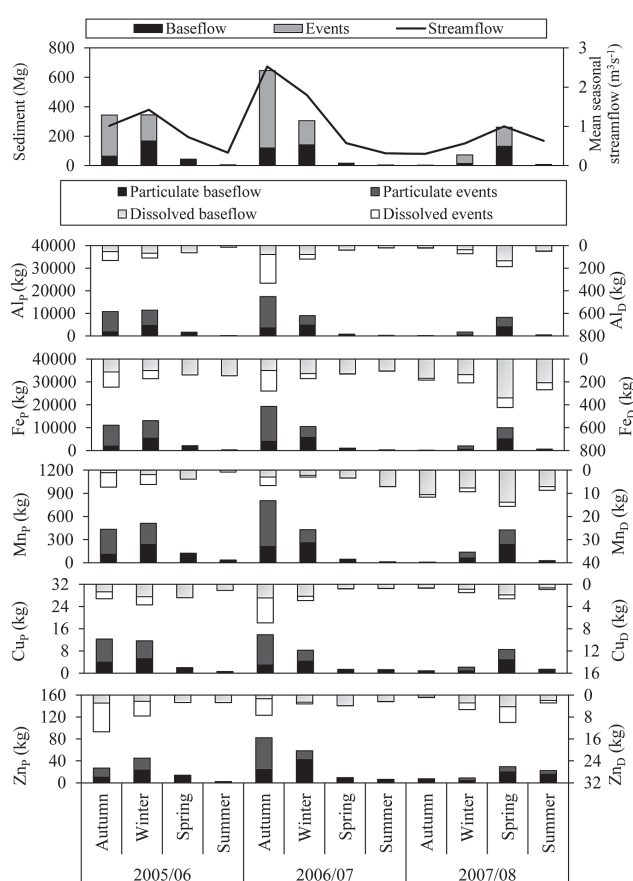
The mean-annual metal export is similar to that reported by Soto-Varela et al. (2014a) in the Corbeira catchment ( $p < 0.05$ ), an agroforestry catchment (16 km<sup>2</sup>) adjacent to the study site, also located in the area of schists of the Órdenes Complex.

#### 4.2 Seasonal sediment and metal loads

Figure 2 shows seasonal streamflow, sediment and metal loads for the study period. Sediment presented different seasonal patterns during these 3 years. Thus, 2005/06 and 2006/07 showed the highest sediment transport in autumn, 46 and 67 %, respectively, while during 2007/08 the maximum occurred in spring (76 %). The high rainfall amount recorded in the first two autumns (536, 936 mm) in relation to the third autumn (123 mm) as well as the high amount of rainfall registered in spring 2007/08 (381 mm) vs. spring 2005/06 (93 mm) and 2006/07 (213 mm) could explain these differences. Visual observations performed in the study catchment showed that high sediment transport occurs when rainfall amount is high and vegetation cover scarce, which is frequent in autumn and spring, coinciding with maize harvesting and preparation for sowing, respectively. This was also reported by Rodríguez-Blanco et al. (2010b, c) for an area near the Mero River, where they found that high sediment loads were transported in autumn after the development of rills and ephemeral gullies in some agricultural fields that were well-connected with the drainage system after maize harvesting.

The ANOVA revealed significant differences in sediment loads among seasons and the Tukey test indicated that sediment loads in autumn and winter were significantly higher than in summer ( $p < 0.05$ ), similarly to what happened with rainfall and streamflow. In fact, sediment transport was significantly related to rainfall ( $r = 0.78$ ;  $p < 0.01$ ) and streamflow ( $r = 0.85$ ;  $p < 0.01$ ).

Particulate metal loads showed the same seasonal trend as sediment (Fig. 2) and were also positively and significantly correlated with rainfall ( $r$  ranged from 0.66 for Zn<sub>p</sub> to 0.79

**Figure 2.** Seasonal streamflow (mean), sediment and metal loads.

for Mn<sub>p</sub>;  $p < 0.01$ ) and streamflow ( $r$  ranged from 0.80 for Cu<sub>p</sub> to 0.94 for Zn<sub>p</sub>;  $p < 0.01$ ). The Tukey test also demonstrated that all particulate metals presented higher exportations in autumn and winter than in summer ( $p < 0.05$ ).

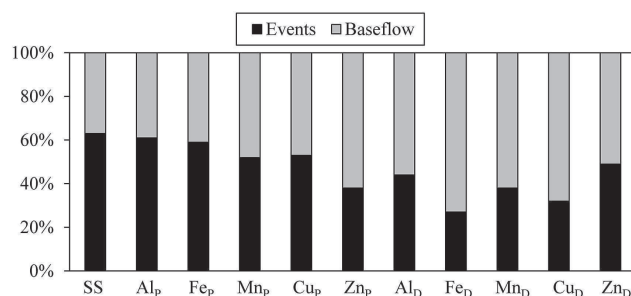
In dissolved form, Al<sub>D</sub> and Cu<sub>D</sub> loads followed a similar pattern to that of their particulate form and were higher in autumn than in summer ( $p < 0.05$ ). Both metals were positively and significantly associated with rainfall ( $r = 0.81$  for Al<sub>D</sub>;  $r = 0.76$  for Cu<sub>D</sub>;  $p < 0.01$ ) and streamflow ( $r = 0.83$  for Al<sub>D</sub>;  $r = 0.89$  for Cu<sub>D</sub>;  $p < 0.01$ ). The fact that Al<sub>D</sub> and Cu<sub>D</sub> follow the same distribution as that of their particulate form can reflect the presence of these metals in colloidal forms,

such as it was observed by Sigg et al. (2000), since in this study 0.45  $\mu\text{m}$  filters were used.  $\text{Fe}_D$ ,  $\text{Mn}_D$  and  $\text{Zn}_D$  loads did not show seasonal patterns. Differences in seasonal exportation of dissolved metals were also obtained by Pokrovsky et al. (2010), who related these to the different sources and characteristics of each metal.

#### 4.3 Contribution of runoff events to total sediment and metal loads

Contributions of rainfall–runoff events to sediment and metal exportation are presented in Fig. 3. Most of the sediment and metal loads was exported in a short period of time, because all events happened in only 100 days, i.e., less than one-tenth of the study period. Events contributed to 63 % of the total sediment load. For the particulate metals the contribution of events was 38–61 %, in this order:  $\text{Zn}_P < \text{Mn}_P < \text{Cu}_P < \text{Fe}_P < \text{Al}_P$ . Only the  $\text{Zn}_P$  load was higher in baseflow than during events. The major contribution of events to  $\text{Al}_P$  and  $\text{Fe}_P$  exportations seemed logical since these elements are especially abundant in the soils of the catchment (Gutián et al., 1992) and, therefore, very susceptible to erosion and transport.

Dissolved loads during events accounted for 27–49 % of the load, following this sequence:  $\text{Fe}_D < \text{Cu}_D < \text{Mn}_D < \text{Al}_D < \text{Zn}_D$ . This indicates that dissolved metal transport is mainly associated with baseflow, while the transport of most of the particulate metal is mainly related to runoff events. The order of contribution of dissolved metal in relation to particulate metal is reversed because several factors are affecting metal solubility and the effect of these factors may be different for each metal. For instance, some metals have more affinity to form complexes with organic matter, while others can be adsorbed onto oxides of Fe and Mn or to colloid forms which pass through the filter (Förstner and Wittmann, 1981). The strong trend of  $\text{Cu}_D$  and  $\text{Fe}_D$  transported during baseflow could be related to their affinity to form complexes with organic matter (Förstner and Wittmann, 1981; Xue et al., 2000; Park et al., 2007), which facilitates their transport in dissolved phase as found by Soto-Varela et al. (2014b) in the confluence of the Corbeira catchment (catchment with similar characteristics to the studied catchment) with the Mero River. The major contribution of events to  $\text{Zn}_D$  exportation vs.  $\text{Al}_D$ ,  $\text{Fe}_D$  and  $\text{Mn}_D$  could be due to the higher solubility of Zn. On the other hand, Zn is more abundant in soils, but it is more retained than Cu (Adriano, 2001), hence, the transport of  $\text{Zn}_D$  is favored when runoff processes are active. The  $\text{Zn}_D$  is delivered to the river probably by subsurface flow, which is the dominant runoff process in this catchment (Palleiro et al., 2014).



**Figure 3.** Fractions of sediment (SS), particulate and dissolved metals transported during runoff events and baseflow conditions during the study period. p: particulate form; D: dissolved form.

#### 4.4 Sediment, particulate and dissolved metal loads in runoff events

Sediment and total metal loads between runoff events were highly variable. Sediment load ranged between less than 0.1 and 118 Mg, with a mean of 20 Mg, although only three events transported more than 60 Mg. In the case of metals, both maximum particulate and dissolved metal loads were 2 orders of magnitude higher than minimum loads (Table 3). For instance,  $\text{Al}_P$  and  $\text{Fe}_P$  loads ranged between less than 1 and 4500 kg. Mean values were both near 600 kg, but only four events transported loads surpassing 2000 kg. The above results indicate that there are a few events with very high loads, so, only a few events are responsible for the high percentage of sediment and metal exportation during events (Fig. 4). In fact, more than 80 % of the sediment load and more than 75 % of the metals are transported in less than half of the duration of all the events. For all particulate metals, only 15 of the 50 events analyzed transported about 82 % of the load. Dissolved metal loads presented more differences among them than particulate. Thus, 15 events exported 74, 66, 85, 74 and 87 % of  $\text{Al}_D$ ,  $\text{Fe}_D$ ,  $\text{Mn}_D$ ,  $\text{Cu}_D$  and  $\text{Zn}_D$ , respectively. Several authors reported similar behavior for sediment and metal exportations during events (Xue et al., 2000; Rodríguez-Blanco et al., 2010b). In the catchment studied, there were several examples of events with high contribution to the annual load. The most extreme case was for  $\text{Mn}_D$ . One event occurring on 2–3 November 2005 exported 5.2 kg of  $\text{Mn}_D$ , representing  $0.1 \text{ kg km}^{-2}$  and 27 % of  $\text{Mn}_D$  exported during that hydrological year. This event was generated with a rainfall of 52.8 mm after two consecutive events. As a consequence of previous rainfall, this event showed a runoff value of 2.2 mm (slightly higher than the mean of 2.0 mm) and a notable increase in discharge ( $Q_{\text{max}} / Q_{\text{b}} = 5.5$ ). This event also corresponded with the highest loads of  $\text{Al}_P$ ,  $\text{Fe}_P$ ,  $\text{Mn}_P$  and  $\text{Fe}_D$ , representing 19, 16, 14 and 4 % of the annual exportation, respectively. The exportation of the mentioned particulate metals was linked with sediment exportation, although this event did not show the highest sediment load. Sometimes this is attributed to particle size. It is well

**Table 3.** Values for discharge, runoff, sediment (Mg) and metal loads (kg) during the 50 rainfall–runoff events analyzed.

	Mean	Minimum	Maximum	CV
$Q_{\text{mean}}$ ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	1.7	0.3	11.0	117
$R$ (mm)	2.0	0.1	24.6	202
Sediment	20	<0.1	118.4	139
$\text{Al}_p$	594.6	0.3	4671.2	151
$\text{Fe}_p$	654.7	0.7	4356.1	144
$\text{Mn}_p$	23.4	<0.1	158.0	136
$\text{Cu}_p$	0.5	<0.1	3.4	148
$\text{Zn}_p$	1.5	<0.1	9.2	143
$\text{Al}_D$	7.2	<0.1	36.9	117
$\text{Fe}_D$	7.5	0.1	27.7	93
$\text{Mn}_D$	0.2	<0.1	5.2	329
$\text{Cu}_D$	0.1	<0.1	0.8	134
$\text{Zn}_D$	0.5	<0.1	4.4	178

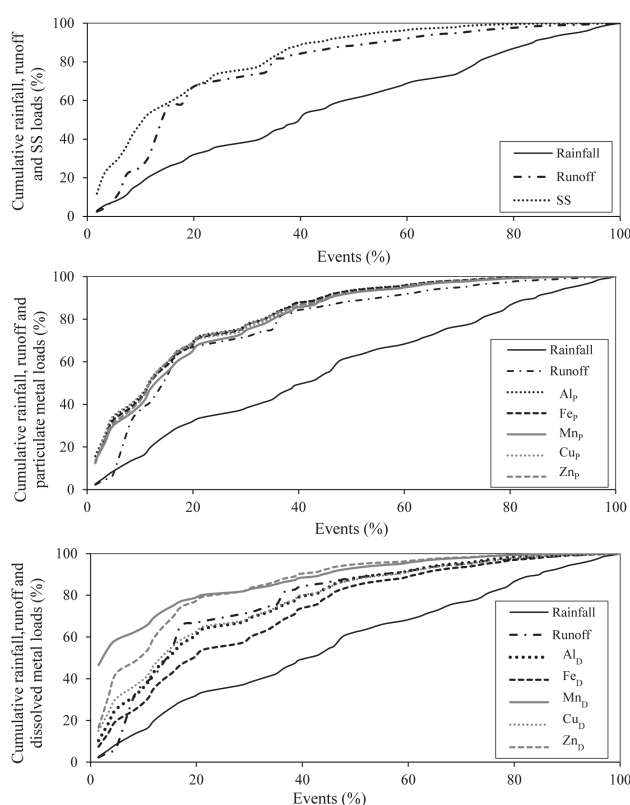
Note: p: particulate form; D: dissolved form; CV: coefficient of variation.

recognized that small particles or coarse particles with coatings of oxides or organic matter usually contain high concentrations of metals as reported Devesa-Rey et al. (2011) when they analyzed bed sediments in a rural catchment of NW Spain, or by Horowitz et al. (1990) when they analyzed metal concentrations in suspended sediments of six rivers in the USA. However, it does not seem to be the cause of the high  $\text{Al}_p$ ,  $\text{Fe}_p$ , and  $\text{Mn}_p$  exportation because this event yielded a high sediment concentration. Visual surveys showed a strong laminar erosion as well as the formation of rills and ephemeral gullies in some agricultural fields of the Corbeira catchment (Rodríguez-Blanco et al., 2010c), adjacent to the Mero catchment. It is probable that this could also happen in the Mero catchment because both basins have similar characteristics.

The event of 7–10 December 2006 was produced by a high rainfall amount (101.5 mm) under wetness conditions ( $\text{AP15d} = 290.4 \text{ mm}$ ), which generated the highest runoff volume (24.9 mm) observed in the catchment (Palleiro et al., 2014). This event showed the highest  $\text{Al}_D$  and  $\text{Cu}_D$  loads (about 6.5% of annual loads).  $\text{Cu}_D$  exportation was  $0.1 \text{ kg km}^{-2}$ , a value similar to that of  $\text{Cu}_D$  load transported during all events of 2007/08.

The above examples illustrate significant differences in metal loads among events, as frequently demonstrated in rural areas (Kang et al., 2009; Rodríguez-Blanco et al., 2009).

The percentage of dissolved and particulate metals also varied from one event to another.  $\text{Al}_p$ ,  $\text{Fe}_p$  and  $\text{Mn}_p$  reached mean values of about 95%. Cu and Zn were also dominated by the particulate phase (about 68%). The predominance of the particulate fraction during events agrees with that observed by Nagano et al. (2003) in a rural catchment in Japan and by Xue et al. (2000) in an agricultural catchment in Switzerland.

**Figure 4.** Cumulative rainfall, runoff, SS and metal loads during events. Events were ranked according to decreasing sediment and metal loads. p: particulate form; D: dissolved form.

Metal characteristics are also involved in the distribution between particulate and dissolved fractions. Thus, Al, Fe and Mn are abundant in earth's crust and relatively insoluble under oxidizing conditions in surface water (Förstner and Wittmann, 1981). Because of this, they are strongly dominated by the particulate phase while Cu and Zn are less abundant in natural environments and have high affinity for chelation to organic ligands, which favors their presence in the dissolved phase (Xue et al., 2000; Aldrich et al., 2002; Miller et al., 2003).

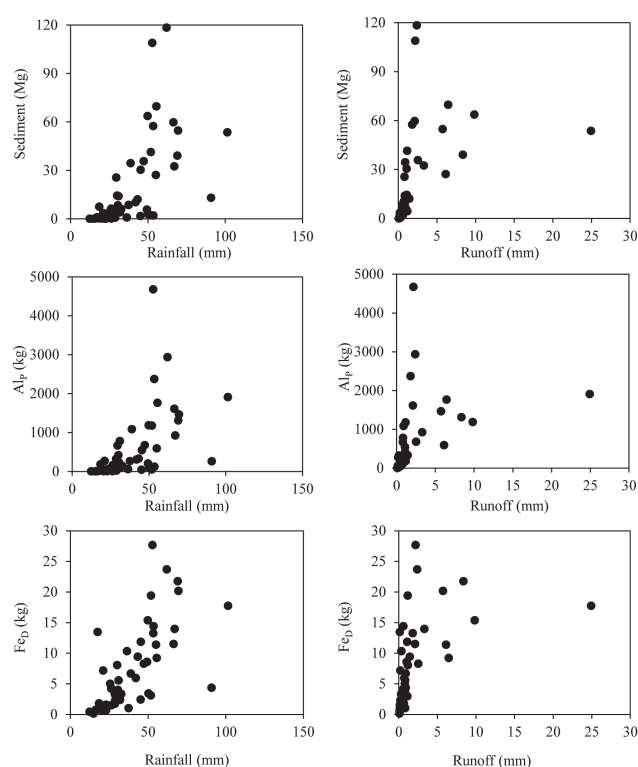
#### 4.5 Factors affecting sediment and metal loads during rainfall–runoff events

To analyze factors that control sediment and metal loads during rainfall–runoff events, a Pearson correlation matrix was done including several meteorological and hydrological variables with sediment, particulate and dissolved metal loads (Table 4). Sediment load was well correlated with all analyzed variables except mean rainfall intensity, which is not a relevant variable for the hydrological response in the region (Rodríguez-Blanco et al., 2012; Palleiro et al., 2014). The best relationship was observed with runoff and maximum discharge, since these variables are linked with sediment

**Table 4.** Pearson correlation matrix between SS, particulate and dissolved loads with hydrometeorological variables ( $n = 50$ ) during events. Correlation is significant at the 0.01 level for bold numbers and 0.05 for italics.

	<i>P</i>	<i>I</i> <sub>max</sub>	<i>I</i> <sub>mean</sub>	AP1d	AP3d	AP5d	AP7d	AP15d	AP21d	<i>R</i>	<i>Q</i> <sub>max</sub>	<i>Q</i> <sub>b</sub>	<i>Q</i> <sub>mean</sub>	<i>Q</i> <sub>max</sub> / <i>Q</i> <sub>b</sub>	SS
SS	<b>0.77</b>	<i>0.29</i>	0.08	<b>0.38</b>	<b>0.44</b>	<b>0.58</b>	<b>0.57</b>	<b>0.57</b>	<b>0.53</b>	<b>0.88</b>	<b>0.88</b>	<b>0.74</b>	<b>0.82</b>	<b>0.76</b>	1
Al <sub>p</sub>	<b>0.75</b>	0.26	0.12	<b>0.43</b>	<b>0.45</b>	<b>0.57</b>	<b>0.56</b>	<b>0.55</b>	<b>0.52</b>	<b>0.85</b>	<b>0.85</b>	<b>0.72</b>	<b>0.80</b>	<b>0.72</b>	<b>0.98</b>
Fe <sub>p</sub>	<b>0.75</b>	<i>0.27</i>	0.12	<b>0.43</b>	<b>0.45</b>	<b>0.57</b>	<b>0.55</b>	<b>0.55</b>	<b>0.51</b>	<b>0.85</b>	<b>0.85</b>	<b>0.72</b>	<b>0.80</b>	<b>0.71</b>	<b>0.98</b>
Mn <sub>p</sub>	<b>0.79</b>	0.24	0.18	<b>0.40</b>	<b>0.42</b>	<b>0.52</b>	<b>0.51</b>	<b>0.53</b>	<b>0.49</b>	<b>0.85</b>	<b>0.82</b>	<b>0.68</b>	<b>0.77</b>	<b>0.73</b>	<b>0.97</b>
Cu <sub>p</sub>	<b>0.71</b>	<i>0.27</i>	0.16	<b>0.41</b>	<b>0.39</b>	<b>0.52</b>	<b>0.52</b>	<b>0.53</b>	<b>0.48</b>	<b>0.79</b>	<b>0.78</b>	<b>0.65</b>	<b>0.73</b>	<b>0.68</b>	<b>0.95</b>
Zn <sub>p</sub>	<b>0.73</b>	0.23	0.17	<i>0.32</i>	<b>0.45</b>	<b>0.57</b>	<b>0.57</b>	<b>0.58</b>	<b>0.54</b>	<b>0.87</b>	<b>0.86</b>	<b>0.76</b>	<b>0.83</b>	<b>0.67</b>	<b>0.93</b>
Al <sub>D</sub>	<b>0.83</b>	<i>0.27</i>	0.15	<i>0.31</i>	<b>0.38</b>	<b>0.55</b>	<b>0.55</b>	<b>0.65</b>	<b>0.62</b>	<b>0.91</b>	<b>0.86</b>	<b>0.73</b>	<b>0.81</b>	<b>0.73</b>	<b>0.91</b>
Fe <sub>D</sub>	<b>0.75</b>	0.15	<i>0.30</i>	0.24	0.25	<i>0.34</i>	<i>0.33</i>	<b>0.48</b>	<b>0.47</b>	<b>0.76</b>	<b>0.65</b>	<b>0.52</b>	<b>0.61</b>	<b>0.62</b>	<b>0.78</b>
Mn <sub>D</sub>	<b>0.54</b>	0.09	0.17	0.12	0.05	0.17	0.19	<i>0.29</i>	0.26	<b>0.59</b>	<b>0.52</b>	<b>0.43</b>	<b>0.50</b>	<b>0.46</b>	<b>0.59</b>
Cu <sub>D</sub>	<b>0.80</b>	0.24	0.19	<i>0.30</i>	<b>0.37</b>	<b>0.50</b>	<b>0.50</b>	<b>0.63</b>	0.26	<b>0.92</b>	<b>0.84</b>	<b>0.73</b>	<b>0.80</b>	<b>0.68</b>	<b>0.86</b>
Zn <sub>D</sub>	<b>0.58</b>	0.08	0.18	0.23	0.19	0.20	0.17	0.21	0.12	<b>0.51</b>	<b>0.44</b>	0.25	<b>0.37</b>	<b>0.60</b>	<b>0.69</b>

Note: p: particulate form; D: dissolved form.



**Figure 5.** Relationships of rainfall and runoff with sediment, Al<sub>p</sub> and Fe<sub>D</sub> loads at event scale. p: particulate form; D: dissolved form.

transport capacity and consequently to sediment load. The good correlation between sediment load and runoff reflects the proportion of surface runoff which is responsible for erosion from the catchment surface. Rainfall also showed a close relationship with sediment load, suggesting that high amounts of rainfall generate high sediment amounts, as it occurs in an agroforestry catchment close to that study catchment (Rodríguez-Blanco et al., 2010b). Antecedent rainfall 1, 3, 5, 7, 15 and 21 days before the event also affected

sediment load during events through its effect on runoff and maximum discharge, since the antecedent conditions are the main factor that explains the hydrological response of the Mero catchment at event scale (Palleiro et al., 2014). The importance of antecedent conditions in runoff generation has been frequently reported in humid temperate environments with forest land use (Jordan, 1994; Rodríguez-Blanco et al., 2012). Seeger et al. (2004) related the river sedimentary response to the combination of both antecedent rainfall and amount of rainfall.

Particulate metal loads were related to the same variables as sediment load for all the studied metals, as well as to sediment load. In this catchment, the organic carbon content of the suspended matter is low because the organic carbon is mainly exported as dissolved organic carbon (data not shown), suggesting that particulate transport of metals occurs as part of the mineral fraction. The relationships with the hydrological variables were stronger than with rainfall, reflecting that the transport of particulate metals is associated with the discharge characteristics of the events, which determines particle transport capacity, and that the physical processes involved in runoff generation are determining the particulate load. Good correlations between metal loads and rainfall were also observed by Kurtenbach and Krein (2007) when metal sources were hydraulically connected to the main tributary.

Dissolved metal loads showed positive correlations with all hydrological variables, rainfall amount and sediment load. Al<sub>D</sub>, Fe<sub>D</sub> and Cu<sub>D</sub> were also correlated with antecedent rainfall. The relationships between dissolved metals and discharge variables can be related to the washing/percolating of dissolved metals through soil and/or to the presence of microparticulate material.

Despite the large number of correlations between sediment and metal loads and hydroclimatic parameters, it was observed that there was considerable dispersion in the data. Figure 5 shows an example of the regression between rainfall

**Table 5.** Derived equations for SS, particulate and dissolved metal loads applying the stepwise multiple regression technique.

Dependent variable	Equation	Adjusted $r^2$	Independent variables	$\beta$ values
SS	$SS = -6.1 \times 10^{-6} + 1.4 Q_{\max} - 0.54 Q_b$	0.82	$Q_{\max}$ $Q_b$	8.4 -3.3
Al <sub>p</sub>	$Al_p = -3.1 \times 10^{-3} + 0.79 R + 0.23 AP1d$	0.77	$R$ AP1d	10.9 3.2
Fe <sub>p</sub>	$Fe_p = -1.1 \times 10^{-6} + 0.79 R + 0.23 AP1d$	0.77	$R$ AP1d	11.0 3.2
Mn <sub>p</sub>	$Mn_p = 2.8 \times 10^{-6} + 0.8 R + 0.195 AP1d$	0.76	$R$ AP1d	16.9 2.7
Cu <sub>p</sub>	$Cu_p = -1.1 \times 10^{-6} + 0.73 R + 0.23 AP1d$	0.66	$R$ AP1d	8.3 2.6
Zn <sub>p</sub>	$Zn_p = 7.0 \times 10^{-9} + 0.67 Q_{\max} + 0.28 P$	0.78	$Q_{\max}$ $P$	7.2 3.0
Al <sub>D</sub>	$Al_D = 5.2 \times 10^{-6} + 0.77 R + 0.20 Q_{\max} / Q_b$	0.84	$R$ $Q_{\max} / Q_b$	9.8 2.5
Mn <sub>D</sub>	$Mn_D = 2 \times 10^{-6} + 1.1 Q_{\max} - 0.62 Q_b$	0.31	$Q_{\max}$ $Q_b$	3.4 -2.0

Note: p: particulate form; D: dissolved form.

and runoff with sediment and metal loads. It can be seen that rainfall of about 53 mm may be related to loads ranging from 2 to 109 Mg of SS (sediment), from 47 to 4671 kg of Al<sub>p</sub> and from 2 to 28 kg of Fe<sub>D</sub>. For runoff of 2.2 mm SS, Al<sub>p</sub> and Fe<sub>D</sub> loads were reported oscillating between 60 and 109 Mg, between 1610 and 4671 kg and between 12 and 28 kg, respectively.

In order to know the combined effect of several hydroclimatic factors on the variability of the sediment and metal load, a stepwise multiple regression was carried out (Table 5) considering the set of hydroclimatic factors that showed significant correlations with the load (Table 4). It was found that the combined effect of  $Q_{\max}$  and  $Q_b$  slightly improved the variability explained for sediment load. All particulate metal loads, except Zn<sub>p</sub>, were governed by runoff and AP1d. The Zn<sub>p</sub> load can be explained by both  $Q_{\max}$  and rainfall. With regard to dissolved metal loads, the Al<sub>D</sub> load was influenced by runoff and  $Q_{\max} / Q_b$ . The Mn<sub>D</sub> load can be explained by  $Q_{\max}$  and  $Q_b$ . Finally, with regard to Fe<sub>D</sub>, Cu<sub>D</sub> and Zn<sub>D</sub>, the use of complex models does not provide additional information to the simple-regression technique; thereby, rejecting the use of multiple regressions to detect the possible influence of hydroclimatic variables on these elements.

The fact that hydrometeorological variables did not explain all the variability in sediment and metal loads could be because other factors such as the different particulate sources, i.e., soil erosion, particulate resuspension into the channel, among others, can affect particulate metal loads, as

demonstrated by Kurtenbach and Krein (2007) when analyzing natural and artificial events.

## 5 Conclusions

Interannual variability in sediment, particulate and dissolved metal loads was observed in the study catchment. Sediment and particulate metal loads followed the same trend as streamflow, while dissolved metals showed different patterns. Only the Al<sub>D</sub> load increased with streamflow, indicating runoff is a pathway of Al<sub>D</sub> while Fe<sub>D</sub> and Mn<sub>D</sub> loads were higher in the driest year, probably due to their presence in groundwater.

Different seasonal patterns of sediment and particulate metal loads were also observed during these 3 hydrological years according to different rainfall and streamflow distribution; in spite of that, summer months always showed the lowest sediments and particulate metal export. In dissolved form, only Al<sub>D</sub> and Cu<sub>D</sub> behaved as their particulate forms, while Fe<sub>D</sub>, Mn<sub>D</sub> and Zn<sub>D</sub> did not show any seasonal patterns or some relationship with rainfall and streamflow.

The contribution from events to total exportation was higher than from the baseflow for all particulate metals, except Zn<sub>p</sub>. Baseflow was the major contributor to dissolved loads. The rainfall–runoff–event exportation was characterized by a wide variability of metal loads. The effect of one single runoff event on the annual metal load was observed especially for Mn<sub>D</sub>. A few events (30 %) were responsible for

almost 80 % of the sediment, particulate and dissolved metal loads exported during events. The metal load was dominated by its particulate form.

Particulate metal loads were highly related to sediment load, indicating that in the study catchment particulate metal load may be estimated by sediment load.  $Q_{\max}$  and, to a lesser extent,  $Q_b$  (a proxy of antecedent moisture conditions of the catchment) were the hydroclimatic factors governing the sediment and  $Mn_D$  loads at the event scale in the Mero catchment, while runoff was the main factor controlling particulate metal loads, except for  $Zn_P$  which was regulated by  $Q_{\max}$ .  $Al_D$  was influenced by runoff and  $Q_{\max} / Q_b$ .

The obtained results reveal that a substantial fraction of metals was associated with sediments, suggesting that sedimentation within the catchment might be an appropriate management practice for reducing the metal load generated in the Mero River. In addition, this study reiterates the necessity for knowledge of metal loads under different hydrological conditions because hydrological changes may cause peaks of critical loads.

*Acknowledgements.* This investigation was carried out within the projects REN2003-08143, funded by the Spanish Ministry of Education and Science, and PGIDIT05RAG10303PR and 10MDS103031, financed by Xunta de Galicia. The first author was awarded a predoctoral fellowship from the University of A Coruña and the second a postdoctoral research contract (Xunta de Galicia).

Edited by: P. Grathwohl

## References

- Adriano, D. C.: Trace elements in terrestrial environments, Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, 2nd Edn. Springer, New York, 2001.
- Aldrich, A. P., Kistler, D., and Sigg, L.: Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4824–4830, 2002.
- Álvarez-Iglesias, P., Rubio, B., and Pérez-Arlucea, M.: Reliability of subtidal sediments as “geochemical recorders” of pollution input: San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain), *Estuar. Coast. Shelf S.*, 70, 507–521, 2006.
- Arnold, J. G., Allen, P. M., Muttiah, R., and Bernhardt, G.: Automated base flow separation and recession analysis techniques, *Ground Water*, 33, 1010–1018, 1995.
- Borg, H. and Johansson, K.: Metal fluxes to Swedish forest lakes, *Water Air Soil Pollut.*, 47, 427–440, 1989.
- Bull, L. J.: Magnitude and variation in the contribution of bank erosion to the suspended sediment load of the river Severn, UK, *Earth Surf. Proc. Land.*, 22, 1109–1123, 1997.
- Cánovas, C. R., Hubbard, C. G., Ollas, M., Nieto, J. M., Black, S., and Coleman, M. L.: Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events, *J. Hydrol.*, 250, 25–40, 2008.
- Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F., and Barral, M. T.: Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain), *Environ. Monit. Assess.*, 179, 371–388, 2011.
- Exley, C.: A biogeochemical cycle for aluminium, *J. Inorg. Biochem.*, 97, 1–7, 2003.
- FAO: World reference base for soil resources, Rome, Italy, 2006.
- Förstner, U. and Wittmann, T. W.: Heavy metal pollution in the aquatic environment, 2nd Edn. Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- Gutián Ojea, F., Gutiérrez Rivera, F., Barral Silva, M. T., Conde Pumpido, R., and Núñez Cardezo, A.: Atlas geoquímico de Galicia, Xunta de Galicia, Santiago, 1992.
- Horowitz, A. J., Rinella, F. A., Lamothe, P., Miller, T. L., Edwards, T. K., Roche, R. L., and Rickert, D. A.: Variations in Suspended Sediment and Associated Trace Element Concentrations in Selected Riverine Cross Sections, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1313–1320, 1990.
- Jordan, J. P.: Spatial and temporal variability of stormflow generation processes on a Swiss catchment, *J. Hydrol.*, 153, 357–382, 1994.
- Kang, J. H., Lee, Y. S., Ki, S. J., Lee, Y. G., Cha, S. M., Cho, K. H., and Kim, J. H.: Characteristics of wet and dry weather heavy metal discharges in the Yeongsan Watershed, Korea, *Sci. Total Environ.*, 407, 3482–3493, 2009.
- Kurtenbach, A. and Krein, A.: Pre-event hydrological conditions as determinants for suspended sediment and pollutant transport during artificial and natural floods, in: Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers: an Interdisciplinary Approach, edited by: Westrich, B. and Forster, U., Springer, Berlin, Heidelberg, 279–287, 2007.
- L’Herroux, L., Le Roux, S., Appriou, P., and Martínez, J.: Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France), *Environ. Pollut.*, 97, 119–130, 1997.
- McPherson, T. N., Burian, S. J., Stenstrom, M. K., Turin, H. J., Brown, M. J., and Suffet, I. H.: Trace metal pollutant load in urban runoff from a southern California watershed, *J. Environ. Eng.-ASCE*, 131, 1073–1080, 2005.
- Miller, C. V., Foster, G. D., and Majedi, B. F.: Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, US, *Appl. Geochem.*, 18, 483–501, 2003.
- Nagano, T., Yanase, N., Tsuduki, K., and Nagao, S.: Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate, *Environ. Int.*, 28, 649–658, 2003.
- Navrátil, T., Sjanley, J. B., Skřivan, P., Krám, P., Mihaljevič, M., and Drahota, P.: Manganese biogeochemistry in a Central Czech Republic catchment, *Water Air Soil Pollut.*, 186, 149–165, 2007.
- Ollivier, P., Radakovitch, O., and Hamenlin, B.: Major and trace partition and fluxes in the Rhône River, *Chem. Geol.*, 285, 15–31, 2011.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., and Taboada-Castro, M. T.: Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): Factors affecting concentrations and load during runoff events, *Commun. Soil Sci. Plan.*, 49, 88–94, 2012.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., and Taboada-Castro, M. T.: Hydrological response of a humid agroforestry catchment at different time scales, *Hydrol. Process.*, 28, 1677–1688, 2014.



- Park, J. H., Lee, J. H., Kang, S. Y., and Kim, S. Y.: Hydroclimatic control on dissolved organic matter (DOM) characteristics and implications for trace metal transport in Hwangryong River Watershed, Korea, during a summer monsoon period, *Hydrol. Process.*, 21, 3025–3034, 2007.
- Pokrovsky, O. S., Viers, J., Shirikova, L. S., Shevchenko, V. P., Filipov, A. S., and Dupre, B.: Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary, *Chem. Geol.*, 273, 136–149, 2010.
- Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., Diéguez-Villar, A., and Taboada-Castro, M. T.: Metal fluxes from soils to surface waters at catchment scale, *Commun. Soil Sci. Plan.*, 40, 313–326, 2009.
- Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., Palleiro, L., and Taboada-Castro M. T.: Temporal changes in suspended sediment transport in an Atlantic catchment, NW Spain, *Geomorphology*, 123, 181–188, 2010a.
- Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., and Taboada-Castro, M. T.: Factors controlling hydro-sedimentary response during runoff events in a rural catchment in the humid Spanish zone, *Catena*, 82, 206–217, 2010b.
- Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., and Taboada-Castro, M. T.: Sources and sediment yield from a rural catchment in humid temperate environment, NW Spain, *Earth Surf. Proc. Land.*, 35, 272–277, 2010c.
- Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., and Taboada-Castro, M. T.: Rainfall-runoff response and event-based runoff coefficients in a humid area (northwest Spain), *Hydrolog. Sci. J.*, 57, 444–459, 2012.
- Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., and Taboada-Castro, M. T.: Linking the field to the stream: Soil erosion and sediment yield in a rural catchment, NW Spain, *Catena*, 102, 74–81, 2013.
- Seeger, M., Erreas, M. P., Beguería, S., Arnáez, J., Martí, C., and García-Ruiz, J. M.: Catchment soil moisture and rainfall characteristics as determinant factors for discharge/suspended sediment hysteretic loops in a small headwater catchment in the Spanish Pyrenees, *J. Hydrol.*, 288, 299–311, 2004.
- Sigg, L., Xue, H., Kistler, D., and Schönenberger, R.: Size fractionation (dissolved, colloidal and particulate) of trace metals in the Thur River, Switzerland, *Aquat. Geochem.*, 6, 413–434, 2000.
- Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., and Taboada-Castro, M. T.: Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural-forest catchment (NW Spain), *Hydrol. Process.*, online first, doi:10.1002/hyp.10282, 2014a.
- Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M. L., Taboada-Castro, M. M., and Taboada-Castro, M. T.: Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain, *Appl. Geochem.*, 44, 61–68, 2014b.
- Taboada-Castro, M. M., Diéguez-Villar, A., and Taboada-Castro, M. T.: Effect of soil use and agricultural practices on heavy metal levels in surface waters, *Commun. Soil Sci. Plan.*, 33, 2933–2849, 2002.
- Taboada-Castro, M. M., Rodríguez-Blanco, M. L., Palleiro, L., and Taboada-Castro, M. M.: Importancia de la cubierta vegetal en procesos de erosión por flujo concentrado en ambiente templado húmedo: un estudio a escala de cuenca, IV Congreso Ibérico de la Ciencia del Suelo, 21–24 September, Granada, Spain, 2010.
- Taboada-Castro, M. M., Diéguez-Villar, A., Rodríguez-Blanco, M. L., and Taboada-Castro, M. T.: Agricultural impact of dissolved trace elements in runoff water from an experimental catchment with land-use changes, *Commun. Soil Sci. Plan.*, 43, 81–87, 2012.
- Walling, D. E., Webb, B. W., and Russell, M. A.: Sediment-associated nutrient transport in UK rivers, *Freshwater Contamination*, in: *Proceedings of Rabat Symposium S4*, April–May 1997, Rabat, Morocco, 69–81, 1997.
- Xue, H., Sigg, L., and Gächter, R.: Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment, *Water Res.*, 34, 2558–2568, 2000.



## Anexo 4

---

Baseflow and event metal concentrations, partition and its relation with physicochemical variables in an agroforestry catchment

**Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

CLEAN – Soil, Air and Water, 42 (4): 462-471 (2014)

**DOI:** 10.1002/clen.201200484



# **Baseflow and runoff event metal concentrations, partition and its relation with physicochemical variables in an agroforestry catchment**

## **Short title: Baseflow and event metal concentrations variability**

Palleiro, L. \*, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

Affiliation for all authors: University of A Coruña, Faculty of Sciences, A Coruña, Spain

\*Corresponding author at: Faculty of Sciences, Campus A Zapateira, sn 15008. A Coruña, Spain.

E-mail address: laura.palleiro@udc.es (L. Palleiro)

Tel.: + 34 981 167000; fax: + 34 981 167065

### **List of abbreviations**

SS	Suspended sediments
DOC	Dissolved organic carbon
Q	Discharge
$K_D$	Partition coefficient
CV	Coefficient of variation
Suffix “p”	Particulate metal
Suffix “D”	Dissolved metal

**Keywords:** Metals, partition coefficient, physicochemical variables, baseflow, runoff events.

### **Abstract**

Partitioning to suspended sediments plays an important role in controlling metal speciation in natural waters. In order to model both dissolved and particulate forms of metals, it is essential to determine possible relationships between partition coefficient ( $K_D$ ) and various water quality variables. This paper examines temporal variability in particulate and dissolved metals (Al, Fe, Mn, Cu and Zn) collected from a rural stream water (NW Spain) during three years, under baseflow and runoff events conditions, and investigates the role of pH, suspended sediments (SS) and dissolved organic carbon (DOC) on  $K_D$  of these metals. The mean concentrations of metals during events were much higher than those in baseflow (except  $Mn_D$  and  $Cu_D$ ), but particulate metals were always predominant. Metal concentrations did not exhibit a seasonal pattern. Generally, a similar pattern of metals to discharge (Q) was seen for both hydrological conditions, although different metal-discharge relationships were observed depending on the type and

form of the metal: negative for  $Fe_D$  and  $Mn_D$ , no relation for  $Al_D$ ,  $Cu_D$  and  $Zn_D$ , and positive correlation for all particulate metals (except for  $Cu_P$  and  $Zn_P$  in baseflow). Partitioning results showed that SS and DOC were the main factors in controlling  $K_D$  of all metals during events (except for Fe) as well as  $K_D$  of Al under baseflow. SS play the most important role on  $K_D$  of Cu and Zn in baseflow, and DOC on  $K_D$  of Fe (regardless of the discharge regime). For all the above-mentioned findings, this study demonstrates the need to consider hydrological changes when we analyze geochemical factors affecting metal concentrations, even in relatively unpolluted environments.

## 1. Introduction

Metals are a natural part of the environment, i.e. occurring in bedrock and soils, and enter natural waters from a variety of sources, mostly by the weathering of soils in the catchments. Besides the natural processes, anthropogenic factors such as agricultural activities also lead to an increase of metals in soils and waters. The observed metal distribution in natural waters is thus a complex result of natural and anthropogenic-induced inputs [1, 2].

The adequate evaluation of metal exposure requires information on transfer among environmental compartments such as soil, water and sediment. Relative affinity of elements for different types of solids can be described quantitatively by partition coefficients ( $K_D$ ), a ratio that compares the quantity in the solid phase with the quantity in the solution. To understand the factors influencing these coefficients for each element, it is necessary to compare effects of pollution between different elements and, therefore, a prerequisite to design models of metal distribution as a function of environmental variables. Partition coefficients in natural systems are influenced by hydrologic changes and a variety of geochemical processes including: mineral weathering, pH, transport by DOC or SS, and reactions of redox cycling, precipitation, dissolution and adsorption/desorption, although the influence of each factor changes for each element [3, 4, 5]. For instance, Shafer et al. [3] and Miller et al. [6] found different patterns of  $K_D$  during hydrological events with respect to baseflow, though  $K_D$  increased or decreased depending on the considered metal. Another cause of variability on  $K_D$  is a decrease on pH or an increase on DOC, both can reduce metal partitioning to solids and increase in the solution phase. For example, Sherrell and Ross [7] found that pH varies inversely to metal concentration during events, although hydrological controls appear to dominate over pH-driven changes in stream water partitioning. Park et al. [8] reported the control of DOC for the transport of several metals, especially As, Fe and Ni, while Kerr et al. [5] highlighted the influence of DOC on the transport of Al, Cu and Zn, among others. Benoit and Rozan [9] analyzed the relationship between metal  $K_D$  and SS concentrations in true dissolved fraction, finding that all studied metals showed a decrease in  $K_D$  as SS concentrations increased.

The levels and forms of metals transported in relatively unpolluted rivers are still poorly unknown and also the underlying factors and mechanisms controlling partition and variability in these environments, which prevents us from making comparative studies between catchments as these metal levels are determined by bedrock, climate and organic matter content, among others [3]. Efforts in understanding processes controlling trace metals in river headwater and other environments are increasing with the implementation of the European Water Framework Directive [10].

The main objective of this work is to know the temporal variability in particulate and dissolved metals (Al, Fe, Mn, Cu and Zn) from a stream draining an agroforestry catchment under different hydrological conditions. In more detail, the specific objectives are to determine: (1) levels and variability in metal concentrations and partitioning between solid and dissolved phase during baseflow and runoff events; (2) metal concentrations variability with discharge; and (3) evolution of metal partition coefficient in relation to pH, DOC and SS.

The present investigation is based on the hypothesis that changes in metal partition coefficient and in key transport vectors (pH, DOC, SS) are linked to catchment specific hydrologic processes. For this reason, our sampling program was structured around discharge classes (runoff events and baseflow conditions). Metals were chosen taking into account their possible origin. Al, Fe and Mn are abundant in the Earth's crust and, consequently, are naturally present in waters. Cu and Zn are present in natural conditions, although to a lesser degree than the other three studied metals, and are also representative of the anthropogenic activities [11, 12].

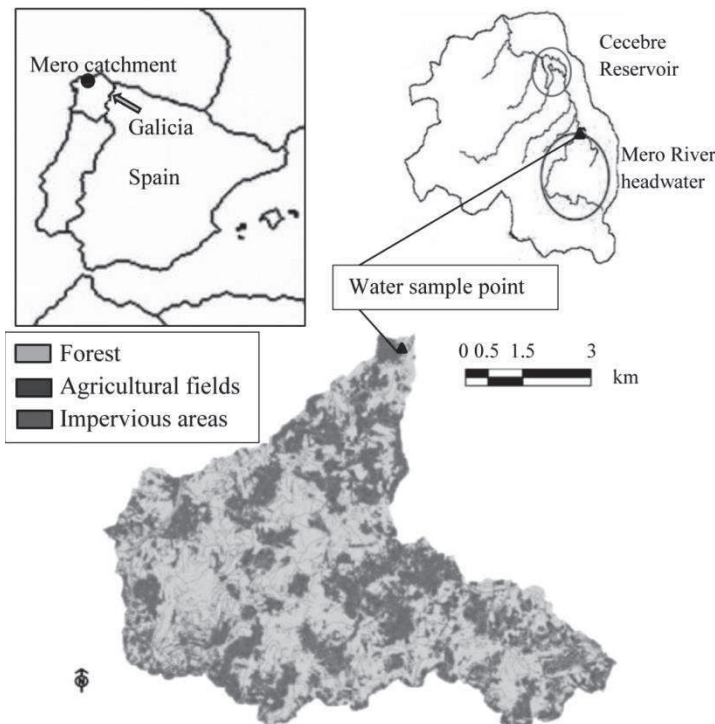
Overall, this study will improve our understanding of the processes controlling dissolved and particulate metal concentrations in fluvial systems of agroforestry catchments. The results obtained from this investigation, apart from being useful for characterizing metal concentrations under different hydrological conditions in the catchment, will be of interest to improve sampling frequency in future research. At the same time, dataset is very important to model development based on partitioning coefficient. Information on the partition coefficient is essential in the establishment of water policies. In this sense, the dynamics of the metals has a special interest in the studied catchment because downstream is located Cecebre reservoir which supplies drinking water to a population of 400,000 inhabitants.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Site selection**

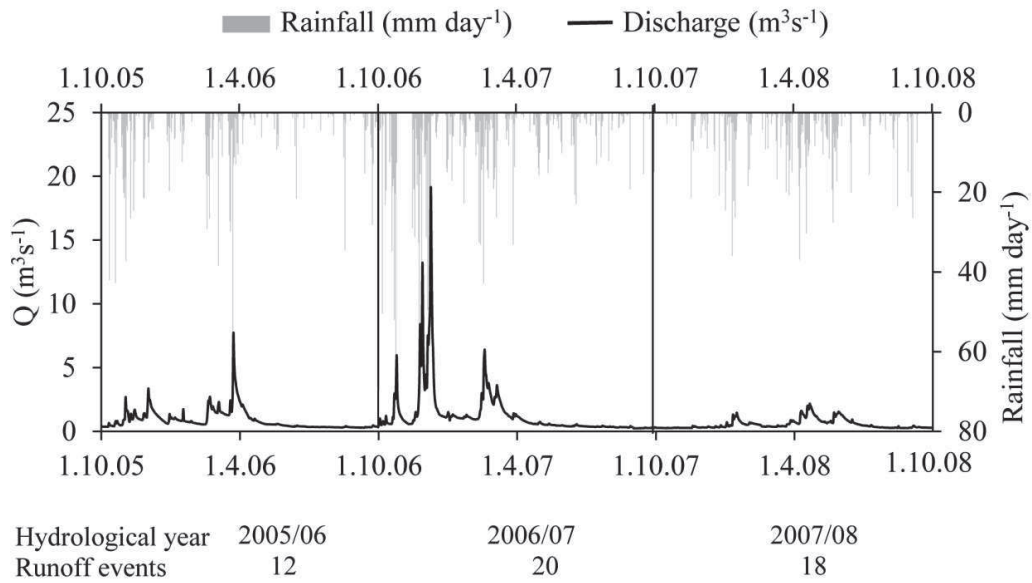
The study catchment (headwater of the Mero River) is located about 30 km from the city of A Coruña, NW Spain (Fig. 1). This catchment was selected to be representative of rural areas in the NW Spain by its land use and because this area was only slightly affected by agricultural activities, which represented about 42% of the catchment area (65

km<sup>2</sup>), 53% of the catchment is covered by forest and about 5% of the area corresponds to impervious areas which are formed by streets, roads and single family homes that are not always connected to the sewer, their wastewaters being potential pollutants. There is no industry and the density of population is low (< 50 inhabitants / km<sup>2</sup>). The geology is comprised by basic metamorphic schist of the Ordenes Complex [13], rich in biotite (sometimes chlorite), plagioclase and amphiboles. Main soil types are classified as Umbrisols and Cambisols [14]. They are relatively deep, characterized by acid pH, mainly loam and silt-loam textures with high content of organic matter (mean 6.5%). The climate of the catchment can be described as oceanic, with a mean annual temperature of 13 °C, mean minimum and maximum temperatures occurring during January (8.4 °C) and August (18.6 °C), respectively. Mean annual rainfall is 1102 mm (1983-2008). High amount of rainfall occurs in autumn (38%), followed by winter (28%), spring (21%) and finally summer which only represents 13% of total rainfall. Fig. 2 shows the rainfall and discharge distribution during the studied period, where several differences respect to the historic rainfall distribution can be observed, for instance, hydrological year 2005/06 presented a higher rainfall amount in summer than in spring as well as the lower number of runoff events (12); 2006/07 was characterized by an extremely rainy autumn (983 mm) resulting in the year of more runoff events (20). Finally, 2007/08 presented a drought period in autumn and the highest rainfall amount in spring, recording 18 runoff events.



**Figure 1.** Location and land uses of the Mero catchment.





**Figure 2.** Rainfall and discharge distribution for the hydrological years 2005/06-2007/08. The number of runoff events analyzed is also indicated.

## 2.2. Data collection

Rainfall data in the catchment were recorded with three recording tipping bucket rain gauges distributed across the catchment. The volume of water flowing through the Mero River per unit of time (discharge) was obtained using a differential pressure transducer sensor (ISCO 720) connected to autosampler (ISCO 6712-FS) at the catchment outlet (Fig. 1).

Two types of samplings were done between October 2005 and September 2008 in order to collect representative water samples of the two different hydrological conditions: baseflow and runoff events. Baseflow samples (55) were manually collected biweekly. Runoff events samples were collected with the automatic sampler in order to analyze samples across runoff event hydrographs. A minimum of five samples were collected for each runoff event, with at least two samples on the rising limb of the hydrograph, one in the peak or near peak, and two on the falling limb of the hydrograph. Only runoff events with an increase in discharge exceeding 1.5 times the discharge at the start of the event were considered. Following this criterion a total of 50 runoff events and 698 samples were analyzed.

Polyethylene bottles for sampling were washed in  $\text{HNO}_3$  10% for at least 24 hours and rinsed in distilled water four times. After collecting samples, pH was determined in the laboratory using a pH-meter Crison micro pH 2000. Suspended sediment concentrations were determined gravimetrically by passing the water samples through filters ( $0.45 \mu\text{m}$ ) using a vacuum-operation filtration system, and the residue was oven-dried at  $105^\circ\text{C}$  for 24 h. The weight of each dried residue and the sample volume provided the sediment

concentration. DOC after sample filtration (0.45  $\mu\text{m}$ ) was determined using a Total Carbon Analyzer Shimadzu 5000A after carbon catalytic combustion and non dispersive detection. The DOC concentration was obtained as the difference between total dissolved carbon and dissolved inorganic carbon.

Total and dissolved concentrations of Al, Fe, Mn, Cu and Zn were measured with an ICP-MS high resolution Element XR magnetic field THERMO ELECTRON. Total concentrations were determined after digesting 50 ml of water subsamples acidified with ultra high purity acids: 1 ml of  $\text{HNO}_3$  and 3 ml of HCl in a block of graphite. Dissolved contents were determined after passing samples through 0.45  $\mu\text{m}$  filters, which were acidified to pH lower than 2 before being analyzed. The external reproducibility of chemical preparation and ICP measurements were performed on three replicate samples. Particulate metal concentrations were calculated by difference between total and dissolved concentrations. Particulate and dissolved concentrations of each metal were represented with a suffix “p” or “d”, respectively. The study of the above-mentioned fractions is due to several reasons: the determination of dissolved fractions is essential because it is the most available fraction for aquatic life. Particulate phases analysis is also important because this phase can store metals and other pollutants which could be transferred to the soluble phase by changes of pH, redox potential, DOC, type and amount of clay mineral or Fe, Mn and Al oxides.

### 2.3. Data analysis

The characteristics of the parameters analyzed were determined as follows: the mean concentration during baseflow was determined as arithmetic mean of the samples considered as baseflow. Mean concentrations during each runoff event were calculated as the total load of the considered parameter divided by the total Q over the runoff event.

The  $K_D$  was used to describe the relationship between dissolved and particulate metal fraction.  $K_D$  values were calculated dividing the total concentration of the element in SS by its concentration in the dissolved fraction, according to the following equation:

$$K_D(l\text{ kg}^{-1}) = \frac{\text{particulate metal concentrations } (\mu\text{g kg}^{-1})}{\text{dissolved metal concentrations } (\mu\text{g l}^{-1})}$$

The relationships between metal concentrations and Q as well as between  $K_D$  of each metal and physicochemical variables (pH, DOC and SS) were adjusted to linear regression. In occasions, the relationship between metal concentration and Q was adjusted to exponential equation, which is often used to express the relationships between concentration and Q [15, 16]:

$$C = ax^b$$

where  $x$  is the river Q ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ),  $C$  is the concentration and  $a$  and  $b$  are constants.

Pearson determination coefficients were calculated to assess the magnitude of the observed relationships. Stepwise technique multiple regressions were applied to determine the most important physicochemical variable when a metal showed relationship with more than one of these variables. All statistical analyses were performed with SPSS program package.

### **3. Results and discussion**

3.1. Variability in metal concentration,  $K_D$  and its relation with pH, DOC and SS during baseflow conditions

3.1.1. Particulate and dissolved metal concentrations during baseflow

Concentrations of the five studied metals (Al, Fe, Mn, Cu and Zn) as well as several physicochemical variables (pH, DOC and SS) and reference values for dissolved metals are presented in Tab. 1. The obtained data provide an indication of the variability in water quality. Mean concentrations of particulate metals were more than 3 times higher than those of dissolved metals, except for Cu, which showed similar concentrations between these two forms. Both mean particulate and dissolved contents presented the following order of abundance:  $Fe > Al > Mn > Zn > Cu$ . Observed range of concentrations was wide, varying more than one order of magnitude for both forms. High range in particulate metal concentrations was reported by other authors as a result of the relatively high variability in SS concentrations [3, 16].

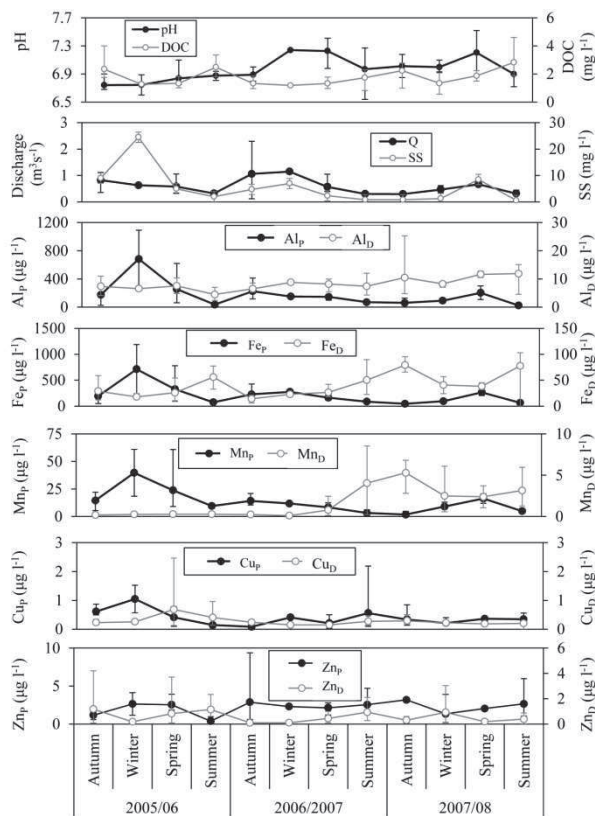
Dissolved metals, which are more available for aquatic life than particulate metals, presented mean concentrations below reference values given by Meybeck et al. [17] for unpolluted rivers except for  $Zn_D$ , which is not surprising given the high Zn content in the schists of the study area ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$  according Guitián et al. [18] vs  $95 \text{ mg kg}^{-1}$  reported by Krauskopf and Bird [19] for shales).

**Table 1.** Concentration of the five analyzed metals in this study for biweekly routine sampling (baseflow) and runoff events. Mean and ranges of the five studied metals in dissolved and particulate forms as well as the values given by Meybeck et al. [17] for unpolluted rivers. Note: Particulate and dissolved concentrations are in  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Other units are indicated.

	Baseflow			Runoff events			Reference values
	Mean	Range	CV	Mean	Range	CV	Meybeck et al., [17]
pH	7.0	6.5-7.5	3	6.8	6.3-7.2	3	
DOC ( $\text{mg l}^{-1}$ )	1.9	0.6-4.6	42	3.1	1.6-5.6	36	
SS ( $\text{mg l}^{-1}$ )	3.7	0.5-34.0	156	64.6	1.0-364.3	116	
Al <sub>p</sub>	106.3	4.3-411.7	88	1947.2	71.0-15129	133	
Fe <sub>p</sub>	128.4	23.6-467.4	78	2143.8	46.2-14106.2	125	
Mn <sub>p</sub>	8.7	0.2-27.3	68	82.2	3.4-511.9	112	
Cu <sub>p</sub>	0.4	0.1-2.2	105	1.8	0.1-10.4	116	
Zn <sub>p</sub>	2.6	0.1-26.2	142	5.3	0.5-27.4	89	
Al <sub>D</sub>	8.2	2.4-25.3	45	30.2	9.8-78.5	56	40
Fe <sub>D</sub>	45.6	6.3-103.2	58	50.7	6.3-128.2	56	50
Mn <sub>D</sub>	1.9	0.1-8.5	125	1.5	0.1-16.8	180	10
Cu <sub>D</sub>	0.3	0.1-2.5	113	0.5	0.3-0.9	34	1.4
Zn <sub>D</sub>	0.6	0.1-4.2	141	2.4	0.1-13.3	132	0.2
Number of cases	55 samples			698 samples in 50 runoff events			

### 3.1.2. Seasonal variability of metal concentration during baseflow

The studied metals exhibited seasonal variability (Fig. 3). For instance, maximum mean concentrations of  $Al_p$ ,  $Fe_p$  and  $Mn_p$  were observed in winter in 2005/2006, in autumn in 2006/2007 and in spring in 2007/2008 coinciding with the seasons of high SS concentrations, except for  $Fe_p$  in 2006/07 whose maximum mean value was observed in winter. The fact that the trend observed for these three metals is related to the pattern of SS, which revealed the lithogenic nature of these elements, Al being a major component of clay and aluminosilicate minerals, while Fe and Mn are major components of hydrous phase of soils minerals [11].  $Cu_p$  and  $Zn_p$  showed different concentration peaks along study period. For instance,  $Cu_p$  presented a peak in winter 2005/06 coinciding with the peaks of  $Al_p$ ,  $Fe_p$ ,  $Mn_p$  and SS, indicating that its concentration is mainly controlled by natural processes in the catchment. However, other peaks of  $Cu_p$  and  $Zn_p$  could be linked to occasional pollution such as the lixiviation of slurries or discharge of wastewater from single family houses.



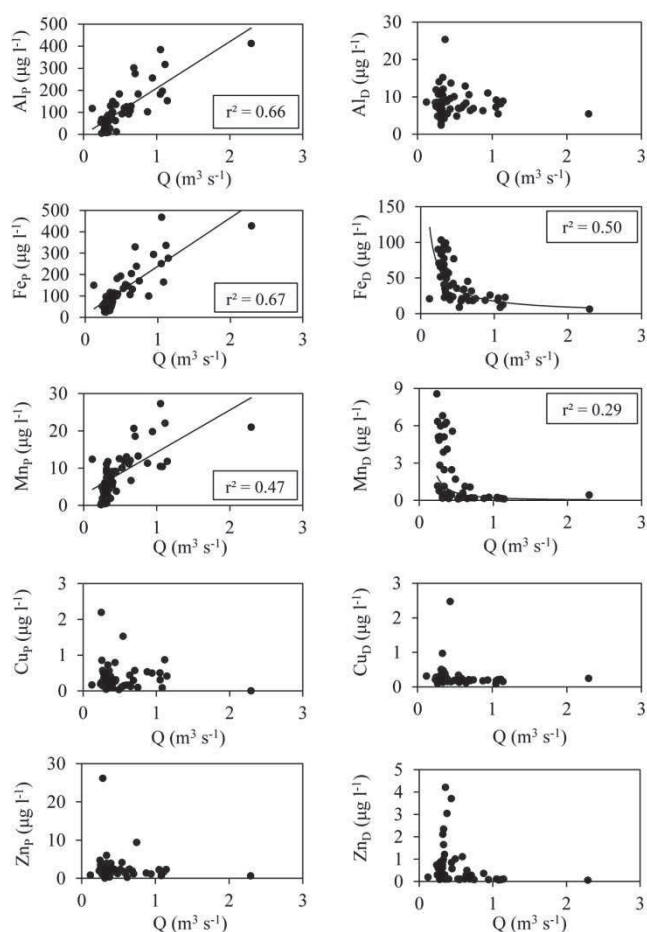
**Figure 3.** Seasonal variability of Q, pH, SS, DOC and metal concentrations during baseflow. The error bars indicated minimum and maximum value for each mean value.

In dissolved form,  $Fe_D$  and  $Mn_D$  showed an inverse pattern to that of  $Fe_p$  and  $Mn_p$ . Moreover, both metals increased their concentrations at the same time, specially  $Fe_D$  showing high concentrations during summer as reported by Rondeau et al. [20] and

Landre et al. [21]. These authors related the high concentrations to biological uptake which is consistent with the observations in the Mero River where  $Fe_D$  was related to DOC concentrations ( $p < 0.05$ ) and both showed the highest values in summer (Fig. 3). The fact  $Fe_D$  and  $Mn_D$  presented a similar tendency can also be attributed to oxyhydroxide precipitation.  $Al_D$  and  $Cu_D$  did not demonstrate seasonal pattern while  $Zn_D$  showed a trend to increase in summer, except in the last studied year when high values were found in winter after the drought period observed in autumn of this year (129 mm against 419 mm of the historic data). These changes in meteorological conditions could affect metal concentrations as reported by Landre et al. [21] who found that the highest concentrations of  $Zn_D$  occurred in a dry autumn rather than in wet periods. In the bibliography, different seasonal patterns were reported for  $Al_D$ ,  $Cu_D$  and  $Zn_D$  [20, 21] which may be expected due to the different climate, volume water, land uses, etc., of river basins; hence the need of analyzing the seasonal metal patterns on the different environments.

### 3.1.3. Relationship between metal concentrations and Q during baseflow

Examination of the relationships between metal concentrations and Q can provide valuable information on major sources of chemical determinants. Three different types of behaviors were identified (Fig. 4): positive, negative and lack of relationship. Positive and significant ( $p < 0.05$ ) relations with Q were observed for  $Al_P$ ,  $Fe_P$  and  $Mn_P$ , indicating that increases in Q were associated with an increase of these three metals in their particulate forms. When Q increases, water velocity also increases, which favors sediment transport. The fact  $Al_P$ ,  $Fe_P$  and  $Mn_P$  were the metals which show relation with Q can be expected since these metals are abundant in the crust and, therefore, in the SS. Negative and significant ( $p < 0.05$ ) relations with Q were found for  $Fe_D$  and  $Mn_D$ . This pattern can be associated with dilution of pollution point sources [2]. However, there is no point source of these pollutants in the catchment and the dilution under high flows may result from changes in pathways of water movement from the catchment to the river. Similar results were obtained, for instance, by Navrátil et al. [22] in a rural catchment in Czech Republic when they analyzed the variability in Mn concentration during seven years. The third group ( $Zn_P$ ,  $Cu_P$ ,  $Al_D$ ,  $Zn_D$  and  $Cu_D$ ) lacks relations with discharge. These all showed a mixed response which might result from multiple sources. Especially Cu and Zn may be derived from anthropogenic activities in addition to geochemical sources as found by Jarvie et al. [1] in a rural catchment in United Kingdom and by Taboada-Castro et al. [23] in a microcatchment heavily fertilized with manure in NW Spain. Cu and Zn concentrations in Mero River could be promptly affected by manure and slurries applications in agricultural areas.



**Figure 4.** Relationships between the five studied metals (particulate and dissolved) and Q under baseflow conditions ( $n = 55$ ). Only significant correlations at 0.05 level are indicated.

#### 3.1.4. Solid solution partitioning of metals during baseflow

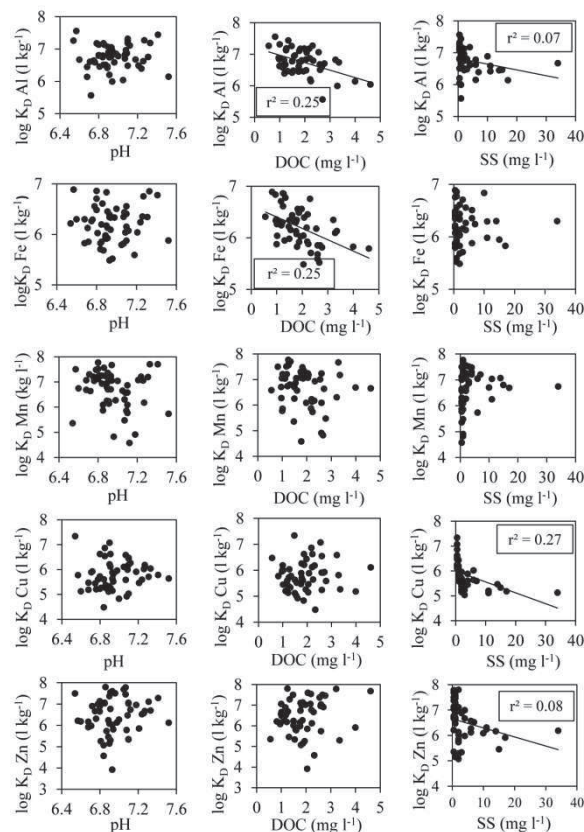
$K_D$  presented a wide range of values according to the wide range of concentrations observed for metals in dissolved and especially in particulate form, because of this  $K_D$  values are presented in log form. Mean values of log  $K_D$  ( $l\ kg^{-1}$ ) decreased from 6.8 to 5.7 in the following order:  $Al > Mn > Zn > Fe > Cu$ . Elevated  $K_D$  values reveal that elements have high affinity for solid phase, while elements with low  $K_D$  values are more easily weathered, removed in soil solution and groundwater transported in dissolved phases in the river.  $K_D$  values were very stable, showing variation coefficients ranging from 6% for Al and Mn to 13% for Fe and Zn, indicating that the proportion between particulate and dissolved metal concentrations varied in a limited range under baseflow conditions.

Comparison of obtained  $K_D$  values with other river systems is not easy because for a given element  $K_D$  depends on a wide range of factors such as type of system (acid or calcareous), time needed for reaching equilibrium, nature of particles, concentrations of complexing ligands, particle concentration, biological activity [4, 9, 24]. In general, in

relatively unpolluted rivers and under baseflow conditions Al and Fe showed higher  $K_D$  than other metals because Al and Fe are extremely insoluble in the near-neutral waters [4]. In the case of Mn, a wide range of results has been reported in the literature. In the Mero River, Mn was found as an element with high affinity to solid phase, which can be explained by the presence of Mn (III) or Mn (IV) oxyhydroxides in the SS as pointed out by Hem [25].

### 3.1.5. Variability in pH, DOC and SS and their influence on $K_D$ during baseflow

It is well-known that distribution, speciation and concentration of trace element in waters depend on pH, DOC, SS, among other factors. The relationships between  $K_D$  and pH, DOC and SS are presented in Fig. 5. During the study period, analyzed water showed a mean pH of 7.0, ranging from 6.5 to 7.5. No relationship was found between pH and  $K_D$  for any metal. One possible reason is the relatively narrow interval of pH and low content of SS, which can hide the effect of pH in natural conditions. The absence of relationship between pH and  $K_D$  was also reported by Veselý et al. [4] in Czech freshwaters.



**Figure 5.** Relationships between  $K_D$  of Al, Fe, Mn, Cu and Zn, and pH, SS and DOC during baseflow conditions ( $n = 55$ ). Only significant correlations at the 0.05 level are indicated.



Complexation with DOC is an important biogeochemical process affecting metal cycling. Sequestration by DOC reduces adsorptive losses to solid surface and enhances metal transport in dissolved phase. During this study at baseflow conditions, DOC ranged between 0.6 and 4.6 mg l<sup>-1</sup>, with a mean value of 1.9 mg l<sup>-1</sup>. Its concentrations were only related to K<sub>D</sub> for Al and Fe. In both cases, an increase in DOC concentrations was associated with a decrease in K<sub>D</sub> values. This pattern was reported in the bibliography by several authors [3, 4]. However, as indicated Veselý et al. [4], this is not a clear evidence of organic complexation because microparticles which pass partially through the filter together with DOC can affect the relationship between metal K<sub>D</sub> and DOC.

A decrease in K<sub>D</sub> values when SS increase is known as “particle concentration effect” and several authors [9, 24] indicated that the colloids effect, i.e., the presence of colloid-bound trace metals, is probably the main cause of the particle-concentration effect. This effect (decrease on K<sub>D</sub> when SS amount increase) occurs because the amount of colloids which pass through the filter increase with SS. In our study, SS concentrations ranged between 1 and 34 mg l<sup>-1</sup> with a mean value of 3.7 mg l<sup>-1</sup>. The particle concentration effect was observed for Al, Cu and Zn which showed a weak tendency to decrease K<sub>D</sub> when SS increased ( $p < 0.05$ ), indicating a possible enrichment of the dissolved fraction of this metal when SS concentrations increased. The particle concentration effect can be expected for elements which have some important association with colloids. Benoit and Rozan [9] analyzed K<sub>D</sub> considering both filtrate fraction over 0.45 µm and truly dissolved fraction and they reported a slight change in K<sub>D</sub> values for Al, Fe and Mn with respect to other metals like Cu and Zn because the first three mentioned metals are abundant in the dry mass of sediments and less abundant in colloids.

The unique element which showed a K<sub>D</sub> dependent on two variables (DOC and SS) was Al (Fig. 5). In addition, this relationship was negative with those variables; it means that when DOC or SS concentrations increase, the association of Al with the dissolved phase increases. Similar association with two variables could indicate that one of both relationships could appear due to autocorrelations. To identify the weight of each of these two variables (SS and DOC) on Al K<sub>D</sub>, a multiple regression analysis was performed (Tab. 2), which provides that the joint effect of these variables can explain the distribution of Al between phases, SS being only slightly more important than DOC in accordance with the β values of the equation.

**Table 2.** Derived equations for partition coefficients of Al and Zn applying the stepwise multiple regression technique.

Dependent variable	Hydrological conditions	Equation	Adjusted r <sup>2</sup>	Independent variables	β values
log K <sub>D</sub> Al	Baseflow	log K <sub>D</sub> Al = 7.3 - 2.6E-1 SS - 2.2 E-2 DOC	0.43	SS DOC	-0.411 -0.397
log K <sub>D</sub> Al	Runoff events	log K <sub>D</sub> Al = - 6.51 - 1.7E-3 SS - 0.10 DOC	0.43	SS DOC	-0.427 -0.382
log K <sub>D</sub> Zn	Runoff events	log K <sub>D</sub> Zn = 6.32 - 5.2E-3 SS - 0.28 DOC	0.52	SS DOC	-0.491 -0.389

### 3.2. Variability in metal concentration, $K_D$ and its relation with pH, DOC and SS during runoff events

#### 3.2.1. Particulate and dissolved concentrations during runoff events

Concentrations of the five studied metals jointly with pH, DOC and SS during runoff events are presented in Tab. 1. Dissolved metal concentrations presented a bigger range of variability than in baseflow, except for  $Cu_D$ . Mean values for  $Mn_D$  and  $Cu_D$  were of the same order as in baseflow, while mean concentration for  $Fe_D$  was slightly higher than in baseflow. Only  $Al_D$  and  $Zn_D$  showed mean concentrations 3 times higher than in baseflow. This caused a change in the order of metal abundance with respect to baseline:  $Fe > Al > Zn \sim Mn \sim Cu$ . Mean dissolved metals during runoff events were also within the range proposed by Meybeck et al. [17] for unpolluted rivers, with the exception of  $Zn_D$  which, as noted above, is an abundant element in the schists of the Mero basin.

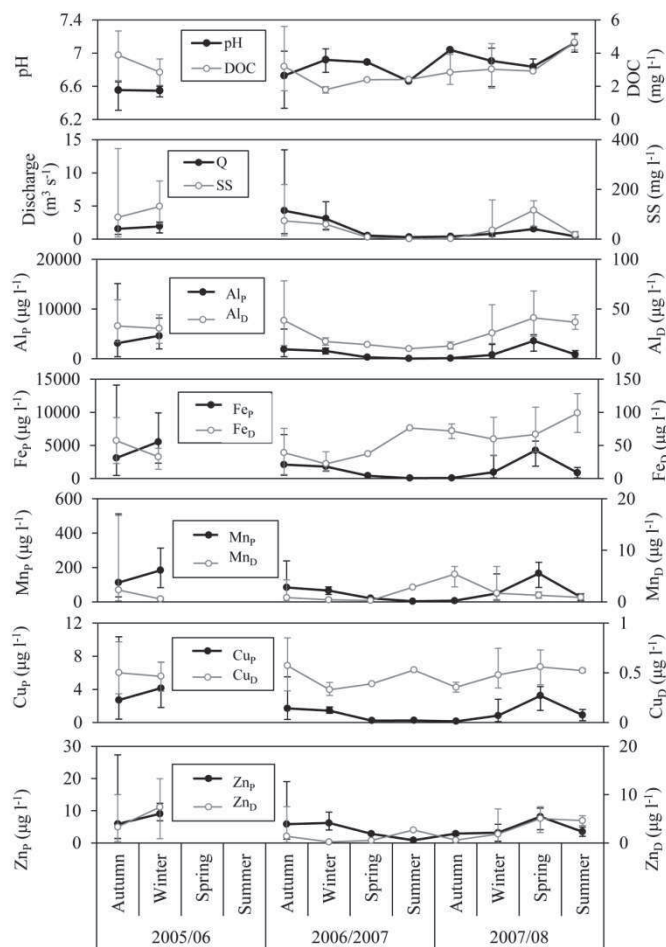
Mean particulate metal concentrations followed the same order of abundance as in baseflow, but they were clearly higher in runoff events than in baseflow for all metals. Mean  $Al_p$  and  $Fe_p$  concentrations were about one order of magnitude higher during runoff events, while the mean concentrations of  $Mn_p$  and  $Cu_p$  were nine and four times higher, respectively, and  $Zn_p$  only increased by a factor of about two. The concentration range was also much higher than the baseflow. This behavior is in agreement with literature data that have documented significant to dramatic increase of trace element concentrations in particulate form during runoff events. For instance, Shafer et al. [3] found that concentrations increased 1 to 5 times for dissolved metals and 1 to 17 times for particulate metals in two catchments with different land uses: agricultural and forest.

These results show the existence of a high variability in metal concentrations under both hydrological conditions. Therefore, accurate assessments of dissolved and particulate metals in fluvial systems should include detailed baseflow and runoff events sampling.

#### 3.2.2. Seasonal variability of metal concentration during runoff events

Metal concentrations during runoff events also exhibited seasonal variations as in baseflow conditions (Fig. 6), although metals showed different patterns. All particulate metals reached maximum mean concentrations when discharge was high, which happened in winter, autumn and spring of the hydrological years 2005/06, 2006/07 and 2007/08, respectively. Only one exception was found for  $Zn_p$  in the second hydrological year when maximum particulate concentration happened in winter. This variability of particulate metals is clearly different from the one observed in baseflow where maximum particulate metal concentrations appear only highly related to discharge for  $Al_p$ ,  $Fe_p$  and  $Mn_p$ . This is probably due to the increase of SS concentrations during runoff events respect to baseflow. However, it can be observed that the relation with Q during runoff events was not as direct as it could be expected because high increase in Q was not related to high particulate metal concentrations. For instance, maximum particulate concentrations

occurred in winter 2005/06, however, maximum Q occurred in autumn 2006/07. This fact reflects that other factors, in addition to Q, are responsible for particulate concentrations during runoff events. Particulate concentrations were more directly related to SS concentrations. Several authors such as Rodríguez-Blanco et al. [26] reported the not direct relationship between SS concentrations and discharge, because other factors such as available sediment to be transported were affecting the relationship between Q and SS concentrations, in fact, the hydrological response of Mero River is highly influence by the antecedent state of the catchment as was reported in a previous research [27].



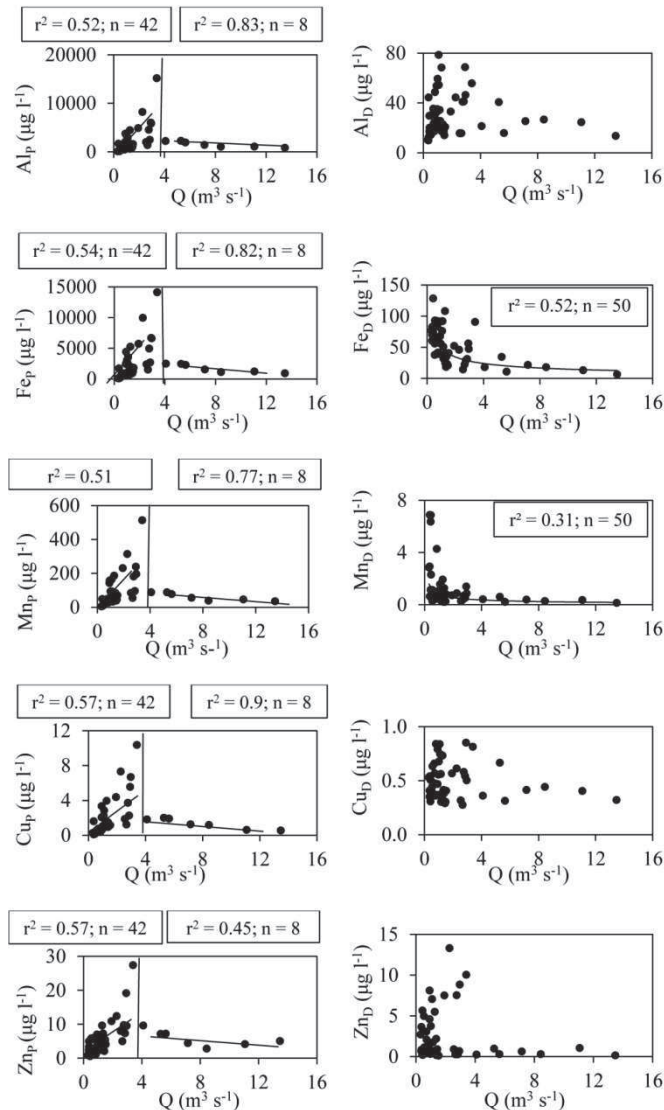
**Figure 6.** Seasonal variability of Q, pH, SS, DOC, and metal concentrations during runoff events. The error bars indicated minimum and maximum value for each mean value.

In dissolved form,  $Al_D$  increased at the same time as particulate form, reaching the highest mean values in winter, autumn and spring of 2005/06, 2006/07 and 2007/08, respectively. Al is mainly associated with soil minerals and is expected to have a significant microparticulate component ( $< 0.45 \mu m$ ), which increases during runoff events as

reported by Neal et al. [28].  $Fe_D$  and  $Mn_D$  were characterized to display an inverse pattern to the particulate form and, just like in baseflow, this pattern was attributed to precipitation of oxyhydroxides. Maximum concentrations were also reached during summer except in the last hydrological year for  $Mn_D$ , which showed the maximum value in autumn, probably because this autumn recorded very low amount of rainfall (129 mm against 419 mm of the historic data).  $Cu_D$  presented similar concentrations during all seasons.  $Zn_D$  showed different peaks along the study period probably due to runoff event characteristics such as the intensity, duration, etc.

### 3.2.3. Relationships between metal concentrations and Q during runoff events

Fig. 7 represents metal concentration dependence on Q during runoff events. As in baseflow, three different types of behaviors were identified: the first group includes all particulate metals and its pattern was characterized by a concentration rise with increasing Q before decrease in concentrations at high Q, both relations being significant at  $p < 0.05$  for all metals except for  $Zn_P$  in the case of decrease concentration at high Q. The increase in particulate concentrations with Q is frequently reported as Nagano et al. [16] found in a rural catchment. In the Mero River, this behavior can be due to depletion of particulate metals to be transported or to the dilution of transported particles. The moment in which particulate metal concentrations start to decrease is not obvious although it was observed that above  $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  all particulate metal concentrations decrease linearly; in the case of Zn, the decrease is less obvious than for the rest of metals. The second group of metals ( $Fe_D$  and  $Mn_D$ ) is characterized by a significant negative relation of exponential type with Q ( $p < 0.05$ ), showing a slight decrease in runoff events of low Q and pronounced decrease in runoff events of high Q. Under baseflow conditions, Q is dominated by groundwater, while during runoff events water mainly comes from surface and near-surface soil zones; therefore, the residence time of water in the soil is low, reducing the potential for flushing and resulting in more diluted concentrations of these elements derived predominantly from weathering sources. Negative relation with Q during runoff events was also reported in relatively unpolluted catchments by Nagorski et al. [2] and Nagano et al. [16]. The third group ( $Al_D$ ,  $Zn_D$  and  $Cu_D$ ) did not show a clear relation with discharge. The lack of correlations between dissolved metal concentrations and Q was also reported by Nagorski et al. [2] when they analyzed spring runoff samples in four catchments, two of them corresponded to pristine waters. These authors pointed out several reasons. On the one hand, the lack of correlation with Q may be hindered as a result of seasonal changes in their concentrations, natural weathering and dissolution of minerals in the soils and bedrock, as well as, the reactive nature of trace elements makes them more sensitive to changing pH, redox and temperature conditions and biological activity, among others. On the other hand, the lack of relation with Q may be the product of interference by colloids which pass through  $0.45 \mu\text{m}$  filters as also reported by Sherrell and Ross [7].



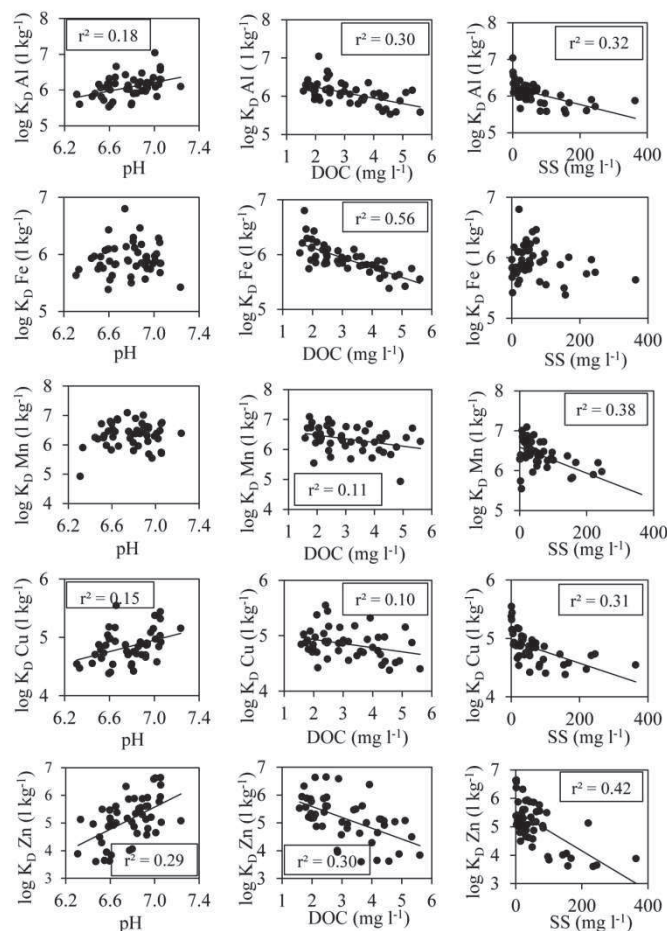
**Figure 7.** Relationships between the five studied metals (particulate and dissolved) and  $Q$  during runoff events ( $n$  the number of events considered is only indicated when is different to 50, the total number of events). Only significant correlations at the 0.05 level are indicated.

### 3.2.4. Solid solution partitioning of metals during runoff events

Mean values of  $\log K_D$  ( $l\ kg^{-1}$ ) during runoff events followed the order  $Mn > Al > Fe > Zn > Cu$ . The order was reversed with respect to baseflow, indicating that the increase of concentration in particulate phase and in dissolved phase is not the same at high discharge. Mn showed a high  $K_D$  reflecting the enrichment in particulate phase of Mn or a decrease in dissolved phase with respect to baseflow. As in baseflow,  $K_D$  showed very stable values with variation coefficients ranging from 5% for Al, Fe and Cu to 16% for Zn.

### 3.2.5. Variability in pH, DOC and SS and their influence on $K_D$ during runoff events

The relationships between  $K_D$  and pH, DOC and SS are presented in Fig. 8. Mean values of pH decrease from 7.2 to 6.3 during runoff events. Unlike baseflow, pH influences on the  $K_D$  values of Al, Cu and Zn in runoff events. Since the decrease in mean pH with respect to baseflow is slightly low (only 0.2 pH units), the increase in mean SS concentrations during runoff events could be the reason why the pH affects metal  $K_D$ , because with increasing SS concentration it is expected that particulate metal concentration available to transfer to dissolved phase increases, which is usually favored at low pH.



**Figure 8.** Relationships between  $K_D$  of Al, Fe, Mn, Cu and Zn with pH, DOC, and SS during runoff events ( $n=55$ ). Only significant correlations at the 0.05 level are indicated.

Mean DOC concentrations increased from 1.9 in baseflow to 3.1  $\text{mg l}^{-1}$  during runoff events, showing significant relationship ( $p < 0.05$ ) with  $K_D$  of all analyzed metals while in baseflow DOC only showed relationships with  $K_D$  of Al and Fe. During runoff events, the

range in DOC was also higher than in baseflow, which allows observing changes in  $K_D$  more clearly than in baseflow.

SS showed a wider range of values than in baseflow, mean value during runoff events being more than one order of magnitude higher than the observed in baseflow. All studied metals, except Fe, exhibited a  $K_D$  decrease when SS increased in the following order: Al > Cu > Zn > Mn >> Fe. The fact that the particle concentration effect was more important during runoff events is comprehensible because SS concentrations in baseflow were lower (mean value =  $3.7 \text{ mg l}^{-1}$ ) than during runoff events (mean value =  $64.6 \text{ mg l}^{-1}$ ) and, as a consequence, colloidal fraction during baseflow was probably affected by lower changes than during runoff events, which was reflected in a low  $K_D$  variation. Ollivier et al. [24] explained the relations of  $K_D$  and SS as a result of changes in metal concentrations in dissolved form and in SS during runoff events. This is according to the observations in the Mero River where the changes in dissolved metal concentrations were in a less degree than particulate concentrations, leading  $K_D$  decrease.

During runoff events, only  $K_D$  of Fe showed to be dependent on a single variable, the DOC. For this reason, a multiple regression technique was employed to determine the most important variables affecting the  $K_D$  of the other four analyzed metals which presented relation with more than one of the variables analyzed (Tab. 2). The obtained results indicate that only  $K_D$  of Al and Zn can be explained by the combination of several variables (SS and DOC), both metals being mostly influenced by SS concentration as it can be inferred by the higher  $\beta$  value of SS in all the equations. These results reflect that pH, as in baseflow conditions, seems to be the factor of less importance in the  $K_D$  in the studied catchment.  $K_D$  of Mn and Cu did not show a multiple regression and both were mainly dependent on SS. The highest differences with respect to baseflow were found for Mn and Zn.  $K_D$  of Mn during baseflow did not show to be dependent on any studied variables while during runoff events it showed to be dependent on both SS and DOC.  $K_D$  of Zn was dependent on SS while during runoff event it is also dependent on both SS and DOC which are the major determinants in both phases: dissolved and particulate.

#### 4. Conclusions

Mean metal contents in both forms presented the following order of abundance: Fe > Al > Mn > Zn > Cu (except Zn > Mn in runoff events), particulate metals being predominant. In general, the mean concentrations and range of metals during runoff events were much higher than those in baseflow. This highlights the importance of sampling waters under a range of hydrological conditions if accurate assessments of metal concentrations in streams draining headwater catchments have to be undertaken. Dissolved concentrations were comparable to levels found in unpolluted rivers. Metal concentrations did not exhibit a seasonal pattern.



The examination of the relation of metal concentration with discharge generally showed a similar pattern for both hydrological conditions, although different metal-discharge relationships were observed depending on the type and form of the metal.

Partitioning results showed that mean values of  $\log K_D$  in baseflow followed this order:  $Al > Mn > Zn > Fe > Cu$  while during runoff events followed the next order:  $Mn > Al > Fe > Zn > Cu$  and presented lower values than in baseflow, being indicative of an enrichment of the dissolved phase. These facts suggested changes in metal bioavailability which can occur during different hydrological conditions due to the transfer of metal between dissolved and particulate phases. SS and DOC were the main factors in controlling  $K_D$  of all metals during runoff events (except for Fe) as well as  $K_D$  of Al under baseflow. SS play the most important role on  $K_D$  of Cu and Zn in baseflow, and DOC on  $K_D$  of Fe under both hydrological conditions. These results showed that easily measured water quality variables including SS and DOC must be taken into account to predict Al, Fe, Cu and Zn partitioning in natural water systems.

### Acknowledgements

This investigation was carried out within the projects REN2003-08143 funded by the Spanish Ministry of Education and Science and PGIDIT05RAG10303PR and 10MDS103031 financed by the Xunta of Galicia. The first author was awarded with a Predoctoral fellowship of the University of A Coruña and the second with an Angeles Alvariño contract (Xunta of Galicia).

### References

- [1] H.P. Jarvie, C. Neal, A. D. Tappin, J.D. Burton, L. Hill, M. Neal, M. Harrow, R. Hopkins, C. Watts, H. Wickham, Riverine inputs of major ions and trace metals to the tidal reaches of the River Tweed, UK, *Sci. Total Environ.* **2000**, 251, 55-81. DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00414-9.
- [2] S.A. Nagorski, J.N. Moore, T.E. McKinnon, D.B. Smith, Geochemical response to variable streamflow conditions in contaminated and uncontaminated streams, *Water Resour. Res.* **2003**, 39 (2), 1044. DOI: 10.1029/2001WR001247.
- [3] M.M. Shafer, J.T. Overdier, J.P. Hurley, D. Armstrong, D. Webb, The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.), *Chem. Geol.* **1997**, 136; 71-97. DOI: 10.1016/S0009-2541(96)00139-8.
- [4] J. Veselý, V. Majer, J. Kučera, V. Havránek, Solid-water partitioning of elements in Czech freshwaters, *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 437-450. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00041-X.

- [5] S.C. Kerr, M.M. Shafer, J. Overdier, D.E. Armstrong, Hydrologic and biogeochemical controls of trace element export from northern Wisconsin wetlands, *Biogeochemistry* **2008**, 89, 273-294. DOI: 10.1007/s10533-008-9219-2.
- [6] C.V. Miller, G.D. Foster, B.F. Majedi, Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, United States, *Appl. Geochem.* **2003**, 18, 483-501. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00103-8.
- [7] R.M. Sherrell, J.M. Ross, Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: Relationships to discharge and pH, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63(19/20), 3321-3336. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00254-9.
- [8] J.H. Park, J.H. Lee, S.Y. Kang, S.Y. Kim, Hydroclimatic control on dissolved organic matter (DOM) characteristics and implications for trace metal transport in Hwangryong River Watershed, Korea, during a summer monsoon period, *Hydrol. Process.* **2007**, 21, 3025-3034. DOI: 10.1002/hyp.6511
- [9] G. Benoit, T.F. Rozan, The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in river, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 113-117. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00276-2.
- [10] EUWFD, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, *European Parliament*.
- [11] U. Förstner, T.W. Wittmann, *Heavy metal pollution in the aquatic environment*, second edition. Springer-Verlag, Berlin **1981**.
- [12] H. Xue, L. Sigg, R. Gächter, Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment, *Water Res.* **2000**, 34 (9), 2558-2568. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00015-4.
- [13] IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España). *Mapa Geológico de España*, 1:50000. Hoja 45. Betanzos **1981**.
- [14] FAO, *World reference base for soil resources*, Rome, Italy **2006**.
- [15] D. Knighton, *Fluvial processes. Fluvial forms and processes: a new perspective*, Arnold, London **1998**.
- [16] T. Nagano, N. Yanase, K. Tsuduki, S. Nagao, Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate, *Environ. Int.* **2003**, 28, 649-658. DOI: 10.1016/S0160-4120(02)00105-8.
- [17] M. Meybeck, G. Friedrich, R. Thomas, D. Chapman, Rivers. In *Water Quality Assessments*, (Eds. D. Chapman). Chapman & Hall Ltd, London, **1992**.
- [18] F. Guitián and twenty coauthors, *Atlas geoquímico de Galicia*, Xunta de Galicia, Santiago **1992**.
- [19] K. B. Krauskopf, D.K. Bird, *Introduction to geochemistry*, third edition, McGraw Hill International, New York **1995**.

- [20] B. Rondeau, D. Cossa, P. Gagnon, T.T. Pham, C. Surette, Hydrological and biogeochemical dynamics of the minor and trace elements in the St. Lawrence River, *Appl. Geochem.* **2005**, *20*, 1391–1408. DOI:10.1016/j.apgeochem.2005.02.011.
- [21] A.L. Landre, S.A. Watmogh, P.J. Dillon, The effects of dissolved organic carbon, acidity and seasonality on metal geochemistry within a forested catchment on the Precambrian Shield, central Ontario, Canada, *Biogeochemistry* **2009**, *93*, 271-289. DOI: 10.1007/s10533-009-9305-0.
- [22] T. Navrátil, J.B. Sjanley, P. Skřivan, P. Krám, M. Mihaljevič, P. Drahota, Manganese biogeochemistry in a Central Czech Republic catchment, *Water Air Soil Pollut.* **2007**, *186*, 149-165. DOI: 10.1007/s11270-007-9474-1.
- [23] M. Taboada-Castro, A. Diéguez-Villar, M.L. Rodríguez-Blanco, M.T. Taboada-Castro, Agricultural impact of dissolved trace elements in runoff water from an experimental catchment with land-use changes, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2012**, *43* (1-2): 81-87. DOI: 10.1080/00103624.2012.631421.
- [24] P. Ollivier, O. Radakovitch, B. Hamenlin, Major and trace partition and fluxes in the Rhône River, *Chem. Geol.* **2011**, *285*, 15-31. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.02.011.
- [25] J.D. Hem, Redox coprecipitation mechanism of manganese oxides, in: *Particulates in Water*. ACS Symposium Series (Eds.: Kavanaugh, M.C., Leckie, J.O.). **1980**, 189, 45-72.
- [26] M.L. Rodríguez-Blanco, M.M. Taboada-Castro, L. Palleiro, M.T. Taboada-Castro, Temporal changes in suspended sediment transport in an Atlantic catchment, NW Spain, *Geomorphology*, **2010**, *123*, 181-188. DOI:10.1016/j.geomorph.2010.07.015.
- [27] L. Palleiro, M.L. Rodríguez-Blanco, M.M. Taboada-Castro, M.T. Taboada-Castro. Hydrological response of a humid agroforestry catchment at different time scales. *Hydrol. Process*, **2013**. DOI: 10.1002/hyp.9714.
- [28] C. Neal, P. Rowland, M. Neal, H.P. Jarvie, A. Lawlor, D. Sleep, P. Scholefield, Aluminum in UK rivers: a need for integrated research related to kinetic factors, colloidal transport, carbon and habitat, *J. Environ. Moni.* **2011**, *13*, 2153-2164. DOI: 10.1039/c1em10362h.



## Anexo 5

---

The Influence of Discharge, pH, Dissolved Organic Carbon, and Suspended Solids on the Variability of Concentration and Partitioning of Metals in a Rural Catchment

**Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

Water, Air and Soil Pollution, 224 (8), 1651 (11 páginas) (2013)

**DOI:** 10.1007/s11270-013-1651-9



# The Influence of Discharge, pH, Dissolved Organic Carbon, and Suspended Solids on the Variability of Concentration and Partitioning of Metals in a Rural Catchment

L. Palleiro · M. L. Rodríguez-Blanco ·  
M. M. Taboada-Castro · M. T. Taboada-Castro

Received: 18 September 2012 / Accepted: 10 July 2013  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

**Abstract** In this study, the water draining a catchment of 65 km<sup>2</sup> in NW Spain was monitored over a 3-year period to examine temporal variability of five metal concentrations (Al, Fe, Mn, Cu, and Zn) in dissolved form and also in suspended solids (SS), under two different hydrological conditions—in baseflow and stormflow events. pH, SS and dissolved organic carbon (DOC) were also examined as possible factors affecting metal transport mechanisms. The results showed that Al<sub>D</sub>, Cu<sub>D</sub>, and Zn<sub>D</sub> were significantly ( $p < 0.05$ ) higher in stormflow events than in baseflow, while in SS, all metal concentrations decreased ( $p < 0.05$ ) during stormflow events. The metal seasonal variability was also examined. In dissolved form, only Fe<sub>D</sub> showed significant differences ( $p < 0.05$ ) between seasons, with higher concentrations in summer, independently of the hydrological conditions, while in SS, only Cu<sub>SS</sub> during stormflow events showed concentrations significantly higher ( $p < 0.05$ ) during summer than in the remainder seasons. The partition coefficients ( $K_D$ ) decreased significantly ( $p < 0.05$ ) for all metals during stormflow events.  $K_D$  correlations showed that SS and DOC were the main factors in controlling the  $K_D$  of all metals, except the  $K_D$  of Mn which did not depend on any of these variables in baseflow. Metal enrichment factors were significantly higher ( $p < 0.05$ ) during baseflow than in events which were associated to SS source and size.

**Keywords** Metals · Partition coefficient · Suspended solids · Dissolved organic carbon · Enrichment factor

## 1 Introduction

Metals are naturally present in terrestrial, aquatic, and atmospheric environments. In surface waters, metals are transported in the dissolved form or bound to suspended solids (SS), which are basically composed by iron oxyhydroxides, natural organic matter, and clay minerals (Horowitz 1991; Gaiero et al. 2003; Viers et al. 2009). Both phases (solid solution) are in equilibrium, and their concentrations are determined by physical and chemical weathering processes, soil erosion, anthropogenic activities, and also by reactions of precipitation or sorption to SS or bed sediments (Viers et al. 2009). In rural areas, the application of manure in soils as fertilizers could increase the metal content in soils which could reach water course by runoff or leachate to groundwater (Miller et al. 2003; Franco et al. 2006).

The importance of SS as indicators of water quality has been demonstrated by several authors (Miller et al. 2003; Demirak et al. 2012) due to the strong association of metals with SS which can act not only as a sink of metals, but also as a source of metals.

The relative affinity of elements for different types of solids can be described quantitatively by partition coefficients ( $K_D$ ), a ratio that compares the quantity in the solid phase to the quantity in the solution. This partition in natural systems is influenced by a variety of geochemical processes, including mineral weathering, pH,

L. Palleiro (✉) · M. L. Rodríguez-Blanco ·  
M. M. Taboada-Castro · M. T. Taboada-Castro  
Faculty of Sciences, University of A Coruña,  
Campus A Zapateira s/n, 15008 A Coruña, Spain  
e-mail: laura.palleiro@udc.es

transport by dissolved organic carbon (DOC) or SS, redox reactions or precipitation dissolution, and adsorption/desorption processes which, in turn, are linked to catchment hydrological processes, as found by several authors (Shafer et al. 1997; Miller et al. 2003; Nguyen et al. 2005) when analyzing the influence of stormflow events on  $K_D$ .

The influence of geochemical factors in  $K_D$  also demonstrated to be of high interest, for instance, Gaiero et al. (2003), when analyzing metal  $K_D$  in Patagonian rivers, found that  $K_D$  decreases in rivers with low ionic strength and relatively high DOC concentrations; while in river waters with relatively high ionic strengths, dissolved inorganic ligands are more effective complexing trace metals, and their partitioning is more dependent on water pH conditions. The influence of SS on metal  $K_D$  was analyzed by several authors (Vesely et al. 2001; Nguyen et al. 2005; Barreto et al. 2011) who found that  $K_D$  tends to decrease at high SS concentrations, although in a different degree for each metal.

Studies on the  $K_D$  in natural or slightly impacted aquatic environments are limited; because of that, little is known about the levels and forms of metals transported in unpolluted rivers and the underlying factors and mechanisms controlling partition and variability in these environments, which prevents to make comparative studies between catchments because these metal levels are determined by the bedrock, climate, or organic matter content, among others (Shafer et al. 1997; Vesely et al. 2001). In this study, we analyzed five metals (Al, Fe, Mn, Cu, and Zn) which were chosen by taking into account their characteristics. Al, Fe, and Mn are abundant in the Earth's crust and relatively insoluble under oxidizing conditions, while Cu and Zn are less abundant and usually have low  $K_D$  (Neal et al. 1997; Vesely et al. 2001; Barreto et al. 2011), and they are also representative of anthropogenic activities (Miller et al. 2003; Franco et al. 2006).

The specific objectives of our investigation are to examine in the headwater of a rural catchment the (1) levels and variability of metals in dissolved form and in the SS; (2) influence of  $Q$ , pH, SS, and DOC on  $K_D$  under different hydrological conditions; and (3) metal enrichment factors in SS.

Knowledge on the factors affecting metal solid solution partition in rivers is essential to obtain qualitative and quantitative data needed for the development and evaluation of models and to design strategies for catchment management focused on the protection and

sustainable management of water resources. The dynamics of the metals in the study area (Mero River) is of special interest because the Mero River discharges into Cecebre reservoir, which is the only supply of drinking water for a population of around 400,000 inhabitants and a very significant ecosystem, belonging to EU Natura 2000 sites.

## 2 Methods

### 2.1 Site Description

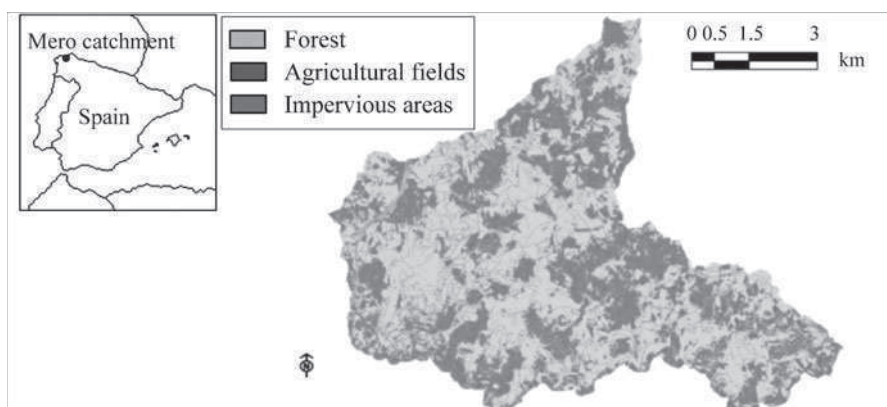
The Mero catchment (65 km<sup>2</sup>) is a typical rural environment in the northwest of the Iberian Peninsula (Fig. 1). This area was only slightly affected by agricultural activities, which represented about 42 % of catchment area, 53 % of the catchment is covered by forest, and only 5 % of the area corresponded to impervious areas which are formed by streets, roads, and single family homes that are not always connected to the sewer, being their wastewater potential pollutants. The geology is comprised by basic metamorphic schist of the Ordenes Complex (IGME 1981) and rich in biotite (sometimes chlorite), plagioclase, and amphiboles. The dominant soil types according FAO (2006) are Umbrisols and Cambisols. They are relatively deep, characterized by acid pH, loam, and silt loam textures with high content of organic matter (mean 6.5 %). The climate of the catchment can be described as oceanic, with a mean annual temperature of 13 °C. Mean annual rainfall is 1,102 mm (1983–2008) which is distributed along the year as follows: autumn (419 mm)>winter (309 mm)>spring (231 mm)>summer (143 mm).

### 2.2 Catchment Monitoring, Sampling, and Analysis

The study period covered October 2005 to September 2008. Rainfall data in the catchment were recorded with three recording tipping bucket rain gauges distributed across the catchment. Stream level has been monitored at 10-min intervals at the catchment outlet by using differential pressure transducer sensor (ISCO 720) connected to an automatic sampler (ISCO 6712.). The stream level measurements were converted to  $Q$  via the established rating curve.

The stream water sampling program consisted in a manual sampling every biweekly and an intense automatic sampling during stormflow events which began





**Fig. 1** Study area and its location in the NW of the Iberian Peninsula

when the stream level was 2–3 cm above the water level before rainfall started and finished when the level returned to initial conditions. The stormflow events were defined as an increase of  $\geq 1.5$  times the discharge at the beginning of rainfall events. Sampling frequency was variable for each stormflow event in order to capture the variability of solute concentrations.

Water samples were collected in polyethylene bottles previously washed in 10 %  $\text{HNO}_3$  for at least 24 h and rinsed in distilled water four times. These samples were analyzed for pH, SS, DOC, and total and dissolved metals (Al, Fe, Mn, Cu, and Zn). The pH was determined in the laboratory using a pH meter Crison micro pH 2000. SS concentrations were determined gravimetrically by passing the water samples through filters (0.45  $\mu\text{m}$ ) by using a vacuum operation filtration system, and the residue was oven-dried at 105  $^\circ\text{C}$  for 24 h. The weight of each dried residue and the sample volume provided the SS concentrations. DOC after sample filtration (0.45  $\mu\text{m}$ ) was determined using a Total Carbon Analyzer Shimadzu 5000A with carbon catalytic combustion and nondispersive detection. The DOC concentration was obtained as the difference between total dissolved carbon and dissolved inorganic carbon. Total and dissolved metals (Al, Fe, Mn, Cu, and Zn) were measured with an inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) high-resolution Element XR magnetic field (Thermo Electron). Total concentrations were determined after digesting 50 mL of water subsamples acidified with ultrahigh purity acids—1 mL of  $\text{HNO}_3$  and 3 mL of  $\text{HCl}$ —in a block of graphite. Dissolved contents (represented with a suffix “<sub>D</sub>” after metal species) were determined after passing samples through 0.45- $\mu\text{m}$  filters, which were acidified to pH

lower than 2 before being analyzed. Metal contents in SS (represented with a suffix “<sub>SS</sub>” after the metal species) were calculated as the ratio between particulate metals (total minus dissolved metal concentrations) and SS. The external reproducibility of chemical preparation and ICP measurements were performed on three replicate samples. The accuracy and analytical precision of the SS samples have been checked by the analysis of multielemental standard solution from Sigma-Aldrich (Fluka number 51844) and duplicate samples in each analytical set; recovery percentages were above 80 % for all analyzed metals.

### 2.3 Data Analysis

The characteristics of the chemical parameters analyzed were determined as follows: the mean concentration during baseflow was determined as arithmetic mean of the considered samples. Mean concentrations during an event were calculated as the total load of the considered parameter during the event divided by the total discharge over the event.

The partition coefficient ( $K_D$ ) is defined as the ratio between the concentration of metals in SS (in microgram per gram) and in dissolved form (in microgram per liter), providing a measure of changes in the affinity of metals to the particulate phase:

$$K_D (\text{L kg}^{-1}) = \frac{(\text{particulate metal concentrations } (\mu\text{g kg}^{-1}))}{(\text{dissolved metal concentrations } (\mu\text{g L}^{-1}))}$$

Enrichment factors (EFs) relative to Al content were determined considering two background values: mean

shale composition (Krauskopf and Bird 1995) and values of altered schist belonging to the geological formation of the Ordenes Complex (Gutián et al. 1992). EFs were calculated according to

$$EF = \frac{X_i / Al_i}{X_c / Al_c}$$

where  $[X_i]$  and  $[Al_i]$  represent the concentration of element  $X$  and Al in the SS of the Mero River, and  $[X_c]$  and  $[Al_c]$  are the concentrations of elements according to reference values.

## 2.4 Statistical Analysis

The data without normal distribution were log transformed in order to apply parametric statistics. After that, the  $t$  test was employed to elucidate differences between each parameter in baseflow and stormflow events; the differences between seasons were compared using an ANOVA test. Then, a Tukey test was applied in order to know in which season were there significant differences. Pearson determination coefficients were calculated to assess the magnitude of the relationship between metal partition coefficients and the variables considered ( $Q$ , pH, DOC, and SS). Stepwise multiple regressions technique was applied to determine the most important vector when a metal showed relationship with more than one vector transport. All statistical analyses were performed using the R Program.

## 3 Results and Discussion

The results were analyzed under two hydrological conditions: baseflow and stormflow events.

### 3.1 Dissolved and SS Metal Concentrations

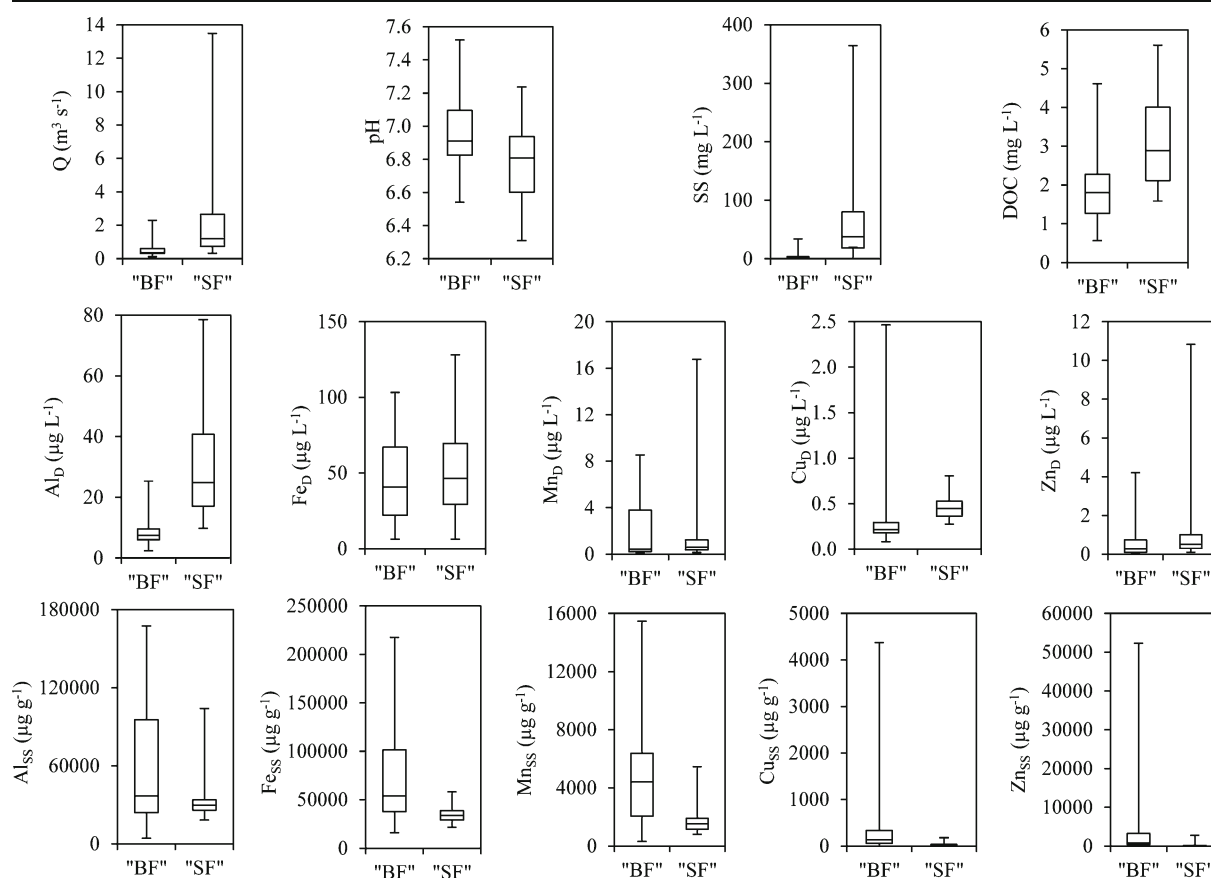
Figure 2 presents a summary of the concentrations of Al, Fe, Mn, Cu, and Zn as well as of the several parameters ( $Q$ , pH, DOC, and SS) where considerable differences under the hydrological conditions analyzed can be observed. SS and DOC presented mean values significantly higher during stormflow events than during baseflow ( $p < 0.05$ ), while pH presented similar values under both hydrological conditions. Mean dissolved concentrations, in baseflow, presented the

following order of abundance:  $Fe > Al > Mn > Zn > Cu$  and were significantly lower than in stormflow events ( $p < 0.05$ ) for  $Al_D$ ,  $Cu_D$ , and  $Zn_D$ , while similar concentrations were observed for  $Fe_D$  and  $Mn_D$ . In any case, the mean dissolved metals in the Mero River were always within the range proposed by Martin and Whitfield (1983) in a worldwide review. Dissolved metal concentration variability due to hydrological conditions were reported by authors such as Shafer et al. (1997) who found in two agroforestry catchments an increase of metal concentrations during events, and, as in the Mero River, the increment was different for each metal.

Metal content in SS followed an order of abundance similar to baseflow dissolved concentrations ( $Fe > Al > Mn > Zn > Cu$ ). Metal content in SS during baseflow was significantly higher than the values reported by Martin and Whitfield (1983) in a worldwide review and those reported by Viers et al. (2009) for European catchments. During stormflow events, all metal concentrations in SS showed a lower variability than during baseflow and also a significant decrease ( $p < 0.05$ ) of the mean concentrations which were of the same order as that found by Martin and Whitfield (1983) and Viers et al. (2009). Several factors can be responsible for the decrease of metal content in SS during stormflow events, such as the different particle sources and/or the particle size, because during baseflow, particles tend to be smaller, which usually have high metal concentrations (Horowitz 1991), than during events when high flows increase the transport capacity of the river.

### 3.2 Seasonal Variability of Dissolved and SS Metal Concentrations

The seasonal evolution of pH,  $Q$ , DOC, SS, and metals under both hydrological conditions is presented in Fig. 3. In baseflow, the Tukey test revealed that there was no significant differences in pH and  $Q$  between seasons; DOC presented concentrations significantly higher ( $p < 0.05$ ) in summer than in winter and spring, while SS concentrations were significantly higher ( $p < 0.05$ ) in winter than in summer. Dissolved metals only reflect significant differences between seasons for  $Fe_D$  which presented values significantly higher ( $p < 0.05$ ) in summer than in winter and spring.  $Fe_D$  seasonal pattern is frequently reported in the bibliography (Rondeau et al. 2005; Landre et al. 2009), and it is attributed to DOC



**Fig. 2** Box plot summarizing  $Q$ , pH, DOC, SS, dissolved metal concentrations, and metal content in SS during baseflow (BF) and stormflow events (SF). Each box shows the 25th, 50th, and 75th percentiles

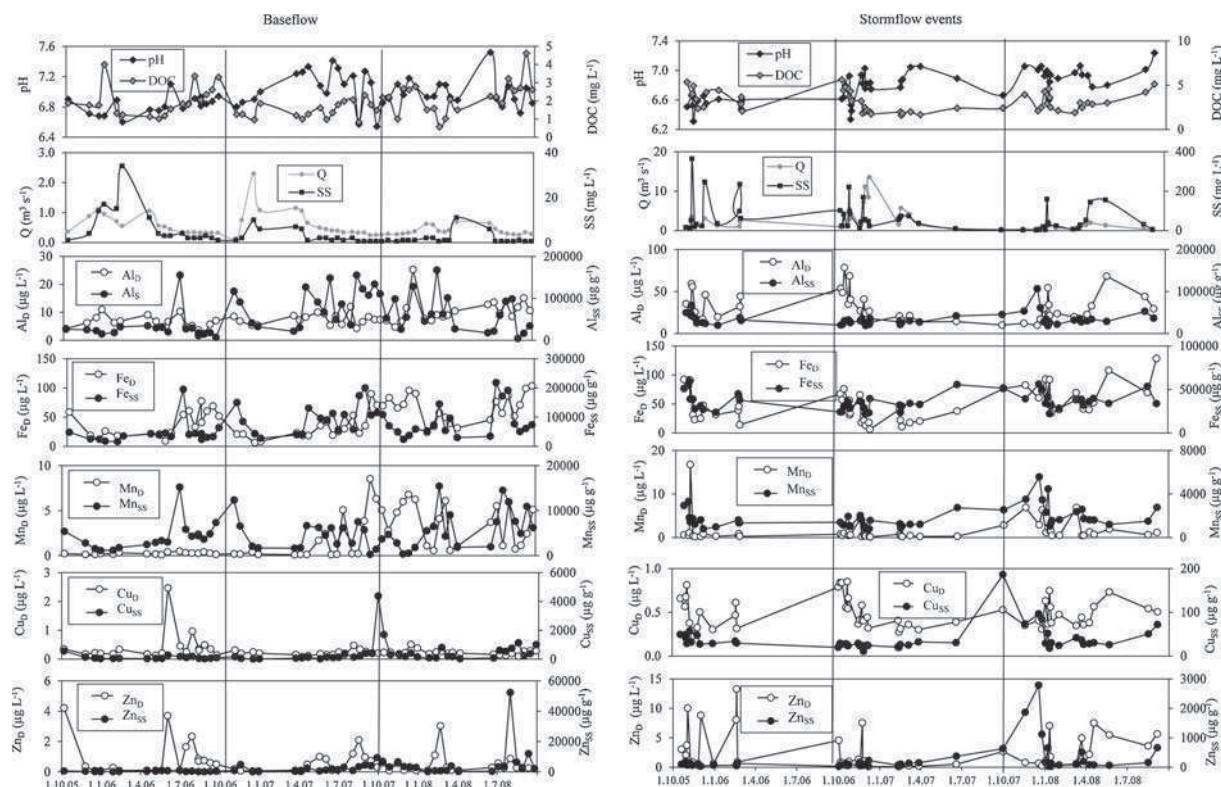
variability. The relationship between  $\text{Fe}_D$  and DOC ( $p < 0.05$ ) was also corroborated in the Mero River. The absence of clear seasonal patterns for the remainder metals may be due to different factors such as the influence of microparticulate component or the changes in hydrological patterns observed during the years of the study period. Metal concentrations in SS during baseflow did not show differences between seasons; several authors (Rondeau et al. 2005; Demirak et al. 2012) pointed out that the natural abundance of some metals such as Fe or Al produces an absence of variability in their concentrations in spite of the occurrence of dilution processes or the slight influence of several anthropogenic sources. In the Mero River, all metals in particles were inversely related with  $Q$  ( $p < 0.05$ ); because of that, they showed similar trends (Fig. 3).

The Tukey test applied to the data obtained during stormflow demonstrated that  $Q$ , pH, DOC, SS, and dissolved metals presented a pattern similar to that of

baseflow. Metal content in SS only showed significant differences between seasons for  $\text{Cu}_{SS}$  which had higher concentrations in summer than in the remainder seasons ( $p < 0.05$ ). Rondeau et al. (2005) also found that resuspended material during high flow periods maintains relatively high concentrations of Al and decreases the concentration of lower abundant metals such as Cu.

### 3.3 Metal $K_D$ Variability

$K_D$  presented a wide range of values according to the wide range of concentrations observed for metals in dissolved form and also in SS; because of this,  $K_D$  values are presented in log form. Mean values of log  $K_D$  (in liter per kilogram) during baseflow decreased from 6.8 to 5.7 in the following order:  $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$ . Elevated  $K_D$  values reveal that the elements have high affinity for solid phase, while elements with low  $K_D$  values are more easily



**Fig. 3** Seasonal evolution in baseflow and stormflow events of  $Q$ , pH, SS, DOC, dissolved metal concentrations, and also metal content in SS

weathered, removed in soil solution, and groundwater transported in dissolved phase.  $K_D$  values are very stable, showing low standard deviation ( $<1.0$ ) and coefficients of variation lower than 14 %.

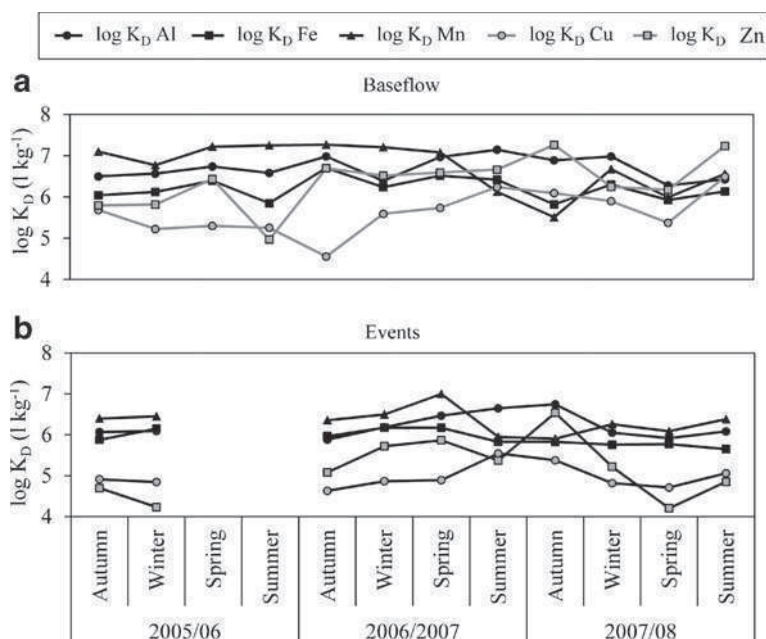
Mean values of  $\log K_D$  (in liter per kilogram) during stormflow events were statistically ( $p < 0.05$ ) lower than the values observed during baseflow and decreased from 6.3 to 4.8 following the next order  $Mn > Al > Fe > Zn > Cu$ , which is quite similar to the baseflow order; because Al and Mn continue to be more associated to SS and Fe, Zn and Cu are more easily soluble. The decrease in  $K_D$  values reflect a decrease of metal content in SS, which was reported in the previous section, and also could reflect an increase of metal concentrations in the dissolved phase, which also was reported on Al, Cu, and Zn. During stormflow events, as in baseflow,  $K_D$  showed very stable values with low standard deviation ( $<1.0$ ) and coefficient of variation ( $<18$  %).

Comparison of obtained  $K_D$  values with those of other river systems is not easy because, for a given element,  $K_D$  depends on a wide range of factors such as the type of system (acid or calcareous), time needed for reaching

equilibrium, nature of particles, concentrations of complexing ligands, particle concentration, or biological activity (Shafer et al. 1997; Landre et al. 2009; Barreto et al. 2011). In fact, Neal et al. (1997) found a different order of  $K_D$  values between rivers with the same land use in the UK. In general, in relatively unpolluted rivers, Al and Fe showed higher  $K_D$  than other metals such as Cu and Zn because Al and Fe are extremely insoluble in the near-neutral waters; however, Fe is more easily solubilized by changes in water composition such as DOC concentrations (Vesely et al. 2001; Gaiero et al. 2003). In the case of Mn, a wide range of results was reported in the literature. In the Mero River, Mn was found as an element with high affinity to solid phase, which can be explained by the speciation of Mn, because, as pointed by several authors (Hem 1980; Duc et al. 2013) Mn (III) or Mn (IV) are usually presented as oxyhydroxides in the SS, while Mn (II) is highly soluble. The absence of Mn (II) in the Mero River could be expected since it is more abundant in hypoxic and polluted waters.

The seasonal evolution of  $K_D$  in baseflow and stormflow events is presented in Fig. 4 where it can

**Fig. 4** Seasonal variation of  $K_D$  during baseflow and stormflow events



be observed that the differences between seasons were in minimum and not significant ( $p < 0.05$ ).

**3.3.1 The Influence of  $Q$ , pH, DOC, and SS on Metal  $K_D$**

The relationships between  $K_D$  and  $Q$ , pH, DOC, and SS are presented in Table 1. The relationship of the solute concentration and  $Q$  provides information about geochemical processes in the catchment. In the Mero River, under both hydrological conditions, the  $K_D$  of Fe was positively related with  $Q$ , while the  $K_D$  of Cu was negatively related with  $Q$ . The reasons for these patterns could be a decrease in  $\text{Fe}_D$  when  $Q$  increases; in fact,  $\text{Fe}_D$  and  $Q$  were inversely related ( $p < 0.05$ ) and in the case of the  $K_D$  of Cu, a decrease of  $\text{Cu}_{SS}$ . The fact that both

metals showed the same relationship during baseflow and stormflow events is related with the absence of a continuous discharge of pollutants into the river.

No relationship was found between partition coefficients and pH in baseflow conditions. During stormflow events, in spite of the minimum changes in pH (only decreased from 6.9 to 6.8), the  $K_D$  of Al, Cu, and Zn decreased with pH increase. This relationship reflects that an increase in pH may favor the transfer to the particulate phase, which is in accord to several studies (Gaiero et al. 2003; Landre et al. 2009); one possible reason is that, in events with increasing SS concentration, more particulate metal concentrations that are available to transfer to dissolved phase increases.

Complexation with DOC is an important biogeochemical process affecting metal cycling. Sequestration

**Table 1** Pearson correlation coefficients between metal  $K_D$  and  $Q$ , pH, DOC, and SS

	Baseflow				Events			
	$Q$	pH	DOC	SS	$Q$	pH	DOC	SS
Log $K_D$ Al	-0.16	0.07	-0.29*	-0.27*	0.11	0.42*	-0.32*	-0.32*
Log $K_D$ Fe	0.28*	0.03	-0.29*	0.01	0.60*	0.04	-0.56*	-0.19
Log $K_D$ Mn	0.18	0.17	-0.18	-0.10	0.18	0.11	-0.33*	-0.50*
Log $K_D$ Cu	-0.65*	0.07	-0.16	-0.42*	-0.29*	0.39*	-0.31*	-0.55*
Log $K_D$ Zn	-0.13	0.10	-0.16	-0.36*	0.06	0.48*	-0.42*	-0.65*

\* $p > 0.05$  (significant correlation)

by DOC reduces adsorptive losses to solid surface and enhances metal transport in dissolved phase. During this study, at baseflow conditions, the mean value of DOC was  $1.9 \text{ mg L}^{-1}$ . Its concentrations showed negative correlation only with  $K_D$  for Al and Fe, a pattern that is frequently reported in the bibliography (Vesely et al. 2001; Gaiero et al. 2003). During stormflow events, the mean DOC concentrations increased from  $1.9 \text{ mg L}^{-1}$  in baseflow to  $2.9 \text{ mg L}^{-1}$ , showing significant relationship ( $p < 0.05$ ) with the  $K_D$  of all metals. The high concentrations of DOC allowed observing changes in partition coefficient more clearly than in baseflow.

A decrease in  $K_D$  values when SS increases was reported by several authors (Vesely et al. 2001; Barreto et al. 2011); this effect is known as “particle concentration effect” and may result from the following several factors: the presence of trace metals associated with colloids in the dissolved phase, colloidal pumping, or the dilution of SS that adsorb the trace metals. The colloid effect, i.e., the presence of colloid-bound trace metals in the filtrate fraction, is probably the main cause of the particle concentration effect. During our study, in baseflow, SS concentrations presented a mean value of  $2.0 \text{ mg L}^{-1}$ . The particle concentration effect was observed only for Al, Cu, and Zn, indicating an enrichment of the dissolved fraction of these metals when SS concentrations increased. During stormflow events, SS concentration was one order of magnitude higher than that observed in baseflow (mean value= $37.7 \text{ mg L}^{-1}$ ); because of that, a high microparticulate concentration is expected. In fact, all metals, except Fe, exhibited a  $K_D$  decrease when SS increased, as in the order of  $\text{Al} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Fe}$ , which

enhances the importance of microparticulate component that tends to increase with SS.

All metals were dependent of several variables under both hydrological conditions, except the  $K_D$  of Mn and Zn in baseflow; because of that, a multiple regression technique was employed to determine the most important factor affecting the  $K_D$  of metals (Table 2). The  $K_D$  of Al depended on SS and DOC and always showed to be more importantly dependent on SS as can be deduced by  $\beta$  values. The  $K_D$  of Fe was dependent on  $Q$  and DOC, although in baseflow, its variability was better explained with  $Q$  values; during stormflow events, considering both variables ( $Q$  and DOC), being in such conditions, the  $Q$  is a more important variable. The  $K_D$  of Cu was dependent on  $Q$  and SS; however,  $Q$  was more important for explaining the  $K_D$  in baseflow and SS during stormflow events. The  $K_D$  of Mn during events was dependent on SS and DOC, being the first variables more important for explaining  $K_D$  changes. The  $K_D$  of Zn was dependent on SS in baseflow, while during events, it was also dependent on DOC. The different correlations between baseflow and stormflow events are probably due to the composition of waters under both hydrological conditions; in fact, as was previously indicated during stormflow events, the concentration of SS and DOC was significantly higher ( $p < 0.05$ ) and influences the  $K_D$  of all metals.

### 3.4 Enrichment Factors

EFs are adequate to discuss the behavior of the metal content in SS, to compare the behavior of one element

**Table 2** Derived equations for  $K_D$  applying the stepwise multiple regression technique

Dependent variable	Hydrological conditions	Equation	Adjusted $r^2$	Independent variables	$\beta$ values
Log $K_D$ Al	Baseflow	Log $K_D$ Al = $7.3 - 0.3 \text{ DOC} - 2.3 \text{ E} - 2 \text{ SS}$	0.36	SS	-0.48
				DOC	-0.32
Log $K_D$ Al	Stormflow events	Log $K_D$ Al = $-6.5 - 1.7 \text{ E} - 3 \text{ SS} - 0.10 \text{ DOC}$	0.43	SS	-0.43
				DOC	-0.38
Log $K_D$ Fe	Stormflow events	Log $K_D$ Fe = $6.1 - 0.1 \text{ DOC} + 4.6 \text{ E} - 2 \text{ SS}$	0.55	$Q$	0.45
				DOC	0.43
Log $K_D$ Cu	Stormflow events	Log $K_D$ Cu = $-5.1 - 2.1 \text{ E} - 2 \text{ } Q - 1.9 \text{ E} - 2 \text{ SS}$	0.36	SS	0.67
				$Q$	0.25
Log $K_D$ Zn	Stormflow events	Log $K_D$ Zn = $6.32 - 5.2 \text{ E} - 3 \text{ SS} - 0.28 \text{ DOC}$	0.52	SS	-0.49
				DOC	-0.39

Only significant ( $p > 0.05$ ) regressions are indicated

to other river systems, and to estimate anomalous enrichments for a given element, caused either by anthropogenic input to the environment or by natural processes (Hakanson 1980; Szefer et al. 1999). The choice of background levels is critical to the interpretation of the obtained data. Therefore, two reference values were used and compared: mean shale values (Krauskopf and Bird 1995) and mean local concentrations of horizon C for soils developed over the schists of the Ordenes Complex (Gutián et al. 1992).

EFs for the studied metals in the Mero River in baseflow are presented in Table 3. Obtained EFs by using shale reference values varied between 17.5 and 2.2 and followed the order Zn>Mn>Cu>Fe, while by using local reference mean levels, EFs decreased from 9.6 to 2.1 in the following order: Cu>Mn>Zn>Fe. Changes in EF values are expected, since the composition of schists in the study area differs from that of the shales (Table 3). Thus, for the first, the mean Al and Fe contents are slightly higher than mean values of the shales, while Mn and Cu present lower values than shales. The highest differences were observed for Zn, which presented values four times higher in schists than those reported for shales by Krauskopf and Bird (1995).

Several authors (Szefer et al. 1999; Sutherland 2000) established that ratios below 2 for the mean concentration of the element can be explained by a terrigenous origin only, while ratios over 2 imply anthropogenic origin or that the reference used is not representative of the geological substratum of the study area. Other authors such as Tuncel et al. (2007) proposed a higher threshold (EF=10) when using crustal abundances. This

criterion was also employed by Devesa-Rey et al. (2011) in order to determine EFs in the riverbed sediments of the Anllóns River (next to our study area), which drains a catchment with scarce urban and industrial activity. In the Mero River, regarding the first criterion (EFs>2), enrichment was displayed for all metals, especially Mn, Cu, and Zn, while in addressing the second criterion (EF>10), only Zn exceeded the limit. However, all obtained EFs must be examined with caution. The Mero catchment is rural, i.e., without urban and industrial activity, dominated by forest land and low agricultural activity, so substantial contamination is not expected. The marked differences in the values of Zn EFs may be attributed, as noted above, to the different contents of this element in the rocks used as background (95 vs. 400 mg kg<sup>-1</sup>; Table 3).

During stormflow events, the mean EFs were significantly ( $p<0.05$ ) lower than during baseflow for all metals, except for Fe, according to a decrease in the metal content in SS during stormflow events related to particle source and size, because during these events, SS increases as favored by runoff processes and also the SS size increases by the high capacity transport of the river. The sequence of mean EFs concerning the use of shale values decreased from 5.0 to 1.9 and followed the order Mn>Zn>Cu>Fe. Different trends for EFs were found when using local values—Mn>Cu>Fe>Zn—and decreased from 5.9 to 1.2. In both cases, EFs exceeded 2 for Mn and Zn when we consider the mean shale values proposed by Krauskopf and Bird (1995) and for Mn and Cu when we use the mean local concentrations of horizon C for soils developed over the schists of the Ordenes

**Table 3** Mean abundance of metals in shale composition (Krauskopf and Bird 1995) and values of the geological formation of the study area (Gutián et al. 1992) in milligram per

kilogram, jointly with mean and ranges of enrichment factors relative to Al content in reference values during baseflow and stormflow events

	Krauskopf and Bird 1995					Gutián et al. 1992				
	Abundance in shale composition	EFs		EFs		Abundance in horizon C	EFs		EFs	
		Baseflow		Stormflow events			Baseflow		Stormflow events	
		Mean	Range	Mean	Range		Mean	Range	Mean	Range
Al	80,000	–	–	–	–	84,700	–	–	–	–
Fe	47,200	2.2	0.6–6.9	1.9	0.9–2.3	52,500	2.1	0.7–6.6	1.8	0.8–2.1
Mn	850	6.9	0.9–14.1	5.0	2.5–12.4	750	8.3	0.1–16.9	5.9	3.0–14.8
Cu	45	5.1	0.1–27.3	2.0	0.9–7.3	20	9.6	0.1–51.9	3.7	1.9–13.9
Zn	95	17.5	0.3–84.6	4.7	0.9–29.3	400	4.4	0.1–28.2	1.2	0.2–7.4

Complex (Gutián et al. 1992). Like in baseflow conditions, only Zn presented higher EF values using shale content than considering local values.

#### 4 Conclusions

The mean metal concentration in dissolved form and SS presented this order of abundance—Fe>Al>Mn>Zn>Cu—except during stormflow events when Zn<sub>D</sub> presented higher concentrations than Mn<sub>D</sub>.

The mean concentrations of Al<sub>D</sub>, Cu<sub>D</sub>, and Zn<sub>D</sub> showed values significantly higher in stormflow events than in baseflow. Metal content in SS also changed depending on the hydrological conditions with higher concentrations in baseflow than during stormflow events probably due to the particles source and size.

Seasonal variability showed similar pattern during events and baseflow for SS, DOC, and Fe<sub>D</sub>, with high concentrations in winter for SS and in summer for DOC and Fe<sub>D</sub>. Metal content in SS only showed significant differences between seasons for Cu<sub>SS</sub> which had higher concentrations in summer.

Mean values of log K<sub>D</sub> in baseflow followed the order Al>Mn>Zn>Fe>Cu, while those during events followed the next order Mn>Al>Fe>Zn>Cu and presented lower values than in baseflow, indicating a decrease in metal content in SS jointly with an enrichment of the dissolved phase for some metals (Al, Mn, and Zn). The K<sub>D</sub> of all analyzed metals was influenced by SS and/or DOC, except the K<sub>D</sub> of Mn in baseflow.

Sediments in the Mero River present high EFs, especially in baseflow for Mn, Cu, and Zn, possibly due to natural enrichment of the catchment, although the possibility of anthropogenic influence should not be neglected.

**Acknowledgments** This investigation was carried out within the projects REN2003-08143 funded by the Spanish Ministry of Education and Science, and PGIDIT05RAG10303PR and 10MDS103031 financed by the Xunta of Galicia. The first author was awarded with a predoctoral fellowship of the University of A Coruña and the second with an Angeles Alvarino contract (Xunta of Galicia).

#### References

- Barreto, S. R. G., Barreto, W. J., & Deduch, E. M. (2011). Determination of partition coefficients of metals in natural tropical water. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 39(4), 362–367.
- Demirak, A., Yılmaz, H. A., Keskin, F., Şahin, Y., & Akpolat, O. (2012). Investigation of heavy metal content in the suspended particulate matter and sediments of inner Gokova Bay and creeks. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(12), 7113–7124.
- Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F., & Barral, M. T. (2011). Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 179, 371–388.
- Duc T. A., Loi V. D., Thao T. T. (2013). Partition of heavy metals in a tropical river system impacted by municipal waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(2), 1907–1925.
- FAO. (2006). *World reference base for soil resources*. Rome: FAO.
- Franco, A., Schuhmacher, M., Roca, E., & Domingo, J. L. (2006). Application of cattle manure as fertilizer in pastureland: estimating the incremental risk due to metal accumulation employing a multicompartiment model. *Environment International*, 32, 724–732.
- Gaiero, D. M., Probst, J. L., Depetris, P. J., Bidart, S. M., & Leleyters, L. (2003). Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19), 3603–3623.
- Gutián, F. et al. (1992). *Atlas geoquímico de Galicia*. Santiago: Xunta de Galicia.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001.
- Hem, J. D. (1980). Redox coprecipitation mechanism of manganese oxides. In: M.C. Kavanaugh, & J.O. Leckie (eds) *Particulates in water. Advances in Chemistry Series* (189, 45–72) American Chemical Society: Washington, DC.
- Horowitz, A. J. (1991). *A primer on trace metal sediment chemistry* (2nd ed.). Chelsea: Lewis.
- IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España). (1981). Mapa Geológico de España, 1:50000. Hoja 45. Betanzos.
- Krauskopf, K. B., & Bird, D. K. (1995). *Introduction to geochemistry*. New York: McGraw-Hill.
- Landre, A. L., Watmogh, S. A., & Dillon, P. J. (2009). The effects of dissolved organic carbon, acidity and seasonality on metal geochemistry within a forested catchment on the Precambrian Shield, Central Ontario, Canada. *Biogeochemistry*, 93, 271–289.
- Martin, J. M., & Whitfield, M. (1983). The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, & E. D. Goldberg (Eds.), *Trace metals in sea water* (pp. 265–296). New York: Plenum.
- Miller, C. V., Foster, G. D., & Majedi, B. F. (2003). Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the coastal plain of the Chesapeake Bay Basin, United States. *Applied Geochemistry*, 18, 483–501.
- Neal, C., Robson, A. J., Jeffery, H. A., Harrow, M. L., Neal, M., Smith, C. J., et al. (1997). Trace-element inter-relationships for the Humber rivers: inferences for hydrological and chemical controls. *Science of the Total Environment*, 194/195, 321–343.
- Nguyen, H. L., Leermakers, M., Elskens, M., Ridder, F. D., Doan, T. H., & Baeyens, W. (2005). Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton. *Science of the Total Environment*, 341, 211–226.
- Rondeau, B., Cossa, D., Gagnon, P., Pham, T. T., & Surette, C. (2005). Hydrological and biogeochemical dynamics of the



- minor and trace elements in the St. Lawrence River. *Applied Geochemistry*, 20, 1391–1408.
- Shafer, M. M., Overdier, J. T., Hurley, J. P., Armstrong, D., & Webb, D. (1997). The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology*, 136, 71–97.
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39, 611–627.
- Szefer, P., Glasby, G., Stüben, D., Kusak, A., Geldon, J., & Berner, Z. (1999). Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the Polish sector of the Vistula Lagoon. *Chemosphere*, 39(15), 2785–2798.
- Tuncel, S. G., Tugrul, S., & Topal, T. (2007). A case study on trace metals in surface sediments and dissolved inorganic nutrients in surface water of Ölüdeniz Lagoon-Mediterranean, Turkey. *Water Research*, 41(2), 365–372.
- Vesely, J., Majer, V., Kučera, J., & Havránek, V. (2001). Solid-water partitioning of elements in Czech freshwaters. *Applied Geochemistry*, 16, 437–450.
- Viers, J., Dupre, B., & Gaillardet, J. (2009). Chemical composition of suspended sediments in world rivers: new insights from a new database. *Science of the Total Environment*, 407(2), 853–868.



## **Anexo 6**

---

Aluminum Forms in Solid Phase of Soils Developed over Schists as a Function of  
Land Use

**Palleiro, L.**, Patinha, C., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M.,  
Taboada-Castro, M.T.

Communications in Soil Science and Plant Analysis (aceptado para publicación)

**DOI:** 10.1080/00103624.2016.1232101



# Aluminum Forms in Solid Phase of Soils Developed over Schists as a Function of Land Use

L. PALLEIRO<sup>1</sup>, C. PATINHA<sup>2</sup>, M. L. RODRÍGUEZ-BLANCO<sup>1</sup>, M. M. TABOADA-CASTRO<sup>1</sup>, AND M. T. TABOADA-CASTRO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Sciences, Centre for Advanced Scientific Research (CICA), University of A Coruña, 15071 A Coruña, Spain

<sup>2</sup> GEOBIOTEC, Geosciences Department, Aveiro University, Campus de Santiago, Aveiro, 3810-193, Portugal

Address correspondence to M. T. Taboada-Castro, Faculty of Sciences, Centre for Advanced Scientific Research (CICA), University of A Coruña, 15071 A Coruña, Spain. Email: teresa.taboada@udc.es

## Abstract

Land use may modify certain soil properties while soil physicochemical characteristics can influence metal partitioning in soils. Therefore, the total content and various forms of aluminum (Al) in solid phase of schist-developed topsoils (0–20 cm) in NW Spain under different land uses (i.e., forest, pasture and cultivation) were evaluated to identify the Al-bearing phases. Aluminum fractionation was performed, using a six-step sequential extraction procedure with: ammonium acetate, hydroxylamine hydrochloride, ammonium oxalate in darkness, hydrogen peroxide, ammonium oxalate under ultraviolet radiation, and acid digestion. Mean concentrations of total Al were similar in the soils under three land uses. Mean percentage of the various Al forms in all soils were in the order: residual fraction > amorphous compounds > crystalline compounds > water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed > bound to oxidizable organic matter > manganese oxides. The forest soils contained considerably higher contribution of amorphous compounds (16.3%) to total Al concentration compared with the soils under other two uses (mean about 9%). Maximum mean concentration of exchangeable Al was also observed in forest soils (mean 8.8% of total Al versus about 4% in pasture soils and cultivated soils); this is attributed to lower pH and higher organic matter content of the forest soils. Thus, this study revealed the impact of land use on the Al-bearing phases and hence, in its bioavailability to plants.

**Keywords** Aluminum, sequential extraction, land uses, acid soils, organic matter

## Introduction

As aluminum (Al) is the basic component of most soil minerals, it ranks third in abundance among the elements in the Earth's crust, after oxygen (O) and silicon (Si) (Emsley 1991). The mineralogical forms of Al include crystalline silicates (e.g., feldspars, clay minerals), oxides and hydroxides, and microcrystalline and amorphous forms (Allen and Hajek 1989). Studies of clay minerals have revealed that some of these solid phases, such as vermiculites and smectites in acid soils (over pH range of 4.0–5.8), store Al-hydroxy polymers of varying mobility in their interlayer spaces (Barnishel and Bertsch 1989). Aluminum also forms numerous organic complexes with fulvic acid and humic acid, which are part of the soil organic matter, particularly in the soils of Galicia in NW Spain whereby the formation of Al-humus complexes results in stabilization of both organic matter and non-crystalline Al compounds (Jacquin et al. 1978). Aluminum chemistry depends strongly on pH. In acid soil environments, i.e., pH below 5.5, Al is solubilized and becomes part of the soil solution, and thus turns toxic to plants (Driscoll and Schecher 1990).

Therefore, Al toxicity is one of the major constraints to crop production in acid soils, which represent about 40% of the Earth's arable land (Rout et al. 2001). However, many plant species (e.g., wheat and maize) are naturally adapted to acid soil conditions and can grow normally even in highly acid soils (Ma et al. 2001). It is generally agreed that Al toxicity is low when the metal is complexed with organic ligands (Kinraide et al. 2005). Thus, bioavailability and toxicity of Al are largely dependent on its chemical forms rather than on the total Al concentration *per se* (Delhaize and Ryan 1995, Scancar and Milacic 2006).

The sequential extraction methodology can determine speciation of metals in various environmental matrices (Filgueiras et al. 2002). The numbers of steps in this extraction procedure vary from three to six. The five-step method of Tessier et al. (1979) and the three-step method of The Community Bureau of Reference (BCR) (Ure et al. 1993) have been used widely to investigate the distribution of metals in soils and sediments. Following the analogy of these two laboratory methods, subsequent modified procedures have been developed by employing different sequence of reagents or experimental conditions (Fonseca and da Silva 1998; Gómez-Ariza et al. 2000). Sequential extraction of soil Al can provide information about the association of Al with various geochemical phases, and thus can help in understanding the distribution of Al fractions and in assessing their bioavailability and toxicity.

Although chemical sequential extraction procedures commonly used for soils are reasonably specific for most metals, it remains unclear whether the type of soil management can modify the metal fractionation. Therefore, the objective of this study was to characterize Al distribution in the solid phase of topsoils under three different land uses, i.e., forest, pasture, cultivation, using a six-step sequential extraction procedure (Fonseca and da Silva 1998).

## Material and Methods

### *Study Area*

This study was conducted in the headwater of Mero River catchment (Galicia, NW Spain), which drains an area of 65 km<sup>2</sup> with three different land uses: forest (53%) with mainly pine and eucalyptus, pasture (38%), cultivation (4%), and rural buildings and roads (5%). The soils in the area are developed from basic metamorphic schists of the Órdenes Complex (IGME 1981) and main types are classified as Umbrisols and Cambisols (IUSS 2015), which are relatively deep.

The main soil characteristics of the catchment are presented in Table 1. The soils under three land uses were acid, but mean pH (in both water and KCl) was almost 0.9 units higher of pasture soils and 0.6 units of the cultivated soils than of the forest soils ( $P < 0.05$ ; Table I). Organic matter content in the forest soils (mean: 143 g kg<sup>-1</sup>) was higher ( $P < 0.05$ ) than in the cultivated soils (41 g kg<sup>-1</sup>) because the forest use favors the accumulation of organic matter. However, soil texture, which is not a dynamic property of soils, was quite similar (mainly silt and silty-loam) under three land uses. Climate of the catchment area is humid temperate, with a mean annual rainfall of 1194 mm (1983–2013) and mean annual temperature of 13°C. More information about the study area, particularly on concentration and load of metals in the headwater of the catchment, is given by Palleiro et al. (2014) and Soto-Varela et al (2014).

### *Soil Sampling and Laboratory Analyses*

Twelve topsoils (0-20 cm depth) were sampled (after removing the litter layer and O-horizons in the forest soils), four in each of the three land use areas (i.e., cultivation, pasture and forest) within the catchment. Around four to six representative subsamples were collected from each site and mixed thoroughly to obtain a composite sample. Only the fine earth fractions (< 2 mm) were analyzed in the laboratory. Soil pH was measured in water (pH-H<sub>2</sub>O) and in KCl (pH-KCl) in a 1:2.5 soil solution ratio. Total organic carbon content was determined by oxidation with a mixture of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and titration with Mohr Salt. Grain size distribution was determined following Guitián and Carballas (1976).

Total Al was determined by digesting 1.00 g of soil with HNO<sub>3</sub>, HF and HCl. Aluminum fractionation was performed using a six-step sequential extraction procedure (Fonseca and da Silva 1998), with the following reagents: a) ammonium acetate (1 M NH<sub>4</sub>Ac, pH 4.5) for water soluble, exchangeable, specifically adsorbed and some carbonate-bound ions; b) hydroxylamine hydrochloride (0.1 M NH<sub>2</sub>OH. HCl in 0.01 M HNO<sub>3</sub>, pH 2) for Al bound in Mn oxides; c) ammonium oxalate in darkness (0.175 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 0.1 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pH 3.3) for Al linked to amorphous compounds; d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35%, for Al associated with oxidizable organic matter; e) ammonium oxalate under ultraviolet radiation (0.175 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 0.1 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pH 3.3) for Al associated with

crystalline Al and Fe oxides; f) hot mixed acid (HCl + HNO<sub>3</sub> + HF) for Al associated with matrix elements in lattice positions, resistant oxides, and sulphides. Aluminum in the aliquots was measured by atomic absorption spectrophotometry.

Analysis of Variance (ANOVA) was performed to assess the effect of the land use on mean concentrations of total Al and the mean concentrations of Al fractions. Tukey's test was used to compare means after ANOVA. The Pearson correlation was applied to assess the relationship between mean concentrations of Al fractions and physicochemical properties.

## Results and Discussion

Total Al content in forest, pasture and cultivated soils varied from 20.9 to 27.0 g kg<sup>-1</sup>, without significant differences between land uses (Table 1). Absence of anthropogenic influences on Al concentration in the topsoils may be attributed to high Al content in their parent materials (Gutián et al. 1992).

Mean percentages of individual Al forms obtained by sequential extraction, of total Al, in soils under three land uses are presented in Figure 1. In general, Al fractions were in the following order: residual fraction > amorphous compounds > crystalline Al and Fe oxides > water soluble/exchangeable/specifically adsorbed > organic matter bound > Mn oxides bound. It is well established that Al is a silicate-bound element; hence, it is predominantly present in the residual fraction (mean of three land uses, 70%, equivalent to 15,785 mg kg<sup>-1</sup>; Figure 1).

**Table 1.** Soil characteristics and total Aluminum concentration in the study area according land use

	Forest		Pasture		Cultivation	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
pH (H <sub>2</sub> O)	5.1a*	4.7-5.3	6.0b	5.4-6.3	5.7b	5.1-6.3
pH (KCl)	4.1a	4.0-4.3	5.0b	4.4-5.5	4.5b	4.0-4.9
Organic matter (g kg <sup>-1</sup> )	143a	85-193	87ab	31-123	41b	28-53
Sand (2-0.05 mm) (g kg <sup>-1</sup> )	310a	300-330	290a	260-320	310a	280-370
Silt (0.05-0.002 mm) (g kg <sup>-1</sup> )	410a	310-470	480a	420-510	470a	440-500
Clay (< 0.002 mm) (g kg <sup>-1</sup> )	280a	230-360	230a	210-290	220a	190-260
Total Al <sub>T</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	20.9a	19.2-23.9	27.0a	16.5-50.1	24.1a	16.2-33.5

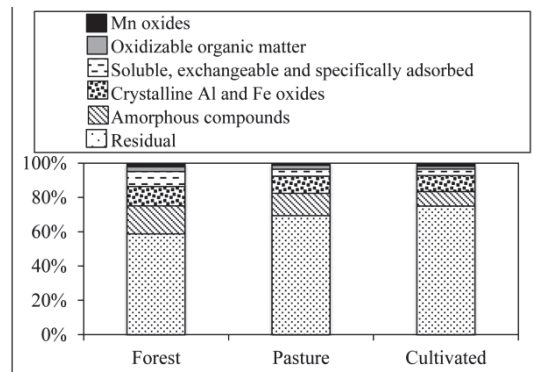
\* Values within a row followed by the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

In all soils of this study, overall mean Al concentration linked to amorphous compounds was 2,526 mg kg<sup>-1</sup>, which accounted for 11%, but varied in soils under various land uses, e.g., being twice higher in the forest soils (16.3%) than in the cultivated soils (8.6%). Higher concentration of amorphous Al in forest soils, than in soils under two



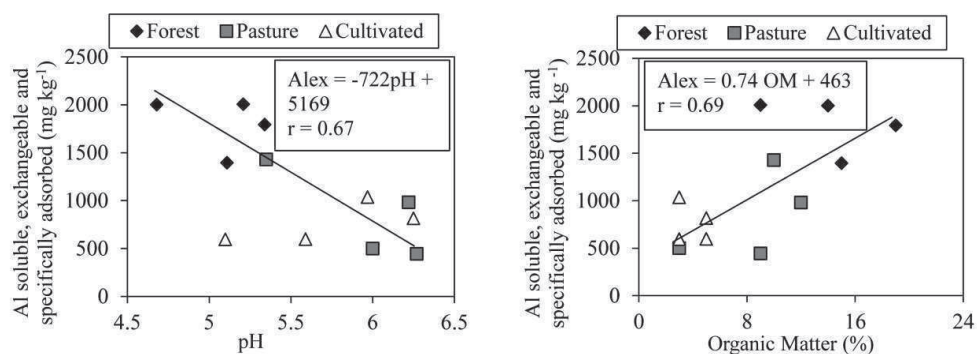
other land uses, could be attributed to more reactive sites of high organic matter content in these soils for Al complexation, thus inhibiting evolution of Al compounds in crystalline forms, as observed already in acid soils (Kodama and Schnitzer, 1977; Singer and Huang 1990). However, Al fractions linked to crystalline Fe and Al oxides (percentage and concentration) did not differ significantly in soils under three land uses (Figure 1). Mean concentration of this Al fraction in all the studied soils was 2,146 mg kg<sup>-1</sup>, equivalent to 9.6%. Iron oxides are important component in C-horizon of soils in the study area, i.e., 5.0 to 7.5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gutián et al. 1992).

The Al extracted in Step three (i.e., by oxalic acid/ammonium oxalate buffer at pH 3) could be comprised of not only the Al linked to amorphous Al and Fe oxides but also the Al associated with organic matter, as a result of the complexing capacity of oxalate, as has been suggested for other metals (Slavek et al. 1982).



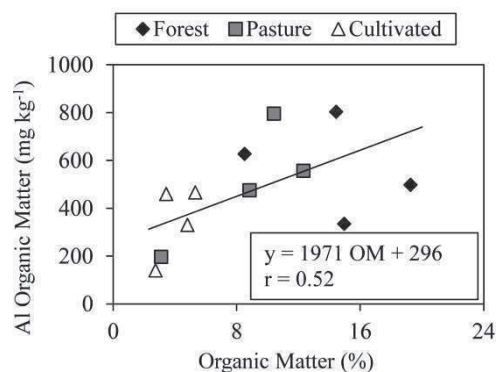
**Figure 1.** Mean percentages of Aluminum forms obtained at successive stages of sequential extraction in soils under three land uses.

Due to the acidic nature of the soils, and consequent absence of carbonates, the Al fraction extracted in the first stage is considered soluble/exchangeable/specifically adsorbed. For brevity, we refer to this fraction of Al as exchangeable. Mean percentage of Al in the exchangeable phase, which is important because of its capacity to damage plants, was 5.1% (1,132 mg kg<sup>-1</sup>). However, there were significant differences between exchangeable Al in soils under different land uses, maximum being in the forest soils (1,798 mg kg<sup>-1</sup>; 8% of the total Al) followed by cultivated soils (760 mg kg<sup>-1</sup>; 3.9%) and pasture soils (839 mg kg<sup>-1</sup>; 3.0%). Concentrations of exchangeable Al were negatively correlated with acidity of soils and positively correlated with the organic matter content (Figure 2), which has already been reported by earlier researchers (Hoyt 1977; Zołotajkin et al. 2011). In the Mero River area, maximum exchangeable Al fraction occurred in the forest soils, which is attributed to more reactive surfaces for Al complexation because of lower soil pH and higher organic matter content, compared with the soils under two other land uses. Clay content, being about the same in all the soils (Table 1), had no effect on this Al fraction.



**Figure 2.** Relationship between soluble/exchangeable/specifically adsorbed Aluminum fraction and pH and organic matter content for all soils studied.

It is well recognized that Al tends to bind to soil organic matter forming complex with varying degrees of stability (Kodama and Schnitzer 1977, Álvarez et al. 2002). The organic fraction released in the oxidizable step is not considered very mobile or available to plants since it is believed to be associated with stable, high-molecular weight humic substances, which slowly release small amounts of metals. Despite the reported affinity of Al to soil organic matter (Álvarez et al. 2002, Walna et al. 2005), the organically bound Al fraction made a limited contribution to the total Al content in topsoils of this study. The percentage of this fraction did not reach 3% of total Al under any circumstances, showing a mean concentration of  $473 \text{ mg kg}^{-1}$  with higher concentrations in forest soils ( $566 \text{ mg kg}^{-1}$ ) than in cultivated soils ( $349 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ( $P < 0.01$ ), which is consistent with higher organic matter content in the forest soils. In fact, the organically bound Al was positively correlated with organic matter content of the soils (Figure 3). However, a strong dispersion of data points in Figure 3 suggests that the organically bound Al concentration not only influences the organic matter content, but also its composition as not all organic matter components are similarly active for retention of Al (Álvarez et al. 2002).



**Figure 3.** Relationship between organically bound Aluminum and organic matter content.

Finally, the least important phase was the one linked to oxides of Mn, which represented less than 2.5% of total Al in the analyzed soils. This phase was slightly higher ( $P < 0.1$ ) in forest soils than in pasture and cultivated soils.

The above findings suggest that Al in topsoil is mainly fixed in the residual fraction, and is not easily mobilized. Despite the predominance of the residual fraction under any of the three land uses, this study revealed the impact of land use on the Al-bearing phases and hence, in its bioavailability to plants.

## Conclusions

Three different land uses, i.e., forest, pasture and cultivation, did not affect total Al content in the studied soils of NW Spain. Aluminum is mainly in the most resistant phases (based on the sum of the last three fractions) as crystalline Al-oxides, associated to oxidizable organic matter, and silicates. However, the forest soils had higher concentrations of Al linked to amorphous compounds, oxidizable organic matter and exchangeable phases compared with the pasture and cultivated soils. This is attributed mainly to lower pH and higher organic matter content of forest soils. Thus, this study revealed the impact of land use on the Al-bearing phases on soil and hence, in its bioavailability to plants. In our study area, forest use promotes more the Al fraction potentially more bioavailable than the agricultural use.

## Acknowledgements

The first author thanks University of A Coruña, Spain for granting her a research stay in Department of Geosciences, University of Aveiro, Portugal. This paper was developed within the framework of the project CGL2014-56907-R and of the post-doctoral research contract (Juan de la Cierva Programme) awarded to M.L. Rodríguez-Blanco, both funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness.

## References

- Allen, B. L., and B. F. Hajek. 1989. Mineral occurrence in soil environments. *In Minerals in Soil Environments*, eds. J. B. Dixon and S. B. Weed, 199-278. Madison, Wisconsin: SSSA.
- Álvarez, E., C. Monterroso, and M. L. Fernández-Marcos. 2002. Aluminium fractionation in Galicia (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent materials. *Forest Ecology and Management* 166: 193-206.
- Barnishel, R. I., and P. M. Bertsch. 1989. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. *In Minerals in Soil Environments*, eds. J. B. Dixon and S. B. Weed, 331-356. Madison, Wisconsin: SSSA.

- Delhaize E., and P. R. Ryan. 1995. Aluminum toxicity and tolerance in plants. *Plant Physiology* 107: 315-321.
- Driscoll, C. T., and W. D. Schecher. 1990. The chemistry of aluminum in the environment *Environmental Geochemistry and Health* 12: 28-49.
- Emsley, J. 1991. *The elements*. 2nd ed. New York: Oxford University Press.
- Filgueiras, A. V., I. Lavilla, and C. Bendicho. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4: 823-857.
- Fonseca, E. C., and E. F. da Silva. 1998. Application of selective extraction in metal-bearing phases identification: A South European case study. *Journal of Geochemical Exploration* 61: 203-212.
- Gómez-Ariza, J. L., I. Giráldez, D. Sánchez-Rodas, and E. Morales. 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta* 414: 151-164.
- Gutián, F., and T. Carballas. 1976. *Técnicas de análisis de suelos (Soil analysis techniques)*. Santiago de Compostela, Spain: Editorial Pico Sacro.
- Gutián, F., and twenty coauthors. 1992. *Atlas Geoquímico de Galicia (Geochemical atlas of Galicia)*. Santiago de Compostela, Spain: Xunta de Galicia.
- Hoyt, P. B. 1977. Effects of organic matter content on exchangeable aluminum and pH-dependent acidity of very acid soils. *Canadian Journal of Soil Science* 57: 221-222.
- IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España). 1981. Mapa Geológico de España 1:50,000. Hoja 45. (Geological map of Spain, 1: 50,000. Sheet 45). Betanzos.
- IUSS (International Union of Soil Sciences). 2015. *World reference base for soil resources. 2014, update 2015*. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. No 106. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Jacquin, F., M. Carballas, and T. Carballas. 1978. Interactions entre les ions aluminium et la minéralisation de la matière organique dans les sols humifères atlantiques (Interactions between aluminum ions and mineralization of organic matter in Atlantic humus soils). *Eco-Pedologie* 286: 511-514.
- Kinraide T. B., D. R. Parker, and R.W. Zobel. 2005. Organic acid secretion as a mechanism of aluminium resistance: a model incorporating the root cortex, epidermis, and the external unstirred layer. *Journal of Experimental Botany* 56: 1853-1865.
- Kodama, H., and M. Schnitzer. 1977. Effect of fulvic acid on crystallization of Fe (III) oxides. *Geoderma* 19: 272-291.

- Ma, J. F., Ryan, P. R., and Delhaize, E. 2001. Aluminum tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends in Plant Science* 6: 273-278.
- Palleiro, L., M. L. Rodríguez-Blanco, M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro. 2014. Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in northwestern Spain. *Hydrology and Earth System Sciences* 18: 3663-3673.
- Rout G. R., S. Samantaray, and P. Das. 2001. Aluminium toxicity in plants: a review. *Agronomie* 21: 3-21.
- Scancar, J., and R. Milacic, R. 2006. Aluminium speciation in environmental samples: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386: 999-1012.
- Singer A., and P. M. Huang. 1990. Effects of humic acid on the crystallization of aluminum hydroxides. *Clays and Clay Minerals* 38: 47-52.
- Slavek, J., J. Wold, and W. F. Pickering. 1982. Selective extraction of metal ions associated with humic acids. *Talanta* 29: 743-749.
- Soto-Varela, F., M. L. Rodríguez-Blanco, M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro. 2014. Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain. *Applied Geochemistry* 44: 61-68.
- Tessier, A., P. G. G. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844-851.
- Ure, A.M., Ph. Quevauviller, H. Muntau, and B. Griepink. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments: An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51: 135-151.
- Walna, B., J. Siepak, S. Drzymala, and T. Sobczyński. 2005. Research on aluminium speciation in poor forest soils using the sequential extraction method. *Polish Journal of Environmental Studies* 14: 243-250.
- Zołotajkin M., J. Ciba, J. Kluczka, M. Skwira, and A. Smoliński. 2011. Exchangeable and bioavailable aluminium in the mountain forest soil of Barania Góra range (Silesian Beskids, Poland). *Water Air and Soil Pollution* 216: 571-580.



## Anexo 7

---

Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin:  
Bioavailability and relationship with soil and sediment properties

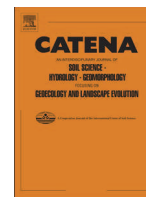
**Palleiro, L.**, Patinha, C., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M.,  
Taboada-Castro, M.T.

Catena, 144: 34-44 (2016)

**DOI:** 10.1016/j.catena.2016.04.019







# Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin: Bioavailability and relationship with soil and sediment properties



L. Palleiro<sup>a,\*</sup>, C. Patinha<sup>b</sup>, M.L. Rodríguez-Blanco<sup>a</sup>, M.M. Taboada-Castro<sup>a</sup>, M.T. Taboada-Castro<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Sciences, Centre for Advanced Scientific Research (CICA), University of A Coruña, 15071 A Coruña, Spain

<sup>b</sup> GEOBIOTEC, Geosciences Department, Aveiro University, Campus de Santiago, Aveiro 3810-193, Portugal

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 24 July 2015

Received in revised form 19 April 2016

Accepted 23 April 2016

Available online xxxx

### Keywords:

Metal fractionation

Availability

Soils

Land use

River sediments

Basin

## ABSTRACT

Comprehensive studies that examine the transfer of metals across soil–river bed sediment systems at the basin scale are scarce. An understanding of the distribution of metals among various fractions of soils and sediments within a basin is fundamental to understand their environmental behavior and, thus, to define watershed management plans. This study aims to determine the distribution of metals (Fe, Mn, Cu, and Zn) in topsoils under different land uses (cultivation, pastures, and forests) and river surface sediments in the upper Mero River basin (NW Spain) and to assess these metals' mobility and bioavailability in both environmental compartments to detect potential threats to crops and the water quality. Sequential extraction is used to fractionate the four metals into six fractions: soluble/exchangeable/specifically adsorbed, metals that are bound to Mn oxides, amorphous compounds, metals that are bound to organic matter, crystalline Al and Fe oxides, and residual metals (metals within the crystal lattices of minerals). The fractionation results for both soils and sediment indicate an abundance of metals in the residual fraction (except for Mn in soils) followed by relatively high percentages of oxide-bound fractions (mostly crystalline Fe oxides for both Fe and Zn, amorphous for Cu, and Mn oxides for Mn). On average, the Mn residual fraction in soils (30.2%) is only slightly exceeded by the Mn oxide fraction (34.7%). The land uses do not affect the sequence of metal-binding phases in soils, except for Mn, which is only slightly altered. The results also suggest that Fe, Mn, Cu and Zn in both soils and sediments are not readily mobile under current environmental condition and hence pose no threat to crops or the water quality. In overall terms, the mobility and bioavailability of the four metals (considering the sum of the three least mobile fractions, namely, organic matter, crystalline Al and Fe oxides, and residual) in the soils decrease in the following order: Mn > Cu > Fe > Zn. The same sequence occurs in the sediments, but the order between Fe and Zn is reversed. The soils and sediments that are studied cannot be considered polluted in terms of these metals because of their low levels and prevalence in the residual fraction, which is typical of contributions from natural sources and indicates the pedogenic/lithologic origin of these metals.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The concentration and distribution of metals in soils are influenced by several factors, such as the texture, organic matter content, drainage, soil horizons, and vegetation (Adriano, 2001). The overall content of metals in soils also depends on the geochemical nature of the parent material because soil inherits a certain quantity of elements from its parent rock that is then redistributed by pedological processes (Kabala and Szerszen, 2002). Elevated concentrations of metals in soils pose potential hazards to human health because of their toxicity and persistence in the environment (Nagajyoti et al., 2010; Sheng et al., 2012). Metals that enter aquatic environments become part of the water–sediment system, and their distribution processes are controlled by a dynamic set of physicochemical interactions and equilibria. Knowledge

of the total contents of metals in soils and sediments provides limited information regarding their potential behavior and bioavailability (Maiz et al., 2000; Gleyzes et al., 2002; Gao and Chen, 2012). Metals are associated with various soil and sediment components in different ways, and these associations determine their mobility and availability. Thus, metals can exist as water-soluble and exchangeable forms; precipitate in carbonates; occlude in Mn, Fe or Al oxides; bind to organic matter; or appear in residual phases (Tessier et al., 1979; Salomons and Förstner, 1980; Bradl, 2004; He et al., 2004). Water-soluble and exchangeable forms are considered readily mobile and available to biota, while metals that are incorporated into the crystalline lattices of clays appear relatively inactive. The other forms (precipitated in carbonates; occluded in Fe, Mn, and Al oxides; or complexed with organic matter) could be considered relatively active or firmly bound depending on the actual combination of physical and chemical properties of the soil or sediment (Shuman, 1985; Kersten and Förstner, 1989). Thus, the pH, texture, organic matter, clay mineralogy, and Fe–Mn oxides have

\* Corresponding author.

E-mail address: [laura.palleiro@udc.es](mailto:laura.palleiro@udc.es) (L. Palleiro).

been found to be the most important soil and sediment properties and components that influence the lability and biological uptake of metals (Salomons and Förstner, 1984; Ma and Rao, 1997). Some of these properties can be altered by tillage (Cattani et al., 2006; Lair et al., 2007). Shuman and Hargrove (1985) found that tillage had a greater effect on the distribution of Mn and Fe among soil fractions than on the distribution of Zn and Cu. These authors also reported that no tillage lowered the Mn in the exchangeable and amorphous Fe oxide fractions and raised Mn in the organic fraction compared to minimum tillage or conventional tillage. Generally, only a small fraction of metals is present in biota-available form under natural conditions (Kabata-Pendias, 2011). Changes in environmental conditions, such as the temperature, pH, redox potential and organic ligand concentrations, can cause the release of metals from the solid phase to the liquid phase and sometimes cause the contamination of surrounding waters (Sahuquillo et al., 2003).

Sequential extraction can provide information regarding the association degree of metals with different geochemical phases in soils and sediments and both mobile and stable fractions of metals, allowing us to assess their actual and potential mobility (Filgueiras et al., 2002; Sundaray et al., 2011). Fractionation is also useful to distinguish the metals' origin (lithogenic or anthropogenic); anthropogenic metals mainly occur as liable extractable fractions, whereas those from lithogenic sources are present in the residual fraction (Salomons and Förstner, 1980; Hooda and Alloway, 1994; Madrid et al., 2004).

Numerous fractionation techniques have been used for the sequential extraction of metals in soils and sediments, which varied in the number of fractions that were extracted (three to seven) and in the order and type of reagents that were used (Tessier et al., 1979; Shuman, 1985; Ure et al., 1993; Campanella et al., 1995; Cardoso Fonseca and Ferreira da Silva, 1998). Although commonly used chemical sequential extraction procedures are reasonably specific for most metals from soil and sediment, whether the soil use can modify the metal fractionation remains unclear, even though the land use is known to modify the total metal concentrations in soils and in aquatic systems (Xue et al., 2003; Das et al., 2009).

This study was conducted in the headwater of the Mero River basin (NW Spain) to (i) assess the concentrations and distributions of metals (Fe, Mn, Cu, and Zn) in the topsoil under different land uses (cultivation, pastures, and forests); (ii) investigate the relationship between soil properties and the geochemical fractions of metals; (iii) assess the concentrations and distributions of Fe, Mn, Cu, and Zn in river bed surface sediments; and (iv) identify the origin of these metals and assess their potential mobility and availability in both environmental compartments.

Fe and Mn were selected as indicators of natural processes and for their potential to influence the distribution of trace metals in the geochemical phases of soils and sediments, although enrichment in such metals may occur because of both natural processes and anthropogenic activities. Cu and Zn were investigated because they are trace metals, which usually have an anthropogenic origin. Although the headwater of the Mero River Basin is a rural area that is free from industrial activities, animal manures (cattle and pig slurries) and chemical fertilizers are frequently applied to agricultural soils. These products are known to include a variable proportion of metals (Cu and Zn, especially in pig slurry) as constituents or impurities (L'Herroux et al., 1997; Xue et al., 2003).

Notably, most of the published studies analyzed soils and sediments from different areas. However, analyzing the soils and sediments of water bodies within the same basin should enhance the interest of this study. Previous studies on this basin have shown that the transfer of metals from soils to surface waters is mostly mediated by association with suspended particulates (Palleiro et al., 2014a,b), with soil erosion processes being primarily responsible for sediment transport to the water course. However, the total contents and chemical forms in which these metals are associated with the bed sediments have not been studied. Sediments are generally considered to behave as a sink for metals in aquatic environments and frequently act as a source for their presence in waters, creating implications for basin management. On the other hand, this topic is important to study because the headwaters of both the

Mero River and Barcés River feed the Abegondo-Cecebre reservoir, which constitutes the only drinking water source of the city of A Coruña and its metropolitan area (approximately 400,000 inhabitants). In addition, this reservoir was declared a Special Area of Conservation and Site of Community Importance in the Natura 2000 Network. Possible degradation in the water and sediment quality in the headwater of the Mero River Basin will impact the drinking water quality and the entire ecosystem of Abegondo-Cecebre.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Study area

This study was conducted in the headwater of the Mero River Basin, which is a rural basin of 65 km<sup>2</sup> that is located in the northeastern A Coruña province (A Coruña, Galicia, NW Spain; Fig. 1). The geology of the drainage area is dominated by basic metamorphic schists from the Órdenes Complex (IGME, 1981), which formed from easily alterable minerals such as biotite (sometimes chlorite), plagioclase and amphiboles. The main soil types are classified as Umbrisols and Cambisols (IUSS Working Group WRB, 2015), which are usually deep because of intense weathering. The land uses include forests (53%), which mainly contain pine and eucalyptus; pastures (38%); cultivation (4%); and impervious areas (5%), which consist of streets, roads and single family homes that are not always connected to sewers, with their wastewaters being potential pollutants. Organic and inorganic fertilizers are commonly applied to 42% of the basin (agricultural area) throughout the year. Information on the load and distribution of metals in the waters of the Mero River can be found in Palleiro et al. (2014a) and Soto-Varela et al. (2014). The study area is located in a typical Atlantic (humid oceanic) climate zone with a mean annual rainfall of 1194 mm (historic series: 1983–2013) and mean annual temperature of 13 °C.

### 2.2. Sample collection of soils and sediments

Twelve topsoil samples (0–20 cm depth) were collected (after removing the litter layer and O-horizons in the forest soils), four for each land use (forests, pastures and cultivation) within the basin, so differences in the metals' distributions as a function of the soil use may be evaluated. The sampling sites for each land use were selected based on the proximity to the river (Fig. 1). This approach was adopted because previous studies of the Corbeira Basin, which is adjacent to the Mero Basin, have shown that zones that are close or well connected to the river are the dominant sediment source areas (Rodríguez-Blanco et al., 2010a). This phenomenon could likely occur in the Mero basin because both basins have similar characteristics. Around 4 to 6 representative subsamples were collected at each site and thoroughly mixed to obtain a composite sample for analysis.

River bed sediments were sampled at 4 points that were distributed along the upper course of the Mero River between the headwater of the river and the basin outlet, covering a distance of approximately 27 km (Fig. 1). Samples were collected under high flow conditions and labeled from S1 to S4; S1 was collected in the headwater and S4 at the basin outlet. The sediment samples were collected from the top 5 cm of the river bed with a small plastic shovel and taken to the laboratory in plastic containers. Around 4 to 6 representative subsamples were collected from each site and mixed to compose a unique sample.

Both the soil and sediment samples were air dried, mixed and sieved through a 2-mm nylon sieve. Special care was taken to avoid metal contamination. All the material was pre-cleaned with 0.01 M HNO<sub>3</sub> and rinsed with double-distilled water.

### 2.3. Soil and sediment physicochemical analysis and metal fractionation

The pH of each sample was measured in water (pH-H<sub>2</sub>O) and in KCl (pH-KCl) by using a 1:2.5 soil or sediment/solution ratio. The total

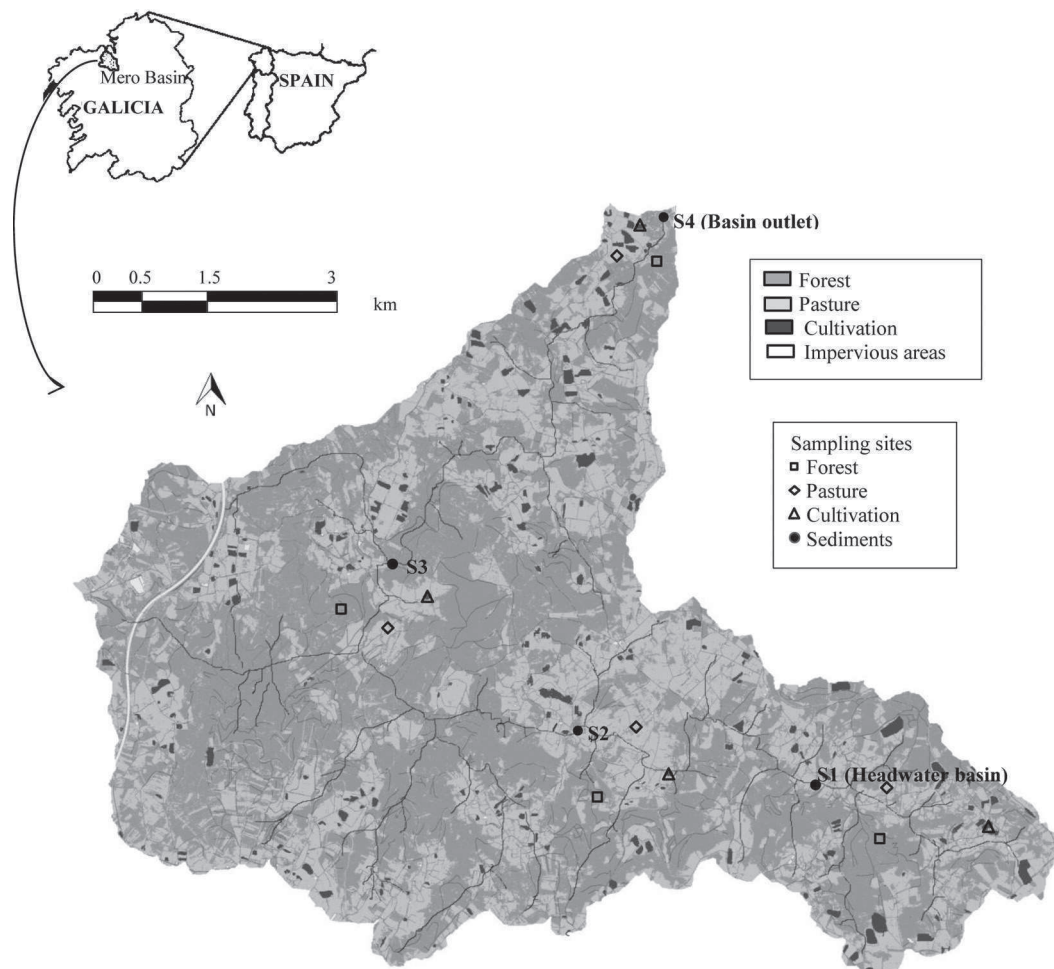


Fig. 1. Localization of the Mero River basin and types of land uses. The sampling sites in the basin are indicated.

organic carbon content (determined by oxidation with a mixture of  $K_2Cr_2O_7$  and  $H_2SO_4$  and titration with Mohr Salt), the nitrogen content (determined by wet digestion with  $H_2SO_4$  by the Kjeldhal method), and the grain size distribution were determined as per Guitián and Carballas (1976).

Metal fractionation was performed by using a six-step sequential extraction procedure called SEP, which was discussed by Cardoso Fonseca and Ferreira da Silva (1998). The following reagents were used: a) F1–ammonium acetate ( $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Ac}$ , pH of 4.5, continuous agitation for 600 min, room temperature) for water-soluble, exchangeable, specifically adsorbed and some carbonate-bound ions; b) F2–hydroxylamine hydrochloride ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , pH of 2, continuous agitation for 600 min, room temperature) for metals in Mn oxides; c) F3–ammonium oxalate in darkness ( $0.175 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pH 3.3, continuous agitation for 600 min, room temperature) for metals that were linked to amorphous compounds (organic amorphous compounds and non-crystalline hydrous oxides of Al and Fe); d) F4–hydrogen peroxide 35% for metals that were associated with oxidizable organic matter (shaking at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  until reaction stopped); e) F5–ammonium oxalate under ultraviolet radiation ( $0.175 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pH of 3.3, continuous agitation for 600 min) for metals that were associated with crystalline Al and Fe oxides; and f) F6–hot mixed acid ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ ) for metals that were embedded in the crystal lattices of minerals (residual fraction). The metal contents were measured by atomic absorption spectrophotometry with a GBC 906 AA apparatus, which involved the direct aspiration of the aqueous solution into an air-acetylene flame. The elements that solubilized

during the first step (F1) were considered to be in soluble, exchangeable and specifically adsorbed forms as the presence of carbonates is unlikely because of the acidic nature of the soils. This SEP was selected over other more widely used methods such as the Tessier scheme (Tessier et al., 1979), standard BCR (Ure et al., 1993) or Campanella et al.'s (1995) procedure because this process enables more detailed partitioning of metals, particularly among reducible fractions. This technique separates metals that are (i) easily reducible (bound to Mn oxides), (ii) bound to amorphous Fe oxides, and (iii) bound to crystalline Fe oxides, which may provide useful information regarding the soil/sediment under changing redox conditions (Naumeister et al., 1997) and in geochemical soil studies (Lair et al., 2007; Reis et al., 2012). Iron and manganese oxides, which can be present in soils and sediments as concretions, cement between particles or coatings on particles, are excellent substrates with large surface areas for adsorbing trace metals. The reduction of Fe (III) and Mn (IV) under anoxic conditions and their subsequent dissolution could release adsorbed trace metals. Another methodological advantage of the Cardoso Fonseca and Ferreira da Silva (1998) procedure compared to the method of Campanella et al. (1995) or the BCR is the extraction of residual fractions (not considered in the other two). Such extraction is performed with a mixture of aqua regia and HF, which provides the total metal concentration (not the pseudo-total) in the residual fraction. This procedure is necessary to ensure the complete decomposition of silicates (Agemian and Chau, 1975).

The accuracy and analytical precision in the determination of the total metal content in soils and sediments were examined by analyzing a reference material (NCS ZC 73004) and duplicate samples in each analytical set. The coefficients of variation for the various elements were as

follows: Fe – 4%, Mn – 2%, Cu – 2%, and Zn – 3%. The total concentrations of Fe, Mn, Cu and Zn were determined in separate soil/sediment samples, with 1 g of each digested in hot mixed acid (HCl + HNO<sub>3</sub> + HF), to verify the accuracy of the sequential treatment (sum of the sequential extractions). The overall recovery rates (sum of the six fractions/independent total concentrations) ranged from 80 to 110%, which indicates good agreement between the sum of all the fractions and the total concentration of a particular metal, which was measured directly.

The total content of metals (presented in the tables, figures and text) in both topsoil and sediments was considered as the sum of the six fractions that were extracted according to the ESP method (total concentration was not considered as a directly obtained value).

#### 2.4. Data analysis

ANOVA was performed to examine the effect of soil use on the mean concentrations of the total metals in the soils and mean concentrations of fractionated metals. In cases where the ANOVA results were significant, the mean values were compared by using the Tukey test. Pearson correlation analysis was applied to assess the relationship between the total metals and the physicochemical properties and between the mean concentrations of the metal fractions and the physicochemical properties.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. General soil characteristics

Table 1 shows data for some soil properties under different land uses. The soil pH was moderately acidic in the all soils, but the mean pH (in both water and KCl) was almost 0.9 units higher in the pastures and 0.6 units higher in the cultivated soils than in the forest soils, i.e., a statistically significant ( $p < 0.05$ ) difference, possibly because liming agricultural soils is a common management practice in the area. However, vegetation plays an important role in determining the acidification of soil. Certain species, mainly conifers, have been reported to acidify soil and, therefore, are associated with degrading processes, particularly in cold regions as reported by Augusto et al. (1998) and others. In Galicia, Calvo and Díaz-Fierros (1981) and Gómez-Rey and Calvo de Anta (2002) found that through-fall and stem-flow waters were more acidic in pine forests than in eucalyptus or oak stands. On the contrary, Molina et al. (1991), among others, ascertained that eucalyptus is a more acidifying species because of the high content of phenolic compounds in its leaves. In our case, the acidification of forest soils with pine and eucalyptus could also be the cause of the lower pH of forest soils compared to agricultural soils and especially pastures. The increase in pH (pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-pH<sub>KCl</sub>) ranged from 0.9 to 1.2, indicating the predominance of negative electric charges. The organic matter content was high in all the soils, independent of their use (Table 1). Despite the range of variations, this range was significantly higher ( $p < 0.05$ ) in the forest soils (mean: 14.3%) than in the cultivated soils (4.1%) because forest use favors the accumulation of organic matter, whereas pasture soils had intermediate levels (8.7%) despite the high input of organic matter (widespread use of cattle and pig slurry as fertilizers) and the almost total absence of tillage. These observations agree with the findings of Troitiño et al. (2008) for similar circumstances in the same region, which were attributed to the higher biological activity that occurs in these ecosystems. These results also seemed to occur in our case as

inferred from the lower C/N ratio of pasture soils compared to forest soils. The total nitrogen (N) content followed a similar pattern to that of organic matter (Table 1) representing an average of 93% and 65%, respectively, of the N content from forest soils in pasture soils and cultivation. The C/N ratio is considered an indicator of the quality of soil organic matter; the higher the value of said ratio, the more recalcitrant the soil (Parr and Papendick, 1978). The C/N ratio decreased in this order: forest soils (19) > pasture (13) > cultivation soils (10). This sequence indicates that the organic matter in forest soils is poorly decomposed and promotes accumulation, while the decomposition rate in agricultural soils (lower C/N than in forest soils) and particularly in cultivation soils is higher than that in forest soils, which promotes degradation. The texture was quite similar for all three uses and mainly in silt and silty-loam, which was expected because schist was the soil parent material in the study area.

#### 3.2. Total metal contents of the soils and relationship with soil properties

Table 2 shows the metal concentrations in the topsoil of the Mero River and the values for the C-horizon soils in the basin, surface horizons of natural soils over the schists in the “Órdenes Complex” in the surrounding area, and world data. The average abundance order of the metal contents in the topsoil was (mg kg<sup>-1</sup>) Fe (36,976) >>> Mn (876.1) >>> Zn (76.4) > Cu (23.6). A similar pattern was found in the C-horizon of catchment soils (Gutián et al., 1992). The predominance of ferromagnesian minerals (biotite, chlorite and amphiboles) in the parent material (biotite schists) of the catchment soils justifies the presence of these metals in the soil. No significant differences existed between the mean concentrations of both Fe and Cu among the three land use types (Table 3). However, Mn and Zn were significantly higher ( $p < 0.05$ ) in cultivation (1055 and 87.7 mg kg<sup>-1</sup>) and pasture soils (933 and 80.5 mg kg<sup>-1</sup>) than in forest soils (624.8 and 57.8 mg kg<sup>-1</sup>). In any case, the mean value of each metal in the topsoil of the Mero catchment soils was lower than the mean that was proposed for the world's soils and the mean concentrations that were reported in the Geochemical Atlas of Galicia (Gutián et al., 1992) for the C-horizon of the soils in the study area (Table 2), except for Mn and Cu, which very slightly exceeded (approximately 1.2 times higher) the C-horizon values. The discrepancies that occur for Mn and Cu may be explained by the effects of pedogenesis or could also indicate that these elements partly originate from a source that is not lithogenic. The latter seems unlikely because, in both cases, the mean and upper extreme of the range are within the range that is found in the surface horizons of natural soils over the same parent materials in the surrounding area; the Mn range is 105–2325 mg kg<sup>-1</sup> and the Cu range is 3–89 mg kg<sup>-1</sup> (Macías et al., 1993).

A correlation analysis among the total metals only revealed significant correlations between Fe and Zn ( $r = 0.68$ ,  $p < 0.01$ ), which could indicate an analogous origin for these metals.

An analysis of the correlations between the total metals and soil properties indicated that the soil pH, which has a strong influence on metal adsorption, retention and movement in soil profiles (Harter, 1983), was positively correlated with Zn ( $r = 0.67$ ;  $p < 0.01$ ), which suggests that an increase in the soil pH favors Zn retention within the soil. Apart from Zn, no other elements showed significant correlations with the pH. Fe, Cu and Zn were negatively correlated ( $p < 0.01$ ) with the sand content ( $r = -0.92$ ,  $-0.66$ , and  $-0.74$ , respectively) and

**Table 1**

Mean ± standard deviation of the main topsoil characteristics in the study area according to land use. Different letters within the columns correspond to significant differences ( $p < 0.05$ ) among the land uses. The number of samples per land use was 4.

Land use	pH-H <sub>2</sub> O	pH-KCl	Organic matter %	N%	C/N	Sand (2 mm–50 μm) %	Silt (50–2 μm) %	Clay (< 2 μm) %
Cultivation	5.7b ± 0.5	4.5b ± 0.4	4.1b ± 1.2	0.3a ± 0.19	10a ± 5	31a ± 4	47a ± 3	22a ± 3
Pasture	6.0b ± 0.4	5.0b ± 0.4	8.7ab ± 4.0	0.43a ± 0.25	13a ± 6	29a ± 3	48a ± 4	23a ± 4
Forest	5.1a ± 0.3	4.1a ± 0.2	14.3a ± 4.4	0.46a ± 0.12	19a ± 9	31a ± 2	41a ± 7	28a ± 6

**Table 2**  
Metal concentrations in the topsoil, suspended sediments, and bed sediments of the Mero River. The values for the C-horizon soils of the basin, surface horizons of natural soils over the schists in the “Órdenes Complex” in the surrounding area, and world data are also shown for comparison. The values are means, with their ranges in parentheses. The units are in mg kg<sup>-1</sup>.

	Fe	Mn	Cu	Zn
Mero River topsoil	36,976 (27,762–45,049)	876.1 (327–1271)	23.6 (16.1–30.7)	76.4 (52.7–101.3)
C-horizon soils <sup>a</sup>	52,500	750	20	300
Surface horizons of natural soils in the surrounding area <sup>b</sup>	–	535 (105–2325)	26 (3–89)	58 (22–132)
World soils <sup>c</sup>	40,000	10,000	30	90
Mero River suspended sediment (flow-weighted) <sup>d</sup>	59,850	4050	191	1365
Mero River bed sediment	27,737	756	15.7	61.2

<sup>a</sup> Guitián et al. (1992).

<sup>b</sup> Macías et al. (1993).

<sup>c</sup> Martin and Whitfield (1983).

<sup>d</sup> Palleiro et al. (2013).

positively correlated ( $p < 0.01$ ) with the sum of the clay and silt ( $r = 0.92, 0.66, \text{ and } 0.74$ ), which indicates that the major fractions that were associated with these metals were the finest fractions of the soil. Mn followed the same trend as Fe, Cu and Zn with respect to the grain size, although the correlations were not statistically significant. Fine particulate fractions have been reported to exhibit a strong correlation with metals because of their large surface area and high absorption capacity (Horowitz and Elrick, 1987; Hu et al., 2013). No significant relationship between the total metals and organic matter content was observed.

### 3.3. Sequential extraction of metals in soils

The metal contents for the three soil uses and for each fraction of the sequential extraction are listed in Table 3 and as percentages of the total elements in Fig. 2. The metal distributions in the different phases of the sequential extraction varied for each element and for each land use, although some general tendencies could be observed. A relatively wide range of concentrations for each metal and each land use could also be seen (Table 3). These results can be explained by local variations in the general properties of the sampling area.

#### 3.3.1. Iron

Fe exhibited distributions over all the analyzed geochemical phases, with the highest proportions in the residual fraction (58.9% on average), assuming that this element mainly occurs in the inner lattice positions of the minerals and clay mineral matrices. Its non-residual fraction was markedly dominated by crystalline forms (23.4%; 8625 mg kg<sup>-1</sup>) and, to a lesser extent, by amorphous forms (14%; 5175 mg kg<sup>-1</sup>); the Fe that was associated with Mn-oxides was very low (2% of total Fe content). Very small contributions from both the soluble/exchangeable/specifically adsorbed fraction (1.2%, 408 mg kg<sup>-1</sup>) and the fraction that was bound to oxidizable organic matter (0.5%, 183 mg kg<sup>-1</sup>) was recorded. The distribution pattern of Fe was similar among all the land uses. However, forest soils had a significantly lower contribution of residual fraction (51.3%) to the total Fe concentration compared to the other uses (pastures: 60.3%; cultivation: 65.1%). This result indicates the higher liberation of Fe to non-residual fractions in the forest soils (particularly to the crystalline fraction: 28.9% for forests and approximately 21% for the other uses) than for the remaining uses, probably because the more acidic conditions and higher production of organic acids in forest soils favor the weathering of ferromagnesian minerals and release Fe (Adriano, 2001). The other fractions showed no significant differences among the uses.

The organic fraction that is released during the oxidizable step is not considered to be bioavailable because this fraction is thought to be associated with stable high-molecular-weight humic substances that slowly release small amounts of metals (Singh et al., 1998). The negligible presence of Fe in the oxidizable organic matter fraction (Table 3; Fig. 2) revealed the poor formation of stable Fe-organic matter complexes

despite the relatively high content of organic matter in these soils (Table 1). This result occurred because not all organic matter fractions are similarly active in their retention of metals. A correlation analysis showed that the oxidizable organic matter fraction did not practically correlate with the organic matter content, while the F1 fraction (water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed) was correlated with this soil component ( $r = 0.66, p < 0.01$ ). Despite the limited effect of organic matter on the retention of Fe in all the soils in this study, these results suggest a greater influence of organic matter on binding Fe, either by providing ionic exchange sites (labile bonds) or specific adsorption sites (some stability bonds) against the formation of highly stable complexes with this metal. In fact, the highest amounts of the F1 fraction were found in forest soils (507 mg kg<sup>-1</sup>; 1.5%), which agrees with their higher organic matter content, followed by pasture (454 mg kg<sup>-1</sup>; 1.3%) and cultivation soils (263 mg kg<sup>-1</sup>; 0.7%). In a previous study that involved the same soils, Palleiro et al. (2016) found a greater proportion of Al than Fe in the water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed, amorphous and oxidizable organic matter fractions. These authors also found significant and positive correlations between both these Al fractions and the total Al and organic matter contents. The greater trend of Al to combine with soil organic matter (Oades, 1989) was probably the cause of the low presence of Fe that was bound to organic matter in the surface soil horizons of the Mero catchment.

From a mobility standpoint, the first fraction can release its metal loads by lowering the pH, so this fraction is the most mobile and potentially the most dangerous of all the fractions. The last three fractions of the SEP (F4 + F5 + F6) are considered more immobile than the first three (F1 + F2 + F3). Fe mainly occurred in the most resistant phases (F4 + F5 + F6: 82.8% average for all soils), such as silicates and crystalline Fe-oxides. Fe in so-called more soluble soil phases only constituted 17.2% of the total Fe on average and was always higher in forest soils than in the other two soil types. Some significant correlations were found, particularly for the residual fraction, when the relationships among the different Fe fractions and the relationships between these and the total Fe amounts were analyzed. As expected, this fraction was positively correlated with the total Fe ( $r = 0.80; p < 0.01$ ), confirming the natural source of Fe in these soils. The residual fraction was also inversely correlated with the amorphous-Fe fraction ( $r = -0.81; p < 0.01$ ) and with the oxidizable organic matter fraction ( $r = -0.71; p < 0.01$ ).

#### 3.3.2. Manganese

Mn was distributed over all the phases except in the oxidizable organic matter fraction (Table 3; Fig. 2). The lack of Mn in this last fraction is not surprising because the literature states that Mn is less readily complexed by organic ligands than Fe and Al (Laxen et al., 1984; Adriano, 2001). On average, the highest proportions of Mn were extracted with NH<sub>2</sub>OH·HCl (F2) and associated with the Mn-oxide fraction (34.7% on average; 308 mg kg<sup>-1</sup>). This result is consistent with those by Rico et al. (2009) and Obrador et al. (2007) for acidic

**Table 3**  
Mean and ranges of metal contents ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) for each soil use, which were extracted from each step of sequential extraction, and the sum of the metal concentrations from all steps. For each element, different letters within each row correspond to significant differences ( $p < 0.05$ ) among uses. The number of samples per land use was 4.

Fractions	Fe			Mn			Cu			Zn		
	Cultivation	Pasture	Forest	Cultivation	Pasture	Forest	Cultivation	Pasture	Forest	Cultivation	Pasture	Forest
F1	263a	454a	507a	36.6a	65.5a	59.5a	< DL	< DL	< DL	2.3a	2.7a	2.1a
	203–325	211–706	475–543	33.8–41.9	30.4–41.9	32.7–90.69				1.7–3.4	1.6–4.3	1.7–2.7
F2	583a	805a	747a	394.2a	341.9ab	188.2b	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
	464–700	579–1268	610–909	327.4–485.1	251.7–483.9	52.6–340						
F3	4578a	5334a	5614a	261.4a	217.1a	113.6a	6.6a	5.8a	5.6a	4.1a	6.0a	6.9a
	3813–5794	3518–7546	3766–6483	167.9–370.9	95.9–388.3	28.0–244.4	2.7–11.4	5.2–8.8	3.7–7.1	2.5–6.6	2.6–11.4	5.0–11.3
F4	124a	247a	179a	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
	112–127	104–408	97–265									
F5	8299a	7269a	10308a	42.9a	56.8a	55.6a	< DL	< DL	< DL	9.3a	10.6a	9.1a
	631–12,220	794–10,231	8150–11,476	28.1–51.6	29–127.1	27.8–96.5				6.2–10.5	8.7–13.2	7.7–10.2
F6	25,824a	21,498ab	18,295b	320a	251.8a	207.9a	19.0a	17.9a	16.0a	72.0a	61.2ab	39.7b
	24,657–27,390	10,254–29,514	13,811–26,087	250.1–418.6	167.6–362.5	125.9–274.3	12.7–19.3	15.7–20.2	12.4–20.7	53.1–83.1	34.8–87.6	35.2–44.9
Sum of fractions	39,671a	35,607a	35,650a	1055.1a	933.1a	624.8b	25.6a	23.7a	21.6a	87.7a	80.5a	57.8b
	31,983–45,049	27,762–44,953	32,460–42,579	928–1182	696–1271	327–951	19.7–30.7	21.2–25.7	16.1–26.8	65.8–97.8	57.7–101.3	52.7–61.2

F1: soluble/exchangeable/specifically adsorbed; F2: Mn oxides; F3: amorphous compounds; F4: oxidizable organic matter; F5: crystalline compounds; F6: residual; DL: detection limit.

agricultural soils from Central Spain, where the contribution of the Mn-oxide fraction comprised 30.9% on average (ranging from 13 to 51%) of the total content. Next to the Mn-oxide fraction, residual phases (30% on average;  $259.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) were the phases with the largest share of Mn in the studied soils, followed by the amorphous Fe-oxide fraction (22.1% on average;  $197 \text{ mg kg}^{-1}$ ). The water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed and crystalline Fe oxide fractions, which were present in similar proportions (approximately 6.5% on average), had limited contributions to the total Mn. Therefore, the general trend for the Mn fractions in the topsoil was as follows: Mn bound to Mn oxides > residual amorphous Fe oxides > soluble/exchangeable/specifically adsorbed  $\approx$  crystalline Fe oxides, except for the forest soils, in which the Mn-oxide fraction (30%,  $188 \text{ mg kg}^{-1}$ ) was slightly lower than the residual fraction (33%,  $207.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ). On the other hand, the Mn-oxide fraction showed significantly higher values in cultivated soils (mean: 37.4%;  $394.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) than in forest soils (mean: 30%,  $188 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and higher values, although not statistically significant, in cultivated soils than in pasture soils (mean: 36.6%;  $341.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and in pasture soils versus forest soils. The differences between forest use and cultivation could be explained by the differences in the pH and organic matter values between both land uses because the most acidic pH and the largest organic matter content of the forest soils probably facilitate Mn mobilization to other more mobile forms. The larger proportion of soluble/exchangeable/specifically adsorbed fractions in the forest soils (mean: 9.5%,  $59.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) compared to cultivation (mean: 3.5%,  $36.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) could support this hypothesis. However, other processes cannot be excluded. Shuman and Hargrove (1985) showed that soil tillage causes the transformation of soil Mn from exchangeable forms to less mobile oxide and residual forms by increasing aeration. The addition of fertilizers to agricultural soils could also increase the amount of easily reducible forms (Mn oxides).

Simple linear correlation analysis between the Mn fractions and soil components showed a positive relationship between the F1 fraction of Mn (soluble/exchangeable/specifically adsorbed) ( $r = 0.60$ ,  $p < 0.05$ ) and clay content in the soil, indicating that clay minerals could retain Mn in the form of exchange cations and/or specific adsorption, while the organic matter content was negatively correlated with the residual fraction ( $r = -0.58$ ;  $p < 0.05$ ). On the other hand, Mn that was associated with the amorphous fraction was also negatively correlated with the organic matter content ( $r = -0.53$ ;  $p < 0.05$ ). Because the oxalic acid-ammonium oxalate (in the dark) that was used in phase F3 could dissolve both amorphous organic forms and non-crystalline hydrous oxides of Al and Fe (inorganic amorphous compounds) (Shuman, 1982) and release Mn and other metals that are bound to these soil components, the relationship between the amorphous fraction and organic matter could suggest that Mn is preferably associated with amorphous inorganic compounds instead of amorphous organic compounds. A comparison of soil uses revealed that the highest proportions of this fraction were found in cultivated soils (24.8% on average), which agrees with their lower organic matter content, followed by pasture (23.3% on average) and forest soils (18.2% on average).

The presence of up to a mean proportion (for all soils) of 63.5% ( $559.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) of total Mn in the first three extracted fractions (in more labile forms) indicates that most of the Mn in the topsoil of the Mero basin was potentially phytoavailable and bioavailable and therefore more likely to be solubilized than the Mn that was associated with the most resistant fractions (F5 + F6). However, only 6.7% of the total Mn content was present in extremely labile forms (F1 fraction). Mn compounds are known for their rapid oxidation and reduction under variable soil environments, so oxidizing conditions may greatly reduce the availability of Mn and associated metals, whereas reducing conditions may facilitate the availability of these elements even up to the toxic range (Kabata-Pendias, 2011). Although the solubilization of potentially bioavailable forms of Mn under current conditions seems unlikely, environmental conditions that induce important changes in redox processes or in acid-

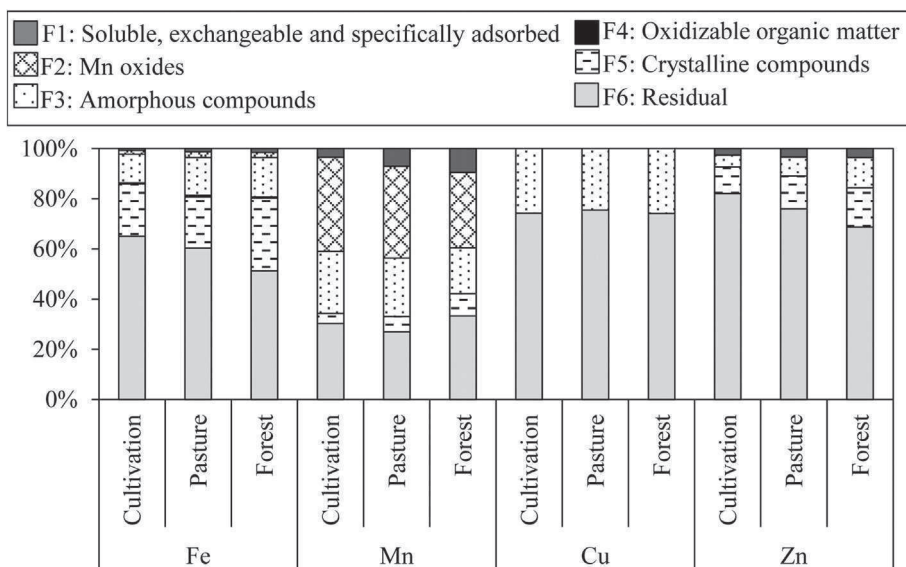


Fig. 2. Mean percentages of the metal forms that were obtained from successive stages of the sequential extraction for different land uses.

base conditions will therefore influence the liberation of this metal into the surroundings (Watmough et al., 2007).

### 3.3.3. Copper

Cu was only present in the residual and amorphous phases, with a noticeable preference for residual forms (mean for all soils: 74.6%, 17.6 mg kg<sup>-1</sup>), which accumulate from soil minerals. However, Cu that was associated with amorphous fractions (mean: 25.4%; 6 mg kg<sup>-1</sup>), which represents the reactive Cu pool and the fraction of potentially more mobile Cu in these soils, still had a noticeable contribution to the total Cu content. The land use did not appear to significantly affect this sequence in terms of the concentration and proportion (Table 3). High Cu contents in residual fractions are often described in soils (McLaren and Crawford, 1973; Ramos et al., 1994). On the other hand, McLaren and Crawford (1973) indicated that the adsorption of Cu to Fe oxides may be an important control of Cu levels. The high surface area and adsorbing capacity of Fe oxides and the ability of Cu to replace Fe (II) in some Fe oxides may be responsible for such adsorption (Taylor, 1965).

The Cu that was extracted in the F3 phase was not correlated with the organic matter and only correlated positively with silt ( $r = 0.53$ ;  $p < 0.05$ ), which could suggest that the Cu in the F3 fraction was associated with amorphous inorganic materials. The contribution of this fraction to the total Cu content was comparable to that in the surface horizons of uncontaminated cultivation soils (33%) from other areas of the Galician region (Graña et al., 1991). The relative importance of Cu that is bound to inorganic amorphous fractions compared to the absence of Cu in crystalline fractions can be explained by the lower affinity of crystalline colloids for Cu compared to inorganic amorphous materials (Adriano, 2001; Agbenin and Olojo, 2004). This fact was also reported for uncontaminated cultivation soils in Galicia (Graña et al., 1991), although the differences between the two fractions were less pronounced than those in our soils.

The residual fraction was positively correlated with the total Cu ( $r = 0.81$ ,  $p < 0.01$ ), which could indicate a lithological source for the Cu in these soils. The amorphous fraction was significantly correlated with the total Cu ( $r = 0.60$ ,  $p < 0.05$ ). This result was expected because non-crystalline hydrous oxides of Al and Fe (together with soil organic matter) were the most active components of the soils in terms of Cu retention. Although numerous authors have described the pronounced tendency of Cu to form highly stable organic complexes (McLaren and Crawford, 1973; Senesi et al., 1989; Barona et al., 1999; Kabata-Pendias, 2011), the Cu distribution in these soils contrasted with the general trend because the distribution was not detectable in the oxidizable

organic matter fraction. The lack of Cu that was bound to organic matter in these soils is consistent with the low values that were reported by Graña et al. (1991) for uncontaminated cultivation soils in Galicia, in which the Cu that was bound to the organic fraction (extracted with sodium pyrophosphate) only reached 5%.

The Cu fractionation results indicate that the residual fraction was predominant and could hardly be mobilized from soil. However, iron oxides in soil can alter Cu mobility (McBride et al., 1998), so one should bear in mind the potential influence of the amorphous fraction, which constitutes the second most abundant Cu fraction in these soils, on the distribution of this metal, especially under more acidic or strongly reducing conditions.

### 3.3.4. Zinc

Zn followed a similar sequential pattern to Fe but was not detected in the oxidizable and Mn-oxide phases (Table 3), although oxides of Mn, Fe and, to a lesser extent, Al are traditionally considered excellent metal scavengers as either strong adsorbents or co-precipitating matrices (Kabata-Pendias, 2011). Zn was concentrated in the residual fraction (75.6% on average), which suggests that this metal was strongly fixed within crystalline silicate lattices and was not easily mobilized; these results match those of Graña et al. (1991) for uncontaminated cultivation soils in Galicia (66% of total Zn). Other authors such as Ma and Rao (1997) also highlighted the importance of this fraction in uncontaminated soils, measuring up to 98% of its total content. Among the non-residual forms, the crystalline fraction (13.1%) (Al and/or Fe oxides), which is also essentially considered a poorly reactive fraction, and, to a lesser extent, the amorphous fraction (8.1%) prevailed, both with similar values to those from uncontaminated cultivation soils (Graña et al., 1991). The scarcity of crystalline Al compounds in these soils (9.6% of the total Al, estimated by using the same SEP as that in this work) (Palleiro et al., 2016) compared to Fe crystalline forms (23.4% of the total Fe) suggests that the Zn that was incorporated in the crystalline fraction was predominantly associated with crystalline Fe. Other investigators have also reported the dominance of Fe oxide-bound Zn in non-residual forms (Ramos et al., 1994; Nachtegaal and Sparks, 2004; Kabala et al., 2011). Shuman (1976) showed that Fe oxides adsorb considerable quantities of Zn; these oxides may also occlude Zn in the lattice structures. On the other hand, the relative abundance of Zn that is bound to Fe oxides and its absence in Mn oxides, as indicated above, may be explained by the greater abundance of Fe versus Mn in these soils (Table 2). The water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed fraction was the smallest fraction of Zn and did not exceed 3.5% (2.4 mg kg<sup>-1</sup>) of the total Zn on average.

Such a low proportion suggests that only a small fraction of Zn was present in the soils as extremely labile forms, which are the most likely to reach the soil solution in the short term. Even when considering the sum of the most and moderately labile fractions (F1 + F3), the potentially bioavailable fraction of Zn remained low (11%, corresponding to  $8.1 \text{ mg kg}^{-1}$  of Zn). In contrast, more stable fractions (residual and crystalline Fe oxides) remained high. According to Stanton and Burger (1967), the Fe oxides in soils play a predominant role in limiting Zn availability to plants that grow directly in soil, partially because of the high stability constants of Zn oxides.

The sequence of the Zn distribution was the same for all land uses: residual  $\gg$  crystalline oxides > amorphous compounds > water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed. The only significant variation ( $p < 0.05$ ) between land uses was with the residual fraction, which was lower in forest soils ( $68.7\%$ ;  $39.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) compared to cultivated soils ( $82.1\%$ ;  $72 \text{ mg kg}^{-1}$ ), suggesting a higher liberation of Zn to non-residual fractions in the first because of compensation from a higher proportion of amorphous forms (12% in forests vs. 4.7% in cultivation) and, to a lesser extent, crystalline forms (15.7% versus 10.6%) (Table 3; Fig. 2).

Some correlations were found with respect to the relationship between the Zn fractions and soil properties. Thus, positive and significant correlations between the amorphous fraction and organic matter ( $r = 0.71$ ,  $p < 0.01$ ) and negative correlations between the residual fraction and organic matter ( $r = -0.65$ ,  $p < 0.05$ ) were observed, which suggests that increases in the organic matter decreased the residual Zn and increased the Zn that was bound to the amorphous fraction. Residual Zn, similar to the total Zn as mentioned in Section 3.2, was also positively correlated with pH ( $r = 0.73$ ;  $p < 0.01$ ), which occurred because high pH favors the immobilization of this metal in soil (Sims and Patrick, 1978). An inverse correlation between Zn that was associated with crystalline Fe oxide fractions and the sand content ( $r = -0.60$ ,  $p < 0.05$ ) and a positive correlation between this Zn fraction and the silt + clay contents ( $r = 0.60$ ,  $p < 0.05$ ) were obtained. These results indicate that the crystalline Fe oxide scavengers of Zn in these soils were among the fractions with fine grain sizes.

In overall terms, the metal fractionation results suggest that the mobility and bioavailability of the four metals (considering the last three fractions) decreased in the following order: Mn (36.5%) > Cu (74.6%) > Fe (82.8%) > Zn (88.7%), which indicates that Mn was potentially more bioavailable than the other metals. The relatively low total metal concentrations and higher percentages of metals in the residual fractions indicate their lithogenic origin and do not generally constitute an environmental risk. The stable nature of these mineralogical compounds and the fact that the metals were bonded firmly within mineral lattices restricted the bioavailability of these metals (Tessier et al., 1979).

### 3.4. General sediment characteristics

The general characteristics of the river bed sediments are shown in Table 4. The sediments had higher pH than the soils, with an average value of 6.64 (range 6.4–6.8), i.e., close to neutral, with increases in the pH (pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-pH<sub>KCl</sub> ranged from 1.5 to 2 units) also being greater. The mean organic matter content (9.5%; range: 4.5–19.3%) and mean N content (0.27%) were similar to the mean value of the soils. The C/N ratio was high (mean: 19) and similar to that for the forest soils in the basin. The dominant grain size fraction was the sand fraction (> 60% on average, ranging from 57.4–73.3%), followed by the silt fraction (20.1% on average) and the clay fraction (15.0% on average), providing sandy loam texture that contrasted with silt and silty-loam texture of the soils (Table 1).

### 3.5. Total metal concentrations in the sediments

The average contents of the total metals in the river bed sediments followed the same order of abundance as in the catchment soils ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): Fe (27,737)  $\gg$  Mn (756)  $\gg$  Zn (61.2) > Cu (15.7). However, the metals' concentrations were slightly lower with respect to

**Table 4**  
Summary of the selected properties for the bed sediments.

Sampling points	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	Organic matter (%)	Total nitrogen (%)	C/N	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)
S1	6.41	4.86	4.54	0.16	16	69.73	16.8	13.42
S2	6.71	4.68	9.17	0.25	21	73.34	13.80	12.86
S3	6.81	5.02	5.19	0.17	18	59.28	23.90	16.82
S4	6.61	5.12	19.26	0.49	23	57.41	25.72	16.87
Mean	6.64	4.92	9.54	0.27	20	64.94	20.06	14.99

their corresponding average values in both the topsoils (reductions of 25%, 14%, 20% and 33% for Fe, Mn, Cu and Zn, respectively, relative to those of the soils) and C-horizons (Table 2). The coarse texture of the bed sediments may have contributed to the lower retention of metals with respect to the soils (silt and silty-loam textures) because coarse particles are less efficient than fine particles at retaining metals (Horowitz and Elrick, 1987). This phenomenon is attributed to the high specific surface areas of the finest fractions, which consequently favor adsorption processes. Moreover, the average concentrations of metals in the sediments were considerably lower than the flow-weighted mean metal concentrations in the suspended sediment of the Mero River (reductions of 53%, 81%, 95%, and 92% for Fe, Mn, Cu and Zn) (Table 2). The metals showed a concentration factor in the suspended sediments of the Mero River of more than 150% (162% for Fe, 362% for Mn, 709% for Cu and 1687% for Zn) relative to the soils. These results occurred because soil erosion mainly transports finer particles, which contain relatively high concentrations of metals, as has been previously inferred from the positive correlations between the total metal concentrations and the fine fractions of soils. Several studies have shown the importance of suspended particulate matter as a carrier for Fe, Mn and other trace metals in both the Mero Basin (Palleiro et al., 2012, 2014b; Soto-Varela et al., 2014) and other areas (Shafer et al., 1997; Ollivier et al., 2011). No consistent variations in the metal concentrations of the bed sediments were observed along the watercourse (Fe ranged between 24,245 and 33,790  $\text{mg kg}^{-1}$ , Mn between 607 and 900  $\text{mg kg}^{-1}$ , Cu between 14.9 and 16.4, and Zn between 57.9 and 68.5; Table 5). This fact may indicate a natural origin for these metals, which were mainly derived from erosion, transport, and sediment processes, as is typical in a drainage basin and as reported by Delgado et al. (2010) for another basin in the Iberian Peninsula. The small differences between sampling points could be explained by the greater management of the adjacent lands than the upstream land uses because the basin's landscape is a mosaic of different land uses and because the Mero River has a low transport capacity for suspended sediments, as denoted by the in situ visualization of angular grains. In this basin, the major transfer of metals to the river occurs during flood events, particularly when combined with moments of turbulence in the waters (Palleiro et al., 2014a, b). Similar patterns were observed for nutrients (Rodríguez-Blanco et al., 2010b, 2013, 2015) and metals (Soto-Varela et al., 2015) in the Corbeira catchment.

The total concentrations of Fe, Mn, and Zn in the bed sediments were positively correlated among each other ( $r$  Fe-Mn: 0.81,  $p < 0.01$ ;  $r$  Fe-Zn: 0.99,  $p < 0.01$ ;  $r$  Mn-Zn: 0.79,  $p < 0.05$ ). These correlations may suggest a common origin or a similar geochemical behavior for these metals. In addition, the origins of these relationships can be explained by the interactions or reactions that occur between these metals in soils. The total metal concentrations in the studied bed sediment did not indicate any significant dependence on the pH, grain size or organic matter content, probably because of the insufficient number of cases, although the concentrations of the metals could have also been affected by other components or sediment properties beyond those that were addressed here.

### 3.6. Sequential extraction of metals in the sediments

The ranges and mean concentrations for each metal fraction are summarized in Table 5, and the average percentages of the fractions



**Table 5**

Mean and ranges of the metal contents ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) for the different fractions from the sequential extraction in the bed sediments. The number of samples was 4.

Fractions	Fe	Mn	Cu	Zn
F1	783 522–823	158 131–201	< DL	4.3 3.7–5.8
F2	619 571–641	170 61–312	< DL	2.8 2.5–3.0
F3	2792 2656–3016	45 26–63	3.4 2.5–4.3	4.2 3.3–5.0
F4	127 101–164	< DL	< DL	< DL
F5	4693 3494–5895	23 17–28	< DL	7.5 6.5–8.9
F6	18,723 15,114–23,826	360 224–561	12.3 11.1–13.1	42.4 37.5–51.1
Sum of fractions	27,737	756	15.7	61.2

F1: soluble/exchangeable/specifically adsorbed; F2: Mn oxides; F3: amorphous compounds; F4: oxidizable organic matter; F5: crystalline compounds; F6: residual; DL: detection limit.

for each metal are shown in Fig. 3. The metals' distributions in the different geochemical phases of the sediments follow a similar pattern to the soils for Fe, Cu and, to a lesser extent, Zn, both in terms of the order of abundance and the contribution to the total content, while Mn exhibited some differences. Thus, Fe, Cu and Zn were characterized by the predominance of the residual fraction in all the sampling points (Fe: 67.5%, 18,723  $\text{mg kg}^{-1}$ ; Cu: 78.3%, 12.3  $\text{mg kg}^{-1}$ ; Zn: 69.3%, 42.4  $\text{mg kg}^{-1}$ , on average) and the fraction that was associated with Fe oxides, with crystalline and/or amorphous phases (mainly the crystalline fraction for Fe and Zn and only the amorphous fraction for Cu) being the second most important in the binding of these metals in the sediments, in accordance with the results for the soils. On the contrary, the fraction that was associated with Mn oxides, i.e., with easily reducible oxides, was irrelevant for Fe and Zn and absent for Cu. These findings again show the relative importance of Fe oxides versus Mn oxides in the retention processes of these metals, probably because of the greater abundance of Fe versus Mn in these sediments. The importance of Fe oxides as scavengers of Zn in freshwater sediments was also highlighted by Whitney (1975), among others. A low contribution from the extremely labile fraction (water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed) for Fe (2.8%, 783  $\text{mg kg}^{-1}$  on average) and a slightly higher contribution from Zn (7%, 4.3  $\text{mg kg}^{-1}$ ) were observed.

In summary, the distributions of Fe, Cu and Zn were as follows: (Fe): residual > crystalline > amorphous > water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed  $\approx$  Mn oxides > oxidizable organic matter; (Cu): residual > amorphous; and (Zn): residual > crystalline > water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed  $\approx$  amorphous > Mn oxides.

The distribution of Mn in the sediments exhibited the following sequence: residual (47.5%, 360  $\text{mg kg}^{-1}$ ) > Mn oxides (22.5%, 170  $\text{mg kg}^{-1}$ ) > water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed (21%, 158  $\text{mg kg}^{-1}$ ) > amorphous (6%, 45  $\text{mg kg}^{-1}$ ) > crystalline

(3%, 23  $\text{mg kg}^{-1}$ ). The most prominent changes in Mn in the sediments with respect to the soils were the considerable decrease in Mn that was associated with amorphous compounds (16% less than in the soil) and, to a lesser extent, Mn oxides (8% less than in soil) and the increase in Mn in the water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed fraction. The increase in extremely labile forms of Mn in the sediment may be understood as a result of Mn mobilization in the sediments (Kersten and Förstner, 1989). The Mn was probably solubilized as a result of the reduction of Mn oxides and amorphous compounds, which were subjected to continuous changes in their redox state because of water flow changes and organic matter decomposition. Subsequently, the soluble Mn could have bound to the sediments by ion exchange processes and/or specific adsorption, increasing the levels of Mn in the water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed fraction. The solubilization processes of Mn compounds in bed sediments were also reported by Devesa-Rey et al. (2010) for the Anllóns River (NW Spain), where Mn was mainly associated with the exchangeable fraction (obtained by the BCR sequential extraction procedure). Although Fe is also sensitive to reducing conditions, this metal is less susceptible to reduction than Mn (Stumm and Morgan, 1981), which would explain the different behaviors of these two metals in these superficial sediments. The sum of the most mobile fractions (F1 + F2 + F3) for Mn was 49.5% (average 373  $\text{mg kg}^{-1}$ ) versus 50.5% of the most resistant fractions (residual + crystalline in this case); specifically, approximately half of the Mn in the sediments appeared in potentially bioavailable forms among the extremely labile fraction (water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed), which represented a relatively high proportion of the total Mn (21%).

The results of the sequential extraction for the sediments suggest that the mobility and bioavailability of the four metals (considering the last three fractions) decreased in the following order: Mn (50.5%) > Cu (78.3%) > Zn (81.5%) > Fe (84.9%). Thus, Mn was potentially more

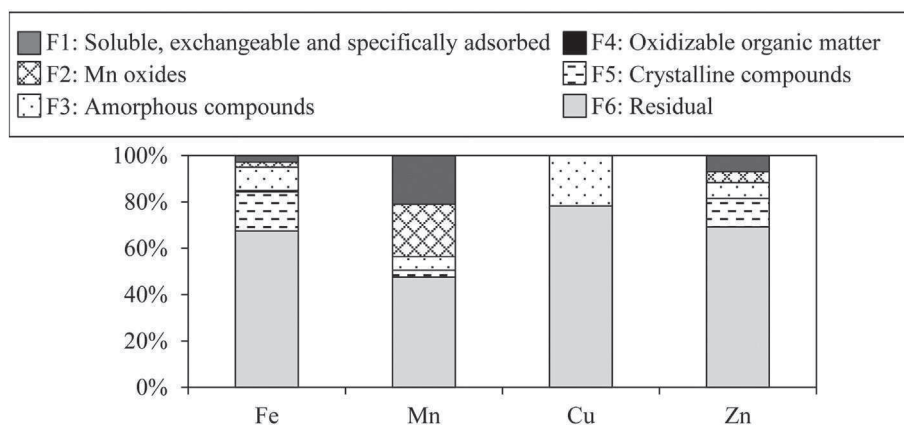


Fig. 3. Fractionation of metals in bed sediments.

bioavailable in the bed sediments (just as in soils) than the other metals and, therefore, more easily available in the water column. Nevertheless, the residual fraction, which was predominant for all these metals, is considered to be more stable, less reactive, and less bioavailable compared to the other solid phase fractions because associated metals are thought to be occluded within the crystal lattices of layer silicates. Trace metals that are tied up in silicate phases or poorly soluble mineral phases such as crystalline Fe oxides are only released after the complete destruction of the matrix. Under the current environmental conditions, these residual phases would not likely be severely attacked even over the long term. Therefore, the presented data suggest that these metals pose no threat to the water quality under the current environmental conditions. Salomons and Forstner (1980) showed that the lithogenous fraction of heavy metals increased in less polluted rivers. The relatively low total metal concentrations and higher percentages of metals in the residual fraction, which are representative of contributions from natural sources, indicate their pedogenic/lithogenic origin.

#### 4. Conclusions

The results from the present study showed that the land uses did not affect the distribution of Fe, Cu and Zn in various geochemical phases in terms of the order of abundance, with Mn only slightly affected. The total metal concentrations were slightly lower in the sediments compared to the soils. The metals' distributions in the sediments followed a similar pattern to that in the soils, except for Mn. In both cases, the metals were mainly associated with less reactive phases (residual), except for Mn (similarly represented by the residual and Mn-oxide fractions), which is a symptom of the high stability of these metals. Thus, these metals are not readily mobile under the current environmental conditions and hence pose no threat to crops or the water quality. After the residual fraction, Fe oxides were the most important geochemical phase in the transport of Fe, Zn, and Cu, while Mn oxides accumulated a large proportion of Mn. Mn was potentially more bioavailable than the other metals that were examined. The soils and sediments that were studied here cannot be considered polluted in terms of these heavy metals because the prevalence of the residual fraction shows that the metal content was controlled by lithogenic and pedogenic sources. This finding was supported by the relatively low mean levels of these metals in the topsoil versus the mean levels in the C-horizon of the catchment soils.

#### Acknowledgments

This paper is a contribution to the projects 10MDS103031 of the Xunta de Galicia and CGL2014-56907-R of the Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad, which was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness. The first author is grateful to the University of A Coruña for the scholarship grant at the University of Aveiro, Portugal. M.L. Rodríguez-Blanco has been awarded a post-doctoral research contract (Juan de la Cierva Programme), which was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness.

#### References

Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. second ed. Springer, New York.

Agbenin, J.O., Olojo, L.A., 2004. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. Geoderma 119, 85–95.

Agemian, H., Chau, A.S.Y., 1975. An atomic absorption method for the determination of 20 elements in lake sediments after acid digestion. Anal. Chim. Acta 80, 61–66.

Augusto, L., Bonnaud, P., Ranger, J., 1998. Impact of tree species on forest soils acidification. For. Ecol. Manag. 105, 67–78.

Barona, A., Aranguiz, I., Elías, A., 1999. Assessment of metal extraction, distribution and contamination in surface soils by a 3-step sequential extraction procedure. Chemosphere 39 (11), 1911–1922.

Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. J. Colloid Interface Sci. 277, 1–18.

Calvo, R., Díaz-Fierros, F., 1981. Consideraciones acerca de la acidificación de los suelos de la zona húmeda española a través de la vegetación. Anal. Edaf. Agrobiol. 40, 411–425.

Campanella, L., D'Orazio, D., Petronio, B.M., Pietrantonio, E., 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. Anal. Chim. Acta 309, 387–393.

Cardoso Fonseca, E., Ferreira da Silva, E., 1998. Application of selective extraction in metal-bearing phases identification: a South European case study. J. Geochem. Explor. 6, 203–212.

Cattani, I., Fragoulis, G., Boccelli, R., Capri, E., 2006. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils. Chemosphere 64, 1972–1979.

Das, B., Nordin, R., Mazumder, A., 2009. Watershed land use as a determinant of metal concentrations in freshwater systems. Environ. Geochem. Health 31, 595–607.

Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana estuary sediments (SW Iberian Peninsula). Based on GIS-mapping techniques. Estuar. Coast. Shelf Sci. 88, 71–83.

Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F., Barral, M., 2010. Trace metals in river bed sediments: an assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. J. Environ. Manag. 91, 2471–2477.

Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. J. Environ. Monit. 4, 823–857.

Gao, X., Chen, C.T.A., 2012. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. Water Res. 46, 1901–1911.

Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends Anal. Chem. 21 (6–7), 451–467.

Gómez-Rey, M.X., Calvo de Anta, R., 2002. Datos para el desarrollo de una red integrada de seguimiento de la calidad de suelos en Galicia (N.O. de España): Balances geoquímicos en suelos forestales (*Pinus radiata*). 1. Aportes de elementos por deposición atmosférica y hojarasca. Edafología 9 (2), 181–196.

Graña, M.T., Barral, M.T., Guitián, F.E., Guitián, F., 1991. Formas de cobre, níquel y cinc en horizontes superficiales de suelos. Suelo y Planta 1, 467–482.

Guitián, F., Carballas, T., 1976. Técnicas de análisis de suelos, ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela, Spain.

Guitián, F., et al., 1992. Atlas geoquímico de Galicia, ed. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, Spain.

Harter, R.D., 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 47–51.

He, Z.L., Zhang, M.K., Calvert, D.V., Stofella, P.J., Yang, X.E., Yu, S., 2004. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields. Soil Sci. Soc. Am. J. 68, 1662–1669.

Hooda, P.S., Alloway, B.J., 1994. Changes in operational fractions of trace metals in two soils during two-years of reaction time following sewage sludge treatment. Int. J. Environ. An. Ch. 57, 289–311.

Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. Appl. Geochem. 2, 437–451.

Hu, X.F., Du, Y., Feng, J.W., Fang, S.Q., Gao, X.J., Xu, S.Y., 2013. Spatial and seasonal variations of heavy metals in wetland soils of the tidal flats in the Yangtze Estuary, China: environmental implications. Pedosphere 23, 511–522.

IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España), 1981. Mapa Geológico de España, 1: 50000. Hoja 45. Betanzos.

IUSS Working Group WRB, 2015. World reference base for soil resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO (Rome).

Kabala, C., Szerszen, L., 2002. Profile distributions of lead, zinc, and copper in Dystric Cambisols developed from granite and gneiss of the Sudetes Mountains, Poland. Water Air Soil Pollut. 138, 307–317.

Kabala, C., Karczewska, A., Szopka, K., Wilk, J., 2011. Copper, zinc, and lead fractions in soils long-term irrigated with municipal wastewater. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 42, 905–919.

Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants. fourth ed. CRC Press, USA.

Kersten, M., Förstner, U., 1989. Speciation of trace elements in sediments. In: Batley, G.E. (Ed.), Trace Elements Speciation: Analytical Methods and Problems. CRC Press, pp. 245–318.

L'Herroux, L., Roux, S.L., Appriou, P., Martinez, J., 1997. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). Environ. Pollut. 97 (1–2), 119–130.

Lair, G.J., Gerzabek, M.H., Haberhauer, G., 2007. Retention of copper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management. Eur. J. Soil Sci. 58, 1145–1154.

Laxen, D.P.H., Davison, W., Woof, C., 1984. Manganese chemistry in rivers and streams. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 2107–2111.

Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. J. Environ. Qual. 26, 259–264.

Macías, F., Veiga, A., Calvo, R., 1993. Influencia del material geológico y detección de anomalías en el contenido de metales pesados en horizontes superficiales de suelos de la Provincia de A Coruña. Cuaderno Laboratorio Xeolóxico de Laxe Coruña 18, 317–323.

Madrid, L., Díaz-Barrientos, E., Reinoso, R., Madrid, F., 2004. Metals in urban soils of Sevilla: seasonal changes and relations with other soil components and plant contents. Eur. J. Soil Sci. 55, 209–217.

Maiz, I., Arambarri, I., García, R., Millán, E., 2000. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. Environ. Pollut. 110, 3–9.

- Martin, J.M., Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D., Goldberg, E.D. (Eds.), *Trace Elements in Seawater*. Plenum, New York, pp. 265–296.
- McBride, M., Martínez, C.E., Sauvé, S., 1998. Copper (II) activity in aged suspensions of goethite and organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 1542–1548.
- McLaren, R.G., Crawford, D.V., 1973. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24 (2), 172–181.
- Molina, A., Reigosa, M.J., Carballeira, A., 1991. Release of allelochemical agents from litter, throughfall, and topsoil in plantations of *Eucalyptus globulus* Labill in Spain. *J. Chem. Ecol.* 17 (1), 147–160.
- Nachtegaal, M., Sparks, D.L., 2004. Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 276 (1), 13–23.
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Sreekanth, T.V.M., 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 8, 199–216.
- Naumeister, H., Krueger, A., Schneider, B., 1997. Problems associated with the artificial flooding of floodplain forests in an industrial region in Germany. *Glob. Ecol. Biogeogr.* 6, 197–209.
- Oades, J.M., 1989. An introduction to organic matter in mineral soils. In: Dixon, J.B., Weed, S.D. (Eds.), *Minerals in Soil Environments* SSSA Book Series, no. 1, pp. 89–159.
- Obrador, A., Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., 2007. Relationships of soils properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. *Geoderma* 137, 432–443.
- Ollivier, P., Radakovich, O., Hamenlin, B., 2011. Major and trace partition and fluxes in the Rhône River. *Chem. Geol.* 285, 15–31.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2012. Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): factors affecting concentrations and load during runoff events. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 49, 88–94.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2013. The influence of discharge, pH, dissolved organic carbon and suspended sediment on the variability of concentration and partitioning of metals in a rural catchment. *Water Air Soil Pollut.* 224 (8), 1651.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2014a. Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in northwestern Spain. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 18, 3663–3673.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2014b. Baseflow and runoff event metal concentrations, partition and its relation with physicochemical variables in an agroforestry catchment. *Clean: Soil, Air, Water* 42 (4), 462–471.
- Palleiro, L., C. Patinha, M.L. Rodríguez-Blanco, M.M. Taboada-Castro, Taboada-Castro, M.T., 2016. Aluminum forms in solid phase of soils developed over schists as a function of land use. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* (in press).
- Parr, J., Papendick, R., 1978. Factors affecting the decomposition of crop residues by microorganisms. In: Oschwald, W.R. (Ed.), *Crop Residue Management Systems*, ASACSSA-SSSA, Madison, WI, pp. 101–129.
- Ramos, L., Hernandez, L.M., Gonzales, M.J., 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from Donana National Park. *J. Environ. Qual.* 23, 50–57.
- Reis, A.P., Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E., Patinha, C., Barrosinho, C., Matos, J., 2012. Environmental assessment of the Caveira abandoned mine (Southern Portugal): part 1: characterization of metal contaminated soil. *Soil Sediment Contam.* 21 (2), 227–254.
- Rico, M.I., Álvarez, J.M., López-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., 2009. Manganese and zinc in acidic agricultural soils from Central Spain: distribution and phytoavailability prediction with chemical extraction tests. *Soil Sci.* 174 (2), 94–104.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2010a. Factors controlling hydro-sedimentary response during runoff events in a rural catchment in the humid Spanish zone. *Catena* 21, 206–217.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2010b. Sediment and phosphorus loss in runoff from an agroforestry catchment, NW Spain. *Land Degrad. Dev.* 21, 161–170.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2013. Phosphorus transport into a stream draining from a mixed land use catchment in Galicia (NW Spain): significance of runoff events. *J. Hydrol.* 481, 12–21.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., Oropeza-Mota, J.L., 2015. Relating nitrogen export patterns from a mixed land use catchment in NW Spain with rainfall and streamflow. *Hydrol. Process.* 29 (12), 2720–2730.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal. Chem.* 22 (3), 152–159.
- Salomons, W., Förstner, U., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments: part II: evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.* 1, 506–517.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer Verlag, Berlin.
- Senesi, N., Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Bradford, G.R., 1989. Chemical properties of metal-humic acid fractions of a sewage sludge-amended Aridisol. *J. Environ. Qual.* 18, 186–194.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D., 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chem. Geol.* 136, 71–97.
- Sheng, J.J., Wang, X.P., Gong, P., Tian, L.D., Yao, T.D., 2012. Heavy metals of the Tibetan top soils: level, source, spatial distribution, temporal variation and risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 3362–3370.
- Shuman, L.M., 1976. Zinc adsorption isotherms for soil clays with and without iron oxides removed. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 349–352.
- Shuman, L.M., 1982. Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1099–1102.
- Shuman, L.M., 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 140, 11–22.
- Shuman, L.M., Hargrove, W.L., 1985. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 1117–1121.
- Sims, J.L., Patrick, W.H., 1978. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 258–262.
- Singh, S.P., Tack, F.M., Verloo, M.G., 1998. Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water Air Soil Pollut.* 102, 313–328.
- Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2014. Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain. *Appl. Geochem.* 44, 61–68.
- Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2015. Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural-forest catchment (NW Spain). *Hydrol. Process.* 29 (6), 1644–1655.
- Stanton, D.A., Burger, R.T., 1967. Availability to plants of zinc sorbed by soil and hydrous iron oxides. *Geoderma* 1, 13–17.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D., 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments - a case study: Mahanadi basin, India. *J. Hazard. Mater.* 186 (2–3), 1837–1846.
- Taylor, S.R., 1965. The application of trace element data to problems in petrology. In: Ahrens, L.H. (Ed.), *Physics and Chemistry of the Earth*. Pergamon Press, New York, pp. 133–213.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (7), 844–851.
- Troitiño, F., Gil-Sotres, F., Leirós, M.C., Trasar-Cepeda, C., Seoane, S., 2008. Effect of land use on some soil properties related to the risk of loss of soil phosphorus. *Land Degrad. Dev.* 19, 21–35.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135–151.
- Watmough, S.A., Eimers, M.C., Dillon, P.J., 2007. Manganese cycling in central Ontario forests: response to soil acidification. *Appl. Geochem.* 22, 1241–1247.
- Whitney, P.R., 1975. Relationship of manganese and iron oxides and associated heavy metals to grain size in stream sediments. *J. Geochem. Explor.* 4, 251–263.
- Xue, H.B., Nhat, P.H., Gächter, R., Hooda, P.S., 2003. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. *Adv. Environ. Res.* 8, 69–76.



## Anexo 8

---

Aluminum fractionation in acidic soils and river sediments in the Upper Mero basin (Galicia, NW Spain)

**Palleiro, L.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

Environmental Geochemistry and Health (enviado para censar)



## **Aluminum fractionation in acidic soils and river sediments in the Upper Mero basin (Galicia, NW Spain)**

L. PALLEIRO, M.L. RODRÍGUEZ-BLANCO, M.M. TABOADA-CASTRO, AND M.T. TABOADA-CASTRO<sup>1</sup>

Centre for Advanced Scientific Research (CICA), Faculty of Sciences, University of A Coruña, 15071 A Coruña, Spain (laura.palleiro@udc.es)

### **ABSTRACT**

This study aims to determine aluminum fractions in the solid phase of acidic soils under different land use (forest, pasture and cultivation) and in the riverbed sediments in order to identify Al-bearing phases. Sequential extraction is used to fractionate the aluminum into six fractions: soluble/exchangeable/specifically adsorbed, bound to Mn oxides, associated with amorphous compounds, aluminum bound to organic matter, crystalline aluminum an iron oxides, and residual fraction (aluminum within the crystal lattices of minerals). The mean concentration of total aluminum ( $22,415.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) was similar for the three uses considered. The mean percentage of the aluminum fractions, both in soils and sediments, showed the following order: residual fraction  $\gg$  amorphous compounds  $\approx$  crystalline  $>$  water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed  $>$  bound to oxidizable organic matter  $\approx$  Mn oxides. However, in the soils the amorphous compounds and water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed fraction showed considerable differences between some types of uses, the percentage of aluminum linked to amorphous compounds being higher in forest soils (16% of total Al) compared to other uses (mean about 9% of total Al). The highest values of water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed Al were also found in forest soils (mean 8.6% of the total Al versus about 4% of pasture and cultivation), which is consistent with the lower pH and higher organic matter content in forest soils. Nevertheless, the potentially bioavailable fraction is low, suggesting very low bioavailability of this element in both soils and sediments; hence, the possibility to affect the crops and water quality is minimal.

*Key words:* Aluminum fractions, acidic soils, land use, organic matter, bed sediments.

### **1. INTRODUCTION**

During the last few decades, aluminum (Al) and its distribution in the environment has attracted much attention because of its toxic effects on plants, animals and humans. Although Al is the most abundant metallic element in the Earth's crust, it is highly insoluble and generally unavailable to participate in biogeochemical reactions (FitzPatrick 1986). However, under highly acidic ( $\text{pH} < 5.5$ ) or alkaline conditions ( $\text{pH} > 8.0$ ), or in

the presence of complexing ligands, the solubility of Al compounds is enhanced, making it more available for biogeochemical transformations (Driscoll and Schecher 1990).

During rock weathering and consequent soil formation in humid climatic areas like Galicia, where long periods occur in which precipitation exceeds evapotranspiration, there is a relative increase of Al, as well as, a intense leaching of basic cations (Macías et al. 1982), acidification being one of the main processes involved in soil evolution (Chesworth 1992). The prevailing geochemical conditions lead to the gradual loss of exchangeable bases and to the occupation of the cation exchange positions by acidic cations, mainly Al, which can thus enter the soil solution. Under such acidic conditions, besides the Al being the more abundant cation in the exchange complex, solid forms of reactive Al such as Al-hydroxides with a low degree of crystallinity, 2:1 minerals with Al-interlayer sheets and organo-Al complexes are also present, the 2:1 clay minerals are destabilized and different forms of Al appear in solution (García-Rodeja et al. 1987). Organic matter is abundant in these soils and presents high complexing capacity, particularly with Al (Carballas et al. 1978). Aluminum-humus complexes lead to stabilization of both organic matter and non-crystalline Al compounds (Carballas et al. 1978; Jacquin et al. 1978; Grand and Lavkulich 2011). The chemistry of Al-humus complexes also plays a major role in soil pH buffering and in the regulation of Al activity in soil solution (Mulder and Stein 1994; Takahashi et al. 1995). The abundance of Al in the soil solution depends on the solution pH and on the existence of components able to release Al, but also on the existence of components able to complex and subtract Al from solution; because of this, the stability of the Al forms in the soil solid phase is one of the key factors to avoid the solubilization of this element. Aluminum may occur in the soil solid fraction in different forms: as structural Al (integrated in the crystal lattice of soil minerals, mainly silicates), electrostatically bound to organic and mineral surfaces, organically complexed, forming non-crystalline minerals, and as interlayer hydroxyaluminum polymers in clay minerals (Schnitzer 1969). The stability of the forms of Al in the solid fraction governs its susceptibility to be released to the soil solution, structural Al being the most stable form and therefore less likely to be release. The presence and abundance of different forms of Al in the solid phase may be influenced by different factors related to soil formation. For example, Eimil-Fraga et al. (2015) reported the influence of the parent material on the extractable Al fractions in acidic soils under *Pinus pinaster* in Galicia, highlighting the higher tendency of the soils developed over biotite schist to form highly stable organo-Al complexes and lower concentrations of exchangeable Al (Al extracted with unbuffered  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) than the soils developed over other geological materials (slate, mica schist and granite). These authors noted that the soil parameters that explain the different forms of Al are related to acidity and organic matter evolution. In addition to the factors of soil formation, other factors influencing the basic soil properties influence also Al behavior indirectly (Boruvka et al. 2005). Land use and soil management can induce changes in pH and organic matter amount and quality, among other soil parameters, and modify the Al forms in solid phases (Mikutta et al. 2006; Vieira et al. 2008; Wang et al. 2016), although different trends were observed.



Thus, for example there is no general agreement about the effect of liming. Some authors report increases of organo-Al complexes after the liming (Klemmedson and Blaser 1990), while others report decreases (McLean et al. 1965) and others argue that the Al precipitates as insoluble hydroxyl-aluminum species (Helyar and Anderson 1971). In Galicia, Álvarez et al. (2012) found that the liming induced the precipitation of hydroxy-Al complexes in the bulk soil associated with a decrease of the organically bound Al, in agreement with previous results (Fernández-Sanjurjo et al. 1995; Álvarez et al. 2009), but it has favored the formation of highly stable organo-Al complexes in the rhizosphere, while in both soil fractions reduced the amount of exchangeable Al. On the other hand, Verde et al. (2005) found a marked decrease in Al–humus complexes in the surface horizons of andic soils following their conversion from shrub forest systems with short periods of low-intensity cultivation (slash and burn agriculture) to modern agriculture with very intensive cultivation and fertilization.

Given that the effect of the factors involved on Al behavior is complex and often indirect, mediated for example by organic matter and/or soil reaction, it needs further research.

Sequential chemical extraction can provide information concerning the association degree of Al with various geochemical phases in soils and sediments, allowing us to assess its actual and potential mobility and bioavailability (Filgueiras et al. 2002). Numerous fractionation techniques have been used for the sequential extraction of metals in soils and sediments, which varied in the number of fractions that were extracted (three to seven) and in the order and type of reagents that were used (Tessier et al. 1979; Ure et al. 1993; Cardoso Fonseca and Ferreira da Silva 1998).

We analyzed the total Al contents and the Al fractions in the solid phases of topsoils and river surface sediments in the upper Mero River basin (NW Spain) using a six-step sequential extraction procedure. The study of the composition of sediments, in particular of the top layers, is important because it affects the quality of the water ecosystem. The specific objectives were: (i) to assess the Al fractions in the solid phase of topsoils under cultivation, pastures and forests as well as investigate the relationship between soil properties and the Al fractions; and (ii) to assess the Al fractions in the solid phase of the river bed surface sediments and their geochemical variations along the river course. Finally, the potential mobility and bioavailability of Al in both matrices was evaluated.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Study area**

This study was conducted in the Upper Mero basin (65 km<sup>2</sup>), which is an agroforestry basin that is located near the city of A Coruña (Galicia, NW Spain). The soils are developed from basic metamorphic schists from the Órdenes Complex (IGME 1981), which are formed by easily alterable minerals such as biotite (sometimes chlorite),

plagioclase and amphiboles. The main soil types are classified as Umbrisols and Cambisols (IUSS Working Group WRB 2015), which are usually deep because of intense weathering. The climate of the basin is humid temperate (mean annual rainfall is higher 1100 mm and mean annual temperature is 13°C). Detailed information about climate, hydrological behavior, and transport of sediments and metals in this area was provided in Palleiro et al. (2014a, b) and Soto-Varela et al. (2014). The land uses include forests (53%), which mainly contain pine (*Pinus pinaster*) and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*), pastures (38%), cultivation (4%; mainly forage maize and winter cereal) and impervious areas (5%). Among the management practices in the basin should be noted cutting of pine and eucalyptus in the forests land and fertilizer application and liming on agricultural land (cultivation and pasture). Agricultural fields received organic and inorganic fertilizers as well as commercial lime. Organic fertilizers (mainly cattle and pig slurry) are applied to pastures several times a year, including the wet season (October-December). Cultivated lands are subjected to high levels of mechanization (plowing and subsequent harrowing among others).

## **2.2. Soil and sediments sampling**

For each land use (cultivation, pastures and forests), four composite soil samples (0-20 cm depth) were collected (after removing the litter layer and O-horizons in the forest soils) within the basin. Around 4 to 6 subsamples were collected to obtain a composite sample for analysis, representing each sampling site. In total, twelve topsoil samples were analyzed. The sampling sites for each land use were selected based on the proximity to the river. This approach was adopted because previous studies have shown that zones that are close or well connected to the river are the dominant sediment source areas in this area (Rodríguez-Blanco et al. 2013).

River bed sediments were sampled at 4 points (labeled from S1 to S4) that were distributed along the upper course of the Mero River between the headwater of the river (S1) and the basin outlet (S4), covering a distance of approximately 27 km. The sediment samples were collected, under high flow conditions, from the top 5 cm of the river bed, with a small plastic shovel and taken to the laboratory in plastic containers. Around 4 to 6 representative subsamples were taken at each site and mixed to compose a unique sample. The location of sampling sites can be seen in Palleiro et al. (2016).

Both the soil and sediment samples were air dried, mixed and sieved through a 2-mm nylon sieve. Special care was taken to avoid metal contamination. All the material was pre-cleaned with 0.01M HNO<sub>3</sub> and rinsed with double-distilled water.

## **2.3. Soil and sediment physicochemical analysis**

The pH of each sample was measured in water (pH-H<sub>2</sub>O) and in KCl (pH-KCl) by using a 1:2.5 soil or sediment/solution ratio. The total organic carbon content (determined by

oxidation with a mixture of  $K_2Cr_2O_7$  and  $H_2SO_4$  and titration with Mohr Salt), the nitrogen content (determined by the Kjeldhal method), and the grain size distribution [proportions of sand (2 mm-50  $\mu$ m) determined by wet sieving and using pipette method for silt (50-2  $\mu$ m) and clay (< 2  $\mu$ m)] were determined as per Guitián and Carballas (1976).

Total Al was determined in separate soil/sediment samples, with 1 g of each digested in hot mixed acid (HCl +  $HNO_3$  + HF) in the following proportions: 5 ml aqua regia [HCl (37%) +  $HNO_3$  (65%) in molar ratio 3:1] and 1 ml HF (40%). Al fractionation was performed by using a sequential extraction procedure -SEP- discussed by Cardoso Fonseca and Ferreira da Silva (1998), with the following reagents: a) ammonium acetate (1 M  $NH_4Ac$ , pH 4.5) for water-soluble, exchangeable and specifically adsorbed ions; b) hydroxylamine hydrochloride (0.1 M  $NH_2OH.HCl$  in 0.01 M  $HNO_3$ , pH 2) for Al forming the Mn oxides fraction; c) ammonium oxalate in darkness [0.175 M  $(NH_4)_2C_2O_4$  - 0.1 M  $H_2C_2O_4$ , pH 3.3] for Al linked to amorphous compounds; d) hydrogen peroxide solution (35 wt. % in  $H_2O$ ) for Al associated with oxidizable organic matter; e) ammonium oxalate under ultraviolet radiation [0.175 M  $(NH_4)_2C_2O_4$  - 0.1 M  $H_2C_2O_4$ , pH 3.3] for Al associated with crystalline Fe oxides; and f) hot mixed acid (HCl +  $HNO_3$  + HF, in the same proportions as for the total Al, 40 °C for 24 hours) for Al associated with matrix elements in lattice positions. The Al contents were measured by flame atomic absorption spectrophotometry.

The accuracy of the used SEP was evaluated by the comparison of the total Al concentrations with the sum of the six Al individual fractions. Although the SEP discussed by Cardoso Fonseca and Ferreira da Silva (1998) was not initially developed for Al fractionation it provided satisfactory results in our study. The Al recovery values of the SEP were in all cases (soils and sediments) close to 100% (100-110%), indicating good agreement between the sum of all the fractions and the total concentration of Al, which was measured directly. The percentage of Al in the various fractions was calculated on the basis the sum of the six fractions.

An ANOVA was performed to check differences between land uses. Tukey's test was used to compare means after ANOVA in order to examine all possible differences in relation to soil use. Pearson correlation analysis was applied to assess the relationship between the mean concentrations of Al fractions and physicochemical properties.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1. Soil physicochemical properties**

Mean values and ranges of the main soil physicochemical properties under different land uses are shown in Table 1. The soil pH under three land uses was moderately acidic (mean water pH varied between 5.1 and 6.0), but the mean pH (in both water and KCl) was 0.8-0.9 units higher in the pastures and 0.6 units higher in the cultivated soils than in

the forest soils ( $p < 0.05$ ; Table 1), possibly because liming of agricultural soils is a common management practice in the basin, as mentioned in the previous section. Conversely, the higher acidity of forest soils could be favored by the presence of pines and eucalyptus, although the role of the vegetation on forest soil acidification is controversial (Alban 1982; Álvarez et al. 1992). The difference between the pH in water and the pH in KCl ranged from 0.9 to 1.2 pH units, indicating that in these soils the Al is the predominant cation in the exchange complex, which can thus enter the soil solution and undergo hydrolysis.

**Table 1.** Topsoil characteristics in the study area according to land use. Different letters within the rows correspond to significant differences ( $p < 0.05$ ) among the land uses.

	Forest		Pasture		Cultivation	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
pH-water	5.1b	4.7 - 5.3	6.0a	5.4 - 6.3	5.7a	5.1 - 6.3
pH-KCl	4.2 b	4.0 - 4.3	5.0a	4.4 - 5.5	4.5a	4.0 - 4.9
Organic matter %	14.3a	8.5 - 19.3	8.7ab	3.1 - 12.3	4.1b	2.8 - 5.3
N %	0.46	0.37 - 0.63	0.43	0.21 - 0.73	0.3	0.18 - 0.59
C/N	19	11 - 29	13	8 - 22	10	3 - 15
Sand %	31	30 - 33	29	26 - 32	31	28 - 37
Silt %	41	31 - 47	48	42 - 51	47	44 - 50
Clay %	28	23 - 36	23	21 - 29	22	19 - 26

Overall the organic matter amount was high in all soils, as it is common in the surface horizons of the soils of Galicia due to climatic factors (high rainfall and mild temperatures) and the retardation of mineralization by interactions between organic matter and soil mineral components, especially active forms of Al (García-Rodeja et al. 1987; Calvo de Anta et al. 2015). So, in Galician soils long organic matter residence times were found, amounting in some cases to 20,000 years (Pérez Alberti et al. 1999). But in addition to these factors, vegetation, management and land use are also involved, since they condition the amount and composition of organic matter incorporated in the soil. The organic matter content was significantly higher ( $p < 0.05$ ) in the forest soils (mean: 14.3%) than in the others soils. On average, the pasture soils contained twice as much organic matter as cultivation soils (8.7% versus 4.1%) and the 61% of the amount of organic matter of the forest soils, whereas the cultivation soils contained only 29% in

relation to forest soils, showing a substantial loss of organic matter from the managed soils. This sequence (forest > pasture > cultivation) is common in different parts of the world and is related to the different amounts of organic debris (recalcitrant or not). The lower content of organic matter in cultivated soils is generally associated with continued cultivation because smaller amounts of plant debris are returned to the soil at the same time as, with the tillage and liming, mineralization of organic matter is favored (Angers et al. 1993). In these soils, the pH (mean value of 5.7) could have favored the biologic activity and thus accelerate the organic matter decomposition, which agrees with the low values of C/N ratio. However, our results showed that, despite the high input of organic matter (widespread use of cattle and pig slurry as fertilizers) and the almost total absence of tillage (permanent pastures or low tillage pastures), the organic matter content and the C/N ratio were relatively low in the pasture soils compared to forest soils. These differences could be explained by the higher pH of pasture soils, mean of 6, a soil reaction that may promote the organic matter decomposition, i.e., could be attributed to the higher biological activity that occurs in these pasture ecosystems (C/N=13). These observations agree with the findings reported by Troitiño et al. (2008) for similar circumstances in the same region and which the results of Dick (1992). The total nitrogen content showed no significant differences between uses but followed a similar sequence to that of organic matter: forest > pasture > cultivation. The C/N ratio, which is a rough indicator of the evolution degree of organic matter (is low when the C/N ratio is high) decreased in this order: forest soils (19) > pasture (13) > cultivated soils (10), indicating that the organic matter in the forest soils (mean water pH is 5.1), is poorly decomposed and promotes accumulation, which agrees with the results discussed above.

The texture, which unlike the pH and organic matter is not a dynamic property of the soil, was quite similar for all three uses (mainly silt and silty-loam). In contrast to other authors (e.g., Wada, 1995), positive relationship between organic matter and clay content were not observed. However, this agrees with the results obtained by Barral et al. (1997) for a set of soils of Galicia, developed over easily alterable geological materials, and with textures similar to those of this study.

### **3.2. Total Al in the soils**

The mean content of total Al was 22.4 g kg<sup>-1</sup>, ranging from 19.4 to 26.9 mg kg<sup>-1</sup> for cultivation and pasture (Table 2), respectively. No significant differences were found between analyzed uses. The mean Al value in the topsoil of the Mero basin soils is markedly lower than the mean that was proposed by Martin and Whitfield (1983) for the world's soils (71 g kg<sup>-1</sup>) and the mean concentration (84.7 g kg<sup>-1</sup>) that was reported in the Geochemical Atlas of Galicia (Guitián et al. 1992) for the C-horizon of the soils in the study area. This is not surprising as weathering and leaching occur in the soils when compared to the parent rocks.

**Table 2.** Mean values of different fractions of Al for each soil and the sum of the Al concentration from all fractions ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sum of fractions
Forest	1,798.3	430.5	3,338.4	565.7	2,354.9	12,392.8	20,880.7
Pasture	838.7	262.3	2,571.5	506.0	2,127.3	20,653.7	26,959.5
Cultivation	760.1	366.6	1,667.8	348.7	1,954.3	14,309.5	19407.0
Mean	1,132.4	353.1	2,525.9	473.5	2,145.5	15,785.3	22,415.7

F1: soluble/exchangeable/specifically adsorbed; F2: Mn oxides; F3: amorphous compounds; F4: oxidizable organic matter; F5: crystalline compounds; F6: residual.

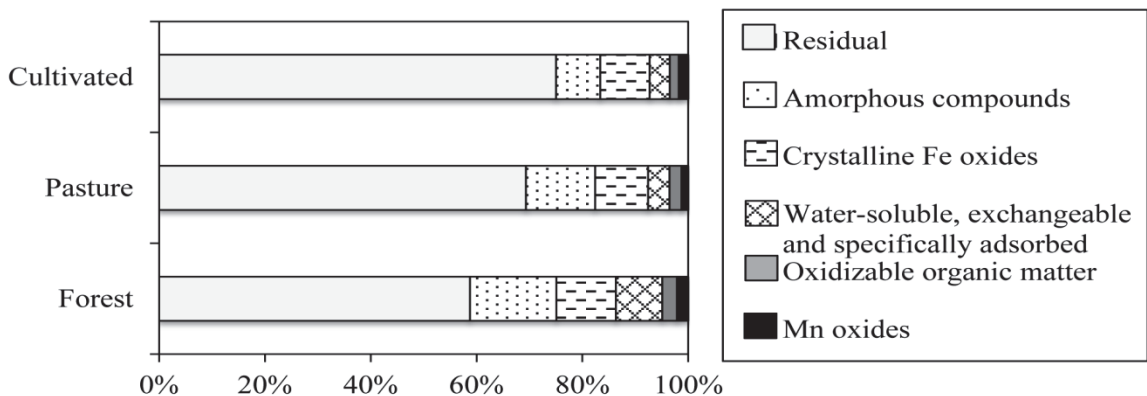
The total Al has a close negative correlation with sand fraction ( $r = -0.68$ ,  $p < 0.01$ ) and positive with the sum of clay and silt ( $r = 0.68$ ,  $p < 0.01$ ), indicating that total Al increases when grain size decreases. This is not surprising as weathering and leaching occur in the soils when compared to the parent rocks.

### 3.3. Sequential extraction of Al in soils

Table 2 summarizes the results of Al fractionation according to land uses. The mean percentages of Al obtained in each extraction step for each land use are shown in Figure 1. Although the residual fraction represents the highest contribution to total Al content, variable amounts were obtained in the other fractions, the order of abundance for the average of all soils (without differentiating use) being as follows: residual fraction (70%)  $\gg$  oxalic acid/ammonium oxalate (in the dark) fraction (11.3%)  $\approx$  oxalic acid/ammonium oxalate (under ultraviolet) fraction (9.6%)  $>$  soluble/exchangeable/specifically adsorbed (5.1%)  $>$  Al associated with oxidizable organic matter (2.1%)  $\approx$  Al linked to Mn-oxides (1.6%). However, the relative importance of each fraction depended on each land use.

*Ammonium acetate fraction.* The fraction extracted by ammonium acetate includes water soluble Al, bound by electrostatic adsorption (exchangeable) and the specifically adsorbed (more strongly bound to the soil components than exchangeable). This reagent also extracts carbonate-bound ions, but due to the acidic pH of these soils carbonates are not present, so the Al obtained in the first fraction of the sequential extraction is considered as soluble, exchangeable and specifically adsorbed. This fraction corresponds to the most labile forms and may become available for plants by solubilization. In this fraction, Al constituted a low percentage: 5.1% on average of the total. However, in terms of concentration they represent very high levels ( $1,132 \text{ mg kg}^{-1}$ ). This high Al concentration in the most labile forms (soluble/exchangeable/specifically adsorbed) is associated with a high probability of being bioavailable, and therefore, involves a high

risk of biotoxicity. Although these levels of Al far exceed the critical value ( $90 \text{ mg kg}^{-1}$  for soluble and exchangeable) related with visible damage to plants (Walna et al. 2005), it should be noted that in our soils symptoms of Al toxicity were not observed, which might suggest that at this first phase of the sequential extraction the adsorbed specifically Al dominates over the other two forms, which are more bioavailable. The Al bound to organic complexes is of low toxicity (Kochian et al. 2005; Matús et al. 2006). This could explain the high value of Al extracted and the absence of negative effects on the plants of these acidic soils. However, exchangeable aluminum should not be ignored because in acid soils the mobility of Al increases sharply and competes very actively with other cations for exchange sites (Kabata-Pendias 2011).



**Figure 1.** Mean percentages of the individual aluminum forms obtained at the successive stages of sequential extraction for different land uses considered.

This fraction was negatively and significantly correlated with pH of soils ( $r = -0.67$ ,  $p < 0.01$ ), which indicates that a decrease in the pH will result in a release of some amount of exchangeable and/or specifically adsorbed Al to the soil solution. Conversely, it is positively and significantly correlated with the organic matter ( $r = 0.69$ ,  $p < 0.01$ ), whereas the clay content, very similar in all soils (Table 1), has no very significant effect ( $r = 0.48$ ), thus highlighting the important contribution of organic matter, and the secondary contribution of clay fraction for this fraction, either by providing ionic exchange sites and/or specific adsorption sites, thus reducing the amount of Al in solution. In fact, comparison of soil uses revealed that the highest amounts of this fraction were found in forest soils ( $1798 \text{ mg kg}^{-1}$ ; 8.1%), which is in agreement with their lower pH and higher organic matter content, followed by pasture ( $839 \text{ mg kg}^{-1}$ ; 3%) and cultivated soils ( $760 \text{ mg kg}^{-1}$ ; 3.9%).

*Aluminum bound to Mn oxides fraction.* The less important fraction was the one extracted with hydroxylamine hydrochloride, representing ions linked to oxides of Mn,

which only reached the 1.5% of Al in the analyzed soils, being slightly higher in forest soils than in pasture and cultivated soils.

*Oxalic acid/ammonium oxalate in the dark fraction.* Although the oxalic acid/ammonium oxalate buffer at pH 3, in the dark, following the previous leaching of Mn oxides, appears specific for amorphous Fe phases with a low degree of crystallinity, it is also an effective extractant of amorphous Al forms (Blakemore et al. 1981, Shuman 1982), both organic and inorganic as was pointed out for other metals (Schwertmann and Taylor 1977). For this reason, we have considered this fraction as compounds of amorphous Al.

An average of 2,526 mg kg<sup>-1</sup> of Al was obtained in this fraction, which is more reactive than the crystalline oxides. This content was substantially less than that of other Galician soils of acidic pH and high organic matter content, in which Al was extracted with oxalic-oxalate in the dark by single extraction procedures (Álvarez et al. 1996, 2002; Barral et al. 1997; Eimil-Fraga et al., 2015). The percentage of amorphous Al represents a mean value of 11% which ranged, depending on land uses, with values approximately twice higher in forest soils (16%; 3,338 mg kg<sup>-1</sup>) than in pasture (9.5%; 2,572 mg kg<sup>-1</sup>) and cultivated soils (8.6%; 1,668 mg kg<sup>-1</sup>). The differences between forest use and the other two soil uses could be explained by the higher organic matter content in forest soils that may have provided more reactive surfaces for Al complexation. Aluminum–humus complexes lead to stabilization of both organic matter and amorphous-Al compounds, i.e. organic matter inhibits the evolution of Al compounds towards crystalline forms, and in turn organic matter is protected from microbial attack, thereby reducing mineralization and remains in the soil (Kwong and Huang 1979; Kodama and Schnitzer 1980; Mikutta et al. 2006; Schneider et al. 2010). The positive and significant correlation between amorphous-Al compounds and organic matter ( $r = 0.60$ ,  $p < 0.05$ ) appears to support this idea, which is consistent with the findings of other authors for acid soils of Galicia (García-Rodeja et al. 1987, Barral et al. 1997, Álvarez et al. 2002; Troitiño et al. 2008) and for subtropical soils (Vieira et al. 2009). However, taking into account that Al extracted with acid ammonium oxalate is considered to represent the sum of amorphous-Al in organic complexes and in inorganic compounds, and that the organic matter only explains 36% of the variance could be thought that a portion of the amorphous-Al of our soils proceeds from inorganic compounds. Troitiño et al. (2008), comparing three land use types (cultivation, pasture and forest) in Galicia, found Al concentrations (extracted by single extraction procedure) clearly lower in the cultivation and pasture sites than in forest sites, in direct relation to the lower amounts of organic matter of the first two. On the other hand Eimil-Fraga et al. (2015) reported also a predominance of organo-Al complexes over inorganic compounds of low crystallinity for acid soils developed from different geological materials in Galicia. These authors found also differences according to parent materials, which were related with acidity and with the degree of organic matter evolution.



*Oxidizable organic matter fraction.* It has been recognized that Al tends to bind to the organic matter forming insoluble strong complexes. The organic fraction released in the oxidizable step, i.e., following the previous stages in which labile organic matter could have been removed, is not considered very mobile or available since it is thought to be associated with stable high-molecular-weight humic substances that release small amounts of metals in a slow manner (Singh et al. 1998). Despite the reported affinity of Al to soil organic matter (Álvarez et al. 2002, Walna et al. 2005, Kabata-Pendias, 2011), the organically bound fraction in the oxidizable phase made a limited contribution to the total Al content in the topsoil of soils of this study. The percentage of this fraction did not reach 3% of total Al under any land uses, showing a mean concentration of  $473.5 \text{ mg kg}^{-1}$  with higher concentrations in forest ( $566 \text{ mg kg}^{-1}$ ) than in cultivated soils ( $349 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ( $p < 0.01$ ), which is consistent with its higher content in organic matter. As might be expected, this fraction also correlated positively with the organic matter content although this correlation ( $r = 0.51$ ) was not as relevant as that exhibited by the amorphous fraction. A strong dispersion is observed suggesting that the Al concentration in the oxidizable fraction is affected not only by the content of organic matter but also by the organic matter composition as not all the organic matter components are similarly active in the retention of Al (Álvarez et al. 2012). The low value of this fraction could be due to the fact that a part of Al organically complexed has already been extracted in the phase 3 (amorphous-Al compounds), in fact, both fractions are closely correlated ( $r = 0.78$ ,  $p < 0.01$ ). On the other hand, extraction of organic matter by oxidative agents is also unsatisfactory because refractory organic matter remains after peroxidation (Gleyzes et al. 2002). Several authors have observed a predominance of highly stable organo-Al complexes in Galician forest soils where Al solubilization is controlled by the reactions of organic complexation (Álvarez et al. 2012, Kaal et al. 2008). In a research carried out by Álvarez et al. (1996), using simple extractions, for A horizons of acidic soils developed over the schist of the Órdenes Complex, like those in this study, they obtained around  $7,000 \text{ mg kg}^{-1}$  of Al bound to highly stable organics complexes (estimated by subtracting Al extracted with copper chloride, which provides an estimate of organo-Al complexes of low to medium stability, from Al extracted with sodium pyrophosphate, which provides organically bound Al), an amount considerably greater than that oxidizable fraction of the soils of this study. Conversely, Urrutia et al. (1988) found a predominance of medium-over high-stability organo-Al complexes in various Galician soils while Álvarez et al. (2002), for forest soils of the same region, found that highly stable complexes contents are comparable to low-medium-stability complexes contents. In any case, the correlations between organic matter and Al obtained in this phase as well as in the first and third phases of sequential extraction illustrate that the organic matter plays a key role in the non-residual forms of Al in the solid fraction of the study soils.

*Oxalic acid/ammonium oxalate, under ultraviolet radiation, fraction.* Simultaneous extraction of crystalline Al-Fe oxides can be achieved through the use of this reagent (Gleyzes et al. 2002). Substitution of Al for Fe in the structure of Fe (III) oxides is known to occur and seems to be widespread in soils (Schwertmann and Taylor 1977). This

fraction represents 2,146 mg kg<sup>-1</sup> on average and contributes to 9.6% of the total Al. The land use does not seem to influence this fraction significantly, although slightly lower percentages were found under pasture (about 8% in pasture versus 11% in forest soils).

*Residual fraction.* It is well established that Al is a silicate-bound element, even in relatively altered soils (Walna et al. 2005), and this is why it is mostly present in the residual fraction in which it accounts for a mean concentration of 15,785 mg kg<sup>-1</sup> (considering all the samples), i.e., Al predominance in this fraction (70% on average) agrees with the geochemical behavior of this element. However, forest soils have a lower contribution of this fraction (59%) to total Al concentration than the other uses (pastures: 77%; cultivation: 74%). This indicates a higher liberation of Al to non-residual fractions in the forest soils than in the remaining uses. Probably, the more aggressive conditions of the forest soils (production of organic acids and lower pH) favored the mineral weathering with the consequent Al release (Pedro and Sifferman 1979).

As might be expected, the correlation pattern of residual fraction with soil properties was similar to the pattern of total Al due to the abundance of the residual fraction relative to total Al ( $r = 0.98$ ,  $p < 0.01$ ). Thus, an inverse correlation with sand fraction ( $r = - 0.66$ ,  $p < 0.05$ ) and a positive correlation with the content of the sum of silt and clay ( $r = 0.66$ ,  $p < 0.05$ ) was obtained.

The residual fraction is considered the most stable, least reactive, least bioavailable in comparison to other solid phase fractions, as associated metals are occluded within crystal lattices of layer silicates and well crystallized oxide minerals. Al tied up in silicate phases or poorly soluble mineral phases is only released after complete destruction of the matrix. Under natural conditions metals bound to this fraction is not expected to be released to the environment even in the long term (Tessier et al. 1979).

According to sequential chemical extraction results, Al is mainly in the most resistant phases (based on the sum of the last three fractions) as crystalline Al-oxides, associated to oxidizable organic matter, and silicates. Al in so-called more soluble soil phases (sum of the first three fractions), i.e., in the phases having high probabilities of being phytoavailable and bioavailable, constitutes 18% (about 4,000 mg kg<sup>-1</sup>), on average, of the total Al in the solid fraction of topsoil of the study area, being always higher in forest soils than in the other two uses.

### **3.4. Bed sediment physicochemical properties**

The main properties of river bed sediments are listed in Table 3. The acid-base conditions of the sediments were similar in all the samples, and the pH values were close to neutral (6.4-6.8) and around a unit upper to the pH of the soils, increasing pH (pHH<sub>2</sub>O-pHKCl ranged from 1.5 to 2 units) being also greater than in soils. A significant variability in organic matter content can be observed along the river course ranging from 4.5 to 19.3% with an average of 9.5%, similar to the average value of the soils of the

basin (9%). The N content is quite homogeneous (0.16 to 0.49%) with a mean value of 0.27%, similar to the average value of the soils. The C/N ratios ranged between 16 and 23, with a mean value of 19, similar to that found for forest soils of the basin. This high C/N ratio (> 12) suggests that the organic material of the sediments is of terrestrial origin and is mainly composed of cellulose and lignin, which are poor in nitrogen (Lamb et al. 2006).

Another characteristic was high sand content (> 60% on average, ranging from 57.41-73,34%) and low clay and silt contents (15% and 20% on average, respectively) that will provide sandy loam texture contrasting with the silt and clay-rich soils in the basin (on average 45% of silt and 24% of clay; Table 1). High proportions of sand in sediment were probably deposited during the period of high river discharge (i.e., floods).

Another characteristic was high sand content (> 60% on average, ranging from 57.41-73,34%) and low clay and silt contents (15% and 20% on average, respectively) that will provide sandy loam texture contrasting with the silt and clay-rich soils in the basin (on average 45% of silt and 24% of clay; Table 1). High proportions of sand in sediment were probably deposited during the period of high river discharge (i.e., floods).

**Table 3.** General properties of the sediments studied.

Sampling points	pH (water)	pH (KCl)	Organic matter (%)	Total nitrogen (%)	C/N (%)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)
S1	6.41	4.86	4.54	0.16	16	13.42	16.8	69.73
S2	6.71	4.68	9.17	0.25	21	12.86	13.80	73.34
S3	6.81	5.02	5.19	0.17	18	16.82	23.90	59.28
S4	6.61	5.12	19.26	0.49	23	16.87	25.72	57.41
Mean	6.64	4.92	9.54	0.27	20	14.99	20.06	64.94

### 3.5. Total Al in the river bed sediments

The mean concentration of total Al was 17,521.9 mg kg<sup>-1</sup> (Table 4), a value slightly lower than the one found for the soils of the basin (22,415.7 mg kg<sup>-1</sup>) and considerably lower than the flow-weighted mean Al concentration in the suspended sediment of the Mero River (50,997 mg kg<sup>-1</sup>; Palleiro et al. 2013). Al showed a concentration factor in suspended sediments of more than 200% relative to the soils. This latter may be explained by the fact that soil erosion mainly transports finer particles, which contain relatively high concentrations of Al, as has been previously inferred from the positive correlation between total Al and the fine fractions of soils ( $r = 0.68$ ). The coarse texture of the bed sediments may have contributed to the lower retention of Al with respect to the soils (silt

and silty loam textures) because coarse particles are less efficient than fine particles at retaining metals (Horowitz and Elrick 1987). Similar behavior was observed for Fe, Mn, Cu and Zn in the bed sediments of the Mero basin (Palleiro et al. 2016).

No consistent increase was observed along the watercourse (it ranges between 14,677 and 20,177 mg kg<sup>-1</sup>), so small differences between sampling points could be due to the management of the adjacent lands more than the upstream land uses, given that the basin landscape is a mosaic of different land uses, and the Mero River has a low transport capacity of the suspended sediments, as denoted by the visualization *in situ* of angular grains. In this basin, the major Al transfer to the river occurs during flood events, particularly when combined with moments of turbulence in the waters (Palleiro et al. 2014b, c). Similar patterns were observed for metals (Soto-Varela et al. 2015) and nutrients (Rodríguez-Blanco et al. 2010, 2015) in the Corbeira catchment, a rural catchment adjacent to the study area.

Al is a conservative element (it is little affected by weathering processes) that is usually closely associated with the clay fraction (e.g., Din 1992). However, in some situations, anomalies have been found that suggest that the coarse fraction may be more important than initially considered, due to the fact that the sand grains size can have coatings of Al oxides and hydroxides, as well as of organic matter (Horowitz and Erick 1987). In the study sediments, the concentration of Al appeared to be influenced by neither the sediment grain size nor the amount of organic matter.

### 3.6. Sequential extraction of Al in the sediments

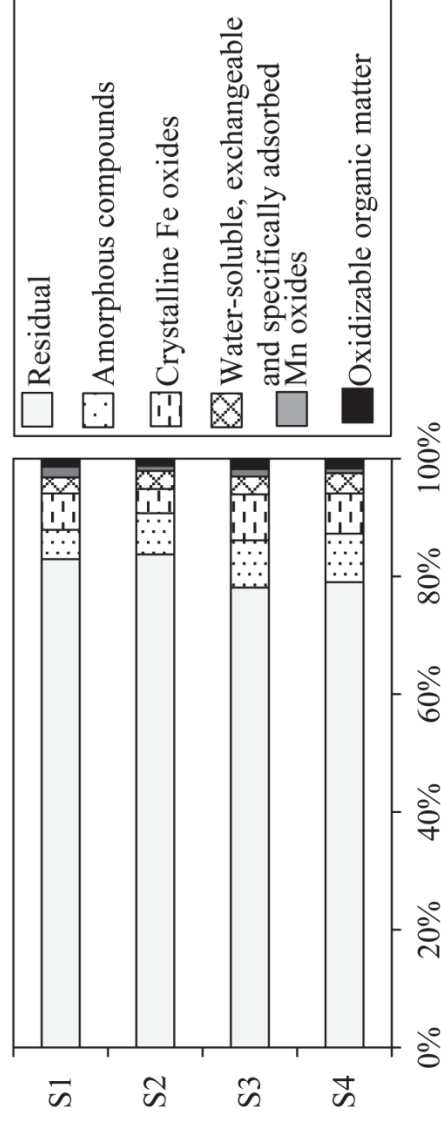
The range and mean Al concentrations for each fraction are summarized in Table 4 and the percentages of the fractions for each sampling point are shown in Figure 2. Al distribution in the different geochemical phases of sediments is similar to the one in the studied soils. It is characterized by the predominance of the residual fraction in all sampling points (mean: 81.2%; 14,235 mg kg<sup>-1</sup>) and a negligible contribution of the extremely labile fraction (soluble + exchangeable + specifically adsorbed: 3%, 535.38 mg kg<sup>-1</sup>), as well as of the fraction associated with Mn oxides and with organic matter (around 1.5% in both fractions). The fraction of amorphous Al and the fraction associated with crystalline compounds occur in the same proportion in these sediments (around 6%). As in soils, Al in the following fractions: soluble/exchangeable/specifically adsorbed, amorphous compounds, and bound to organic matter, correlated positively with organic matter.

The above findings suggest that Al in sediments is strongly fixed in the residual fraction, indicative of their lithogenic-pedogenic origin, and is not easily mobilized. Thus, the so-called more soluble fraction accounted for 11% of the total Al from the sediment, which is equivalent to a concentration less than twice the concentration of the potentially bioavailable fraction of the soils, suggesting very low bioavailability of this element in the bed sediments..

**Table 4.** Aluminum content ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) for the different fractions from the sequential extraction in the bed sediments.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sum of fractions
Mean	535.4	214.8	1,216.4	256.4	1,063.3	14,235.7	17,521.9
Range	450.4 - 623.5	138.9 - 355.2	950.1 - 1,413.3	242.4 - 264.8	822.0 - 1,160.1	11,464.2 - 16,894.4	14,677.3 - 20,177.4

F1: soluble/exchangeable/specifically adsorbed; F2: Mn oxides; F3: amorphous compounds; F4: oxidizable organic matter; F5: crystalline compounds; F6: residual.



**Figure 2.** Fractionation of Al bed sediments in each sampling point

#### 4. CONCLUSIONS

The fractionation study showed that Al in soils and sediments is mainly associated with the less reactive phases (residual + crystalline oxides), suggesting that it is not readily mobile under current environmental conditions, and hence, the possibility to affect the plants or the water quality is minimal. On average, the residual fraction was higher than 70%. The land uses did not affect total Al content in the soils. However, differences on the Al fractions were found. The forest soils presented higher concentrations of Al linked to amorphous-Al compounds, organic matter and also water-soluble/exchangeable/specifically adsorbed phases than the other land uses (pasture and cultivation). These results demonstrated the effect of soil use on the Al fractions in the topsoil and, hence, in its bioavailability for plants. In our study area, forest use promotes more the Al fraction potentially more bioavailable than the agricultural use. The positive correlations between amorphous forms of Al, Al bound to oxidizable organic matter fraction and Al linked to exchangeable/specifically adsorbed fraction with soil organic matter phase illustrate that the organic matter plays a key role in the non-residual forms of Al in the solid fraction of the study soils.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This paper is a contribution to the projects 10MDS103031 of the Xunta de Galicia and CGL2014-56907-R of the Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad, which was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness. The first author is grateful to the University of A Coruña for the scholarship grant at the University of Aveiro, Portugal. M.L. Rodríguez-Blanco has been awarded a post-doctoral research contract (Juan de la Cierva Programme), which was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness.

#### REFERENCES

- Alban, D.H. (1982) Effects of nutrient accumulation by aspen, spruce and pine on soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 853-861.
- Álvarez, E., Martínez, A., Calvo, R. (1992) Geochemical aspects of aluminium in forest soils in Galicia (NW Spain). *Biogeochemistry*, 16, 167-180.
- Álvarez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Merino, A., García-Rodeja, E. (1996) Caracterización de las fases sólida y líquida de suelos desarrollados sobre esquistos biotíticos de la serie de Ordes. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, 6, 49-59.

- Álvarez, E., Monterroso, C., Fernández-Marcos, M. L. (2002) Aluminium fraction in Galicia (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent materials. *Forest Ecology Management*, 166, 193-206.
- Álvarez, E., Fernández-Sanjurjo, M. J., Núñez, A., Seco, N., Corti, G. (2012) Fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. *Geoderma*, 173-174, 322-329.
- Álvarez, E., Viadé, A., Fernández Marcos, M.L. (2009) Effect of liming with different sized limestone on the forms of aluminium in a Galician soil (NW Spain). *Geoderma*, 152, 1-8.
- Angers, D.A., Bossonnetee, N., Legere, A., Samson, N. (1993) Microbial and biochemical changes induced by rotation and tillage in soil under barley production. *Canadian Journal of Soil Science*, 73, 39-50.
- Barral, M.T., Arias, M., Díaz-Fierros, F. (1997) Influencia del hierro y aluminio en el contenido de materia orgánica del suelo. *Nova Acta Científica Compostelana*, 7, 137-146.
- Blakemore, L.C., Searle, P.L., Daly, B.K. (1981) *Soil Bureau Laboratory Methods: Methods for chemical analysis of soils*. New Zealand Soil Bureau, Scientific Report No 10a. Department of Scientific and Industrial Research, Lower Hutt, New Zealand.
- Boruvka, L., Mladkova, L., Drabek, O. (2005) Factors controlling spatial distribution of soil acidification and Al forms in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1796–1806.
- Calvo de Anta, R., Luís Calvo, E., Casas Sabarís, F., Galiñanes Costa, M., Matilla Mosquera, N., Macías Vázquez, F., Camps Arbestain, M., Vázquez García, N. (2015) Soil organic carbon in Northern Spain (Galicia, Asturias, Cantabria and País Vasco). *Spanish Journal of Soil Science*, 5 (1), 41-53.
- Carballas, T., Carballas, M., Jacquin, F. (1978) Biodegradation et humification de la matière organique des sols humifères atlantiques. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 37, 205–212.
- Cardoso Fonseca, E., Ferreira da Silva, E. (1998) Application of selective extraction in metal-bearing phases identification: A South European case study. *Journal of Geochemical Exploration*, 61 (1-3), 203-212.
- Chesworth, W. (1992) Weathering systems. In I. P. Martini & W. Chesworth (Eds.), *Weathering, Soils & Paleosols* (pp. 19–39). Elsevier
- Dick, R. P. (1992) A review on long-term effects of agricultural systems on soil biochemical and microbiological parameters. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 40, 25-36.

- Din, Z. B. (1992) Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Marine Pollution Bulletin*, 24, 484-491.
- Driscoll, C.T., Schecher, W.D. (1990) The chemistry of aluminum in the environment. *Environmental Geochemistry and Health*, 12, 28–50.
- Eimil-Fraga, C., Álvarez-Rodríguez, E., Rodríguez-Soalleiro, R., Fernández-Sanjurjo, M.J. (2015) Influence of parent material on the aluminium fractions in acidic soils under *Pinus pinaster* in Galicia (NW Spain). *Geoderma*, 255–256, 50–57
- Fernández-Sanjurjo, M.J., Alvarez, E., García-Rodeja, E. (1995) Efecto de un abonado NPK sobre las propiedades químicas y mineralógicas de tres suelos de Galicia (NO. de España). *Agrochimica XXXIX*, 43-52.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C. (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823-857.
- Fitzpatrick, E. A. (1986) *An Introduction to Soil Science*, 2nd ed. xiii + 255 pp. Harlow: Longman; distributed in USA by John Wiley. Price £7.95 (paperback). ISBN 0 582 30128 9 (Longman); 0 470 20670 5 (Wiley).
- García-Rodeja, E, Silva, B.M., Macías, F. (1987) Andosols developed from non-volcanic materials in Galicia, NW Spain. *Journal of Soil Science*, 38 (4), 573-591.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Michel, A., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (6-7), 451-467.
- Grand, S., Lavkulich, L.M. (2011) Depth distribution and predictors of soil organic carbon in podzols of a forested watershed in southwestern Canada. *Soil Science*, 176 (4), 164–174.
- Guitián, F., Carballas, T. (1976) *Técnicas de análisis de suelos*, ed. Pico Sacro. Santiago de Compostela, Spain.
- Guitián, F., and twenty coauthors (1992) *Atlas Geoquímico de Galicia*, ed. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, Spain.
- Helyar, K.R., Anderson, A.J. (1971) Effects of lime on the growth of five species, on aluminum toxicity and phosphorus availability. *Australian Journal of Agricultural Research*, 22, 707–721.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A. (1987) The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2, 437-51.
- IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España) (1981) *Mapa Geológico de España*, 1:50,000. Hoja 45. Betanzos. Spain.



- IUSS Working Group WRB (2015) World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.
- Jacquin, F., Carballas, M., Carballas, T. (1978) Interactions entre les ions aluminium et la minéralisation de la matière organique dans les sols humifères atlantiques. *Eco-Pedologie*, 286, 511-514.
- Kaal, J., Costa-Casais, M., Ferro-Vazquez, C., Pontevedra-Pombal, X., Martinez-Cortizas, A. (2008) Soil formation of “Atlantic rankers” from NW Spain—a high resolution aluminium and iron fractionation study. *Pedosphere*, 18, 441-453.
- Kabata-Pendias, A. (2011) Trace Elements in Soils and Plants, fourth ed. CRC Press, USA.
- Klemmedson, J.O., Blaser, P. (1990) Effect of high nonexchangeable aluminium on nitrogen and phosphorus availability in a humus rich acid forest soil. *Plant and Soil*, 126, 277-285.
- Kochian, L.V., Piñeros, M.A., Hoekenga, O.A. (2005) The physiology, genetics and molecular biology of plant aluminum resistance and toxicity. *Plant and Soil*, 274, 175-195.
- Kodama, H., Schnitzer, M. (1980) Effect of fulvic acid on the crystallization of aluminum hydroxides. *Geoderma*, 24, 195-205.
- Kwong, N.-K. K. F., Huang, P. M. (1979) The relative influence of low-molecular weight, complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. *Soil and Plant*, 128(6), 337-342.
- Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M.J. (2006) A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}C$  and C/N ratios in organic material. *Earth Science Reviews*, 75, 29-57.
- Macías, F., Calvo de Anta, R., García, C., García-Rodeja, E., Silva, B. (1982) El material original: su formación e influencia en las propiedades de los suelos de Galicia. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 41, 1747–1768.
- Martin, J.M., Whitfield, M. (1983) The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton, E.D. Goldberg (Eds.), *Trace Elements in Seawater* (pp. 265–296). New York: Plenum.
- Matús, P., Kubova, J., Bujdos, M., Medved, J. (2006) Free aluminium extraction from various reference materials and acid soils with relation to plant availability. *Talanta*, 70, 996-1005.

- McLean, E.O., Reicosky, D.C., Ladshmanan, C. (1965) Aluminium in soils: VII. Interrelationships of organic matter, liming and extractable aluminium with “permanente charge” (KCl) and pH-dependent cation exchange capacity of surface soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 29, 374–378.
- Mikutta, R., Kleber, M., Torn, M.S., Jahn, R. (2006) Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? *Biogeosciences*, 77,25–56.
- Mulder, J., Stein, A. (1994) The solubility of aluminium in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (1), 85–94.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2013. The influence of discharge, pH, dissolved organic carbon, and suspended solids on the variability of concentration and partitioning of metals in a rural catchment. *Water Air Soil Pollution*, 224 (8), 1651.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., (2014a) Hydrological response of a humid agroforestry catchment at different time scales. *Hydrological Processes*, 28, 1677–1688.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., (2014b) Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in northwestern Spain. *Hydrological Earth and System Science*, 18, 3663-3673.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. (2014c) Baseflow and runoff event metal concentrations, partition and its relation with physicochemical variables in an agroforestry catchment. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 42, 462-471.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. (2016) Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin: Bioavailability and relationship with soil and sediment properties. *Catena*, 144, 34-44.
- Pédro, G., Sifferman, G. (1979) Weathering of rocks and formation of soils. In: *Review of Research of Modern Problems in Geochemistry*. Int. Ass. For Geochemistry and Cosmochemistry, UNESCO-
- Pérez Alberti, A., Costa Casais, M., Martínez Cortizas, A. (1999) Nuevas aportaciones al conocimiento del cuaternario reciente en la costa atlántica de Galicia. *Geoarqueología i Quaternari litoral*. Memorial M.P. Fumaral, Departamento de Geografía, Universitat de Valencia, Valencia, Spain, 381-390.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. (2010) Sediment and phosphorus loss in runoff from an agroforestry catchment, NW Spain. *Land Degradation and Development*, 21, 161-170.

- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. (2013). Linking the field to the stream: Soil erosion and sediment yield in a rural catchment, NW Spain. *Catena* 102:74–81. doi:10.1016/j.catena.2010.09.003.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., Oropeza-Mota, J.L. (2015) Relating nitrogen export patterns from a mixed land use catchment in NW Spain with rainfall and streamflow. *Hydrological Processes*, 29, 2720-2730.
- Schneider, M. P. W., Scheel, T., Mikutta, R., van Hees, P., Kaiser, K., Kalbitz, K. (2010) Sorptive stabilization of organic matter by amorphous Al hydroxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 1606-1619.
- Schnitzer, M. (1969) Reactions between Fulvic Acid, a Soil Humic Compound and Inorganic Soil Constituents. *Soil Science Society of America*, 33(1), 75-81.
- Schwertmann, U., Taylor, R.M. (1977) Iron oxides, in: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*. Madison, Wis. Soil Science Society of America, pp. 145-180.
- Singh, S.P., Tack, F.M., Verloo, M.G. (1998) Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 102, 313-328.
- Shuman, L.M. (1982) Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 1099-1102.
- Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. (2014) Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain. *Applied Geochemistry*, 44, 61-68.
- Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. (2015) Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural-forest catchment (NW Spain). *Hydrological Processes*, 29, 1644-1655.
- Takahashi, T., Fukuoka, T., Dahlgren, R.A. (1995) Aluminum solubility and release rates from soil horizons dominated by aluminum–humus complexes. *Soil Science and Plant Nutrition*, 41, 119-131.
- Tessier, A., Campbell, P.G.G., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7), 844-851.
- Troitiño, F., Gil-Sotres, F., Leirós, M.C., Trasar-Cepeda, C., Seoane, S. (2008) Effect of land use on some soil properties related to the risk of loss of soil phosphorus. *Land Degradation and Development*, 19, 21-35.

- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink., B., 1993. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135-151.
- Urrutia, M.M., García-Rodeja, E., Macías, F. (1988) Efectividad de las soluciones no tamponadas (KCl, CuCl<sub>2</sub> y LaCl<sub>3</sub>) en la extracción de aluminio en suelos ricos en materia orgánica. II. Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo, Sevilla. España.
- Verde, J. R., Camps Arbostain, M., Macías, F. (2005) Expression of andic properties in soils from Galicia (NWSpain) under forest and agricultural use. *European Journal of Soil Science*, 56, 53–63
- Vieira, F.C.B., He, Z.L., Bayer, C., Stoffella, P.J., Baligar, V.C. (2008) Organic amendment effects on the transformation and fractionation of aluminum in acidic sandy soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 39,2678–2694.
- Vieira, F.C.B., Bayer, C., Zanatta, J., Ernani, P.R. (2009) Organic matter kept Al toxicity low in a subtropical no-tillage soil under long-term (21-year) legume-based crop systems and N fertilisation. *Australian Journal of Soil Research*, 47, 707-714.
- Wada, K. (1995) Role of aluminum and iron in the accumulation of organic matter in soils with variable charge, in: Huang, P.M., Berthelin, J. Bollag, J.M., McGill, W.B., Page, A.L. (eds.), *Environmental Impact of Soil Component Interactions III*, 47-58. CRC Press, USA.
- Walna, B., Siepak, J., Drzymała, S., Sobczyński, T. (2005) Research on aluminium speciation in poor forest soils using the sequential extraction method. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14 (2), 243-250.
- Wang; L., Butterly, C.R., Tian, W., Herath, M. S. K., Xi, Y., Zhang, J., Xiao, X. (2016) Effects of fertilization practices on aluminum fractions and species in a wheat soil. *Journal of Soils and Sediments*, DOI 10.1007/s11368-016-1380-y.