



Universitat Autònoma de Barcelona



# **DISTRIBUCIÓ DE RADIONÚCLIDS NATURALS EN UNA MARJAL CÀRSTICA DEL MEDITERRANI OCCIDENTAL: LA MARJAL DE PENÍSCOLA**

Projecte Fi de Carrera de Ciències Ambientals  
(2007-2008)

Valentí Rodellas i Vila

Dirigit per: Jordi Garcia Orellana  
Esther Garcia Solsona

*Bellaterra, 3 de juliol de 2008*



*A la gent del meu voltant*



# AGRAÏMENTS

M'agradaria dedicar aquestes línies a tota aquella gent que ha fet possible que aquest treball tirés endavant. La meva intenció inicial era dedicar a cadascuna d'aquestes persones una frase especial, però el temps no m'ho permet... el gran problema que tenen els agraïments és que sempre es deixen pel final. Així que perdoneu-me per la meva simplicitat i per la falta de gràcia d'aquestes línies que segueixen.

Per començar, voldria donar les gràcies al Jordi i a l'Ester, els tutors d'aquest treball. Ells més bé que ningú saben la feina que ha portat poder-lo dur a terme... i la que queda per fer!. Però no voldria donar-los les gràcies per motius formals, ni només perquè m'hagin ensenyat tot el que sé del món del radi. Treballant al seu costat les coses són molt més fàcils... i molt més llargues i meticoloses també. Voldria agrair-los les bones estones que hem passat; Gràcies a ells, i a excepció d'aquests darrers dies de redacció, desenvolupar aquest projecte ha estat una experiència excepcional.

De forma molt especial, voldria donar les gràcies també a tota la gent del LRA.; al Joan Manuel, a la Carolina, al Pere, a l'Eli, al César, a la Patricia, a la Núria i a la Viena. Moltes gràcies per tot; pels consells, per l'ambient de treball, per les converses, pels "marrons" que us he passat (...que es convertiran en Guinness), pels "abordos" i les discussions diàries (els trobo a faltar!) i per moltes coses més. Gràcies també a l'Aratz i a l'Anna, amb qui he treballat paral·lelament.

Agrair també el suport de la gent de l'IGME: al José Antonio, al Bruno i al Miguel, per tota la informació sobre el camp de la geologia de les marjals.

També voldria donar les gràcies als companys de la universitat (a alguns més que d'altres) per les experiències compartides, pel suport i pels nombrosos favors. I com no, a les paneroles de Ca l'Arola i als gossos de Sant Feliu; si aquest treball ha durat tant, és en gran part per culpa seva. I a la Berta, perquè si avui teniu aquest treball a les mans és gràcies a ella (no m'agafis mania pel retard... ho sento).

I ja per acabar, voldria donar les gràcies a tota la meva família, en especial als meus pares i al Daniel. Si avui sóc a on sóc, és només gràcies a ells.

I a la Laura, no cal que digui per què.



# PREFACI

El present estudi s'ha realitzat dins l'assignatura de Projectes de la Llicenciatura de Ciències Ambientals de la Universitat Autònoma de Barcelona. Aquest estudi s'emmarca dins del Projecte Nacional: "Evaluación de la descarga de agua subterránea al mar desde el acuífero regional Jurásico de la Unidad Hidrogeológica de El Maestrazgo (Castellón), mediante isótopos de Ra (EDASMAR)" (CGL2006-09274/HID), finançat pel Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) en el qual participa la Universitat Autònoma de Barcelona i l'Instituto Geológico y Minero de España (IGME).

Aquest treball s'inclou dins d'un estudi que s'està desenvolupant a la Marjal de Peníscola, destinat a estudiar-ne els processos de descàrrega d'aigua subterrània des del punt de vista geoquímic. El plantejament d'aquest estudi va sorgir de les altes concentracions de  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{222}\text{Rn}$  que es van observar a les aigües de la Marjal de Peníscola. Aquesta memòria que es presenta es complementa amb un segon treball, també presentat com a projecte de final de carrera de la Llicenciatura de Ciències Ambientals, que es basa en la determinació de les concentracions de  $^{222}\text{Rn}$  en aire per tal de determinar el risc radiològic derivat de les altes concentracions de  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{222}\text{Rn}$  a les aigües de la marjal.

L'objectiu principal d'aquest estudi es determinar les concentracions de Rn i dels quatre isòtops de Ra al llarg de la Marjal de Peníscola, per tal de determinar els processos geoquímics principals responsables de les altes concentracions observades. S'han establert un seguit d'objectius específics per tal d'assolir l'objectiu principal plantejat:

- i) Determinar les concentracions i la distribució de diversos radionúclids naturals ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{40}\text{K}$ ) als sòls de la marjal, a través de l'anàlisi de diferents sòls distribuïts per tota la superfície de la marjal.
- ii) Caracteritzar químicament les aigües de la marjal, amb la finalitat de conèixer les variacions espacials de la salinitat.
- iii) Determinar les activitats de  $^{222}\text{Rn}$  i dels quatre isòtops de Ra a les aigües de la marjal i avaluar-ne la seva distribució espacial, a través del mostreig de diverses estacions d'aigua distribuïdes per tota la marjal.
- iv) Avaluar la influència de l'activitat humana en les concentracions observades a la marjal.





# ÍNDIX

Agraïments

Prefaci

Índex

## 1. INTRODUCCIÓ

1.1. RADIOACTIVITAT NATURAL.....	5
1.1.1 FONTS DE RADIOACTIVITAT NATURAL.....	5
1.1.1.1. Enriquiment natural i artificial de radionúclids.....	5
1.1.2. CADENES NATURALS DE DESINTEGRACIÓ RADIOACTIVA.....	6
1.1.2.1. Equilibri secular i desequilibris radioactius .....	7
1.1.3. CAUSES DELS DESEQUILIBRIS EN LES CADENES RADIOACTIVES .....	8
1.1.3.1. Desequilibris lligats a les diferències dels elements.....	8
1.1.3.1.1. Processos geoquímics.....	8
1.1.3.1.2. Geoquímica dels radionúclids naturals en ambients aquàtics: U, Th, Ra i Rn.....	10
i) <i>Urani</i> .....	10
ii) <i>Tori</i> .....	11
iii) <i>Radi</i> .....	11
v) <i>Radó</i> .....	13
1.1.3.2. Efectes del retrocés alfa.....	13
1.2. LES MARJALS.....	15
1.2.1. LES ZONES HUMIDES .....	15
1.2.1.1. Les zones humides de la costa mediterrània .....	15
1.2.1.1.1. Les zones humides de la costa valenciana .....	16
1.2.2. CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LES MARJALS.....	17
1.2.2.1. Característiques hidrològiques.....	17
1.2.3. LA PROBLEMÀTICA ASSOCIADA A LES ZONES HUMIDES.....	20
1.2.4. COMPORTAMENT DELS RADIONÚCLIDS EN MARJALERIES.....	22
1.2.4.1. Fluxos en una marjalera .....	22
1.2.4.2. Comportament del Ra i el Rn a la marjalera.....	25
1.2.4.2.1. Radi .....	25
1.2.4.2.2. Radó .....	26

<b>2. ÀMBIT D'ESTUDI</b>	
2.1. DESCRIPCIÓ DE L'ÀMBIT D'ESTUDI.....	29
2.2. MARC LEGAL .....	33
<b>3. MATERIAL I MÈTODES</b>	
3.1. METODOLOGIA DE MOSTREIG.....	37
3.1.1. OBTENCIÓ DE MOSTRES.....	37
3.1.1.1. Sòls.....	37
3.1.1.2. Mostres d'aigua.....	37
3.1.1.3. Piezòmetres .....	41
3.1.2. EXPERIMENT D'INCUBACIÓ DE TESTIMONIS: EXTRACCIÓ DEL SEDIMENT	41
3.2. PROCEDIMENT D'ANÀLISI .....	42
3.2.1. SÒLS.....	42
3.2.2. RADI.....	42
3.2.3. RADÓ .....	43
3.2.4. METALLS PESANTS.....	43
3.2.5. EXPERIMENT D'INCUBACIÓ DE TESTIMONIS .....	44
3.2.5.1. Perfil del sediment.....	44
3.3. SISTEMES DE DETECCIÓ.....	46
3.3.1 ESPECTROMETRIA GAMMA.....	46
3.3.2. RaDeCC .....	46
3.3.3. RAD-7 .....	46
<b>4. RESULTATS</b>	
4.1. SÒLS .....	51
4.1.1. SÒLS DE ZONES HUMIDES DE LA COMUNITAT VALENCIANA.....	53
4.2. AIGUA DE LA MARJAL .....	53
4.2.1. PARÀMETRES QUÍMICS GENERALS .....	53
4.2.2. RADI DISSOLT.....	56
4.2.3. RADÓ.....	59
4.2.4. METALLS PESANTS .....	61
4.3. PIEZÒMETRES.....	61
4.4. INCUBACIÓ DEL SEDIMENT.....	62
4.4.1. PERFIL DEL SEDIMENT .....	62
<b>5. DISCUSSIÓ</b>	
5.1. SÒLS .....	67

5.2. AIGUA DE LA MARJAL .....	72
5.2.1. RADI .....	74
5.2.1.2. Fonts de radi a la columna d'aigua de la marjal.....	77
5.2.2. RADÓ.....	82
5.3. EFECTES DE L'ANTROPITZACIÓ DE LA MARJAL DE PENÍSCOLA.....	84
5.4. CONSEQÜÈNCIES DE LA RADIOACTIVITAT REPORTADA A LA MARJAL .....	86
<b>6. CONCLUSIONS I PERSPECTIVES DE FUTUR</b>	
6.1. CONCLUSIONS .....	89
6.2. PERSPECTIVES DE FUTUR .....	91
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>93</b>
<b>ANNEX .....</b>	<b>101</b>



## **1. INTRODUCCIÓ**

---



## 1.1. RADIOACTIVITAT NATURAL

### 1.1.1 FONTS DE RADIOACTIVITAT NATURAL

La radioactivitat natural engloba aquelles fonts radioactives que no han estat originades a causa de cap activitat humana (Ortega i Jorba, 1994). La radioactivitat natural, doncs, compren la radiació derivada de la desintegració dels radionúclids originats en l'escorça terrestre i els productes d'espall·lació. Aquesta darrera prové de radionúclids generats contínuament per mitjà de la interacció de rajos còsmics amb núclids estables presents a l'atmosfera (Eisenbud i Gesell, 1997). En aquest treball es tractarà la radioactivitat natural provinent de l'escorça terrestre ja que és la que juga un paper més rellevant en els ecosistemes terrestres i aquàtics.

Dels radionúclids presents a la Terra, cal diferenciar els radionúclids primordials dels secundaris, originats a partir de la desintegració dels primers. Els radionúclids primordials tenen períodes de semidesintegració comparables a l'edat de la Terra, el que ha permès la seva presència des de la formació del planeta (Eisenbud i Gesell, 1997). D'aquests, tots els radionúclids amb períodes de semidesintegració relativament petits ( $T_{1/2} < 10^8$  anys), en comparació a l'edat de la Terra, ja han desaparegut de la mateixa. (Eisenbud i Gesell, 1997). Els radionúclids primordials es classifiquen en aquells que donen lloc a una cadena de desintegració ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$ ) i els que es presenten individualment ( $^{40}\text{K}$ ). Tot i així, la majoria de radionúclids d'origen terrestre formen part d'una cadena natural de desintegració (Veure 1.1.2.).

#### 1.1.1.1. Enriquiment natural i artificial de radionúclids

La distribució dels radionúclids a la geosfera depèn tant de la distribució del medi geològic que n'és la font, com dels processos que concentren o eliminen els radionúclids en un lloc específic i/o en una fase concreta. Per entendre la seva distribució doncs, cal localitzar-ne les possibles fonts i estudiar els processos físics i geoquímics que poden modificar les seves concentracions sota condicions específiques (IAEA, 2003).

Generalment, els materials geològics, com ara les roques ígnies, acumulen altes concentracions de radionúclids, mentre que les roques sedimentàries acostumen a presentar baixos nivells de radioactivitat (EPA, 1999). De tota manera, les condicions ambientals combinades amb les propietats geoquímiques dels radionúclids en controlen la seva dispersió o concentració. (IAEA, 2003).

A vegades però, l'activitat humana pot ser la responsable de canvis en les condicions ambientals, provocant una acumulació de radionúclids per sobre dels nivells naturals o bé una redistribució d'aquests (EPA, 1999); en determinades ocasions es poden produir canvis físico-químics involuntaris a l'ambient derivats del desenvolupament d'una altra activitat. Un bon exemple n'és l'extracció d'aigua subterrània (amb propòsits domèstics o industrials), que pot provocar un seguit de canvis físico-químics (pH, potencial redox, salinitat...) que trenquin l'equilibri químic de l'aquífer i desencadenin un cúmul de processos que variaran la distribució natural dels radionúclids (IAEA, 2003).

### **1.1.2. CADENES NATURALS DE DESINTEGRACIÓ RADIOACTIVA**

En les cadenes (sèries) naturals de desintegració, el radionúclid producte de la desintegració és també radioactiu. El fill doncs, es desintegrarà produint un nou radionúclid, que al seu temps donarà lloc a un nou fill radioactiu. Aquesta acció pot repetir-se al llarg de diverses desintegracions donant lloc a les anomenades cadenes de desintegració radioactiva (Ivanovich, 1992).

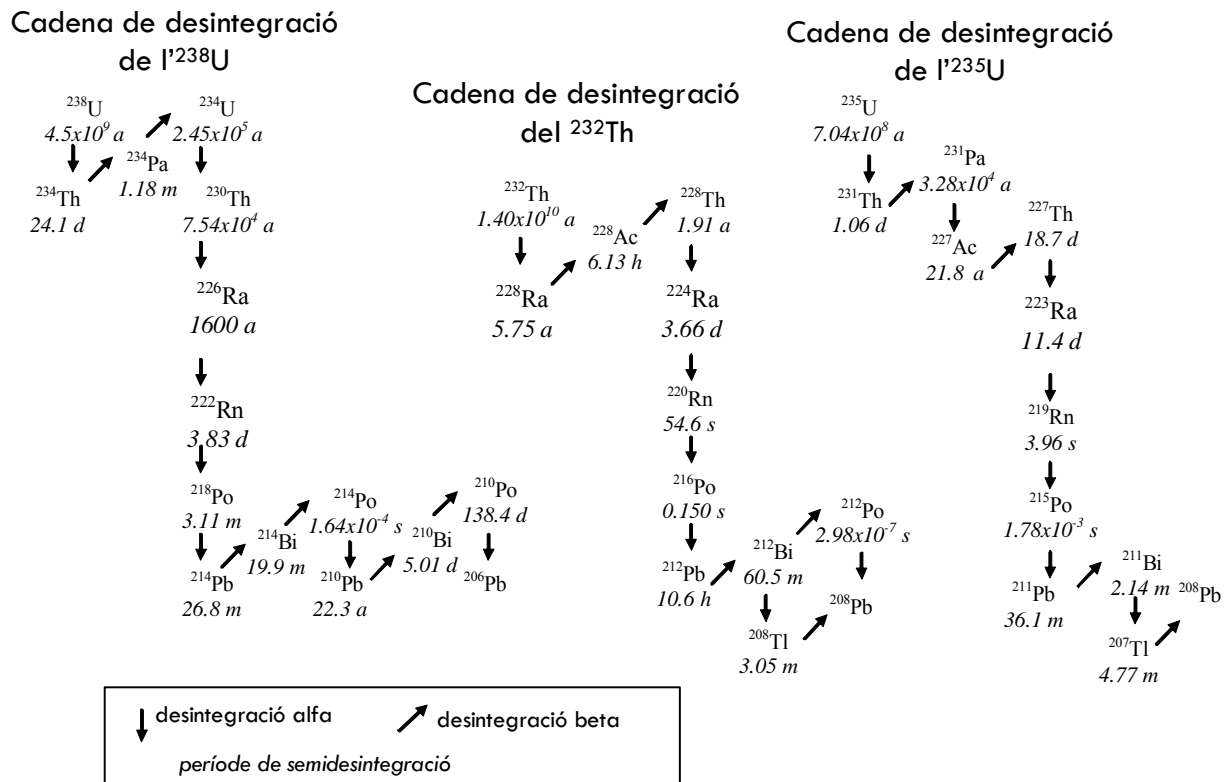
Com s'ha comentat anteriorment, la gran part dels radionúclids presents a la Terra formen part d'una sèrie de desintegració. Cadascun d'aquests pot classificar-se en 4 cadenes naturals de desintegració diferents i independents entre elles. Cada grup presenta en comú un número màssic múltiple de 4 ( $4n$ ;  $4n+1$ ;  $4n+2$ ;  $4n+3$ ), ja que la única desintegració que implica una reducció del número màssic és la desintegració  $\alpha$  (pèrdua de 2 neutrons i 2 protons). Les cadenes s'anomenen atenent al núclid amb el període de semidesintegració més llarg de la cadena, que al mateix temps és el precursor de la sèrie i, per tant, el radionúclid amb el número màssic més elevat; les sèries de l'urani ( $^{238}\text{U}$ ), del neptuni ( $^{237}\text{Np}$ ), de l'actini ( $^{235}\text{U}$ ) i del tori ( $^{232}\text{Th}$ ) (Ivanovich, 1992).

La sèrie del neptuni ( $^{237}\text{Np}$ ) ha desaparegut de l'escorça terrestre degut al seu reduït període de desintegració ( $T_{1/2} = 2 \cdot 10^6$  anys) en comparació a l'edat de la Terra (tres ordres de magnitud superior) (Ivanovich, 1992). Actualment doncs, només els radionúclids de tres cadenes naturals de desintegració ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{235}\text{U}$ ) continuen presents a la Terra i, especialment els núclids de les sèries del  $^{232}\text{Th}$  i del  $^{238}\text{U}$ , poden ser detectats amb facilitat a l'escorça terrestre (Eikenberg, 2002).

Pel que fa a les tres sèries de desintegració restants ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{235}\text{U}$ ), cadascun dels precursors genera diferents radionúclids a través de successives desintegracions (principalment isòtops de U, Th, Pa, Ra, Rn, Pb i Po), que finalment es desintegren en un isòtop estable de Pb. Són els anomenats radionúclids secundaris (Eisenbud i Gesell, 1997).



Tots els elements de les cadenes presenten unes característiques geoquímiques diferents i cada radionúclid presenta diferències en el període de semidesintegració, que van des de microsegons fins als  $10^{10}$  anys (Bourdon et al., 2003).



**Figura 1.1.** Cadenes naturals de desintegració radioactiva (Elaboració pròpia).

### 1.1.2.1. Equilibri secular i desequilibri radioactius

En sistemes aïllats, i tenint en compte que les cadenes naturals s'inicien amb pares amb període de semidesintegració llargs, és comú que al cap d'un cert temps l'activitat del fill, amb un període de semidesintegració més curt vingui únicament determinada per l'activitat del pare, ja que el fill es desintegra a una velocitat superior a la de la seva formació (Bourdon et al., 2003). En aquest punt, al qual s'hi arriba passades unes set vegades el període de semidesintegració del fill ( $7 \cdot T_{1/2}$ ), l'activitat del radionúclid descendent serà igual a l'activitat del seu pare, assolint d'aquesta manera el que es coneix com a l'equilibri secular (Ivanovich, 1992). Quan les cadenes radioactives es troben en equilibri secular, tots els radionúclids presenten la mateixa activitat, i conseqüentment, aquells radionúclids amb una constant de semidesintegració més elevada presentaran una menor acumulació (Bourdon et al., 2003).

En sistemes naturals però, tenen lloc diferents processos físics, químics, geològics o fins i tot biològics que causen un fraccionament entre els diferents elements de les cadenes, provocant que els radionúclids es trobin dividits en ambients geològics distints i originant els anomenats desequilibris radioactius (Bourdon et al., 2003). Es poden distingir dos casos de desequilibri a les cadenes de desintegració: Quan un pare radioactiu és eliminat del sistema, i quan el radionúclid eliminat és el fill. Si un pare radioactiu és eliminat de la cadena, el fill radioactiu començarà a desintegrar-se seguint la seva pròpia constant de desintegració fins a desaparèixer, ja que no està regenerat pel progenitor. Si un fill radioactiu és eliminat del sistema, començarà a generar-se de nou degut a la producció del seu pare radioactiu (Eikenberg, 2002).

La utilitat de les cadenes de desintegració per a l'estudi de processos ambientals és precisament el fet que l'observació dels desequilibris permet estudiar els processos que els han produït (Bourdon et al., 2003).

### **1.1.3. CAUSES DELS DESEQUILIBRIS EN LES CADENES RADIOACTIVES**

Es poden considerar dos mecanismes principals causants de desequilibri: Per una part, el fraccionament lligat a les diferències en les propietats geoquímiques dels radionúclids que pertanyen a elements diferents, i per altra, el procés físic del retrocés alfa (Gascoyne, 1992).

#### **1.1.3.1.. Desequilibris lligats a les diferències dels elements**

A l'hora de fer referència al fraccionament isotòpic, cal tenir en compte dos factors importants: Per una banda, els processos geoquímics que tenen lloc en els sistemes estudiats, i per l'altra, el comportament geoquímic dels diferents radionúclids. El resultat són un conjunt de processos que només afectaran a uns elements determinats (depenent del seu comportament) i causaran, per tant, desequilibris en les cadenes (Bourdon et al., 2003)

##### **1.1.3.1.1. Processos geoquímics**

Els processos geoquímics que tenen llocs en ecosistemes hídrics, i per tant responsables del fraccionament dels radionúclids en aquests ambients, poden desglossar-se en dos (Osmond i Ivanovic, 1992):

**i) Solubilitat – reactivitat**

La mobilitat d'un radionúclid està àmpliament controlada per la seva afinitat per les partícules. En ambients hídrics existeixen nombroses interaccions partícula-aigua, i les diferències entre la solubilitat i la reactivitat dels diferents radionúclids poden ser responsables del seu fraccionament: el resultat són fases líquides riques en els radionúclids més solubles de la cadena, i fases sòlides amb superfícies deficientes d'ells (Osmond i Ivanovic, 1992).

Un concepte interessant per avaluar la reactivitat d'un radionúclid amb les partícules és el coeficient de distribució sòlid-líquid ( $K_d$ ), que fa referència a la relació entre la concentració d'un radionúclid en matèria particulada en suspensió o als sediments i la concentració a la columna d'aigua (IAEA, 2004). Cal tenir en compte que aquest coeficient dependrà dels paràmetres físico-químics i de les característiques de la solució (Webster et al., 1995; Tachi et al., 2001; Vandenhove i Van Hess, 2007; Gonnea et al., 2008).

**ii) Difusió**

La difusió inclou els moviments dels radionúclids com a resposta al seu gradient de concentració. Els processos difusius més importants acostumen a desenvolupar-se dins de fases fluïdes o en interfases i involucren principalment radionúclids en estat gasos o en solució. Tot i que en menys extensió, també existeix la difusió de radionúclids sòlids a través dels límits de les fases, especialment si els períodes de semidesintegració dels núclids són prou llargs i els gradients de concentració molt grans (Osmond i Ivanovic, 1992).

Un clar exemple de desequilibri generat per fluxos difusius és l'escapament del  $^{222}\text{Rn}$  des de la columna d'aigua fins a l'atmosfera. De fet, el gas radó, present a les tres cadenes, és un dels principals causants dels desequilibris en les sèries de desintegració (Osmond i Ivanovic, 1992).

Els paràmetres que controlen ambdós processos són principalment físics (com ara la temperatura, la capacitat d'intercanvi catiònic i l'àrea específica dels minerals) tot i que les característiques químiques de la solució (pH, força iònica i concentració de lligands orgànics i inorgànics) també són rellevants (Chabaux et al., 2003).

### **1.1.3.1.2. Geoquímica dels radionúclids naturals en ambients aquàtics: U, Th, Ra i Rn**

Els diferents isòtops d'un mateix element radioactiu presenten unes propietats geoquímiques comunes que difereixen del comportament de la resta d'elements de la cadena. Aquestes diferències poden explicar el desequilibri dels radionúclids depenent de les condicions del medi on es troben allotjats.

En el present apartat es tractaran les característiques geoquímiques de l'urani, el tori, el radi i el radó, ja que són els radionúclids d'interès en el present estudi.

#### ***i) Urani***

Actualment existeixen tres isòtops naturals de l'urani:  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$  anys),  $^{234}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 2,45 \cdot 10^5$  anys) i  $^{235}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$  anys). L'isòtop més abundant a l'escorça terrestre és l' $^{238}\text{U}$  (99,28%) seguit de l' $^{235}\text{U}$  (0,71%) i finalment l' $^{234}\text{U}$  (0,0058%) que es troba pràcticament en equilibri amb el  $^{238}\text{U}$  (Eisenbud i Gesell, 1997).

Aquests isòtops es presenten en dos estats d'oxidació predominants en condicions ambientals, U(VI) i U(IV) (Gascoyne, 1992). Sota condicions oxidants (per exemple, en aigües oxigenades com les superficials de mar i rius), l'U es troba en la seva forma hexavalent, U(VI), molt més soluble que la forma reduïda, i que s'hidrolitza en ambients aquosos per formar el ió uranil ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) (Chabaux et al., 2003). Aquest ió forma complexes amb lligands inorgànics, principalment amb fosfats i carbonats en condicions de pH pròximes a la neutralitat, i amb sulfats i fluorides en aigües amb pH baixos (Porcelli i Swarzenski, 2003), i també amb lligands orgànics, principalment l'àcid hùmic. La formació d'aquests complexes d'uranil incrementa considerablement la solubilitat de l'U i augmenta la seva mobilitat (Bourdon et al., 2003).

En condicions fortament reductores però, l'U es presenta típicament en la seva forma reduïda, U(IV), que és molt insoluble i tendeix a precipitar, disminuint considerablement la seva mobilitat. La seva solubilitat pot augmentar amb la seva complexació (fins a màxims al voltant dels 0,06 ppb; Gascoyne, 1992), tot i que es manté alguns ordres de magnitud per sota de la forma oxidada (amb solubilitats mitjanes de 1 ppb; Gascoyne, 1992).

L'adsorció de l'U sobre els minerals pot ser també responsable del seu desequilibri; els hidròxids de ferro, el sílice i les argiles presenten una alta capacitat d'adsorció de l'U. Tanmateix, la presència de lligands a la solució pot modificar considerablement la retenció de l'U en la superfície dels minerals. A tall d'exemple, la presència de carbonats pot inhibir la retenció de l'U sobre alguns minerals (Duff i Amrhein, 1996), mentre que els àcids hùmics en milloren la seva adsorció sobre les argiles, especialment a pH àcids (Chabaux et al., 2003).

De fet, la matèria orgànica a la solució juga un rol molt important en la mobilitat de l'U, ja que presenta una elevada afinitat per complexar-se amb àcids orgànics, especialment els àcids húmics i fúlvics. A tall d'exemple, el ió  $UO_2^{2+}$  presenta una  $K_d \sim 10^4$ - $10^6$  per la turba, mentre que l'afinitat per minerals com la goetita ( $K_d = 4 \cdot 10^3$ ), la montmillerita ( $K_d \sim 10^3$ ) o la caolinita ( $K_d = 50$ ) és inferior (Bonotto, 1998). A més, els microorganismes presents a la solució poden ser responsables de processos d'acumulació d'U o de reducció d'U (VI) a U(IV), influenciant també en la mobilitat de l'U (Chabaux et al., 2003).

## ii) Tori

Existeixen sis isòtops de Tori a la natura, dos en cada cadena natural de desintegració:  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$  anys),  $^{228}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,9$  anys),  $^{234}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 24,1$  dies),  $^{230}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$  anys),  $^{231}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,1$  dies) i  $^{227}\text{Th}$  (18,7 dies) (Swarzenski et al, 2003).

En aigües naturals, el Th només es presenta en la seva forma tetravalent, Th(IV) independentment de les condicions redox prevalents (Porcelli i Swarzenski, 2003). El Th presenta una baixa solubilitat, comparable a la de l'U quan es troba en condicions fortament reductores. A pH superiors a 2-3, el Th s'hidrolitza i és subjecte a processos de sorció sobre argiles (especialment aquelles riques en hidròxids de Fe) i partícules riques en matèria orgànica (principalment àcids húmics) (Chabaux et al., 2003; EPA,1999). De fet, el Th és considerat un dels radionúclids amb una major reactivitat per les partícules, tant en aigües dolces com salades ( $K_d \sim 10^6$ - $10^7$  en aigües oceàniques; IAEA, 2004), i és eliminat eficientment de la fase soluble adsorbint-se en col·loides i partícules en suspensió (Swarzenski et al, 2003). En pocs casos, doncs, es troba com a ió dissolt (Moore, 1992). Per aquest motiu es pot considerar un radionúclid altament immòbil, que sovint es troba associat als sediments, tot i que la seva mobilització pot tenir lloc a través del transport associat als col·loides o a la fracció particulada (Chabaux et al., 2003).

La seva solubilitat augmenta a pH molt baixos, i amb la formació de complexos orgànics i inorgànics. Les principals espècies inorgàniques que complexen el Th són els sulfats, els fosfats i els hidròxids, i els principals lligands inorgànics són els àcids húmics i fúlvics (Chabaux et al., 2003).

## iii) Radi

El Ra és l'element més pesant del grup dels alcalinoterris. En ambients naturals existeixen quatre isòtops de Ra, amb uns períodes de semidesintegració prou distants per estudiar un

ampli rang temporal de processos de mescla d'aigües (Webster et al., 1995; Krest et al., 1999; Swarzenski et al., 2003); el  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1600$  anys), el  $^{228}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 5,75$  anys), el  $^{224}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 3,66$  dies) i el  $^{223}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 11,43$  dies). Aquests quatre isòtops es creen contínuament a partir de la desintegració radioactiva de quatre isòtops de Tori ( $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  i  $^{227}\text{Th}$ , respectivament), sovint associats al sediment o roca (Rama i Moore, 1996).

En solucions, el Ra només es presenta en el seu estat d'oxidació bivalent, Ra (II), i el seu comportament químic és comparable al del Bari (EPA, 1999).

El Ra és un element força reactiu que fàcilment és adsorbit en la superfície de les partícules, ja siguin al sediment o en suspensió ( $K_d$  màximes de  $2,1 \cdot 10^4$  reportades en aigües dolces i sediment de gra fi (Li i Chan, 1979) i de  $5 \cdot 10^4$  en aqüífers (Puigdomènech i Bergstrom, 1995)). El Ra s'associa especialment a matrius orgàniques, òxids de silici o hidròxids de Fe o Mn (Gonneea et al., 2008). En aigües dolces el Ra presenta una baixa solubilitat, tot i que es pot trobar dissolt especialment com a espècie  $\text{Ra}^{2+}$  incomplexada (Porcelli i Swarzenski, 2003). Per aquestes raons, sovint es troba adherit a la superfície de les partícules i el seu transport en aigües dolces es basa en l'adsorció sobre col·loides i partícules en suspensió (Krest et al., 1999), especialment argiles i hidròxids de metalls (Porcelli i Swarzenski, 2003).

En aigües salades però, el Ra és desadsorbit a causa de processos d'intercanvi iònic degut a la major competència iònica de l'aigua del mar (Krest et al., 1999; Moore et al., 1995; Webster et al., 1995). També és responsable d'aquest increment en la desadsorció del Ra l'augment de la solubilitat del Ra en l'aigua de mar a través de la formació de complexos de  $\text{ClRa}^+$ , així com la major estabilitat dels complexos inorgànics, (especialment amb ions sulfats o carbonats) i la major presència de lligands orgànics (Bourdon et al., 2003; Porcelli i Swarzenski, 2003).

A banda dels canvis en la competència iònica i en la solubilitat esmentats, la desadsorció del Ra també depèn de la mida del gra i de la porositat del sediment (Webster et al., 1995), de la temperatura (Rama i Moore, 1996), del pH de l'aigua (Sanchez i Rodriguez-Alvarez, 1999), del potencial redox de l'aigua i de la presència de (hidr)òxids de Fe i Mn (Gonneea et al., 2008). Cal tenir present però, que només una fracció del Ra total associat al sediment es troba en la forma d'ió intercanviable i, per tant, és susceptible de patir processos d'adsorció-desadsorció (entre un 20% i un 70% depenent de les característiques del substrat; Gonneea et al., 2008). La resta de Ra està incorporat a la matriu de les partícules i només pot ser alliberat a través de processos de meteorització del sediment, processos a grans escales de temps i que es consideren insignificants (Gonneea et al., 2008).

**iv) Radó**

Existeixen tres isòtops de Rn ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  i  $^{219}\text{Rn}$ ), formats a partir de la desintegració dels diferents isòtops de radi. A excepció del  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3,8$  dies), produït a partir de la desintegració radioactiva del  $^{226}\text{Ra}$ , els altres isòtops presenten uns períodes de semidesintegració inferiors a un minut, reduint considerablement la seva significança geològica (Eisenbud i Gesell, 1997).

El Rn és un gas noble i, per tant, és químicament no reactiu i es presenta com a àtom sense càrrega (Porcelli i Swarzenski, 2003). Els processos d'adsorció i acumulació també es poden considerar negligibles (Key et al. 1979).

**1.1.3.2. Efectes del retrocés alfa**

El retrocés alfa és el procés mitjançant el qual un fill radioactiu es mobilitza de la seva posició inicial degut a l'energia produïda per la desintegració  $\alpha$  que l'ha format (Sun i Semkow, 1998). En emetre una partícula  $\alpha$  amb una determinada energia, el radionúclid produït retrocedeixi una distància proporcional a l' $E\alpha$  alliberada i inversament proporcional a la seva massa, de tal manera que es compleixi la llei de conservació del moment (Osmond i Ivanovic, 1992). Així, depenent de l'energia associada a la partícula  $\alpha$ , l'isòtop produït tindrà un recorregut més o menys llarg, arribant-se a desplaçar al voltant d'uns 40 nm en les desintegracions més energètiques i en els substrats més permissius (Bourdon et al., 2003).

Aquest procés físic pot ser el responsable de la transferència de radionúclids generats a partir d'una desintegració  $\alpha$  (per exemple, Th, Ra i Rn) des de fases sòlides cap a les fases líquides. La transferència inversa acostuma a ser més reduïda, el que pot explicar l'excés de radionúclids desplaçats per retrocés  $\alpha$  en les aigües intersticials i en la columna d'aigua (Osmond i Ivanovic, 1992). Aquesta transferència entre fases adjacents pots ser deguda a dos efectes diferents derivats del mateix desplaçament per retrocés  $\alpha$  d'un radionúclid:

**i) Desplaçament directe del radioanúclid generat cap una fase diferent**

En el cas que el radionúclid es trobi allotjat a una distància de la superfície de la partícula inferior a la distància que pot recórrer per retrocés  $\alpha$ , el núclid pot ser propulsat a través de la superfície directament cap a la fase adjacent (Bourdon et al., 2003). Així doncs, la taxa de radionúclids expulsats dependrà exclusivament de la energia associada a la desintegració, de la distribució dels pares a la partícula i de la permissivitat del medi. Cal tenir en compte

també, que la direcció del desplaçament per retrocés  $\alpha$  és aleatòria i, per tant, no tots els radionúclids situats més a prop de la superfície que la distància de retrocés seran expulsats a la fase adjacent (Porcelli i Swarzenski, 2003).

En sistemes hídrics, aquest desplaçament per retrocés pot ser un procés significant a l'hora de generar desequilibris, ja que abunden les partícules de mida petita com ara argiles, col·loides i precipitats (Osmond i Ivanovic, 1992).

### ***ii) Desplaçament del radionúclid generat des d'una matriu danyada***

Una desintegració alfa pot danyar la matriu cristal·lina al llarg del desplaçament del radionúclid per retrocés i per l'efecte de la pròpia partícula  $\alpha$ . Aquest fenomen es coneix com a efecte Szilard-Chalmers (Osmond i Ivanovic, 1992). Així, el fill radioactiu queda allotjat en una matriu danyada i més inestable, quelcom que facilitarà la mobilització d'aquest per lixiviació (Bourdon et al., 2003; Osmond i Ivanovic, 1992). Si bé el desplaçament per retrocés  $\alpha$  és un procés purament físic, l'alliberament del radionúclid des d'una matriu danyada dependrà de les característiques químiques del mateix (Porcelli i Swarzenski, 2003).

Existeix també un procés de retrocés  $\beta$ , però la baixa energia associada a aquestes partícules en comparació amb les  $\alpha$  permet considerar negligible el desplaçament derivat de les desintegracions  $\beta$  (Sun i Semkow, 1998).



## 1.2. LES MARJALS

El present apartat és una aproximació a l'ecosistema estudiat. Es distingeixen tres blocs: un primer bloc destinat al concepte de zona humida, un segon referent a la problemàtica associada a aquests ambients i un darrer enfocat al comportament dels radionúclids en les marjaleries.

Per motius de rellevància es prestarà una atenció especial a les marjaleries del litoral mediterrani, i en concret als aiguamolls litorals de la Comunitat Valenciana, ja que la Marjal de Peníscola (Castelló) està inclosa dins d'aquest grup.

### 1.2.1. LES ZONES HUMIDES

Existeixen diverses definicions del concepte de zona humida (o aiguamoll), però aquella acceptada internacionalment és la proposada per la Convenció Ramsar, relativa a les zones humides d'importància internacional;

*“Es consideren zones humides les extensions de marismes, pantans, turberes o superfícies cobertes per aigua, siguin de règim artificial o natural, permanents o temporals, estancades o corrents, dolces, salades o salobres, incloses les extensions d'aigua marina amb una profunditat en marea baixa que no excedeixi els sis metres”* (Convenció Ramsar, Article 1.1.).

*“A més podran incorporar zones de vores fluvials o de costes adjacents a la zona humida, així com illes i extensions d'aigua marina amb una profunditat superior als sis metres en marea baixa, quan es trobin dins de la zona humida”* (Convenció Ramsar, Article 2.1.).

La importància de les zones humides rau en el fet que són els ecosistemes més productius del planeta, ja que sustenten a una gran diversitat d'espècies animals i vegetals ([www.medwet.org](http://www.medwet.org); [www.ramsar.org](http://www.ramsar.org)).

#### 1.2.1.1. Les zones humides de la costa mediterrània

La regió mediterrània és una zona rica en les esmentades zones humides, ja que inclou paisatges tan diversos com deltes, llacunes costeres, rius i planes al·luvials, marjaleres temporals o permanents, llacs, salines, entre d'altres. Si bé existeixen considerables diferències entre aquestes, totes les zones humides presenten unes característiques similars derivades d'un clima, d'una topografia i geologia i d'un règim mareal comuns ([www.medwet.org](http://www.medwet.org)).

Típicament, els aiguamolls mediterranis tenen un caràcter altament dinàmic; poden estar inundats permanentment, intermitentment o només durant una part concreta de l'any i poden

mostrar clares variacions temporals i espacials en la salinitat de les seves aigües. Atenent a aquest naturalesa dinàmica dels aiguamolls i al fet que ocupen zones de transició entre sistemes aquàtics i terrestres, les zones humides permeten suportar una gran biodiversitat, permetent la presència d'espècies diferents al llarg de l'any i en distintes zones del mateix aiguamoll ([www.medwet.org](http://www.medwet.org)).

Sumant tots els països mediterranis es comptabilitzen al voltant d'uns 300 aiguamolls considerats d'importància internacional ([www.ramsar.org](http://www.ramsar.org)). De tota manera, existeixen nombroses zones humides que per motius de rellevància no han estat incloses en el Llistat de Ramsar. A tall d'exemple, el cas de Grècia, que alberga al voltant d'uns 400 aiguamolls ([www.ekby.gr](http://www.ekby.gr)) mentre que només 10 formen part de l'inventari Ramsar ([www.ramsar.org](http://www.ramsar.org)); o el cas del territori espanyol, un dels països europeus amb major nombre de zones humides, amb unes 2500 inventariades actualment, de les quals 49 es troben incloses en el conveni Ramsar (Duran et al., 2004). Molts països però, encara no han dut a terme un inventari de totes les zones humides situades en el seu territori ([www.medwet.org](http://www.medwet.org)).

Per motius de rellevància en el present estudi, cal donar una importància especial als aiguamolls litorals de la costa mediterrània, i concretament a aquelles zones humides classificades com a marjaleries permanents d'aigües dolces, salobres o salades (categories *Sp* i *Tp*, segons la convenció Ramsar). De totes les zones humides europees del litoral mediterrani incloses en el Llistat de Ramsar, un total de 22 estan catalogades com a marjaleries permanents d'aigües dolces, salobres o salades, tot i que en només 6 casos aquest sistema és l'ecosistema dominant en la zona humida: Prat de Cabanes-Torreblanca, Aiguamolls de l'Empordà i Kotychi Lagoons, que presenten com a tipus d'aiguamoll dominant les marjaleries permanents d'aigua salada o salobre (categoria *Sp*) i Marjal de Pego-Oliva, S'Albufera de Mallorca i Torre Guaceto, que presentent com a sistema dominant una marjaleria permanent d'aigua dolça (*Tp*) ([www.wetlands.org](http://www.wetlands.org)).

#### **1.2.1.1.1. Les zones humides de la costa valenciana**

Com s'ha dit anteriorment, l'Estat Espanyol és un dels països europeus amb més presència de zones humides. Se n'han inventariat al voltant d'unes 2.500 (Duran et al., 2004), i d'aquestes, 49 estan considerades zones humides d'importància internacional (Ramsar, 2008). De tots els aiguamoll inventariats, un 49% estan situats en zones litorals, i la meitat d'aquests (un 24,5% respecte el total) estan situats a la costa mediterrània (Duran et al., 2004).



**Figura 1.2.** Zones humides de la costa mediterrània incloses en el Llistat Ramsar com a marjaleries permanents d'aigües dolces, salobres o salades. En vermell, aquelles zones humides on les marjaleries permanents són l'ecosistema principal; 1)Albufera de Adra. 2)Lagunas de Mata y Torrevieja. 3)Salinas de Santa Pola. 4)Marjal de Pego-Oliva. 5)Albufera de València. 6)Prat de Cabanes-Torreblanca. 7)S'Albufera de Mallorca. 8)Aiguamolls de l'Empordà. 9)Les etangs littoraux de la Narbonnaise. 10)Camargue. 11)Stagno di Cagliari. 12)Ghadira. 13)Torre Guaceto. 14)Saline di Margherita di Savoia. 15)Laguna di Marano. 16)Secoveljske soline. 17)Lake Shkodra and River Buna. 18)Messolonghi Lagoons. 19)Kotychi Lagoons. 20)Axios, Loudias, Aliakmon Delta. 21)Lake Vistonis, Porto Lagos. 22)Evros Delta. (Elaboració pròpia a partir de dades de [www.wetlands.org](http://www.wetlands.org) i imatge de Google Earth)

El litoral mediterrani de la Península Ibèrica alberga, doncs, nombrosos aiguamolls de gran importància ecològica, econòmica i social, essent la Comunitat Valenciana un dels principals exemples d'aquesta riquesa. Entre aiguamolls interiors, marjals, albuferes, saladars litorals, ambients fluvials, embassaments i brolladors, existeixen un total de 48 sistemes (amb un total de 44.862 ha) inventariats pel Catàleg de les Zones Humides de la Comunitat Valenciana, relatiu a aquells aiguamolls que per la seva importància o significació mereixen una atenció especial a nivell comunitari. De nou, cal tenir en compte que aquesta catalogació no contempla totes les zones humides, ja que exclou aquelles que el seu interès es limita a un àmbit local (Domenech, 2003).

Els diferents aiguamolls catalogats s'agrupen en sis sistemes diferents, el més representatiu dels quals (i més interessant atenent l'àmbit d'estudi) és "Albuferes, marjals litorals i ambients associats", que compta amb 14 unitats que representen el 77,6% de la superfície total catalogada. La distribució d'aquest aiguamolls al llarg de la costa valenciana és força homogènia, amb 4 zones a Castelló (entre elles, la Marjal de Peníscola), 6 a València i 4 a Alacant (Catàleg de les Zones Humides de la Comunitat Valenciana). La majoria d'aquestes zones humides s'assenten sobre les extenses planes valencianes, que ocupen la major part del litoral valencià i són responsables de la gènesis d'aquests aiguamolls (Ballesteros et al, 2004).

## 1.2.2. CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LES MARJALS

Les marjaleries litorals tenen diversos elements fisiogràfics en comú, tant pel que fa a la seva estructura com a la hidrografia.

La major part d'aquests aiguamolls s'assenta sobre extenses planes de deposició al·luvial, antigues depressions topogràfiques reomplertes gràcies a l'erosió de materials de les zones circumdants i el transport fluvial. Per aquesta raó, en les zones superficials de les planes hi predominen materials solts i força heterogenis. A grans trets, pot diferenciar-se una formació detrítica superior de caràcter permeable, una formació margo-argilosa intermitja impermeable i un substrat inferior de litologia variable. A la part superior s'hi conformen aqüífers de multicapa constituïts per sorres, graves i conglomerats dins d'una formació argilol·limosa. El substrat també pot donar lloc a la formació d'aqüífers quan està constituït per sediments carbonatats (Ballesteros et al, 2004). Ambdós aqüífers (el de multicapa i el del substrat) són susceptibles de patir processos de carstificació i és freqüent la formació de *terra rossa* a les fractures creades per carstificació. La *terra rossa* és una barreja de residus insolubles derivats de la dissolució de carbonats, amb un contingut granulomètric al voltant d'un 90% d'argiles i està caracteritzada per una manca de matriu carbonatada i per un color rogenc derivat de la presència d'hidròxids de Fe (Spizzico, 2005; Vaupotič et al., 2007). La formació de sòls derivats de l'acumulació d'aquesta *terra rossa* és comuna a tots els països del nord de la Mediterrània (Kuköc, 1980).

Els aqüífers que alberguen les planes litorals són gairebé imprescindibles pel desenvolupament de les marjaleries, ja que la major part d'aquest aiguamolls presenten una certa dependència de les aigües subterrànies (Duran et al., 2004). També és comuna i imprescindible l'existència d'una restinga lineal (un cordó litoral sorrenc) d'origen detrític que separa les zones humides del mar i permet l'acumulació del material aportat per les aigües que la nodreixen (Ballesteros, 2003; [www.chj.es](http://www.chj.es)).

### 1.2.2.1. Característiques hidrològiques

El manteniment d'una marjaleria està estretament lligat a les aportacions hídriques, ja siguin superficials o subterrànies, tot i que les darreres acostumen a ser més rellevants.

Per una banda, les aportacions superficials estan controlades per la conca, la superfície on les aigües d'escorrentia superficial drenen directament cap a l'aiguamoll.

Per altra banda, les aportacions subterrànies estan controlades per l'aqüífer associat, els recursos hídrics del qual drenen directament cap a la zona humida. Aquestes aportacions poden ser de caràcter difús o bé puntuals a través dels "ullals". L'aqüífer associat pot ser de base, si constitueix el substrat geològic de l'aiguamoll, o lateral, si l'aqüífer està situat en posició contigua i la recàrrega de la zona humida és a través de fonts visibles procedents de l'aqüífer. Sovint, l'aqüífer associat està connectat hidràulicament i de forma subterrània a altres aqüífers propers que l'alimenten, els aqüífers de vora, i per tant que nodreixen també les zones humides (Ballesteros, 2003).

Per entendre el funcionament d'una marjalera, és útil conceptualitzar tots els fluxos hídrics que intervenen en el seu funcionament (Ballesteros, 2003):

a) Entrades directes:

- a.1) Precipitacions d'aigua de pluja sobre la marjalera ( $P_{LL}$ )
- a.2) Escorrentia superficial de la conca ( $E_S$ )
- a.3) Aportacions subterrànies provinents de l'aqüífer associat ( $A_S$ )
- a.4) Aportació directa per actuacions humanes ( $A_A$ )

b) Entrades indirectes:

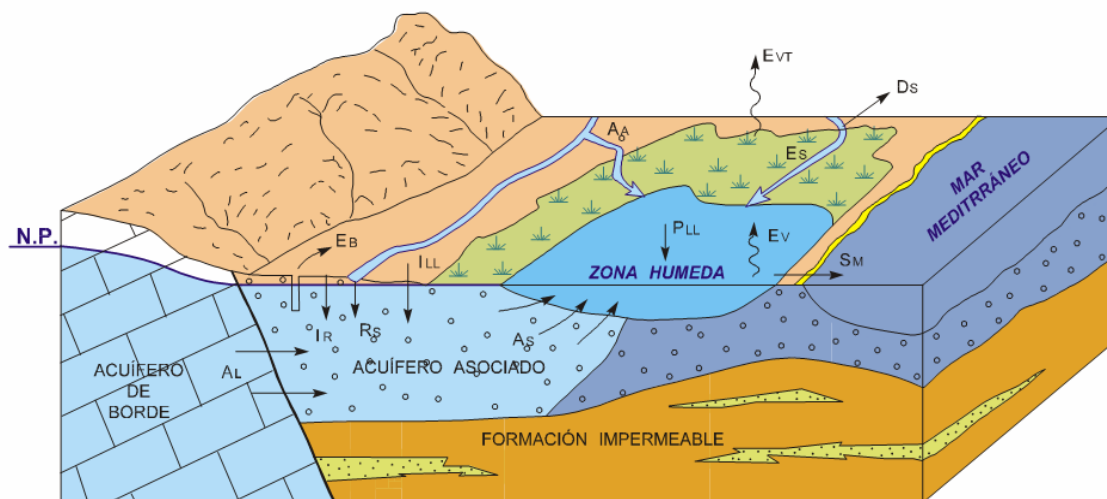
- b.1) Infiltració de l'aigua de pluja a través de l'estructura permeable de l'aqüífer ( $I_{LL}$ )
- b.2) Infiltració per regadiu ( $I_R$ )
- b.3) Aportacions d'aqüífers de vora ( $A_L$ )
- b.4) Recàrrega de l'aqüífer associat per cabals superficials ( $R_S$ )

c) Sortides directes:

- c.1) Evaporació produïda sobre la làmina d'aigua ( $E_V$ )
- c.2) Evapotranspiració en el conjunt del territori ocupat per la marjalera ( $E_{VT}$ )
- c.3) Drenatge al mar ( $S_M$ )

d) Sortides indirectes:

- d.1) Extraccions per bombeig en l'aqüífer associat o de vora ( $E_B$ )
- d.2) Aprofitaments d'aigües superficials de la conca ( $D_S$ )



**Figura 1.3.** Esquema dels elements que integren el balanç hídric d'una zona humida litoral amb presència de restinga (Ballesteros, 2003)

### 1.2.3. LA PROBLEMÀTICA ASSOCIADA A LES ZONES HUMIDES

Al llarg del segle XX s'ha detectat una pèrdua i degradació a nivell mundial d'aquest ecosistemes, una pèrdua accentuada en els països mediterranis ([www.medwet.org](http://www.medwet.org)). Segons la OCDE, en la major part dels estats de la Unió Europea, el desenvolupament de la població ha suposat la desaparició de més del 55% dels aiguamolls, uns valors que arriben fins al 60% en el cas de l'Estat Espanyol (Ballesteros, 2003). En el cas de la Comunitat Valenciana, les xifres són similars: durant els últims 50 s'han destruït al voltant del 60% de la superfície ocupada per les zones humides, especialment en les àrees properes al litoral (Domenech, 2003).

La principal causa d'aquesta dinàmica negativa és la forta pressió urbanística a què estan sotmesos els aiguamolls costaners, ja que les planes litorals on s'assenten alberguen la major part de la població de la regió (Ballesteros et al., 2004); en el cas de la Comunitat Valenciana, el 80% de la població es localitza en àrees per sota d'una cota de 100 metres (Domenech, 2003). Cal considerar també la importància de les activitats econòmiques (agrícoles, industrials i de serveis) que es desenvolupen al litoral (representen el 90% del PIB de la Comunitat Valenciana; Domenech, 2003).

El conjunt d'aquests factors (l'elevada densitat econòmica i demogràfica) es tradueix en l'augment i la concentració de les captacions hídriques en zones properes a la costa, provocant descensos locals o generals en les piezometries dels aqüífers associats als aiguamolls (Ballesteros, 2003). Als aqüífers del litoral valencià, a tall d'exemple, i des de l'inici del control piezomètric a l'any 1973, s'ha observat una disminució progressiva del nivell piezomètric (fins a valors de l'ordre de 3-4 metres en les zones més interiors i de 0,5-1 metres

en les zones costaneres), atribuïdes a l'augment de les extraccions d'aigua i a un període sec. En els darrers anys però, aquesta tendència negativa s'ha estabilitzat i les variacions piezomètriques actuals són producte únicament de les oscil·lacions en la precipitació (Ballesteros et al., 2004). En casos extrems, l'explotació massiva d'aquests recursos subterranis ha arribat a invertir el gradient hidràulic, amb aqüífers amb piezometries gairebé permanentment per sota del nivell del mar; els màxims del litoral valencià s'han detectat a la Plana de Castellò, amb un nivell piezomètric de -7 msnm (Ballesteros et al., 2004).

Per una banda, les depressions piezomètriques de l'aqüífer associat (o fins i tot de l'aqüífer de vora) deriven en una disminució de les aportacions hidrològiques a les marjaleries que pot tenir una influència directa en la degradació d'aquestes (Ballesteros, 2003). Per altra, una disminució de la piezometria facilita la intrusió marina i la salinització dels aqüífers, i conseqüentment, la salinització de les marjals i albuferes; Al litoral valencià, s'han trobat en zones costaneres concentracions de clorurs de 5.000-6.000 mg/L amb piezometries per sota de la cota zero, mentre que en les zones més allunyades el contingut de clorurs és de 100-150 mg/L (Ballesteros et al., 2004). A la modificació de la falca marina, cal sumar-hi el drenatge dels aiguamolls i la deficiència en la construcció dels punts de captació i sondeig, que poden provocar el trencament dels llits superficials i la interconnexió entre nivells d'aqüífers superficials amb nivells inferiors d'aigües salines (Moore, 1996).

A banda de la contaminació per salinitat i la disminució de les aportacions a les zones humides, les aigües de les marjals i albuferes freqüentment es troben contaminades per la incorporació directa a l'ambient hídric (directament a l'aiguamoll, o a través de l'aqüífer que el nodreix) de substàncies tòxiques i nutrients derivades de la intensa activitat agrícola i urbano-industrial (Ballesteros et al., 2004; Moore, 1996).

Deixant els processos de caire hidrològic, cal fer referència a la forta pressió urbanística que pateixen els cordons sorrencs litorals, imprescindibles pel manteniment de la zona humida. Tant per la seva topografia com per la seva localització a primera línia de costa, la pressió urbanística es focalitza en les restingues i aquestes zones acostumen a ser les més degradades de les marjals (Domenech, 2003).

Tot i que la implementació de mesures de protecció és imprescindible per fer front a aquestes causes i evitar la degradació de les zones humides, els interessos socials i, principalment, econòmics (a destacar l'agricultura, la mineria i l'especulació urbanística) dificulten l'aplicació d'aquestes mesures (Ballesteros, 2003).

#### **1.2.4. COMPORTAMENT DELS RADIONÚCLIDS EN MARJALERIES**

Unes de les característiques més importants de les marjaleries en relació al comportament dels radionúclids són els forts gradients de concentració i composició que es desenvolupen al seu interior degut a la mescla d'aigua dolça, tant d'origen subterrani com superficial, amb aigua procedent del mar. Conseqüentment, cada radionúclid, segons les seves característiques geoquímiques, té un comportament diferencial que permet en molts casos estudiar la dinàmica d'aquest sistema (Gonneea et al., 2008). Entre aquests gradients, cal destacar la variació en la composició i concentració de matèria particulada, d'espècies orgàniques i inorgàniques, així com la variació dels paràmetres físico-químics de l'aigua (Swarzenski et al., 2003). En aquest sentit, es pot assimilar la definició de marjalera a la d'estuari, definit com les zones on conflueixen les aigües subterrànies o fluvials i les aigües de l'oceà, és a dir, l'ambient on l'aigua dolça es mescla amb l'aigua salada (Moore, 1992). Per aquesta raó, al llarg de l'apartat s'utilitzaran ambdós termes indistintament.

A l'hora d'estudiar el comportament dels radionúclids a les marjaleries, cal atendre a dos factors diferenciats; per una banda, els fluxos externs al sistema responsables de les aportacions o les pèrdues de radionúclids a l'estuari, i per altra, el comportament dels radionúclids al llarg de l'estuari degut als processos de mescla i als gradients esmentats.

##### **1.2.4.1. Fluxos en una marjalera**

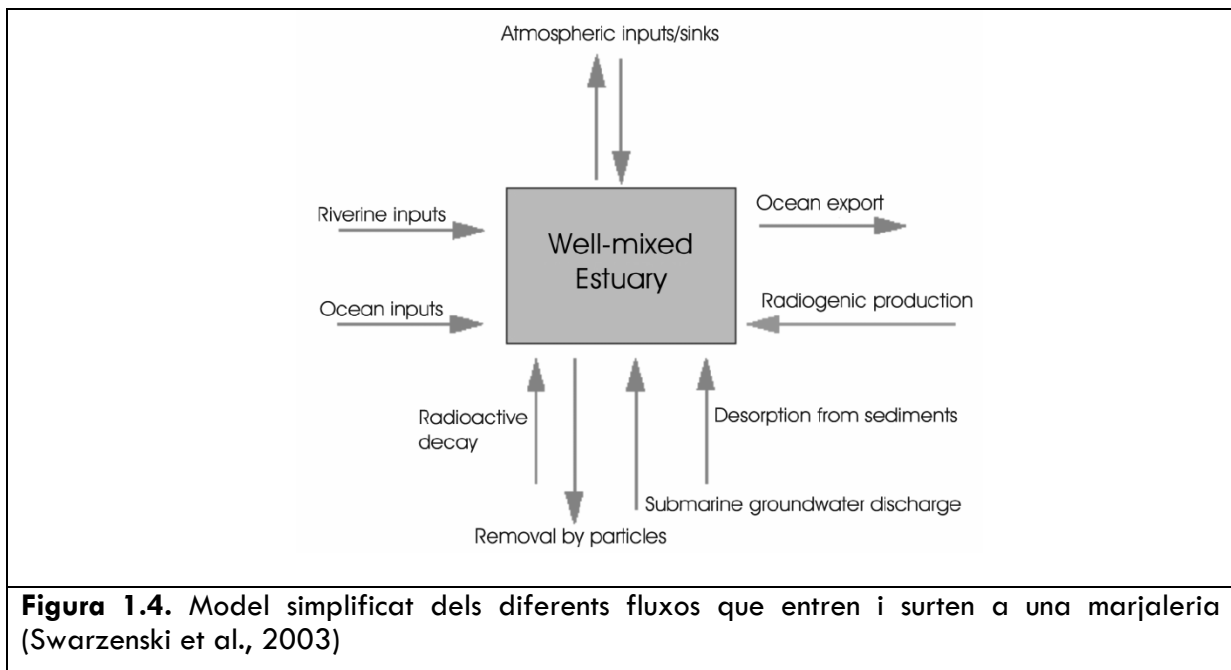
Una marjalera és una confluència d'aigües de diferent procedència, i per tant, a l'hora de quantificar els radionúclids del sistema cal considerar els diferents fluxos que hi entren i surten, tenint en compte que les concentracions i les característiques físicoquímiques de cadascun d'aquests són diverses.

L'objectiu del present estudi no és la realització de balanços quantitius, així que es tractaran els diferents fluxos de forma qualitativa, atenent especialment a aquelles fonts que poden tenir una importància especial en el cas concret d'estudi.

##### ***i) Intercanvi amb l'aigua de mar***

La concentració de radionúclids en l'aigua de mar és relativament uniforme, tot i que poden existir variacions locals degudes a processos costaners d'aflorament (Swarzenski et al., 2003). Tenint en compte el sentit continent-mar de l'aigua de l'estuari, les pèrdues de radionúclids cap a l'aigua de mar són molt elevades, mentre les aportacions d'aquesta per la boca de l'estuari són reduïdes i es poden menysprear.





**Figura 1.4.** Model simplificat dels diferents fluxos que entren i surten a una marjalera (Swarzenski et al., 2003)

### ii) Aportacions fluvials

Les aportacions fluvials són una de les entrades més variables al sistema. Els factors més importants a l'hora de justificar aquesta variabilitat són les característiques i la concentració de partícules, col·loides i lligands orgànics i inorgànics que poden complexar o adsorbir els diferents radionúclids, facilitant la seva mobilització (Swarzenski et al., 2003). De fet, fraccions significants de l'U transportat per un riu estan associades a partícules en suspensió tot i tractar-se d'un radionúclid soluble en aigües oxidades (des d'un 20% fins a un 90% en rius rics en matèria orgànica; Chabaux et al., 2003), la major part del Th és transportat en la forma particulada (més del 95%; Chabaux et al., 2003) i l'adsorció de Ra sobre les partícules també és probablement el principal procés encarregat de la mobilització del Ra als rius (Chabaux et al., 2003).

Els apports fluvials depenen àmpliament del substrat per on transcorre el riu. De tota manera el flux fluvial acostuma a ser un petit component dels balanços a l'estuari (en el cas concret del  $^{226}\text{Ra}$ , en diversos rius estudiats menys del 10% de l'activitat de l'estuari prové de les aigües fluvials; Moore i Shaw, 2008).

### iii) Intercanvi atmosfera i aigua

La difusió del  $^{222}\text{Rn}$  des de l'aigua fins a l'atmosfera és una de les principals pèrdues d'aquest radionúclid a les marjaleries, tot i que les pèrdues d'aquest gas per evasió a

l'atmosfera són difícils de quantificar (Dulaiova et al., 2008). L'atmosfera pot ser també una font de radionúclids, com en el cas del  $^{210}\text{Pb}$  (Swarzenski et al., 2003).

#### ***iv) Intercanvi amb els sediments***

Els sediments poden alliberar els radionúclids que es produeixen dins del sediment, els radionúclids dipositats a la superfície dels sediments en la precipitació, o aquells que es mobilitzen a través de transformacions dels sediments, com ara canvis en les condicions redox (Swarzenski et al., 2003). Posteriorment, els radionúclids poden ser transportats des dels sediments fins a la columna d'aigua de la marjalera a través de processos de desadsorció, de difusió des de les aigües intersticials i de resuspensió dels sediments (Krest et al., 1999). Per altra banda, també es pot donar el procés invers, amb l'adsorció dels radionúclids més reactius sobre les partícules i la posterior sedimentació (Swarzenski et al., 2003).

#### ***v) Desintegració radioactiva***

En el cas de radionúclids de vida curta, la desintegració radioactiva és un procés important d'eliminació dels radionúclids del sistema, però perd transcendència en els radionúclids de vida llarga. Cada pèrdua per desintegració d'un radionúclid però, implica la generació d'un radionúclid nou (Porcelli i Swarzenski, 2003)

#### ***vi) Aportacions de les descàrregues d'aigües subterrànies submarines (SGD)***

Les descàrregues d'aigües subterrànies submarines són un dels major component en els balanços de diversos radionúclids, i són també una important font de nutrients, metalls i altres constituents dissolts (Rama i Moore, 1996; Beck et al., 2007; Garcia-Solsona, 2007). Les descàrregues d'aigües subterrànies submarines consisteixen en la mescla en els aqüífers costers de l'aigua subterrània amb l'intrusió marina abans de descarregar en els estuaris (Moore et al., 1999). Aquesta interacció d'aigua dolça i salada resulta en una aigua salobre subterrània, que normalment es troba enriquida en diversos constituents respecte de l'aigua costera (Rama i Moore, 1996; Krest et al., 1999; Moore et al., 1999). Aquestes descàrregues subterrànies són uns fluxos variables tant espacialment com temporalment (Rama i Moore, 1996; Brunette et al., 2001).

### 1.2.4.2. Comportament del Ra i el Rn a la marjalera

En el present apartat s'atendrà especialment al comportament del Ra i el Rn (per motius de rellevància en el present estudi) a l'estuari. Tenint en compte que la geoquímica d'aquests radionúclids ja s'ha tractat anteriorment, es donarà una importància especial als gradients dels estuaris que transcendeixen en el comportament d'aquests radionúclids.

#### 1.2.4.2.1. Radi

Es consideren dues característiques principals que controlen els processos geoquímics que tenen lloc en les marjaleries i, conseqüentment, controlen el comportament del Ra (Charette i Sholkovitz, 2006): el gradient de salinitat derivat de la intrusió marina als aqüífers costaners, i els cicles redox dels òxids de Mn i de Fe (Gonneea et al., 2008).

##### *i) Gradient de salinitat a les marjaleries*

El gradient de salinitat de les marjaleries i estuaris és una de les característiques més importants a l'hora d'estudiar el comportament dels isòtops de Ra en aquests sistemes.

Com s'ha comentat anteriorment, la major part del Ra transportat en aigües dolces està adsorbit sobre la superfície de les partícules. En arribar a les marjaleries, l'aigua dolça interacciona amb l'aigua del mar, amb una concentració de cations dissolts més elevada, i augmenta la competència iònica pels llocs de bescanvi iònic en les partícules (Hancock i Murray, 1996). Arran d'aquesta modificació, la primera reacció que es produeix és la substitució de l'ió  $\text{Na}^+$  en els llocs d'intercanvi de les partícules en suspensió i del sediment, i la conseqüent desadsorció del Ra intercanviable de les partícules cap a l'aigua intersticial (Krest et al., 1999; Moore et al., 1995; Webster et al., 1995) i cap a la columna d'aigua a través de processos difusius o d'intercanvi d'aigües (Beck et al., 2007; Webster, 1994). Sense pertorbacions, la profunditat efectiva d'intercanvi de Ra entre l'aigua intersticial i la columna d'aigua en una marjal pot ser dels 5 cm superficials (segons Bollinger i Moore, 1984) o d'uns 15 cm (segons Webster, 1994), tot i que la bioturbació, la irrigació i els processos de mescla poden ser mecanismes que incrementin aquesta profunditat específica (Bollinger i Moore, 1984; Sun i Torgensen, 2001).

## **ii) Cicles redoxs dels òxids de Mn i de Fe**

Les condicions redox del sediment controlen la solubilitat del Fe i el Mn; en condicions reductores el Fe i el Mn són mobilitzats, mentre que en condicions oxidants aquests metalls precipiten (Gonnea et al., 2008). Tenint en compte que el Ra presenta una alta afinitat pels òxids de Fe i, en especial, de Mn, els cicles redox del Fe i el Mn també tenen una forta influència en el comportament del Ra (Charette i Sholkovitz, 2006); En aigües oxidades, el Ra està enllaçat amb aquests òxids de metalls, que han precipitat al sediment. En condicions reductores però, com en aigües subterrànies anòxiques, els òxids de Fe i Mn es dissolen provocant l'alliberació dels isòtops de Ra i disminuint la capacitat d'adsorció dels sediments (Dulaiova et al., 2008; Sun i Torgensen, 2001).

### **1.2.4.2.2. Radó**

Tenint en compte que el  $^{222}\text{Rn}$  és un gas inert, la seva activitat en les aigües de les marjaleries no està controlada per les seves reaccions a l'estuari, però sí per la geoquímica i els processos que influencien al  $^{226}\text{Ra}$ , el seu pare radioactiu (Dulaiova et al., 2008). La seva activitat també està influenciada per la interacció amb l'atmosfera i per diferents paràmetres del sòl, com ara la mida del gra, la humitat i la porositat, que determinaran el seu coeficient de difusió (Edsfelt, 2001).

El  $^{222}\text{Rn}$  arriba a la columna d'aigua de les marjaleries a través de dues fonts diferents (Swarzenski et al., 2003): a partir de la desintegració del  $^{226}\text{Ra}$  de les partícules dels sediments o en suspensió i a partir de la desintegració del  $^{226}\text{Ra}$  dissolt a l'aigua. Pel que fa al  $^{226}\text{Ra}$  dels sediments o de les partícules en suspensió es divideix en dues fraccions: el  $^{226}\text{Ra}$  lligat a la superfície de les partícules i el  $^{226}\text{Ra}$  retingut en la matriu mineral (Gonnea et al., 2008). De tot el  $^{222}\text{Rn}$  produït pel  $^{226}\text{Ra}$  retingut en la matriu mineral, només una petita fracció ( $10^{-5}$ ) assoleix la fase aquosa, per expulsió o lixiviació derivada del retrocés alfa (Tricca et al., 2001). Per aquesta raó, es considera el  $^{226}\text{Ra}$  lligat a la superfície de les partícules com a la font particulada més important de  $^{222}\text{Rn}$ . Des dels sediments, el  $^{222}\text{Rn}$  pot entrar a l'espai intersticial (ja sigui directament o mitjançant el retrocés alfa) i d'aquí migrar cap a la columna d'aigua per processos difusius (Porcelli i Swarzenski, 2003) o bé a través de fenòmens de mobilització dels sediments, com els causats per mareas o corrents (Moore, 1992).

Les pèrdues de  $^{222}\text{Rn}$  d'una marjaleria són degudes a la seva desintegració radioactiva i a escapaments cap a l'atmosfera per difusió i processos turbulents (Swarzenski et al., 2003).

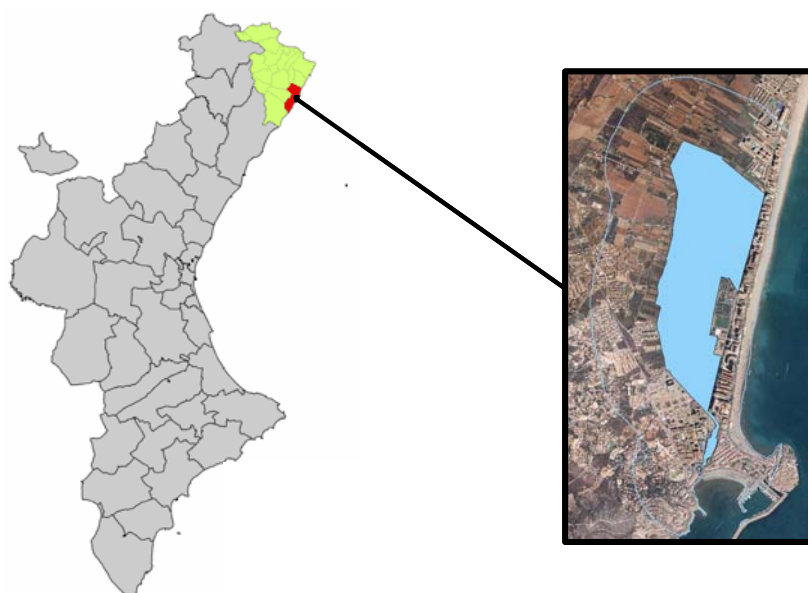
## **2. ÀMBIT D'ESTUDI**

---



## 2.1. DESCRIPCIÓ DE L'ÀMBIT D'ESTUDI

La Marjal de Peníscola forma part de la comarca d'El Baix Maestrat, situada a la part septentrional del litoral mediterrani de la Comunitat Valenciana, a la província de Castelló. Aquesta marjal es troba al nord del nucli antic de Peníscola, tot i que el creixement urbanístic de la població ha rodejat la marjal per la banda est. (Figura 2.1.). L'origen d'aquest creixement es deu principalment a l'activitat turística; a tall d'exemple, mentre la població actual censada a Peníscola és de 6.432 habitants, es comptabilitzen un total d'unes 22.000 places d'allotjament turístic, a les que cal sumar-hi les més de 4.000 places dels càmpings (dades del 2006; [www.ive.es](http://www.ive.es)).

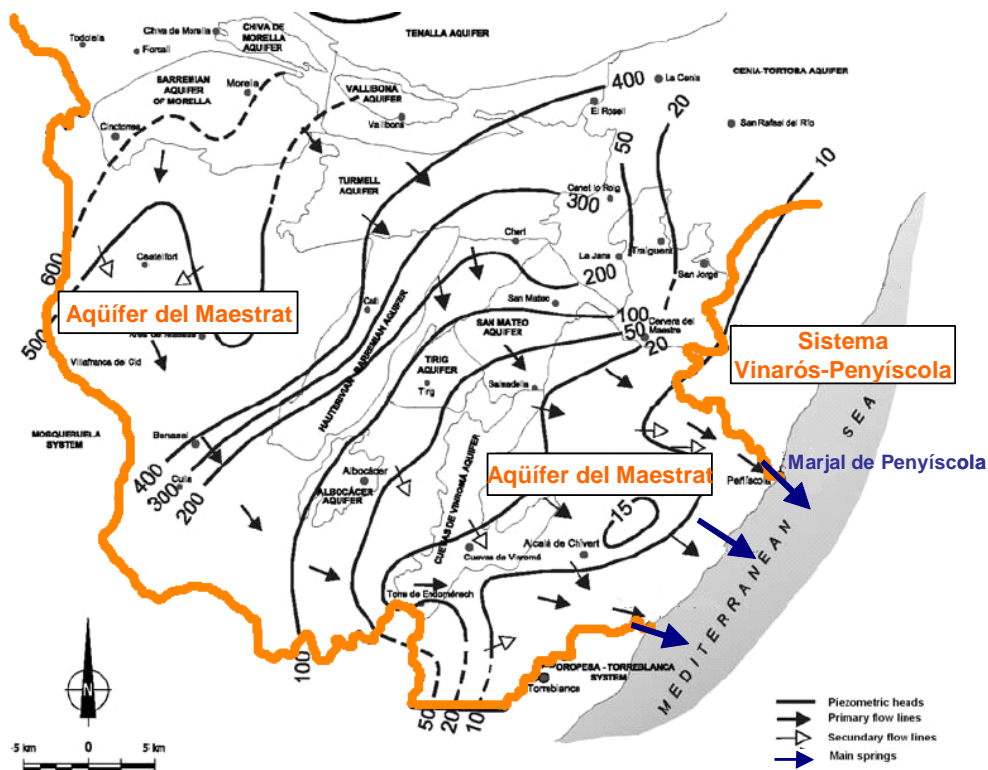


**Figura 2.1.** Localització de Peníscola (en vermell) a la comarca d'El Baix Maestrat (en verd) i a la Comunitat Valenciana (en gris). A la dreta, àrea ocupada per la Marjal de Peníscola i límit d'influència de la marjal, segons el Catàleg de Zones Humides de la Comunitat Valenciana (Elaboració pròpia a partir d'imatges de [www.gva.es](http://www.gva.es) i [www.viquipedia.cat](http://www.viquipedia.cat))

La Marjal de Peníscola és un aiguamoll litoral amb una extensió d'unes 105 ha. Es diferencien tres canals principals (Sèquia Templera, Sèquia del Rei i Sèquia de la Sangonera) que conflueixen abans de desembocar al mar (Figura 2.2.). La seva alimentació presenta una total dependència de les aigües subterrànies, i es du a terme de forma difusa i a través dels ullals. En els mesos humits de l'any la làmina d'aigua cobreix bona part de la marjalera, facilitant el desenvolupament de la vegetació aquàtica i palustre que domina l'ecosistema.



**Figura 2.2.** Imatge aèria de la Marjal de Peníscola, amb les sèquies principals remarcades (en groc). S'hi esquematitza el límit (en taronja) entre l'aqüífer de base (Vinaròs-Penyíscola) i l'aqüífer de vora (Maestrat), i s'indiquen algunes edificacions properes a la marjalera (Elaboració pròpia a partir d' imatge de Google Earth).



**Figura 2.3.:** Model conceptual hidrològic de l'aqüífer juràssic del Maestrat. Es remarquen els límits entre el sistema hidrogeològic del Maestrat (en taronja) i les tres principals fonts d'aquest sistema cap al mar (fletxes blaves). La Marjal de Peníscola coincideix amb una d'aquestes fonts, just en el límit entre el sistema Vinaròs-Penyíscola i del Maestrat (Modificació de Mejias et al., 2007)

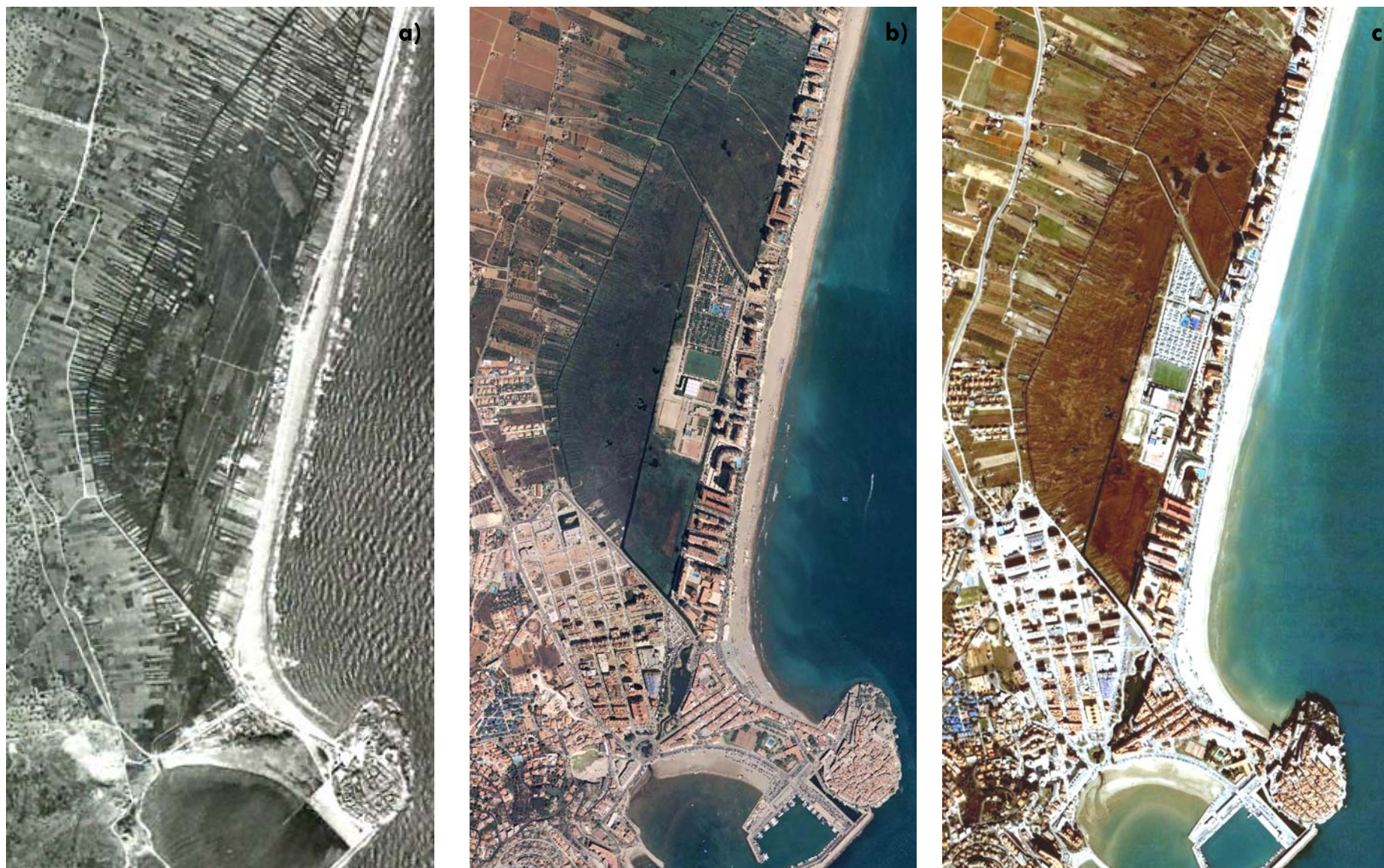


La Marjal de Peníscola està situada al límit meridional de la Plana litoral de Vinaròs-Peníscola, emplaçada al Sistema hidrogeològic homònim. La marjal limita també amb el sistema hidrogeològic del Maestrat. De fet, la Marjal de Peníscola està associada a l'aqüífer de la Plana Vinaròs-Peníscola, del qual l'aqüífer juràssic del Maestrat n'és l'aqüífer de vora, transferint-li els seus recursos hídrics de forma subterrània (Ballesteros, 2003). Ambdós aquífers doncs, tots dos en formacions carbonatades, són els responsables de les descàrregues d'aigua subterrània a la marjal (Figura 2.3.).

Tot i la forta pressió urbanística a què està sotmesa, la marjal conserva gran part de les seves característiques naturals. Aquestes han permès incloure la Marjal de Peníscola a diverses figures de protecció, a destacar el Catàleg de Zones Húmedes de la Comunitat Valenciana i el llistat de Llocs d'Interès Comunitari. En ambdós catàlegs es destaca la importància de la marjal com a hàbitat d'una de les majors poblacions mundials del samaruc (*Valencia hispanica*). En la valoració també es considera que la marjal alberga una de les últimes reserves mundials del fartet (*Aphanius iberus*) i diverses espècies d'aus. Des del 2004, la Marjal de Peníscola s'ha inclòs dins del Pla de Recuperació del Samaruc i el Pla de Recuperació del Fartet, amb la finalitat de protegir l'hàbitat per impedir l'extinció d'aquestes dues espècies endèmiques espanyoles (Veure *Apartat 2.2.*).

Si bé s'ha comentat que la marjal conserva gran part de les seves característiques naturals, algunes actuacions antròpiques l'han modificat substancialment (Figura 3.4.). Per una banda, el creixement urbanístic al seu voltant que n'ha reduït l'extensió i pot haver influenciat el balanç hídrics de la marjal. De fet, la forta pressió urbanística continua essent la principal amenaça actual pel desenvolupament de la Marjal de Peníscola (Domenech, 2003). A més, per facilitar la construcció del Càmping Edén al 1987, es va prolongar el camí ral de l'Assegador de la Creu a través de la Sèquia del Rei. Arran d'aquesta prolongació, el curs principal de la marjal que aleshores circulava a través de la Sèquia del Rei va desviar-se cap a la Sèquia Templera, a la zona central de la marjal.

Per altra banda, a l'any 2006, dins del "Programa de Protección y Regeneración de Espacios Naturales de la Confederación Hidrogràfica del Júcar" es va impulsar el projecte de regeneració ambiental i adequació a l'ús públic de la Marjal de Peníscola. Dins del marc d'aquest projecte, es van dur a terme un conjunt d'obres a la marjal, de les quals cal destacar la regeneració ambiental dels ullals per recuperar-ne la làmina d'aigua, el desenvolupament d'un recorregut d'interpretació ambiental amb la construcció d'un "mirador" al costat d'un dels ullals i la recuperació de la via pecuària ([www.chj.es](http://www.chj.es)).



**Figura 3.3.:** Principals modificacions de la Marjal de Peníscola al llarg de l'últim segle (1956, 2004 i 2008). a) Imatge de la marjal als anys 50; es diferencia la Sèquia Templera com a canal principal. b) Imatge de la marjal a l'any 2004; la prolongació el camí de l'Assegador de la Creu provoca el desviament de la Sèquia Templera cap a la zona central de la marjal. c) Imatge actual de la marjal (2008); en el desenvolupament del projecte de regeneració ambiental i adequació a l'ús públic de la marjal es regeneren diversos ullals en la zona nord de la marjal i es crea un itinerari ambiental (Imatges extretes d'IGME, [www.gva.es](http://www.gva.es) i Google Earth)

## 2.2. MARC LEGAL

Diverses normatives regulen la protecció de la Marjal de Peníscola, tant a nivell europeu, estatal com de la pròpia Comunitat Valenciana. En els següents punts s'enumeren les diferents figures de protecció que afecten els aiguamolls de la Comunitat Valenciana, posant un interès especial a aquelles que afecten a la Marjal de Peníscola. Les diferents normatives es desglossen en europees, estatals i autonòmiques. Des del punt de vista internacional, destaca la Convenció Ramsar, de 2 de febrer de 1971, relativa a les zones humides d'importància internacional particularment com a hàbitat d'aus aquàtiques. Tanmateix, aquesta convenció no inclou la Marjal de Peníscola.

### *i) Legislació europea*

*Directiva 79/409/CEE del Consell, del 2 d'abril de 1979, relativa a la conservació de les aus silvestres (Directiva Aus).*

*Directiva 92/43/CEE del Consell, del 21 de maig del 1992, relativa a la conservació dels hàbitats naturals i de la fauna i flora silvestres (Directiva Hàbitat).* Aquesta directiva, que recull també la Directiva Aus, regula el sistema de protecció global de les espècies i crea una xarxa ecològica coherent de les zones especials de conservació, anomenada Xarxa Natura 2000. La Xarxa Natura 2000 està composta per les Zones d'Espècial Protecció per a les Aus (ZEPA), designades a partir de la Directiva Aus, i els Lloc d'Interès Comunitari (LIC), proposades per cada estat membre.

### *ii) Legislació espanyola*

*Llei 29/1985, del 2 d'agost del 1985, d'aigües (derrogada pel Real Decret Legislatiu 1/2001, del 20 de juliol del 2001).* Aquesta legislació desenvolupa el Reglament estatal de Domini Públic Hidràulic, que defineix el concepte d'aiguamoll basant-se amb la definició establerta pel Conveni Ramsar.

*Llei 4/1989, del 27 de març del 1989, relativa a la conservació dels espais naturals i de la flora i fauna silvestres.*

### *iii) Legislació autonòmica Valenciana*

*Llei 11/1994, del 27 de desembre del 1994, de la Generalitat Valenciana, relativa als espais naturals protegits de la Comunitat Valenciana.* La regulació de les zones humides

s'estableix en el capítol *Protecció d'altres Àrees* (diferenciat dels *Espais Naturals Protegits*), i es limita a mesures que s'han de recollir en el planejament urbanístic i en la planificació hidrològica.

*Acord del 10 de setembre de 2002*, de la Generalitat Valenciana, d'aprovació del Catàleg de Zones Humides de la Generalitat Valenciana. Aquest Catàleg es redacta en compliment d'allò establert en la Llei 11/1994 de la Generalitat Valenciana. La definició d'aiguamoll d'aquest catàleg es basa en el concepte establert pel Conveni Ramsar. El Catàleg inclou aquells aiguamolls que per la seva importància o significació mereixen una atenció especial a nivell comunitari. La Marjal de Peníscola està considerada en aquesta catalogació, essent inclosa en la categoria d'Albuferes i Marjals litorals.

*Decret 32/2004*, del 27 de febrer del 2004, del Consell de la Generalitat, en el qual es crea i regula el Catàleg Valencià d'Espècies de Fauna Amenaçada, i s'estableixen categories i normes per a la seva protecció. Aquest Catàleg es redacta en disposició d'allò establert en la Llei 4/1989. En el Catàleg Valencià d'Espècies de Fauna Amenaçada s'hi inclouen el Pla de Recuperació del Samaruc (*Valencia hispanica*) i el Pla de Recuperació del Fartet (*Aphanius iberus*). Ambdós plans estableixen un règim d'especial protecció de la Marjal de Peníscola, com a hàbitat d'aquestes dues espècies.

*Proposta d'implementació de la Xarxa Natura 2000 a la Comunitat Valenciana*, del desembre del 1997. En compliment a allò establert a la Directiva Hàbitat, la Generalitat Valenciana va dissenyar un llistat de Llocs d'Interès Comunitari (LIC) susceptibles de formar part de la Xarxa Natura 2000, en base a la presència d'hàbitats o espècies considerades prioritàries. La Marjal de Peníscola està inclosa dins d'aquest llistat.

### **3. MATERIAL I MÈTODES**

---



### 3.1. METODOLOGIA DE MOSTREIG

El treball de camp va portar-se a terme en sis campanyes diferents: 25 de juliol, 8 d'agost, 25-26 d'agost, 3 d'octubre, 3-5 de novembre del 2007 i 8 de gener del 2008. Les dues primeres campanyes van realitzar-se amb l'objectiu d'extreure els testimonis de sediment per a desenvolupar un experiment d'incubació, així com per dur a terme una primera aproximació a l'àmbit d'estudi. La finalitat de les altres campanyes (*Agost 2007, Octubre 2007, Novembre 2007 i Gener 2008*) va ser l'obtenció de diferents mostres d'aigua i de sòl per tal de caracteritzar la Marjal de Peníscola.

#### 3.1.1. OBTENCIÓ DE MOSTRES

Al llarg de les campanyes *Agost 2007, Octubre 2007, Novembre 2007 i Gener 2008* es varen agafar les mostres dels diferents punts de la marjal. A la Figura 3.1. es mostra la localització dels punts d'on es va extreure les mostres d'aigua superficial, dels sòls analitzats i dels piezòmetres. Va utilitzar-se un GPS (Garmin) per situar correctament els diferents punts de mostreig.

##### 3.1.1.1. Sòls

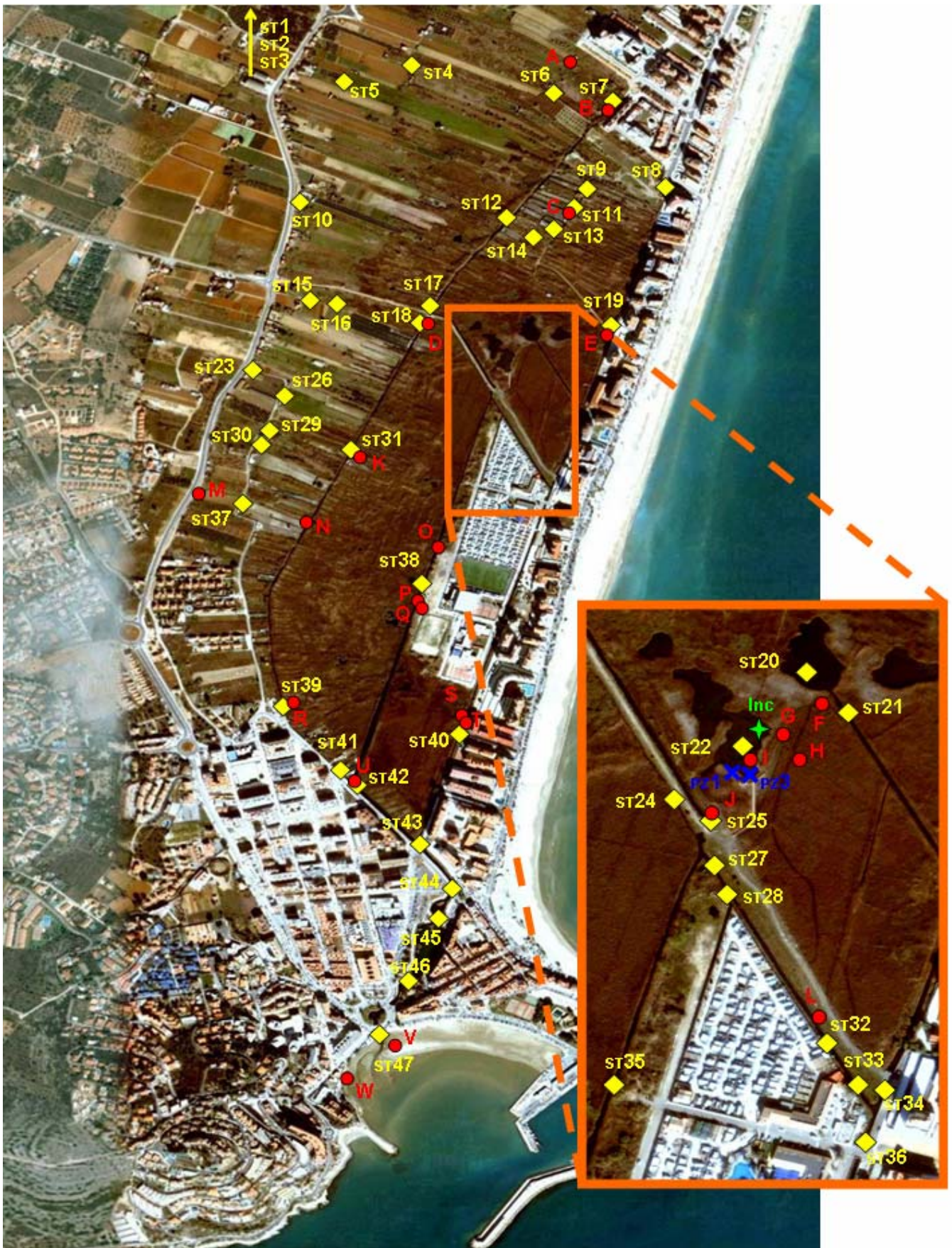
Es van recollir mostres de sòls d'un total de 23 punts diferents (A – Z) distribuïts al llarg de la marjal per cobrir-ne tota la superfície. La recollida de sòls va fer-se durant les diferents campanyes i evitant les superfícies clarament pertorbades. De cada punt es va extreure una mostra d'aproximadament 1 kg de massa, que va dipositar-se en una bossa de plàstic etiquetada pel seu posterior transport i anàlisi.

Seguint el mateix procediment, es van recollir un total de 10 sòls de diferents zones humides de la Comunitat Valenciana (Figura 3.2.).

##### 3.1.1.2. Mostres d'aigua

Es van mostrejar un total de 47 estacions diferents d'aigua superficial (ST1 – ST47) distribuïdes per tota la superfície de la marjal, considerant tant les aigües dels canals com les aigües dels pous circumdants. En la campanya *Agost 2007* es va mostrejar gairebé la totalitat d'aquestes estacions, i les campanyes posteriors van ser destinades a complementar les informacions i a estudiar la variabilitat temporal.





**Figura 3.1.** Estacions de mostreig en l'àrea d'estudi de la Marjal de Peníscola: columna d'aigua (◇), sòls (●), piezòmetres (×) i experiments d'incubació (★).





**Figura 3.2.** Punts de recollida de sòls de diferents zones humides de la Comunitat Valenciana. Entre parèntesis s'indica el número de mostres recollides.

De totes les estacions estudiades es van obtenir dades referents als paràmetres químics bàsics de l'aigua, que inclouen la temperatura, el pH, la conductivitat, la salinitat i el potencial redox (ORP) amb una sonda multiparamètrica YSI 556 que no requereix l'extracció de la mostra d'aigua i permet realitzar l'anàlisi directament en la columna d'aigua. Les mesures es van portar a terme tant a nivell superficials com en profunditat per estudiar possibles estratificacions. Les anàlisis de radi, radó, nutrients i metalls només es van realitzar en estacions determinades, distribuïdes estratègicament per obtenir mostres representatives de tota la superfície de la marjal i per cobrir tot el rang de salinitats.

#### ***i) Radi dissolt***

Per l'anàlisi del Ra dissolt en les diferents estacions es van utilitzar volums d'aigua de 10, 25 i 50 L. L'extracció d'aquestes mostres d'aigua va fer-se utilitzant directament els bidons prèviament acondicionats o amb l'ajut d'un sistema de bombeig quan l'aigua superficial era menys accessible. Després de l'obtenció d'aquestes, les mostres d'aigua es van filtrar a través

de columnes amb uns 25g (pes sec) de fibra acrílica impregnada d'òxid de manganès (fibra de Mn) amb un flux aproximat de 1 Lpm. Aquesta fibra de Mn extreu quantitativament els isòtops de Ra de l'aigua (Moore, 1976). Als extrems de la columna s'hi va col·locar fibra blanca per retenir les partícules en suspensió de la mostra d'aigua. L'extracció quantitativa dels isòtops de Ra es va comprovar al laboratori utilitzant dues columnes de fibra-Mn connectades en sèrie. Un cop extret el Ra, la fibra de Mn va traspasar-se a una bossa de plàstic convenientment etiquetada pel seu posterior transport al laboratori.

## **ii) Radó**

Les mostres d'aigua per l'anàlisi de Rn van ser recollides en vials de 250 mL del sistema Rad-H<sub>2</sub>O (Durrige Co., Inc.). Tant si les mostres s'obtenien directament de la columna d'aigua com si s'utilitzava un sistema de bombeig, en el procés de recollida es va evitar la formació de bombolles d'aire per reduir la difusió del gas Rn cap a l'atmosfera, seguint el protocol establert per Durrige Co. Un cop extreta la mostra i tancada hermèticament evitant la formació de bombolles d'aire, es va etiquetar convenientment el vial pel seu posterior anàlisi.

## **iii) Metalls**

Les mostres de metalls van ser recollides (directament o a través d'un sistema de bombeig) en ampolletes de plàstic de 100mL convenientment etiquetades.

## **iv) Perfil del punt ST32**

Durant la campanya *Octubre 2007* es va observar una forta estratificació de les aigües de l'estació ST32. En la campanya posterior (*Novembre 2007*) es van recollir mostres d'aquest punt a 5 profunditats diferents per estudiar possibles variacions dels paràmetres estudiats (paràmetres químics, radi, radó, nutrients i metalls). Les profunditats específiques del mostreig es van seleccionar en funció de la salinitat: ST32-P1 (profunditat ~ 0cm, salinitat = 4,69 ppt), ST32-P2 (~ 51cm, 6,87 ppt), ST32-P3 (~ 59cm, 8,92 ppt), ST32-P4 (~ 0,68cm, 10,90 ppt) i ST32-P5 (~ 0,75cm, 13,73 ppt). L'extracció de les mostres va dur-se a terme amb un sistema de bombeig per obtenir mostres de la profunditat desitjada.

### 3.1.1.3. Piezòmetres

Per l'extracció de l'aigua intersticial es va inserir al sediment un piezòmetre (Gas Vapour Probe System; AMS, Inc.) connectat a una bomba peristàltica. Tot i que es van realitzar diversos piezòmetres al llarg de la marjal, només es va obtenir mostra suficient (50 mL) per mesurar els paràmetres químics en algunes profunditats de dos d'ells (Pz1 i Pz3), situats en la mateixa zona. Del punt Pz1 es va extreure una mostra d'aigua intersticial a una profunditat aproximada de 50 cm, i del punt Pz3 es van obtenir tres mostres a unes profunditats de 100, 200 i 250 cm. D'aquestes mostres només se'n van mesurar els paràmetres químics bàsics, a excepció de la mostra Pz1-50 que també se'n va quantificar el Rn.

### 3.1.2. EXPERIMENT D'INCUBACIÓ DE TESTIMONIS: EXTRACCIÓ DEL SEDIMENT

Per dur a terme el primer experiment d'incubació es va utilitzar un tub de metacrilat d'1 m d'alçada i d'uns 15 cm de diàmetre intern. En la campanya del 25 de Juliol del 2007, el core es va introduir en el sediment de l'ullal del costat del mirador de la marjal (punt Inc a la Figura 3.1.) de tal manera que el sediment ocupés els 25 cm inferiors del tub i la columna d'aigua ocupés la resta del core (aproximadament 13 L). Un cop introduït, es va segellar la part de dalt del core i es va extreure de l'ullal evitant que ni el sediment ni l'aigua sobrenedant es perdessin. Immediatament després de l'extracció, es va segellar també la part inferior del core per impedir les pèrdues d'aigua durant el transport i la realització de l'experiment. El testimoni es va transportar acuradament cap al laboratori per evitar la compactació del sòl i la pèrdua de representativitat dels resultats.

En la campanya del 8 d'agost del 2007 es va repetir el mateix procediment utilitzant 6 testimonis diferents amb un diàmetre intern de 9 cm. Els 6 cores es van extreure de la mateixa zona (punt Inc) seleccionant visualment que fossin de característiques similars. En el moment de l'extracció, els testimonis tenien una profunditat de sediment d'uns 30 cm i aproximadament uns 5 L d'aigua van ser retinguts en cadascun dels cores.

En cadascuna de les campanyes es van recollir 50 L de la columna d'aigua del mateix punt (amb una salinitat de 6,98 ppt en la primera campanya, i de 7,08 ppt en la segona) pel posterior desenvolupament de l'experiment.

## 3.2. PROCEDIMENT D'ANÀLISI

La major part del procediment d'anàlisi i la quantificació de les mostres va dur-se a terme al Laboratori de Radioactivitat Ambiental de la Universitat Autònoma de Barcelona.

### 3.2.1. SÒLS

Les mostres de sòls recollides a la marjal es van assecar en una estufa a una temperatura de 60°C. Posteriorment, els sòls es van triturar i tamisar per aconseguir una mostra homogeneïtzada. Cada mostra homogeneïtzada es va col·locar en una geometria Marinelli de 500 cm<sup>3</sup>. En quatre sòls de la marjal (F, G, M i U) la quantitat seca de mostra recollida va ser inferior als 500 cm<sup>3</sup> i les mostres homogeneïtzades es van col·locar en geometries T-100 (pots d'orina amb una capacitat de 100 cm<sup>3</sup>). Totes les geometries es van segellar i es van emmagatzemar durant més de tres setmanes per assegurar l'equilibri secular entre el <sup>226</sup>Ra amb els seus descendents de vida curta. Un cop assolit l'equilibri, les mostres es van quantificar per espectrometria gamma entre 80.000 s i 260.000 s.

L'activitat del <sup>232</sup>Th va ser calculada a través de l'activitat del <sup>212</sup>Pb a través de la línia d'emissió de 238 keV i validada amb l'activitat del <sup>228</sup>Ac a 911 keV, suposant que aquests radionúclids es trobaven en equilibri. L'activitat del <sup>238</sup>U es va determinar a través del fotopic de <sup>234</sup>Th a 63,29 keV. L'activitat del <sup>226</sup>Ra es va calcular via <sup>214</sup>Pb en la línia d'emissió de 351 keV, validant-la amb les activitats de <sup>214</sup>Pb de la línia d'emissió de 295 keV i de <sup>214</sup>Bi a 609 keV. Les activitats de <sup>40</sup>K i de <sup>137</sup>Cs es van determinar directament a través de les línies d'emissió de 1460 keV i 661 keV, respectivament.

### 3.2.2. RADI

En la quantificació dels isòtops de Ra es van seguir dos procediments diferenciats, un destinat als isòtops de vida curta (<sup>223</sup>Ra i <sup>224</sup>Ra) i un altre als isòtops de vida llarga (<sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra). En els dos casos però, es va utilitzar la mateixa mostra extreta de la marjal (fibra acrílica de Mn amb els isòtops de Ra quantitativament adsorbits).

#### *i) Isòtops de vida curta*

Cada mostra de fibra de Mn es va aclarar amb aigua bidestil·lada i lliure de Ra per extreure les partícules que podien interferir en la mesura (Sun i Torgersen, 1998). Posteriorment, les fibres de Mn es van assecar parcialment mitjançant un sistema d'aire

comprimit amb la finalitat d'aconseguir la relació fibra/aigua òptima per a la mesura del Ra ( $0,3 - 1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{fibra}}$ ; Sun i Torgersen, 1998).

Un cop acondicionada, la fibra es va connectar a l'equip RaDeCC (Radium Delayed Coincidence Counter) per mesurar els isòtops de  $^{223}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  segons la metodologia descrita per Moore i Arnold (1996).

### **ii) Isòtops de vida llarga**

Un cop analitzats els isòtops de vida curta, les fibres de Mn es van incinerar en una mufla a  $820^\circ\text{C}$  durant 16 hores (Charette et al., 2001). La fibra incinerada es va triturar i homogeneïtzar i es va transferir en minivials cilíndrics de polietilè de  $6\text{cm}^3$  (Zinsser<sup>®</sup>) amb diferents volums graduats. En la majoria de casos es va utilitzar la geometria V4 (equivalent a un volum de  $3,53 \text{ cm}^3$ ), però en dues mostres (ST7 i Incub12) on el volum de fibra no era suficient es va utilitzar la geometria V5 ( $2,83 \text{ cm}^3$ ). Els vials es van segellar i es van emmagatzemar durant tres setmanes abans de la seva quantificació per assolir l'equilibri secular entre el  $^{226}\text{Ra}$  i els seus fills de vida curta. Les geometries es van mesurar per espectrometria gamma durant  $60.000 - 260.000 \text{ s}$  depenent de l'activitat de les mostres. L'activitat del  $^{226}\text{Ra}$  va ser determinada a través de l'activitat del fòton de  $^{214}\text{Pb}$  a  $352 \text{ keV}$  i l'activitat del  $^{228}\text{Ra}$  es va calcular a través del seu fill  $^{228}\text{Ac}$  en la línia d'emissió de  $911 \text{ keV}$ .

### **3.2.3. RADÓ**

La quantificació del  $^{222}\text{Rn}$  de les mostres d'aigua contingudes en els vials de  $250 \text{ mL}$  es va realitzar amb l'equip RAD-7 i amb l'accessori RAD-H<sub>2</sub>O que permet mesurar el Rn en aigua amb una alta precisió (Durrige Co., Inc.). La portabilitat d'aquest equip va permetre realitzar les mesures del  $^{222}\text{Rn}$  tant al camp com al laboratori, minimitzant el temps de desintegració del  $^{222}\text{Rn}$ .

### **3.2.4. METALLS PESANTS**

Els metalls pesants (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i U) es van quantificar en el Servei d'Anàlisi Químic de la Universitat Autònoma de Barcelona utilitzant un espectròmetre de masses Agilent 7500ce amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS).

### **3.2.5. EXPERIMENT D'INCUBACIÓ DE TESTIMONIS**

Els 50L d'aigua recollits a la marjal (al punt Inc) en les campanyes del 25 de Juliol i del 8 d'agost, es van filtrar al laboratori a través de dues columnes amb fibra de Mn col·locades en sèrie. La finalitat de la filtració era aconseguir una aigua amb les mateixes característiques que la de la marjal però lliure de Ra.

L'objectiu de la incubació de testimonis era determinar el flux difusiu de Ra des del sediment cap a la columna d'aigua, a partir de l'enriquiment progressiu de Ra de l'aigua sobrenedant dels testimonis incubats. Per la primera sèrie d'experiments es va utilitzar el testimoni de 15 cm de diàmetre intern extret en la campanya del 25 de Juliol. Es va substituir l'aigua sobrenedant del testimoni per 10 L d'aigua lliure de Ra. Aquest procediment es va repetir diverses vegades de tal manera que a cada repetició l'aigua sobrenedant estigués en contacte amb el sediment un temps determinat: 12, 20, 48, 92, 144, 192, 240, 332, 500 i 3400 hores. En cada intercanvi d'aigua, es va extreure l'aigua sobrenedant amb l'ajut d'una bomba peristàltica i sense pertorbar el sediment. Després de l'extracció, tot el volum d'aigua es va filtrar a través d'una columna de fibra de Mn i posteriorment es van quantificar els quatre isòtops de Ra (Veure 3.2.2.). Els 10 L d'aigua lliure de Ra es van anar afegint lentament al testimoni per evitar pertorbar la superfície del sediment i per evitar possibles modificacions en el flux difusiu de Ra. Finalitzada aquesta sèrie, es van dur a terme tres repeticions d'un mateix temps d'incubació (168 hores) per observar possibles variacions en els resultats.

Un experiment similar es va dur a terme amb els 6 cores extrets en la campanya del 8 d'agost de 2007. En aquesta sèrie, l'aigua sobrenedant inicial de cada testimoni es va incubar un temps determinat des de la seva extracció de la marjal: 20, 40, 88, 136, 208 i 280 hores. Posteriorment, es va extreure l'aigua sobrenedant per analitzar els quatre isòtops de Ra dissolt. Els isòtops de vida llarga però, no es van analitzar.

#### **3.2.5.1. Perfil del sediment**

Per estudiar possible variacions en els perfils del sediment de la incubació, es varen tallar dos dels testimonis de 9 cm de diàmetre intern en fragments de 2 cm de profunditat: 14 seccions en un testimoni (la profunditat del sediment era 28 cm) i 17 seccions en l'altre (la profunditat del sediment era de 34 cm).

***i) Perfil de radionúclids***

Les 14 seccions del sediment de 28 cm de profunditat es van analitzar per espectrometria gamma seguint els procediments descrits en l'apartat 3.2.1. per tal de quantificar l'activitat de cada secció del perfil de sediment. En aquest cas, es van utilitzar geometries més reduïdes que en l'anàlisi de sòls; geometries T-40 (pots d'orina de 40 cm<sup>3</sup>) en la majoria dels casos, i en seccions puntuals geometries T-20, T-30, T-50 i T-60. Per espectrometria gamma es van quantificar els radionúclids de <sup>210</sup>Pb en la línia d'emissió de 46,5 keV, el fòtic de <sup>212</sup>Pb de 238 keV, el <sup>214</sup>Pb en la línia de 351 keV, el <sup>234</sup>Th en la línia d'emissió de 63 keV, i els fòtics de <sup>40</sup>K i <sup>137</sup>Cs de 1460 keV i 611 keV, respectivament.

***ii) Perfil de matèria orgànica***

Es va analitzar el contingut en matèria orgànica de les 17 seccions del sediment de 34 cm de profunditat. Els anàlisis es van dur a terme al Laboratori de Sedimentologia del Dep. d'Estratigrafia, Paleontologia i Geociències marines de la UB a través del mètode LOI (loss on ignition): es crema la mostra a 105° (12h) per extreure'n l'aigua i després s'incinera a 550° (4h) per saber-ne el contingut en matèria orgànica.

### 3.3. SISTEMES DE DETECCIÓ

#### 3.3.1 ESPECTROMETRIA GAMMA

El sistema d'espectrometria gamma utilitzat és un detector coaxial de Germani d'alta puresa (model GMX-20190 de la marca ORTEC) , recobert amb un blindatge passiu de plom i coure i connectat a un ADC CANBERRA (model 8701) de 8192 canals de resolució. Aquest sistema està que permet la distinció de diferents emissions gamma dels radionúclids (des de 3 keV fins 10MeV) i permet la mesura de mostres ambientals de baixes activitats gràcies a la seva elevada eficiència. A més, l'anàlisi de la mostra és no destructiu i no requereix cap pretractament.

Per dur a terme els anàlisis dels espectres es va utilitzar el programa *Genie 2000*.

#### 3.3.2. RaDeCC

El RaDeCC és un equip de detecció alfa que es basa en un sistema tancat de circulació de gas heli a través de la fibra de Mn i d'una cel·la de centelleig. El gas heli s'endu els isòtops de  $^{219}\text{Rn}$  i  $^{220}\text{Rn}$  provinents de la desintegració del  $^{223}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  de la fibra cap a la cel·la de centelleig on les partícules alfa derivades de la desintegració del Rn i el Po són quantificades. El RaDeCC utilitza la diferència entre les constants de desintegració dels isòtops de Po provinents de la desintegració de  $^{219}\text{Rn}$  i  $^{220}\text{Rn}$  per diferenciar les activitats del  $^{223}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  (Moore i Arnold, 1996).

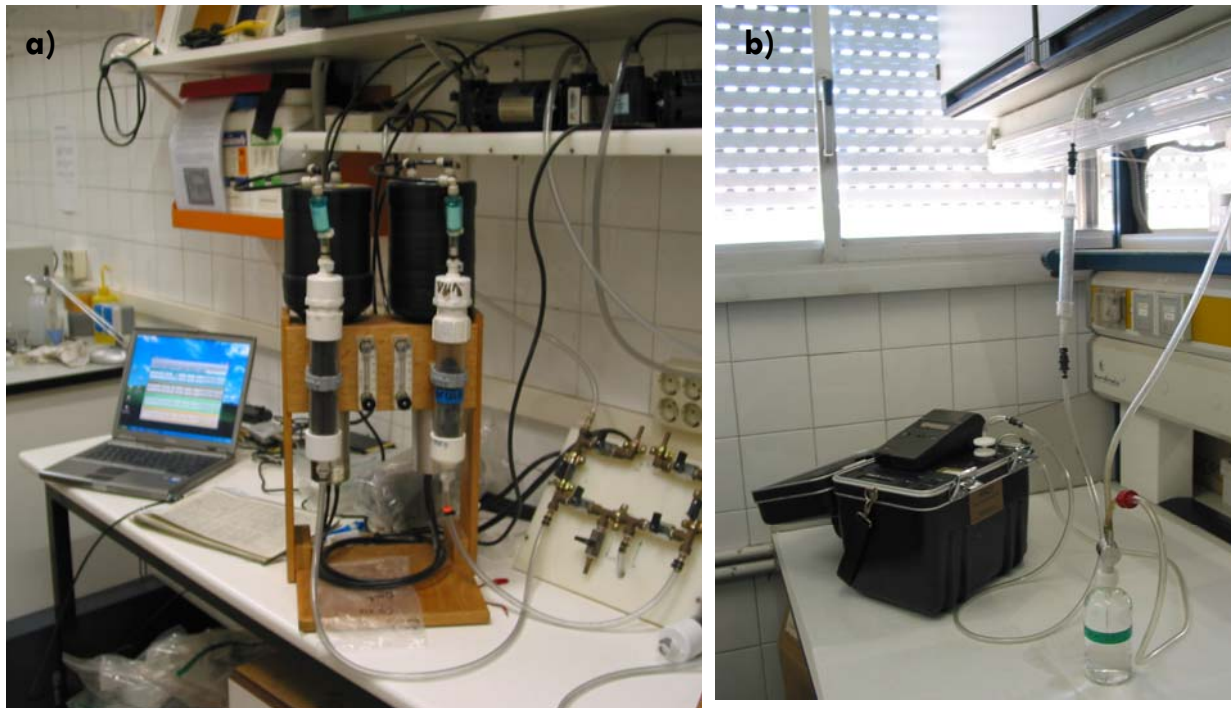
Cada mostra es va mesurar tres vegades amb el RaDeCC en el període d'1 mes: pocs dies després de l'obtenció de la mostra, per mesurar el  $^{224}\text{Ra}$ ; una setmana després de la primera mesura, per quantificar el  $^{223}\text{Ra}$  i al cap d'unes 4 setmanes, per permetre que l'excés inicial de  $^{224}\text{Ra}$  s'equilibri amb el  $^{228}\text{Th}$  adsorbit a la fibra i determinar el  $^{228}\text{Th}$  de base (Moore, 2000). Per la primera d'aquestes tres mesures les mostres van restar connectades al sistema durant unes 3 hores, mentre que per les altres la mesura va durar unes 8 hores.

#### 3.3.3. RAD-7

Per la mesura del Rn de les mostres d'aigua, es va formar un circuit tancat d'aire amb el RAD-7 (que conté una bomba d'aire interna), l'accessori RAD-H<sub>2</sub>O i la mostra d'aigua (en l'ampolla de 250 mL). La funció de l'accessori RAD-H<sub>2</sub>O és airejar la mostra d'aigua per tal que la major part del radó disponible (més del 95%; Durrige Co., Inc.) sigui eliminat de l'aigua i transferit al circuit d'aire per ser transportat cap al RAD-7. El RAD-7 utilitza un



detector semiconductor de silici i un elevat potencial que atreu els radionúclids  $^{218}\text{Po}^+$  (energia $_{\alpha}$ = 6,00 MeV) i  $^{214}\text{Po}^+$  (energia $_{\alpha}$ = 7.6 MeV), fills del  $^{222}\text{Rn}$  i carregats positivament, i que en desintegrar-se es comptabilitzen com una mesura del  $^{222}\text{Rn}$  en aire. El RAD-7 permet discriminar l'energia dels dos isòtops de Po, i la mesura del  $^{222}\text{Rn}$  pot dur-se a terme a partir de qualsevol dels dos isòtops (Burnett i Dulaiova, 2003). Per quantificar les mostres de la marjal es va utilitzar el  $^{218}\text{Po}$ , ja que permet una anàlisi més ràpida de la mostra degut al fet que el  $^{218}\text{Po}$  arriba a l'equilibri amb el  $^{222}\text{Rn}$  en 15 minuts.



**Figura 3.3.** Sistemes de detecció; a) Equip RaDeCC per a la mesura dels isòtops de  $^{223}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  en mostres d'aigua. b) Equip RAD-7 amb l'accessori RAD-H<sub>2</sub>O per a la mesura de  $^{222}\text{Rn}$  en mostres d'aigua.



## **4. RESULTATS**

---



## 4.1. SÒLS

Les activitats específiques dels radionúclids naturals analitzats ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{40}\text{K}$ ) als sòls de la marjal es mostren a la Taula A.1.

Les activitats específiques de  $^{232}\text{Th}$  mesurades van des de  $9,38\pm 0,26 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el punt L fins a  $59,06\pm 0,39 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en la mostra A, amb una mitjana de  $29\pm 12 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Malgrat aquestes diferències en l'activitat dels diferents sòls mostrejats, no s'observa cap distribució concreta al llarg de la marjal.

En l'anàlisi del  $^{238}\text{U}$  s'han obtingut activitats lleugerament inferiors. Excloent la mostra de la estació H que presenta una activitat substancialment superior ( $108,9\pm 2,3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), les activitats de  $^{232}\text{U}$  dels sòls analitzats estan compreses entre valors de  $6,5\pm 1,0 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  i  $48\pm 11 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  amb un valor promig de  $21\pm 10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Una mitjana pròxima als valors típics reportats en roques carbonatades ( $25 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; IAEA, 2004), però molt inferior a les activitats obtingudes en 'terra rossa' ( $52\text{-}70 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; Vaupotic et al., 2007) i als valors típics dels sòls ( $66 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; IAEA, 2004),.

Les concentracions obtingudes en l'anàlisi del  $^{226}\text{Ra}$  dels sòls de la marjal presenten una rellevància especial, tant pels elevats valors reportats com per la distribució espacial (Figura 4.1.). Les activitats específiques engloben valors que van des del  $20,20\pm 0,29 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el punt W fins al  $779,9\pm 7,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  de la mostra F. Dels 23 sòls analitzats, 13 sòls presenten una activitat superior als  $100 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  (activitats màximes reportades en pedres calcàries (Greeman et al., 1999; Tadolini i Spizzico, 1997) i 8 sòls superen els  $200 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  (activitats màximes reportades en 'terra rossa' (Spizzico, 2005; Spizzico i Sciannamblo, 2005; Tadolini i Spizzico, 1997). Els sòls més actius es localitzen en la mateixa zona (al voltant de l'ullal del "mirador"), amb unes activitats específiques de  $^{226}\text{Ra}$  màximes de  $779,9\pm 7,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el punt F,  $711,4\pm 4,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el punt H,  $528,6\pm 3,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el punt I. L'activitat específica dels sòls S i T és també molt elevada:  $435,8\pm 3,2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  i  $347,5\pm 2,5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectivament. Els sòls analitzats menys actius són el punt W (sorra de platja sense la influència del canal de la marjal) i els punts Q i O, amb unes activitats específiques de  $^{226}\text{Ra}$  de  $20,20\pm 0,29 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $20,58\pm 0,24 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  i  $29,07\pm 0,34 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectivament.

Les activitats específiques de  $^{40}\text{K}$  van des dels  $140,8\pm 4,9 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el punt T fins als  $517\pm 15 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en el punt F. L'activitat específica promig dels diferents sòls analitzats és de  $295\pm 105 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , una activitat inferior als valors típics reportats en sòls ( $400 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; IAEA, 2003).



**Figura 4.1.** Distribució de l'activitat de  $^{226}\text{Ra}$  als sòls de la Marjal de Peníscola a partir de 23 mostres analitzades.

#### 4.1.1. SÒLS DE ZONES HUMIDES DE LA COMUNITAT VALENCIANA

Les activitats específiques dels radionúclids analitzats ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{40}\text{K}$ ) als sòls de diversos aiguamolls de la Comunitat Valenciana es mostren a la Taula A.2.

El mostreig d'aquests sòls va dur-se a terme amb la finalitat d'observar si els resultats de la Marjal de Peníscola es reproduïen a la resta de zones humides valencianes. Les activitats específiques de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  i  $^{40}\text{K}$  observades als aiguamolls estudiats són molt similars a aquelles reportades a la Marjal de Peníscola, amb activitats mitjanes de  $16,8 \pm 5,8 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $20,2 \pm 8,2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  i  $282,6 \pm 96,7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectivament. Les activitats de  $^{226}\text{Ra}$  observades a les zones humides en canvi, són molt inferiors a aquelles observades a la Marjal de Peníscola, amb una activitat específica mitjana de  $23,3 \pm 7,5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  i una activitat màxima de  $34,7 \pm 0,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  a la Marjal de Pego-Oliva.

#### 4.2. AIGUA DE LA MARJAL

En aquest apartat es detallen els resultats obtinguts en els diferents anàlisis realitzats a les mostres d'aigua: paràmetres químics generals, activitats dels isòtops de radi, activitats de radó i concentracions de metalls pesants.

Els resultats es troben dividits en els diferents mostrejors realitzats (4 campanyes en el cas dels paràmetres químics generals i el Rn, i 2 pel Ra) per avaluar la possible variabilitat temporal dels paràmetres. De tota manera, a l'hora d'estudiar la variabilitat espacial dels paràmetres s'utilitzen les dades obtingudes en la primera campanya (Agost 2007), ja que en aquesta es varen mostrejar un gran número d'estacions al llarg de tota la marjal.

##### 4.2.1. PARÀMETRES QUÍMICS GENERALS

Els diferents paràmetres químics analitzats en les mostres d'aigua es presenten a la Taula A.3. Aquests paràmetres bàsics inclouen la salinitat, la temperatura, el pH i el potencial redox (ORP). La salinitat és un dels paràmetres químics principals que controlen el comportament dels isòtops de Ra a les marjaleries (Charette i Sholkovitz, 2006), i per tant, cal donar-li una importància especial.

La distribució de les salinitats reportades en la campanya es mostra a la Figura 4.2. Les salinitats més baixes de la zona estudiada s'observen en els pous mostrejats, amb mínims de 0,45ppt i 0,66 ppt en els punts ST29 i ST3, i amb una salinitat mitjana de  $0,97 \pm 0,61$  ppt. En

els canals de la marjal, les salinitats més baixes es troben als punts més septentrionals, on comencen els dos canals principals de la marjal; a les estacions ST6 i ST7 situades a l'inici de la *Sèquia del Rei*, amb unes salinitats respectives de 0,75 ppt i 0,76 ppt, i a l'estació ST8, al principi de la *Sèquia de la Sangonera*, amb una salinitat de 1,14 ppt. La salinitat mesurada a la desembocadura de la marjal al mar (punt ST47) és de 5,66 ppt, molt més elevada que la mesurada a l'inici de la marjal. Les salinitats màximes mesurades són de 6,79 ppt i 6,73 ppt, i s'observen a les estacions ST22 i ST38 situades en dos ullals de la marjal. Cal destacar la presència d'un canal molt salí a la banda sud de l'*Assegador de la Creu* (estació ST24), amb una salinitat en superfície de 5,72 ppt. Es tracta d'un canal molt estret i poc profund, d'aigües lleugerament estratificades. De tota manera, el valor màxim de salinitat reportat en totes les campanyes s'obté en el punt ST32 en la campanya *Novembre 2007*. En aquesta estació s'observa una forta estratificació de la columna d'aigua, amb salinitats de 4,69 ppt en superfície i de 13,73 ppt en profunditat.

En referència als altres paràmetres analitzats, no s'observen grans diferències de pH en les estacions mostrejades (amb un pH mitjà de  $7,35 \pm 0,26$ ), mentre que la temperatura de la columna d'aigua varia considerablement en les diferents estacions. Tot i que s'ha demostrat que la reactivitat del Ra amb les partícules té una forta dependència de la temperatura (quan disminueix la temperatura augmenta la  $K_d$ ; Rama i Moore, 1996), les temperatures analitzades varien considerablement també depenent de l'hora de mesura, el que resta importància a aquest paràmetre. Les dades referents al potencial redox (ORP) tampoc s'utilitzaran ja que se'n desconeix la fiabilitat.





**Figura 4.2.** Distribució de les salinitats superficials al llarg dels canals de la Marjal de Peníscola a partir dels punts mostrejats en la campanya Agost 2007 (n=42). L'ullal ST22, el canal ST24, la Sèquia Templera i la part sud de la Sèquia del Rei s'han tractat com a superfícies independents.

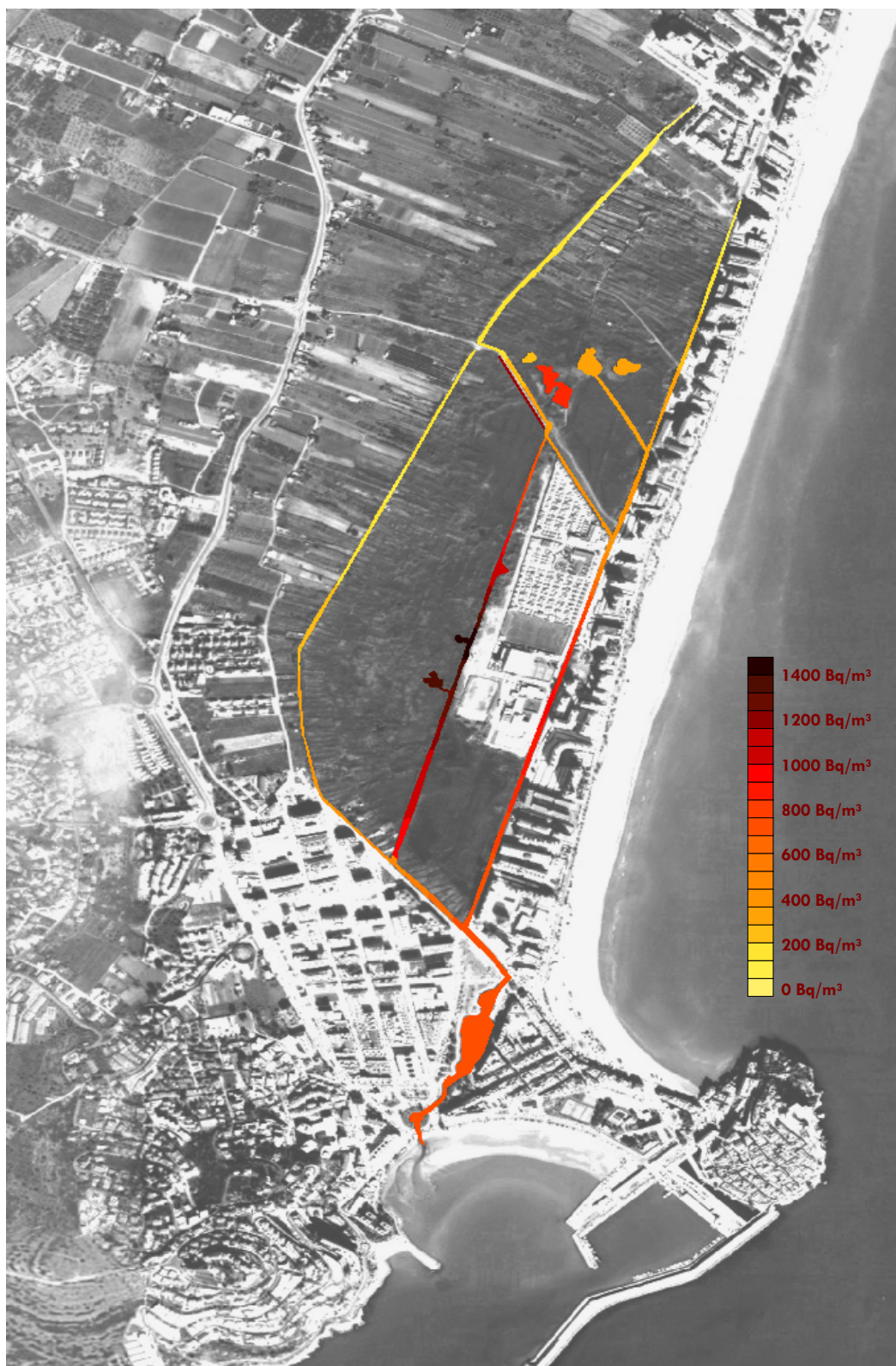
#### 4.2.2. RADI DISSOLT

Les concentracions de  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  de les mostres analitzades es mostren a la Taula A.4., juntament amb les salinitats. Perque no posem una figura com en el cas de la salinitat o  $^{226}\text{Ra}$  en sols?

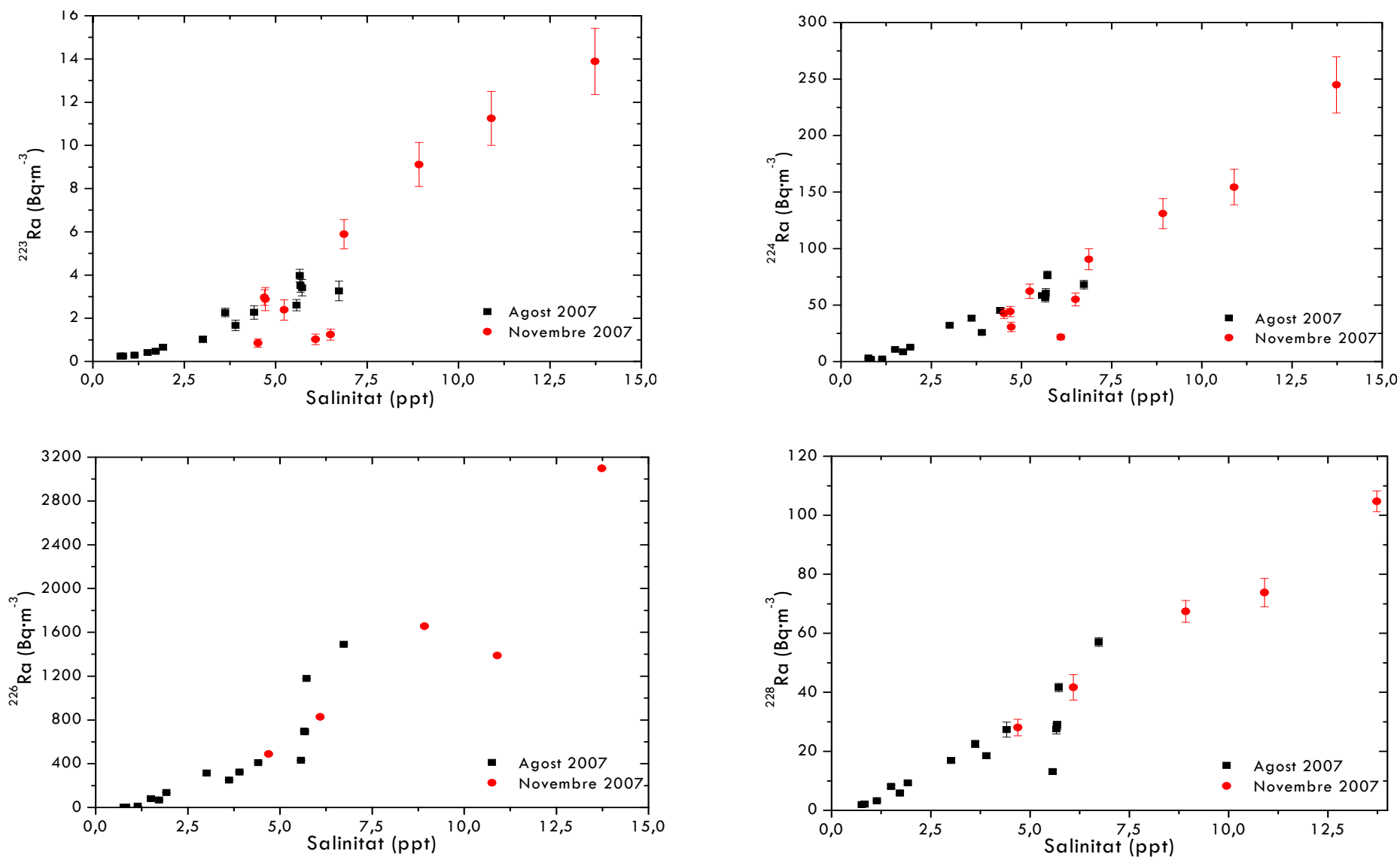
Les activitats dels quatre isòtops de Ra varien considerablement al llarg de la marjal durant la campanya de l'Agost 2007:  $^{223}\text{Ra} = 0,247 \pm 0,036 - 3,97 \pm 0,29 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $^{224}\text{Ra} = 2,10 \pm 0,17 - 68,1 \pm 3,8 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $^{226}\text{Ra} = 2,14 \pm 0,18 - 1.489,8 \pm 3,6 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  i  $^{228}\text{Ra} = 2,06 \pm 0,34 - 57,0 \pm 1,5 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les estacions on s'observa una menor activitat són aquelles situades als inicis dels canals de la marjal (ST8 i, principalment, ST7) i al pou mostrejat (ST5), amb concentracions similars a les reportades en les aigües subterrànies de l'aqüífer juràssic del Maestrat (Mejias et al., 2007). Les activitats màximes, en canvi, es detecten a l'estació ST38 pels isòtops  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  i a la desembocadura de la marjal (ST47) per l'isòtop de  $^{223}\text{Ra}$ . En el cas dels isòtops de vida llarga,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ , també s'observen unes activitats extremadament elevades a l'estació ST24 ( $^{226}\text{Ra} = 1.178,8 \pm 3,6 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  i  $^{228}\text{Ra} = 41,6 \pm 1,4 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ), unes activitats gairebé dues vegades superiors a les de la resta d'estacions de la marjal.

En la mostra més profunda de la columna d'aigua de l'estació ST32 en la campanya Novembre 2007, s'obtenen les activitats específiques màximes de la marjal pels quatre isòtops de Ra ( $^{223}\text{Ra} = 13,9 \pm 1,5 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $^{224}\text{Ra} = 245 \pm 25 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $^{226}\text{Ra} = 3.097,3 \pm 9,3 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  i  $^{228}\text{Ra} = 104,7 \pm 3,5 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ), mentre que en el mateixa estació ST32 les activitats en superfície són molt més reduïdes (factors de 4,7 pel  $^{223}\text{Ra}$ , 5,5 pel  $^{224}\text{Ra}$ , 6,3 pel  $^{226}\text{Ra}$  i 3,7 pel  $^{228}\text{Ra}$ ). També cal destacar les activitats dels isòtops de Ra en l'estació ST22, molt elevades en el cas dels isòtops de vida llarga ( $^{226}\text{Ra} = 827,5 \pm 9,4 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  i  $^{228}\text{Ra} = 41,7 \pm 4,3 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) però molt més reduïdes pels isòtops de vida curta ( $^{223}\text{Ra} = 1,02 \pm 0,24 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  i  $^{224}\text{Ra} = 21,7 \pm 2,3 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

S'observa una forta correlació positiva de l'activitat dels quatre isòtops de Ra dissolts en la columna d'aigua amb la salinitat, que varia dels 0,76 ppt fins als 13,73 ppt ( $r^2_{223} = 0,8288$  ( $P < 0.0001$ ),  $r^2_{224} = 0,8924$  ( $P < 0.0001$ ),  $r^2_{226} = 0,8812$  ( $P < 0.0001$ ) i  $r^2_{228} = 0,9325$  ( $P < 0.0001$ )), tal i com es pot veure en la Figura 4.4. Per tant, s'observa un enriquiment substancial dels quatre isòtops de Ra (especialment agut en el cas del  $^{226}\text{Ra}$ ) al llarg del seu recorregut pels canals de la marjal. La distribució de les activitats de l'isòtop de  $^{226}\text{Ra}$  en les diferents estacions reportades (a la campanya Agost 2007) es mostren en la Figura 4.3. Les activitats dels altres isòtops presenten una distribució similar, però amb unes activitats molt inferiors (i amb un interval de valors molt més estret), el que les fa menys explícites.



**Figura 4.3.** Distribució del  $^{226}\text{Ra}$  al llarg dels canals de la Marjal de Peníscola a partir de 16 estacions mostrejades en la campanya Agost 2007 (l'informació referent a l'estació ST22 és de la campanya Novembre 2007). L'ullal ST22, el canal ST24, la S. Templera i la part sud de la S. del Rei s'han tractat com a superfícies independents.



**Figura 4.4.** Activitats específiques dels quatre isòtops de radi ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ) representades en funció de la salinitat. Les dades representades corresponen a les estacions mostrejades en les campanyes Agost 2007 i Novembre 2007.

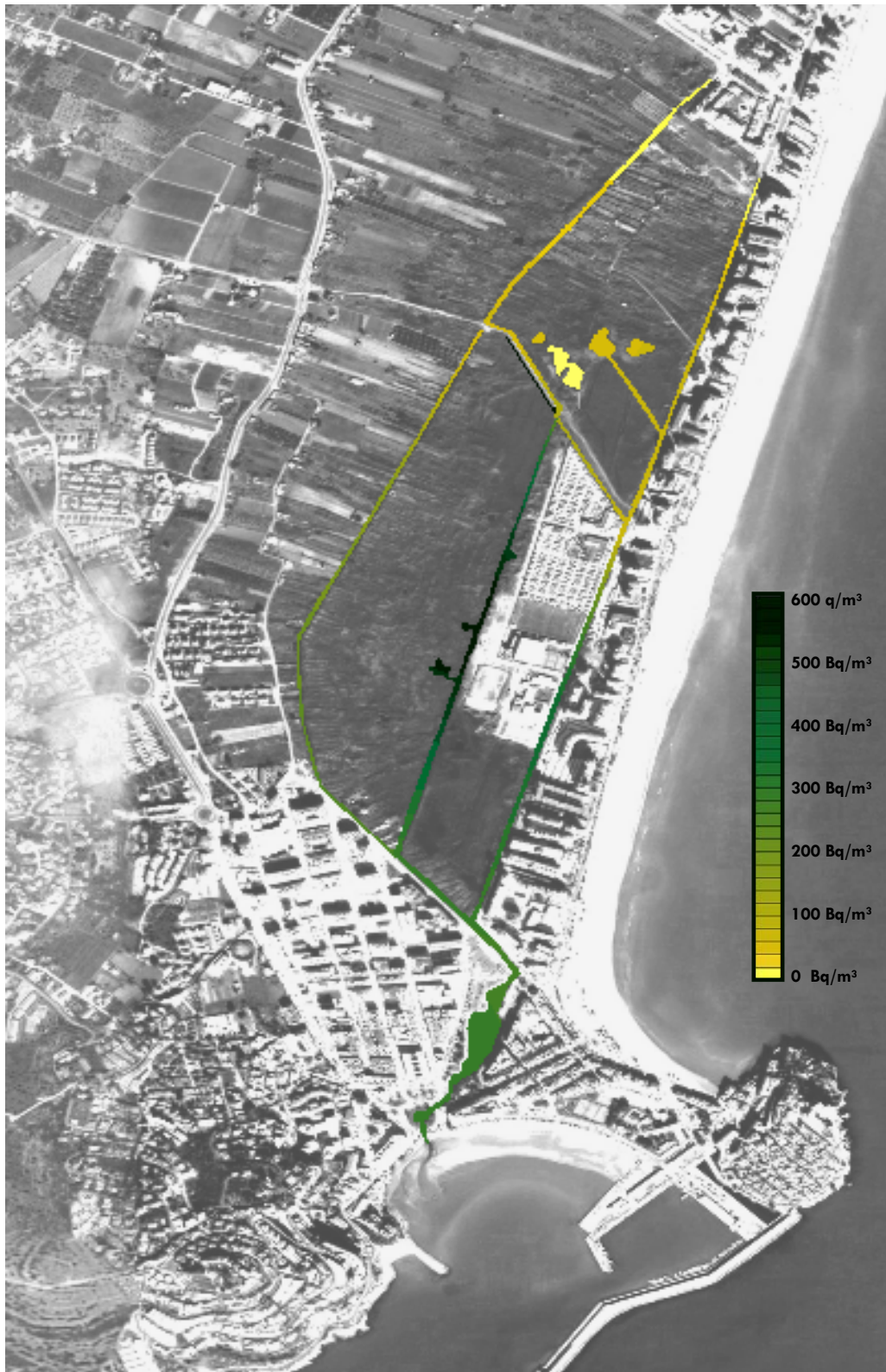
### 4.2.3. RADÓ

Les activitats específiques del  $^{222}\text{Rn}$  en cadascuna de les mostres analitzades durant les quatre campanyes es mostren a la Taula A.5., juntament amb la salinitat i amb el quocient  $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ .

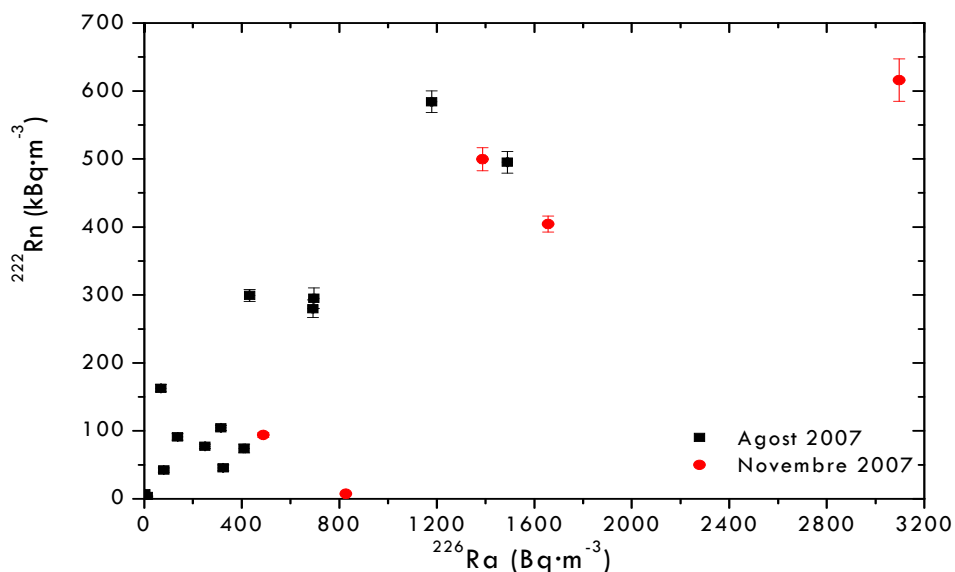
Les activitats de  $^{222}\text{Rn}$  segueixen una distribució al llarg de tota la marjal similar a la del  $^{226}\text{Ra}$  (Figura 4.5.). De fet, s'observa una correlació positiva entre els isòtops de  $^{222}\text{Rn}$  i els de  $^{226}\text{Ra}$  ( $r^2 = 0,7674$  ( $P < 0,0001$ )) (Figura 4.6.). Les estacions menys actives són aquelles situades al principi dels canals (estacions ST7 i ST8, amb unes activitats respectives de  $7,6 \pm 1,4 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$  i  $3,5 \pm 0,9 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) i al pou mostrejat (ST5, amb una activitat de  $0,72 \pm 0,31 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Les activitats específiques més elevades es detecten a les estacions ST24 ( $584 \pm 16 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) i ST38 ( $495 \pm 16 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Concentracions màximes similars han estat trobades en aqüífers càrstics italians (Spizzico i Sciannamblo, 2005; Tadolini i Spizzico, 1997).

Com en el cas del  $^{226}\text{Ra}$ , les activitats màximes absolutes de  $^{222}\text{Rn}$  s'observen en la mostra més profunda del perfil realitzat a l'estació ST32 en la campanya *Novembre 2007*, amb una activitat de  $616 \pm 31 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ . L'activitat de la mostra superficial d'aquesta mateixa estació és molt més reduïda: 6,6 vegades inferior a la mostra més profunda. Cal fer referència també a les activitats extremadament reduïdes obtingudes a l'estació ST22 ( $7,3 \pm 0,9 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ , en la campanya *Novembre 2007*), similars a les activitats específiques de les mostres del principi del canal (ST7 i ST8), tot i que amb una salinitat i una activitat de  $^{226}\text{Ra}$  molt superiors (6,09 ppt i  $827,5 \pm 9,4 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivament).





**Figura 4.5.** Distribució del  $^{222}\text{Rn}$  al llarg dels canals de la Marjal de Peníscola a partir de 16 estacions mostrejades en la campanya Agost 2007 (l'informació referent a l'estació ST22 és de la campanya Novembre 2007). L'ullal ST22, el canal ST24, la Sèquia Templera i la Sèquia del Rei s'han tractat com a superfícies independents.



**Figura 4.6.** Relacions entre les activitats específiques de  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{222}\text{Rn}$ . Les dades representades corresponen a les estacions mostrejades en les campanyes Agost 2007 i Novembre 2007.

#### 4.2.4. METALLS PESANTS

A la Taula A.6. es mostren els resultats obtinguts en les anàlisis de metalls pesants de les diferents mostres processades.

La finalitat de l'estudi del metalls pesants és determinar les concentracions d'urani a l'aigua. S'observen però uns valors d'U força reduïts, amb una mitjana de  $0,85 \pm 0,20 \mu\text{gU}\cdot\text{L}^{-1}$ , quan les concentracions mitjanes en aigües fluvials són de l'ordre de  $1-10 \mu\text{gU}\cdot\text{L}^{-1}$  (Eikenberg, 2002).

#### 4.3. PIEZÒMETRES

Inicialment s'havia previst extreure aigües intersticials de diferents punts de la marjal i a diferents profunditats. L'alt contingut en argiles i la conseqüent baixa permeabilitat dels sòls estudiats però, van impedir el desenvolupament amb normalitat dels piezòmetres, amb ritmes d'extracció molt baixos o inexistents pel taponament dels orificis d'entrada.

Els resultats obtinguts dels dos piezòmetres realitzats (Pz1 i Pz3) s'inclouen en les taules de les mostres d'aigua (Taula A.3., Taula A.5. i Taula A.6.). Malgrat tractar-se de 2 piezòmetres diferents, s'utilitzen les dades conjuntament degut a la proximitat entre ambdós. En total, es disposa de 4 mostres a profunditats diferents: Pz1-50 (50 cm), Pz3-100 (100 cm), Pz3-200 (200 cm) i Pz3-250 (250 cm). L'activitat de  $^{222}\text{Rn}$  en la mostra Pz1-50 és de  $149,7 \pm 4,0$

$\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ , tot i que l'activitat de  $^{222}\text{Rn}$  és només orientativa degut a les possibles pèrdues de  $^{222}\text{Rn}$  per difusió cap a l'atmosfera. No s'observa cap relació entre els metalls pesants i la profunditat de la mostra. El resultat més interessant dels piezòmetres realitzats és una clara salinització de l'aigua intersticial a mesura que s'augmenta la profunditat de la mostra: Pz1-50 = 7,31 ppt, Pz3-100 = 16,90 ppt, Pz3-200 = 33,82 ppt i Pz3-250 = 34,02 ppt. Com s'observa, a una profunditat d'uns 2 m la salinitat de l'aigua intersticial és molt similar a la salinitat de l'aigua de mar ( $\sim 35$  ppt), el que implica que la falca marina es troba per sobre d'aquesta profunditat.

#### **4.4. INCUBACIÓ DEL SEDIMENT**

Les activitats dels isòtops de  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  en l'aigua sobrenedant del testimoni incubat en la primera sèrie d'experiments es resumeixen a la Taula A.7, juntament amb el temps d'incubació i ordenades segons el dia de mesura. Aquesta darrera informació hauria de ser irrellevant, però s'observa una clara disminució dels radionúclids en el sobrenedant al llarg de les mostres de l'experiment per un possible rentat del sediment. Per aquest motiu, es varen dur a terme repeticions d'un mateix temps d'incubació al finalitzar l'experiment, i els resultats mostren una disminució de l'activitat del sobrenedant, amb activitats de  $^{224}\text{Ra}$  fins i tot inferiors a l'activitat mínima detectable. Aquesta disminució també es fa evident en la Incub3400 (l'últim experiment realitzat), on s'observa una activitat de  $^{224}\text{Ra}$  ( $1,60\pm 0,44 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) quan en aquesta mostra caldria esperar l'activitat més elevada de la seqüència.

Els resultats dels isòtops de Ra de vida curta (els únics analitzats) de la segona sèrie d'experiments no van ser significatius degut a la baixa quantitat d'aigua sobrenedant analitzada ( $\sim 5$  L) i les poques diferències entre les concentracions dels diferents temps d'incubació.

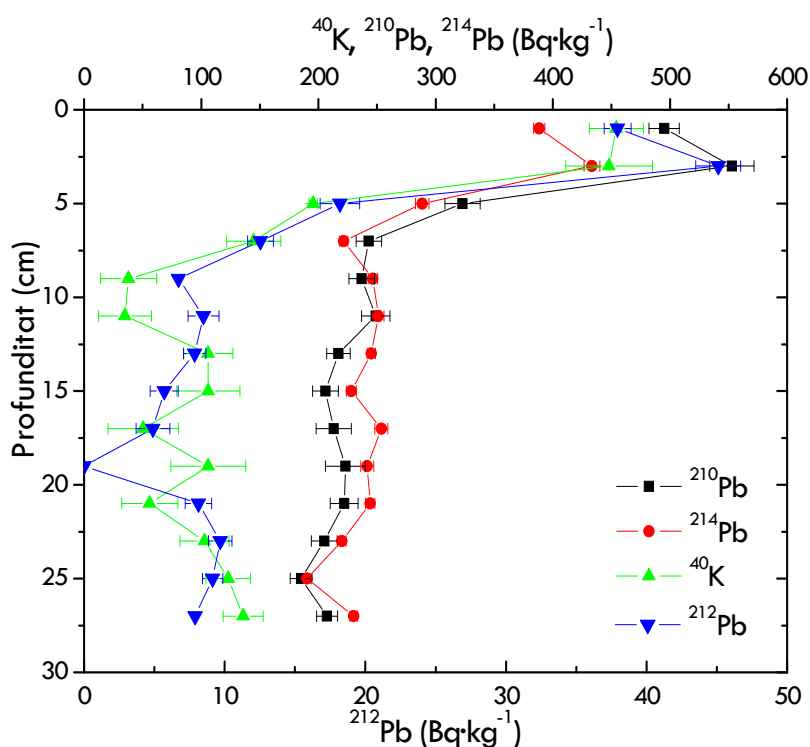
##### **4.4.1. PERFIL DEL SEDIMENT**

Els perfils de l'activitat específica de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  (en equilibri amb el  $^{226}\text{Ra}$ ),  $^{212}\text{Pb}$  (en equilibri amb el  $^{224}\text{Ra}$ ) i  $^{40}\text{K}$  es mostren a la Taula A.8., juntament amb el contingut en matèria orgànica de cada profunditat. Els resultats del  $^{234}\text{Th}$  i  $^{137}\text{Cs}$  no es presenten en aquesta taula ja que en tots els casos les activitats d'aquests radionúclids es troben per sota de l'activitat



mínima detectable. L'única excepció és l'activitat del  $^{137}\text{Cs}$  a una profunditat de 2-4 cm ( $23,73 \pm 0,74 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Com pot observar-se a la Figura 4.12., els 4 radionúclids reportats presenten un màxim d'activitat en els 5 cm superficials, a partir del qual les seves concentracions disminueixen amb la profunditat del sediment. Aquesta disminució no és deguda a les diferències entre el contingut en matèria orgànica de les diferents mostres, ja que aquest percentatge, que varia del 19,42% fins al 33,46%, no presenta cap relació amb la profunditat del sediment. L'activitat del  $^{226}\text{Ra}$  (determinada a partir del  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{214}\text{Pb}$ ) es manté molt per sobre de l'activitat del  $^{224}\text{Ra}$  (determinada a partir del  $^{212}\text{Pb}$ ) al llarg de tot el perfil (amb un factor mínim de 9,6 en superfície i un factor màxim de 51,2 a la mostra de 16-18 cm de profunditat).



**Figura 4.7.** Activitat específica de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  i  $^{40}\text{K}$  del sediment incubat en funció de la profunditat.



## **5. DISCUSSIÓ**

---



## 5.1. SÒLS

La Marjal de Peníscola es nodreix exclusivament per descàrregues d'aigües subterrànies (Catàleg de Zones Humides de la Comunitat Valenciana) procedents de l'aqüífer del sistema litoral Vinaròs-Peníscola, que també rep les aportacions de l'aqüífer juràssic del Maestrat (Ballesteros, 2003; Mejías et al., 2007). Les descàrregues dels aqüífers però, no només són responsables de la recàrrega hídrica de la marjal; també presenten una importància especial pel desenvolupament del seus sòls. Les aigües subterrànies transporten partícules en suspensió (englobant també els col·loides amb aquest terme) que en arribar a la marjal sedimenten, gràcies a la retenció de la restinga litoral sorrenca (Ballesteros et al., 2004). Aquests partícules estan principalment formades per hidròxids de Fe i Al, argiles i àcids húmics i fúlvics. De tota manera, les característiques, la composició i la mida d'aquestes partícules transportades varien considerablement depenent de les característiques de l'aqüífer. Les característiques de l'aqüífer doncs, són transcendents per determinar la tipologia de les partícules en suspensió, que al seu temps determinen els radionúclids transportats (Porcelli i Swarzenski, 2003). Per aquest motiu, la composició dels sòls de la marjal depèn de la naturalesa de l'aqüífer.

En el cas de la Marjal de Peníscola, els sediments analitzats presenten un alt contingut en fracció argilosa. Es tracta de sòls formats a partir de la sedimentació de *terra rossa*, típics en les regions càrstiques mediterrànies (Kukoc, 1980). La *terra rossa* es troba freqüentment a les fractures i les cavitats dels aqüífers de les formacions càrstiques, derivada dels residus insolubles produïts en la dissolució dels carbonats (Spizzico, 2005; Vaupotič et al., 2007). La *terra rossa*, que en el seu estat més pur presenta un contingut argilós superior al 90%, no presenta matriu carbonatada i es pot reconèixer fàcilment pels seus colors vermellorsos derivats de la presència d'hidròxids de Fe (Spizzico, 2005). Des dels aqüífers carbonats de la Plana de Vinaròs-Peníscola i del Maestrat, la *terra rossa* és mobilitzada per les aigües subterrànies i transportada en suspensió col·loidal fins a la marjal, on sedimenta.

A banda de l'alt contingut en argiles (*terra rossa*) derivat del transport a través d'aigües subterrànies, els sòls de la Marjal de Peníscola presenten també un alta fracció de matèria orgànica (al voltant del 25% en el sòl analitzat). Aquesta matèria orgànica (torba) deriva de la descomposició de les restes vegetals de la marjal (Clymo et al., 1998).

Tenint en compte que la major part dels radionúclids transportats estan lligats a les partícules en suspensió, la distribució dels radionúclids al llarg de la marjal dependrà de la sedimentació d'aquestes. Les diferències observades en les activitats específiques de  $^{226}\text{Ra}$  dels sòls de la marjal (Figura 4.1.) suggereixen una sedimentació de partícules diferenciada depenent de la situació respecte els punts de descàrrega d'aigües; En la zona del "mirador" de l'ullal (sòls F, H i I) s'obtenen les activitats màximes de  $^{226}\text{Ra}$  de la marjal. Precisament en aquesta zona, diversos ullals han estat recentment regenerats arran del projecte de regeneració i d'adequació a l'ús públic de la Marjal de Peníscola. L'existència d'ullals en aquesta zona dècades enrere, suggereix l'antiga descàrrega d'aigües subterrànies en aquest punt. Les partícules transportades per aquestes descàrregues i sedimentades en aquesta zona podrien justificar les altes activitats reportades en els sòls d'aquest sector. De fet, una possible causa de la desaparició d'aquests antics ullals podria haver estat l'acumulació d'aquestes partícules. Tanmateix, si es compara l'edat mioquaternària de la formació detrítica superior i el període de semidesintegració del  $^{226}\text{Ra}$ , tampoc es pot descartar una diferenciació en la distribució del  $^{226}\text{Ra}$  derivada de diferències geocronològiques en la sedimentació. Per completar l'estudi de la distribució  $^{226}\text{Ra}$  en els sòls de la marjal, caldria recollir més mostres del sediment de l'interior dels canals, ja que la major part de mostres analitzades són de l'exterior dels canals. Tot i que en el moment de la recollida dels sòls no es va valorar aquesta diferenciació, els dos sediments podrien presentar diferències considerables.

### **i) Activitats específiques de $^{226}\text{Ra}$**

En la quantificació dels sòls de la marjal, s'observen activitats específiques de  $^{226}\text{Ra}$  extremadament elevades (Taula A.1.). La major part dels sòls presenten activitats molt superiors a les màximes reportades en pedres calcàries ( $\sim 100 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; Tadolini i Spizzico, 1997; Greeman et al., 1999) i diversos d'ells superen les activitats màximes trobades en terra rossa ( $\sim 200 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; Tadolini i Spizzico, 1997; Spizzico, 2005; Spizzico i Sciannamblo, 2005). Les activitats reportades també són molt superiors a les observades en les diferents zones humides de la costa valenciana estudiades (Taula A.2.) i que haurien de presentar uns sòls de característiques similars; l'activitat específica màxima de  $^{226}\text{Ra}$  s'ha observat en la Marjal de Oliva-Pego amb un valor de  $34,7 \pm 0,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , molt inferior als valors de la Marjal de Peníscola.

Es plantegen dues hipòtesis per entendre les altes concentracions de  $^{226}\text{Ra}$  observades des de la Marjal de Peníscola:

**Mineria.** Per una banda, la possibilitat que els aqüífers de la Plana de Vinaròs-Peníscola i del Maestrat rebin les influències d'una zona rica en minerals de  $^{238}\text{U}$ , el radionúclid primordial de la cadena de desintegració del  $^{226}\text{Ra}$ . De fet, la zona del Maestrat (al sud de la conca del riu Ebre, englobant una part de les províncies de Castelló, Terol i Tarragona) és una regió típicament minera, amb l'explotació principal de jaciments d'origen sedimentari, com el carbó i la bauxita càrstica (Ordoñez et al., 1990; [www.encyclopedia-aragonesa.com](http://www.encyclopedia-aragonesa.com)). Estudis en els dipòsits de carbó de la Conca Minera de Terol, han posat de manifest concentracions d'urani més elevades que les comunes en els dipòsits de carbó, amb valors màxims de 18,6 ppm (al voltant d'uns  $230 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , considerant l'urani com a  $^{238}\text{U}$ ) (Querol et al., 1992). Aquestes concentracions màxims d'urani, localitzades en zones properes que podrien influenciar la recàrrega de l'aqüífer que nodreix la marjal, justificarien bona part de les activitats de  $^{226}\text{Ra}$  reportades a la Marjal de Peníscola. De tota manera, les activitats màxims de  $230 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  de  $^{238}\text{U}$  poden justificar per si soles els més  $700 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$  observats en alguns sòls de la marjal (sòls F i H). A més, tot i que no es tenen referències de caire científic, es coneix que a la zona del Maestrat es van portar a terme diferents prospeccions geològics durant els anys 70 per avaluar la viabilitat de l'explotació mineral d'urani per l'ús industrial.

**'Terra rossa' dels sòls.** Un procés rellevant a l'hora d'estudiar la concentració del  $^{226}\text{Ra}$  en els sòls de la marjal deriva de la naturalesa argilosa d'aquests. Diversos estudis portats a terme en els darrers anys han posat de manifest l'alta capacitat d'aquests sòls per concentrar el Ra (Tadolini i Spizzico, 1997; Spizzico, 2005; Spizzico i Sciannamblo, 2005). En la dissolució dels carbonats, la major part del Ra contingut a la roca calcària i alliberat durant el procés dissolutiu s'adsorbeix a la superfície dels residus sòlids insolubles, multiplicant l'activitat específica d'aquests (Spizzico, 2005). En formacions càrstiques costaneres italianes s'han reportat activitats de  $^{226}\text{Ra}$  al voltant de  $100\text{-}200 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  en sòls formats per *terra rossa*, mentre que les activitats de les pedres calcàries circumdants són considerablement inferiors, amb valors de  $50\text{-}80 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Tadolini i Spizzico, 1997). Tenint en compte aquest procés i la presència de *terra rossa* a la marjal, no seria necessària la presència d'un substrat rocós amb altes concentracions de  $^{238}\text{U}$  per suportar les activitats de  $^{226}\text{Ra}$  observades a la marjal. De tota manera, les activitats màxims reportades en *terra rossa* es troben molt per sota de les quantificades en els sòls torbosos de la marjal. A més, les altes activitats de  $^{226}\text{Ra}$  observades a Peníscola no es reproduïxen en les diferents zones humides de la costa valenciana estudiades, emplaçades també en formacions càrstiques, i per tant, amb possible presència de *terra rossa*. Cal tenir en compte però, la limitació que suposa haver analitzat només una o dues

mostres de sòl de cada marjalera, i més tenint en compte la variabilitat espacial de la *terra rossa*. De tota manera, aquesta diferència entre les activitats suggereix que la formació de *terra rossa* no és un factor suficient per acumular les activitats de  $^{226}\text{Ra}$  reportades a la Marjal de Peníscola.

Per tant, les altes concentracions de la Marjal de Peníscola poden derivar de la combinació dels dos factors esmentats: la presència d'una formació rocosa amb una activitat de  $^{238}\text{U}$  relativament elevada, observada en zones properes a la marjal que podrien tenir influències en la recàrrega de l'aquífer que la nodreix, i un procés de concentració de  $^{226}\text{Ra}$  en els sòls de la marjal, derivada de la formació de *terra rossa*.

## **ii) Desequilibri entre $^{226}\text{Ra}$ i $^{238}\text{U}$**

Les elevades activitats de  $^{226}\text{Ra}$  observades en els sòls de la marjal no deriven de les concentracions de  $^{238}\text{U}$  obtingudes en els sòls. Generalment, el  $^{226}\text{Ra}$  en els sòls es troba en excés respecte el  $^{238}\text{U}$ , degut a l'adsorció de Ra sobre les argiles i partícules orgàniques i per la lixiviació principal de l'U dels sòls degut a la seva alta solubilitat (Gascoyne, 1992). De tota manera, els quocients  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  observats, que oscil·len des de  $1,24 \pm 0,05$  en els sòls amb menys activitat de  $^{226}\text{Ra}$  fins a  $31,11 \pm 2,70$  en els sòls més actius, són massa elevats per justificar-se exclusivament amb aquesta causa (Taula A.1.).

En aigües oxidades l'urani es presenta com a ió soluble  $\text{UO}_2^{2+}$  i a pH al voltant de la neutralitat, com els observats en la marjal, forma complexes principalment amb carbonats i fosfats (Chabaux et al., 2003). El seu comportament geoquímic, i atenent també al substrat calcari i la possible presència de carbonats en solució, podria justificar l'absència del  $^{238}\text{U}$  al sòl degut a la seva solució a la columna d'aigua. Contràriament però, les concentracions d'U obtingudes a la columna d'aigua de les diferents estacions mostrejades són lleugerament reduïdes (Taula A.6.); La concentració mitjana de l'aigua de la marjal és de  $0,87 \pm 0,20$   $\mu\text{gU/L}$ , es troba en el rang baix de concentracions reportats en diferents aquífers i rius (Taula 6.1.). A més, l'ió  $\text{UO}_2^{2+}$  presenta una elevada afinitat per la torba ( $K_d \sim 10^4$ - $10^6$ ; Bonotto, 1998), i tenint en compte que els sòls de la marjal són rics en matèria orgànica ( $\sim 25\%$ ; Taula A.8.) caldria esperar una concentració més elevada d'aquest radionúclid. Aquestes baixes concentracions de  $^{238}\text{U}$  observades en els sòls de la marjal i en la columna d'aigua suggereixen que una fracció important d'aquest radionúclid no entra a la marjal, quedant retingut en l'aquífer que la nodreix.



**Taula 6.1.** Concentracions d'urani de diversos rius espanyols (*Elaboració pròpia*)

<b>Situació</b>	<b>Urani</b> ( $\mu\text{g U / L}$ )	<b>Referència</b>
<b>Rius</b>		
Guadalquivir	1,0 - 3,0	Martínez-Aguirre i Garcia-León (1992)
Odiel	1,13 - 63,10	Martínez-Aguirre i Garcia-León (1991)
Guadiana	4,86-10,53	Vera-Tomé et al.(1998)
Júcar	0,57-2,40	Rodríguez (1993)
Ebre	0,08-4,37	Pujol i Sanchez-Cabeza (2000)
<b>Aigües subterrànies</b>		
Anglaterra	0,09 - 4,56	Bonnoto i Andrews (2000)
Brasil	0,03 - 8,3	Bonnoto i Bueno (2008)
Anglaterra	0,03 - 15,91	Cutell et al. (1998)
Canada	0,079 - 41,08	Kronfeld et al. (2003)
Marjal Penyíscola	0,56-1,3	Aquest estudi

En aqüífers carbonats i tot i l'alta solubilitat de l'urani en condicions oxidants, l'ió  $\text{UO}_2^{2+}$  pot ser eliminat de la columna d'aigua per la concentració sobre la superfície de minerals carbonatats formant espècies hidroxil-carbonatades (Kronfeld et al., 1994). Aquest procés podria justificar l'absència d'urani en la columna d'aigua, però no en els sediments de la marjal; les partícules transportades per les aigües subterrànies, i dipositades posteriorment a la marjal, haurien de concentrar en la superfície l'ió  $\text{UO}_2^{2+}$  eliminat de la columna d'aigua. No es pot descartar però, que una part important de l'ió  $\text{UO}_2^{2+}$  es centri en la superfície de minerals de mida suficientment gran per impedir-ne el seu transport en la zona original de les argiles.

El transport selectiu del  $^{226}\text{Ra}$  en detriment del  $^{238}\text{U}$  també podria ser el responsable del desequilibri observat a la marjal. Com s'ha dit anteriorment, en la zona del Maestrat s'hi localitzen importants dipòsits de bauxita càrstica, constituïda per caolinita i hematita en proporcions variables (Ordoñez et al., 1990). En solucions aquoses poc salines, el Ra s'adsorbeix més eficientment que l'U sobre la superfície de minerals secundaris, com ara la caolinita (Ames et al., 1983). A més, en el cas concret de la caolinita, la retenció de l'U per aquest mineral ( $K_d = 50$ ) és ordres de magnitud inferior a la retenció efectuada per altres minerals ( $K_d \sim 10^3$  en el cas de la goetita i de la montmorillorita) (Bonotto, 1998). El  $^{226}\text{Ra}$  adsorbit en aquests minerals i transportat en suspensió per les aigües subterrànies pot ser, doncs, quantitativament superior al  $^{238}\text{U}$  transport. Tanmateix, la bauxita conté també hematita, i l'urani presenta una elevada afinitat pels hidròxids de Fe. Amb tot, la capacitat de

retenció d'U de l'hematita és molt inferior que la d'altres hidròxids de Fe (Murphy et al., 1999)

### **iii) Diferències entre l'activitat del $^{226}\text{Ra}$ i el $^{228}\text{Ra}$**

El  $^{226}\text{Ra}$  i el  $^{228}\text{Ra}$  (suposant-lo en equilibri amb l'activitat de  $^{232}\text{Th}$ ) pertanyen a dues cadenes de semidesintegració diferents. Per aquesta raó, i tenint en compte que al tractar-se de dos isòtops del mateix element presenten un comportament químic similar (Webster et al., 1995), les principals diferències entre les seves activitats deriven de les diferències entre les concentracions de  $^{238}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$  en la roca mare de l'aqüífer (Osmond i Ivanovich, 1992; Sturchio et al., 2001).

### **iv) Variabilitat de $^{40}\text{K}$**

Les variacions en el  $^{40}\text{K}$  sovint s'associen a canvis en la composició del sòl (Fujiyoshi i Sawamura, 2004). En la Marjal de Peníscola, les activitats de  $^{40}\text{K}$  varien àmpliament en els sòls reportats (151,1- 517 Bq/kg), el que suggereix clares diferències en la composició dels sòls. De fet, una de les característiques dels sòls amb *terra rossa* és la seva variabilitat espacial, i se n'han reportat variacions en les activitats de  $^{40}\text{K}$  similars (290- 530 Bq/kg; Vaupotič et al., 2007).

## **5.2. AIGUA DE LA MARJAL**

Les descàrregues d'aigües subterrànies a la marjal, avaludades a partir dels pous mostrejats i de l'inici dels canals (estacions ST6, ST7 i ST8), presenten una baixa salinitat, amb concentracions inferiors a 1 ppt. De tota manera, la diferència entre la salinitat d'aquestes descàrregues i la de l'aigua que desemboca al mar posa de manifest una clara salinització de l'aigua al llarg del seu recorregut per dins la marjal. La salinització de l'aigua de la marjal a mesura que s'acosta a la línia de costa és progressiva, el què suggereix un contacte freqüent amb aigües de caràcter salobre. L'origen d'aquestes aigües salobres probablement deriva de la interacció de les aigües subterrànies amb la falca marina abans de la seva descàrrega a la marjal, un procés comú en les surgències càrstiques costeres (Maramathas et al., 2006). L'alta salinitat observada en la mesura de l'aigua intersticial a 2 metres de profunditat (Pz3-200) justifica la presència d'aquesta falca marina a una distància prou gran de la línia de

costa (350 m) per influenciar bona part de la marjal. La salinització de les descàrregues d'aigües costeres en marjaleries també s'ha observat en la Marjal d'Oliva-Pego, degut a la mescla d'aigües marines i continentals derivada d'un procés d'intrusió marina natural (Ballesteros et al., 2005).

Tot i que s'ha fet referència a una salinització progressiva, el recull de salinitats a la marjal evidencia algunes entrades localitzades d'aigües salobres en les proximitats de les estacions on s'observen les majors salinitats: ST22, ST24, ST32 i ST38. Tenint en compte distribució de les salinitats, les descàrregues de les estacions ST22, ST24 i ST38 es consideren volumètricament prou importants per augmentar la salinitats dels canals al seu pas per aquests punt. D'aquestes tres punts, l'estació ST22 i ST38 estan situades en dos ullals diferents, i com a tals possibles sistemes de recàrrega d'aigües subterrànies (Ballesteros, 2003). Caldria esperar doncs, descàrregues importants d'aigua dolça en aquests punts. L'alta salinitat obtinguda però, suggereix que la descàrrega d'aigües subterrànies està fortament influenciada per la interferència de la falca marina. Pel que fa a l'estació ST32, l'alta salinitat observada en el punt més profund del perfil realitzat en la campanya *Novembre 2007* ( $Sal_{(ST32-P5)} = 13,73$  ppt) posa de manifest la descàrrega d'aigua amb un elevat contingut salí en aquesta zona. De tota manera, aquesta elevada salinitat del punt ST32 no s'observa ni en la superfície, ni en la continuació del canal (estacions ST28 i ST33), ni en la campanya posterior (*Gener 2008*), el que suggereix que es tracta d'una descàrrega intermitent temporalment i volumètricament poc important.

Una forma senzilla d'avaluar la importància de l'entrada d'aigua salada a la marjal, es pot dur a terme comparant les salinitats de l'aigua de l'aquífer (determinada a partir de la salinitat mitjana dels pous  $Sal_{(pous)} = 0,97$  ppt) i de l'aigua del mar ( $Sal_{(mar)} = 38$  ppt) amb la salinitat de la desembocadura de la marjal ( $Sal_{(ST47)} = 5,66$  ppt). El càlcul pot dur-se a terme a partir del següent sistema d'equacions,

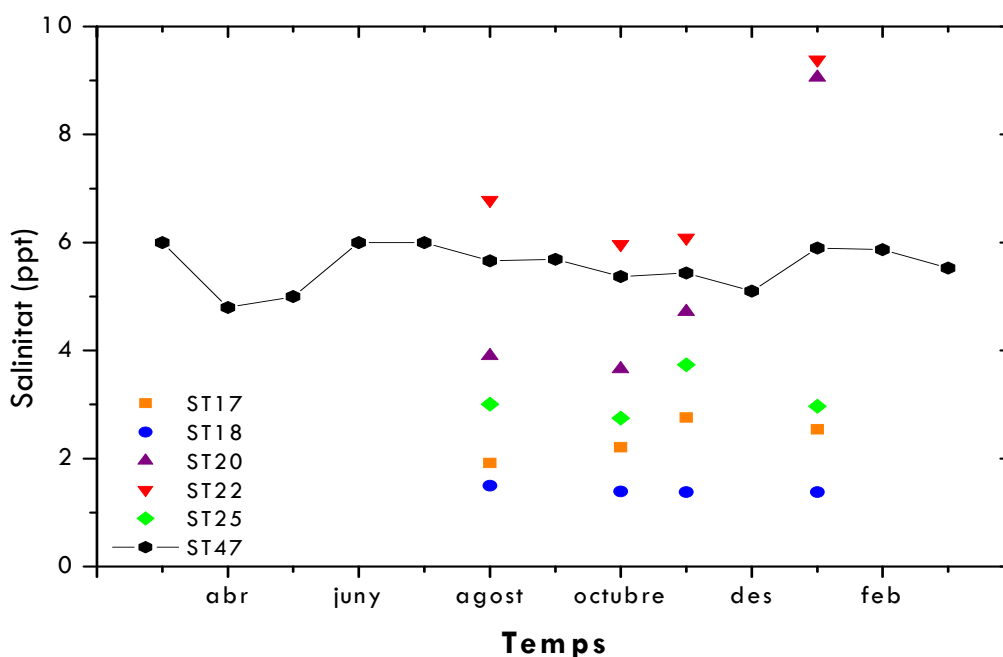
$$F_{ad} + F_{as} = 1 \quad (1),$$

$$F_{ad} \cdot Sal_{(pous)} + F_{as} \cdot Sal_{(mar)} = Sal_{(ST47)} \quad (2),$$

On  $F_{ad}$  és la fracció d'aigua dolça i  $F_{as}$  és la fracció d'aigua salada. Resolent aquest sistema amb les dades de la campanya *Agost 2007*, s'obté que el 12,7% de l'aigua de la marjal prové de la interacció amb la falca marina.

A l'hora d'estudiar la variació temporal de la salinitat, es tenen en compte les estacions mostrejades en les quatre campanyes (ST17, ST18, ST20, ST22 i ST25), així com la seqüència

d'un any sencer (març 2007-març 2008) de mesures a l'estació ST47 (Figura 6.1.). Les salinitats dels punts ST17, ST18 i ST25 es poden considerar força constants al llarg dels quatre mostrejos, amb valors mitjans de  $2,36 \pm 0,37$  ppt,  $1,41 \pm 0,06$  ppt i  $3,12 \pm 0,43$  ppt, respectivament. Les salinitats dels punts ST20 i ST22 augmenten considerablement en la darrera campanya (Gener 2008), a l'observar-se salinitats de 9,06 ppt i 9,39 ppt, mentre que el promitjos dels valors reportats en les tres campanyes anteriors són de  $4,09 \pm 0,56$  ppt i  $6,28 \pm 0,44$  ppt, respectivament. Aquests dues estacions estan situades en dos ullals pròxims. És probable doncs, que estiguin directament influenciades per les aportacions d'aigües subterrànies de l'aqüífer, essent més propenses a la variabilitat depenent de les característiques d'aquest. De tota manera, la seqüència de salinitats a la desembocadura de la marjal (estació ST47) es pot considerar constant al llarg de l'any, amb una salinitat mitjana de  $5,57 \pm 0,41$  ppt, confirmant que les variacions temporals de salinitat a la marjal no són massa importants. Les petites variacions de la salinitat de la marjal poden associar-se a variacions meteorològiques estacionals de la zona (Domínguez i Ballesteros, 2007)



**Figura 6.1.** Salinitats mesurades en les estacions ST17, ST18, ST20, ST22 i ST25 durant les quatre campanyes de mostreig. Els valors de l'estació ST47 (—●—) corresponen a una seqüència d'un any sencer de mesures (març 2007-març 2008). —

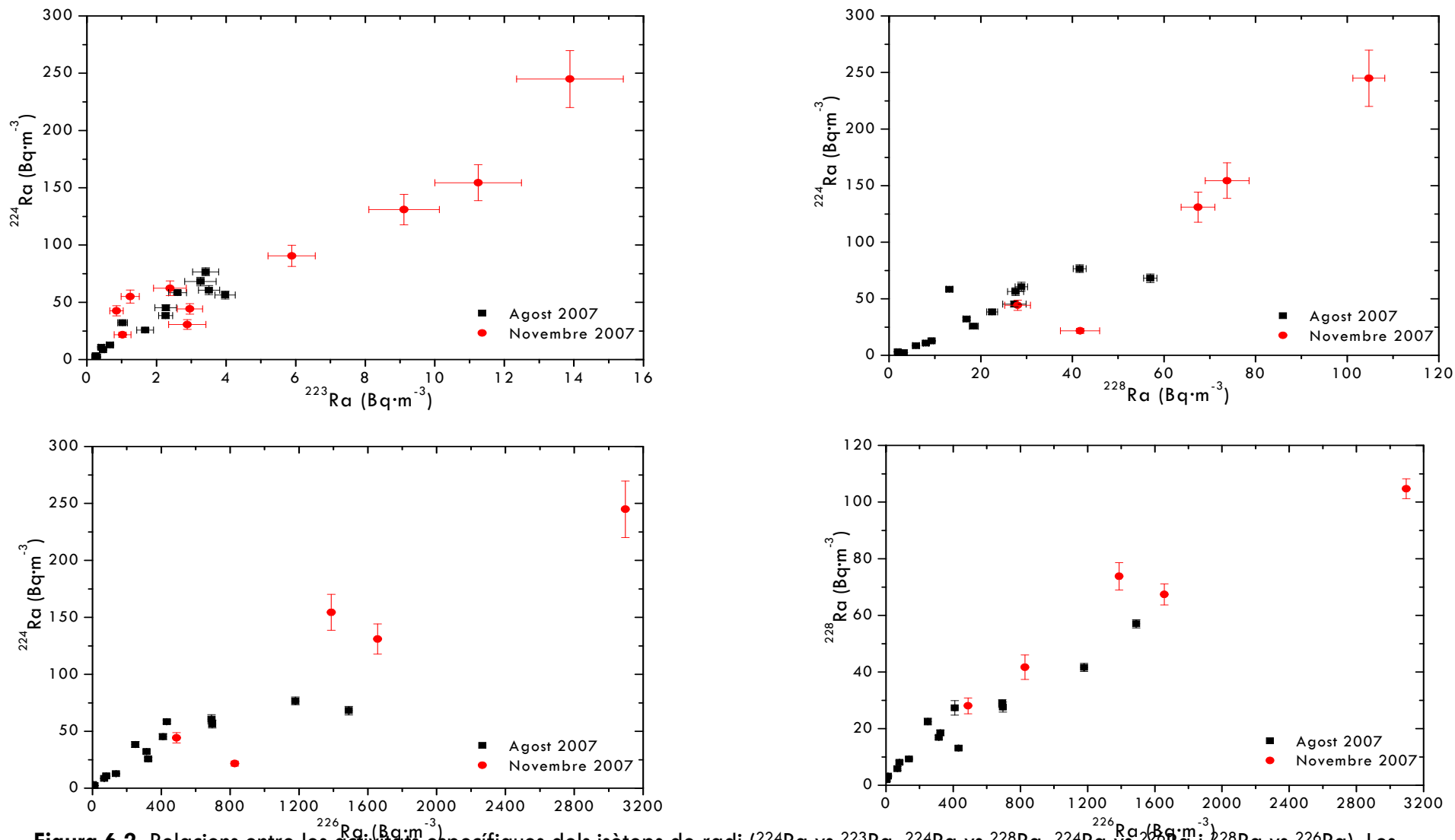
### 5.2.1. RADI

Les activitats dels isòtops de Ra a l'aigua de la marjal són molt elevades, amb activitats màximes molt superiors a les reportades en marjaleries (Charette et al., 2003) i en sistemes

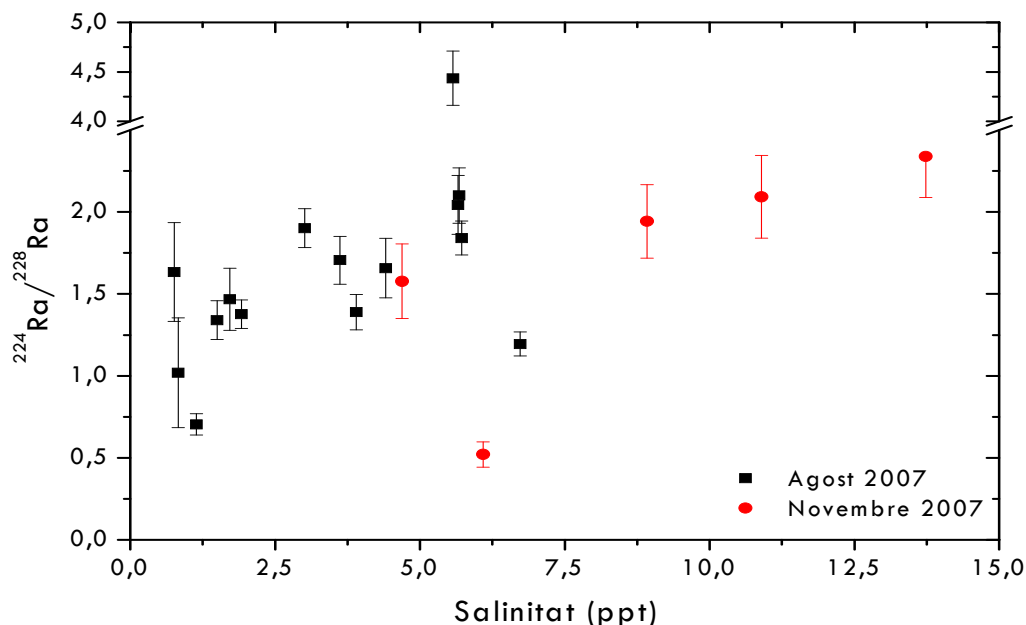
costaners amb descàrregues importants d'aigües subterrànies (Crotwell i Moore, 2003; Young et al., 2008). Tot i que els quatre isòtops de Ra presenten unes concentracions molt elevades, les activitats del  $^{226}\text{Ra}$  són especialment importants, amb concentracions màximes de més de  $3.000 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Aquestes diferències poden associar-se a la naturalesa dels sediments, que presenten unes activitats de  $^{226}\text{Ra}$  molt superiors a les de la resta dels isòtops.

El comportament del Ra associat a les partícules de la marjal no depèn exclusivament de la salinitat, el paràmetre principal estudiat en aquest estudi. Diversos estudis han demostrat que el comportament del Ra depèn també d'altres paràmetres, com ara el potencial redox, la temperatura i la presència d'hidròxids de Fe i Mn a l'aigua (Rama i Moore, 1996; Charette i Sholkovitz, 2006; Gonnee et al., 2008). De tota manera, les fortes correlacions positives obtingudes en representar l'activitat específica dels isòtops de Ra en funció de la salinitat (Figura 4.4.), suggereixen que la salinitat és el paràmetre principal a l'hora d'estudiar el comportament del Ra a l'aigua de la marjal. En tot el rang de salinitats estudiat (0,76-13,73 ppt), la desadsorció del Ra incrementa de forma constant en augmentar la salinitat del medi. Aquesta hipòtesi no està d'acord amb l'estudi portat a terme *Krest et al., 1999*, que considera que la desadsorció del Ra és essencialment completa quan les partícules contacten amb aigua amb una salinitat superior a 5 ppt.

A la Figura 6.2. es representen les relacions entre els isòtops de Ra. Tots els isòtops de Ra presenten una forta correlació positiva entre ells:  $r^2 = 0,9325$  ( $P < 0.0001$ ) per  $^{224}\text{Ra}$  vs  $^{223}\text{Ra}$ ,  $r^2 = 0,8817$  ( $P < 0.0001$ ) per  $^{224}\text{Ra}$  vs  $^{228}\text{Ra}$ ,  $r^2 = 0,8903$  ( $P < 0.0001$ ) per  $^{224}\text{Ra}$  vs  $^{226}\text{Ra}$  i  $r^2 = 0,9434$  ( $P < 0.0001$ ) per  $^{228}\text{Ra}$  vs  $^{226}\text{Ra}$ ). Aquests resultats evidencien que els quatre isòtops de Ra presenten un comportament químic idèntic i que, per tant, la seva desadsorció de les partícules és proporcional a les seves concentracions relatives en la superfície d'aquestes (*Krest et al., 1999*). De tota manera, cal tenir en compte que algunes diferències en la desadsorció dels isòtops de Ra poden derivar del període de semidesintegració particular de cada isòtop de Ra. Aquells isòtops amb períodes de semidesintegració més petits, es regeneren més ràpid a la superfície dels sediments i, per tant, la disponibilitat d'aquests isòtops en llocs d'intercanvi és superior (*Webster et al., 1995*). Aquest procés és el que justifica l'augment lineal del quocient  $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  en incrementar la salinitat observat en la Figura 6.3.; Els isòtops de  $^{224}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  són de la mateixa cadena de desintegració i per tant, haurien de presentar unes activitats similars. Tanmateix, el  $^{224}\text{Ra}$  necessita menys temps per regenerar-se a la superfície dels sediments que el  $^{228}\text{Ra}$ . Així, en ambients salins on una part important dels isòtops de Ra es troben desadsorbts, el  $^{224}\text{Ra}$  es torna a formar més ràpid a la superfície dels sediments que el  $^{228}\text{Ra}$  i pot tornar a ser desadsorbit, augmentant el flux dels isòtops de  $^{224}\text{Ra}$  cap a la columna.



**Figura 6.2.** Relacions entre les activitats específiques dels isòtops de radi ( $^{224}\text{Ra}$  vs  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  vs  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  vs  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  vs  $^{226}\text{Ra}$ ). Les dades representades corresponen a les estacions mostrejades en les campanyes Agost 2007 i Novembre 2007.



**Figura 6.3.** Variació del quocient  $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  en funció de la salinitat. Les dades representades corresponen a les estacions mostrejades en les campanyes Agost 2007 i Novembre 2007.

### 5.2.1.2. Fonts de radi a la columna d'aigua de la marjal

Els processos que dominen la concentració de Ra en la columna d'aigua de les zones costaneres són la seva desadsorció de les partícules transportades en suspensió pels rius quan interaccionen amb l'aigua salada i la difusió procedent dels sediments (Veeh et al., 1995). A banda d'aquests processos, cal considerar també les descàrregues d'aigües subterrànies submarines, considerades un dels components més importants en els balanços de Ra dissolts (Rama i Moore, 1996; Beck et al., 2007; Garcia-Solsona, 2007). Aquestes descàrregues poden ser especialment importants en àrees càrstiques (Young et al., 2008). En el cas de la Marjal de Peníscola, i degut a la manca d'aportacions fluvials, aquestes tres fonts de Ra es poden simplificar en dues: la difusió dels sediments i la desadsorció del Ra dels sòls i de les partícules en suspensió en condicions salines favorables.

#### *i) Difusió del radi des dels sediments*

L'experiment d'incubació de testimonis va ser dissenyat per estimar el flux de Ra des del sediment fins la columna d'aigua (Taula A.7.) Es considera que els canvis a l'inventari de Ra de

les aigües sobrenedants del testimoni deriven del flux de Ra des dels sediments i de l'eliminació d'aquest per desintegració radioactiva, seguint el model proposat per Beck et al., 2007:

$$dI/dt = (J_{diff}A_{diff}) - \lambda I, \quad (1)$$

que es pot resoldre per obtenir l'inventori a cada temps  $t$ ,

$$I_t = [(J_{diff}A_{diff})/\lambda] (1 - e^{-\lambda t}), \quad (2)$$

on  $I_t$  és l'inventori de Ra en l'aigua sobrenedant (Bq) en cada temps  $t$  (h),  $J_{diff}$  és el flux difusiu ( $Bq \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ),  $\lambda$  és la constant de semidesintegració de cada radionúclid ( $h^{-1}$ ) i  $A_{diff}$  és l'àrea superficial del testimoni ( $m^2$ ).

A la Figura 6.4. es mostra l'inventari dels tres dels isòtops de Ra en l'aigua sobrenedant en funció del temps d'incubació. En el cas del  $^{224}Ra$ , s'hi representa també l'ajust derivat de l'aplicació de l'equació (2) als resultats obtinguts. El  $^{224}Ra$  dissolt a la columna d'aigua sembla arribar a un estat estacionari al cap d'unes 300 hores d'incubació, amb un inventari de gairebé 50 mBq a l'aigua sobrenedant. Aquesta estabilització és deguda a un equilibri entre el flux difusiu des dels sediments i a la desintegració del  $^{224}Ra$  (Beck et al., 2007). L'inventari de  $^{226}Ra$  i  $^{228}Ra$  no mostra cap correlació amb aquest model, i per aquest motiu la corba d'ajust no es representa. En l'aplicació d'aquest model en els isòtops de vida llarga, les petites constants de desintegració del  $^{226}Ra$  i  $^{228}Ra$  no afecten en la disminució de l'activitat durant el temps d'incubació. La disminució en aquestes activitats podria estar controlada per mecanismes que s'associen a l'extracció i al transport dels testimonis (Garcia-Solsona et al., 2008). Tanmateix, aquests mecanismes no haurien de ser tant rellevants en aquest estudi degut a la substitució de l'aigua sobrenedant del testimoni inicial.

Els flux de  $^{224}Ra$  obtingut en aplicar aquest model és de  $2,34 \pm 0,12 Bq \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ , amb una aportació de  $^{224}Ra$  des dels sediments ( $t \rightarrow \infty$ ) és de  $5,25 \pm 0,27 Bq \cdot m^{-2}$ . Considerant una alçada mitjana de la columna d'aigua d'1 m, aquesta aportació màxima cap a la columna d'aigua representa menys d'un 10% de les concentracions màximes obtingudes a l'aigua de la marjal. Cal dir però, que gran part dels sòls de la marjal presenten una activitat de  $^{232}Th$



superior que el sòl incubat (sòl I; Taula A.1.), i, per tant, els fluxos en altres punts podrien ser també superiors. Tampoc s'ha tingut en compte el rentat del sediment observat en experiments de característiques similars (Hancock i Murray, 1996), que disminueix considerablement el flux modelat. Per altra banda, cada cop que es substitueix l'aigua sobrenedant per aigua lliure de Ra, es maximitza el gradient entre l'aigua sobrenedant i l'aigua intersticial, permetent fluxos més elevats que els propis de la marjal, sobretot en temps d'incubació curts (Beck et al., 2007). Totes aquestes limitacions dificulten la interpretació d'aquest model. A més, el  $^{226}\text{Ra}$  (el radionúclid més interessant atenent les altes activitat reportades) no s'ha pogut ajustar a través d'aquest model. No es pot deixar de banda, tampoc, que el punt estudiat (Inc) es troba dins d'un ullal modificat a partir del Projecte d'Adequació de la Marjal de Peníscola. Es desconeixen les activitats que s'hi varen dur a terme i, per tant, no es pot determinar l'influència d'aquestes en els resultats. En el perfil de radionúclids realitzat al sediment de la incubació (Figura 4.7.), s'observa una clara diferència de l'activitat específica de  $^{40}\text{K}$  en superfície i en profunditat. Aquesta diferència podria derivar de la presència de 2 tipus de sòls en el perfil, probablement influenciada per les obres del Projecte d'Adequació.

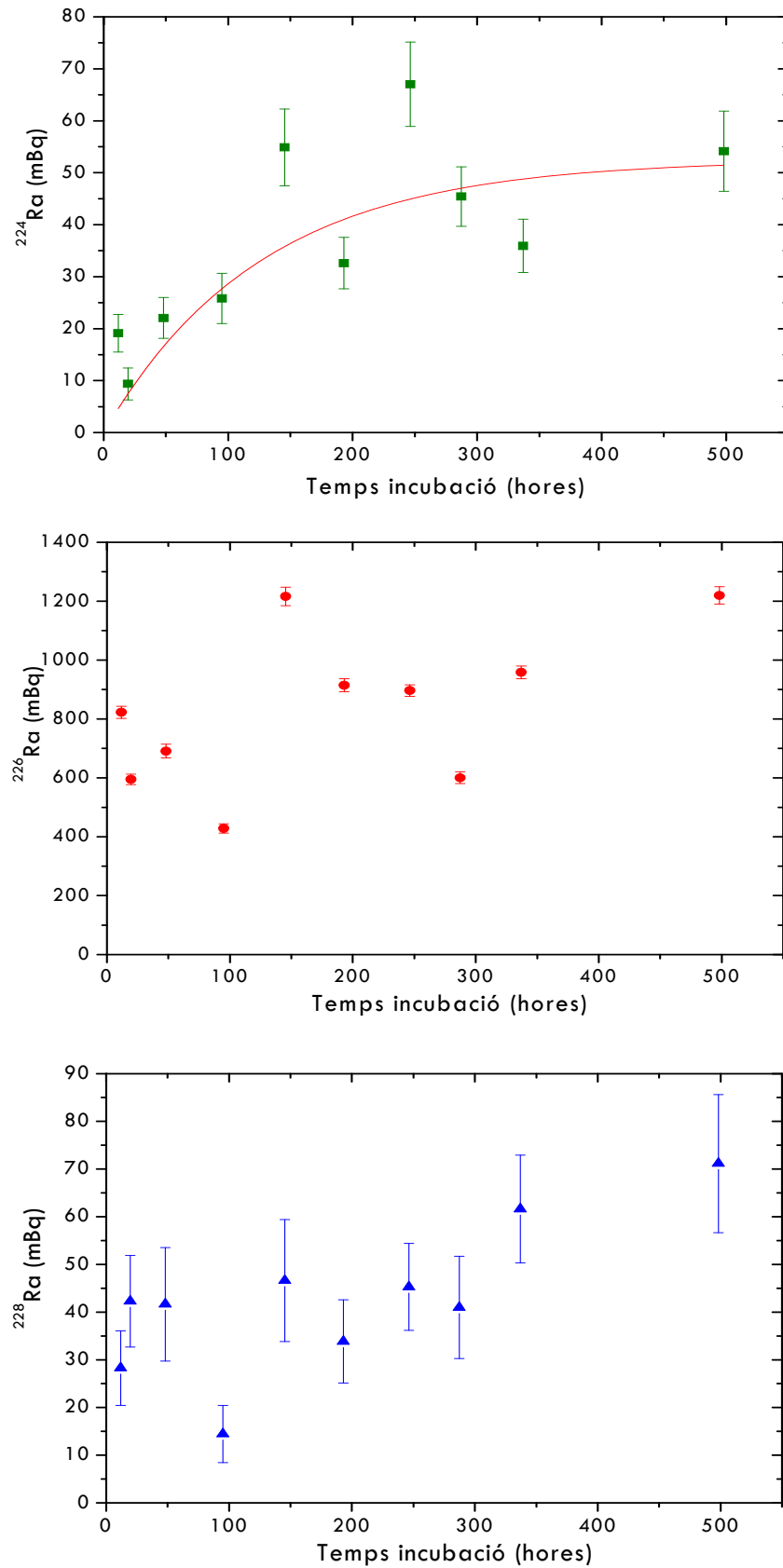
Degut a totes les limitacions esmentades, la informació derivada dels experiments duts a terme pot utilitzar-se només com a aproximació qualitativa. La comparació de les activitats dels sòls (Figura 4.1.) amb l'activitat de l'aigua (Figura 4.3.), pot ser també una eina útil per estimar la importància de la difusió de Ra des del sediment. En aquesta comparació, s'observen elevades activitats de  $^{226}\text{Ra}$  dissolt a la columna d'aigua a la zona del càmping i del "mirador" de l'ullal, on els sòls presenten una concentració de  $^{226}\text{Ra}$  més elevada. Tanmateix, a l'estació ST38 s'observen activitats màximes de  $^{226}\text{Ra}$  mentre que els sòls circumdants presenten baixes concentracions d'aquest radionúclid, el que suggereix la presència d'una font diferent a la difusió des dels sediments. És cert però, que aquesta estació està situada al costat d'un ullal en el qual no s'ha quantificat l'activitat del sòl. A més, l'activitat obtinguda a la columna d'aigua podria derivar de l'enriquiment de l'aigua del canal en el seu pas previ per la zona del càmping i del "mirador". Un punt interessant on quantificar el  $^{226}\text{Ra}$  dissolt en la columna d'aigua seria l'estació ST40, on l'activitat específica de  $^{226}\text{Ra}$  dels sediments és força elevada. Unes activitats elevades en l'estació ST40 justificarien la importància del flux difusiu des dels sediments.

Existeix doncs, una difusió de Ra cap a la columna d'aigua des dels sediments, tot i que no se'n pot determinar quantitativament la importància. Estudis similars associen el voltant d'un 10% de l'inventari de la columna d'aigua a al flux difusiu (Beck et al., 2007; Garcia-Solsona et al., 2007). Tanmateix, aquest procés com a única font de Ra no podria donar lloc a les activitats obtingudes a la marjal. Tal i com s'observa a l'experiment d'incubació dut a terme, si el continu flux difusiu de radi des dels sediments no es troba compensat per una aportació d'aquest d'element, el flux difusiu disminueix com a conseqüència del rentat del sediment.

### ***ii) Desadsorció del radi transportat en les aigües subterrànies***

Un font important de Ra a la marjal pot derivar del transport del Ra adsorbit a les partícules o col·loides en suspensió de les aigües subterrànies que descarreguen a la marjal. En augmentar la salinitat de l'aigua, el Ra adsorbit a les partícules que són transportades amb el flux d'aigua o que es troben en els sediments es desadsorbeix (Krest et al., 1999; Moore et al., 1995; Webster et al., 1995). Dins d'aquesta font, també cal considerar el Ra que pot arribar a la marjal com a ió dissolt, degut a la seva desadsorció prèvia derivada de la salinització de les descàrregues d'aigua subterrània abans d'arribar a la marjal.

Tot i que la desadsorció del Ra depèn de diferents paràmetres, la salinitat és considerat el més important (Webster et al., 1995). Així doncs, la forta correlació positiva que s'observa entre els quatre isòtops de Ra i la salinitat (Figura 4.4.) evidencia la importància de la desadsorció del Ra per justificar les elevades concentracions reportades a la columna d'aigua; Les concentracions més elevades dels isòtops de Ra s'han reportat sempre en els llocs més salins, independentment de l'activitat dels sòls circumdants. Tanmateix, per complementar aquesta informació és imprescindible l'estudi de les partícules en suspensió dels llocs menys salinitzats (el principi dels canals i els pous mostrejats). Caldria també analitzar els sediments dipositats en els canals de l'inici de la marjal, que haurien de contenir prou Ra adsorbit per justificar les concentracions reportades en els punts més salinitzats.



**Figura 6.4.** Inventaris de radi ( $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ) en l'aigua sobrenadant del testimoni incubat en funció del temps d'incubació. La corba d'ajust pel  $^{224}\text{Ra}$  modelitza el flux d'aquest isòtop des dels sediments cap a la columna d'aigua.

### 5.2.2. RADÓ

Les activitats de  $^{222}\text{Rn}$  observades en els mostrejos de l'aigua són molt elevades, arribant fins a màxims de  $616 \pm 31 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Aquestes activitats són substancialment superiors a les elevades activitats reportades en aqüífers càrstics amb acumulacions de terra rossa ( $\sim 500 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ; Tadolini i Spizzico, 1997; Spizzico, 2005; Spizzico i Sciannamblo, 2005). Cal tenir en compte, a més, que en el cas dels aqüífers les concentracions de  $^{222}\text{Rn}$  acostumen a ser més elevades que en el cas de les aigües superficials, ja que la difusió del  $^{222}\text{Rn}$  cap a l'atmosfera és inferior (Porcelli i Swarzenski, 2003). Les elevades activitats observades no és reproduïen al llarg de tota la marjal, i en alguns punts dels canals s'observen valors inferiors als  $10 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Aquesta variabilitat espacial s'associa a les variacions en les activitats del  $^{226}\text{Ra}$  de les zones circumdants, ja que el baix període de semidesintegració del  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3,8$  dies) no permet que aquest radionúclid sigui transportat llargues distàncies des del seu lloc de generació (Dulaiova et al., 2008). En el cas de les mostres de la Marjal de Peníscola, aquesta relació entre  $^{222}\text{Rn}$  i  $^{226}\text{Ra}$  es posa de manifest amb la forta correlació que presenten les activitats a l'aigua d'ambdós radionúclids ( $r^2 = 0,7674$  ( $P < 0,0001$ ); Figura 4.6.). De tota manera, la concentració de  $^{222}\text{Rn}$  a la columna d'aigua depèn també del  $^{226}\text{Ra}$  present als sediments i a les partícules en suspensió (Moore, 1992). Aquest  $^{222}\text{Rn}$  produït a partir de la desintegració del  $^{226}\text{Ra}$  dels sediments, pot arribar a les aigües sobrestants gràcies a la seva difusió, essent una font de  $^{222}\text{Rn}$  a l'aigua tant o més important que el  $^{226}\text{Ra}$  dissolt. El  $^{226}\text{Ra}$  dels sediments o de les partícules en suspensió es divideix en dues fraccions: el  $^{226}\text{Ra}$  lligat a la superfície de les partícules i el  $^{226}\text{Ra}$  retingut en la matriu mineral (Gonnea et al., 2008) De tot el  $^{222}\text{Rn}$  produït pel  $^{226}\text{Ra}$  retingut en la matriu mineral, només una petita fracció ( $10^{-5}$ ) assoleix la fase aquosa, per expulsió o lixiviació derivada del retrocés alfa (Tricca et al., 2001). Per aquest motiu, d'aquestes tres fraccions, el  $^{226}\text{Ra}$  de la superfície de les partícules del sediment i el  $^{226}\text{Ra}$  dissolt són les fonts principals de  $^{222}\text{Rn}$  a la columna d'aigua (Dulaiova et al., 2008).

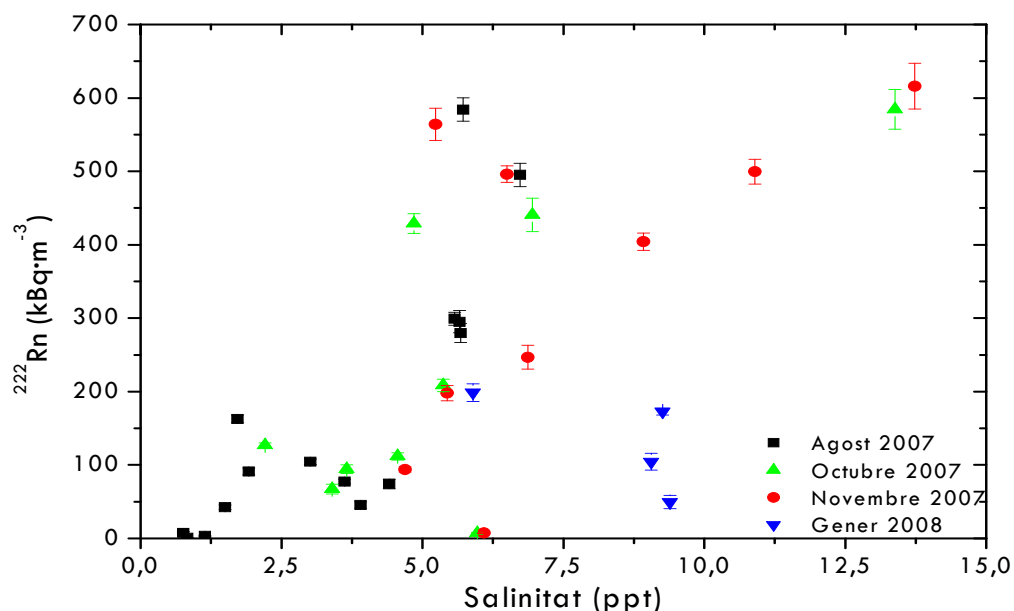
La fracció de  $^{226}\text{Ra}$  lligat a la superfície de les partícules del sediment o en suspensió, és la que permet justificar els elevats quocients  $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$  observats a la marjal, amb una mitjana de  $350 \pm 170$  (Taula A.5.). A l'hora de calcular aquest promig no s'han tingut en compte les estacions ST7, ST31 i ST22, ja que presenten uns quocients molt allunyats de la mitjana: 3.562, 2.383 i 8,8 respectivament. En tots els casos però, les concentracions de  $^{222}\text{Rn}$  a la columna d'aigua són molt més elevades que les de  $^{226}\text{Ra}$  dissolt, que en cap suporta ni un 1% del  $^{222}\text{Rn}$ . Aquesta diferència evidencia la importància de la fracció de  $^{226}\text{Ra}$  lligat a la superfície

de les partícules del sediment o en suspensió com a font de  $^{222}\text{Rn}$ . De fet, la importància del  $^{226}\text{Ra}$  lligat la superfície de les partícules dels sediments es pot avaluar a partir de la distribució d'ambdós isòtops (Figura 4.5. i Figura 4.1.). En la comparació d'aquestes distribucions, s'observa un fort enriquiment de l'aigua en  $^{222}\text{Rn}$  a partir de l'inici de la Sèquia Templera, el punt on l'aigua travessa els sòls més actius de la marjal. Com en el cas del  $^{226}\text{Ra}$  dissolt, per completar aquesta informació seria interessant analitzar l'activitat del  $^{222}\text{Rn}$  a l'aigua de l'estació ST40, a la Sèquia de la Sangonera, on els sediments presenten una alta activitat. Un elevada concentració de  $^{222}\text{Rn}$  en l'aigua d'aquesta estació evidenciarà la importància de la difusió del  $^{222}\text{Rn}$  des dels sediments. Per altra banda, per avaluar la importància del  $^{226}\text{Ra}$  lligat la superfície de les partícules en suspensió és imprescindible el desenvolupament d'anàlisis destinats a aquest fracció.

A la Figura 6.5. es representa l'activitat de  $^{222}\text{Rn}$  en funció de la salinitat, que varia des dels 0,79 ppt fins als 13,73 ppt. Malgrat que el comportament del  $^{222}\text{Rn}$  no depèn directament d'aquest paràmetre, s'observa una lleugera relació entre l'activitat d'aquest radionúclid i la salinitat de l'aigua, que es pot associar al comportament del  $^{226}\text{Ra}$  dissolt. Diverses mostres però, es desvien d'aquesta relació; Les estacions ST24 i ST38 presenten unes activitats de  $^{222}\text{Rn}$  molt elevades. Malgrat que no s'han fet estudis en els sediments dels canals d'aquests punts, aquestes elevades concentracions suggereixen la presència d'un sòl amb alta activitat de  $^{226}\text{Ra}$ . L'estació ST22, emplaçada en l'ullal on es varen dur a terme els experiments d'incubació (punt Inc), presenta una activitat de  $^{222}\text{Rn}$  extremadament baixa. Aquesta estació és d'una rellevància especial; A la columna d'aigua del punt ST22 s'observen activitats elevades dels isòtops de vida llarga estudiats ( $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ), mentre que les concentracions dels isòtops de vida curta ( $^{223}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  i també  $^{222}\text{Rn}$ ) són molt reduïdes. Aquestes diferències suggereixen que es tracta d'aigües molt estancades, amb concentracions reduïdes dels radionúclids de vida curta degut a la desintegració d'aquests. Per altra banda, els valors obtinguts a la campanya Gener 2008 són més reduïts dels esperats. En aquesta campanya, les salinitats observades en determinades estacions són molt més elevades que en les campanyes anteriors. Tanmateix, aquest augment de salinitat no es troba relacionat amb un increment proporcional del  $^{222}\text{Rn}$ , evidenciant que el comportament d'aquest radionúclid no depèn estrictament de la salinitat.

Parant una atenció especial a les activitats de  $^{222}\text{Rn}$  a les diferents profunditats del perfil realitzat a l'estació ST32 (campanya Novembre 2007), s'observa un increment lineal de les concentracions de  $^{222}\text{Rn}$  i la salinitat de l'aigua. Tot i que la dependència de la salinitat sembla clara, les variacions de les activitats del  $^{222}\text{Rn}$  poden derivar de les pèrdues d'aquest

cap a l'atmosfera en la part superficial de la columna i del flux de  $^{226}\text{Ra}$  dissolt des dels sediments. De fet, les activitats de  $^{222}\text{Rn}$  més elevades s'observen a les mostres més profundes del perfil i les més reduïdes a les mostres superficials.



**Figura 6.5.** Activitats específiques del  $^{222}\text{Rn}$  representades en funció de la salinitat. Les dades representades corresponen a les estacions mostrejades a les campanyes Agost 2007, Octubre 2007, Novembre 2007 i Gener 2008.

### 5.3. EFECTES DE L'ANTROPITZACIÓ DE LA MARJAL DE PENÍSCOLA

Els efectes de l'activitat humana en la Marjal de Peníscola són evidents. Es poden considerar diverses causes antròpiques que impedeixen el desenvolupament natural d'aquesta zona humida, fent referència especialment a la forta demanda de sòl urbanitzable que n'ha reduït l'extensió considerablement. Tanmateix, tenint en compte els objectius d'aquest estudi, es poden considerar tres causes principals que poden haver modificat la concentració de radionúclids de la marjal.

#### *i) Modificació de la falca marina*

La forta pressió urbanística a què està sotmesa la marjal, amb les conseqüents altes demandes d'aigua, podria haver incrementat la intrusió marina a la zona. Cal dir però, que es desconeix la influència de les activitats humanes en la localització actual de la falca marina, i

en casos com la Marjal de Pego-Oliva aquesta intrusió es considera exclusivament natural (Ballesteros et al., 2005). Tanmateix, als anys 80 es van reportar màxims de salinitat en l'aqüífer de la Plana Vinaròs-Peníscola, que posteriorment va disminuir degut, principalment, a la reducció de les explotacions com a conseqüència de l'alta salinitat de l'aigua extreta (Ballesteros et al., 2004). Es manifesta doncs, una estreta relació entre l'estat de la intrusió marina i l'explotació humana dels recursos hídrics de la zona. Per altra banda, amb la construcció de nous edificis al voltant de la marjal, s'estan extraient grans volums d'aigua del subsòl, que podrien tenir efectes en els balanços hídrics del sistema. Així, les activitats antròpiques de la zona podrien haver afavorit un desplaçament de la falca marina en sentit continental. Tenint en compte la forta relació observada entre l'activitat dels radionúclids estudiats en la columna d'aigua i la salinitat, aquest desplaçament derivaria en un increment de les activitats en la columna d'aigua. No es pot descartar doncs una cert component antròpic en la intrusió marina, i per tant, la influència humana en les altes activitats dels isòtops de Ra i del Rn reportades a la columna d'aigua.

## ***ii) Desviament de la Sèquia del Rei***

El curs actual dels canals de la Marjal de Peníscola no es correspon amb el recorregut natural d'aquesta zona humida . Arran de la construcció del Càmping Edén en l'any 1987 ([www.camping-eden.com](http://www.camping-eden.com)), es va desviar la Sèquia del Rei (aleshores el canal principal) per prolongar el camí de l'Assegador de la Creu. Amb aquesta modificació, el flux de la sèquia va desviar-se cap a la zona central de la marjal, deixant la part meridional de la Sèquia del Rei com un canal gairebé estancat. Actualment doncs, el cabal principal de la marjal circula a través de la Sèquia Templera.

Segons la distribució dels sòls de la marjal reportada, s'observa que la zona que presenta unes activitats específiques de  $^{226}\text{Ra}$  superiors és la zona central, per on circula el canal de la Sèquia Templera. Amb la desviació de la Sèquia del Rei doncs, es va afavorir el pas del cabal principal d'aigua per la zona amb les activitats específiques més elevades de la marjal. Com s'ha comentat anteriorment, una fracció important de les altes activitats que s'observen en els radionúclids de la columna d'aigua (especialment en el cas del Rn) pot derivar de la concentració del sediment. Així, el pas d'un volum d'aigua molt important per la zona amb els sediments més actius deriva en un enriquiment en radionúclids de la columna d'aigua que pot arrossegar-se fins a la desembocadura de la marjal. Cal considerar també, que amb la desviació de la Sèquia del Rei el cabal principal circula més a prop de la línia de costa.

Depenent de la amplitud de la falca marina, aquesta desviació pot haver facilitat la salinització del flux d'aigua principal, amb les conseqüències que es deriven d'aquest procés.

### **iii) Projecte de regeneració ambiental i d'adequació a l'ús públic de la Marjal de Peníscola**

Amb el desenvolupament del *Projecte de regeneració ambiental i d'adequació al'ús públic de la Marjal de Peníscola* es varen regenerar alguns ullals per recuperar-ne la làmina d'aigua, entre d'altres actuacions.

La influència d'aquests ullals en el comportament de la resta de la marjalera és desconeguda. Tanmateix, l'estudi d'un d'aquests ullals regenerats (emplaçat en l'estació ST22, sòl I i punt Inc), al costat del "mirador" de la marjal, permet observar un clar desequilibri entre els radionúclids de vida curta i els de vida llarga. Aquest desequilibri suggereix que les aigües d'aquest punt estan molt estancades, i per tant, la interacció amb els canals circumdants no sembla massa important. Deixant de banda les influències amb que pot tenir l'ullal en els balanços generals de la marjalera, cal dir que la regeneració d'aquest ullal ha afavorit l'acumulació d'aigua molt enriquida en els isòtops  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ .

## **5.4. CONSEQÜÈNCIES DE LA RADIOACTIVITAT REPORTADA A LA MARJAL**

Les altes concentracions de  $^{222}\text{Rn}$  i de  $^{226}\text{Ra}$  observades a la Marjal de Peníscola, tant a l'aigua com als sòls, suggereixen que els fluxos de Rn des d'aquests punts fins a l'atmosfera poden ser importants. Per aquesta raó, cal estudiar les activitats de  $^{222}\text{Rn}$  en aire per tal de determinar el risc radiològic derivat d'aquest gas a la població de la zona, tant a nivell laboral com a nivell de públic en general. De tota manera, com s'ha comentat en el Prefaci d'aquesta memòria, aquest projecte està estretament relacionat amb un altre projecte; Aquest altre projecte precisament valora les conseqüències des del punt de vista de protecció radiològica derivades de les elevades activitats de Ra i Rn de la marjal. Per aquest motiu, aquestes qüestions no s'aborden en aquest estudi.



## **6. CONCLUSIONS I PERSPECTIVES DE FUTUR**

---



## 6.1. CONCLUSIONS

Els resultats de l'anàlisi de sòls de la Marjal de Peníscola mostren diferències significatives en la concentració i distribució dels radionúclids al llarg de la marjal. El cas més rellevant és el del  $^{226}\text{Ra}$  que presenta unes activitats extremadament elevades (amb valors màxims de  $779,9 \pm 7,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) i una gran variabilitat espacial ( $20,20 \pm 0,29 - 779,9 \pm 7,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Les elevades activitats específiques dels sòls, molt més altes que en els altres aiguamolls de la Comunitat Valenciana, podrien atribuir-se a dos factors; la presència d'una zona minera rica amb concentracions elevades d'urani i la concentració del  $^{226}\text{Ra}$  en la *terra rossa* en el seu procés de formació. Tanmateix, cap d'aquests factors per sí sols sembla justificar les elevades activitats observades a la marjal, suggerint la combinació d'ambdós factors com la causa d'aquestes activitats. La variabilitat espacial pot derivar de diferències en la sedimentació de les partícules depenent de la seva proximitat als punts de descàrrega d'aigües subterrànies a la marjal. No es pot descartar però, que la variabilitat espacial depengui de diferències cronològiques en la sedimentació.

Les concentracions de  $^{238}\text{U}$  observades als sòls de la marjal són massa reduïdes (amb un valor mitjà de  $21 \pm 10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) per generar les activitats de  $^{226}\text{Ra}$  reportades. Les baixes activitats quantificades de  $^{238}\text{U}$  al sòl i les concentracions lleugerament reduïdes de la columna d'aigua, suggereixen que una part important de l'urani no arriba a la marjal. Es planteja la possibilitat que l'urani sigui eliminat de l'aigua subterrània per la concentració sobre la superfície de minerals carbonats de l'aqüífer, tot i que aquesta hipòtesi no justifica les baixes concentracions de  $^{238}\text{U}$  en sòls. La hipòtesi que sembla més viable es basa en un transport selectiu del  $^{226}\text{Ra}$  en detriment del  $^{238}\text{U}$ , derivat de les diferències en l'afinitat d'aquests radionúclids per la caolinita.

S'observen també diferències entre l'activitat del  $^{226}\text{Ra}$  i del  $^{228}\text{Ra}$  que s'atribueixen a diferències en les concentracions a la roca mare de l'aqüífer dels radionúclids primordials de les seves respectives cadenes de desintegració. Les activitats del  $^{40}\text{K}$  mostren una àmplia variabilitat típica dels sòls rics en *terra rossa*.

Les diferències entre la salinitat de l'aigua subterrània que entra a la marjal i l'aigua que desemboca al mar procedent d'aquesta, evidencien una forta salinització de l'aigua de la marjal. Aquest augment de la salinitat probablement deriva de la interacció de l'aigua de la marjal amb l'aigua de mar a través de la falca marina. La salinització de del sistema és força

constant al llarg de tota la marjal, tot i que s'intueixen algunes entrades d'aigua salada localitzades. Les entrades d'aigua salada al sistema es consideren volumètricament molt

importants, equiparant-se al 12,7% de l'aigua que desemboca al mar per la marjal. A nivell conjunt, la salinitat de la marjal al llarg de l'any és força constant tot i que s'observen variacions importants en les zones de recàrrega.

Les activitats de tots els isòtops de radi a l'aigua de la marjal són molt elevades, especialment les activitats de  $^{226}\text{Ra}$  (amb valors màxims de  $3.000 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Les diferències entre les activitats dels quatre isòtops són considerables, i poden explicar-se per la diferent presència d'aquests al sediment. L'activitat de tots els isòtops de radi a l'aigua presenta una forta correlació positiva lineal amb la salinitat al llarg de tot el rang estudiat, que suggereix que és el paràmetre més important a l'hora de determinar el seu comportament. També s'observen fortes correlacions entre les activitats de tots els isòtops de radi, manifestant l'ídemtic comportament químic de tots ells. Amb tot s'observen algunes diferències entre els isòtops derivades del distint període de semidesintegració.

Es consideren dues fonts de radi principals a l'aigua de la marjal: el radi provinent de la difusió dels sediments i el derivat de la desadsorció de les partícules. Tanmateix, la desadsorció del radi de les partícules dels sediments i de les partícules en suspensió es considera la font més important d'aquest element a la columna d'aigua; La justificació d'això és la forta correlació de les activitats de radi amb la salinitat independentment de l'activitat dels sediments i el fet que la difusió per si sola no podria mantenir permanentment les activitats observades a la marjal.

Les activitats de  $^{222}\text{Rn}$  a l'aigua de la marjal també són extremadament elevades, amb màxims al voltant de  $600 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ . La distribució espacial del  $^{222}\text{Rn}$  a l'aigua segueix un patró molt similar al del  $^{226}\text{Ra}$  dissolt. De fet, les activitats d'aquests radionúclids presenten correlacions positives que evidencien la forta dependència del  $^{222}\text{Rn}$  respecte el  $^{226}\text{Ra}$ . Tanmateix, les concentracions de  $^{226}\text{Ra}$  dissolt observades a la marjals poden generar menys de l'1% del  $^{222}\text{Rn}$  reportat a l'aigua, el que evidencia la importància del flux difusiu de radó des dels sediment i les partícules per justificar aquestes altes activitats. Si bé s'observa una relació entre l'activitat de  $^{222}\text{Rn}$  de l'aigua i la salinitat d'aquesta, aquestes relacions s'atribueixen al comportament del  $^{226}\text{Ra}$ , que si que depèn de la salinitat

La influència de l'activitat humana sobre la Marjal de Peníscola pot haver incrementat les concentracions dels radionúclids a l'aigua de la marjal. Les causes principals d'aquest possible

increment deriven de l'explotació d'aigües subterrànies, del desviament de la Sèquia del Rei i del programa de regeneració ambiental i adequació a l'ús públic de la marjal.

## 6.2. PERSPECTIVES DE FUTUR

Amb la realització d'aquest treball s'ha portat a terme una caracterització general dels radionúclids naturals presents a la Marjal de Peníscola, en especial els quatre isòtops de radi i el  $^{222}\text{Rn}$ . Si bé s'han plantejat diverses hipòtesis per justificar els resultats observats, algunes d'aquestes no disposen d'una justificació de caire científic. Per aquesta raó, i per tal de descriure correctament el funcionament del sistema i avaluar tots els processos que en poden descriure les concentracions reportades, és imprescindible la realització de nous estudis a la marjal.

L'aspecte més important a desenvolupar en el treball futur és l'estudi detallat de les partícules en suspensió que les aigües subterrànies introdueixen a la marjal. Com s'ha comentat al llarg d'aquest treball, la naturalesa de les partícules en suspensió, el seu transport en suspensió i la seva sedimentació al llarg de la marjal, són els principals responsables de les concentracions observades, tant als sòls com a l'aigua de la marjal. En aquesta línia, és imprescindible un estudi de les concentracions de radionúclids en les partícules que han sedimentat en els canals de les parts menys salines de la marjal, de les quals no se'n tenen dades. Seria molt interessant complementar aquest part amb l'anàlisi de les partícules transportades en suspensió, tant pel que fa a la seva abundància, com a les activitats específiques de radionúclids. És d'una importància especial l'anàlisi de la granulometria dels sediments i de les partícules, així com del seu contingut en matèria orgànica i en hidròxids de Fe i Mn. En aquest cas, l'estudi de la variabilitat espacial i la seva relació amb les concentracions de radionúclids podrien justificar moltes qüestions. La realització de diversos perfils de sediments podria completar aquesta informació.

Amb la finalitat d'avaluar les concentracions dels isòtops de radi i el radó a la columna d'aigua, i les seves possibles fonts, seria molt interessant repetir l'experiment de difusió de radi des dels sediments dut a terme, superant les limitacions observades. Un experiment de característiques similars, però estudiant la difusió del  $^{222}\text{Rn}$  permetria valorar la importància de la difusió d'aquest radionúclid des dels sediments. Caldria també completar aquest estudi amb un altre experiment sobre la desadsorció del radi en variar la salinitat.

Totes aquestes valoracions permetrien una caracterització més acurada del sistema de la Marjal de Peníscola, i en últim terme, permetrien avaluar l'impacte que l'activitat humana ha causat en les concentracions de radionúclids de la marjal.

Per acabar, seria molt interessant completar el treball futur amb estudis sobre els efectes de les elevades concentracions de radionúclids de la marjal, especialment en termes de dosimetria i exposició, tant en la pobl

## **BIBLIOGRAFIA**

---





- Ames, L., McGarrah, J. i Walter, B. (1983) Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite. *Clays Clay Miner* **31**, 343-351
- Ballesteros, B., López, J. i Rosillo, M. (2004). Tipología y características hidrogeológicas de las planas litorales del levante español. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Hidrogeología y Recursos Hidráulicos. Tomo XXVII. Madrid, 235-249.
- Ballesteros, B., Ocaña, L., López, J. i Rodríguez, L. (2005): Contribución de las técnicas isotópicas y de las relaciones hidroquímicas al conocimiento de los mecanismos que rigen los procesos de salinización en un acuífero kárstico litoral de la provincia de Alicante, España. Ed. Vila X., Cabrera M.C. y Valverde. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Hidrogeología y Aguas Subterráneas **21**, 185-192.
- Ballesteros, B.J. (2003). Los humedales de la provincia de Castellón en el Catálogo de zonas húmedas. Conflictos entre el desarrollo de las aguas subterráneas y la conservación de humedales: Litoral mediterráneo. J.M. Fornés i M.R. Llamas (eds). Ediciones Mundi-Prensa., 25- 36.
- Beck, A., Rapaglia, J., Cochran, J.K. i Bokuniewicz, H.J. (2007). Radium mass-balance in Jamaica Bay, NY: Evidence for a substantial flux of submarine groundwater. *Marine Chemistry*. 106, 419–441.
- Bonotto, D. (1998). Implications of groundwater weathered profile interactions to the mobilization of radionuclides. *Journal of South American Earth Sciences*. **11**, 389-405
- Bonotto, D. i Andrews, J. (2008). The transfer of uranium isotopes <sup>234</sup>U and <sup>238</sup>U to the waters interacting with carbonates from Mendip Hills area (England). *Applied Radiation and Isotopes* **52**, 965-983
- Bonotto, D. i Bueno, T. (2008). The natural radioactivity in Guarani aquifer groundwater, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*. article in press
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G. i Lundstrom, C. (2003). Introduction to U-series Geochemistry *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**, 1-23
- Burnett, W. i Dulaiova, H. (2003). Journal of Environmental Radioactivity 69, 21-23. Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *Journal of Environmental Radioactivity* **69**. 21–35
- Burnett, W.C., Taniguchi, M. i Oberdorfer, J. (2001). Measurement and significance of the direct discharge of groundwater into the coastal zone. *J. Sea Res.* **46**, 109–116.
- Camping Edén [online]. Disponible a < <http://www.camping-eden.es>>.
- Catàleg de les Zones Húmedes de la Comunitat Valenciana (2002). Conselleria de Medi Ambient de la Generalitat Valenciana.
- Chabaux, F., Riotte, J. i Dequincey, O. (2003). U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**, 533-576
- Charette, M. i Shokovitz, E. (2006). Trace element cycling in a subterranean estuary: part 2. Geochemistry of the pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 811–826.

- Charette, M., Splivallo, R., Herbold, C., Bollinger, M. i Moore, W. (2003). Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes. *Marine Chemistry* **84**, 113–121.
- Charette, M.A., Buesseler, K.O. i Andrews, J.E., 2001. Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnol. Oceanogr.* **46**, 465–470
- Clymo, R.S., Turunen, J. i Tolonen, K. (1998). Carbon accumulation in peatland. *Oikos*. **81**, 368–388.
- Confederación Hidrográfica del Júcar [online]. Disponible a < <http://www.chj.es>>.
- Cutell, J., Ivanovich, M., Tellam, J. i Llyod, J. (1988). Uranium-series isotopes in the groundwater of the Permo-Triassic sandstone aquifer, Lower-Mersey Basin, U.K. *Applied Geochemistry* **3**, 255–271.
- Domenech, V. (2003). Los humedales de la provincia de Castellón en el Catálogo de zonas húmedas. Conflictos entre el desarrollo de las aguas subterráneas y la conservación de humedales: Litoral mediterráneo. J.M. Fornés i M.R. Llamas (eds). Ediciones Mundi-Prensa. 1–24.
- Dóminguez, J. i Ballesteros, B. (2007). Análisis hidrogeológico de manantiales salinos asociados al acuífero carbonatado de Albuerca-Gallinera-Mustalla en el entorno de la zona húmeda de Pego-Oliva (Valencia - Alicante). Instituto Geológico y Minero de España
- Dowdall, M. i O’Dea, J. (2002).  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  disequilibrium in an upland organic soil exhibiting elevated natural radioactivity. *Journal of Environmental Radioactivity* **59**, 91–104
- Dulaiova, H., Gonneea, M., Henderson, P. i Charette M. (2008). Geochemical and physical sources of radon variation in a subterranean estuary - Implications for groundwater radon activities in submarine groundwater discharge studies. *Marine Chemistry* **110**, 120–127
- Durán, J., García de Domingo, A., López-Geta, J. i Soria, J. (2004) Caracterización geológica e hidrogeológica de los humedales españoles de importancia internacional. Instituto Geológico y Minero de España
- Edsfelt, C. (2001). The radium distribution in some Swedish soils and its effect on radon emanation. Tesis doctoral. Department of Civil and Environmental Engineering Royal Institute of Technology, Stockholm
- Eikenberg, J. (2002). Radium isotope Systematics in Nature: Applications in Geochronology and Hydrogeochemistry. Tesis doctoral. Earth Science Department Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zürich
- Eisenbud, M. and Gesell, T. (1997). Environmental Radioactivity. From Natural, Industrial, and Military Sources. Cuarta edició. Academic Press.
- Enciclopedia aragonesa [online]. Disponible a < <http://www.encyclopedia-aragonesa.com>>.
- EPA (1999). Evaluation of Guidelines for Exposures to Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials. Committee on Evaluation of EPA Guidelines for Exposure to Naturally Occurring Radioactive Materials, National Research Council. ISBN.

- Eslinger, R. i Moore, W. (1984)  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in the mixing zones of the Pee Dee River-Winyah Bay, Yangtze River and Delaware Bay Estuaries. *Estuar Coast Shelf Sci* **18**, 601-613
- Fitxes simplificades dels Llocs d'Interès Comunitari (LIC) proposats (2001). Conselleria de Medi Ambient de la Generalitat Valenciana.
- Fujiyoshi, R. i Sawamura, S. (2004). Mesoscale variability of vertical profiles of environmental radionuclides ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$ ) in temperate forest soils in Germany. *Science of the Total Environment* **320**, 177–188
- Garcia-Solsona, E., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Rapaglia, J., Beck, A., Cochran, J., Bokuniewicz, H., Zaggia, L. i Collavini, F., (2008) Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet, *Marine Chemistry* (2008), doi: 10.1016/j.marchem.2008.02.007
- Gascoyne, M. (1992) Geochemistry of the actinides and their daughters. In: Uranium-series disequilibrium Ivanovich, M. i Harmon, R. (eds) Clarendon Press, Oxford, p 34-61
- Generalitat Valenciana [online]. Disponible a < <http://www.gva.es>>.
- Greek Biotop/Wetland Center [online]. Disponible a < <http://www.ekby.gr>>.
- Greeman, D., Rose, A., Washington, J., Dobos, R., Ciolkosz, E. (1999) Geochemistry of radium in soils of the Eastern United States. *Appl Geochem* **14**, 365-385
- Hancock, G. i Murray A.S. (1996). Sources and distribution of dissolved radium in the Bega River estuary, southeastern Australia. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **138**, 145–155.
- Hancock, G., Webster, I., Ford, P. i Moore, W., (2000). Using Ra isotopes to examine transport processes controlling benthic fluxes into a shallow estuarine lagoon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3685–3699.
- IAEA (2003). Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation. *Technical Report Series No. 419*.
- IAEA (2004). Sediment Distribution Coefficients and Concentration Factors for Biota in the Marine Environment. *Technical Report Series No.422*.
- Ivanovich M (1992) The phenomenon of radioactivity. In: Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences. Ivanovich, M. i Harmon, R. (eds) Clarendon Press, Oxford, 1-33.
- Key, R. M., Brewer, R. L., Stockwell, J. H., Guinasso, N. L., Jr. and Schink, D. R., 1979. Some improved techniques for measuring radon and radium in marine sediments and in seawater. *Marine Chemistry* **7**, 251--264
- Krest, J. Moore, W., Gardner, L. i Morris, J. (2000). Marsh nutrient export supplied by ground water discharge: Evidence from radium measurements. *Global Biogeochem Cycles* **14**,167-176
- Krest, J., Moore, W. i Rama (1999)  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in the mixing zones of the Mississippi and Atchafayala rivers: indicators of groundwater inputs. *Mar Chem* **64**,129-152

- Kronfeld J, Vogel JC, Talma AS (1994) A new explanation for extreme  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibria in a dolomitic aquifer. *Earth Planet Sci Lett* **123**, 81-93
- Kronfeld, J., Godfrey-Smith, D., Johannessen, D. i Zentilli, M. (2004). Uranium series isotopes in the Avon Valley, Nova Scotia. *Journal of Environmental Radioactivity* **73**, 335–352
- Kukoc, A. (1980). Natural Gamma-Ray Spectra of Terra rossa Soil and Phosphate Ore. *Environment Internacional* **3**, 385-387
- Li Y., Chan L. (1979) Desorption of Ba and  $^{226}\text{Ra}$  from river-borne sediments in the Hudson estuary. *Earth Planet Sci Lett* **43**,343-350
- Maramathas, A., Pergialiotis, P. i Gialamas, I. (2006). Contribution to the identification of the sea intrusion mechanism of brackish karst springs. *Hydrogeology Journal* **14**, 657–662
- Martínez-Aguirre, A. i García-León, M. (1991). Natural Radioactivity enhancement by human activities in rivers of the southwest of Spain. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **155**, 97-106.
- Martínez-Aguirre, A. i García-León, M. (1992). Uranium and radium isotopes in the Guadalquivir river, Southern Spain. *Radiation Protection Dosimetry*. **45**, 249-252
- Mediterranean Initiative of the Ramsar Convention on Wetlands [online]. Disponible a <<http://www.medwet.org>>.
- Mejías, M., García-Orellana, J., Plata, J.L., Marina, M., García-Solsona, E., Ballesteros, B., Masqué, P., López, J i Fernández-Arrojo, C. (2007). Methodology of hydrogeological characterization of deep carbonate aquifers as potential reservoirs of groundwater. Case of study: the Jurassic aquifer of El Maestrazgo (Castellón, Spain). *Earth and Environmental Science* **54**, 521-536
- Moore, W. (1976). Sampling  $^{226}\text{Ra}$  in the deep ocean. *Deep-Sea Res.* **23**, 647–651.
- Moore, W. (1992) Radionuclides of the uranium and thorium decay series in the estuarine environment. *In: Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. Ivanovich, M. i Harmon, R. (eds) Clarendon Press, Oxford, 396-422
- Moore, W. (1996). Large groundwater inputs to coastal waters revealed by  $^{226}\text{Ra}$  enrichments. *Nature* **380**, 612–614.
- Moore, W. (1999) The subterranean estuary: a reaction zone of groundwater and seawater. *Marine Chemistry* **65**, 111-125
- Moore, W. (2000) Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Cont Shelf Res* **20**,1995-2007
- Moore, W. i Arnold, R. (1996). Measurement of  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in coastal waters using a delayed coincidence counter. *J. Geophys. Res.* **101**, 1321–1329.
- Moore, W. i Shaw, T. (2008). Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries. *Marine Chemistry* **108**, 236–254.

- Murphy, R., Lenhart, J. i Honeyman, B. (1999) The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloid Surf A* **157**, 47-62
- Ordóñez, S., Fort, R. i Bustillo, M. (1990). Estudio de las tierras raras en las bauxitas karsticas del noreste de la península ibérica. *Estudios geología*. **46**, 373-384
- Ortega, X. i Jorba, J.(1994). Radiaciones ionizantes: Utilitzación y riesgos. Segona edició. Edicions UPC.
- Osmond, J. i Cowart, J. (1992) Ground water. *In: Uranium-series disequilibrium*. Ivanovich, M. i Harmon, R. (eds) Clarendon Press Oxford, p290-334
- Osmond, J. i Ivanovich, M. (1992) Uranium series mobilization and surface hydrology. *In Uranium-series disequilibrium*. Ivanovich M, Harmon RS (eds) Clarendon Press, Oxford, 259-289
- Porcelli, D. i Swarzenski, P. (2003). The Behavior of U- and Th-series Nuclides in Groundwater. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**, 317-361
- Puigdomènech, X i Bergström, U. (1995). Calculation of distribution coefficients for radionuclides in soils and sediments. *Nucl. Saf.* **36**,142–154.
- Pujol, Ll. i Sanchez-Cabeza, J (2000). Natural and artificial radioactivity in surface waters of the Ebro river basin (Northeast Spain). *Journal of Environmental Radioactivity*. **51**, 181-210
- Rama i Moore, W. (1996) Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. *Geochim Cosmochim Acta* **60**, 4645-4652
- Ramsar Convention on Wetlands [online]. Disponible a < <http://www.ramsar.org>>.
- Rodríguez, M. (1993). Determinación por Espectrometría alfa de las actividades de uranio presentes en aguas del Río Júcar. Tesis. Centro Mixto C.S.I.C i Universidad de Valencia
- Sanchez, F. i Rodriguez-Alvarez, M. (1999). Effect of pH, temperature, conductivity and sediment size on thorium and radium activities along Jucar River (Spain). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **242**, 671-681
- Spizzico, M. (2005). Radium and radon content in the carbonate-rock aquifer of the southern Italian region of Apulia. *Hydrogeology Journal* **13**, 493–505
- Spizzico, M. i Sciannamblo, D. (2005). On  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{222}\text{Rn}$  concentrations in the brackish waters of coastal aquifers:lab-investigations and confirmation in the carbonate aquifer of Brindisi (Italy). *Environmental Geology* **48**, 117–124
- Sturchio, N., Banner, J., Binz, C., Heraty, L. i Musgrove, M. (2001). Radium geochemistry of ground waters in Paleozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. *Applied Geochemistry* **16**, 109-122
- Sun, H. i Semkow, T. (1998) Mobilization of thorium, radium and radon nuclides in ground water by successive alpha-recoils. *J Hydrol* **205**, 126-136
- Sun, Y. i T. Torgersen (1998). The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on  $^{224}\text{Ra}$  measurement by  $^{220}\text{Rn}$  emanation. *Mar. Chem.* **62**, 299–306.

- Swarzenski, P., Porcelli, D., Andersson, P. i Smoak, J (2003). The Behavior of U- and Th-series Nuclides in the Estuarine Environment *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**, 577-606
- Tadolini, T. i Spizzico, M. (1998) Relation between “terra rossa” from the Apulia aquifer of Italy and the radon content of groundwater: experimental results and their applicability to radon occurrence in the aquifer. *Hydrogeology* **6**, 450-454
- Tricca, A., Wasserburg, G., Porcelli, D. i Baskaran, M. (2001) The transport of U- and Th-series nuclides in a sandy unconfined aquifer. *Geochim Cosmochim Acta* **65**, 1187-1210
- Vandenhove, H. i Van Hees, M. (2007). Predicting radium availability and uptake from soil properties. *Chemosphere* **69**, 664–674
- Vaupotič, J., Barišic, D., Kobal, I. i Lulic, S. (2007). Radioactivity and Radon potential of the terra rossa soil. *Radiation Measurements* **42**, 290 – 297
- Veeh, H., Moore, W. i Smith, S. (1995). The behaviour of uranium and radium in an inverse estuary. *Continental Shelf Research* **15**, 1569—1583
- Vera Tomé , F., Martínez-Sánchez, A., i Díaz-Bejanaro, J. (1988). Activity ratios of natural uranium in surface waters. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **126**, 419-427.
- Webster I. T., Hancock G. J.. and Murray A. S. (1994) On the use of radium isotopes to estimate sediment flushing rates in an estuary. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1917-1927.
- Webster, I., Hancock, G. i Murray, A. (1995). Modeling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochim Cosmochim Acta* **59**, 2469-2476
- Young, M., Gonnee, M., Fong, A., Moore, W., Herrera-Silveira, J. i Paytan, A. (2008). Characterizing sources of groundwater to a tropical coastal lagoon in a karstic area using radium isotopes and water chemistry. *Marine Chemistry* **109**, 377–394

## **ANNEX**

---





Taula A.1. Activitats específiques de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{40}\text{K}$  dels sòls de la marjal analitzats

Codi mostreig	Posició		$^{232}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}$			$^{238}\text{U}$	$^{40}\text{K}$
				( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )				
A	40° 22' 51,65" N	0° 24' 15,10" E	59,06 ± 0,39	55,98 ± 0,52	32,63 ± 1,4	484,3 ± 6,7		
B	40° 22' 46,8" N	0° 24' 17,46" E	44,58 ± 0,30	41,91 ± 0,42	33,9 ± 1,2	424,1 ± 5,9		
C	40° 22' 39,47" N	0° 24' 15,36" E	27,49 ± 0,40	55,81 ± 0,67	19,2 ± 2,0	362,9 ± 6,2		
D	40° 22' 30,42" N	0° 24' 2,76" E	37,62 ± 0,24	152,0 ± 1,1	26,2 ± 1,2	352,5 ± 4,8		
E	40° 22' 29,46" N	0° 24' 18,54" E	28,91 ± 0,77	75,19 ± 0,73	27,87 ± 1,7	241 ± 13		
F	40° 22' 28,13" N	0° 24' 12,03" E	42,23 ± 0,70	779,9 ± 7,6	25,7 ± 7,7	517 ± 15		
G	40° 22' 26,67" N	0° 24' 11,51" E	14,64 ± 0,87	251,5 ± 4,2	48 ± 11	193 ± 19		
H	40° 22' 26,64" N	0° 24' 11,49" E	35,70 ± 0,29	711,4 ± 4,6	108,9 ± 2,3	481,1 ± 7,1		
I	40° 22' 26,43" N	0° 24' 10,08" E	22,03 ± 0,27	528,6 ± 3,6	17,0 ± 1,5	275,1 ± 5,4		
J	40° 22' 24,96" N	0° 24' 08,64" E	28,82 ± 0,34	286,5 ± 1,9	19,2 ± 1,5	335,0 ± 6,8		
K	40° 22' 19,31" N	0° 23' 57,20" E	33,19 ± 0,30	75,23 ± 0,73	27,9 ± 1,7	293,2 ± 5,0		
L	40° 22' 18,92" N	0° 24' 12,00" E	9,376 ± 0,26	291,4 ± 2,0	12,8 ± 2,0	151,1 ± 3,3		
M	40° 22' 15,63" N	0° 23' 42,91" E	39,22 ± 0,64	36,9 ± 1,2	30,5 ± 4,6	311 ± 11		
N	40° 22' 13,44" N	0° 23' 52,16" E	20,03 ± 0,29	32,9 ± 0,62	11,9 ± 2,3	200,9 ± 4,9		
O	40° 22' 10,80" N	0° 24' 02,12" E	24,40 ± 0,21	29,07 ± 0,34	14,4 ± 1,2	219,7 ± 3,5		
P	40° 22' 06,26" N	0° 24' 02,01" E	30,85 ± 0,28	52,28 ± 0,55	18,1 ± 1,6	266,2 ± 4,5		
Q	40° 22' 05,80" N	0° 24' 04,07" E	17,46 ± 0,14	20,58 ± 0,24	11,96 ± 0,81	151,3 ± 2,4		
R	40° 21' 56,43" N	0° 23' 51,31" E	35,68 ± 0,25	140,7 ± 1,0	23,4 ± 1,5	287,2 ± 4,3		
S	40° 21' 55,55" N	0° 24' 05,82" E	22,66 ± 0,29	435,8 ± 3,2	16,2 ± 3,4	268,5 ± 5,6		
T	40° 21' 55,35" N	0° 24' 05,93" E	20,05 ± 0,30	334,7 ± 2,5	<MDA	140,8 ± 4,9		
U	40° 21' 51,18" N	0° 23' 56,4" E	40,51 ± 0,66	105,1 ± 1,8	19,8 ± 5,0	337 ± 11		
V	40° 21' 28,94" N	0° 23' 59,59" E	14,74 ± 0,24	51,05 ± 0,54	7,9 ± 1,5	260,6 ± 4,4		
W	40° 21' 25,15" N	0° 23' 55,99" E	10,44 ± 0,13	20,20 ± 0,29	6,5 ± 1,0	241,2 ± 3,9		

**Taula A.2.** Activitats específiques de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{40}\text{K}$  dels sòls de la Comunitat Valenciana

Codi mostreig	$^{232}\text{Th}$ $^{226}\text{Ra}$ $^{238}\text{U}$ $^{40}\text{K}$											
	( Bq·kg <sup>-1</sup> )											
Xeresa	8,4	±	0,5	9,9	±	0,3	10,2	±	1,2	141	±	33
Almenara 1	13,9	±	0,8	24,1	±	0,5	21,2	±	1,7	226	±	5
Almenara 2	14,9	±	0,5	14,7	±	0,3	11,4	±	1,1	183	±	3
Albufera de València	26,7	±	1	28,6	±	0,5	24,8	±	1,7	313	±	20
Torreblanca 2	27,6	±	0,9	27,8	±	0,5	12,9	±	1,9	389	±	7
Torreblanca 1	23,4	±	0,5	25,8	±	0,3	15,5	±	1,0	288	±	4
Oliva Pego 1	30,7	±	0,7	34,7	±	0,6	17,9	±	1,8	321	±	14
Oliva Pego 2	8,5	±	0,6	18,9	±	0,4	9,7	±	1,3	219	±	5
Marjal del Moro 1	27,2	±	0,8	29,0	±	0,5	25,7	±	0,2	465	±	7
Marjal del Moro 2	20,6	±	0,5	19,9	±	0,2	18,2	±	1,4	281	±	25

**Taula A.3.** Paràmetres químics analitzats en les diferents mostres d'aigua de la marjal (temperatura, salinitat, pH i potencial redox)

<b>Codi Mostreig</b>	<b>Posició</b>		<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Salinitat (ppt)</b>	<b>pH</b>	<b>ORP</b>
<i>Agost 2007</i>						
<i>Mostres canals</i>						
ST6	40° 22' 50,16" N	0° 24' 13,32" E	18,63	0,75	7,42	240,9
ST7	40° 22' 46,8" N	0° 24' 17,46" E	18,70	0,76	7,47	238,0
ST8	40° 22' 42,24" N	0° 24' 23,46" E	24,58	1,14	7,36	157,0
ST8*	40° 22' 42,24" N	0° 24' 23,46" E	22,88	1,32	7,32	74,8
ST12	40° 22' 38,4" N	0° 24' 9,84" E	24,79	2,21	7,39	124,2
ST14	40° 22' 36,84" N	0° 24' 12,54" E	23,05	1,60	7,61	156,0
ST17	40° 22' 30,78" N	0° 24' 2,46" E	21,95	1,92	7,49	168,7
ST17*	40° 22' 30,78" N	0° 24' 2,46" E	21,69	2,17	7,30	164,9
ST18	40° 22' 30,42" N	0° 24' 2,76" E	21,15	1,50	7,39	187,0
ST19	40° 22' 29,46" N	0° 24' 18,54" E	24,34	3,62	7,17	169,2
ST20	40° 22' 28,68" N	0° 24' 11,22" E	23,62	3,90	7,78	168,0
ST21	40° 22' 28,32" N	0° 24' 12" E	23,58	3,91	7,92	167,4
ST22	40° 22' 26,46" N	0° 24' 9,9" E	23,47	6,79	8,08	166,9
ST24	40° 22' 25,2" N	0° 24' 7,74" E	25,85	5,72	6,94	216,0
ST24*	40° 22' 25,2" N	0° 24' 7,74" E	26,19	6,18	6,91	213,0
ST25	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	23,72	3,01	7,32	220,3
ST25*	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	24,57	4,38	7,06	189,4
ST25-b*	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	23,91	3,54	7,21	192,6
ST25-b*	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	25,80	5,83	6,92	171,0
ST27	40° 22' 23,7" N	0° 24' 8,46" E	24,43	4,50	7,13	193,0
ST27*	40° 22' 23,7" N	0° 24' 8,46" E	25,00	5,08	7,02	87,6
ST31	40° 22' 19,62" N	0° 23' 55,98" E	22,34	1,72	7,48	170,0
ST31*	40° 22' 19,62" N	0° 23' 55,98" E	21,96	1,78		
ST33	40° 22' 17,34" N	0° 24' 12,96" E	24,95	4,49	7,15	100,7
ST34	40° 22' 17,28" N	0° 24' 14,16" E	24,58	4,40	7,17	89,0
ST35	40° 22' 16,32" N	0° 24' 5,46" E	26,34	5,12	7,10	139,3
ST36	40° 22' 15,06" N	0° 24' 13,32" E	25,05	4,41	7,27	132,9
ST38	40° 22' 08,34" N	0° 24' 2,58" E	28,62	6,73	6,96	157,6
ST39	40° 21' 56,4" N	0° 23' 50,34" E	21,66	2,01	7,44	113,6
ST40	40° 21' 55,32" N	0° 24' 5,88" E	25,80	4,38	7,34	178,4
ST41	40° 21' 51,96" N	0° 23' 55,62" E	23,16	2,00	7,47	167,0
ST42	40° 21' 51,18" N	0° 23' 56,4" E	25,24	5,57	7,09	177,3
ST42*	40° 21' 51,18" N	0° 23' 56,4" E	25,40	5,76	7,07	175,1
ST43	40° 21' 45,9" N	0° 24' 1,86" E	25,78	5,68	7,15	189,5
ST44	40° 21' 42,6" N	0° 24' 5,52" E	26,11	5,64	7,16	179,7
ST45	40° 21' 39,78" N	0° 24' 3,84" E	26,33	5,69	7,20	178,3
ST46	40° 21' 34,86" N	0° 24' 1,92" E	26,24	5,68	7,27	178,5
ST47	40° 21' 29,94" N	0° 23' 58,74" E	26,15	5,66	7,25	192,2
<i>Mostres pous</i>						
ST1	40° 23' 7,44" N	0° 24' 5,58" E	19,30	0,72	7,70	271,7
ST2	40° 23' 5,46" N	0° 24' 1,38" E	19,80	0,70	7,42	271,9
ST3	40° 23' 1,74" N	0° 24' 16,2" E	19,08	0,66	7,46	268,6
ST3*	40° 23' 1,74" N	0° 24' 16,2" E	17,91	0,72	7,10	280,0
ST4	40° 22' 52,8" N	0° 24' 0,36" E	19,90	0,68	7,55	217,9
ST5	40° 22' 51,36" N	0° 23' 55,56" E	19,52	0,83	7,59	230,2
ST10	40° 22' 40,08" N	0° 23' 51,78" E	18,79	0,83	7,36	369,5
ST15	40° 22' 32,46" N	0° 23' 52,98" E	19,72	0,82	7,78	238,0

ST16	40° 22' 32,46" N	0° 23' 54,54" E	20,23	0,80	7,88	172,6
ST23	40° 22' 26,7" N	0° 23' 48,36" E	19,38	1,27	7,37	170,5
ST26	40° 22' 24,36" N	0° 23' 50,28" E	20,27	1,54	7,36	137,7
ST26*	40° 22' 24,36" N	0° 23' 50,28" E		1,59		
ST29	40° 22' 22,2" N	0° 23' 49,14" E	20,17	0,45	8,00	165,1
ST30	40° 22' 21,36" N	0° 23' 48,84" E	20,64	0,83	7,55	163,9
ST37	40° 22' 14,64" N	0° 23' 46,14" E	22,25	1,46	7,54	173,2
ST37*	40° 22' 14,64" N	0° 23' 46,14" E	20,89	1,67	7,34	173,9

Octubre 2007

Mostres canals

ST17	40° 22' 30,78" N	0° 24' 2,46" E	21,74	2,21	7,38	65,6
ST17*	40° 22' 30,78" N	0° 24' 2,46" E	21,66	2,25	7,32	59,6
ST18	40° 22' 30,42" N	0° 24' 2,76" E	21,30	1,39	7,70	140,0
ST18*	40° 22' 30,42" N	0° 24' 2,76" E	20,68	1,48	7,42	-4,0
ST19	40° 22' 29,46" N	0° 24' 18,54" E	22,49	3,40	7,43	137,5
ST20	40° 22' 28,68" N	0° 24' 11,22" E	23,88	3,66	7,64	142,1
ST21	40° 22' 28,32" N	0° 24' 12" E	23,75	3,64	7,65	140,90
ST22	40° 22' 26,46" N	0° 24' 9,9" E	23,07	5,97	8,19	98,6
ST24	40° 22' 25,2" N	0° 24' 7,74" E	25,00	4,85	7,22	148,4
ST24*	40° 22' 25,2" N	0° 24' 7,74" E	25,56	5,38	7,09	145,7
ST25	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	22,96	2,75	7,49	100,3
ST25*	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	24,65	5,89	7,11	-48,0
ST32	40° 22' 17,34" N	0° 24' 12,96" E	24,23	4,60	7,28	134,8
ST32*	40° 22' 17,34" N	0° 24' 12,96" E	36,08	13,38	6,68	3,0
ST34	40° 22' 17,28" N	0° 24' 14,16" E	23,61	4,42	7,29	142,4
ST34*	40° 22' 17,28" N	0° 24' 14,16" E	23,82	4,48	7,26	131,2
ST35	40° 22' 16,32" N	0° 24' 5,46" E	23,80	4,32	7,35	67,7
ST35*	40° 22' 16,32" N	0° 24' 5,46" E	27,62	6,90	6,95	73,5
ST36	40° 22' 15,06" N	0° 24' 13,32" E	23,78	4,56	7,29	142,4
ST38-b	40° 22' 06,98" N	0° 24' 2,54" E	26,86	6,95	7,00	98,6
ST41	40° 21' 51,96" N	0° 23' 55,62" E	20,95	2,06	7,47	141,3
ST42	40° 21' 51,18" N	0° 23' 56,4" E	22,90	4,30	7,23	153,2
ST42*	40° 21' 51,18" N	0° 23' 56,4" E	24,31	5,94	7,10	156,9
ST43	40° 21' 45,9" N	0° 24' 1,86" E	24,21	5,58	7,25	199,0
ST44	40° 21' 42,6" N	0° 24' 5,52" E	24,37	5,46	7,31	196,5
ST45	40° 21' 39,78" N	0° 24' 3,84" E	24,42	5,45	7,32	206,4
ST46	40° 21' 34,86" N	0° 24' 1,92" E	24,24	5,38	7,35	212,6
ST47	40° 21' 29,94" N	0° 23' 58,74" E	24,27	5,37	-	-

Novembre 2007

Mostres canals

ST15	40° 22' 32,46" N	0° 23' 52,98" E	15,00	0,83	8,23	60,7
ST17	40° 22' 30,78" N	0° 24' 2,46" E	18,00	2,76	7,57	2,4
ST18	40° 22' 30,42" N	0° 24' 2,76" E	16,80	1,38	7,66	1,7
ST20	40° 22' 28,68" N	0° 24' 11,22" E	19,39	4,72	7,97	-35,2
ST20	40° 22' 28,68" N	0° 24' 11,22" E	18,57	4,76	7,60	65,8
ST21	40° 22' 28,32" N	0° 24' 12" E	18,56	4,73	7,62	69,5
ST22	40° 22' 27,01" N	0° 24' 9,83" E	14,67	6,09	8,15	65,4
ST24	40° 22' 25,2" N	0° 24' 7,74" E	24,42	5,23	7,24	48,9
ST25	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	19,64	3,74	7,38	33,1
ST25*	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	21,70	6,06	7,23	33,0
ST31	40° 22' 19,62" N	0° 23' 55,98" E	19,30	1,65	8,02	58,4
ST34	40° 22' 17,28" N	0° 24' 14,16" E	19,68	5,32	7,42	126,60
ST36	40° 22' 15,06" N	0° 24' 13,32" E	19,68	4,59	7,30	115,1
ST39	40° 21' 56,4" N	0° 23' 50,34" E	15,98	1,98	7,69	69,9

ST42	40° 21' 51,18" N	0° 23' 56,4" E	23,26	6,19	7,26	58,4
ST43	40° 21' 45,9" N	0° 24' 1,86" E	22,07	5,68	7,35	66,4
ST44	40° 21' 42,6" N	0° 24' 5,52" E	21,83	5,57	7,39	61,5
ST47	40° 21' 29,94" N	0° 23' 58,74" E	21,07	5,44	7,47	74,0
<b>Piezòmetre</b>						
Pz1-50	40° 22' 25,89" N	0° 24' 9,67" E	17,94	7,31	7,54	-45,1
Pz1-200	40° 22' 25,89" N	0° 24' 9,67" E	16,75	23,15	7,50	139,5
Pz3-50	40° 22' 25,95" N	0° 24' 9,86" E	22,79	6,94	7,41	-142,1
Pz3-100	40° 22' 25,95" N	0° 24' 9,86" E	24,68	16,90	7,90	-35,5
Pz3-200	40° 22' 25,95" N	0° 24' 9,86" E	21,90	34,02	7,15	-216,7
Pz3-250	40° 22' 25,95" N	0° 24' 9,86" E	23,33	33,82	7,73	-138,7
<b>Perfil ST32</b>						
ST32-P1	40° 22' 18,14" N	0° 24' 12,51" E	17,20	4,69	7,44	32,4
ST32-P2	40° 22' 18,14" N	0° 24' 12,51" E	23,42	6,87	7,08	91,4
ST32-P3	40° 22' 18,14" N	0° 24' 12,51" E	24,97	8,92	6,99	41,3
ST32-P4	40° 22' 18,14" N	0° 24' 12,51" E	28,93	10,90	6,88	95,5
ST32-P5	40° 22' 18,14" N	0° 24' 12,51" E	28,31	13,73	6,78	25,2
<b>Gener 2008</b>						
<b>Mostres canals</b>						
ST9	40° 22' 40,70" N	0° 24' 16,20" E	15,70	1,22	6,99	108,10
ST11	40° 22' 39,47" N	0° 24' 15,36" E	17,19	1,48	7,07	116,40
ST12	40° 22' 38,4" N	0° 24' 9,84" E	18,39	3,24	7,18	181,00
ST13	40° 22' 37,42" N	0° 24' 11,75" E	10,73	1,78	7,23	101,00
ST14	40° 22' 36,84" N	0° 24' 12,54" E	12,68	2,56	7,23	103,30
ST17	40° 22' 30,78" N	0° 24' 2,46" E	13,66	2,54	7,38	39,50
ST18	40° 22' 30,42" N	0° 24' 2,76" E	15,50	1,38	7,48	47,90
ST19-b	40° 22' 29,13" N	0° 24' 18,79" E	20,95	9,26	6,62	218,50
ST20	40° 22' 28,68" N	0° 24' 11,22" E	22,47	9,06	7,03	112,10
ST22	40° 22' 26,46" N	0° 24' 9,9" E	14,07	9,39	7,29	111,40
ST24	40° 22' 25,2" N	0° 24' 7,74" E	23,84	6,45	7,30	46,30
ST25	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	15,74	2,97	7,58	24,20
ST25*	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	15,26	7,15	7,50	26,20
ST25-b	40° 22' 24,96" N	0° 24' 8,64" E	17,98	4,39	7,48	38,50
ST28	40° 22' 22,54" N	0° 24' 9,48" E	19,68	5,71	7,47	15,10
ST31	40° 22' 19,62" N	0° 23' 55,98" E	17,76	1,85	7,29	126,70
ST31*	40° 22' 19,51" N	0° 23' 57,86" E	16,78	1,79	7,53	148,80
ST32	40° 22' 18,14" N	0° 24' 12,51" E	19,61	5,56	7,54	-25,40
ST32*	40° 22' 18,14" N	0° 24' 12,51" E	21,48	6,87	7,47	-72,90
ST33	40° 22' 17,34" N	0° 24' 12,96" E	19,29	5,35	7,42	158,20
ST42	40° 21' 51,18" N	0° 23' 56,4" E	21,57	5,71	7,09	138,40
ST47	40° 21' 29,94" N	0° 23' 58,74" E	20,50	5,90		

\* Mostra de la part profunda de la columna d'aigua

**Taula A.4.** Activitats específiques dels quatre isòtops de radi ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ) de les mostres d'aigua de la marjal, juntament amb la salinitat de les mostres

Codi mostreig	Salinitat (ppt)	$^{223}\text{Ra}$	$^{224}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}$
( Bq·m <sup>3</sup> )					
Agost 2007					
ªST5	0,83	0,247 ± 0,036	2,10 ± 0,17	3,81 ± 0,43	2,06 ± 0,65
ST7	0,76	0,255 ± 0,033	3,14 ± 0,15	2,14 ± 0,18	1,92 ± 0,34
ST8	1,14	0,290 ± 0,033	2,28 ± 0,12	12,32 ± 0,23	3,24 ± 0,24
ST17	1,92	0,66 ± 0,10	12,75 ± 0,58	136,81 ± 0,76	9,26 ± 0,40
ST18	1,50	0,41 ± 0,08	10,79 ± 0,53	79,97 ± 0,89	8,05 ± 0,58
ST19	3,62	2,26 ± 0,20	38,4 ± 2,5	249,1 ± 2,0	22,5 ± 1,2
ST20	3,90	1,67 ± 0,24	25,7 ± 1,5	323,2 ± 2,0	18,49 ± 0,98
ST24	5,72	3,41 ± 0,38	76,6 ± 3,4	1178,8 ± 3,6	41,6 ± 1,4
ST25	3,01	1,02 ± 0,14	32,1 ± 1,4	314,4 ± 1,5	16,90 ± 0,73
ST31	1,72	0,465 ± 0,039	8,63 ± 0,47	68,3 ± 1,1	5,88 ± 0,69
ST36	4,41	2,27 ± 0,31	45,3 ± 2,6	409,9 ± 4,9	27,4 ± 2,6
ST38	6,73	3,26 ± 0,45	68,1 ± 3,8	1489,8 ± 3,6	57,01 ± 1,46
ST42	5,57	2,60 ± 0,26	58,4 ± 1,6	431,8 ± 2,0	13,16 ± 0,73
ST43	5,68	3,51 ± 0,30	60,6 ± 3,9	691,4 ± 3,3	28,9 ± 1,4
ST47	5,66	3,97 ± 0,29	56,4 ± 3,4	696,0 ± 4,3	27,6 ± 1,7
Novembre 2007					
ST20	4,72	2,89 ± 0,54	30,6 ± 4,3	-	-
ST22	6,09	1,02 ± 0,24	21,7 ± 2,3	827,5 ± 9,4	41,7 ± 4,3
ST24	5,23	2,39 ± 0,47	62,3 ± 6,4	-	-
ST36	4,52	0,85 ± 0,20	42,6 ± 4,4	-	-
ST38	6,50	1,24 ± 0,26	55,0 ± 5,7	-	-
Perfil Punt ST32					
ST32-P1	4,69	2,96 ± 0,36	44,3 ± 4,6	487,9 ± 5,8	28,1 ± 2,8
ST32-P2	6,87	5,89 ± 0,68	90,5 ± 9,3	-	-
ST32-P3	8,92	9,1 ± 1,0	131 ± 13	1656,2 ± 9,0	67,4 ± 3,7
ST32-P4	10,90	11,2 ± 1,2	154 ± 16	1388 ± 10	73,8 ± 4,8
ST32-P5	13,73	13,9 ± 1,5	245 ± 25	3097,3 ± 9,3	104,7 ± 3,5

\* Mostra de la part profunda de la columna d'aigua  
ª Pou

**Taula A.5.** Activitats específiques del  $^{222}\text{Rn}$  en les mostres d'aigua de la marjal, juntament amb la salinitat de les mostres i la relació amb l'activitat del  $^{226}\text{Ra}$ .

<b>Codi mostreig</b>	<b>Salinitat (ppt)</b>	<b><math>^{222}\text{Rn}</math> ( kBq·m<sup>3</sup> )</b>	<b><math>^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}</math></b>
<b>Agost 2007</b>			
ªST5	0,83	0,72 ± 0,31	188 ± 85
ST7	0,76	7,6 ± 1,4	3560 ± 740
ST8	1,14	3,48 ± 0,86	283 ± 71
ST17	1,92	91,2 ± 4,7	666 ± 34
ST18	1,50	42,4 ± 3,2	530 ± 41
ST19	3,62	77,3 ± 3,2	310 ± 13
ST20	3,90	45,6 ± 4,2	141 ± 13
ST24	5,72	584 ± 15	496 ± 14
ST25	3,01	104,3 ± 3,9	332 ± 12
ST31	1,72	162,8 ± 5,4	2383 ± 89
ST36	4,41	74,2 ± 6,5	181 ± 16
ST38	6,73	495 ± 16	332 ± 11
ST42	5,57	299,2 ± 8,8	693 ± 21
ST43	5,68	280 ± 13	405 ± 19
ST47	5,66	295 ± 15	424 ± 22
<b>Octubre 2007</b>			
ST17	2,21	126,812 ± 3,4	
ST19	3,40	67,7 ± 6,6	
ST20	3,66	94,4 ± 5,8	
ST22	5,97	6,95 ± 1,4	
ST24	4,85	428 ± 13	
ST32*	13,38	584 ± 27	
ST36	4,56	111,8 ± 5,0	
ST38-b	6,95	440 ± 22	
ST47	5,37	208,5 ± 8,5	
<b>Novembre 2007</b>			
ST22	6,09	7,3 ± 9,5	8,8 ± 1,2
ST24	5,23	564 ± 22	
ST38	6,50	496 ± 11	
ST47	5,44	197804 ± 11	
<b>Piezòmetre</b>			
Pz1-50	7,31	149,7 ± 4,0	
<b>Perfil ST32</b>			
ST32-P1	4,69	93,9 ± 3,5	192,4 ± 7,5
ST32-P2	6,87	246 ± 16	±
ST32-P3	8,92	404 ± 11	244,1 ± 7,2
ST32-P4	10,90	499 ± 16	360 ± 13
ST32-P5	13,73	616 ± 31	199 ± 10
<b>Gener 2008</b>			
ST19-b	9,26	172,7 ± 4,4	
ST20	9,06	104 ± 11	
ST22	9,39	49,5 ± 8,9	
ST47	5,90	198 ± 12	

\* Mostra de la part profunda de la columna d'aigua

ª Pou

**Taula A.6.** Concentracions dels diferents metalls pesants analitzats (níquel, coure, zinc, cadmi, plom i urani) de les mostres d'aigua de la marjal, juntament amb la salinitat de les mostres.

Codi Mostreig	Salinitat (ppt)	METALLS PESANTS					
		Níquel	Coure	Zinc	Cadmi	Plom	Urani
( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )							
<i>Agost 2007</i>							
Pous i canals							
<sup>a</sup> ST5	0,83	1,2	1,2	7,3	0,25	0,27	0,87
ST7	0,76	0,79	1,3	7,2	< 0.25	0,46	1,3
ST8	1,14	1,7	1,5	8,4	< 0.25	0,32	0,87
ST17	1,92	1,4	1,9	9,4	1,3	0,88	0,86
ST18	1,50	0,75	0,61	6,0	0,34	0,32	0,76
ST19	3,62	1,4	1,0	140	0,60	0,36	0,70
ST20	3,90	1,2	1,4	7,2	< 0.25	4,9	0,82
ST24	5,72	1,3	1,1	3,6	< 0.25	2,5	0,59
ST25	3,01	0,81	0,75	7,1	0,40	0,31	0,93
ST31	1,72	0,76	1,7	4,4	< 0.25	0,52	0,88
ST36	4,41	2,0	1,4	13	< 0.25	0,59	0,69
ST38	6,73	1,2	1,3	16	1,13	0,30	0,63
ST42	5,57	1,1	1,1	4,2	0,34	0,25	1,1
ST43	5,68	2,3	9,6	9,3	< 0.25	1,7	0,55
ST47	5,66	1,1	1,0	31	0,28	0,58	0,81
<i>Novembre 2007</i>							
Canals							
ST22	6,09	1,3	2,8	11	< 0.25	1,3	0,95
ST24	5,23	1,1	1,6	13	< 0.25	0,49	1,0
ST38	6,50	1,1	1,6	5,4	< 0.25	0,48	1,0
ST47	5,44	1,1	2,0	11	< 0.25	0,62	1,1
Piezòmetre							
Pz1-50	7,31	4,4	2,6	12	< 0.25	0,48	0,35
Pz3-100	16,90	16	2,5	11	< 0.25	2,4	0,43
Pz3-200	34,02	39	4,0	5,7	< 0.25	6,6	0,84
Pz3-250	33,82	5,7	4,2	7,5	< 0.25	0,76	< 0.25
Perfil ST32							
ST32-P1	4,69	0,93	2,3	4,7	< 0.25	0,57	0,98
ST32-P2	6,87	1,0	2,0	3,9	< 0.25	0,61	0,93
ST32-P3	8,92	1,1	1,8	5,7	< 0.25	0,50	0,56
ST32-P4	10,90	1,2	3,4	4,7	< 0.25	0,56	0,73
ST32-P5	13,73	1,7	2,6	8,9	< 0.25	0,92	0,68

\* Mostra de la part profunda de la columna d'aigua

<sup>a</sup> Pou



**Taula A.7.** Activitats específiques dels isòtops de Ra ( $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ) en l'aigua sobrenedant de l'experiment d'incubació de testimonis de sediment, juntament amb el dia que es va realitzar l'extracció d'aigua i el temps d'incubació.

<b>Codi mostra</b>	<b>Dia experiment</b>	<b>Temps incubació (hores)</b>	<b><math>^{224}\text{Ra}</math></b>	<b><math>^{226}\text{Ra}</math> ( Bq·m<sup>3</sup> )</b>	<b><math>^{228}\text{Ra}</math></b>
Incub12	26/07/2007	11,75	1,91 ± 0,36	82,3 ± 2,1	2,8 ± 0,8
Incub20	27/07/2007	19,58	0,94 ± 0,31	59,5 ± 1,7	4,2 ± 1,0
Incub48	29/07/2007	48,17	2,21 ± 0,39	69,1 ± 2,3	4,2 ± 1,2
Incub144	09/08/2007	145,33	5,49 ± 0,74	121,6 ± 3,2	4,7 ± 1,3
Incub192	17/08/2007	193,08	3,26 ± 0,50	91,4 ± 2,2	3,4 ± 0,9
Incub240	27/08/2007	246,33	6,70 ± 0,81	89,6 ± 2,0	4,5 ± 0,9
Incub500	17/09/2007	498,17	5,04 ± 0,72	113,4 ± 2,7	6,6 ± 1,3
Incub332	01/10/2007	336,92	3,45 ± 0,49	92,0 ± 2,1	5,9 ± 1,1
Incub92	05/10/2007	94,92	2,51 ± 0,47	41,5 ± 1,5	1,4 ± 0,6
Incub288	17/10/2007	287,42	4,41 ± 0,56	58,3 ± 2,0	4,0 ± 1,0
<i>Repeticions</i>					
Rep168-1	24/10/2007	169,6	-0,68 ± 0,26	-	-
Rep168-2	31/10/2007	163,8	0,32 ± 0,28	-	-
Rep168-3	08/11/2007	176,9	-0,53 ± 0,40	-	-
Incub3400	27/03/2007	3384,0	1,60 ± 0,44	-	-

**Taula A.8.** Activitats específiques de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  i  $^{40}\text{K}$  de les diferents seccions del sediment de l'experiment d'incubació.

<b>Profunditat (cm)</b>	<b><math>^{210}\text{Pb}</math></b>	<b><math>^{212}\text{Pb}</math></b>	<b><math>^{214}\text{Pb}</math></b>		<b><math>^{40}\text{K}</math></b>	<b>Contingut Matèria Orgànica (%)</b>
			<b>( Bq·m<sup>3</sup> )</b>			
0-2	495 ± 13	37,94 ± 0,95	388,45 ± 4,87		454,1 ± 23,1	25,71
2-4	552,9 ± 18,8	45,1 ± 1,6	433,4 ± 6,8		448 ± 37	28,08
4-6	323 ± 15	18,2 ± 1,4	288,5 ± 5,8		195,5 ± 3,6	30,99
6-8	243 ± 11	12,54 ± 0,92	221,5 ± 3,6		144,8 ± 23	33,46
8-10	237 ± 11	6,72 ± -	246,4 ± 4,1		38 ± 24	32,90
10-12	249 ± 12	8,5 ± 1,1	251,2 ± 4,7		34,9 ± 22,6	26,65
12-14	217 ± 10	7,86 ± 0,79	245,2 ± 3,5		106 ± 21	20,94
14-16	206 ± 11	5,7 ± 1	228,04 ± 4,3		106 ± 27	20,66
16-18	213 ± 15	4,9 ± 1,2	253,7 ± 5,5		50,5 ± 30	26,13
18-20	223 ± 17	-	241,7 ± 5,6		106 ± 32	29,20
20-22	222 ± 12	8,14 ± 0,94	244,2 ± 4,1		56 ± 24	27,03
22-24	205 ± 11	9,68 ± 0,83	220 ± 3,6		102,8 ± 21	26,60
24-26	185,3 ± 9,3	9,14 ± 0,72	190,3 ± 3,1		123 ± 19	25,30
26-28	207,3 ± 8,9	7,9 ± -	230,1 ± 3,2		135,7 ± 17	21,44
28-30	-	-	-		-	24,07
30-32	-	-	-		-	19,42
32-34	-	-	-		-	22,42