



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Tesis Doctoral

**Hidrodinámica de metales
pesados en una cuenca rural:
implicación de los episodios de
lluvia-escorrentía**

**Fátima Soto Varela
2017**



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y CIENCIAS DE LA TIERRA

ÁREA DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA

HIDRODINÁMICA DE METALES PESADOS EN UNA CUENCA RURAL: IMPLICACIÓN DE LOS EPISODIOS DE LLUVIA-ESCORRENTÍA

Fátima Soto Varela

Tesis doctoral UDC / 2017

Directoras:

María Teresa Taboada Castro

María Mercedes Taboada Castro

María Luz Rodríguez Blanco

Programa Oficial de Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental

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

CERTIFICAN:

Que la presente memoria que lleva por título “*Hidrodinámica de metales pesados en una cuenca rural: implicación de los episodios de lluvia-escorrentía*” ha sido realizada bajo su dirección por la Licenciada en Biología, FÁTIMA SOTO VARELA, en la Facultad de Ciencias (Departamento de Física y Ciencias de la Tierra, Área de Edafología y Química Agrícola) dentro del Programa Oficial de Doctorado Ciencia y Tecnología Ambiental y, habiendo sido concluida, autorizan su presentación para optar al Grado de Doctora por la Universidad de A Coruña.

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

Y para que conste, firman la presente certificación en A Coruña, a 26 de abril de 2017.

Fdo.:

M^a Teresa Taboada Castro

Fdo.:

M^a Mercedes Taboada Castro

Fdo.:

M^a Luz Rodríguez Blanco

Fdo.: Fátima Soto Varela
Autora de la Tesis Doctoral

Los trabajos de investigación presentados en la presente Tesis Doctoral han sido realizados gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia y Tecnología (REN2003-08143), del Ministerio de Economía y Competitividad (CGL2014-56907-R) y de la Xunta de Galicia (PGIDIT05RAG10303PR, 10MDS103031PR).

*“Si has nacido sin alas, no hagas nada por impedir que te crezcan”
(Coco Chanel)*

A David

AGRADECIMIENTOS

Aún parece que fue ayer cuando en octubre de 2011 formalizaba mi primera matrícula en el programa de Doctorado... Pero a antes de esta fecha se remontan acúmulos de incertidumbres de qué hacer después de una Licenciatura en Biología y posteriormente, después de cursar el Máster de Ciencia y Tecnología Ambiental. Como muchos de nosotros... Recibí innumerables y sabios consejos, y entre ellos estaba la posibilidad de realizar una tesis doctoral.

Fue a través del programa de prácticas del citado Máster, donde interactué en profundidad con el Área de Edafología y Química Agrícola, y donde aquella posibilidad tomó forma y se convirtió en realidad.

Quiero mostrar mi más profundo agradecimiento a las doctoras M^a Teresa Taboada Castro, M^a Mercedes Taboada Castro y M^a Luz Rodríguez Blanco, por vuestra paciencia, consejo, apoyo y, ante todo, por ser un ejemplo a seguir para mí, por ser el reflejo del trabajo de investigación riguroso, dedicado y pulcro.

Al Dr. Ricardo Arias, muchas gracias por su infinita paciencia y ayuda con el material cartográfico y a la Dra. Graciela Estévez por esclarecer mis dudas de índole estadístico.

Un párrafo de estos agradecimientos obligatoriamente tiene que ir dirigido a aquellas empresas, totalmente ajenas al ámbito académico, que me han permitido costearme mis estudios de Licenciatura, Máster y Doctorado. En especial, a IKEA A Coruña, “encargada de mi financiación” durante estos últimos siete años, y ante todo a mis compañeros por estar siempre pendientes de “cómo va la tesis”.

Un millón de gracias a mis niños, ya sabéis a quién va dirigido que ya os lo dije personalmente en su día, por estar siempre dispuestos a brindarme ayuda y sobre todo por aguantar mis altibajos durante todos estos años de amistad. Santi y Vir, aunque no estéis muy al tanto de este proyecto, para vosotros también hay una mención, porque desde muy muy pequeñitos tuvimos que aprender a ser fuertes y juntos afrontamos y derribamos con energía todos los obstáculos que se fueron presentando.

Y para finalizar, reservo este párrafo para David. Si, fuiste tú el que en su día me apoyó firmemente a emprender este camino hacia el Doctorado, el que estuvo ahí durante épocas francamente duras, el que siempre me prohibió dejar por la mitad un proyecto dándome razones coherentes y acertadas para seguir adelante. Como no hay una forma posible de plasmar tanta gratitud en unas líneas, de ahí el motivo de que te dé las gracias por todo, de forma dosificada, día tras día.

A todos vosotros, mi más afectuoso agradecimiento.

ÍNDICE

ÍNDICE	11
ÍNDICE DE FIGURAS	15
ÍNDICE DE TABLAS	17
RESUMEN	19
RESUMO	21
ABSTRACT	23
ESTRUCTURA DE LA TESIS	25
1. INTRODUCCIÓN	29
1.1. PRECIPITACIÓN Y ESCORRENTÍA	30
1.1.1. PRECIPITACIÓN	31
1.1.2. ESCORRENTÍA	32
1.2. FACTORES DE CUENCA Y CAUSAS DE VARIABILIDAD	33
1.3. LA EROSIÓN HÍDRICA	36
1.4. CALIDAD NATURAL DEL AGUA Y FUENTES DE CONTAMINACIÓN	36
1.5. METALES PESADOS	38
1.5.1. ORIGEN DE LOS METALES EN EL MEDIO FLUVIAL	38
1.5.2. VÍAS DE ENTRADA DE METALES AL MEDIO ACUÁTICO	40
1.5.3. FORMAS Y COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL MEDIO ACUÁTICO	42
1.5.4. ALUMINIO, HIERRO, MANGANESO, COBRE Y ZINC	43

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	49
3. MEDIO FÍSICO DEL ÁREA DE ESTUDIO	59
3.1. LOCALIZACIÓN, RELIEVE Y LITOLOGÍA	59
3.2. SUELOS Y USOS	60
3.3. CLIMA	65
4. MATERIAL Y MÉTODOS	71
4.1. ADQUISICIÓN DE DATOS DE PRECIPITACIÓN E HIDROLÓGICOS, MUESTREO Y PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO	71
4.1.1. DATOS DE PRECIPITACIÓN	71
4.1.2. DATOS HIDROLÓGICOS	72
4.1.2.1. ADQUISICIÓN DE DATOS DE NIVEL Y CAUDAL	72
4.1.2.2. SEPARACIÓN DE HIDROGRAMAS	73
4.1.2.2.1. <i>Separación de flujos en hidrogramas de eventos</i>	73
4.1.2.2.2. <i>Separación del flujo base en el hidrograma anual</i>	74
4.1.2.3. CARACTERIZACIÓN DE EVENTOS DE ESCORRENTÍA	75
4.1.3. MUESTREO Y ANÁLISIS DE AGUAS	76
4.1.3.1. MUESTREO DE AGUAS	76
4.1.3.2. MANEJO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS	78
4.1.3.3. DETERMINACIÓN DEL pH	78
4.1.3.4. CARBONO ORGÁNICO DISUELTO	78
4.1.3.5. SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	78
4.1.3.6. DETERMINACIÓN DE METALES	79
4.1.4. PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO	80
4.1.4.1. CÁLCULO DE LA CARGA DE METALES Y DEL CARBONO ORGÁNICO DISUELTO	80

4.1.4.2. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES Y VARIABLES GEOQUÍMICAS	81
4.1.4.3. COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN DE Al, Fe, Mn, Cu Y Zn	81
4.1.4.4. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO DE METALES	82
4.2. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS	82
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
5.1. FLUJO DE METALES EXPORTADOS DE LA CUENCA DEL RÍO CORBEIRA E INFLUENCIA DE LAS VARIABLES HIDROCLIMÁTICAS (ANEXO 1)	87
5.2. IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES AMBIENTALES Y GEOQUÍMICAS QUE RIGEN LAS CONCENTRACIONES DE METALES EN CONDICIONES DE FLUJO BASE Y EN EVENTOS (ANEXO 2)	98
5.3. ANÁLISIS SOBRE EL ORIGEN DE LOS METALES CONTENIDOS EN LOS SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN (ANEXO 3)	110
6. CONCLUSIONES	119
7. BIBLIOGRAFÍA	125
8. CRITERIO DE CALIDAD DE LAS PUBLICACIONES	141

9. ANEXOS 147

ANEXO 1. METALS DISCHARGED DURING DIFFERENT FLOW CONDITIONS FROM A MIXED AGRICULTURAL-FOREST CATCHMENT (NW SPAIN)

ANEXO 2. IDENTIFYING ENVIRONMENTAL AND GEOCHEMICAL VARIABLES GOVERNING METAL CONCENTRATIONS IN A STREAM DRAINING HEADWATERS IN NW SPAIN

ANEXO 3. ASSESSMENT OF METAL ENRICHMENT FACTORS IN WATERS DRAINING A MIXED-LAND-USE CATCHMENT

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Modificación del esquema general del ciclo hidrológico	30
Figura 1.2. Esquema de la distribución de la precipitación en una cuenca durante una tormenta	32
Figura 1.3. Descomposición de un hidrograma, según el método de Barnes	33
Figura 1.4. La cuenca como un sistema hidrológico	34
Figura 1.5. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados	41
Figura 3.1. Localización del área de estudio y red de drenaje del río Corbeira	59
Figura 3.2. Mapa de distribución de clases de pendientes en la cuenca del río Corbeira	60
Figura 3.3. Tipos de suelos en la cuenca del río Corbeira	61
Figura 3.4. Distribución de los usos del suelo en la cuenca	62
Figura 3.5. Porcentaje de los diferentes tipos de ganado existente en la cuenca	63
Figura 3.6. Fotografías ilustrativas del área de estudio	65
Figura 3.7. Diagrama climático para la serie 1983-2008	66
Figura 4.1. Esquema ilustrando la recta de separación del hidrograma en dos componentes	74
Figura 4.2. Equipo automatizado utilizado en la recogida de aguas (a) y muestras de un episodio de escorrentía (b)	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Características de los ríos ligadas a los factores de cuenca	35
Tabla 1.2. Concentraciones medias de metales (mg kg^{-1}) en diferentes tipos de rocas	39
Tabla 1.3. Contenido medio de metales en suelos y rocas de la corteza terrestre y el factor de enriquecimiento del suelo (FE)	39
Tabla 1.4. Concentraciones promedio mundiales de metales traza en disolución en ríos no contaminados	40

RESUMEN

Comprender los factores causantes de la variabilidad de la carga y concentraciones de metales en cuencas fluviales es un requisito para establecer estrategias de manejo sostenibles de la calidad del agua. No está claro cómo la carga de metales en cuencas relativamente prístinas responde a los cambios temporales de la esorrentía y a cambios en la cantidad y vías de flujo en eventos, ni como los episodios de esorrentía impactan sobre los flujos anuales de metales. Esta tesis se realizó con el propósito de establecer una base de referencia con respecto a la concentración, distribución y evolución temporal de cinco metales (Al, Fe, Mn, Cu, Zn) del río Corbeira (A Coruña), que aporte información acerca de la calidad del agua y de los factores que lideran el flujo de dichos elementos bajo distinto régimen de caudales (flujo base y eventos de esorrentía). Destaca la importante contribución de los eventos de esorrentía a la carga total de metales en el río estudiado, cuyo flujo está dominado por el flujo basal. Solo unos pocos eventos controlaron las cargas de metales exportadas en eventos. La variabilidad de las cargas de metales en eventos está regulada por el efecto de dos factores hidroclimáticos, que son la esorrentía directa y el volumen de precipitación.

RESUMO

Comprender os factores causantes da variabilidade da carga e concentracións de metais en conchas fluviais é un requisito para establecer estratexias de manexo sustentables da calidade da auga. Non está claro como a carga de metais en conchas relativamente prístinas responde aos cambios temporais do escoamento e a cambios na cantidade e vías de fluxo en eventos, nin como os episodios de escoamento impactan sobre os fluxos anuais de metais. Esta tese realizouse co propósito de establecer unha base de referencia con respecto á concentración, distribución e evolución temporal de cinco metais (Al, Fe, Mn, Cu, Zn) do río Corbeira (A Coruña), que achegue información acerca da calidade da auga e dos factores que lideran o fluxo dos devanditos elementos baixo distinto réxime de caudais (fluxo base e eventos de escoamento). Destaca a importante contribución dos eventos de escoamento á carga total de metais no río estudado, cuxo fluxo está dominado polo fluxo basal. Só uns poucos eventos controlaron as cargas de metais exportadas en eventos. A variabilidade das cargas de metais en eventos está regulada polo efecto de dous factores hidroclimáticos, que son o escoamento directo e o volume de precipitación.

ABSTRACT

Knowledge of the variation in the load and concentration of metals is a requisite to elaborate sustainable water quality management strategies. There is a lack of understanding of how metal loads in relatively pristine catchments respond to processes driving variability, for example, seasonal changes in runoff and changes in the amount and flow paths in storm events. This PhD Thesis was carried out with the purpose of establishing a baseline in relation to the concentration, distribution and temporal evolution of five metals (Al, Fe, Mn, Cu, Zn) in the waters of the Corbeira stream (A Coruña), which provides information about the water quality and the factors controlling flow of these elements under different flow regime (baseflow and storm events). The results highlighted the importance of storm events in the metal losses in the Corbeira stream, which was dominated by baseflow. Essentially, some few events control metal loads. Runoff and rainfall amount were hydroclimatic factors governing the metal loads at storm-event scale.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

De acuerdo con el reglamento de la Universidade da Coruña, la Tesis doctoral se ha estructurado por compendio de artículos de investigación. Consta de 3 artículos publicados en revistas indexadas en el Journal Citation Reports (SCI).

La Tesis comienza con los preceptivos *Resúmenes* en castellano, gallego e inglés. Sigue una *Introducción* general y a continuación *Justificación y Objetivos* en donde se introducen las motivaciones de la Tesis y se describen detalladamente los objetivos. Posteriormente sigue una sección dedicada al análisis del *Medio Físico del Área de Estudio* en la que se presentan las características geomorfológicas, edáficas y de usos del suelo, antropogénicas y climáticas de la cuenca estudiada. Seguidamente se expone la sección de *Material y Métodos* que se inicia con la metodología de adquisición de datos meteorológicos e hidrológicos, continua con el muestreo y análisis de aguas y finaliza con los procedimientos de cálculo de la carga y concentraciones de metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn) y otras variables geoquímicas, determinación del coeficiente de distribución de metales, cálculo del factor de enriquecimiento de metales en los sólidos en suspensión, y tratamiento estadístico de los datos. Sigue la sección de *Resultados y Discusión* que versa sobre los resultados de los artículos, los cuales se presentan como anexos (*Anexos 1 - 3*). Atendiendo a la coherencia temática y metodológica de los resultados, estos se agrupan en tres apartados principales, y en cada apartado se discuten los aspectos más relevantes de cada artículo, evitando la repetición de figuras y tablas que forman parte de los artículos. Los apartados principales de los resultados son:

1. Flujo de metales exportados de la cuenca del río Corbeira e influencia de las variables hidroclimáticas (artículo del Anexo 1). La discusión se estructura en base a tres escalas temporales: anual, estacional y eventos de lluvia-escorrentía. Se presenta el contexto hidrológico de la cuenca, se discute la variación anual y estacional de la carga de metales, se aborda el estudio de la descarga de metales durante episodios de escorrentía y se identifican los principales factores hidroclimáticos que afectan a la variabilidad de la carga de metales en eventos.

2. Identificación de variables ambientales y geoquímicas que rigen las concentraciones de metales en condiciones de flujo base y en eventos (*artículo del Anexo 2*). Se discute la variación temporal de las concentraciones de metales, así como su distribución entre las fases sólida y disuelta mediante el análisis del coeficiente de distribución. En ambos casos se aborda la discusión diferenciando entre dos condiciones hidrológicas: períodos de flujo base y de eventos. Se determina la influencia de diversas variables ambientales y geoquímicas sobre las concentraciones de metales y sobre el coeficiente de distribución de dichos metales.

3. Análisis sobre el origen de los metales contenidos en los sólidos en suspensión (*artículo del Anexo 3*). Se discuten los valores de los factores de enriquecimiento de los metales en los sólidos en suspensión en base a distintos valores de referencia utilizados para la normalización, que incluyen valores tomados de la bibliografía y valores locales.

Después de los resultados se presentan las **Conclusiones** obtenidas en los artículos de investigación, estructuradas siguiendo los apartados principales de los resultados. En el capítulo de **Bibliografía** se recogen las fuentes de las citas mencionadas en los diversos capítulos de la tesis, con la excepción de las que forman parte de los anexos.

Por último, se presenta una sección con los **Criterios de calidad de las publicaciones**, a la que siguen los **Anexos** compuestos por los 3 artículos que componen esta Tesis.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Gran parte de los recursos hídricos que existen se ven sometidos a una importante exigencia en cuanto a la explotación de acuíferos y utilización de ríos y embalses, para atender a las necesidades de consumo de casas, ciudades, granjas e industrias. El tema se complica aún más porque cada vez son mayores las demandas para conservar el agua de ríos y corrientes en su estado natural, con el objeto de proteger el medio ambiente, la pesca y la vida silvestre.

El agua constituye un elemento esencial para la vida y para las actividades económicas. De hecho, ningún recurso es más abundante ni más necesario para el humano que el agua, que cubre tres cuartas partes de la superficie de la Tierra. A pesar de la abundancia global del agua, su distribución es muy desigual, lo que crea constantemente problemas locales. La problemática es debida a que o bien existe demasiada o demasiado poca para satisfacer nuestras necesidades. Incluyendo las aguas superficiales, el porcentaje de agua utilizable directamente por el hombre representa el 0,65 % del total de agua existente.

En un planeta modelado por el agua, los ríos sólo albergan una fracción pequeña del total del agua, 2000 km³, cifra menor que la de cualquier otro compartimento. A pesar de la aparente modestia de los caudales que transportan, los ríos tienen una enorme importancia por conectar las cuencas terrestres con la atmósfera y con el mar. De esta forma, además de agua, conforman un efectivo medio de transporte de sales, sedimentos, organismos, y las complejas reacciones químicas y biológicas que se producen en los cauces fluviales son responsables en parte de las características químicas del agua retenida en los grandes reservorios, como lagos y océanos (Elosegui y Sabater, 2009).

El conjunto continuo de agua que, bajo diferentes formas, circula por el sistema atmósfera-hidrosfera-litosfera constituye el ciclo hidrológico. Este concepto implica la transferencia de agua de unas zonas a otras. La fase de evaporación y/o transpiración, seguida de condensación y posterior precipitación, aseguran el continuo abastecimiento y hacen del agua un recurso renovable.

1.1. PRECIPITACIÓN Y ESCORRENTÍA

El ciclo hidrológico describe la interrelación entre las diversas formas en las que se encuentra el agua. Se puede resumir el ciclo hidrológico, entendido de manera global, en un diagrama que permite ubicar la posición de las diferentes partes que componen el sistema (Figura 1.1).

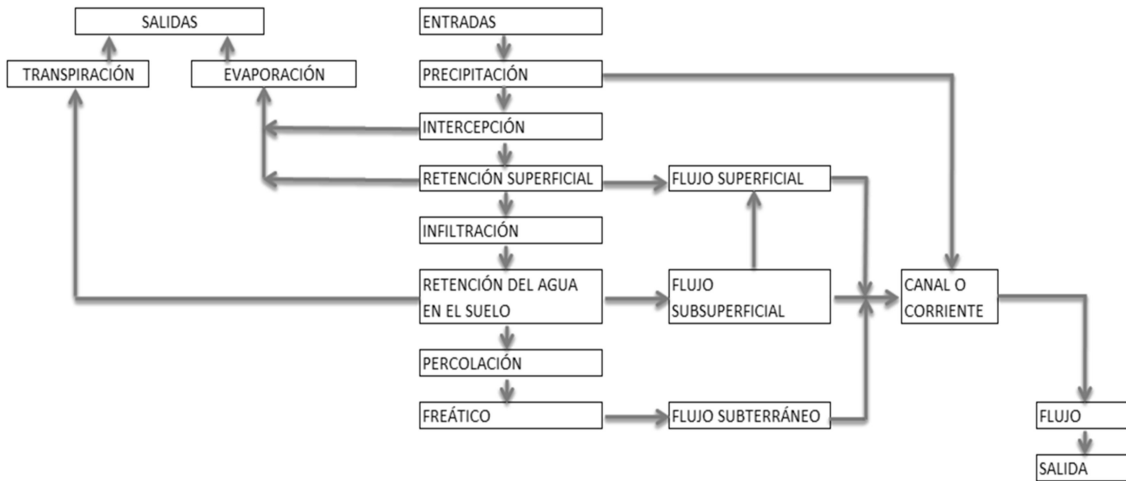


Figura 1.1. Modificación del esquema general del ciclo hidrológico según Newson y Hanwell (1982).

El término balance hídrico fue utilizado en 1944 por el meteorólogo C.W. Thornthwaite para describir el balance entre las entradas de agua, bien por lluvia o nieve, y las salidas por evapotranspiración, recarga de acuíferos y caudales. El balance puede elaborarse a escala de perfil de suelo o de cuenca de drenaje. En una pequeña cuenca de drenaje, puede expresarse según la ecuación:

$$P = I + AET + OF + \Delta SM + \Delta GWS + GWR$$

donde P es la precipitación; I, la interceptación; AET, la evapotranspiración real; OF, el flujo o escorrentía superficial; ΔSM , cambios en la humedad del suelo; ΔGWS , cambios en el nivel freático; y GWR, la escorrentía subterránea.

A continuación se hace una breve referencia a la precipitación y a la escorrentía por ser estas dos componentes del ciclo hidrológico las que ejercen una influencia más directa en la liberación y transporte de metales desde los suelos del área de drenaje al cauce fluvial.

1.1.1. PRECIPITACIÓN

Es uno de los componentes primarios del ciclo hidrológico, cuya cuantificación es clave. Engloba todas las aguas meteóricas que caen sobre la superficie terrestre, sea en forma líquida o sólida; su medida se refiere a la “cantidad de agua líquida equivalente”. La precipitación está relacionada con masas de aire húmedas que ascienden por diferencia de densidad, provocando la sobresaturación (por deslizamiento sobre obstáculos orográficos, por deslizamientos sobre “masas de aire”, convección térmica, enfriamiento por expansión adiabática, mezcla de masas de aire frías con calientes...). La mayor parte de las precipitaciones son en forma de nieve o lluvia, pero existe una parte de la humedad atmosférica que precipita de forma imperceptible; se denomina rocío a la fina película de agua formada por condensación, en contacto con el suelo o con los objetos enfriados por radiación. Otra fuente de condensación es la niebla, que en áreas de montaña puede alcanzar valores considerables (Aparicio, 2001).

La precipitación es un proceso discontinuo, su distribución tanto en tiempo como en espacio es sumamente variable. Los parámetros básicos a considerar en un proceso de lluvia son: volumen total de precipitación, duración, intensidad y tiempo entre precipitaciones sucesivas (Martínez, 2005).

La precipitación contribuye a varios procesos de almacenamiento y flujo tal como se ilustra en la Figura 1.2. El eje vertical de la figura representa la tasa a la cual el agua, en cada uno de los procesos mostrados y en cada instante fluye o se almacena. Inicialmente, una gran proporción de la precipitación queda retenida o bien en la vegetación o bien se almacena en las pequeñas depresiones del terreno, pudiendo infiltrarse y generar reservas de agua en el suelo o bien rebosar y generar escorrentía superficial. La precipitación que se convierte en caudal puede llegar al canal mediante la escorrentía superficial, el flujo subsuperficial o ambos (Chow *et al.*, 1994).

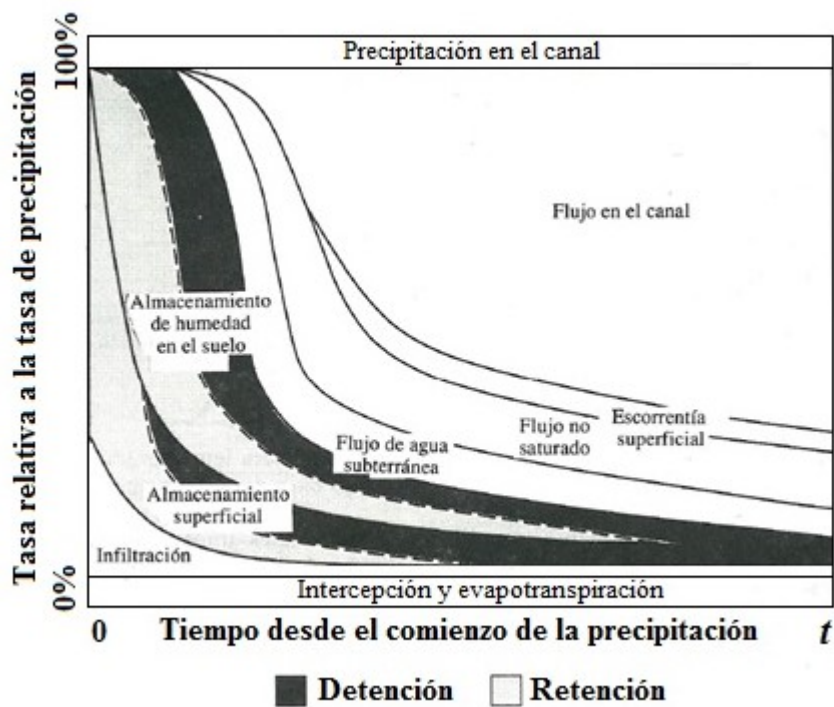


Figura 1.2. Esquema de la distribución de la precipitación en una cuenca durante una tormenta (Chow *et al.*, 1994).

1.1.2. ESCORRENTÍA

Se denomina escorrentía o aportación de un río en un punto concreto (estación de aforo) al volumen de agua que pasa por ese punto en un determinado periodo de tiempo. Una parte de la escorrentía corresponde a la fracción de lluvia que circula directamente por la superficie del terreno hasta alcanzar el cauce (*escorrentía superficial*), mientras que otra parte puede haberse originado a partir de la infiltración y el transporte horizontal a través de los primeros decímetros del terreno (*flujo subsuperficial o hipodérmico o flujo rápido*) hasta su desembocadura en el río, en tanto que otra parte se puede infiltrar verticalmente y percolar hasta alcanzar el acuífero y aflorar también en los cursos superficiales o manantiales (*escorrentía subterránea*), aunque su aparición suele ser más tardía (mayor tiempo de residencia). El agua subterránea mantiene el caudal de los ríos durante los periodos de estiaje.

Los picos o variaciones bruscas del flujo superficial y subsuperficial se conocen como *escorrentía directa o flujo rápido o caudal evento*, mientras que el flujo con pocas

variaciones en los periodos sin lluvia se denomina *flujo base* (Muñoz y Ritter, 2005), presentando, de este modo, dos fases bien diferenciadas en la constitución de un hidrograma, es decir la representación del registro de caudales circulantes en función del tiempo (Figura 1.3). El caudal total de una cuenca que coincide con la escorrentía total está formado por cuatro componentes: escorrentía superficial, subsuperficial, subterránea y también por la precipitación directa sobre las superficies del agua libre. Este volumen es muy pequeño y se engloba dentro del término de escorrentía superficial.

Las aguas de escorrentía, a su vez, se verán influenciadas por distintos factores de la cuenca, principalmente por la permeabilidad del suelo, la intensidad de la lluvia, la pendiente del terreno, su rugosidad (resistencia), etc., por lo que la transformación de lluvia en escorrentía raramente sigue una relación directa. En este sentido cabe señalar que la infiltración tiene gran importancia en los procesos de escorrentía como respuesta a una-precipitación dada en una cuenca, puesto que, dependiendo de su magnitud, lluvias de iguales intensidades, pueden producir caudales diferentes.

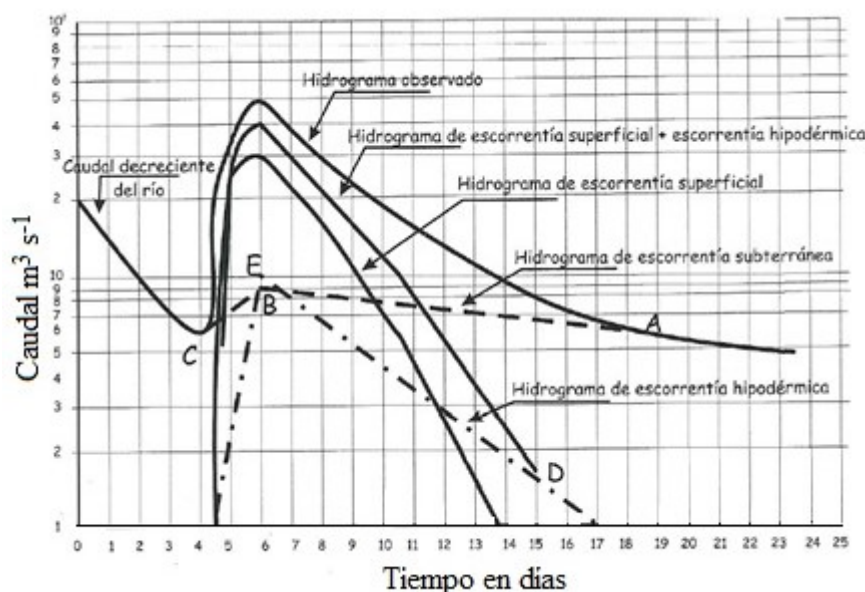


Figura 1.3. Descomposición de un hidrograma, según el método de Barnes.

1.2. FACTORES DE CUENCA Y CAUSAS DE VARIABILIDAD

Una cuenca hidrográfica es el área del terreno que drena hacia una corriente en un lugar dado. En esta área se presenta una divisoria de aguas, la cual, es una línea que

separa la superficie de tierra cuyo drenaje fluye hacia un río dado de las superficies de tierra cuyos desagües corren hacia otros ríos (Figura 1.4).

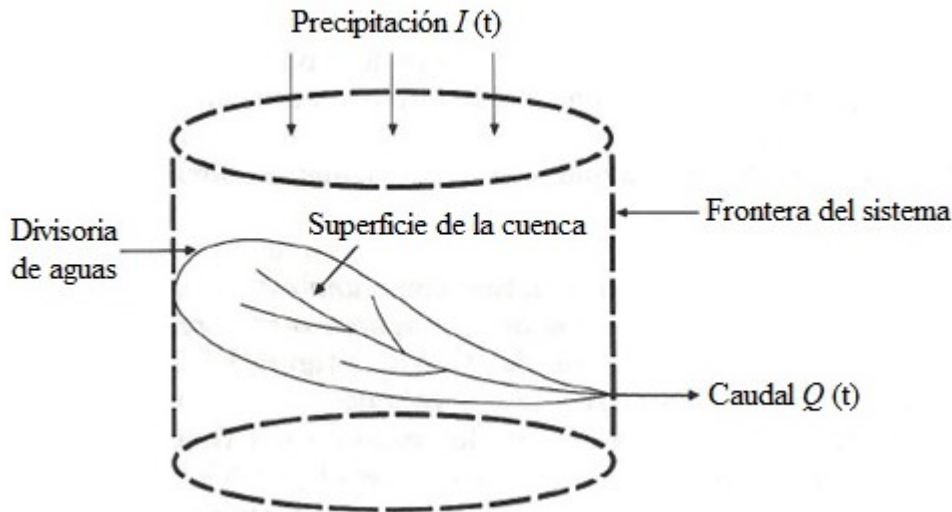


Figura 1.4. La cuenca como un sistema hidrológico (Chow *et al.*, 1994).

La estructura y funcionamiento de una cuenca determinada son reflejo de un conjunto amplio de factores y procesos geológicos, topográficos, climáticos y bióticos. Su descripción forma lo que Heathcote (2009) denomina *inventario de la cuenca*. Dentro de estos factores de cuenca que tienen una especial relevancia sobre los ecosistemas fluviales se engloban entre otros: el clima, que marca la disponibilidad de agua y tipo de vegetación, escorrentía, erosión y modelado del paisaje; la litología que determina el tipo de suelo y la composición química del agua. La estructura geológica (fallas, pliegues,...) que condiciona la distribución del agua (superficial, subterránea); la vegetación estabiliza los márgenes, favorece la diversidad de hábitats y alimenta a los ríos con materia orgánica; el régimen hidrológico y la diversidad hidráulica influyen sobre las comunidades acuáticas. Otro factor relevante es el sistema social y económico, puesto que son parte integrante del ecosistema cuenca, que afectan a la salud de los ríos. Comprenden acciones económicas y actitudes a la hora de gestionar la cuenca (Elosegui y Sabater, 2009).

En la tabla que sigue (Tabla 1.1), se detallan las características de los ríos especialmente ligadas a los factores de cuenca (Elosegui y Sabater, 2009):

Tabla 1.1. Características de los ríos ligadas a los factores de cuenca.

CARACTERÍSTICAS	SIGNIFICADO O REPERCUSIÓN
Caudal fluvial	Es importante tanto la diversidad hidráulica dentro del cauce como la estabilidad de los patrones hidrológicos.
Aguas subterráneas	Contribuye al mantenimiento del caudal basal. La pérdida y la contaminación de los acuíferos son los problemas más graves del agua.
Temperatura del agua	Determina la distribución de los organismos. Muy variable, tanto en el espacio (por ejemplo, cobertura riparia), como en el tiempo (variación nictemeral, estacional...)
Oxígeno disuelto	Uno de los factores más importantes para los organismos.
Carga de materia inorgánica disuelta	La conductividad, la dureza y la alcalinidad aumentan, a la vez que su inercia química, a medida que lo hace el área drenada.
pH	Refleja el tipo de sustrato geológico y la actividad biológica. Aumenta cuando las tasas fotosintéticas son altas y disminuye en condiciones de intensa descomposición.
Nutrientes	Elementos esenciales para los organismos. Muchas actividades humanas son fuente de nutrientes (eutrofización cultural). En cuencas tupidas, el fósforo limita más que el nitrógeno.
Sólidos en suspensión	Proviene de la erosión, restos orgánicos de origen muy diverso y plancton. Afectan a los organismos, alteran sus hábitats y limitan el uso del agua para diversos fines.
Materia orgánica	Condicionada por las entradas desde las zonas riparias, la producción en el cauce y el transporte. Las alteraciones de la cuenca pueden cambiar su origen, composición y abundancia.
Elementos Tóxicos	Metales pesados y otras sustancias tóxicas usados por el hombre se acumulan en las aguas y en los organismos.
Productores primarios	Macrófitos y perifiton están condicionados por la luz, velocidad de la corriente, nutrientes y sustrato.
Animales	Macroinvertebrados, papel en la transferencia de energía y son indicadores de la salud del sistema acuático. Su distribución refleja cambios de las fuentes de alimento disponible. Los peces tienen repercusión económica y recreativa. La distribución de sus comunidades está influida por la T °C, el oxígeno disuelto y la velocidad de la corriente.
Agentes patógenos	Muchos pueden afectar a la salud humana (virus, bacterias y parásitos). Proviene particularmente de aguas no tratadas. Sus niveles en las aguas son muy variables y difíciles de correlacionar con otros indicadores biológicos.

Para poder discernir la potencialidad de funciones o usos de los recursos hídricos dentro de una cuenca es necesario evaluar la situación en la que se encuentran, y los impactos de las actividades humanas actuales o previstas (Allan y Castillo, 2007). La mayoría de las aguas corrientes dista mucho de encontrarse en la situación originaria, por lo que los procesos que ocurren en los cauces están condicionados por las modificaciones que introduce el hombre en la cuenca.

1.3. LA EROSIÓN HÍDRICA

La erosión del suelo, que causa la pérdida de suelo y deteriora la calidad de las aguas, es el problema ambiental más importante que se presenta en diversos lugares del planeta y en particular en el territorio español, problema que se agrava en las regiones semiáridas, en donde el agua es un recurso escaso.

La escorrentía y la erosión hídrica causan impacto en la calidad de las aguas fluviales por cuanto arrastran materiales disueltos o en forma particulada desde los suelos hacia los cauces. Estos procesos son altamente variables en el espacio y en el tiempo por lo que sus efectos sobre las aguas también lo son. Se generan después del encharcamiento y acumulación de agua en la superficie del terreno, ya que el efecto de la gravedad hace que el agua se mueva rápidamente pendiente abajo. El flujo no es siempre uniforme, puede ser muy variable, llegando incluso a desaparecer en aquellas zonas más permeables o acumularse en pequeñas depresiones o ralentizarse frente a un obstáculo. Cuando el flujo de escorrentía se concentra y es capaz de transportar una mayor cantidad de material, da lugar a regueros. Cuando la incisión en el terreno es de mayor sección aparecen las cárcavas (Almorox *et al.*, 2010) cuya remoción y transporte de materiales hacia los cauces es superior a la de los regueros.

1.4. CALIDAD NATURAL DEL AGUA Y FUENTES DE CONTAMINACIÓN

Las aguas naturales van a contener en su seno una amplia variedad de sustancias o especies químicas, a causa fundamentalmente de su gran capacidad disolvente y reactiva y de su potencial erosivo. En la composición de las aguas naturales van a influir una serie de variables, como son: el tipo de agua de que se trate (marina, lacustre, superficial,

subterránea, hielo, lluvia), el material geológico y el tipo de terreno en el que se encuentre o atravesase, la temperatura y presión del medio, la época del año, etc. (Orozco *et al.*, 2004).

En las aguas naturales se presentan una serie de componentes, tales como gases, iones, especies ácidas, especies inorgánicas, materia orgánica. Asimismo, se encontrarán especies en suspensión o en estado coloidal, que según su naturaleza, podrán ser de carácter mineral (arcillas, arenas), orgánico, o poseer vida propia (algas, bacterias, virus,...).

En la mayoría de los casos, la calidad natural de las aguas representa el estado más puro de las aguas, tratándose de aguas prístinas (no contaminadas). La degradación de la calidad de las aguas tiene lugar como consecuencia de la aparición de procesos contaminantes. Las fuentes de contaminación que afectan a la calidad de las aguas se han definido de acuerdo a la procedencia de los contaminantes, como fuentes puntuales y fuentes difusas.

Las cargas contaminantes de origen puntual son fácilmente visibles y medidas, causan impactos significativos y pueden ser combatidas con medidas tecnológicas o reguladoras. El flujo y la contaminación de estas fuentes puede variar, sin embargo, en la mayoría de los casos son descargas relativamente constantes a lo largo del tiempo. La variabilidad, que no es muy grande (dentro de un orden de magnitud) no está altamente relacionada con factores meteorológicos, por lo tanto, su máximo impacto tiene lugar en periodos de flujo bajo, cuando la dilución es más baja. En contraste, las cargas contaminantes de origen difuso, carecen generalmente de puntos definidos o identificables de descarga y realizan su entrada en el medio ambiente en pequeñas cantidades y a través de un elevado número de puntos, es decir, es el resultado de muchas actividades con una amplia distribución espacial. Su entrada en la aguas se realiza a intervalos intermitentes principalmente relacionados con los eventos de precipitación (Novotny *et al.*, 2010). Como ejemplo de fuentes difusas se tiene la agricultura, ganadería, las comunidades rurales e incluso pequeñas unidades industriales (FAO, 1997).

1.5. METALES PESADOS

Aunque no completamente satisfactorio desde un punto de vista químico (Duffus, 2002) el término metales pesados es el término más ampliamente reconocido y utilizado para designar, tanto los metales pesados en sentido estricto, es decir el extenso grupo de elementos metálicos con una densidad atómica superior a 5 g cm^3 , como los elementos traza que presentan una problemática similar en aguas.

Algunos metales pesados son esenciales para la vida y otros son beneficiosos, pero muchos son altamente tóxicos (Nordberg *et al.*, 2014). Así pues, debe alcanzarse un equilibrio entre un exceso y un defecto en lo que se refiere a los metales esenciales. La toxicidad de los metales pesados es muy variable, dependiendo, entre otras cosas, del estado en que se encuentra el metal, disuelto o en suspensión, estado de oxidación del mismo, si se encuentra en forma iónica o de complejo (cuanto más fuerte es el complejo del metal más baja será su toxicidad a una concentración dada), o adsorbido, etc.

El comportamiento de los metales pesados en el medio acuático está bien definido. Son biorrefractarios, es decir, tienden a persistir en el medio ambiente indefinidamente, por lo que presentan una amenaza más seria que los compuestos orgánicos, que pueden ser más o menos persistentes. Además, aunque la concentración de uno de estos metales en el agua suele ser muy pequeña, el mayor peligro para el medio ambiente en general es la posibilidad de que sufra bioconcentración. Este fenómeno tiene lugar debido a la capacidad de algunos microorganismos de concentrar los metales pesados. De esta manera se introducen en la cadena trófica, concentrándose a cada paso, y pudiendo llegar por esta vía hasta el hombre en cantidades peligrosas.

1.5.1. ORIGEN DE LOS METALES EN EL MEDIO FLUVIAL

En el medio fluvial y en otros sistemas acuáticos continentales como lagos, embalses, etc., los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos.

El contenido de metales pesados de un suelo libre de interferencia humana, depende de la composición de la roca madre y de los procesos erosivos sufridos por los materiales

que lo conforman (Kabata - Pendias y Szteke, 2015). La acción de los factores ambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las distintas concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en un sistema fluvial, siendo normalmente muy lentas las variaciones de concentración que se producen por esta vía. En la Tabla 1.2 se muestra la concentración media de algunos metales en distintos tipos de rocas, en la Tabla 1.3 el contenido medio en suelos y corteza terrestre, y en la Tabla 1.4 la concentración promedio de metales disueltos, a nivel global, en aguas de ríos prístinas.

Tabla 1.2. Concentraciones medias de metales (mg kg^{-1}) en diferentes tipos de rocas (¹Krauskopf, 1967; ²Cannon, 1978).

	ROCAS ÍGNEAS			ROCAS METAMÓRFICAS		ROCAS SEDIMENTARIAS	
	Ultra máficas	Basaltos	Granitos	Esquistos	Esquistos bituminosos	Calizas	Areniscas
Al¹		79400	74300	80000			
Fe²	94000	86500	14000-30000	47200	20000	3800	9800
Mn¹		1280	195	850		620	10-100
Cu²	15	90	15	50	70	4	2
Zn²	40	110	40	90	100	20	16

Tabla 1.3. Contenido medio de metales en suelos y rocas de la corteza terrestre y el factor de enriquecimiento del suelo (FE) (Sposito, 1986). Los datos pertenecen a muestras tomadas en EEUU, a 0,2 m de profundidad en suelos minerales no contaminados.

	Al	Fe	Mn	Cu	Zn
Suelo (mg kg^{-1})	72000	26000	550	25	60
Corteza terrestre (mg kg^{-1})	82000	41000	950	50	75
FE	0,88	0,63	0,58	0,50	0,80

En un cauce fluvial libre de contaminación, la concentración de la fracción disuelta de los metales objeto de estudio se detalla en la tabla que sigue a continuación.

Tabla 1.4. Concentraciones promedio mundiales de metales traza en disolución en ríos no contaminados (Meybeck *et al.*, 1992).

	Al	Fe	Mn	Cu	Zn
Concentración disuelta ($\mu\text{g L}^{-1}$)	40	50	10	1,4	0,2

La contaminación de origen antropogénico es la procedente de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. Se produce fundamentalmente a través de los procesos industriales y minería, pero incluso aunque no se trate de sus fuentes más importantes, también pueden estos contaminantes alcanzar los cursos fluviales procedentes de actividades agrícolas y ganaderas, entre otras.

La entrada de metales a los sistemas agrarios tiene diferentes orígenes, siendo los más destacados, la deposición atmosférica y la aplicación de distintos tipos de plaguicidas y fertilizantes entre los que se encuentran los fertilizantes químicos, estiércoles, purines, compost y lodos de depuradoras, así como productos del lavado y desinfección de las granjas (Pomares y Canet., 2001; De Vries *et al.*, 2002; Xue *et al.*, 2000; Novotny *et al.*, 2010; Taboada-Castro *et al.*, 2012a).

Generalmente, excepto en zonas muy poco afectadas por el hombre, las descargas antropogénicas son las responsables habituales de las alteraciones bruscas en la concentración de metales en los ríos.

1.5.2. VÍAS DE ENTRADA DE METALES AL MEDIO ACUÁTICO

Los metales presentan tres vías de entrada en un sistema acuático (Figura 1.5):

1. La vía atmosférica, producida por la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos.
2. La vía terrestre. La entrada de metales a los ríos se ve fuertemente afectada por las lluvias y las rutas que estas aguas siguen hasta llegar al río. Como se indicó anteriormente, la lluvia genera escorrentía superficial y subsuperficial que junto con

las aguas subterráneas conforman las principales entradas de metales a los ríos. El predominio de una u otra vía de transporte dependerá de la naturaleza del metal, así como de las propiedades del suelo, condiciones climáticas, características topográficas e hidrológicas de la cuenca, etc. (Xue *et al.*, 2003; Basta y McGowen, 2004). El aporte de elementos a partir de esta fuente no se basa únicamente en la composición natural de las aguas de lluvia, sino en la que adquieren durante su recorrido por la tierra al interactuar con los suelos. En periodos de estiaje destaca el efecto de las aguas subterráneas, mientras que en época de alto flujo es la escorrentía la que más afecta a las concentraciones de metales en los cursos fluviales, así como en la forma en la que aparecen. Las aguas de escorrentía promueven el arrastre de material particulado en suspensión, con el consiguiente aumento de metales asociados a los sólidos (Palleiro *et al.*, 2014b). Así pues, para entender la variabilidad de los niveles de metales en el agua fluvial es importante considerar la variación en el caudal del río, así como la distribución de metales entre la fase disuelta y la particulada.

3. Vía directa de entrada de metales, consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

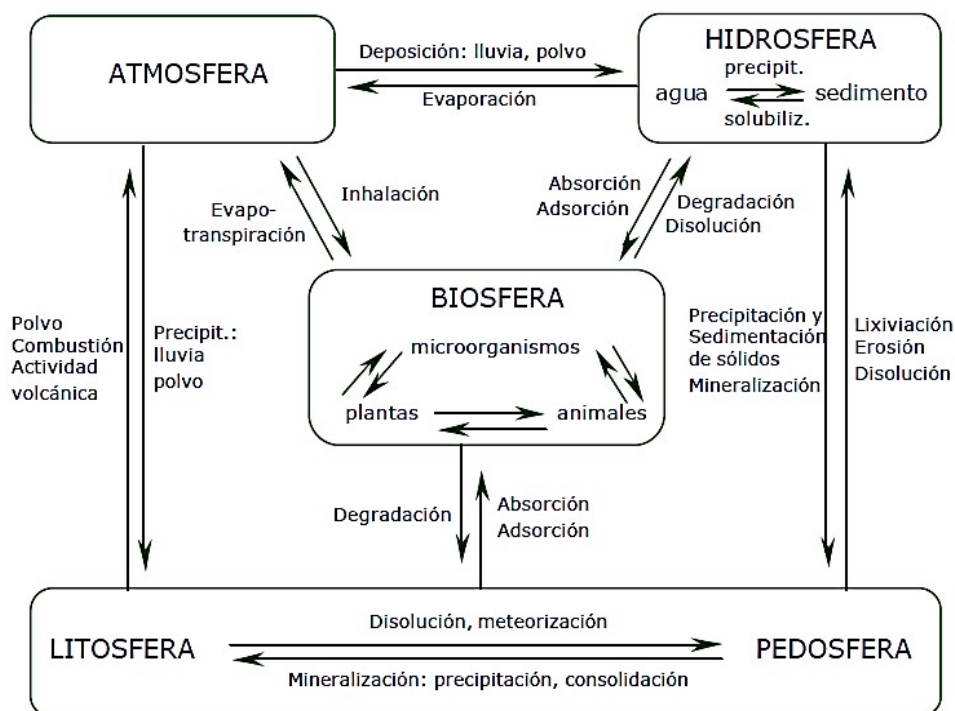


Figura 1.5. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados (Rozas, 2001).

1.5.3. FORMAS Y COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL MEDIO ACUÁTICO

Los ríos son sistemas con una gran capacidad para transportar cargas significativas de materiales. La química de las aguas fluviales viene determinada por la interacción entre factores climáticos, edáficos, geomorfología de la cuenca, deposición atmosférica, actividad antropogénica del área e hidrología de la cuenca (Jarvie *et al.*, 2002; Buck *et al.*, 2004).

Cuantitativamente, los elementos traza son insignificantes dentro de la composición química del suelo, pero son esenciales como micronutrientes para los organismos. Aunque los metales principalmente presentan un origen geoquímico, su distribución a lo largo del perfil del suelo va a sufrir variaciones debido, por ejemplo, al impacto de factores externos como prácticas agrícolas, fenómenos de contaminación que provocan la acumulación de elementos traza en las capas superficiales del suelo.

Entre los parámetros que influyen en los procesos de transporte y movilización de metales en el suelo se encuentran entre otros: el pH, contenido y tipo de minerales de la arcilla, materia orgánica, presencia de óxidos e hidróxidos de Al, Fe y Mn (Novotny *et al.*, 2010). Los metales pueden ser transportados a los cauces fluviales a través de fenómenos de escorrentía, o bien, percolar a capas más profundas del suelo alcanzando los cauces de aguas subterráneas, originando la contaminación de sistemas acuáticos (Keller *et al.*, 2002).

Los metales pesados pueden encontrarse en el agua en forma de solución verdadera o en forma insoluble. En el primer caso pueden estar en forma de iones o sales, bajo forma molecular o iónica, como iones simples, complejos o hidratados, pares de iones, etc. La forma insoluble estará, bien como materia en suspensión, bien adsorbida por otras partículas orgánicas o inorgánicas de granulometría variable que se encuentran en suspensión, o incorporadas a la biomasa por sorción, o bien precipitada. Cada una de estas formas tiene un comportamiento propio.

En general, las formas iónicas libres y complejadas del metal se encuentran en estado de disolución. Aún hallándose a bajas concentraciones con respecto a los otros

compartimentos son de vital importancia en cuanto que son los elementos biodisponibles para la biota acuática.

La mayor parte de los metales dentro del curso fluvial se encuentran inmovilizados en los sedimentos, estando el 97 % de la masa transportada al océano asociada a ellos (Gibbs, 1977). Inmovilizado, el efecto del metal pesado sobre la vida acuática es bajo ya que de esta forma son menos biodisponibles.

Los metales que aparecen en las aguas continentales con una componente particulada importante casi siempre presentan una relación positiva de sus concentraciones con el aumento del flujo. Esta relación está probablemente ligada al incremento de la turbidez y la carga de sólidos en suspensión asociadas a los picos de flujo. De todas formas, algunos estudios muestran una considerable dispersión en las relaciones entre la concentración total de estos metales, el flujo y los sólidos en suspensión (Neal *et al.*, 1997, Jarvie *et al.*, 2002; Waeles *et al.*, 2015; Miller, 2016).

La interacción entre los factores físico-químicos del medio y los sedimentos afecta a la movilización de los metales y por tanto a su disponibilidad para los organismos acuáticos. De acuerdo con Tack (2010) entre otros, la movilización está producida por la presencia de quelatos orgánicos y otros factores tales como:

1. Aumento de la fuerza iónica del medio, provocada por cationes alcalino y alcalino térreos que compiten con los iones metálicos adsorbidos por la materia suspendida.
2. Cambios en las condiciones redox.
3. Cambios en el pH del medio.
4. Movilización de metales por acción microbiana.

1.5.4. ALUMINIO, HIERRO, MANGANESO, COBRE Y ZINC

El *aluminio* es un metal con una amplia distribución en la naturaleza, siendo el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, conformando más de un 8 % de ésta. El principal mineral de aluminio es la bauxita, formado por óxido de Al hidratado. También se puede encontrar Al en rocas ígneas silicatadas como micas, anfíboles,

feldespatos y feldespatoides (Hem, 1985). Debido a su elevada abundancia, este elemento en su fuente natural muchas veces es más abundante que derivado de una fuente antropogénica.

El **hierro** es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre. La mayoría de los minerales de Fe forman sulfatos (como la pirita o la calcopirita), óxidos e hidróxidos como la magnetita, carbonatos como la siderita y silicatos como el olivino. De este elemento destaca el estado de oxidación: Fe^{++} y el Fe^{3+} . En sistemas acuáticos, este elemento se puede encontrar en forma disuelta, resultando biodisponible para los microorganismos. En este caso, se encuentra en muy baja concentración. Además, se puede encontrar como coloides o unido a partículas. Debido a la insolubilidad de los óxidos de Fe^{3+} , la concentración de hierro en el agua natural es generalmente baja. Su solubilización en agua va a estar favorecida por las condiciones ácidas y reductoras, mientras que las condiciones básicas y oxidantes favorecen su precipitación. La formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no produce solo la inmovilización del hierro que se encuentra en forma de coloides, sino que se encarga de retener los metales pesados precipitándolos (Adriano, 2001). De este modo, ambientes reductores que aumenten la solubilización de Fe, no sólo hace más disponible este elemento, sino a otros metales como el Zn, Cr y Ni que puede tener efectos tóxicos sobre la flora y fauna dulceacuícola.

El **manganeso** está ampliamente distribuido como un componente de muchos minerales silicatados. Dentro de los minerales más importantes que contienen Mn destaca la manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), pirolusita (MnO_2) o psilomelana ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Puede encontrarse en todos los estados de oxidación, desde Mn^{++} y Mn^{7+} . La solubilidad del Mn es dependiente de una combinación pH-Eh. Las condiciones reductoras favorecen la solubilización del Mn, por lo que en general, las aguas subterráneas son las que poseen una mayor concentración de Mn disuelto. Por el contrario, condiciones oxidantes y pH básicos favorecen su precipitación. En aguas naturales, el Mn soluble, que se encuentra en un estado de oxidación +2 precipita a MnO_2 (estado de oxidación +4) ante ascensos de pH. A pesar de su amplia distribución sobre la corteza terrestre, su presencia en forma disuelta en el agua natural es baja, aunque esta concentración puede incrementarse cuando el Mn^{++} es formado bajo condiciones anóxicas y en aguas ácidas (Uren, 2013).

El **cobre** es un elemento abundante en la corteza terrestre estimándose en el rango de 30 ppm. Se encuentra en la naturaleza libre y combinado. En soluciones acuosas, el Cu puede presentarse en la forma de Cu^{++} o Cu^+ , pero las condiciones redox en aguas oxigenadas y la tendencia del Cu^+ a Cu^{++} , favorece la existencia de las formas más oxidadas. Tiene tendencia a concentrarse en los óxidos de Mn sedimentados y en fracciones minerales de arcilla, pero en especial se asocia al carbono orgánico. En ausencia de materia orgánica, el ion Cu^{++} precipita como hidróxido al pH al que suele encontrarse el agua de una corriente fluvial, además puede precipitar como CuCO_3 . Aún en ausencia de ligandos orgánicos, una parte puede formar complejos con iones OH^- y CO_3^- (Oorts, 2013).



También debe señalarse, que el ion Cu^{++} tiene mucha facilidad en adsorberse sobre partículas sólidas en suspensión e incorporarse rápidamente al sedimento.

El **zinc** en las aguas superficiales, se encuentra en forma inorgánica, iónica o coloidal, siendo las especies más frecuentes Zn^{++} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$ y ZnCl_3^- . Sus compuestos poco solubles (hidróxidos y carbonatos) tienen la capacidad de adsorberse fuertemente sobre sedimentos y lodos en el fondo del lecho de los cauces hídricos (Marín, 1996). Este elemento puede presentar niveles significativos en el medio acuático debido a las deyecciones de animales y personas. El Zn es utilizado en una amplia variedad de ámbitos. En agricultura, se emplea como insecticida, como componente de superfosfatos y también como raticida.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La protección de los recursos hídricos es un tema que día a día cobra mayor importancia dado el gran problema que la degradación de este recurso representa para la humanidad. Los metales pesados de origen natural generalmente se encuentran en concentraciones muy bajas en los sistemas fluviales y proceden de los procesos de meteorización, erosión y transporte que tienen lugar en la cuenca (Nystrand *et al.*, 2012). El grado de alteración de las aguas fluviales en cuencas rurales se debe fundamentalmente a acciones humanas ligadas a la agricultura (uso de fertilizantes químicos, abonos orgánicos y pesticidas), ganadería y a la explotación forestal, que pueden modificar el ciclo hidrológico y los ciclos biogeoquímicos globales (Spiro y Stigliani, 2004). Elevadas concentraciones de metales en las aguas superficiales constituyen un peligro para sus consumidores y para los animales y vegetales que viven en su seno, debido a que son biorrefractarios y bioacumulables en la cadena alimentaria, y en ciertos casos, poseen una elevada toxicidad incluso a bajas concentraciones (Yilmaz *et al.*, 2010).

La carga de metales en el sistema fluvial depende de la contribución relativa de las masas de agua que se incorporan al cauce (escorrentía, agua subsuperficial y agua freática) y de las complejas interacciones que ocurren en la cuenca de drenaje. Es ampliamente reconocido que la exportación de metales varía notablemente de unas cuencas a otras en función no sólo de los usos del suelo, del manejo agrícola, del tipo y cantidad de fertilizantes aplicados, sino también de las características climatológicas e hidrológicas de las cuencas. Diversos autores relacionan la variabilidad en la calidad del agua con el tamaño de la cuenca y, en general, atribuyen a los cursos de agua de pequeñas cuencas una mayor variabilidad espacial y temporal que a los de grandes cuencas (Nagorski *et al.*, 2003; Temnerud y Bishop, 2005; Buffam *et al.*, 2007). Asimismo, la exportación de metales muestra una amplia variabilidad dentro de una misma cuenca. Por ejemplo, para una precipitación determinada la exportación de metales puede resultar extremadamente diferente en distintas épocas del año.

En general, se admite que el riesgo de pérdidas de metales desde los suelos a las aguas viene determinado por una amplia variedad de factores tanto naturales, tales como la geología, naturaleza del metal, el tipo de suelo, la topografía, las condiciones

climáticas, la hidrología (Neal *et al.*, 2006), la extensión y conectividad de las áreas fuente de metales con el arroyo (que pueden verse modificadas por la acción humana) como por factores antropogénicos, entre los que cabe citar el uso del suelo y la rotación de cultivos, la aplicación de purines y de otros fertilizantes, así como la cantidad y el método de aplicación de los mismos (Xue *et al.*, 2003; Basta y McGowen, 2004). En definitiva, la cantidad de metales exportados de una cuenca se encuentra asociada tanto a los factores implicados en las pérdidas de metales desde los suelos como a los relacionados con el transporte hasta el punto de medida. En este sentido despierta interés estudiar el río dentro de su cuenca como paso previo a la gestión integrada y sostenible de los recursos hídricos, tal como subrayó Hynes (1975).

Los procesos hidrológicos afectan al destino de los metales en los sistemas acuáticos; ellos proveen las principales rutas de transporte y el medio para la mayoría de los procesos de transformación química y biológica. También proporcionan, a través de la erosión y la lixiviación, la base natural o geoquímica de materia particulada y disuelta contenida en las aguas superficiales y subterráneas.

La dinámica y distribución de metales en el sistema acuático no es fácil de entender, puesto que su comportamiento varía de un lugar a otro y con el tiempo debido a la composición química del agua, variabilidad en las concentraciones en el material en suspensión y a los complejos procesos hidrodinámicos (Salomons y Förstner, 1984; Warren y Haack, 2001).

En los ríos, los metales se transportan generalmente en forma disuelta y unidos a los sedimentos en suspensión (SS), si bien en la práctica suele ocurrir que los contenidos son mucho más elevados en las fases sólidas que en forma totalmente disuelta, especialmente bajo condiciones de pH neutro. Las partículas presentes en el medio hídrico natural responden a una amplia diversidad: partículas minerales (arcillas y oxihidróxidos metálicos entre otros), humus, sustancias orgánicas, restos finamente divididos de organismos, sustancias inorgánicas, etc. Esto, unido a las características físicas, químicas y biológicas del medio conlleva a que las formas de metales presentes en el agua no sean todas igualmente tóxicas, móviles o biodisponibles. Cambios en las condiciones físico-químicas del medio pueden causar su liberación a la fase disuelta y volverse más biodisponibles (Brunel *et al.*, 2003; Roussiez *et al.*, 2013). Por lo tanto, incluso con

escenarios de carga reducida, los efectos potenciales de los metales liberados de los compartimentos sedimentarios se pueden agravar (Heise y Förstner, 2007). Aunque los metales asociados a los sedimentos se acumulan en el cauce del río durante los periodos de flujo bajo, condiciones de flujo más turbulentas, especialmente eventos de alta magnitud pueden aumentar el riesgo de movilización de los metales debido a la resuspensión y procesos de desorción de metales (Ciszewski, 2001; Wölz *et al.*, 2010). La exposición de los sedimentos anóxicos a condiciones óxicas puede conducir a la liberación de metales a la columna de agua (Langston *et al.*, 2003, Eggleton y Thomas, 2004; Butler *et al.*, 2008). El pH también tiene una significativa repercusión sobre la solubilización de metales y tan solo un cambio de 1-1,5 unidades de pH puede conducir a su redistribución.

Jain (2002) reporta que, en los ambientes rurales, las fuentes no puntuales de descarga de metales en el medio hídrico son más importantes que las puntuales y, en la mayoría de los casos, su origen es el resultado de las interacciones de los usos de la tierra con el sistema de transporte. Sin embargo, las fuentes puntuales han sido más abordadas en los estudios y en las medidas de control que las difusas. Este hecho, unido a que se prestó más atención a las fuentes difusas vinculadas con el flujo de nutrientes, propició que los estudios de metales quedasen relegados, especialmente en cuencas rurales, aun cuando se reconoce que la escorrentía desempeña un papel primordial en la regulación y comportamiento de los elementos metálicos en estos ámbitos (Taboada-Castro *et al.*, 2002; Xue *et al.*, 2000, 2003; Roussiez *et al.*, 2013). Los eventos de lluvia-escorrentía provocan la exportación de enormes masas de solutos y sedimentos en un corto intervalo de tiempo (unas pocas horas a unos días), por lo que se debe incluir el muestreo de estos eventos para los balances, incluso en cuencas que no han sido alteradas por intervenciones antropogénicas significativas. Sin embargo, la dinámica de un determinado soluto no se explica exclusivamente con los cambios de caudales, lo que implica que, en ocasiones, no se obtengan relaciones lineales de caudal-concentración, sino que la respuesta concentración-caudal varía según se trate del nivel de ascenso o descenso en las ramas del hidrograma, conociéndose este efecto como histéresis (Waeles *et al.*, 2015; El Azzi *et al.* 2016). Los fenómenos de histéresis cambian de río a río e incluso con la duración e intensidad de las tormentas, con el orden en el que éstas se suceden, con el

contenido y tamaño de los SS, con la concentración de carbono orgánico disuelto, pH del medio, etc., (Nagorski *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2014; Miller, 2016).

Por todo ello, para conocer los procesos específicos de la cuenca que actúan sobre las relaciones concentración de metal/caudal y cuantificar las masas de materias en movimiento en todas las condiciones hidrológicas, así como las variables geoquímicas que gobiernan las concentraciones de metales en el arroyo, adquiere gran relevancia realizar estudios integrados a nivel de cuenca.

Esta tesis tiene como área de estudio la cuenca del río Corbeira, que es uno de los afluentes del tramo alto del río Mero. El río Corbeira drena una cuenca rural de cabecera, en la que *a priori* la carga contaminante no parece elevada pues tan solo la actividad agrícola y los pequeños núcleos de población podrían ser los posibles agentes modificadores de la composición metálica de las aguas fluviales. Estudios previos sobre esta cuenca, basados en los registros de un elevado número de eventos, hacen énfasis en la exportación de sedimentos y nutrientes (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010a, b; 2013a, b; 2015; Arias *et al.*, 2016), y en el efecto del cambio climático sobre la descarga de agua, sedimentos y nitratos (Arias, 2013; Arias *et al.*, 2014; Rodríguez-Blanco *et al.*, 2016), lo que permite disponer de tasas de exportación de estos materiales. Sin embargo, el aporte de metales se evaluó teniendo como escenario un escaso número de eventos de escorrentía y un corto periodo de tiempo, lo que impidió identificar procesos y patrones de exportación de metales en dicho entorno (Villanueva-Vigo *et al.*, 2006; Rodríguez-Blanco *et al.*, 2009). Las investigaciones referentes a sedimentos y nutrientes reportaron significativas variaciones temporales tanto del flujo del arroyo como de los materiales transportados, restringiéndose la mayor parte de las pérdidas anuales de esos materiales a los eventos. Estos trabajos también confirmaron el escaso grado de carga contaminante en la cuenca, pero pusieron de manifiesto que esta puede ser relevante durante un corto periodo de tiempo. Así, en varios episodios de escorrentía la concentración máxima de SS superó el umbral a partir del cual se considera que el material particulado puede dañar la calidad del agua (50 mg L^{-1} ; Huntley *et al.*, 2001) y los niveles de fósforo se situaron por encima del umbral considerado como una amenaza para la eutrofización de aguas dulces (Sharpley y Rekolainen, 1997; Gibson *et al.*, 2000). Estos hallazgos ponen de relieve el

interés en acentuar los estudios sobre procesos de exportación de metales en la cuenca del Corbeira, en particular durante episodios de escorrentía.

Recientemente Palleiro *et al.* (2013, 2014a, b) caracterizaron las concentraciones, cargas y distribución de metales en las aguas de cabecera de la cuenca del río Mero, anexa a la del río Corbeira. Estas cuencas difieren entre sí fundamentalmente por el mayor tamaño y carga ganadera de la primera. El estudio de cuencas con características similares, pero con distinto tamaño, es relevante por cuanto los procesos de transporte y deposición están condicionados por el tamaño de la cuenca, como han puesto de manifiesto, entre otros, Restrepo *et al.* (2006). Los resultados obtenidos por Palleiro *et al.* (2013, 2014a, b) destacaron la contribución de los eventos a la carga de Al, Fe, Mn y Cu particulados exportados durante tres años de estudio, en tanto que el transporte de la fracción disuelta de esos cuatro metales y la del Zn disuelto y particulado, estuvo más ligado al flujo base. También reflejaron grandes diferencias en la carga exportada entre eventos.

Todo esto hace patente la necesidad de realizar estudios exhaustivos de diversas cuencas para esclarecer el comportamiento de los metales bajo diferentes condiciones de flujo y comprender los factores que llevan a que las concentraciones y cargas de metales se incrementen con la escorrentía durante algunos episodios y en otros no, ya que la dinámica de sedimentos y metales depende de los procesos específicos de la cuenca, por ser éstos los que rigen su naturaleza y rutas de transporte (Walling *et al.*, 1997). Comprender el modo en que las áreas fuente de metales se articulan con los parámetros meteorológicos e hidrológicos (Nagano *et al.*, 2003; Ollivier *et al.*, 2011) y cómo estos procesos gobiernan la variabilidad temporal de la exportación de metales a escala de cuenca es primordial para evaluar potenciales impactos de estos elementos sobre la hidrosfera, tal como propugna la Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CEE), y también para diferenciar entradas naturales y antropogénicas. Esto requiere conocer los efectos de las condiciones naturales sobre la contaminación difusa a escala de cuenca y entender las vías de transporte de metales desde la cuenca a los cuerpos de agua.

Esta tesis se realizó con el propósito de establecer una base de referencia con respecto a la concentración, distribución y evolución temporal de metales (Al, Fe, Mn, Cu, Zn) en las fracciones disuelta y suspendida del río Corbeira, que aporte información

acerca de la calidad del agua y de los factores que lideran el flujo de dichos elementos bajo distinto régimen de caudales (flujo base y eventos de escorrentía). Esta información, adquirida a diversas escalas temporales a lo largo de un periodo de cuatro años hidrológicos, permitirá tener una visión más completa del comportamiento de estos cinco metales en la cabecera de la cuenca del Mero, ya que la zona estudiada por Palleiro *et al.* (2013, 2014a, b) solo representa una porción del área total de la cabecera del Mero. La elección de estos metales se hizo en base a su posible origen, ya que aunque los cinco aparecen en condiciones naturales en las aguas, el Cu y Zn también se asocian con la actividad humana desarrollada en las cuencas rurales, a las que suelen llegar a través de la aplicación de agroquímicos y de abonos de origen animal, procedentes de los aditivos añadidos a los piensos usados para la alimentación animal (Zhang *et al.*, 2012; Waeles *et al.*, 2015).

Como objetivos específicos se proponen los siguientes:

1. Analizar caudales obtenidos desde monitoreo continuo en el área de estudio y relacionarlos con diversas variables de la precipitación para contextualizar la hidrología de la cuenca a grandes escalas temporales: anual y estacional.
2. Conocer la magnitud y la variabilidad intraanual e interanual de las cargas de metales particulados y disueltos, así como los parámetros climáticos e hidrológicos que influyen en dicha exportación haciendo hincapié en los episodios de escorrentía.
3. Cuantificar las cargas de metales transportados por el río en la fase disuelta y asociada al material en suspensión a escala anual, para las distintas estaciones del periodo de estudio y para episodios de escorrentía individuales.
4. Evaluar la variación temporal de las concentraciones de metales particulados y disueltos bajo dos condiciones hidrológicas bien diferenciadas: flujo base y eventos de escorrentía.
5. Analizar la relación entre las concentraciones de los metales estudiados, a altos y bajos flujos.

6. Determinar la distribución de metales entre fracciones disueltas y particuladas (coeficientes de distribución, K_D) y conocer qué variables ambientales (caudal) y/o geoquímicas (pH, carbono orgánico disuelto y SS) controlan las concentraciones y el K_D de los metales, en periodos de flujo base y en eventos.
7. Evaluar la calidad del agua respecto a las concentraciones de metales particulados y disueltos, mediante la comparativa con las concentraciones de metales de ríos no contaminados, otras cuencas y estándares de calidad para aguas superficiales destinadas al consumo humano.
8. Determinar el origen de los metales asociados a los sólidos en suspensión a través del cálculo del factor de enriquecimiento.

El estudio de cuencas rurales de cabecera es importante por cuanto las cabeceras encierran cursos de agua en el nacimiento o zona de origen de un río y cualquier alteración dentro de su territorio y de los aspectos cualitativos y cuantitativos de sus fuentes de agua modificaría los flujos existentes en la cuenca alta, media y baja. En este sentido cabe resaltar que el río Corbeira desagua en el tramo superior del río Mero, como se mencionó anteriormente, ubicándose aguas arriba del embalse de Abegondo - Cecebre, principal fuente de abastecimiento de agua potable de la ciudad de A Coruña y áreas metropolitanas (450.000 habitantes). Dicho embalse, por su alto valor ecológico fue incluido en el programa Red Natura 2000 de la Unión Europea.

De lo expuesto se infiere que el área de estudio constituye un marco idóneo para el desarrollo de esta tesis, pues a la vez que posibilita evaluar la influencia de los procesos de escorrentía sobre el transporte de metales en un ámbito rural poco impactado, y valorar el estado de las aguas fluviales en cuanto a estos elementos, también facilitará una primera aproximación del posible riesgo que supone la entrada de metales al embalse, por ser este cuerpo de agua receptor de los metales disueltos y de las partículas en suspensión acarreadas por el río. Esto concede una especial relevancia a las conclusiones que puedan extraerse del presente estudio, por su aplicación para monitorizar posibles entradas de metales al embalse y el impacto de estos aportes en los tratamientos de potabilización del agua.

Además, esta tesis generará una amplia base de datos e información que podrá ser utilizada para la evaluación de modelos diseñados para estimar flujos de metales y para inferir cambios en el comportamiento de los metales en el medio hídrico bajo escenarios de cambio climático.

MEDIO FÍSICO DEL ÁREA DE ESTUDIO

3. MEDIO FÍSICO DEL ÁREA DE ESTUDIO

3.1. LOCALIZACIÓN, RELIEVE Y LITOLOGÍA

El área de estudio corresponde a la cuenca del río Corbeira, una pequeña cuenca rural (16 km^2) de orden 3 situada en la cabecera del río Mero, aproximadamente a 30 km al noroeste de la ciudad de A Coruña, en la confluencia de los términos municipales de Oza-Cesuras y Abegondo, a una latitud de $43^\circ 13' 2,3'' \text{ N}$ y longitud de $8^\circ 13' 43,9'' \text{ W}$. La altitud oscila entre 60 m en el punto de desembocadura con el río Mero y 470 m en el término de Santa María de Dordaño. El curso del río principal presenta una longitud de 10,30 km, se trata de un río permanente en el que confluyen pequeños arroyos distribuidos por todo el cauce. En la Figura 3.1 se muestra la localización del área de estudio y en detalle su ubicación en la cuenca del Mero.

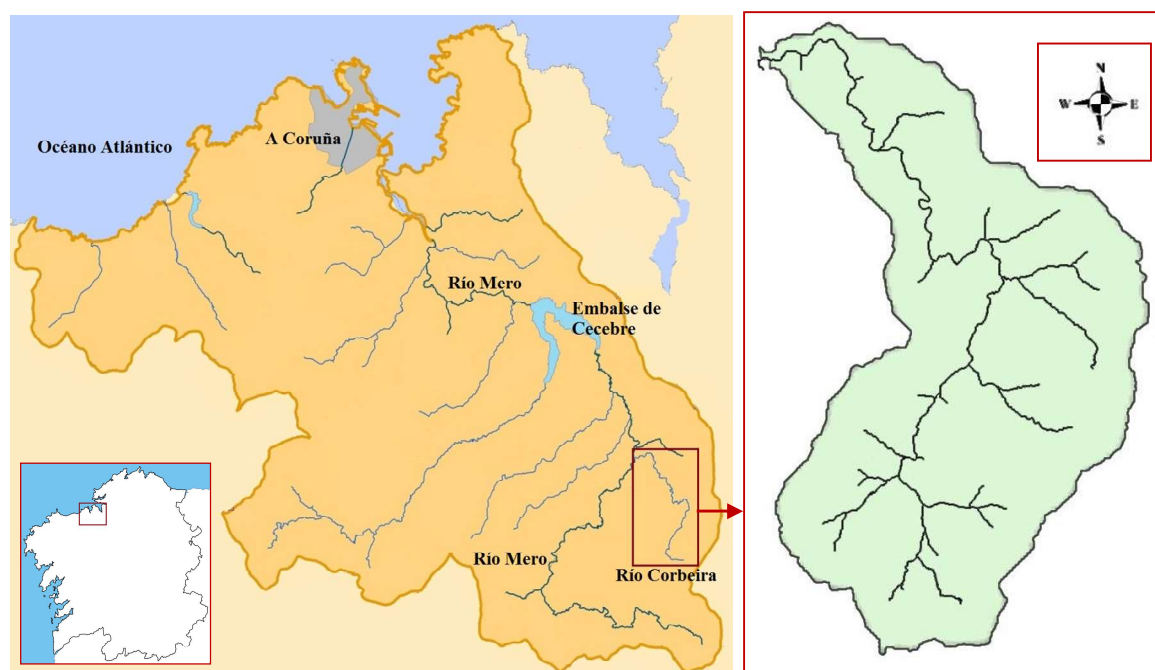


Figura 3.1. Localización del área de estudio y red de drenaje del río Corbeira.

El relieve es accidentado, pues más del 73 % de la superficie presenta pendientes superiores al 13 % y aproximadamente el 25 % del área muestra pendientes escarpadas ($> 25 \%$), siendo la pendiente media del 19 % (Figura 3.2). La mayor parte de las zonas

de pendientes escarpadas están ocupadas por bosques de eucaliptos y pinos, en tanto que en las de pendiente moderadamente escarpada se ubican parcelas de cultivo.

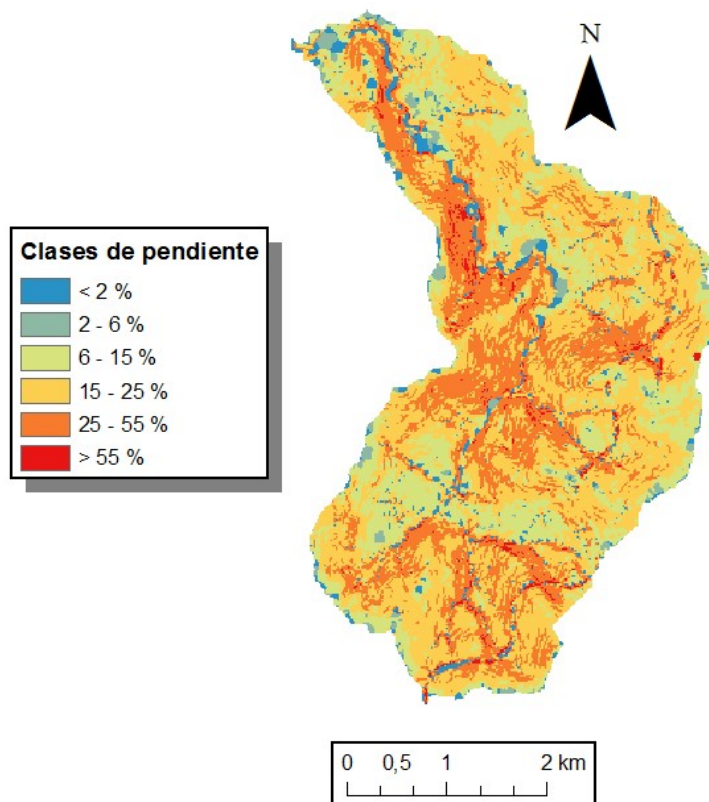


Figura 3.2. Mapa de distribución de clases de pendientes en la cuenca del río Corbeira.

Desde el punto de vista geológico, se encuentra dentro del “Complejo de Órdenes” y está dominada por esquistos básicos (IGME, 1981) siendo filitas y esquistos biotíticos los tipos petrológicos más comunes del área, lo que confiere una cierta uniformidad al sustrato litológico de la zona. Los esquistos están formados por minerales fácilmente alterables tales como biotita (a veces clorita), plagioclasa y anfíboles.

3.2. SUELOS Y USOS

A causa de la homogeneidad del material geológico los suelos presentan poca variabilidad, predominando los *Umbrisoles háplicos* y *Umbrisoles endolépticos*, es decir suelos con un perfil poco desarrollado (AC o AR) y un epipedión úmbrico. Conjuntamente representan el 74 % de la extensión de la cuenca (Figura 3.3) y se sitúan mayoritariamente en las áreas forestales que son las de mayor pendiente. En extensión le

siguen los *Cambisoles dístricos (ántricos)* y *Umbrisoles háplicos (ántricos)*, los cuales presentan un perfil más desarrollado (ABC) que el de los anteriores y ocupan el 25 % de la superficie total de la cuenca. Se hallan en zonas de menor pendiente coincidiendo con áreas agrícolas. En las llanuras aluviales cercanas al cierre de la cuenca se desarrollan *Fluvisoles*, suelos jóvenes, cuya composición depende principalmente del material transportado por el río, y están dedicados fundamentalmente a praderas y pastos.

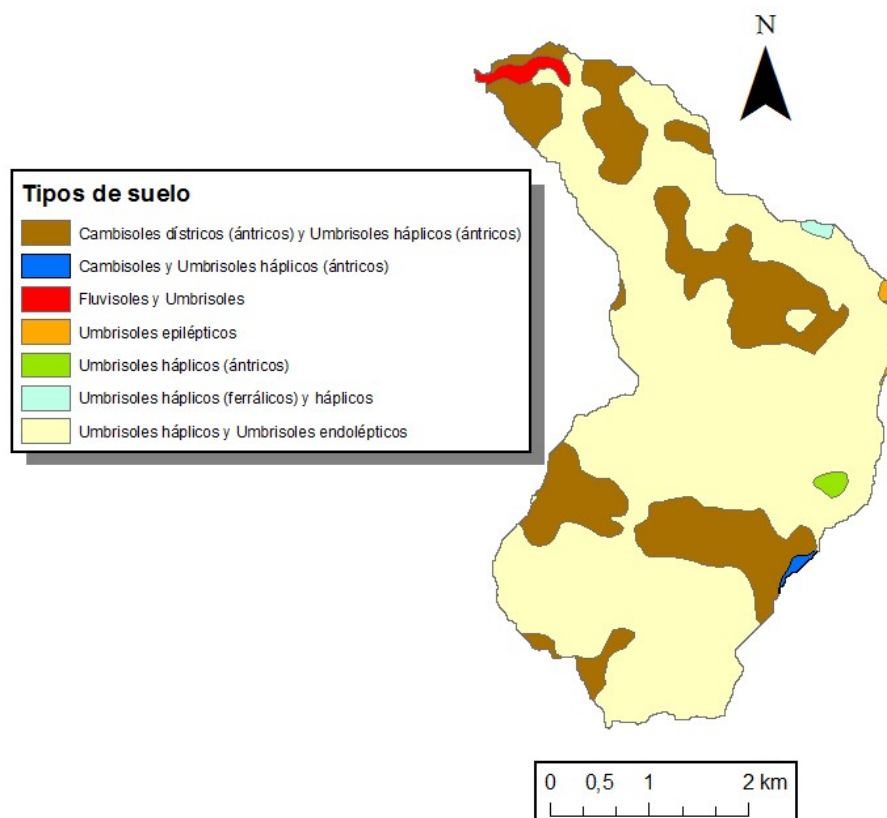


Figura 3.3. Tipos de suelos en la cuenca del río Corbeira (IUSS Working Group WRB, 2015).

En términos generales los suelos de la cuenca se caracterizan por ser suelos profundos (del orden de 1 - 2 m de espesor) a causa de la intensa alteración, por presentar pH ácido (oscila entre 4,5 y 5,6), textura limosa o franco limosa y buen contenido en materia orgánica (4,4 - 10,5 %) en la capa superficial, siendo esta última más elevada en los suelos forestales (media: 8,5 %) que en los de cultivo (5,3 % de media) tal como señala Rodríguez-Blanco *et al.* (2015).

Como se indicó anteriormente, la cuenca del río Corbeira es una zona rural, caracterizada por la presencia de pequeños núcleos poblacionales dispersos (densidad de

población: 35 hab km⁻²), explotaciones agropecuarias escasas y actividad agrícola no intensiva, basada en plantaciones de maíz y cereal de invierno, así como parcelas dedicadas a pradera y actividad forestal (Figura 3.4).

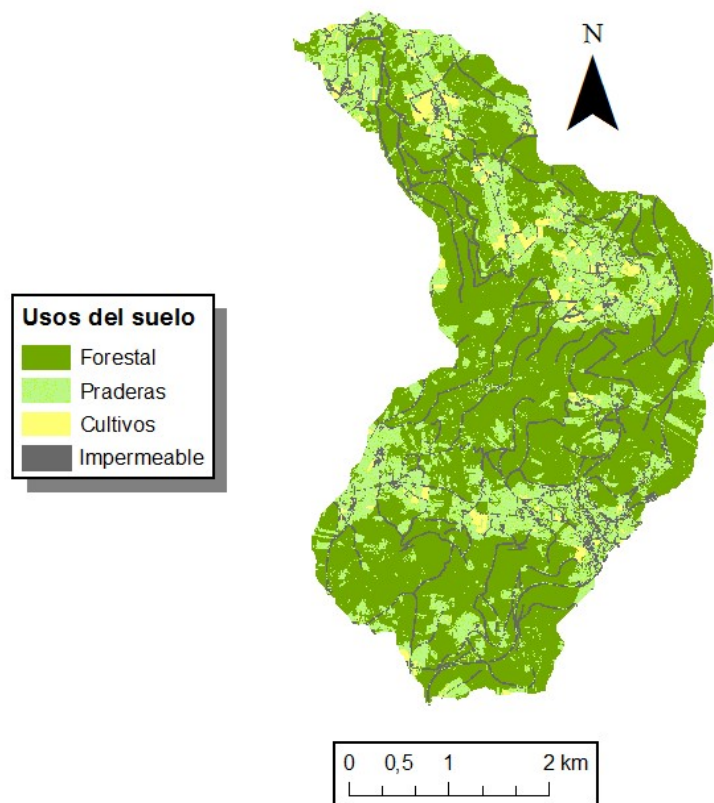


Figura 3.4. Distribución de los usos del suelo en la cuenca.

La superficie dedicada a uso forestal conforma el 65 % de la extensión de la cuenca. Abundan mayoritariamente las plantaciones de eucalipto (*Eucalyptus globulus*), seguidas de pino común (*Pinus pinaster*), siendo escasas las formaciones de roble y castaño. El 30 % de la superficie corresponde a superficie agrícola útil y está ocupada por praderas (26 %) y parcelas de cultivos (4 %) dispuestas en mosaico. Finalmente, un escaso porcentaje (alrededor del 5 %) lo componen zonas ocupadas por edificaciones y viales (Figura 3.4). Respecto a estas zonas urbanizadas, cabe resaltar la ausencia de actividad industrial y minera que pudiese alterar el medio. Si bien debe señalarse que la mayor parte de la población de la cuenca utiliza fosas sépticas individuales.

La densidad ganadera se estimó en 0,29 unidades de ganado·ha⁻¹ (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2015), detectando un predominio de cabezas de ganado bovino, el cual representa aproximadamente un 75 % de las reses de la cuenca (Figura 3.5).

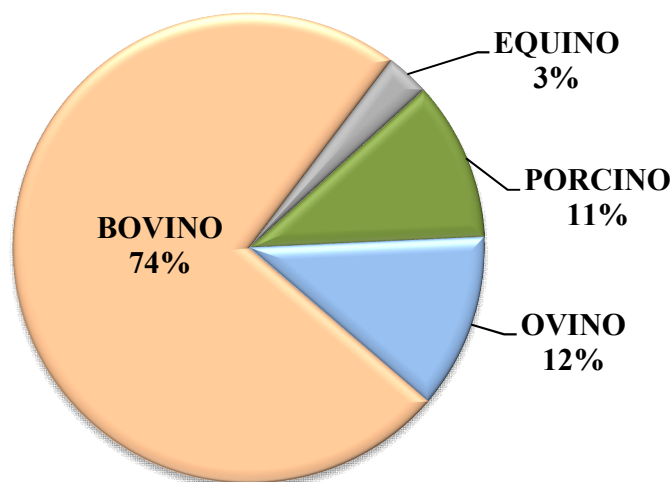


Figura 3.5. Porcentaje de los diferentes tipos de ganado existente en la cuenca.

Prácticamente la totalidad del área agrícola recibe fertilizantes orgánicos e inorgánicos a lo largo del año. Los fertilizantes orgánicos, (principalmente purín) se aplican a las praderas (por aspersión) varias veces al año, incluso en la estación lluviosa (octubre - diciembre), mientras que los fertilizantes inorgánicos se aplican ocasionalmente. Las parcelas de cultivo reciben fertilizantes orgánicos e inorgánicos generalmente antes de la siembra.

En la Figura 3.6 se muestran una serie de fotografías que ilustran diversos aspectos de la cuenca.





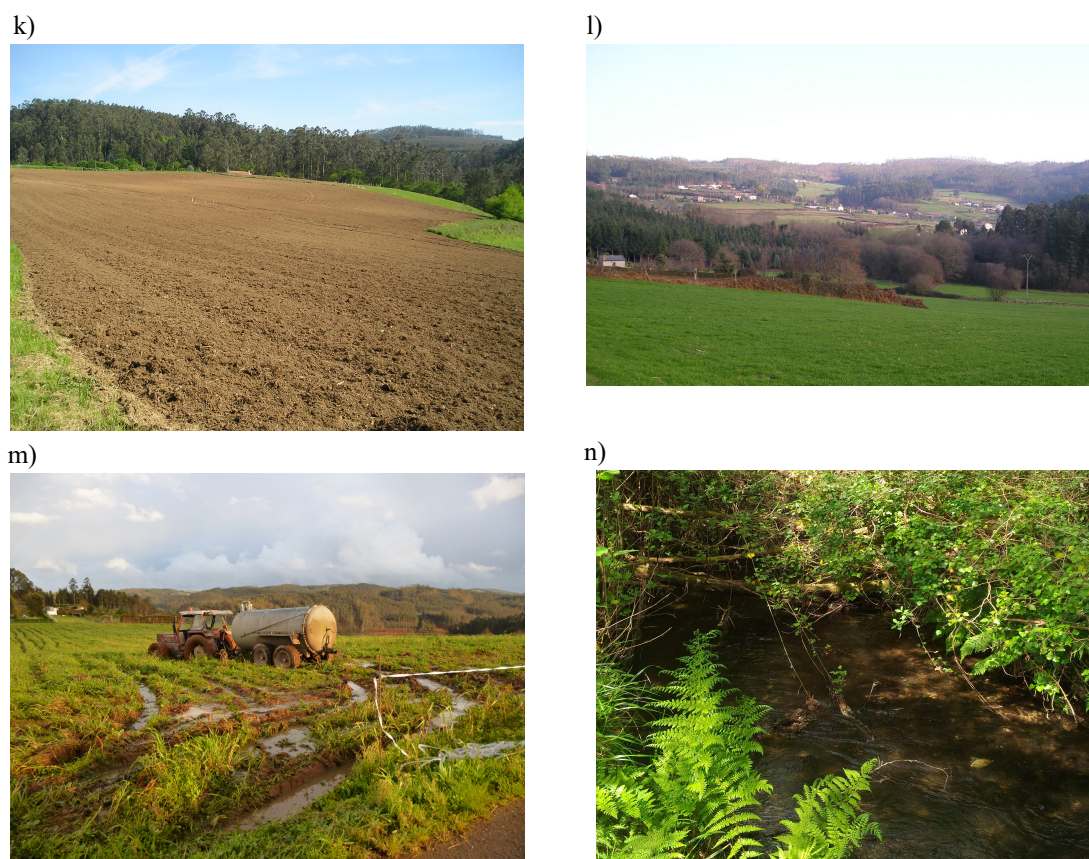


Figura 3.6. Fotografías ilustrativas del área de estudio. a) Esquistos biotíticos en fase de alteración avanzada; b) Suelo de perfil ABC formado a partir de esquistos biotíticos con vegetación de eucaliptos; c) Superficie de cultivo y superficie impermeable (vía férrea); d) Parcela sembrada de cereal de invierno con surcos de erosión; e) Parcela dedicada a pasto para el ganado vacuno; f) Terrenos forestales en ladera y agrícolas en zona llana en la que se encuentran viviendas unifamiliares; g) Paisaje en mosaico en el que se aprecian huertas familiares, pradera, terreno de cultivo y zona forestal; h) Desprendimiento de suelo en talud; i) Escorrentía generada en terreno de cultivo desprovisto de vegetación y encauzada por la cuneta; j) Maíz sembrado en hileras; k) Terreno de cultivo preparado para la siembra; l) Vista general con distribución de la vegetación en mosaico; m) Aplicación de purín en terreno a capacidad de campo; n) Vegetación de ribera.

3.3. CLIMA

La generación de recursos hídricos depende fundamentalmente de variables climáticas, si bien influyen otros factores físicos ya descritos anteriormente, como la orografía, la geología, los tipos y usos del suelo. Las variables climáticas más relevantes a la hora de analizar los recursos hídricos son la precipitación, la evapotranspiración y la temperatura.

Las condiciones climáticas de la provincia de A Coruña se caracterizan por temperaturas suaves, oscilando la media anual entre 10,7 °C y 16,2 °C y existiendo

diferencias térmicas poco significativas entre la época estival y de invierno. La humedad relativa supera el 80 % y las precipitaciones son elevadas, oscilando entre los 876 mm en Betanzos y 3372 mm en la Sierra del Barbanza. La mayoría de estaciones meteorológicas de la provincia muestran que los valores de precipitación son del orden de 1500 a 1800 mm, y que las lluvias son frecuentes todo el año, pero con más intensidad en la época invernal (Carballeira, 1983; Martínez-Cortizas, 1988; Martínez-Cortizas y Castillo-Rodríguez, 1996).

La caracterización climática de la cuenca del río Corbeira se ha hecho sobre la base de los datos de la Estación Meteorológica de Mabegondo (Abegondo, A Coruña), perteneciente a la Consellería de Medio Ambiente de la Xunta de Galicia. Esta estación es cercana al cierre de la cuenca y similar en altitud. Dispone de un amplio registro de precipitaciones y térmico. El diagrama de precipitación y temperatura para la serie de datos comprendida entre 1983-2008 se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.7. Diagrama climático para la serie 1983-2008. Temperatura, representada en rojo y precipitación en azul.

En cuanto a las precipitaciones, el valor medio anual para la serie 1983-2008 alcanza un valor de 1045 mm. Las lluvias se producen a lo largo de todo el año, si bien se concentran en los meses de otoño e invierno, siendo octubre, noviembre y diciembre los meses más lluviosos y julio y agosto los más secos (Figura 3.7). En general, se trata de precipitaciones de larga duración que provocan elevado volumen de lluvia pero que no

suelen alcanzar alta intensidad, aunque ésta puede variar sustancialmente en función del tipo de frente al que se encuentren asociadas.

La temperatura del área de estudio para la serie 1983-2008 se caracteriza por su suavidad, con una media anual de 13 °C y una amplitud térmica de 10 °C. En lo que respecta a la evolución mensual de las temperaturas a lo largo del año (Figura 3.7), los valores más elevados se obtienen en el mes de julio (18,6 °C) y los más bajos en enero (8,4 °C), al igual que sucede en la mayor parte del hemisferio norte.

Información más detallada de las características de la cuenca del río Corbeira se puede encontrar en Rodríguez-Blanco (2009).

MATERIAL Y MÉTODOS

4. MATERIAL Y MÉTODOS

La realización de este estudio se ha llevado a cabo en la cuenca del río Corbeira durante cuatro años hidrológicos, comprendidos entre el 1 de octubre de 2004 y el 30 de septiembre de 2008. Durante este periodo se obtuvieron datos del caudal del río y datos climáticos, además de efectuar el muestreo y análisis de las aguas, de acuerdo con la metodología que se expone en los siguientes apartados.

4.1. ADQUISICIÓN DE DATOS DE PRECIPITACIÓN E HIDROLÓGICOS, MUESTREO Y PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO

En este apartado se detallarán las principales metodologías empleadas para la obtención y elaboración de los datos de precipitación y caudal, así como los protocolos de muestreo empleados para la recogida de muestras de agua, junto con las determinaciones efectuadas en cada una de ellas. Por último, se indicarán las técnicas empleadas en el análisis de los datos.

4.1.1. DATOS DE PRECIPITACIÓN

La caracterización climática de la cuenca se realizó en base a los datos de la estación meteorológica de Mabegondo, perteneciente a la Consellería de Medio Ambiente, ya que se trata de la estación más próxima a la zona de estudio, y dispone, además de una serie de datos continuos y extensos en el tiempo, a la vez que ocupa una posición geográfica comparable a la de la cuenca. De esta estación se obtuvieron datos de precipitación diezminutales, así como registros diarios de temperatura.

Teniendo en cuenta que la fisiografía influye sobre la precipitación, para su adecuada caracterización se instaló una red de tres pluviógrafos automáticos de balancín (0,2 mm de resolución) en diversos puntos de la cuenca, que permiten disponer de registros continuos de lluvia a intervalos diezminutales. Los datos se usaron para realizar balances hídricos, así como para caracterizar los eventos pluviométricos. La precipitación media de la cuenca se calculó mediante el método de los polígonos de Thiessen (Linsley *et al.*, 1949).

En primer lugar se establece el *umbral para definir un evento pluviométrico*, es decir el período mínimo sin precipitaciones que ha de transcurrir entre dos episodios de precipitación para que puedan considerarse como eventos aislados. Al no existir un criterio aceptado universalmente, sino que frecuentemente se establece en base a las características de la cuenca de estudio, se ha optado por considerar un intervalo mínimo de 10 h sin precipitaciones como suficiente para definir dos eventos de precipitación como aislados, tal como propuso Rodríguez-Blanco (2009) para esta cuenca.

Los parámetros utilizados en la caracterización de los eventos de precipitación analizados en el presente estudio son:

- Precipitación total (mm): precipitación total registrada durante el evento.
- Precipitación antecedente (PA, mm): representa la cantidad de precipitación registrada a lo largo de un intervalo de tiempo determinado, anterior al desarrollo del evento, tomando siempre como partida el día precedente a la fecha en la que se inicia el evento. Así, se emplea el término PA1 para expresar la cantidad de precipitación registrada 1 día antes de iniciarse el evento, PA3 hace referencia a la recogida durante los tres días anteriores, PA5 extiende el intervalo de tiempo hasta los 5 días, y lo mismo ocurre con PA7 y PA15, para llegar finalmente a PA21, que representa la cantidad de precipitación registrada a lo largo de los 21 días que preceden al que marca el inicio del evento.

4.1.2. DATOS HIDROLÓGICOS

4.1.2.1. ADQUISICIÓN DE DATOS DE NIVEL Y CAUDAL

El caudal, definido por el volumen de agua que pasa a través de la sección transversal de un río por unidad de tiempo, es uno de los parámetros más importantes a la hora de calcular flujos de materiales, ya que de él dependen en gran parte las cargas de los materiales exportados. Para el cálculo del caudal se optó por el método área-velocidad, por ser el procedimiento recomendado por la Organización Meteorológica Mundial (WMO, 1980) y por constituir uno de los de más extensa aplicación. Este método depende de la medición de la velocidad media de la corriente en varios puntos de la

sección transversal del canal y del área de dicha sección. Se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Q = A \cdot V \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$$

donde, Q es el caudal, A es el área de la sección, y V es la velocidad media. La unidad métrica utilizada es $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$.

La aplicación de la expresión anterior presenta el inconveniente de que la velocidad de un río no es uniforme, sino que varía en profundidad y a lo largo de la sección transversal, alcanzando los valores más elevados en la zona superficial y en el centro de la corriente. Ante esta observación, el método opta por dividir la sección total del río en diferentes subsecciones, de las que se obtendrá un caudal parcial, resultado del producto de su área por la velocidad media de la subsección. El sumatorio de los caudales parciales conforma el caudal total. La velocidad de la corriente se midió con molinete en el cierre de la cuenca, donde está ubicada una estación de aforo con sección fluvial natural.

En la estación de aforo también se midió el nivel de agua en continuo (expresado en m), utilizando un sensor de presión (modelo ISCO 720) acoplado a un muestreador automático modelo 6712 de la misma marca. El sensor realiza una medida por minuto y a partir de los datos minutales el sistema calcula una media aritmética a intervalos de 10 minutos, siendo estos valores medios los que finalmente van a integrar los registros. Los datos diezminutales de nivel se transformaron en caudal mediante la elaboración de una curva de gastos (relación nivel-caudal), disponiendo así de datos de caudal diezminutales.

4.1.2.2. SEPARACIÓN DE HIDROGRAMAS

4.1.2.2.1. Separación de flujos en hidrogramas de eventos

Los hidrogramas de los eventos se separaron en dos componentes: escorrentía directa o flujo rápido y flujo base. Se utilizó el método gráfico de la pendiente constante propuesto por Hewlett y Hibbert (1967) y adaptado por Rodríguez-Blanco (2009) para la cuenca del Corbeira. Rodríguez-Blanco (2009) comprobó que, al aplicar el valor de la pendiente propuesto por Hewlett y Hibbert (1967) ($13,1 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2} \text{ día}^{-1}$) a los hidrogramas de la cuenca del río Corbeira, en la mayoría de los casos, se infraestimaba la

contribución del flujo rápido ya que se excluía una gran parte del limbo de recesión del hidrograma. Por ese motivo, optó por el empleo de una recta de menor pendiente, y consideró el valor equivalente a un incremento de caudal de $1,83 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2} \text{ día}^{-1}$, que fue el utilizado en esta tesis, y previamente por Latrón *et al.* (2008) en las cuencas del Vallcebre en el Pirineo Catalán.

En la Figura 4.1 se muestra un ejemplo de la separación de flujos (flujo rápido y flujo base) empleando la recta utilizada en este estudio, así como la definida por Hewlett y Hibbert (1967) para un hidrograma de la cuenca del Corbeira.

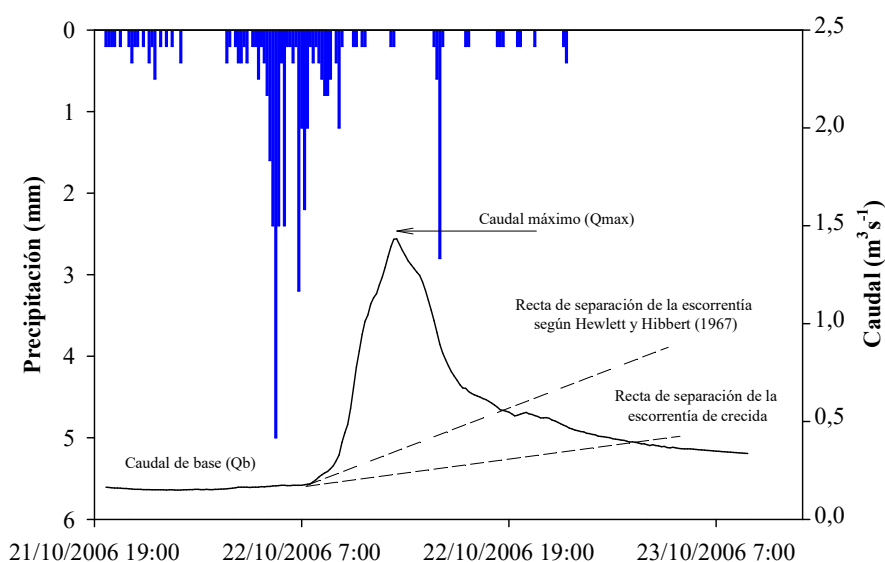


Figura 4.1. Esquema ilustrando la recta de separación del hidrograma en dos componentes (flujo rápido y flujo base) utilizada en este estudio, junto con la definida por Hewlett y Hibbert (1967) y algunas variables características de los eventos.

4.1.2.2.2. Separación del flujo base en el hidrograma anual

Para la separación del flujo base del hidrograma anual, se ha utilizado un índice de flujo base, que se obtuvo tras aplicar a los datos diarios de caudal un algoritmo desarrollado por Gustard *et al.* (1992), cuyo procedimiento se describe a continuación:

- 1.- Se divide el caudal medio diario en bloques discretos de 5 días y se extrae el valor mínimo de cada bloque.

- 2.- Se compara el mínimo de cada bloque en las series con el valor inmediatamente anterior y posterior. Si el número resultante de multiplicar el mínimo por 0,9 es menor que los dos valores colindantes, el citado mínimo se considera como una medida de flujo base.
- 3.- Se estima el flujo base para cada día por interpolación lineal entre los mínimos de los bloques de 5 días que habían sido clasificados como medidas de flujo base.
- 4.- Se calcula el *índice de flujo base* como la suma de los valores estimados de flujo base diario dividido por la suma de los valores de flujo total medidos. La aplicación del índice de flujo base, así calculado, al hidrograma anual permite estimar la proporción de flujo total descargado como flujo base.

4.1.2.3. CARACTERIZACIÓN DE EVENTOS DE ESCORRENTÍA

En términos generales se considera evento de escorrentía el aumento, generalmente brusco, del caudal de un río en respuesta a una precipitación. Sin embargo, en la revisión bibliográfica no se encontró un criterio consensuado para dicha definición.

En el presente estudio se ha considerado *evento, episodio de escorrentía o crecida* todo aumento de caudal igual o superior a 1,5 veces el caudal de base al inicio del evento pluviométrico (definido este último, en esta tesis, como un episodio lluvioso aislado por al menos 10 horas sin lluvias). Se ha elegido el valor de 1,5 por tratarse de una tasa de incremento empleada ya por diferentes autores que han analizado la respuesta hidrológica y exportación de diversos materiales en cuencas de Galicia (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2012; Palleiro *et al.*, 2014c) y la respuesta hidrosedimentológica en pequeñas cuencas del Pirineo (García-Ruíz *et al.*, 2005; Latrón *et al.*, 2008). Esta unificación de criterios debería facilitar la realización de comparaciones, con independencia de las condiciones del flujo base. La aplicación de este criterio durante los 4 años de monitoreo permitió identificar 102 eventos de escorrentía en la cuenca, de los que en esta tesis se estudian 93. Los otros 9 no se muestrearon a causa de problemas técnicos en el equipo de muestreo.

El punto de inicio del evento de escorrentía se identificó como un cambio positivo y rápido del caudal, en tanto que el punto final se estableció en el nodo de intersección entre

la recta de separación de flujos y la rama descendente del hidrograma (Figura 4.1). En algunos casos, en los que se registraron varios eventos consecutivos, el final de uno se consideró el inicio del siguiente.

Una vez identificados los eventos y efectuada la separación de flujos del hidrograma se calcularon las siguientes variables relacionadas con el caudal:

- Caudal de base (Q_b , $m^3 s^{-1}$): se refiere al caudal al inicio del evento de escorrentía.
- Caudal pico o caudal máximo (Q_{max} , $m^3 s^{-1}$): se refiere al caudal más elevado registrado durante el evento.
- Flujo base (%): proporción de flujo basal del evento en relación al flujo total del evento.
- Escorrentía directa (mm): cociente entre el volumen de agua de escorrentía directa y la superficie de la cuenca.
- Escorrentía directa (%): proporción de escorrentía directa del evento o flujo rápido (suma de escorrentía superficial y subsuperficial) en relación al flujo total del evento.
- Duración de la crecida (h): tiempo que transcurre desde el inicio del evento hasta el punto final de escorrentía directa.

4.1.3. MUESTREO Y ANÁLISIS DE AGUAS

4.1.3.1. MUESTREO DE AGUAS

El plan de muestreo del agua del río se diseñó con la finalidad de estudiar el efecto de los episodios de escorrentía sobre las concentraciones y la exportación de metales pesados. Para hacer frente a estos objetivos se llevaron a cabo muestreos de las aguas en condiciones de flujo base (muestreo manual con una frecuencia quincenal) y durante episodios de escorrentía (muestreo automático). El punto de muestreo se ubicó en las inmediaciones del cierre de la cuenca, a una altitud de 65 m.

Durante los episodios de escorrentía, es decir, en momentos en los que el caudal experimenta un ascenso importante en un período breve de tiempo, se recogieron las aguas con un equipo automatizado, con capacidad para el almacenamiento de 24 botellas de polietileno de 1 litro (Figura 4.2). Las sesiones de muestreo se iniciaron una vez superado en 2-3 cm el nivel de agua previo al inicio de las lluvias y finalizó una vez que el nivel retornó a las condiciones iniciales. El nivel previo al inicio de las lluvias fue objeto de variaciones a lo largo del período de estudio, por lo que para conseguir la activación del muestreador con incrementos del nivel de agua entre 2 y 3 cm sobre el valor previo al inicio de las lluvias, fue preciso adaptar el nivel de activación en virtud de las previsiones meteorológicas locales.

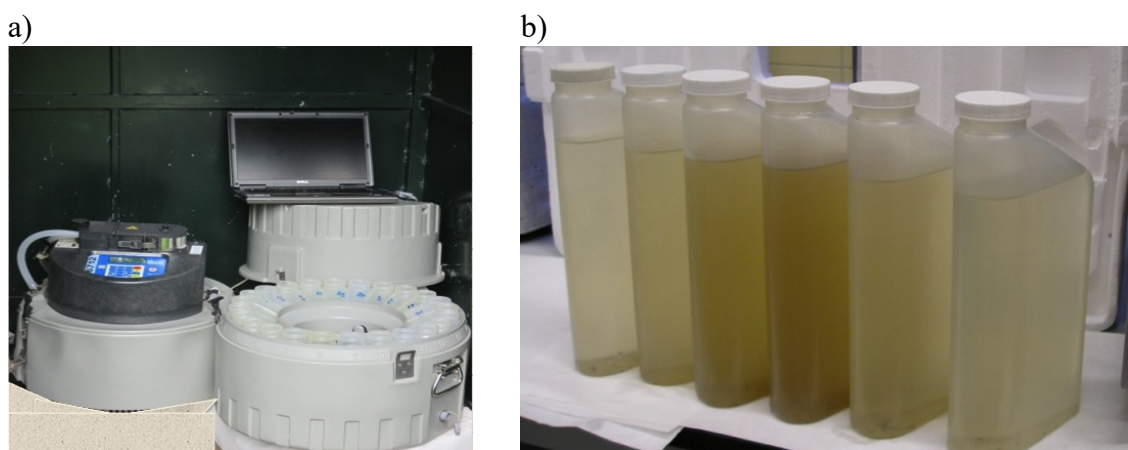


Figura 4.2. Equipo automatizado utilizado en la recogida de aguas (a) y muestras de un episodio de escorrentía (b).

La frecuencia de muestreo también estuvo sometida a variaciones entre eventos (osciló entre 1-8 horas dependiendo de la magnitud y duración del evento), pues los parámetros de cada operación de muestreo se modificaron manualmente en tiempo real con el fin de seguir adecuadamente la evolución temporal del evento y conseguir valores representativos del flujo de metales durante eventos. Se trató en todos los casos de muestrear durante el ascenso, el pico y el descenso del limbo del hidrograma.

Como se indicó anteriormente, durante el periodo de estudio se muestrearon y estudiaron 93 eventos, oscilando el número de muestras de agua recogidas durante cada uno de ellos entre 3 y 66, con una media de 10 muestras por evento. Se analizaron un total de 1113 muestras, 992 se recogieron durante episodios de escorrentía y las restantes 121 en condiciones de flujo base.

4.1.3.2. MANEJO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la toma de muestras se emplearon botellas previamente lavadas durante 24 h en una solución de ácido nítrico al 10 % durante 24 h, seguido de un enjuague por cuadruplicado con agua Milli-Q. Además, antes del muestreo manual, siempre se llevó a cabo un enjuague previo a la toma de muestra empleando el agua a muestrear. El muestreador automático está programado para realizar un enjuague del tubo de succión inmediatamente antes de iniciar la recogida de cada muestra.

Una vez en el laboratorio se procedió al acondicionamiento inmediato de las muestras y se conservaron en nevera a 4 °C, a fin de evitar cualquier alteración química de las mismas durante el tiempo que transcurre entre la toma de muestra y el análisis. Se determinó pH, carbono orgánico disuelto, sólidos en suspensión y metales pesados.

4.1.3.3. DETERMINACIÓN DEL pH

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

4.1.3.4. CARBONO ORGÁNICO DISUELTO

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

4.1.3.5. SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN

Los sólidos en suspensión (SS) se obtuvieron por gravimetría siguiendo el método 2540-b del Standard Methods (APHA, 1998). Se hacen pasar 100 mL de muestra

adecuadamente homogeneizada a través de un filtro de membrana de nitrato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro, previamente lavado y seco. El residuo retenido se seca a 105 °C durante 24 h hasta peso constante. Para asegurar la constancia de peso de los filtros se llevan una hora más a la estufa y se pesan de nuevo, repitiendo este procedimiento tantas veces como sea necesario. El aumento del peso del filtro representa la concentración (mg L^{-1}) de sólidos en suspensión.

4.1.3.6. DETERMINACIÓN DE METALES

Sobre la totalidad de las muestras recogidas se llevó a cabo la determinación de los metales Al, Fe, Mn, Cu y Zn. Para la analítica de metales se ha utilizado el método EPA 200.8 (USEPA, 1994).

Para la determinación de los metales totales se utilizaron las muestras de agua sin filtrar. Para poner en solución la fracción metálica se realiza una digestión con agua regia. Para ello, a 50 mL de muestra (sin filtrar y sin acidificar) se añade una mezcla 1:3 mL de HNO_3 - HCl (ambos de elevada pureza) y se digiere en un bloque de grafito calentando durante 80 minutos hasta alcanzar la temperatura constante de 95 °C. Se mantiene calentando durante 2 horas a esa temperatura y tras ese tiempo se enrasa a un volumen de 50 mL, que posteriormente se filtra por filtros de 0,45 μm de diámetro de poro. Se efectuaron digestiones por duplicado para testar la reproducibilidad del método de digestión.

Previamente a la medida de metales disueltos, se filtran las muestras de agua a través de un filtro de membrana de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro y posteriormente, con el fin de preservar la muestra (evitar la precipitación de los metales), el filtrado se acidifica con HNO_3 hasta alcanzar un pH inferior a 2.

Tras estos pasos previos, se procede a la cuantificación de la fracción total y disuelta de Al, Fe, Mn, Cu y Zn, hallando la fracción particulada ($> 0,45 \mu\text{m}$; $\mu\text{g L}^{-1}$) por diferencia entre las concentraciones de fracción total y disuelta de cada metal. Además, se calculó la concentración de metal en los sólidos en suspensión (expresada como peso de metal por peso de SS: $\mu\text{g kg}^{-1}$) como la relación entre concentración de metal particulado ($\mu\text{g L}^{-1}$) y sólidos en suspensión.

La medida del contenido de metales, totales y disueltos, se efectuó por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) de alta resolución (Element XR magnetic field THERMO ELECTRON). La reproducibilidad externa de las mediciones se comprobó realizando tres medidas.

4.1.4. PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO

En este apartado se describe brevemente el procedimiento empleado en la determinación de cargas y concentraciones de metales (diferenciando la fracción particulada y disuelta), COD y SS, tanto en condiciones de flujo base como durante episodios de escorrentía.

También se calcula el coeficiente de distribución de metales y el factor de enriquecimiento de estos en los sólidos en suspensión.

4.1.4.1. CÁLCULO DE LA CARGA DE METALES Y DEL CARBONO ORGÁNICO DISUELTO

En condiciones de flujo base, la carga o flujo de cada elemento y del COD, se calculó multiplicando la descarga acumulada (suma de la descarga separada por intervalos de 10 minutos) entre cada par de muestras consecutivas por la concentración resultante de promediar los contenidos de ambas muestras.

En los episodios de escorrentía (escorrentía directa + flujo base) se aplicó también la misma metodología, es decir, la carga resultante de cada evento se obtuvo a partir de las concentraciones instantáneas y del caudal acumulado según la siguiente expresión:

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

donde ΔQ_i es la descarga acumulada desde la última muestra que fue tomada, C_i es la concentración instantánea, y n es el número de muestras del evento. Además, se calculó la carga de cada metal en la escorrentía directa del evento, restándole a la carga total del evento (escorrentía directa + flujo base) la carga del flujo base del evento.

4.1.4.2. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES Y VARIABLES GEOQUÍMICAS

La concentración media de cada metal, COD y SS, en periodos de flujo base se calculó como la media aritmética de las concentraciones obtenidas durante esas condiciones de flujo, en tanto que en cada evento de escorrentía se obtuvo dividiendo la carga total del metal considerado entre el caudal total del episodio de escorrentía.

4.1.4.3. COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN DE Al, Fe, Mn, Cu Y Zn

El coeficiente de distribución o partición (K_D) se utiliza para conocer la distribución de la fracción de metal particulada y disuelta en el agua del río. Se obtiene dividiendo la concentración total del elemento metálico en los sólidos en suspensión, C_s , por su concentración en la fracción disuelta, C_d , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_D(\text{L kg}^{-1}) = \frac{[C_s(\mu\text{g kg}^{-1})]}{[C_d(\mu\text{g L}^{-1})]}$$

4.1.4.4. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO DE METALES

El factor de enriquecimiento (FE) se usa generalmente para diferenciar enriquecimientos anómalos de un determinado elemento en los sólidos en suspensión y/o en los sedimentos. El factor de enriquecimiento consiste en la normalización del metal medido con respecto a metales de referencia, que se consideran conservativos, es decir, que su concentración experimenta pocas modificaciones a causa de los procesos de meteorización, siendo la contribución geogénica mucho más probable que la antropogénica.

En esta tesis se utiliza el Al como elemento de referencia, y el FE relativo al contenido de Al se determina considerando cuatro valores de referencia distintos: valores medios de metales en los SS de las aguas de cabecera de la cuenca de estudio (se asume que representan niveles basales), los valores del horizonte C de suelos de la zona de estudio tomados del Atlas Geoquímico de Galicia (Gutián *et al.*, 1992), la composición media de rocas sedimentarias de grano fino (*shales*) según datos de

Wedepohl (1995) y los valores medios mundiales de la corteza terrestre (Taylor, 1964).

Los FE de los SS se calcularon mediante la siguiente expresión:

$$FE = \frac{\left(\frac{M}{Al}\right)_{\text{muestra}}}{\left(\frac{M}{Al}\right)_{\text{referencia}}}$$

donde los términos $(M/Al)_{\text{muestra}}$ y $(M/Al)_{\text{referencia}}$ denotan una relación entre el metal M con respecto al Al proveniente de los sólidos en suspensión y al promedio del valor de referencia empleado.

Valores del FE del orden de la unidad suelen interpretarse como que no hay influencia antropogénica. Sin embargo, no existe un límite bien establecido a partir del cual se considera que hay un enriquecimiento significativo, situándolo algunos autores en valores de FE mayores de 1, e incluso 10 (Szefer *et al.*, 1999; Tuncel *et al.*, 2007).

4.2. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Como se ha señalado anteriormente, el estudio se concreta esencialmente en el análisis de la carga y de las concentraciones de metales a escala de evento, aunque también se exploran los resultados a escalas mayores con el fin de determinar la importancia de estos en la exportación anual. Las escalas temporales de trabajo han sido anual, mensual y de evento.

Se utilizó la estadística descriptiva para mostrar la variabilidad de los datos a escala anual, estacional y de evento (precipitación, escorrentía, carga de metales, concentración de metales y de COD y SS, así como análisis de los datos de pH).

A escala estacional se aplicó un ANOVA para detectar posibles diferencias en las cargas de metales entre estaciones. Cuando los resultados revelaron diferencias significativas entre los valores medios de la carga entre estaciones, se utilizó un test de comparación múltiple de Tukey ($\alpha = 0,01$) para identificar qué pares de valores medios fueron diferentes.

A escala de evento de escorrentía también se analizaron las relaciones entre las diferentes variables hidroclimáticas y la carga de metales mediante técnicas de regresión lineal (correlación lineal de Pearson) y múltiple por pasos, lo que ha permitido identificar los factores que más influyen en la carga de metales exportados de la cuenca. Estas técnicas estadísticas también se utilizaron para evaluar el grado de relación entre las concentraciones de los metales estudiados y para evaluar posibles asociaciones de las concentraciones de metales y del coeficiente de distribución de metales con determinadas variables geoquímicas y ambientales. Todo el análisis estadístico se ha efectuado mediante el programa PASW Statistics 18.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. FLUJO DE METALES EXPORTADOS DE LA CUENCA DEL RÍO CORBEIRA E INFLUENCIA DE LAS VARIABLES HIDROCLIMÁTICAS (Anexo I)

Es difícil generalizar sobre la carga de metales y otros materiales que llegan a las aguas fluviales, a causa del elevado número de factores y procesos que actúan simultánea y sucesivamente en su movilización, transferencia y almacenamiento a escala de cuenca. Además de las características de la cuenca señaladas en el capítulo de justificación y objetivos, hay otros factores que incurren en estos procesos, tales como el porcentaje de áreas que funcionan como fuente o sumidero, el patrón espacial de los usos y dedicación del suelo (Steege *et al.*, 2001; Rodríguez-Blanco *et al.*, 2013b), la distribución y extensión de áreas ribereñas, la actividad biológica y los procesos biogeoquímicos que afectan a los metales, tales como condiciones redox, reacciones de precipitación y disolución, y reacciones de adsorción y desorción (Salomons y Förstner, 1984; Kerr *et al.*, 2008). También se ha señalado la metodología de muestreo, puesto que la estimación de la carga de metales frecuentemente se ha realizado a partir de muestreos periódicos, aun cuando se conoce que el muestreo intensivo, especialmente durante eventos de escorrentía, es crítico para cuantificar los metales exportados de la cuenca y para identificar los procesos responsables de su exportación a los cauces.

La mayor parte de las investigaciones no tienen en cuenta los parámetros meteorológicos e hidrológicos, aun cuando se le reconoce un destacado papel en la exportación de metales. Por ejemplo, la cantidad de lluvia controla en gran medida la química del agua fluvial, ya que determina el volumen de agua disponible para la movilización, transporte y dilución de contaminantes, regula la cantidad de flujo del arroyo e interviene en los eventos de escorrentía y en las inundaciones, así como en los flujos de materiales (Hem, 1985). Además de la cantidad de lluvia, otros factores como la intensidad de la lluvia, descarga de agua, capacidad de almacenamiento de agua de los suelos del área de drenaje y las prácticas agrícolas, pueden afectar al transporte de metales en la escorrentía. Así, en cuencas rurales, unos autores atribuyen las altas cargas de metales en el sistema fluvial a la cantidad de lluvia y a las precipitaciones antecedentes

(Kang *et al.*, 2009), mientras que otros las relacionan con el caudal (Miller *et al.*, 2003), y otros asocian elevadas concentraciones de metales con las condiciones hidrológicas antecedentes y con la dinámica de los sedimentos del sistema (Neal *et al.*, 1997; Blake *et al.*, 2003). Shafer *et al.* (1997) en dos ríos de Wisconsin, reportaron concentraciones de metales disueltos de una a cinco veces más elevadas en eventos con alta escorrentía subsuperficial en comparación con el flujo base, e incluso, concentraciones de metales particulados diecisiete veces más elevadas durante dichos episodios. Del mismo modo, Sherrell y Ross (1999), para una cuenca con un alto porcentaje de superficie forestal y moderadamente impactada por la agricultura, constataron correlaciones positivas y significativas entre metales disueltos y caudal.

La amplia gama de procesos hidrológicos y biogeoquímicos implicados en el transporte de metales pone de manifiesto que es necesario profundizar en el conocimiento de estos procesos. En particular, no está claro cómo la carga de metales en cuencas relativamente prístinas responde a los cambios temporales de la escorrentía y a cambios en la cantidad y vías de flujo en eventos, ni como los eventos aislados de descarga impactan sobre los flujos anuales de metales. En este sentido, la cuenca del río Corbeira constituye un buen ejemplo de cuenca poco modificada, ya que está poco poblada y, en general, carece de fuentes puntuales de entrada de metales. Por tanto, es probable que la carga de metales esté influenciada por factores climáticos y/o hidrológicos.

En este contexto se proyecta conocer los factores hidroclimáticos que controlan las cargas de Al, Fe, Mn, Cu y Zn (disueltos y particulados) en el río Corbeira, prestando especial atención al papel de los episodios de escorrentía. Se analiza la variación del flujo o carga de dichos metales en el tiempo, tanto a largo plazo (escala anual y estacional) como a escala mucho más corta (eventos de escorrentía), tratando de responder a dos cuestiones: (a) ¿cuáles son los rangos de las cargas de metales en las diferentes condiciones de flujo? y (b) ¿cuál o cuáles son los parámetros hidroclimáticos que más influyen en las cargas de Al, Fe, Mn, Cu y Zn (disueltos y particulados) durante los eventos de escorrentía?

Para dar respuesta a estas cuestiones se consideró un periodo de cuatro años hidrológicos (2004/2005 - 2007/2008) durante el cual se han analizado un total de 93 eventos de lluvia-escorrentía. Dentro de una misma cuenca, existen variaciones

temporales en su comportamiento hidrológico, por lo que ante un mismo volumen de precipitación, la forma del hidrograma de caudal resultante presenta diferencias. Por este motivo y con el propósito de caracterizar más adecuadamente los flujos o cargas de metales, en primer lugar se hará una breve referencia al contexto hidrológico de la cuenca desde una perspectiva anual, estacional y de evento, por ser estas escalas de tiempo las elegidas para el estudio de las cargas y concentraciones de metales. En segundo lugar, se mostrará la variación anual de la carga de metales y a continuación la variación estacional. Seguidamente, se presentará el estudio a escala de evento, y se indicará la importancia, desde el punto de vista cuantitativo, de la descarga de metales durante las crecidas, para lo cual se ha calculado el porcentaje que representa cada episodio sobre la carga anual. Por último, se incidirá en algunos factores hidroclimáticos que pueden afectar a la carga de metales en eventos.

Conviene señalar que en este capítulo se emplearán indistintamente las expresiones “flujo de metales”, “carga de metales” y “exportación de metales” para referirse a la masa de metales que lleva el agua del río (kg), mientras que para hacer mención a la cantidad de metales exportada por la cuenca, se aplicará el término tasa de exportación (kg km^{-2}).

Contexto hidrológico de la cuenca

A escala anual y estacional se analizó la precipitación y la escorrentía o flujo del arroyo, considerado este último como la suma de la escorrentía directa o flujo rápido (flujo superficial + flujo subsuperficial) y el flujo base, así como el coeficiente de escorrentía anual (escorrentía o flujo del arroyo anual/ precipitación), mientras que a escala de evento se analizó la precipitación y la escorrentía o flujo total del evento (escorrentía directa o flujo rápido del evento + flujo base del evento), a la vez que se diferencié la escorrentía directa del flujo base del evento.

Se advirtió una elevada variabilidad *intra e interanual* de las precipitaciones y de la escorrentía. La precipitación anual osciló entre 895 mm en el año 2004/2005 y 1397 mm en el año 2006/2007, mientras que los valores mínimos de escorrentía (234 mm) se han encontrado en el año 2007/2008, y los valores máximos (449 mm) se han producido en el año 2005/2006 (*Tabla 1, Anexo 1*). Esto indica que a escala anual no hay relación directa entre estos dos parámetros, es decir, la producción de agua en esta cuenca no depende

solo de la cantidad de lluvia, sino también de su distribución temporal, dado que otras características de la cuenca, tales como el uso de la tierra y el manejo han permanecido sin cambios durante el periodo de estudio, tal como observaron Rodríguez-Blanco *et al.* (2012). Por otra parte, se han encontrado bajos coeficientes de escorrentía anual (22 - 38 %), lo que denota que solo una baja proporción de la lluvia que recibe la cuenca se transforma en escorrentía, reflejando la alta capacidad de infiltración de los suelos. A partir de la aplicación del índice de flujo base al hidrograma anual, como se indicó en el apartado de metodología, se obtuvo la proporción de flujo total descargado como flujo base, el cual proporciona una estima de la contribución del flujo subterráneo. Aproximadamente un 75 % del volumen de agua anual es de origen basal, lo que quiere decir que un gran porcentaje del agua de las precipitaciones puede ser infiltrada en el suelo y sostener el cauce durante periodos secos, siendo por tanto el flujo base la principal fuente de agua en esta cuenca. El 25 % restante del flujo corresponde a escorrentía directa. Este valor es similar al de otras cuencas agroforestales de Galicia, cuyo tamaño es considerablemente superior a la del Corbeira.

En lo que se refiere a la *evolución estacional*, no se ha observado un patrón bien definido de la respuesta de la escorrentía o flujo del arroyo a la precipitación. En general, el máximo volumen de lluvia se alcanzó en la estación de otoño (cómputo de los meses de octubre, noviembre y diciembre), mientras que la escorrentía máxima se registró en primavera (abril a junio) e invierno (enero a marzo), excepto en el año hidrológico 2006/2007 en el que otoño fue extremadamente lluvioso. Los volúmenes mínimos de lluvia y escorrentía se registraron en verano (meses de julio a septiembre), excepto en el último año hidrológico que ocurrieron en otoño (*Figura 2, Anexo 1*). La falta de linealidad entre lluvia y escorrentía a nivel estacional se atribuye a las diferencias en el balance hídrico del suelo. En esta cuenca, los suelos presentan déficit hídrico entre finales de la primavera y verano (evapotranspiración potencial excede a la precipitación). Bajo estas condiciones, sólo grandes eventos de lluvia son capaces de generar escorrentía. Por el contrario, en otoño e invierno, las pérdidas por evapotranspiración son bajas en comparación con los valores de precipitación y se recupera la reserva de agua del suelo, lo cual favorece una mayor respuesta hidrológica de la cuenca a los eventos pluviométricos (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2012).

Estacionalmente, en otoño es en la época donde se han producido más eventos, con un total de 36, mientras que en la época estival solo se han registrado 11 del conjunto que conforman este estudio. En invierno se formaron 26 y en primavera 20 eventos. Las lluvias causantes de los eventos variaron entre 3,6 y 110,4 mm (media= 24,7 mm) y el flujo de los eventos (escorrentía directa + flujo base del evento) entre 0,01 y 13,6 mm (media= 0,92 mm). La separación de flujos de los eventos mediante el método gráfico de la pendiente constante, tal como se indicó en la sección de metodología (Apartado 4.1.2.2.1.), permitió comprobar que la contribución de la escorrentía directa al flujo total del evento osciló entre 5 % y 66 %. Únicamente en 9 de los 93 eventos estudiados el porcentaje de escorrentía directa resultó superior al 50 %. Estos 9 eventos se han producido en su mayoría en otoño. El predominio del flujo base en eventos se atribuye a la adecuada cubierta vegetal.

Más información sobre el comportamiento hidrológico de la cuenca se encuentra en el *Anexo 1*.

Variación anual de las cargas de metales

A escala *anual* la carga de metales exportados siguió la siguiente secuencia: Fe > Al > Mn > Zn > Cu, lo que está acorde con la observada por Palleiro *et al.* (2014a; 2016; 2017) en el agua de la cabecera del río Mero, en su confluencia con el Corbeira, y en el horizonte superior de los suelos de la cabecera del Mero. La presencia de Fe, Mn, Cu y Zn en las aguas del Corbeira se justifica por el predominio de minerales ferromagnesianos en los esquistos biotíticos de la cuenca.

Durante los 4 años de estudio, las cargas de Fe, Al y Mn ascendieron a 17567, 13421 y 554 kg, lo que representa una tasa media de exportación de 269, 205 y 8,5 kg km⁻² año⁻¹, respectivamente. Las cargas de Zn (127 kg) y Cu (25,1 kg) resultan sustancialmente inferiores a las de los otros elementos, suponiendo una tasa media de exportación de 1,9 y de 0,4 kg km⁻² año⁻¹, respectivamente (*Tabla 2, Anexo 1*). Estos resultados contrastan con lo referido por Miller *et al.* (2003) para una cuenca con uso del suelo mixto, ya que los valores medios de exportación de Al, Fe y Zn en el Corbeira se sitúan aproximadamente seis veces por debajo, los de Mn son quince veces inferiores y los de Cu tres veces. Sin embargo, la tasa de exportación de los metales estudiados en el

río Corbeira está en consonancia con los resultados de Palleiro *et al.* (2014a) para la cuenca de la cabecera del río Mero, la cual muestra rasgos similares a los del Corbeira (uso y manejo de la tierra, geomorfología, climatología, etc.).

En resumen, la exportación media anual de metales en la cuenca estudiada se puede calificar de baja, lo que guarda buena relación con los usos del suelo (mayoritariamente forestales), la escasa actividad agrícola que se desarrolla en ella y la baja densidad de población.

A pesar de que la exportación promedio anual es baja, se apreciaron elevadas diferencias interanuales en la carga de todos los metales (*Tabla 2, Anexo 1*), registrándose los valores más bajos en el período 2007/2008, coincidiendo con el año de menor respuesta hidrológica de la cuenca de los cuatro estudiados. Los valores más elevados de Al, Fe y Mn se observaron en los años hidrológicos 2005/2006 y 2006/2007, que fueron los años con valores más elevados de lluvia y de escorrentía. Esto sugiere que la carga anual de Al, Fe y Mn en esta cuenca podría estar vinculada a estos factores. También se constató que aunque la carga de Al, Fe y Mn difiere notablemente entre años, en todos ellos, aproximadamente más del 95 % de cada uno de estos metales exportados de la cuenca lo hace en forma particulada. Esto evidencia la importancia del transporte de Al, Fe y Mn unido a los sedimentos en la cuenca de estudio, en la que los procesos de erosión hídrica del suelo parecen ser los causantes del aporte de dichos elementos al arroyo. Cu y Zn también se exportaron principalmente en la fracción particulada (66 % Cu; 80 % Zn), aunque sus porcentajes no fueron tan elevados como en el caso de los elementos mayoritarios. La prevalencia de metales adsorbidos en los sólidos ha sido descrita a menudo tanto en sistemas fluviales como en otros ambientes (Horowitz, 1991; Miller *et al.*, 2003; Jain y Sharma, 2006). Las diferencias en las proporciones de Cu y Zn particulados en relación a las de Al y Fe pueden explicarse por los valores de pH neutro que caracterizan a las aguas del río Corbeira (pH medio = 6,89), para los que Al y Fe resultan extremadamente insolubles (Adriano, 2001) y, en consecuencia, se ve favorecida la fracción particulada. No obstante, Al y Fe se pueden exportar en forma coloidal, ya sea complejados con el carbono orgánico disuelto (COD) o bien como oxihidróxidos, los cuales se registran como elementos disueltos cuando se utilizan filtros de tamaño de poro inferior a 0,45 μm . Las diferencias con el Mn pueden explicarse por la especiación de este

elemento. Mn (III) o Mn (IV) se presentan generalmente como oxihidróxidos formando parte del material particulado, mientras que Mn (II) es altamente soluble, encontrándose en aguas hipóxicas y contaminadas, lo cual no ocurre en el arroyo Corbeira. Por otro lado, un porcentaje de Cu y Zn particulado inferior al de los elementos mayoritarios podría indicar complejación de Cu y Zn por COD procedente del suelo (materia orgánica: 4,4 - 10,5 %), tal como fue reportado por Xue *et al.* (1996) quienes encontraron que más del 99 % de Cu_D se presenta como complejos orgánicos en ríos y lagos neutros.

Variación estacional de las cargas de metales

El análisis de los valores medios de las cargas de metales por estaciones reflejó bajos valores de exportación para todos los metales en el periodo estival alcanzándose valores más elevados en las otras tres estaciones (*Figura 3, Anexo 1*). La razón de estas diferencias estacionales en la exportación de metales en esta cuenca parece estar vinculada a las oscilaciones estacionales del flujo, el cual en la cuenca del Corbeira es sustancialmente más bajo en la estación estival (*Figura 2, Anexo 1*). Las cargas más elevadas de Al, Fe y Mn, detectadas en las estaciones lluviosas, están ligadas a la mayor capacidad de transporte proporcionada por la mayor escorrentía. Estos elementos son abundantes en la corteza terrestre y en los suelos de la cuenca y, por lo tanto, son muy susceptibles a la erosión y al transporte.

En lo referente al comportamiento de las diferentes fracciones de la carga de metales (disueltas y particuladas), se observó que la carga de Fe_d resultó significativamente más elevada en primavera que en verano, lo que posiblemente se encuentre relacionado con la elevada escorrentía generada durante la primavera (aunque no tan alta como en invierno; *Figura 2, Anexo 1*), así como con la mayor carga de COD detectada en esa estación frente al periodo estival (*Figura 3, Anexo 1*), pues el COD se correlaciona positiva y significativamente con el Fe ($r^2 = 0,79$) en esta cuenca (Soto-Varela *et al.*, 2014), como se verá más adelante (*Anexo 2*), así como en la cabecera del río Mero en su confluencia con el arroyo Corbeira (Palleiro *et al.*, 2014b).

La máxima proporción de Al y Fe transportados como fracción particulada tuvo lugar en invierno, coincidiendo con los valores de escorrentía más elevados de todas las estaciones. Esto quiere decir que en condiciones de alta descarga existe un mayor

potencial para el transporte de metales particulados, puesto que en los sistemas fluviales el transporte de sólidos está fuertemente controlado por el flujo (Walling, 1977). Además, debido a que el invierno es el período de menor actividad biológica y, por consiguiente, de menor concentración de COD (*Anexo 2*), no resultará favorecida la complejación de estos metales con el COD y, en consecuencia, tampoco estará favorecido el transporte de estos metales en fase disuelta. Los mayores porcentajes de Mn, Cu y Zn exportados como forma particulada se observaron en primavera, cuando los valores de escorrentía son más bajos que en invierno. Esto contrasta con lo mencionado anteriormente, pero se podría explicar en base a que los flujos más bajos (con menos capacidad de transporte que los flujos altos) transportan partículas más finas, posiblemente con más afinidad por estos metales. Los porcentajes mínimos de todos los metales particulados se registraron en la estación estival a causa de la limitada respuesta hidrológica de la cuenca y a que en el periodo estival se registraron las mayores concentraciones de COD en la cuenca (Taboada-Castro *et al.*, 2012b; Soto-Varela *et al.*, 2015), lo que favorece la complejación de los metales aumentando su solubilidad (Tipping, 2002). Por otra parte, en verano, el caudal está surtido por aguas subterráneas, por lo que el tiempo de residencia del agua en la cuenca es alto, y los metales procedentes de la alteración pueden ser transportados en fase disuelta.

Cargas de metales en eventos de escorrentía

En los 93 episodios de escorrentía estudiados en el transcurso de los cuatro años hidrológicos, se cuantificaron las cargas de metales exportadas por todo el flujo del evento (escorrentía directa y flujo base) y las exportadas solo por la escorrentía directa, como ya se ha indicado anteriormente.

A la hora de hablar de la exportación de metales en eventos de escorrentía con respecto a la exportación de un determinado periodo, es conveniente conocer qué porcentaje de la duración del periodo de estudio suponen. Los eventos de escorrentía solo cubrieron el 4 % de la duración del período de estudio y representaron el 25 % del flujo total del arroyo. En todos los eventos el orden de exportación de los 5 metales coincide con el de la escala anual y estacional. En cuanto a la contribución de estos episodios a la carga total, se observó que aproximadamente el 45 % de las cargas de Al y Fe de los

cuatro años del estudio y el 42 %, 33 % y 24 % de las cargas de Mn, Cu y Zn, respectivamente, de dicho periodo, se exportaron en eventos, principalmente en la escorrentía directa, a pesar de ser el flujo base (excepto en nueve eventos) el flujo predominante en los eventos (72 % en promedio). Estos resultados ponen de relieve el importante papel de los episodios de escorrentía en la exportación de metales, tal como habitualmente aparece reflejado en la bibliografía y están en consonancia con lo referido por Palleiro *et al.* (2014a) para la cabecera del río Mero. La mayor contribución de los eventos a la exportación anual de los 5 metales de este estudio ocurrió en el año hidrológico 2006/2007 (alrededor del 65 % para Al, Fe y Mn, y 55 % para Cu y Zn), año en el que se registró el mayor número de eventos, la mayor cantidad de lluvia y altos volúmenes de escorrentía.

En lo que respecta al análisis de la carga entre eventos se advierte que la carga de metales entre eventos y elementos fue muy variable, tanto en la fracción particulada como en la disuelta (*Tabla 3 y Figura 4, Anexo I*). Por ejemplo, la carga de Fe_t osciló entre 0,2 y 852,2 kg y la de Zn_t varió entre $4,6 \cdot 10^{-3}$ y 3,6 kg. El 16 % de los eventos (15 eventos de los 93 estudiados) fueron responsables aproximadamente del 70 % de las cargas de Al_t y Fe_t y del 65 % de las de Mn_t , Cu_t y Zn_t generadas en eventos. Las mayores cargas de metales se produjeron durante eventos de escorrentía de gran magnitud en términos de volúmenes de lluvia y escorrentía. Las cargas de metales en el agua fluvial pueden estar muy influenciadas por las rutas de flujo hidrológico y por los tiempos de tránsito. En estos episodios de escorrentía de gran magnitud el agua puede haber llegado, en gran medida, a través de las vías de flujo cercanas a la superficie del suelo con bajos tiempos de residencia del agua. El agua que alcanza los arroyos a través de vías de flujo cercanas a la superficie del suelo intersecta los horizontes ricos en materia orgánica. Sin embargo, entre eventos de gran magnitud se observan importantes fluctuaciones en la carga metálica (*Figura 4, Anexo I*). A modo de ejemplo señalar que en un evento de febrero de 2006 (evento 13) la carga de metales fue ligeramente superior a la de un evento de diciembre de 2006 (evento 33) como resultado de la erosión generada dentro de la cuenca, lo que favoreció un mayor transporte de sedimentos al arroyo (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010a) y, por consiguiente, una mayor cantidad de metales asociados con estos sedimentos. Sin embargo, el evento de diciembre (evento 33) ocurrió en un período de inundación, después de una sucesión de eventos en los que hubo un transporte

significativo de sedimentos, lo que redujo la cantidad de material disponible para ser transportado (por haber sido ya movilizado en los eventos previos) (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010a) y, por tanto, la carga de metales particulados. Otros eventos de escorrentía (eventos 76 y 77, acaecidos en abril de 2008) con carga metálica sustancial se asociaron con lluvias de larga duración. Estos hallazgos indican que, además de la lluvia y de la escorrentía, otros procesos como la erosión del suelo favorecen las cargas de metales en el arroyo. En conjunto, estos cuatro eventos exportaron alrededor del 30 % de las cargas de metales transportadas en eventos. Estos resultados ponen de manifiesto cómo un reducido número de grandes eventos pueden influir de manera decisiva en la exportación de metales al cauce. Esta variabilidad debe tenerse en cuenta al establecer planes de monitoreo y manejo de cuencas.

En lo referente a la proporción de metales en forma disuelta y particulada exportada en eventos se percibe que, en general, la fracción de metales mayoritariamente exportada corresponde a la particulada tanto en el flujo base del evento como en la escorrentía directa. Cu y Zn mostraron un patrón diferente entre ellos. Así, mientras que el 89 % de la carga de Zn_p se exporta en el flujo base y el 68 % en la escorrentía directa, la carga de Cu_p representó el 61 % en el flujo base y el 79 % en la escorrentía directa. Esto indica que durante los eventos, la escorrentía directa es la principal vía de transporte para el Cu_p , probablemente asociado con partículas orgánicas y minerales de la superficie del suelo, mientras que la escorrentía directa proporciona un aporte adicional de Zn_d (Adriano, 2001). Considerando conjuntamente la escorrentía directa y el flujo base, es decir el flujo total del evento, la fracción particulada de Fe, Al y Mn representa porcentajes medios superiores al 97 % y la de Cu y Zn hasta un 72 %, lo que indica que el transporte de estos 5 elementos durante eventos ocurre esencialmente vinculado a los sedimentos.

Con la excepción del Al, en el que la carga de fracción particulada siempre superó a la carga disuelta, para los otros metales se encontraron una serie de eventos (3 - 20 eventos según el metal) en los que la carga disuelta dominó sobre la particulada (*Figura 4, Anexo 1*), lo cual se atribuyó a la alta contribución del flujo base (80 %) al flujo total de estos episodios de escorrentía.

Influencia de las variables hidroclimáticas sobre la carga de metales durante eventos

Con el fin de estudiar la influencia que pueden ejercer algunos factores hidroclimáticos sobre la carga de metales a escala de evento, se analizó la relación entre la carga disuelta y la particulada de cada metal con la precipitación y con las precipitaciones antecedentes 1, 3, 5, 7, 15 y 21 días antes del evento, así como con las siguientes variables hidrológicas: caudal de base al inicio del evento, caudal máximo y escorrentía directa de los 93 eventos estudiados (*Tabla 4, Anexo 1*).

Los resultados de la matriz de correlación de Pearson revelaron, a escala de evento, correlaciones significativas ($p < 0,01$) y positivas entre las cargas de los metales particulados y disueltos con la escorrentía directa, lluvia y caudal máximo, siendo esta relación más pronunciada con la escorrentía (excepto para Fe_d y Zn_d) que con las otras variables citadas. Esto señala que las cargas de metales se encuentran en gran medida determinadas por la escorrentía directa durante eventos. También se observaron relaciones positivas, aunque con menor grado de significación ($p < 0,05$), entre las cargas de metales disueltos y particulados (excepto Zn_d que no presenta correlación) con las precipitaciones antecedentes y con el caudal de base al inicio del evento, el cual es un indicador de las condiciones de saturación del suelo de la cuenca al inicio del evento. Esto sugiere que las cargas de metales exportadas en eventos están más relacionadas con las características del evento de lluvia - escorrentía que con las condiciones previas al evento.

A pesar del gran número de correlaciones halladas entre carga metálica y parámetros hidroclimáticos, se observó una dispersión considerable en los datos (*Figura 5, Anexo 1*), de modo que, por ejemplo, eventos con escorrentías muy variadas transportan la misma carga metálica. Esto lleva a pensar en que la exportación de metales durante eventos no se puede explicar adecuadamente por una sola variable. Para conocer el efecto combinado de varios factores hidroclimáticos sobre la variabilidad de la carga de metales particulados y disueltos a escala de evento, se efectuó una regresión múltiple por etapas considerando el conjunto de variables hidroclimáticas que presentaron correlaciones significativas con la carga. De los resultados de las regresiones múltiples se advierte que, en mayor o menor medida, el efecto combinado de la escorrentía y la precipitación aumentan la varianza explicada para la carga de Al_p , Fe_p , Fe_d , Mn_p y Mn_d (*Tabla 5, Anexo 1*). Además de estos factores (escorrentía directa y precipitación), el

caudal máximo está implicado en la carga de Al_d , mientras que en las cargas de Cu_d y Cu_p también influyen las precipitaciones antecedentes producidas 21 días y 1 día, respectivamente, antes del evento. Finalmente, con respecto al Zn, el uso de modelos complejos no aporta información adicional a la de la regresión simple, por lo que se rechaza el uso de regresiones múltiples para detectar la posible influencia de variables hidroclimáticas sobre la carga de este elemento.

El hecho de que las variables hidroclimáticas no expliquen toda la variabilidad de las cargas de metales puede deberse a otros factores, entre los que cabe citar las fuentes de las que proceden los metales (erosión del suelo, resuspensión de partículas dentro del cauce), el intercambio de metales entre sedimentos y columna de agua o el grado de conectividad entre la fuente de sedimentos y la red de drenaje, etc.

Un análisis detallado de la metodología aplicada, así como detalles de la discusión se muestran en el *Anexo 1*.

5.2. IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES AMBIENTALES Y GEOQUÍMICAS QUE RIGEN LAS CONCENTRACIONES DE METALES EN CONDICIONES DE FLUJO BASE Y EN EVENTOS (*Anexo 2*)

Una vez analizada la respuesta del flujo de metales de la cuenca del Corbeira, se determinó la influencia de diversos factores implicados en el transporte de metales (caudal, pH, carbono orgánico disuelto -COD- y sólidos en suspensión -SS-) sobre las concentraciones de todos los metales analizados y sobre el coeficiente de distribución de dichos metales entre la fase sólida y disuelta.

Los metales procedentes de la alteración de las rocas son transferidos a los suelos, en los que pueden permanecer o bien ser movilizados a las aguas. Así, minerales fácilmente alterables como anfíboles y biotita, frecuentes en los esquistos biotíticos, tras su alteración liberan al suelo cantidades importantes de Mn, Fe, Cu y Zn. Adicionalmente, la vegetación juega un papel activo en el ciclo global de los metales. En las zonas rurales, la incorporación de fertilizantes inorgánicos y la aplicación de estiércoles y purines a los suelos como abonos pueden aumentar el contenido de metales en los suelos y alcanzar el curso fluvial al ser transportados en las aguas de escorrentía o lixiviados hacia las aguas

subterráneas (De Vries *et al.*, 2002; Nicholson *et al.*, 2003; Taboada-Castro *et al.*, 2002, 2012a; Xue *et al.*, 2003). El agua de escorrentía arrastra y transporta metales en forma disuelta y/o asociados a los SS hasta incorporarlos al sistema fluvial, donde se distribuyen entre la columna de agua, partículas en suspensión y sedimentos del lecho. En el mecanismo de distribución intervienen, además de los procesos hidrológicos, procesos físicos, químicos y biológicos, los cuales promueven la reducción de las concentraciones de metales en solución por adsorción sobre partículas en suspensión o bien facilitan la adsorción de la fase disuelta a las partículas sólidas (Salomons y Förstner, 1984; Warren y Haack, 2001; Nagorsky *et al.*, 2003; Kerr *et al.*, 2008). El predominio de un proceso u otro dependerá de la naturaleza del metal y de las condiciones del medio. Así, la cantidad y las características del carbono orgánico disuelto y de las partículas en suspensión, condiciones redox, reacciones de precipitación y disolución, y reacciones de adsorción y desorción forman parte de dichos procesos (Horowitz, 1991; Viers *et al.*, 2009).

Cada metal tiene unas propiedades químicas específicas, como solubilidad y afinidades de unión, las cuales afectan a la especiación y a la movilidad (Stumm y Morgan, 1996; Kabata-Pendias y Szteke, 2015). La mayoría de los metales tienden a ser más solubles y móviles a pH ácido porque son menos fuertemente adsorbidos a los sólidos debido a la competencia por sitios de unión cargados negativamente (Stumm y Morgan, 1996; Adriano, 2001). Igualmente, se ha comprobado que elevadas concentraciones de COD aumentan la complejación de los metales favoreciendo su solubilidad (Sposito, 1986; Tipping, 2002; Johannesson *et al.*, 2004).

Debido a que los metales se distribuyen entre las fases sólida y líquida, es importante calcular sus concentraciones en cada una de estas fases para comprender mejor su transporte y reactividad. El coeficiente de distribución (K_D) proporciona una medida de los cambios en la afinidad de los metales traza por la fase particulada. Para un elemento dado, el K_D puede depender de diversos factores ambientales incluyendo el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio, la naturaleza de las partículas, la concentración de ligandos complejantes, la concentración de sedimento o incluso la actividad biológica (Ciffroy *et al.*, 2009).

A pesar de la extensa bibliografía disponible sobre geoquímica de metales en cuencas urbanas y en zonas afectadas por actividades mineras, se dispone de pocos

estudios que aborden el comportamiento de los metales en ríos y arroyos de cuencas rurales teniendo en cuenta condiciones hidrológicas cambiantes (altos y bajos flujos).

Este capítulo tiene como objetivo general analizar las relaciones entre las concentraciones de metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn), caudal, pH, COD y SS en el río Corbeira bajo dos condiciones hidrológicas bien diferenciadas, que son flujo base y episodios de escorrentía. Los objetivos específicos son: (i) examinar los niveles y la variación temporal en las concentraciones de metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn), así como su distribución entre las fases sólida y disuelta, en períodos de flujo base y en eventos y (ii) evaluar la influencia del caudal, pH, COD y SS sobre las concentraciones y sobre el coeficiente de distribución de todos los metales analizados, en flujo base y en eventos.

La cuantificación detallada de la distribución de metales disueltos y particulados en el agua fluvial y el conocimiento de su evolución temporal tiene varias justificaciones importantes: (i) la evaluación del transporte de contaminantes requiere datos precisos de la concentración de metales (Weiner y Stokes, 1990); (ii) las estimaciones de flujos anuales que incorporan relaciones concentración de metales - caudal precisas, son fundamentales para la formulación de balances geoquímicos en cuencas; y (iii) finalmente, se pueden utilizar correlaciones temporales de concentraciones de metales con variables fundamentales incluyendo caudal, pH y SS para inferir los mecanismos potenciales que controlan el flujo de metales traza.

El estudio se llevó a cabo durante los cuatro años hidrológicos señalados en el capítulo anterior (2004/2005 - 2007/2008), estructurando el programa de muestreo en base a dos tipos de condiciones hidrodinámicas: caudales altos y bajos, de lo que resultó el análisis de 121 muestras en flujo base, y de 93 episodios de lluvia - escorrentía. Esta amplia base de datos es de suma importancia para el desarrollo de modelos fundamentados en el coeficiente de distribución de metales, cuya aplicación servirá de guía para la gestión del agua. En la exposición de los resultados se analizan en primer lugar las concentraciones anuales y estacionales de los cinco metales estudiados. En segundo lugar se examinan las posibles relaciones entre las concentraciones de metales con diversas variables: caudal, pH, COD y SS. En tercer lugar se evalúan las relaciones entre metales y, por último, se analiza el coeficiente de distribución de metales y se verifica la posible influencia que el COD, SS, pH y caudal ejercen sobre dicho

coeficiente. En todos los casos se consideró interesante diferenciar los resultados obtenidos en condiciones de flujo base de los obtenidos en eventos, como se señaló anteriormente, lo que permitió efectuar comparaciones entre ambas situaciones hidrológicas.

Variabilidad anual de las concentraciones de metales

En el periodo de estudio se constató un amplio rango de variación en los valores de caudal, pH, COD y SS, en ambos flujos, siendo las diferencias entre los valores máximos y mínimos mucho más pronunciadas en eventos (caudal: 0,01 - 1,73 m³ s⁻¹; pH: 5,75 - 7,60; COD: 0,98 - 9,07 mg L⁻¹; SS: 0,5 - 1313 mg L⁻¹). Lo mismo sucedió con las concentraciones de metales, especialmente con la fracción particulada, que reproduce en parte la relativamente alta variabilidad de las concentraciones de SS (*Tabla 1, Anexo 2*).

La variabilidad interanual de las concentraciones medias de metales es perceptible tanto en flujo base como en eventos. En flujo base, los metales particulados responden de un modo similar (excepto Fe_p y Zn_p) y siguen una tendencia análoga a la de los SS, alcanzándose los valores medios más altos en el primer año de estudio (SS: 11 mg L⁻¹; Al: 410,9 µg L⁻¹; Mn: 15,4 µg L⁻¹; Cu: 0,7 µg L⁻¹), en tanto que los más bajos se registraron en el último (SS: 5 mg L⁻¹; Al: 150,9 µg L⁻¹; Mn: 8,3 µg L⁻¹; Cu: 0,3 µg L⁻¹). Por el contrario, en eventos, los niveles medios más altos de metales particulados (excepto Zn_p) se registraron en el último año, mientras que los más bajos ocurrieron en el penúltimo. Respecto a la variación interanual de los metales disueltos, se observó que, en flujo base, los valores medios más elevados de Al_d, Mn_d y Zn_d tuvieron lugar en 2004/2005, mientras que los más bajos de Al_d, Fe_d y Mn_d se registraron en 2005/2006 coincidiendo con el flujo base más alto. En eventos, los niveles medios más elevados ocurrieron en 2007/2008 (excepto para el Cu_d, cuyos valores promedio se mantuvieron prácticamente constantes en el período del estudio), registrándose los valores más bajos de Al_d, Fe_d y Mn_d en el año hidrológico 2005/2006 y los de Zn_d en el 2006/2007 (*Tabla 1, Anexo 2*).

En cuanto al orden de abundancia, los valores medios de las concentraciones de los metales estudiados, permitieron identificar la misma secuencia en ambos flujos (flujo base y en eventos): Fe > Al > Mn > Zn > Cu (*Tabla 1, Anexo 2*). Tanto en la fracción

particulada como en la disuelta, las concentraciones de Fe y Al han sido sustancialmente mayores que las de Mn, Zn y Cu, lo que concuerda con la secuencia referida por Palleiro *et al.* (2016, 2017) para el horizonte superficial de los suelos de la cabecera del Mero y, parcialmente, con los valores medios reportados en el Atlas Geoquímico de Galicia, elaborado por Guitián *et al.* (1992), para el horizonte C de los suelos sobre esquistos biotíticos. El mayor contenido de Zn frente al del Cu, en el agua fluvial, puede explicarse razonablemente en términos de meteorización mineral.

Por otra parte, se observó un predominio de los metales particulados sobre los disueltos en ambas situaciones hidrológicas, sugiriendo que el transporte de estos metales está ligado al transporte de partículas, como se menciona frecuentemente en la bibliografía (Walling y Webb, 1985; Rodríguez-Blanco *et al.*, 2009; Palleiro *et al.*, 2014b), si bien las proporciones de metales particulados en eventos (oscilaron entre el 96 % del Al_p y el 64 % del Cu_p) excedieron ligeramente a las del flujo base, en particular las de Fe_p, Mn_p y Cu_p.

Las concentraciones medias de los metales particulados y las de los disueltos (excepto Mn_d) experimentan incrementos sustanciales durante los eventos en relación con los contenidos en flujo base (*Tabla 1, Anexo 2*). En concreto, las concentraciones medias de Al_p, Fe_p y Mn_p en eventos excedieron en más de cinco veces a las alcanzadas en flujo base, y los metales disueltos superaron entre 1,3 (Fe_d) y 3 (Zn_d) veces los valores del flujo base. Esto pone de manifiesto la importancia del estudio de episodios de escorrentía cuando se pretende llevar a cabo una aproximación realista de la concentración de metales en una cuenca de características similares a la del Corbeira.

Finalmente cabe analizar los valores de concentración de estos cinco metales en las aguas del río Corbeira (utilizando conjuntamente los datos de flujo base y eventos) en relación con los valores de ríos no contaminados, y en relación también con los resultados descritos en la bibliografía para otras cuencas. Por otra parte, se analizan las concentraciones medias de eventos en relación a las concentraciones señaladas como perjudiciales para el consumo humano.

Los niveles medios de la fracción soluble de estos cinco metales en el río Corbeira resultaron comparables a los niveles medios mundiales de ríos no contaminados

(Meybeck, 1988), con la excepción del Fe_d y Zn_d que alcanzaron concentraciones más altas en el río Corbeira (*Tabla 2, Anexo 3*), debido probablemente al contenido más elevado de estos elementos en los esquistos biotíticos del área de estudio, como se indicó anteriormente. Sin embargo, fueron análogas a las concentraciones promedio registradas en la cabecera del río Mero (Palleiro *et al.*, 2014b), cuenca que muestra mayores similitudes con la del Corbeira. Las concentraciones medias de metales particulados del río Corbeira se compararon con los niveles de metales particulados de los ríos Nidd y Cromwell (Reino Unido), observándose que Al_p , Fe_p y Cu_p marcan niveles de concentración más altos en la cuenca del Corbeira, mientras que Zn exhibió concentraciones claramente inferiores a las de ambos ríos, y el Mn fue más alto que en el río Cromwell (sureste del Reino Unido). Estas diferencias podrían deberse a factores geológicos, hidrológicos, uso del suelo y reacciones químicas naturales.

Si se analizan las concentraciones registradas exclusivamente durante los eventos, podemos comprobar que aunque las concentraciones actuales de metales en la cuenca del Corbeira no superan los estándares de calidad para las aguas superficiales destinadas al consumo humano (Al y Fe: $200 \mu\text{g L}^{-1}$; Mn: $50 \mu\text{g L}^{-1}$; Cu: $2000 \mu\text{g L}^{-1}$; Directiva 98/83/CE de la UE), deberían llevarse a cabo estrategias de gestión adecuadas en la cuenca para reducir la escorrentía (principal vía de entrada de metales al río) y prevenir el exceso de carga de metales en el Corbeira, especialmente en forma particulada, tal como se indicó en el capítulo anterior. A pesar de que los eventos de escorrentía se concentran en breves intervalos de tiempo a lo largo del año, no debemos olvidarnos que el Corbeira se encuentra aguas arriba del embalse de Cecebre (principal fuente de abastecimiento de agua potable para la ciudad de A Coruña), en donde sí se pueden acumular los metales.

Variabilidad estacional de las concentraciones de metales

A escala estacional se observó que en flujo base las concentraciones medias más altas de metales particulados tuvieron lugar en primavera, en tanto que en eventos se produjeron en invierno, coincidiendo con la estación de mayor concentración de SS y de menor COD (*Tabla 3, Anexo 2*). En cuanto a los metales disueltos, en ambas situaciones hidrológicas, las concentraciones medias más altas de Mn_d y Cu_d se registraron en otoño y las de Fe_d en verano. La razón de que las concentraciones más altas de Fe_d se presenten en

verano parece estar vinculada a la complejación del Fe por el COD, a causa de que las relativamente altas temperaturas, que habitualmente caracterizan el periodo estival, estimulan la actividad biológica y con ello la descomposición de la materia orgánica y, en consecuencia, la complejación del Fe por el COD resulta favorecida. Esto concuerda con la buena relación hallada entre Fe_d y COD en la cuenca del Corbeira (*Tabla 4, Anexo 2*), hecho que también fue señalado por otros autores como Rondeau *et al.* (2005), Landre *et al.* (2009) y Palleiro *et al.* (2014b). En general, en ambas condiciones hidrológicas, los valores más bajos de metales disueltos y particulados ocurrieron en el periodo estival, que es el que mantiene las concentraciones más bajas de SS. Sin embargo, el Fe_d presentó los valores más bajos en invierno, que es la estación de temperaturas más bajas, de menor actividad biológica y de valores más bajos de COD (*Tabla 3, Anexo 2*), hecho que apoya lo mencionado anteriormente.

Relación entre las concentraciones de metales y el caudal, pH, COD y SS

Con objeto de conocer las variables ambientales (caudal) y geoquímicas (pH, COD y SS) que pueden influir en las concentraciones de metales (disueltos y particulados) bajo diferentes condiciones de flujo, se realizó un análisis de correlación entre las concentraciones de metales y las variables mencionadas, analizando por una parte las relaciones en flujo base y, por otra, las relaciones en eventos (*Tabla 4, Anexo 2*).

La relación entre las concentraciones de metales particulados y el caudal resulta positiva y significativa en ambas condiciones hidrológicas, lo que indica que los aumentos de metales particulados están asociados a aumentos en el caudal. El aumento de las concentraciones de metales particulados con el caudal pone de manifiesto un aumento en la capacidad del arroyo para transportar SS y, en consecuencia, metales asociados a ellos. Sin embargo, el coeficiente de correlación resultó ser menor en eventos, debido probablemente a efectos de histéresis, como frecuentemente se cita en la bibliografía (Nagorski *et al.*, 2003; Palleiro *et al.*, 2012; Waeles *et al.*, 2015; El Azzi *et al.*, 2016). Con respecto a los metales disueltos se comprobó que Al_d y Zn_d en ambas condiciones de flujo, junto con el Cu_d en eventos, mantienen una relación directa con el caudal. Se constató una relación inversa entre Fe_d y Q, tanto en flujo base como en eventos, lo cual está frecuentemente ligado a procesos de dilución o bien a la presencia de

concentraciones más altas en el agua subterránea (flujo base) en comparación con las aguas que circulan cerca de la superficie del suelo, debido al menor tiempo de residencia y potencial de lavado de estas últimas (Neal *et al.*, 1997; Nagorski *et al.*, 2003).

En lo que atañe a la relación con el pH, en condiciones de flujo base, los metales particulados (excepto Zn_p) tienden a disminuir con el aumento de pH. Si la geoquímica del arroyo estuviera dominada por el pH, cabría esperar una tendencia opuesta. Sin embargo, esto no sucede, pero el pH se relaciona inversamente con la concentración de SS y con el Q. Por lo tanto, las concentraciones de metales particulados se rigen en gran parte por las concentraciones de SS. En eventos, el pH se relaciona inversamente con todos los metales particulados y disueltos, como encontraron Sherrell y Ross (1999) en arroyos que drenan cuencas con bosques de pinos.

Cuando se analiza la relación entre metales y COD, en flujo base, se hallaron relaciones directas, aunque con bajos coeficientes de correlación, con Al_d , Fe_d , Cu_d y Mn_p , mientras que en eventos se verificaron relaciones de signo positivo con todos los metales particulados y disueltos, mostrando los coeficientes más altos con Al_d , Fe_d y Cu_d (Tabla 4, Anexo 2). Estos resultados sugieren que los metales disueltos están complejados por el COD, particularmente Al, Fe y Cu, a los cuales se les reconoce una alta afinidad por el COD (Sposito, 1986; Du Laing *et al.*, 2009).

Finalmente, tanto en flujo base como en eventos, las concentraciones de metales particulados (excepto Zn_p) y, en menor medida, las fracciones disueltas muestran una evidente tendencia a incrementarse con la concentración de SS, excepto Fe_d y Mn_d que no guardan correlación con los SS en el flujo base. Estos resultados apuntan en la misma dirección que los obtenidos por Palleiro *et al.* (2014b) para el río Mero y resaltan la influencia de las partículas sólidas sobre la concentración de metales en la cuenca del Corbeira.

Los resultados anteriores indican que la variabilidad en las concentraciones de metales en el río no se encuentra determinada únicamente por una variable. Para conocer el efecto combinado de varias variables sobre la variación de las concentraciones de metales, se realizó un análisis de regresión múltiple por pasos considerando el conjunto de variables que mostraron correlaciones significativas con las concentraciones de

metales (Tabla 4, Anexo 2). Las ecuaciones de regresión (Tabla 5, Anexo 2) ponen de manifiesto que, en mayor o menor medida, el efecto conjunto del COD – Q - SS explica más adecuadamente la concentración de Al_d en ambos regímenes hidrológicos, y la de Fe_d , Mn_d y Cu_d en eventos. La combinación COD - SS ejerce más influencia sobre el Cu_d en flujo base y sobre el Zn_d en eventos, mientras que el par COD - Q lo hace sobre el Fe_d en flujo base. El COD es el vector más importante para Al_d en eventos, y para Fe_d y Cu_d en ambos flujos, en tanto que los SS lo son para Mn_d y Zn_d en altos y bajos flujos, y para Al_d en flujo base. Sin embargo, el uso de modelos complejos no añade información a la técnica de regresión simple para Al_p en altos y bajos flujos, para Mn_p , Cu_p y Zn_d en flujo base, y para Fe_p y Zn_p en eventos. La mejora no resultó sustancial para Mn_p y Cu_p en eventos y para Fe_p en flujo base, pues la inclusión de otras variables, además de los SS, solo aumentó ligeramente la varianza. Esto refleja que el uso de modelos complejos no es adecuado para detectar la posible influencia de variables geoquímicas sobre la fracción particulada de estos elementos. Por último, el pH no parece controlar directamente las variaciones de los metales estudiados.

Relaciones entre metales

Se alcanzaron un importante número de correlaciones entre pares de metales, con independencia del régimen de flujo (Tabla 6, Anexo 2). Excepto para Zn_p en flujo base ($r: 0,41 - 0,53$), las relaciones entre metales particulados fueron altamente significativas ($p < 0,01$), rebasándose coeficientes de correlación por encima de 0,70, lo que sugiere un origen común.

Las relaciones entre metales disueltos también fueron significativas y positivas ($p < 0,01$) tanto en flujo base como en eventos. Todos los metales disueltos, excepto Fe_d y Mn_d , presentaron débiles relaciones positivas con Al_p , Fe_p , Mn_p y Cu_p , reflejando alguna interrelación entre las fracciones particuladas y disueltas. Por otra parte, Zn_d mostró una correlación positiva débil con Zn_p .

Coefficientes de distribución de metales

El coeficiente de distribución (K_D) de metales se utiliza para describir la relación entre las fracciones disueltas y particuladas. Valores de K_D altos indican que los metales

tienen gran afinidad por el material particulado, mientras que los elementos con valores bajos de K_D son más fácilmente alterados, liberados a la solución del suelo y/o aguas subterráneas y transportados en fase disuelta.

En el río Corbeira, el régimen de caudal no parece afectar significativamente al orden seguido por el K_D de los metales estudiados. En flujo base, los valores medios de $\log K_D$ ($L\ kg^{-1}$) siguieron el orden decreciente $Al > Mn > Fe > Zn > Cu$, y en eventos, tan solo se invirtió el orden del Al por el del Mn, resultando la siguiente secuencia: $Mn > Al > Fe > Zn > Cu$ (Figura 2, Anexo 2). En ambos flujos, los resultados del K_D apoyan nuevamente la idea de que los metales están principalmente asociados a la fracción particulada. Los valores medios del $\log K_D$ fueron bastante similares entre metales (4,72 - 6,55 considerando flujo base y eventos) y, si bien, en eventos, se observó un ligero descenso en el K_D de todos los metales en comparación con el del flujo base, lo que podría estar relacionado con los valores más bajos de pH (6,97 en flujo base; 6,84 en eventos) y con los niveles más altos de COD ($1,98\ mg\ L^{-1}$ en flujo base; $3,25\ mg\ L^{-1}$ en eventos) registrados en eventos, que favorecerían un aumento en la concentración de metales disueltos. No obstante, no se puede descartar una disminución del contenido de metales en la fracción particulada debido a un posible aumento en el tamaño de partícula durante eventos. Sin embargo, no es posible profundizar en este aspecto, por cuanto no se determinó el tamaño de partícula en los SS de los eventos. La magnitud de la disminución fue mayor para los elementos con menor K_D . Los resultados de los coeficientes de distribución de los metales estudiados (Figura 2, Anexo 2) son consistentes con las observaciones realizadas por Palleiro *et al.* (2014b) en el río Mero. En general, los valores de los coeficientes de distribución de los metales examinados en el río Corbeira son bajos y están dentro del rango reportado para aguas naturales (Bowen, 1979). Sin embargo, los resultados del río Corbeira son más elevados que los publicados para otras cuencas con un uso de la tierra similar (Shafer *et al.*, 1997, Vesely *et al.*, 2001, Miller *et al.*, 2003; Ollivier *et al.*, 2011), debido probablemente a las mayores concentraciones de metales en los SS o a un menor contenido de metales disueltos en la cuenca estudiada.

Relación entre el coeficiente de distribución de metales y COD, SS, pH y caudal

El coeficiente de distribución de metales en los sistemas naturales está influenciado por diversos procesos geoquímicos, incluyendo alteración de minerales, pH, la complejación por el COD, el transporte por los SS, reacciones redox, precipitación, disolución y procesos de adsorción/desorción, los cuales a su vez están ligados a los procesos hidrológicos de la cuenca (Shafer *et al.*, 1997; Miller *et al.*, 2003; Nguyen *et al.*, 2005), como se indicó anteriormente. En otras palabras, cambios sufridos por éstas variables y procesos se pueden reflejar en la distribución de metales entre la fase sólida y disuelta.

En este apartado se analiza el efecto del COD, SS, pH y caudal sobre el K_D de Al, Fe, Mn, Cu y Zn, en condiciones de flujo base y en eventos, para lo cual en primer lugar se efectuó un análisis de correlación entre el $\log K_D$ de cada metal y las variables mencionadas (*Tabla 7, Anexo 2*). Como apreciación general, se observó que el K_D de todos los metales analizados responde con descensos al ascenso de las concentraciones de COD y de SS, tanto en flujo base como en eventos. No obstante, estas relaciones inversas solo resultaron significativas entre el K_D de todos los metales con el COD y los SS durante eventos ($p < 0,01$), mientras que en flujo base solo se ha observado la existencia de relaciones inversas entre el K_D de Al y Fe con el COD, en tanto que los SS se correlacionaron con el K_D de todos los metales (excepto Fe). La relación inversa entre los SS y el K_D , denominada efecto de concentración de partículas, ha sido ampliamente discutida en la bibliografía y atribuida, bien al aumento de la fracción coloidal portadora de metales en la fracción filtrable ($< 45 \mu\text{m}$, que se computa como soluble) a causa del aumento de SS en la muestra, o bien a la dilución de los SS que tienen capacidad para adsorber metales (Benoit *et al.*, 1994; Cobelo-García *et al.*, 2004; Barreto *et al.*, 2011). Correlaciones negativas entre COD y el K_D de metales reflejan afinidad de los metales disueltos por el COD, es decir, el incremento en los niveles de COD aumentan la concentración de metales en la fase disuelta (*Tabla 4, Anexo 2*). Sin embargo, no todos los metales de este estudio son conocidos por la formación de complejos órgano-metálicos estables, por ejemplo el Mn. A pesar de ello, la concentración de Mn también aumentó en la fracción filtrable (fase disuelta) con el ascenso del COD, especialmente durante eventos. Esto podría deberse parcialmente al paso de minerales de la arcilla y

óxidos de Mn y Fe a través del filtro de 0,45 μm , junto con el COD. El número de relaciones entre COD y K_D fue considerablemente mayor durante eventos, debido probablemente a que el rango de las concentraciones de COD en eventos fue mayor que en flujo base, lo que permitió observar cambios en el coeficiente de distribución más claramente que en flujo base. Por otro lado, la relación de signo negativo entre SS y K_D podría estar asociada con: (i) un aumento de metal en la fracción coloidal (tras haber atravesado los filtros de 0,45 μm), (ii) un aumento en el tamaño de partícula de los SS, ya que las partículas de tamaño grande ofrecen comparativamente menor área superficial que las de pequeño tamaño y, por tanto, menor adsorción de metales, (iii) la composición de los sedimentos, que pueden contener materia orgánica con baja afinidad por los metales, aunque esto parece improbable debido a la existencia de una relación de signo positivo entre SS y COD (*Tabla 4, Anexo 2*).

El pH presentó una relación positiva y significativa con el K_D de Al y Zn en condiciones de flujo base, y con el K_D de todos los metales estudiados durante eventos, debido probablemente a una disminución de estos metales en la fase soluble. El pH suele ser la principal variable que regula el K_D de metales en el agua dulce, especialmente en lo que atañe al Al, Mn y Zn en ríos de cabecera con grandes cambios en el equilibrio ácido-base del agua. Sin embargo, en el río Corbeira, el reparto de metales entre la fase sólida y disuelta no es fuertemente dependiente del pH, debido al relativamente estrecho rango de valores que tomó este parámetro.

En lo referente al caudal, resultaron relaciones significativas y negativas con el K_D del Cu y del Zn, y positivas con el K_D del Fe bajo condiciones de flujo base, mientras que durante eventos el caudal exhibió una relación significativa y negativa con el K_D de todos los metales, excepto con el K_D del Fe. Las relaciones inversas podrían estar vinculadas con el descenso del contenido de metales en los SS o bien con el aumento de la concentración de metales en la fase disuelta a causa del ascenso de caudal, en tanto que la respuesta positiva del K_D del Fe en flujo base se debe probablemente a la dilución del Fe_d proveniente del agua subterránea a causa de la entrada de aguas con menor contenido de Fe_d en el río.

A la vista de los resultados de las correlaciones simples se concluye que para la mayor parte de los metales, con independencia del régimen de caudales en el que se

hayan analizado, las variaciones en el coeficiente de distribución no pueden ser explicadas por una sola variable. Cuando se detectaron correlaciones con más de una variable, se procedió a realizar un análisis de regresión múltiple por pasos con el propósito de identificar el conjunto de variables que adquieren más peso sobre el K_D de cada uno de los metales analizados (*Tabla 8, Anexo 2*). Los modelos de regresión múltiple incorporando caudal, COD y SS, en general, mejoraron las predicciones del K_D para todos los metales (en flujo base y en eventos) en relación a los modelos de una sola variable, excepto para el K_D de Cu y Zn en flujo base. Sin embargo, la varianza explicada por los modelos de regresión múltiple fue baja (9 – 56 %). Así, el efecto combinado del COD, caudal y SS explica más del 56 % de la variabilidad del K_D de Al en eventos, en tanto que la actuación conjunta del COD y SS explica el 50 % de la varianza del K_D del Fe en eventos, siendo en ambos casos el COD el parámetro predictivo más adecuado para explicar dichas variaciones. La combinación SS, COD y caudal (alrededor del 40 % de la varianza) ejerce más influencia sobre el K_D de Mn, Cu y Zn, siendo SS la variable más relevante para el K_D de Mn y Zn, mientras que el caudal resultó ser el factor con mayor peso para el K_D del Cu.

5.3. ANÁLISIS SOBRE EL ORIGEN DE LOS METALES CONTENIDOS EN LOS SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN (*Anexo 3*)

En el capítulo previo (*Anexo 2*) se han evaluado, entre otras, las concentraciones de metales (Al, Fe, Mn, Cu y Zn) en los sólidos en suspensión (SS) del río Corbeira. En el presente capítulo se pretende identificar el origen de los metales analizados en los SS a través del cálculo del factor de enriquecimiento, diferenciando entre origen natural o antropogénico.

Los metales al igual que otros elementos químicos alcanzan las aguas fluviales a partir de una variedad de fuentes, naturales o antropogénicas. Por lo general, en ambientes con baja presión antrópica, las concentraciones de la mayoría de los metales son muy bajas y en su mayor parte derivan de los procesos de alteración y edafogénesis del área de drenaje (Karbassi *et al.*, 2008). Metales como Al y Fe se han asociado típicamente a la influencia alóctona (Aloupi y Angelidis, 2001; Audry *et al.*, 2004), relacionados fundamentalmente con procesos geológicos como la meteorización de los materiales de la

cuenca. En otro grupo aparecen aquellos metales que se han enriquecido como resultado de la influencia humana y se incluyen entre otros Cu y Zn (Förstner, 1989). Algunos metales podrían encuadrarse en ambos grupos, por ejemplo el enriquecimiento de metales como Mn y Fe puede ser debido tanto a actividades antropogénicas como a procesos naturales.

Es ampliamente conocido que las partículas de grano fino tienden a retener concentraciones más elevadas de metales en comparación con las de tamaño más grueso, debido en parte a su alta superficie específica, que ofrece una mayor superficie de adsorción, y también debido a la atracción iónica de la carga negativa de las partículas arcillosas (Horowitz y Elrick, 1987; Hu *et al.*, 2013). Para mitigar el efecto del tamaño de grano en la evaluación del estado de contaminación, Covelli y Fontolan (1997), entre otros, proponen el uso de valores normalizados de las concentraciones medidas de cada elemento con respecto a otro elemento, considerado de referencia. Esta normalización (o corrección) pretende evitar que picos anormalmente altos de algún elemento puedan ser atribuidos a contaminación, cuando probablemente son debidos a cambios texturales en los SS.

Uno de los métodos utilizados para la evaluación del origen de los metales asociados a los SS (y a otras matrices ambientales) es el factor de enriquecimiento (FE). Este índice se utiliza generalmente para diferenciar el enriquecimiento anómalo en los sólidos en suspensión de un elemento dado, causado por una entrada antropogénica al medio ambiente o por procesos naturales (Szefer *et al.*, 1999; Reimann y de Caritat, 2005). El factor de enriquecimiento es una aproximación geoquímica basada en la suposición de que existe una relación lineal entre un elemento de referencia y otros elementos, siempre sobre condiciones de sedimentación naturales. Su cálculo consiste en la normalización de los metales medidos con respecto a metales de referencia, que se consideran conservativos debido a que se ven poco afectados por los procesos de meteorización y cuya contribución geogénica es mucho más probable que la antropogénica. No hay consenso sobre el elemento constituyente del sedimento más adecuado para ser utilizado en la normalización. Para la elección del elemento normalizador deben tenerse en cuenta una serie de factores, entre otros, que dicho elemento se correlacione con la fracción fina, se vea poco afectado por los procesos de

meteorización, que muestre poca variabilidad espacial en el área de estudio y debe descartarse su posible origen antrópico. Al y Fe se encuentran entre los comúnmente elegidos, aunque se han utilizado otros elementos como el Cs, el Rb y el Li (Idris, 2008). El Al es un elemento conservador y un componente importante de los minerales de la arcilla, cuyos niveles no se ven afectados por insumos contaminantes (Horowitz y Elrick, 1987).

Por otra parte, la consideración de “enriquecimiento antropogénico” suele efectuarse tras la comparación con concentraciones de los mismos elementos consideradas “no antropogénicas o sin intervención humana”, es decir, con el contenido natural, que es lo que se conoce como valores de referencia o valores de fondo. Dicho valor va a estar en función de la geoquímica del área fuente de los sedimentos en cuestión. Por lo tanto, para hablar de enriquecimiento antropogénico para un determinado elemento, hemos de conocer previamente su valor de fondo o de referencia. Cuando no se dispone de valores de referencia locales, una aproximación comúnmente utilizada en la bibliografía consiste en la utilización de valores promedio generales, como valores para la corteza terrestre (Taylor, 1964), para rocas sedimentarias de grano fino (lutitas -“*shales*” en inglés-) (Turekian y Wedepohl, 1961), etc.

En este capítulo se han calculado los factores de enriquecimiento de los metales (Fe, Mn, Cu y Zn) analizados en los SS del río Corbeira para determinar si las concentraciones de metales (calculadas como la relación entre concentración de metales particulados y SS, es decir expresadas como peso de metal por peso de SS) representan niveles de fondo y por tanto el origen de los metales es atribuible a un factor natural o bien si corresponden a la intervención humana.

Las muestras analizadas se recogieron en el cierre de la cuenca, en condiciones de flujo base y en eventos, a lo largo de los cuatro años de estudio (2004/2005 - 2007/2008). Los FE se calcularon conjuntamente con los datos de las muestras de flujo base y de eventos, es decir no se tuvieron en cuenta las condiciones hidrológicas reinantes en el momento del muestreo. Se utilizó el *Al como elemento normalizador* de las concentraciones de metales, tras comprobar que este elemento presenta una relación directa y significativa con todos los metales particulados examinados en este estudio (*Anexo 2*). En cuanto a los *materiales de referencia*, se evaluaron los resultados obtenidos

tras la aplicación de cuatro valores de referencia, que corresponden a SS locales (tienen la misma matriz que los SS objeto de análisis tal como se indica más abajo) y a tres extraídos de la bibliografía, que son los siguientes (*Tabla 1, Anexo 3*):

- El término “*SS locales*” se refiere a las concentraciones medias de metales asociados a los SS en las aguas de cabecera del río estudiado. Es decir, se asume que los SS de las aguas de cabecera del río Corbeira, las cuales drenan una zona forestal, están libres de insumos metálicos procedentes de las actividades humanas realizadas en la cuenca (aplicación de fertilizantes, pesticidas, desechos domésticos y ganaderos), ya que estas se restringen fundamentalmente a las zonas agrícolas.
- Los *valores extraídos de la bibliografía* son: concentraciones promedio locales tomadas del Atlas Geoquímico de Galicia, que corresponden a valores de horizontes C de suelos formados sobre esquistos de Órdenes (Gutián *et al.*, 1992), valores promedio de la corteza terrestre (Taylor, 1964) y valores promedio de lutitas (Turekian y Wedepohl, 1961).
- Las concentraciones corregidas con respecto a los cuatro materiales de referencia, se definen como factores de enriquecimiento.

Comparación de los valores de referencia utilizados en el cálculo del FE

Las concentraciones de Fe y Zn en los SS locales resultan comparables a las del horizonte C local (*Tabla 1, Anexo 3*). Sin embargo, existen marcadas diferencias entre los valores de Cu, Mn y, en menor medida del Al, de los SS locales y los del horizonte C. Estas diferencias pueden deberse a los procesos de formación del suelo y a la diferente movilidad y biogeoquímica de estos elementos una vez incorporados al suelo. Por ejemplo, la baja movilidad del Al podría explicar las diferencias entre las dos matrices. El enriquecimiento de Cu y Mn en los SS locales con respecto al horizonte C podría atribuirse a la solubilización de los óxidos de Mn en los suelos de la cuenca, los cuales se caracterizan por tener un pH ácido y alto contenido de materia orgánica, con el consiguiente transporte de estos elementos disueltos al agua fluvial probablemente a través del flujo subsuperficial, que es el proceso dominante de escorrentía en la cuenca (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2012), y posterior adsorción a la materia particulada en

suspensión. Sin embargo, no se pueden descartar otros mecanismos, tales como el aporte preferencial de partículas del suelo con mayor contenido de Cu y Mn al cauce fluvial.

Factores de enriquecimiento y origen de los metales

Para la interpretación de los valores del factor de enriquecimiento existen diversos criterios. Szefer *et al.* (1999) y Zhang y Liu (2002), establecen que valores del FE alrededor de 1 (0,5 - 1,5) son indicativos de que no hay enriquecimiento significativo de los SS y los metales proceden íntegramente de fuentes geogénicas, mientras que $FE > 1,5$ se asocian con fuentes antropogénicas o bien sugieren falta de representatividad de las condiciones del área de estudio por parte de los valores usados como referencia. Otros autores, como Tuncel *et al.* (2007) propusieron un umbral más elevado considerando que, para distinguir los aportes antropogénicos de la fuente natural, los valores de FE deberían ser al menos de 10 o mayores cuando se usan los valores de la corteza como material de referencia.

Los resultados de nuestro estudio muestran valores diferentes del FE dependiendo de los niveles de referencia utilizados (*Figura 1, Anexo 3*). Así, los FE estimados tomando como valores de referencia los de los *SS locales* resultaron inferiores a los hallados tras aplicar cualquiera de los otros tres valores de referencia, siendo, en el primer caso, el valor del FE de cada metal ofrecido por la mediana del orden de la unidad, lo que indica que no hay enriquecimiento en Fe, Mn, Cu y Zn. Sin embargo, en un porcentaje sustancial de muestras (16 % - 28 % según el metal) se excedió el $FE > 1,5$ para todos los metales analizados, pero se situaron muy por debajo del valor de 10 (*Figura 2, Anexo 3*), por lo que siguiendo el razonamiento de Tuncel *et al.* (2007) no cabe atribuirlos a aportes antropogénicos.

Cuando se adoptan los *valores del horizonte C como referencia*, la mediana del Fe y del Zn se sitúa alrededor de 1,5 (no enriquecimiento). Sin embargo, más del 95 % y 40 % de las muestras investigadas alcanzaron cifras superiores a 1,5 para Fe y Zn respectivamente (*Figura 2, Anexo 3*), pero tan solo del orden del 5 % de las de Zn excedieron el valor de 10. Para Mn y Cu, existen signos más claros de enriquecimiento (valores del FE ofrecidos por las medianas ligeramente superiores a 10), con un 51 % y 83 % de las muestras, respectivamente, excediendo el valor de 10.

El uso de los *valores medios de la corteza terrestre*, proporcionó resultados promedio del FE (valores de la mediana) de 1,93; 3,61; 1,60 y 5,21 para Fe, Mn, Cu y Zn, respectivamente (*Figura 1, Anexo 3*). Por otra parte, en prácticamente todas las muestras se alcanzaron valores del FE en el rango $1,5 < FE < 10$ para todos los metales, con la excepción del Zn que en ocasiones sobrepasó en umbral de 10. La principal desventaja de utilizar los niveles medios de la corteza radica en que se ignora la variabilidad geoquímica natural, y esto puede conducir al reconocimiento de falsas anomalías o bien a ignorar concentraciones anómalas reales (Covelli y Fontolan, 1997; Reimann y de Caritat, 2005). Otro inconveniente es que los valores de la corteza, al igual que los valores locales del horizonte C, son concentraciones del volumen total del suelo y esto dificulta la comparación con las concentraciones de los SS, cuyo tamaño de partícula probablemente es inferior al de la masa bruta de la corteza terrestre (Abraham y Parker 2007).

Tomando las *lutitas como material de referencia*, los FE de Fe, Mn, Cu y Zn exceden la cifra de 1,5 en la mayor parte de las muestras. Sin embargo, el valor de $FE > 10$ solo fue superado en un pequeño número de muestras para Mn, Cu y Zn (*Figura 2, Anexo 3*).

A la vista de la falta de concordancia de los resultados es difícil llegar a una conclusión sobre el grado de enriquecimiento en metales de los SS del río Corbeira. Los FE obtenidos utilizando valores de referencia tomados de la bibliografía (horizonte C, corteza terrestre, lutitas) deben ser examinados con precaución, ya que el río estudiado drena una cuenca rural que carece de actividad industrial y de grandes centros de población y está dominada por tierras forestales y baja actividad agrícola. Por lo tanto, no hay indicios que permitan suponer una importante contaminación de metales en los SS, los cuales tienen su origen en los procesos erosivos de los suelos de la cuenca, como se ha reiterado en diversas investigaciones (Arias, 2013; Arias *et al.*, 2016; Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010a,b; 2013b). Teniendo en cuenta estas observaciones y que los SS locales son los materiales de referencia que mejor representan la matriz de las muestras analizadas, llevan a pensar que el FE calculado en base a los SS locales es el que mejor refleja el estado de enriquecimiento de los metales estudiados en el río Corbeira, sugiriendo que las concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn en los SS del cierre de la cuenca representan niveles naturales. Esta idea estaría en concordancia con los resultados del fraccionamiento de

metales llevado a cabo en la capa superior de los suelos y en los sedimentos superficiales de la cabecera del río Mero, para los que *Palleiro et al.* (2016) señalaron un predominio de Fe, Mn, Cu y Zn en la fracción residual, signo de su procedencia de fuentes naturales.

No obstante, dado que al utilizar los SS locales como nivel de referencia, entre el 16 % y el 28 % de las muestras, según el metal, excedieron el valor de $FE > 1,5$ aunque siempre se mantuvieron por debajo de 10, se propone para posteriores estudios calcular los factores de enriquecimiento diferenciando los datos de flujo base de los datos de episodios de escorrentía, debido a que las condiciones hidrológicas afectan a la fuente y al tamaño de las partículas que alcanzan el arroyo.

Un análisis más detallado de la metodología y resultados se muestra en el *Anexo 3*.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

De los resultados de la presente tesis se derivan las conclusiones que se exponen a continuación, agrupándolas siguiendo la estructura de los resultados: contexto hidrológico y flujo de metales, concentraciones y coeficiente de distribución de metales, origen de los metales asociados a los sólidos en suspensión.

Contexto hidrológico y flujo de metales a diversas escalas temporales

1. El análisis de los datos de precipitación y escorrentía a escala anual, revelan que existe una marcada diferencia interanual en cuanto a la cantidad de lluvia que se transforma en escorrentía, de modo que el flujo o escorrentía anual del río Corbeira parece estar ligado a la cantidad y a la distribución temporal de las precipitaciones en el transcurso del año. Por otra parte, se han encontrado bajos coeficientes de escorrentía anual (22 - 38 %), lo que denota que solo una baja proporción de la precipitación que recibe la cuenca se transforma en escorrentía, reflejando la alta capacidad de infiltración de los suelos de la cuenca. Tampoco existe un patrón estacional bien definido de la respuesta de la escorrentía o flujo del arroyo a la precipitación a causa de las diferencias en el balance hídrico del suelo.
2. En lo que respecta a las cargas de metales, durante los cuatro años de estudio se ha encontrado una gran variabilidad intraanual e interanual, así como diferencias estacionales ligadas en ambas escalas temporales a las condiciones hidrológicas. Las tasas anuales de exportación de metales muestran cifras similares o inferiores a las mencionadas en la bibliografía para otras cuencas rurales de características similares.
3. Se ha constatado un mismo orden de exportación de metales en todas las escalas temporales, es decir en la escala anual, estacional y en eventos de escorrentía, siendo la secuencia de exportación: $Fe > Al > Mn > Zn > Cu$.
4. Las cargas de los metales particulados predominan sobre las de los metales disueltos en todas las escalas temporales, con la excepción de algunos eventos (3 - 20 eventos según el metal) en los que la carga disuelta domina sobre la particulada, lo cual se atribuye a la alta contribución del flujo base (80 %) al flujo total en esos episodios de escorrentía.

5. Del análisis del porcentaje de Al, Fe, Mn, Cu y Zn descargado durante los eventos de escorrentía respecto a la carga total (carga del periodo de estudio) se puede deducir que la mayor parte de las cargas de estos metales se producen durante condiciones de flujo base. A pesar de ello, cabe resaltar la importante contribución de los eventos de escorrentía a la carga total de metales en el arroyo Corbeira, cuyo flujo está abastecido fundamentalmente por flujo basal. Así, aun cuando los episodios de escorrentía ocurrieron en breves intervalos de tiempo (4 % de la duración del período de estudio) y tan solo representaron el 25 % del flujo total del arroyo, alrededor del 45 % de las cargas de Al, Fe y Mn y el 30 % de las de Cu y Zn, de los cuatro años de estudio, se exportaron en los eventos, principalmente en la escorrentía directa, a pesar de ser el flujo base (excepto en nueve eventos) el flujo predominante en los eventos (72 % en promedio).
6. La carga de metales entre eventos y elementos fue muy variable, tanto en la fracción particulada como en la disuelta. Esencialmente, solo unos pocos eventos controlaron las cargas de metales exportadas en eventos. Así, el 16 % de los eventos (15 eventos de los 93 estudiados) fueron responsables aproximadamente del 70 % de las cargas de Al_t y Fe_t y del 65 % de las de Mn_t , Cu_t y Zn_t generadas en eventos.
7. A escala de evento, la variabilidad de las cargas de metales en el río estudiado está regulada fundamentalmente por el efecto combinado de dos factores hidroclimáticos, que son la escorrentía directa y, en menor medida, el volumen de precipitación. Por tanto, deben llevarse a cabo estrategias de manejo adecuadas en la cuenca para reducir la escorrentía y, en consecuencia, evitar el exceso de cargas de metales en el arroyo y su entrada al embalse de Cecebre.

Concentraciones y coeficiente de distribución de metales en régimen de flujo base y en episodios de escorrentía

1. La abundancia relativa de metales, tanto en condiciones de flujo base como en eventos, sigue la siguiente secuencia: $Fe > Al > Mn > Zn > Cu$, siendo las concentraciones de metales particulados significativamente mayores que las disueltas en ambas condiciones hidrológicas, si bien las proporciones de metales particulados en eventos

(oscilaron entre el 96 % del Al_p y el 64 % del Cu_p) excedieron ligeramente a las del flujo base, en particular las de Fe_p , Mn_p y Cu_p .

2. En general, tanto las concentraciones medias de los metales particulados como las de los disueltos, en eventos, se incrementan sustancialmente con respecto a las del flujo base. Así, las concentraciones medias de Al_p , Fe_p y Mn_p , en eventos, excedieron en más de cinco veces a las alcanzadas en flujo base, y los metales disueltos superaron entre 1,3 (Fe_d) y 3 (Zn_d) veces los valores del flujo base. Esto pone de manifiesto la importancia del estudio de episodios de escorrentía cuando se pretende llevar a cabo una aproximación realista de la concentración de metales en una cuenca de características similares a la del Corbeira.
3. Las concentraciones medias de metales fueron relativamente bajas (considerando flujo base y eventos conjuntamente), consistentes con la carencia de presión antrópica significativa en la cuenca. Las relaciones de signo positivo exhibidas entre las concentraciones de metales particulados por una parte, y entre concentraciones de metales disueltos por otra, tanto en flujo base como en eventos, sugieren que estos elementos proceden de la misma fuente.
4. De los análisis de correlación simple y de regresión múltiple por pasos, efectuados con la finalidad de conocer la influencia ejercida por el caudal y por diversas variables geoquímicas (pH, carbono orgánico disuelto y sólidos en suspensión) sobre las concentraciones de metales y sobre el coeficiente de distribución, se puso de manifiesto que el carbono orgánico disuelto y los sólidos en suspensión influyen tanto en la variabilidad de las concentraciones de metales como en el coeficiente de distribución. El carbono orgánico disuelto es el principal vector que controla el transporte de Al_d en eventos, y el de Fe_d y Cu_d en flujo base y eventos, mientras que los sólidos en suspensión irrumpen como la principal variable que rige las concentraciones de Mn_d y Zn_d a bajos y altos regímenes de flujo, y las de Al_d en flujo base. Por otra parte, los sólidos en suspensión emergen como el factor regulador fundamental de las concentraciones de metales particulados.
5. El coeficiente de distribución de metales, que expresa la afinidad de estos elementos por la fase sólida o líquida, confirma la idea de que los metales se encuentran

principalmente asociados a los sólidos en suspensión. Los valores medios de los coeficientes de distribución resultaron bastante similares entre metales y no experimentan modificaciones significativas con los distintos regímenes de caudal. Las variaciones en el coeficiente de distribución no dependen exclusivamente de una sola variable. De las ecuaciones de regresión múltiple se deduce que, en eventos, la concentración de carbono orgánico disuelto es la variable geoquímica que mejor explica la varianza del coeficiente de distribución de Al y Fe, mientras que los sólidos en suspensión se erigen como el factor más adecuado para definir el coeficiente de distribución del Mn y del Zn, en tanto que el caudal alcanza mayor influencia sobre el coeficiente de distribución del Cu. Sin embargo, en flujo base, el coeficiente de distribución de todos los metales presenta bajas relaciones lineales con las variables analizadas, siendo los sólidos en suspensión los que exhiben una mayor relación con el coeficiente de distribución de Al, Cu y Zn.

Origen de los metales asociados a los sólidos en suspensión

1. Para la determinación del origen de los metales asociados a los sólidos en suspensión se calcularon los factores de enriquecimiento tomando como elemento normalizador el Al y cuatro materiales de referencia distintos (valores medios locales de sólidos en suspensión, valores medios locales de horizontes C de suelos formados sobre esquistos de Órdenes, valores promedios generales de lutitas y valores promedios de la corteza terrestre), los cuales proporcionaron valores diferentes para todos los metales. A pesar de ello, no se constató importante contaminación antropogénica en la cuenca. Los valores medios del factor de enriquecimiento ofrecidos por la mediana con independencia del nivel de referencia utilizado, resultaron inferiores a 10 para todos los metales, excepto para Mn y Cu cuando se aplicó como nivel de referencia el valor del horizonte C de los suelos (extraído de la bibliografía). La utilización, como nivel de referencia, de la concentración metálica de sólidos en suspensión recogidos en la cabecera de la cuenca y libres de contaminación, ofrece mejor aproximación al estado de enriquecimiento de Fe, Mn, Cu y Zn en los sólidos en suspensión estudiados (muestreados en el cierre de la cuenca) que el resto de materiales de referencia utilizados, y pone de manifiesto que las concentraciones de dichos metales en los sólidos en suspensión del cierre de la cuenca representan niveles naturales.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abraham GMS, Parker RJ. 2007. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring Assessment*, 136: 227 - 238.
- Adriano DC. 2001. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. 2ª ed. Springer. New York. 867 pp.
- Almorox Alonso J, López Bermúdez F, Rafaelli S. 2010. *La degradación de los suelos por erosión hídrica. Métodos de estimación*. 1ª ed. Editum. Murcia, España. 384 pp.
- Aloupi M, Angelidis M. 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environmental Pollution*, 113: 211 - 219.
- Allan JD, Castillo MA. 2007. *Stream ecology: Structure and function of running waters*. 2ª ed. Springer Science & Business Media. Dordrecht, Holanda. 436 pp.
- Aparicio Mijares FJ. 2001. *Fundamentos de hidrología de superficie*. Limusa. Mexico. 303 pp.
- APHA. 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. American Public Health Association. Washington. 1161 pp.
- Arias R. 2013. *Comportamiento hidrosedimentario de una cuenca agroforestal bajo diferentes condiciones climáticas: Importancia para establecer planes de manejo*. Tesis Doctoral, Universidade da Coruña. 232 pp.
- Arias R, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Nunes JP, Keizer JJ, Taboada-Castro MT. 2014. Water resources response to changes in temperature, rainfall and CO₂ concentration: A first approach in NW Spain. *Water*, 6: 3049 - 3067.
- Arias R, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Diéguez A, Taboada-Castro MT. 2016. Sediment and phosphorus loads from a stream draining agricultural and forest lands in Northwest Spain. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 47: 97 - 103.
- Audry S, Schäfer J, Blanc G, Jouanneau J. 2004. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132: 413 - 426.
- Barreto SRG, Barreto WJ, Deduch EM. 2011. Determination of partition coefficients of metals in natural tropical water. *Clean: Soil Air Water*, 39: 362 - 367.
- Basta NT, McGowen SL. 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing

- heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 127: 73 - 82.
- Benoit G, Oktay-Marshall SD, Cantu II A, Hood EM, Coleman CH, Corapcioglu MO, Santschi PH. 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry*, 45: 307 - 336.
- Blake WH, Walsh RPD, Barnsley MJ, Palmer G, Dyrinda P, James JG. 2003. Heavy metal concentrations during storm events in a rehabilitated industrialized catchment. *Hydrological Processes*, 17: 1923 - 1939.
- Bowen HJM. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press. London. 333 pp.
- Brunel C, Munoz M, Probst A. 2003. Remobilisation of Zn and Pb in a mountain stream contaminated by mining wastes during a moderate flood event (Ariège, France). *Journal de Physique IV Colloque*, 107: 233 - 236.
- Buffam I, Laudon H, Temnerud J, Morth CM, Bishop K. 2007. Landscape-scale variability of acidity and dissolved organic carbon during spring flood in a boreal stream network. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 112: G01022, doi:10.1029/2006jg000218.
- Buck O, Niyogi DK, Townsend CR. 2004. Scale-dependence of land use effects on water quality of streams in agricultural catchments. *Environmental Pollution*, 130: 287 - 99.
- Butler BA, Ranville JF, Ross PE. 2008. Observed and modeled seasonal trends in dissolved and particulate Cu, Fe, Mn, and Zn in a mining-impacted stream. *Water Research*, 42: 3135 - 3145.
- Cannon HL. 1978. Report of the workshop at South Seas Plantation Captiva Island, Florida. *Geochemical and the Environmental*, 3: 17 - 31.
- Carballeira A. 1983. *Bioclimatología de Galicia*. Fundación Pedro Barrie de la Maza. A Coruña. 391 pp.
- Ciffroy P, Durrieu G, Garnier JM. 2009. Probabilistic distribution coefficients (K_d) in freshwater for radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co, Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th: implication for uncertainty analysis of models simulating the transport of radionuclides in rivers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100: 785 - 794.
- Ciszewski D. 2001. Flood-related changes in heavy metal concentrations within sediments of the Biała Przemsza River. *Geomorphology*, 40: 205 - 218.

- Cobelo-García A, Prego R, Labandeira A. 2004. Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. *Water Research*, 38: 1753 - 1764.
- Covelli S, Fontolan G. 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines in Gulf of Trieste, Italy. *Environmental Geology*, 30: 34 - 45.
- Chen JB, Gaillardet J, Bouchez J, Louvat P, Wang YN. 2014. Anthropophile elements in river sediments: overview from the Seine River, France. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15 (11), doi:10.1002/2014GC005516.
- Chow VT, Maidment DR, Mays LW. 1994. *Hidrología aplicada*. McGraw-Hill. Interamérica, S.A. Colombia. 584 pp.
- De Vries W, de Römken PFAM., Leeuwen T, van Bronswijk JJB. 2002. Heavy metal. En: *Agriculture, hydrology and water quality*. Haywarth PM, Jarvis SC. (Eds.). CAB International. pp. 108 - 130.
- Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 330/32 - 54.
- Directiva 2000/60/CE del Consejo, de 23 de octubre del 2000. Marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L327/1-72.
- Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, Tack FMG. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of The Total Environment*, 407: 3972 - 3985.
- Duffus JH. 2002. Heavy metals-A meaningless term? IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, 74: 793 - 807.
- Eggleton J, Thomas KV. 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30: 973 - 980.
- El Azzi D, Probst JL, Teisserenc R, Merlina G, Baqué D, Julien F, Payre-Suc V, Guiresse M. 2016. Trace element and pesticide dynamics during a flood event in the save agricultural watershed: soil-river transfer pathways and controlling factors. *Water Air and Soil Pollution*, 227: 227 - 442.
- Elosegui A, Sabater S. 2009. *Conceptos y técnicas en ecología fluvial*. 1ª ed. Fundación BBVA. Bilbao, España. 448 pp.

- FAO. 1997. Medición sobre el terreno de la erosión del suelo y de la escorrentía. *Boletín de Suelos de la FAO*, 68. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma.
- Förstner U. 1989. *Contaminated sediments*. Springer. Berlin. 157 pp.
- García-Ruiz JM, Arnáez J, Beguería S, Seeger M, Martí-Bono C, Regüés D, Lana-Renault N, White S. 2005. Flood generation in an intensively disturbed, abandoned farmland catchment, Central Spanish Pyrenees. *Catena*, 59: 79 - 92.
- Gibbs RJ. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geological Society America Bulletin*, 88: 829 - 843.
- Gibson GR, Carlson R, Simpson J, Smeltzer E, Gerritson J, Chapra S, Heiskary S, Jones J, Kennedy R. 2000. Nutrient criteria technical guidance manual: Lakes and reservoirs. *EPA-822-B-00-002*. 1ª ed. USEPA. Washington, DC. 232 pp.
- Gutián F, Barral-Silva MT, Conde Pumpido Tourón R, Núñez Cardezo A, Araujo Nespereira P, Seara Valero C, Gómez Besteiro J, López Fernández C, Folgueira Fernández J, García-Rodeja Gayoso J, Andrade Couce L, Benito Hurtado V, Campillo Casais G, Castro Alberto J, Coira Nieto E, Crabiffose Cardona S, De Blas Pardilla A, Ferrón Vidan J, Folgueira González J, García Cavado A, García Revilla C, Gómez Besteiro A, González Lago J, Lence Cortiñas H, López Fernández I, Núñez Ferreiro P, Pernas J, Rey García D, Rodríguez Carreira A, Rodríguez Soto R, Varela Fernández T, Vázquez Torrón M, González Lago J, López Fernández C, López Piriago E, Pazo Vázquez A, Pereira Carnero M, Rodríguez Carreira A, Romero Pena M, Rubio Armesto B, Santos Expósito C, Soto Vázquez B, Veloso Cermeño S, Veloso Sanmartín MC. 1992. *Atlas Geoquímico de Galicia*. Xunta de Galicia. Santiago, España. 29 pp.
- Gustard A, Bullock A, Dixon JM. 1992. Low flow estimation in the United Kingdom. *Report 108*. *Institute of Hidrology*. Wallingford, England. 88 pp.
- Heathcote IW. 2009. *Integrated watershed management: Principles and practice*. 2nd ed. John Wiley & Sons. Nueva York. 464 pp.
- Heise S, Förstner U. 2007. Risk assessment of contaminated sediments in river basins - theoretical considerations and pragmatic approach. *Journal of Environmental Monitoring*, 9: 943 - 952.
- Hem JD. 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3ª ed. US Geological Survey Water-Supply Paper. 2254. 263 pp.

- Hewlett JD, Hibbert AR. 1967. Factors affecting the response small watersheds to precipitation in humid areas. En: *Forest Hydrology*. Sopper WE, Lull HW. (Eds.). Pergamon. New York. pp. 275 - 290.
- Horowitz AJ. 1991. *A primer in sediment-trace element chemistry*. 2^a ed. Lewis. Chelsea, USA. 136 pp.
- Horowitz AJ, Elrick KA. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size, and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2: 437 - 451.
- Hu XF, Du Y, Feng JW, Fang SQ, Gao XJ, Xu SY. 2013. Spatial and seasonal variations of heavy metals in wetland soils of the tidal flats in the Yangtze Estuary, China: environmental implications. *Pedosphere*, 23: 511 - 522.
- Huntley DA, Leeks GJL, Walling DE. 2001. *Land-Ocean Interaction: Measuring and modelling fluxes from river basins to coastal seas*. IWA Publishing. UK. 286 pp.
- Hynes HBN. 1975. The stream and its valley. Verhandlungen Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte. *Limnologie*, 19: 1 - 15.
- Idris AM. 2008. Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbours along the Red Sea coast. *Microchemical Journal*, 90: 159 - 163.
- IGME (Instituto Tecnológico Geominero de España). 1981. Mapa Geológico de España, 1:50000. Hoja 45. Betanzos. *Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía*. Madrid.
- IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports N° 106*. FAO. Rome. 203 pp.
- Jain CK. 2002. A hydrochemical study of a mountainous watershed: The Ganga, India. *Water Research*, 36: 1262 - 1274.
- Jain CK, Sharma MK. 2006. Heavy metal transport in the Hindon River Basin, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 112: 225 - 270.
- Jarvie HP, Oguchi T, Neal C. 2002. Exploring the linkages between river water chemistry and watershed characteristics using GIS-based catchment and locality analyses. *Regional Environmental Change*, 3: 36 - 50.

- Johannesson KH, Tang J, Daniels JM, Bounds WJ, Burdige DJ. 2004. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chemical Geology*, 209: 271 - 294.
- Kabata-Pendias A, Szteke B. 2015. *Trace elements in abiotic and biotic environments*. CRC Press. Florida. 468 pp.
- Kang JH, Lee YS, Ki SJ, Lee YG, Cha SM, Cho KH, Kim JH. 2009. Characteristics of wet and dry weather heavy metal discharges in the Yeongsan Watershed, Korea. *Science of The Total Environment*, 407: 3482 - 3493.
- Karbassi AR, Monavari SM, Nabi Bidhendi GR, Nouri J, Nematpour K. 2008. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. *Environmental Monitoring Assessment*, 147: 107 - 116.
- Keller C, McGrath S, Dunham S. 2002. Trace metal leaching through a soil-grassland system after a sewage sludge application. *Journal Environmental Quality*, 31: 1550 - 1560.
- Kerr SC, Shafer MM, Overdier J, Armstrong DE. 2008. Hydrologic and biogeochemical controls of trace element export from northern Wisconsin wetlands, *Biogeochemistry*, 89: 273 - 294.
- Krauskopf KB. 1967. *Introduction to Geochemistry*. MacGraw-Hill. London. 698 pp.
- Landre AL, Watmogh SA, Dillon PJ. 2009. The effects of dissolved organic carbon, acidity and seasonality on metal geochemistry within a forested catchment on the Precambrian Shield, Central Ontario, Canada. *Biogeochemistry*, 93: 271 - 289.
- Langston WJ, Chesman BS, Burt GR, Hawkins SJ, Readman J, Worsfold P. 2003. Characterization of the south west European marine sites: The Severn Estuary pSAC, SPA. *Marine Biological Association of the United Kingdom Occasional Publications*, N° 13. 206 pp.
- Latrón J, Soler M, Llorens P, Gallart F. 2008. Spatial and temporal variability of the hydrological response in a small Mediterranean research catchment (Vallcebre, Eastern Pyrenees). *Hydrological Processes*, 22: 775 - 787.
- Linsley RK, Kohler MA, Paulhus JC. 1949. *Applied hydrology*. McGraw-Hill Book Co. New York. 689 pp.
- Marin R. 1996. Química, microbiología, tratamiento y control analítico de aguas. Nanuk, SL. (Ed.). 246 pp.
- Martínez-Cortizas A. 1988. La reserva de agua útil de los suelos de Galicia. I. Relación con la

- textura y el contenido de materia orgánica. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 45: 561 - 572.
- Martínez-Cortizas A, Castillo-Rodríguez F. 1996. Estacionalidad pluviométrica en Galicia: comportamiento, representatividad espacial y mecanismos asociados. *Geographica*, 33: 127 - 146.
- Martínez Marín E. 2005. *Hidrología práctica*. 2ª ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Servicio de publicaciones. Colección Escuelas. Madrid. 350 pp.
- Meybeck M. 1988. How to establish and use world budgets of riverine materials. En: *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*. Lerman A, Meybeck M (Eds.). Kluwer, Dordrecht. pp. 247 - 272.
- Meybeck M, Friedrich G, Thomas R, Chapman D. 1992. The rivers. Water quality assessments. A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring. Chapman D (Ed.). Chapman and Hall. Cambridge.
- Miller CV, Foster GD, Majedi BF. 2003. Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, United States. *Applied Geochemistry*, 18: 483 - 501.
- Miller RM. 2016. Potential ecological impacts of trace metals on aquatic biota within the Upper Little Tennessee River Basin, North Carolina. *AIMS Environmental Science*, 3: 305 - 325.
- Muñoz Carpena R, Ritter Rodríguez A. 2005. *Hidrología agroforestal*. Mundi-Prensa SA. Madrid, España. 48 pp.
- Nagano T, Yanase N, Tsuduki K, Nagao S. 2003. Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate. *Environment International*, 28: 649 - 658.
- Nagorski SA, Moore JN, McKinnon TE, Smith DB. 2003. Geochemical response to variable streamflow conditions in contaminated and uncontaminated streams. *Water Resource Research*, 39: 1 - 13.
- Neal C, Robson AJ, Jeffery HA, Harrow ML, Neal M, Smith CJ, Jarvie HP. 1997. Trace element inter-relationships for the Humber rivers: inferences for hydrological and chemical controls. *Science of The Total Environment*, 194 - 195: 321 - 343.
- Neal C, Neal M, Leeks GJL, Old G, Hill L, Wickham H. 2006. Suspended sediment and particulate phosphorus in surface waters of the upper Thames Basin, UK. *Journal of Hydrology*, 330: 142 - 154.

- Newson MN, Hanwell JD. 1982. *Systematic physical geography*. MacMillan Education, London. 256 pp.
- Nicholson FA, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers BJ. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311: 205 - 219.
- Novotny V, Ahern JF, Brown P. 2010. *Water-centric sustainable communities: Planning, retrofitting and constructing the next urban environments*. Hoboken, NJ (ed.). John Wiley & Sons. 624 pp.
- Nguyen HL, Leermarkers M, Elskens M, Ridder FD, Doan TH, Baeyens W. 2005. Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton. *Science of The Total Environment*, 341: 211 - 226.
- Nordberg G, Fowler B, Nordberg M. 2014. *Handbook on the toxicology of metals*. 4th ed. Elsevier. 1542 pp.
- Nystrand MI, Österholm P, Nyberg ME, Gustafsson JP. 2012. Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity. *Applied Geochemistry*, 27: 906 - 916.
- Ollivier P, Radakovitch O, Hamenlin B. 2011. Major and trace partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*, 285: 15 - 31.
- Oorts K. 2013. Copper. En: *Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3rd ed. Alloway BJ (ed.). Springer Science + Business Media. Dordrecht. pp. 367-394.
- Orozco Barrenetxea C, Pérez Serrano A, González Delgado MN, Rodríguez Vidal FJ, Alfayate Blanco JM. 2004. *Contaminacion ambiental: una visión desde la química*. Thomsom. Madrid, España. 678 pp.
- Palleiro L, Patinha C, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2016. Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin: Bioavailability and relationship with soil and sediment properties. *Catena*, 144: 34 - 44.
- Palleiro L, Patinha C, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2017. Aluminum fractionation in acidic soils and river sediments in the Upper Mero basin (Galicia, NW Spain). *Environmental Geochemistry and Health*. doi: 10.1007/s10653-017-9940-7.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2012. Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): Factors affecting concentrations and

- load during runoff events. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 49: 88 - 94.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2013. The influence of discharge, pH, dissolved organic carbon and suspended sediment on the variability of concentration and partitioning of metals in a rural catchment. *Water Air and Soil Pollution*, 224: 1651 (11 pp).
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2014a. Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in northwestern Spain. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18: 3663 - 3673.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2014b. Baseflow and runoff event metal concentrations, partition and its relation with physicochemical variables in an agroforestry catchment. *Clean: Soil Air Water*, 42: 462 - 471.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2014c. Hydrological response of a humid agroforestry catchment at different time scales. *Hydrological Processes*, 28: 1677 - 1688.
- Pomares F, Canet R. 2001. Residuos orgánicos utilizables en agricultura: origen, composición y características. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera J y Teira MR (Eds.). Universidad de Lleida. pp. 1 - 17.
- Reimann C, de Caritat P. 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of The Total Environment*, 337: 91 - 107.
- Restrepo JD, Kjerfve B, Hermelin M, Restrepo JC. 2006. Factors controlling sediment yield in a major South American drainage basin: the Magdalena River, Colombia. *Journal of Hydrology*, 316: 213 - 232.
- Rodríguez-Blanco ML. 2009. *Estudio integrado de los procesos de escorrentía y exportación de sedimentos y fósforo en una cuenca rural*. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña. 350 pp.
- Rodríguez-Blanco ML, Arias R, Taboada-Castro MM, Nunes JP, Keizer JJ, Taboada-Castro MT. 2016. Potential impact of climate change on suspended sediment yield in NW Spain: A Case Study on the Corbeira Catchment. *Water*, 8: 444; doi:10.3390/w8100444
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Diéguez-Villar A, Taboada-Castro MT. 2009. Metal fluxes from soils to surface waters at catchment scale. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40: 313 - 326.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2010a. Factors controlling

- hydro-sedimentary response during runoff events in a rural catchment in the humid Spanish zone. *Catena*, 82: 206 - 217.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2010b. Sediment and phosphorus loss in runoff from an agroforestry catchment, NW Spain. *Land Degradation and Development*, 21: 161 - 170.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2012. Rainfall- runoff response and event-based runoff coefficients in a humid area (northwest Spain). *Hydrological Sciences Journal*, 57: 444 - 459.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2013a. Phosphorus transport into a stream draining from a mixed land use catchment in Galicia (NW Spain): Significance of runoff events. *Journal of Hydrology*, 481: 12 - 21.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2013b. Linking the field to the stream: Soil erosion and sediment yield in a rural catchment, NW Spain. *Catena*, 102: 74 - 81.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT, Oropeza-Mota JL. 2015. Relating nitrogen export patterns from a mixed land use catchment in NW Spain with rainfall and streamflow. *Hydrological Processes*, 29: 2720 - 2730.
- Rondeau B, Cossa D, Gagnon P, Pham TT, Surette C. 2005. Hydrological and biogeochemical dynamics of the minor and trace elements in the St. Lawrence River. *Applied Geochemistry*, 20: 1391 - 1408.
- Roussiez V, Probst A, Probst JL. 2013. Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *Journal of Hydrology*, 499: 71 - 81.
- Rozas H. 2001. *Estudio de la contaminación por metales pesados en la Cuenca del Llobregat*. Tesis Doctoral. Instituto de Ingeniería Minera y Recurso Naturales. Universitat Politècnica Catalunya.
- Salomons W, Förstner U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer Verlag. Berlin, New York. 352 pp.
- Shafer MM, Overdier JT, Hurley JP, Armstrong D, Webb D. 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology*, 136: 71 - 97.
- Sharpley AN, Rekolainen S. 1997. Phosphorus in agriculture and its environmental implications.

- En: *Phosphorus losses from soil to water*. Tunney H, Carton OT, Brooks PC, Johnson AE. (Eds.). CAB International Publishing. Wallingford, UK: 1 - 54.
- Sherrell RM, Ross JM. 1999. Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: Relationships to discharge and pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3321 - 3336.
- Soto-Varela F, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2014. Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain. *Applied Geochemistry*, 44: 61 - 68.
- Soto-Varela F, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2015. Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural - forest catchment (NW Spain). *Hydrological Processes*, 29: 1644 - 1655.
- Spiro TG, Stigliani WM. 2004. *Química medioambiental*. 2ª ed. Pearson-Prentice Hall. Madrid. 520 pp.
- Sposito G. 1986. Sorption of trace-metals by humic materials in soils and natural-waters. *CRC Critical Reviews In Environmental Control*, 16: 193 - 229.
- Steegeen A, Govers G, Takken I, Nachtergaele J, Poesen J, Merckx R. 2001. Factors controlling sediment and phosphorus export from two Belgian agricultural catchments. *Journal of Environmental Quality*, 30: 1249 - 1258.
- Stumm W, Morgan JJ. 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. Wiley. New York. 1040 pp.
- Szefer P, Glasby G, Stüben D, Kusak A, Geldon J, Berner Z. 1999. Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the polish sector of the Vistula Lagoon. *Chemosphere*, 39: 2785 - 2798.
- Taboada-Castro MM, Diéguez-Villar A, Taboada-Castro MT. 2002. Effect of soil use and agricultural practices on heavy metal levels in surface waters. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33: 2833 - 2849.
- Taboada-Castro MM, Diéguez-Villar A, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MT. 2012a. Agricultural impact of dissolved trace elements in runoff water from an experimental catchment with land-use changes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 43: 81 - 87.
- Taboada-Castro MM, Rodríguez-Blanco ML, Andrade J, Taboada-Castro MT. 2012b. Geochemical behaviour of dissolved organic carbon under baseflow conditions at the

- Corbeira stream water, Spain. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 43: 2202 - 2208.
- Tack FMG. 2010. Trace elements: General soil chemistry, principles and processes. En: *Trace Elements in Soils*. Hooda P (ed.). Blackwell Publishing. pp. 9 - 37.
- Taylor SR. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28: 1273 - 1285.
- Temnerud J, Bishop K. 2005. Spatial variation of streamwater chemistry in two Swedish boreal catchments: Implications for environmental assessment. *Environmental Science and Technology*, 39: 1463 - 1469.
- Tipping E. 2002. *Cation binding by humic substances*. Cambridge Environmental Chemistry Series. 12. Cambridge University Press. 434 pp.
- Tuncel SG, Tugrul S, Topal T. 2007. A case study on trace metals in surface sediments and dissolved inorganic nutrients in surface water of Ölüdeniz Lagoon - Mediterranean, Turkey. *Water Research*, 41: 365 - 372.
- Turekian KK, Wedepohl KH. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin* 72: 175 - 192.
- Uren NC. 2013. Cobalt and Manganese. En: *Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3rd ed. Alloway BJ (ed.). Springer Science + Business Media. Dordrecht. pp. 335-366.
- USEPA. 1994. EPA Method 200.8. *Determination of trace elements in waters and wastes by ICP-MS*. Methods for the determination of metals in environmental samples-Supplement I - (EPA/600/R-94/111). Analytical Methods Staff, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency. Washington DC. 260 pp.
- Vesely J, Majer V, Kučera J, Havránek V. 2001. Solid-water partitioning of elements in Czech freshwaters. *Applied Geochemistry*, 16: 437 - 450.
- Viers J, Dupre B, Gaillardet J. 2009. Chemical composition of suspended sediments in world rivers: new insights from a new database. *Science of The Total Environment*, 407: 853 - 868.
- Villanueva-Vigo J, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2006. Evolution of metal concentrations during precipitation events in a stream draining an agroforestry catchment. *Proceedings of International Symposium Agro Environment*, 417 - 423. Ghent, Belgium.

- Waeles M, Pernet-Coudrier B, Rouget ML, Liorzou C, Riso RD. 2015. Stream chemical dynamic and metal accumulation in a temperate watershed affected by agricultural practices (Penzé, NW France). *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29: 1795 - 1804.
- Walling DE. 1977. Assessing the accuracy of suspended sediment rating curves for a small basin. *Water Resources Research*, 13: 531 - 538.
- Walling DE, Webb BW. 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Marine Pollution Bulletin*, 16: 488 - 492.
- Walling DE, Webb BW, Russell MA. 1997. Sediment associated nutrient transport in UK rivers, Freshwater Contamination. En: *Proceedings of Rabat Symposium S4*. Rabat, Morocco. pp. 69-81
- Warren LA, Haack EA. 2001. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth Science Reviews*, 54: 261 - 320.
- Wedepohl KH. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1217 - 1232.
- Weiner JG, Stokes PM. 1990. Enhanced bioaccumulation of mercury, cadmium and lead in low-alkalinity waters: An emerging regional environmental problem. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9: 821 - 823.
- WMO. 1980. Manual on stream gauging. Computation of discharge. Volumes II, *Operational hydrology report N° 13*, WMO N° 519. World Meteorological Organization. Geneva, Switzerland.
- Wölz J, Brack W, Moehlenkamp C, Claus E, Braunbeck T, Hollert H. 2010. Effect - directed analysis of Ah receptor-mediated activities caused by PAHs in suspended particulate matter sampled in flood events. *Science of The Total Environment*, 408: 3327 - 3333.
- Xue H, Nhat R, Gächter R, Hooda PS. 2003. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. *Advances in Environmental Research*, 8: 69 - 76.
- Xue H, Oestreich A, Kistler D, Sigg L. 1996. Free cupric ion concentrations and Cu complexation in selected Swiss lakes and rivers. *Aquatic Science*, 58: 69 - 86.
- Xue H, Sigg L, Gächter R. 2000. Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment. *Water Resources*, 34: 2558 - 2568.
- Yılmaz T, Seckin G, Sari B. 2010. Trace element levels in the groundwater of Mediterranean coastal plains: the case of Silifke, Turkey. *Clean: Soil Air Water*, 38: 221 - 224.

Zhang F, Li Y, Yang M, Li W. 2012. Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in northeast China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9: 2658 - 2668.

Zhang J, Liu CL. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China: Weathering features, anthropogenic impact, and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54: 1051 - 1070.

CRITERIO DE CALIDAD DE LAS PUBLICACIONES

PUBLICACIÓN, Anexo 1

TÍTULO: Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural-forest catchment (NW Spain)

AUTORES: Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

REVISTA: Hydrological Processes

AÑO PUBLICACIÓN: 2015

VOLUMEN Y PÁGINAS: 29, 1644-1655

Revista: Hydrological Processes

ISSN: 0885-6087

Editorial: John Wiley & Sons Ltd

País: England

Fuente de impacto: JCR

Índice de impacto en el año de publicación (2015): 2,768

Epígrafe y posición en el año de publicación (2015): 8/85 (Water Resources), Q1

DOI: 10.1002/hyp.10282

PUBLICACIÓN, Anexo 2

TÍTULO: Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain

AUTORES: Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T.

REVISTA: Applied Geochemistry

AÑO PUBLICACIÓN: 2014

VOLUMEN Y PÁGINAS: 44, 61-68

Revista: Applied Geochemistry

ISSN: 0883-2927

Editorial: Pergamon-Elsevier Science Ltd

País: England

Fuente de impacto: JCR

Índice de impacto en el año de publicación (2014): 2,268

Epígrafe y posición en el año de publicación (2014): 30/79 (Geochemistry & Geophysics), Q2

DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.08.006

PUBLICACIÓN, Anexo 3

TÍTULO: Assessment of metal enrichment factors in waters draining a mixed-land-use catchment

AUTORES: Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. and Oropeza-Mota J.L.

REVISTA: Communications in Soil Science and Plant Analysis

AÑO PUBLICACIÓN: 2015

VOLUMEN Y PÁGINAS: 46 (sup 1), 332-338

Revista: Communications in Soil Science and Plant Analysis

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

Editorial: Taylor & Francis Inc

País: United States

Fuente de impacto: JCR

Índice de impacto en la fecha de publicación (2015): 0,529

Epígrafe y posición en el año de publicación (2015): 57/83 (Agronomy), Q3

DOI: 10.1080/00103624.2014.989078

ANEXOS

ANEXO 1

Metals discharged during different flow conditions from a mixed
agricultural-forest catchment (NW Spain)

Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M.,
Taboada-Castro, M.T.

Hydrological Processes, 29: 1644-1655 (2015)

DOI: 10.1002/hyp.10282

This is the peer reviewed version of the following article: **Soto-Varela, F.**, Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural-forest catchment (NW Spain). *Hydrol. Process.* 29, 1644-1655 (2015). DOI: 10.1002/hyp.10282, which has been published in final form at <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/hyp.10282/full>

This article may be used for non-commercial purposes in accordance with Wiley Terms and Conditions for Self-Archiving

Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural-forest catchment (NW Spain)

F. Soto-Varela¹, M.L. Rodríguez-Blanco, M.M. Taboada-Castro, M.T. Taboada-Castro

Facultade de Ciencias and Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA),
University of A Coruña. 15071 A Coruña, Spain.

¹Corresponding author. Tel.: + 34 981 167000; fax: + 34 981 167065
E-mail address: fatima.soto@udc.es (Soto-Varela, F.)

ABSTRACT

Metal loads were determined from water samples collected under different streamflow conditions (baseflow and storm- events) in a rural catchment (NW Spain) during 4 years. A study at annual, seasonal and storm-event scales was carried out. In all analysed scales, the export order was $Fe > Al > Mn > Zn > Cu$. A high inter-annual, seasonal and storm-event scale variability of metal load was observed. The total metal loads in stream were higher during baseflow conditions than during storm-events, which only represented 4% of the duration of the study period and 25% of streamflow. During storm-events, both Al and Fe loads accounted 45% of the total load of the study period, whereas Mn, Cu and Zn loads represented 42%, 33% and 24%, respectively. This highlights the role of high flows on metal export. Only four big events exported around 30% of load of each metal transported in events. At all time scales, a prevalence of export of particulate metals over dissolved metals was observed, more pronounced for Al, Fe and Mn than for Cu and Zn. The export of metals in the Corbeira catchment is influenced by runoff and, to a lesser extent, by the rainfall amount.

KEY WORDS: metal loads; temporal variability; hydrological parameters; headwater stream; rural catchment

INTRODUCTION

Metals are introduced naturally in water bodies through the weathering of rocks, soil erosion (e.g. Al, Fe), or the dissolution of water-soluble salts (e.g. Mn) in addition to a variety of human activities (e.g. Cu, Zn) (Salomons and Förstner, 1984; Xue *et al.*, 2000;

Quinton and Catt, 2007; Nystrand *et al.*, 2012). The natural occurrence of heavy metals in aquatic environments, their movement through the hydrologic cycle and the inputs from anthropogenic activity reflect ubiquity and complexity of heavy metals (Idris, 2008). The transport and subsequent deposition of heavy metals in natural environments is dominated by hydrological processes and these in turn by climatic factors and the specific characteristics of the drainage area. A variety of factors such as catchment geology, physiographic characteristics, chemical reactivity, hydrologic flow regimes, vegetation, land use pattern and biological productivity regulate the metal load of a river system (Aurada, 1983; Salomons and Förstner, 1984, Miller *et al.*, 2003; Stein and Yoon, 2008). Park *et al.* (2011) suggested that rainfall variability is crucial in understanding seasonality and climate-induced risks concerning surface water quality. Rainfall strongly controls water chemistry by determining the volume of water available to wash off, transport and dilute pollutants (Hem, 1985), governing the amount of streamflow, and controlling flood events and subsequent flushing (Walling and Foster, 1975). Besides the amount of rainfall, other factors, including rainfall intensity, water discharge, water storage capacity of soils, and agricultural practices, can affect metal transport in runoff (Xue *et al.*, 2000, 2003; Basta and McGowen, 2004). Denaix *et al.* (2001) reported soil moisture could affect the metal concentrations in the soil solution and thus influence metal concentrations in subsurface runoff. Miller *et al.* (2003) associated high metal loads with high discharge while Kang *et al.* (2009) reported high metal loads with both increases in rainfall amount and antecedent rainfall. Others like Neal *et al.* (1997) and Blake *et al.* (2003) showed that there is not direct relationship between streamflow and metal concentrations, since the latter depend on the antecedent hydrological conditions and the sediment dynamics of the system, among others. Shafer *et al.* (1997) reported onefold to fivefold increases in dissolved metal concentrations (and up to 17-fold increases in particulate metals) in two Wisconsin rivers during storm-events with high subsurface runoff compared to baseflow. Similarly, Sherrell and Ross (1999), in a largely forested watershed moderately impacted by agriculture, found highly significant positive correlations between discharge and dissolved metals in four acidic New Jersey streams. On the other hand, Nagorsky *et al.* (2003), for pristine catchments, indicated that streamflow was correlated poorly with trace elements and considered that the temporal controls of metal concentrations are likely chemical, that is, derived from the natural weathering and dissolution of minerals in the

bedrock and soils. Besides hydrological processes, the transport of metals in fluvial systems is also controlled by a variety of geochemical processes including: mineral weathering, amount and characteristics of both dissolved organic carbon (DOC) and suspended particulate matter (SPM), redox cycling, and by precipitation/dissolution and adsorption/desorption reactions (Salomons and Förstner, 1984; Kerr *et al.*, 2008).

The wide range of hydrological and biogeochemical processes involved in the transport of metals shows that a much deeper understanding of these processes is necessary. The impact of individual, short-duration, high-magnitude discharge events on mean annual metal fluxes is poorly known, partly because of the inherent difficulty of sampling through storm-events. Despite the extensive literature available on the export of metals in mining and urban catchments (Blake *et al.*, 2003, Gammons *et al.*, 2005, Peters, 2009), few studies have quantified changes in the metal load in rivers of rural catchments under varied hydrological conditions, although metal fluxes may have important consequences for aquatic ecosystem function. Knowledge of the variation in the load of metals is a prerequisite to elaborate sustainable water quality management strategies. There is a lack of understanding of how metal load in relatively pristine catchments responds to processes driving variability, e.g. seasonal changes in runoff and changes in the amount and flow paths in storm-events.

In the humid zone of Spain, studies of metal loads in river basins have received little attention, and mostly have focused on evaluating the contamination in surficial sediments (Filgueiras *et al.*, 2004, Álvarez-Iglesias *et al.*, 2007; Devesa-Rey *et al.*, 2010, 2011). Only a few studies (limited to a low number of storm-events) have been published concerning the metal losses related to storm-events in rural catchments (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2009; Palleiro *et al.*, 2012).

This work is aimed to understand the hydroclimatic factors controlling Al, Fe, Mn, Cu and Zn loads (dissolved and particulates) in the Corbeira stream (Coruña Province, NW Spain), with a special attention to the role of storm-events. An analysis of temporal variability in the transport of these metals on large (annual and seasonal) to small (storm-event) time scales was carried out. We address two specific questions: (I) What are the ranges of metal loads under different flow conditions? (II) Which hydroclimatic parameters influence metal loads during storm-events most?

The Corbeira stream is a tributary of the Mero River, which discharges into the Cecebre reservoir, which is a natural area belonging to EU Natura 2000 and the only supply of drinking water for a population of around 450,000 inhabitants. The Corbeira catchment provides a good opportunity to study the transport of metals under mostly undisturbed conditions because it is sparsely populated and in general free of point-source metal inputs. Therefore, the variability in the metal load is likely to be influenced by hydrologic and/or climatic variables. Previous studies in this catchment have demonstrated significant temporal variability of streamflow and suspended sediment (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010; 2012). The results obtained from this investigation, apart from being useful for characterizing metal loads under different hydrological conditions in the catchment, will be of interest to assess the risk of contamination by excess of metal load in the Cecebre reservoir.

MATERIAL AND METHODS

Site description

The Corbeira catchment (NW Spain) is located in a rural area of the Galicia-Coast river basin district (Figure 1). Covering an area of 16 km², its elevation ranges from 60 m at the outlet to 470 m at the highest location. Mean annual rainfall is 1020 mm (1983-2007), with a seasonal distribution typical of the Atlantic (minimum values in summer and maximum in winter). The rainy season starts in October and lasts until April, whereas the dry season extends from June to September. Mean annual temperature reaches 13°C. The geology is comprised of basic metamorphic schist of the Órdenes Complex (IGME, 1981) formed by easily alterable minerals, such as biotite (sometimes chlorite), plagioclase and amphiboles.

Land cover consists mainly of forest (65.4%) and grassland (26%). The rest is occupied by cropland (3.8%) and impervious areas (4.8%). Hillslope steepness ranges from 13 to 25% with an average gradient of 19%. Most common soils in the catchment are Umbrisols and Cambisols (FAO, 2006), characterised by acid pH (4.5-5.6), silt and silt-loam texture and variable organic matter content (4.4-10.5%) in soil surface layer. The agriculture is non-intensive and the tillage is conventional. The natural environment of the river is still relatively undisturbed in the greatest part of the basin.

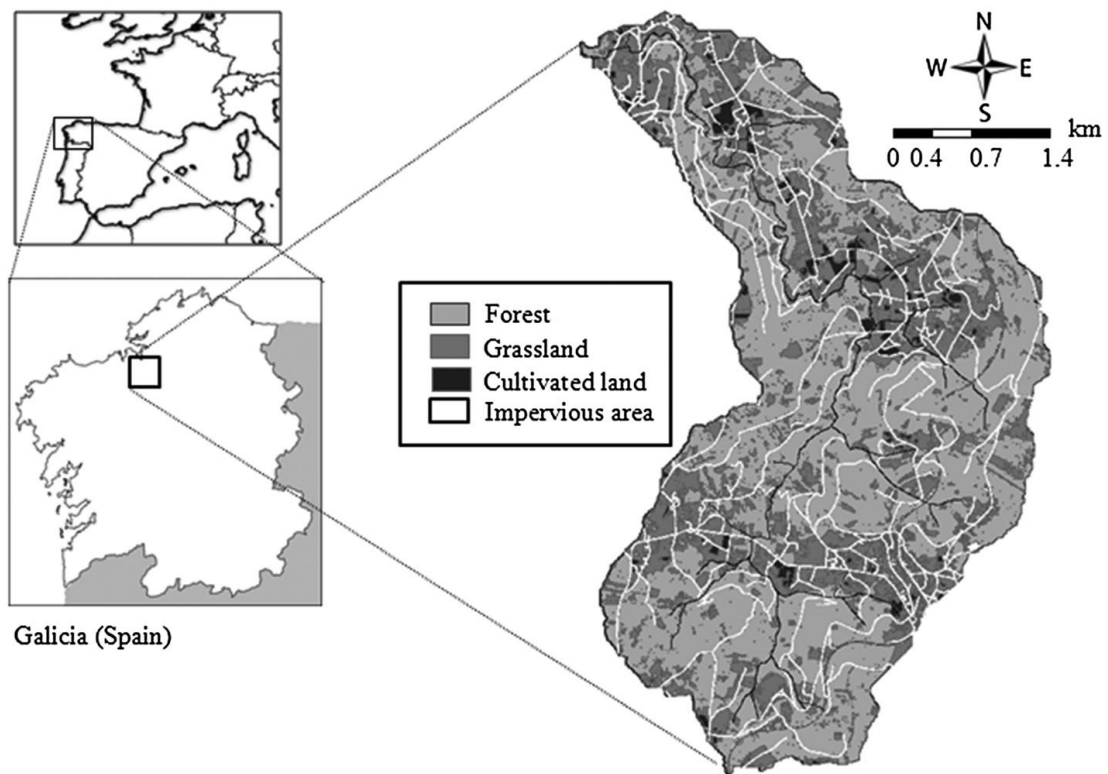


Figure 1. Location and land-use map of the Corbeira catchment.

Instrumentation and Sampling

Rainfall data were obtained from three recording tipping bucket rain gauges (0.2 mm resolution) at 10 min intervals. Mean rainfall was determined using the Thiessen Polygon method. Stream water level was monitored continuously (logged at 10 min intervals) using a differential pressure transducer sensor (ISCO 720) connected to an autosampler (ISCO 6712-FS) at the catchment outlet, where water samples were collected from October 2004 to September 2008. Water samples were collected both manually (during baseflow conditions) on a biweekly basis and by using the autosampler (during storm-events). The sampler was programmed to begin sample collection with stage increase higher than 2-3 cm and to collect samples during short time intervals, providing samples during rising and recession limbs of the hydrograph to give representative values of metal transport during the studied storm-events.

To avoid contamination all polyethylene sampling bottles were acid washed (10% HNO₃ for 24h) and rinsed with ultra-pure water.

Laboratory analyses

Five metal species were analysed. Total and dissolved metals were measured with an inductively coupled plasma mass spectrometry Thermo Scientific ELEMENT XR high resolution (THERMO ELECTRON, Bremen), according to the 3030-F method of the Standard Methods (APHA, 1998). Total concentrations were determined after performing an Aqua Regia digest with 1 ml HNO₃ and 3 ml HCl in a digestion block. Dissolved contents (represented with suffix “d” after each metal) were determined after passing samples through cellulose membrane filters of 0.45 µm pore size (Millipore, Billerica, MA, USA) which were later acidified to pH lower than 2. Particulate concentrations (< 0.45 µm, represented with suffix “p” after each metal) were calculated from the difference between total and dissolved concentrations. The external reproducibility of the chemical preparation and ICP measurements was performed on three replicate samples.

Dissolved organic carbon was determined on filtered (0.45 µm) samples by catalytic combustion and infrared detection with a total carbon analyzer Shimadzu 5000A. The DOC concentration was obtained as the difference between total dissolved carbon and dissolved inorganic carbon.

Characteristics of storm-events

Only storm-events showing discharge over 1.5 times over baseflow were evaluated for this study. This criterion allowed us to identify 93 storm-events during the entire monitoring period, although samples collected when the discharge increase was lower than 1.5 were used to determine metal transport. Hydrographs of storm-events were separated into two components (runoff -in reference to direct runoff- and baseflow), using the constant slope method (Hewlett and Hibbert, 1967). The original value was modified and a less steep line ($1.83 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2} \text{ d}^{-1}$; cf. Latrón *et al.*, 2008) was used to ensure the cessation of runoff. Metal loads for both baseflow and storm-events (considering storm-events as the sum of runoff and baseflow) were determined by the sum of the product of mean concentration and the discharge increase between two consecutive samples. The fractions of metal loads carried out by runoff of storm-events were calculated by subtracting the load under baseflow conditions during storm-events. Mean concentrations

during each storm-event were calculated as the total load of the considered metal divided by the total flow over the storm-event.

The storm-events were characterised by four groups of variables: antecedent conditions to the event, rainfall causing the event, discharge during the event and metal load during the event. Antecedent conditions are described by accumulated rainfall 1, 3, 5, 7, 15 and 21 days before the storm-event (AP1, AP3, AP5, AP7, AP15 and AP21, respectively; mm) and baseflow (Q_b , $m^3 s^{-1}$), which is the discharge before the event. Rainfall that caused the event is characterised by rainfall amount (P, mm). The discharge variables included: runoff (R, mm) and maximum discharge (Q_{max} , $m^3 s^{-1}$), and finally, metal loads during the events.

Statistical methods

An analysis of variance (ANOVA) was applied to detect possible differences in the metal loads between seasons. When significant differences among mean values of the seasons were observed, a Tukey multiple comparison test ($\alpha=0.01$) was used to determine which pairs of means were different.

Bivariate Pearson correlations were used to measure the degree of associations between hydro-meteorological variables and DOC with metal loads in storm-events. A stepwise multiple regressions technique was developed to improve variance of metal loads explained by hydro-meteorological variables and DOC. All statistical analyses were performed using SPSS program package.

RESULTS AND DISCUSSION

Hydrological behaviour of the catchment

A large inter- and intra-annual rainfall and streamflow variability was observed (Table I). Annual rainfall ranged from 895 mm to 1397 mm in 2004/05 and 2006/07, respectively; while the minimum streamflow (234.0 mm) was recorded in 2007/08 and the maximum streamflow in 2005/06 (449.4 mm). Therefore, at annual scale, there is no direct relationship between these two parameters. Inter-annual streamflow variations were

controlled by rainfall amount and its distribution throughout the year, as was observed by Rodríguez-Blanco *et al.* (2012). Runoff was approximately 25% of the annual flow, a value slightly below the one reported in other humid temperate agroforestry catchments (Hewlett and Hibbert, 1967; McDonnell *et al.*, 1990; James and Roulet, 2009). The low percentage of annual runoff in the Corbeira catchment indicates that baseflow is the main water source in this catchment.

Table I. Annual rainfall and streamflow.

Hydrological year	Rainfall (mm)	Streamflow (mm)
2004/05	895.0	298.2
2005/06	1191.6	449.4
2006/07	1397.2	412.3
2007/08	1054.8	234.0

At seasonal scale, no clear relationship between rainfall and streamflow (Figure 2) was also observed, as was found in other temperate catchments (Hewlett and Hibbert, 1967, Palleiro *et al.*, 2014a). In general, the maximum rainfall volume was recorded in autumn while the maximum streamflow was registered in spring and winter, except in 2006/07 when autumn was extremely rainy. The minimum volumes of both were recorded in summer, except in the last hydrological year that occurred in autumn. The differences in the hydric soil balance could be responsible for the lack of relationship between rainfall and streamflow. In this catchment, soils have water deficit between late spring and summer since evapotranspiration demand is higher than rainfall. Under these conditions, only longer rainfall events are able to generate runoff. By contrast, in late autumn and winter soil water reserves are full and evapotranspiration losses are low compared to rainfall depth, which favors a greater response of the catchment to rainfall events (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2012).

Seasonal variability in rainfall is reflected in the formation of 36 storm-events in autumn, 26 in winter, 20 in spring and 11 in summer over the study period. The rainfall that caused the storm-events varied between 3.6 and 110.4 mm (mean = 24.7 mm) and the runoff between 0.01 and 13.6 mm (mean = 0.92 mm). At storm-event scale, runoff

contribution to streamflow varied between 5% and 66%, exceeding 50% in only 9 out of the 93 events, which occurred mostly in autumn.

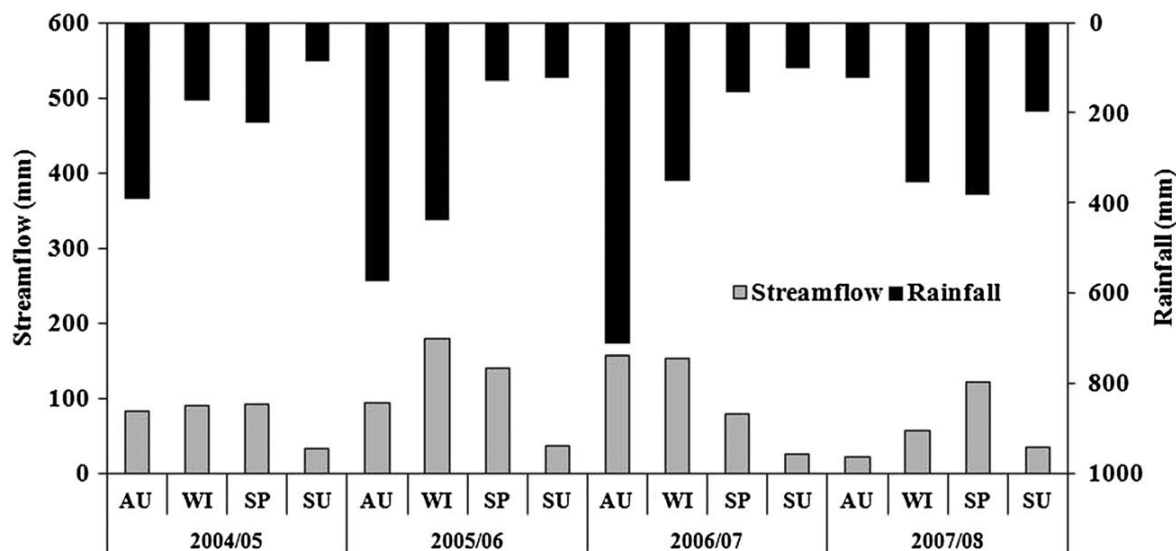


Figure 2. Seasonal distribution of rainfall and streamflow during the study period (AU, autumn; WI, winter; SP, spring; SU, summer).

Annual and seasonal metal load

Metal load at annual scale: Table II shows the annual load of total metals and the particulate fraction percentage. The following order of export was observed: Fe > Al > Mn > Zn > Cu. During the four years of study, Fe, Al and Mn loads amounted to 17,567 kg, 13,421 kg and 554 kg, respectively, representing a mean annual export rate of 269, 205 and 8.5 kg·km⁻²·yr⁻¹ for Fe, Al and Mn, respectively. Zn (127 kg) and Cu (25.1 kg) loads were substantially lower than those of the other elements, obtaining a mean annual export rate of 1.9 and 0.4 kg·km⁻²·yr⁻¹, respectively. In comparison with other mixed land use catchments, the Corbeira export rates are approximately 6 times lower for Al, Fe and Zn, 15 times lower for Mn and 3 times lower for Cu than those found by Miller *et al.* (2003). The export of Cu is 6 times lower than that obtained by Sherrell and Ross (1999), while Zn is 32 times lower because these authors detected Zn atmospheric sources, a negligible source in the Corbeira catchment.

In general, metal export order corresponds to the abundance order of the metals studied in the C-horizon of catchment soils (Gutián *et al.*, 1992), except for Fe and Al.

Table II. Annual metal load (kg) in the Corbeira stream. Parentheses indicate the percentage corresponding to the particulate fraction.

	2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	Total
Al _t	2907.0 (97)	3970.4 (98)	4244.1 (98)	2299.2 (97)	13420.7
Fe _t	3324.2 (91)	5284.6 (96)	5659.8 (97)	3298.4 (93)	17567.0
Mn _t	124.3 (89)	167.2 (99)	156.0 (99)	106.4 (95)	553.9
Cu _t	6.6 (69)	7.8 (66)	6.3 (65)	4.4 (66)	25.1
Zn _t	55.1 (76)	28.2 (81)	25.6 (87)	18.1 (76)	127.0

Although the latter is the most abundant in rock and catchment soils, it is the second in export order, which can be attributed to the greater mobility of Fe *versus* the Al as a result of the combined effect of acid soils and complexation with organic ligands that favour solubilisation of poorly crystalline Fe (III) - (oxy) hydroxide minerals. The predominance of the ferromagnesian minerals (biotite, amphiboles and even chlorite) in the basin justifies the presence of Mn and Zn in the stream water. The differences of load between these elements could be explained by the contribution of Mn oxyhydroxides from the soil to the stream through runoff. The Mn mobility is largely governed by pH and redox conditions; therefore the contribution of Mn_d cannot be excluded because the acidity and high organic matter content of the soils of the catchment could facilitate the reduction and mobilization of Mn in the soil solution, mainly in the areas closest to the stream.

There was a high inter-annual variability in the loading of all metals (Table II), registering the lowest loads in 2007/08, coinciding with the year of less runoff. Maximum Al, Fe and Mn loads were observed in 2005/06 and 2006/07, which were the years of more rainfall and runoff, so the load of these elements could be linked to these factors. Given the high percentages of particulate Al, Fe and Mn loads (> 95%), the processes of soil erosion in the catchment appear to play an important role in the transport of these elements to the stream. Cu and Zn were also exported mainly in particulate fraction, although their percentages were not as high as in the case of major elements. The prevalence of metals adsorbed to solids has often been described both in river systems and other environments (Horowitz, 1991; Miller *et al.*, 2003; Jain and Sharma, 2006). The fact that the particulate Cu and Zn percentage is less abundant than that of the other three

elements could be attributed to that Al and Fe are extremely insoluble in the pH near-neutral waters (Adriano, 2001), such as those in the Corbeira stream (mean pH = 6.89; Soto-Varela *et al.*, 2014). Al and Fe can be exported as colloidal either as colloidal dissolved organic matter or colloidal oxyhydroxides, which are recorded as dissolved elements when using filters <0.45 μm . The high Mn affinity to solid phase can be explained by the speciation of this element, because Mn (III) or Mn (IV) are usually presented as oxyhydroxides in the particulate material, while Mn (II) is highly soluble. Mn (II) is more abundant in hypoxic and polluted waters, and this does not occur in the Corbeira stream. On the other hand, the lowest percentage of particulate Cu and Zn could indicate complexation of Cu and Zn by DOC originating from the soil (organic matter: 4.4-10.5%), such as it was reported by Xue *et al.* (1996) who found that over 99% of Cu_d occurs as organic complexes in neutral rivers and lakes.

Seasonal metal load: In general, mean metal loads are low for all metals in summer and higher during all other seasons (Figure 3), although significant differences between summer and all other seasons were not observed for Zn, Cu_t , Cu_p , Fe_d and Mn_d . As it has been observed in other European basins (Neal *et al.*, 2000a,b; Olías *et al.*, 2004; Papafilippaki *et al.*, 2008; Palleiro *et al.*, 2014b), these seasonal differences in metal exportation may be governed by seasonal differences in the flow, which is substantially lower in the Corbeira catchment in summer.

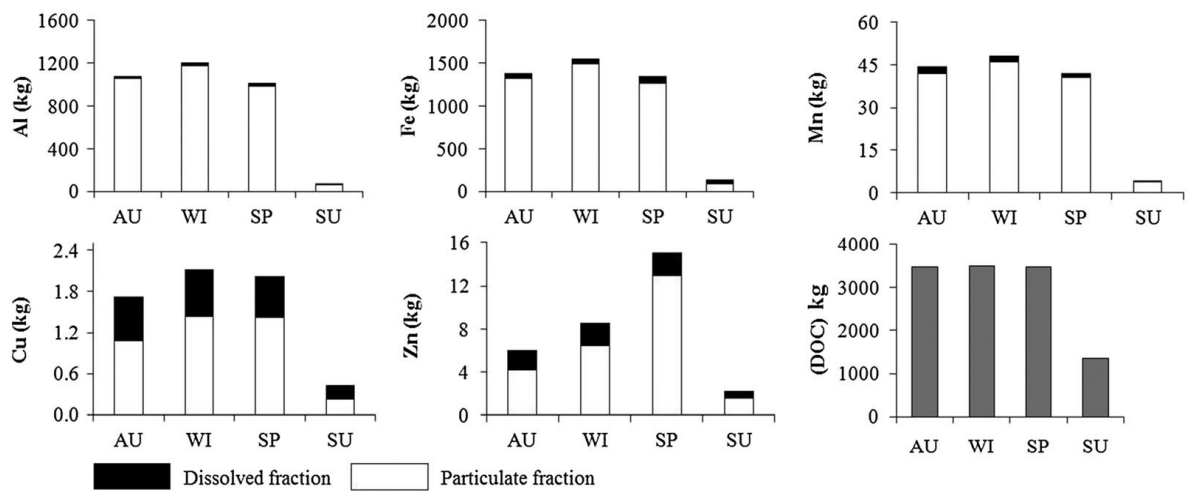


Figure 3. Seasonal metal and DOC load in the Corbeira Stream (AU, autumn; WI, winter; SP, spring; SU, summer).

The highest Al, Fe and Mn loads, registered in wet seasons, are linked to greater carrying capacity under conditions of higher runoff. These elements are abundant in the Earth's crust and in the soils of the catchment (Gutián *et al.*, 1992) and therefore very susceptible to erosion and transport. In this case, there is no dilution effect and event waters transport metals to the stream. Fe_d is significantly higher in spring than in summer. This could be due to the high runoff recorded in spring (although not as high as in winter) and possibly to the higher DOC load, a variable that has a significant positive correlation with Fe ($r^2 = 0.79$), as indicated by Soto-Varela *et al.* (2014) for this catchment and by Palleiro *et al.* (2013) in the headwaters of the Mero River at its confluence with the Corbeira stream ($r^2 = 0.53$).

The highest percentages of particulate fraction were observed in winter for Al and Fe, coinciding with the mean runoff and higher flows of all seasons. As particulate transport in fluvial systems is strongly controlled by flow (Walling, 1977), there is greater potential for metal transport in rivers during high discharge conditions. Moreover, since winter is the period of lowest biological activity and therefore of lower DOC concentrations (Soto-Varela *et al.*, 2014), there will be a less complexation of these metals with the DOC, and thus a lower metal transport in dissolved phase. The highest percentages of Mn_p , Cu_p and Zn_p were observed in spring time when the runoff and flow values are lower than in winter. This contrasts with the above; however, one might think that at lower flow (less transport capacity) a transport of finer particles with high affinity for these metals occurs. The minimum percentages of particulate load of all metals were recorded in summer coinciding with the minimum volumes of rainfall, runoff and streamflow as well as with the highest DOC concentrations in this catchment (Taboada-Castro *et al.*, 2012; Soto-Varela *et al.*, 2014). High DOC concentrations enhance metal complexation and increase metal solubility (Tipping, 2002). Moreover, in summer the streamflow is fed by groundwaters, so the residence time of the water in the catchment is high and metals from the weathering can be transported in dissolved phase.

Storm-event metal load

Storm-events covered 4% of the study period and in all of them the order of metals export coincided with the export order of the other temporal scales (annual and seasonal).

About 45% of the load of Al and Fe, and 42%, 33% and 24% of the load of Mn, Cu and Zn were exported in storm-events, mainly in the runoff, although the baseflow was the prevailing flow of the storm-event (except in nine events) with a mean value of 72%. These findings highlight the important role of storm-events in metal exportation, as was also seen in mixed land use and forest catchments, both in humid temperate climate (Shafer *et al.*, 1997; Palleiro *et al.*, 2014b) and Mediterranean (Ollivier *et al.*, 2011). In these studies, the contribution of the events to the metal load (over 60%) was higher than that observed in our catchment, because the events included a longer period of time (more than 8% of the study). For all metals, the highest event contribution to annual exportation occurred in 2006/07 (about 65% for Al, Fe and Mn, and 55% for Cu and Zn), year in which the largest number of events, the highest amount of rainfall and high volumes of runoff were recorded.

Differences were detected among events and elements (e.g., Fe_t ranged from 0.2 to 852.2 kg and Zn_t between $4.6 \cdot 10^{-3}$ and 3.6 kg), both in particulate fraction and in dissolved fraction (Table III, Figure 4). About 70% of Al and Fe loads, and approximately 65% of Mn, Cu and Zn loads exported in events occurred in only 15 out of the 93 events studied (16% of the events). The largest metal loads were observed during events of great rainfall and runoff magnitudes. Metals in stream waters can highly be influenced by hydrologic flow paths and transit times. These events of great magnitude can primarily be influenced by near-surface flow paths with short residence time. Water entering streams through surface near flow paths intersects organic-rich soil horizons. However, differences were found between events of great magnitude (Figure 4). Thus, in the event 13, metal load was slightly higher than that in the event 33 as a result of the erosion within the catchment, which favoured a greater transport of sediment to the stream channel (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010) and consequently a greater amount of metals associated to these sediments. However, the event 33 occurred in a period of flooding, after successive events in which there was significant sediment transport, reducing the amount of material available to be transported (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010). Other storm-events (events 76 y 77) with substantial metal load were associated with long-term rainfall. These findings indicate that, in addition to rainfall and runoff, other processes such as soil erosion favour the metal loads in the stream. On the whole, these four events exported about 30% of load of each metal transported in events.

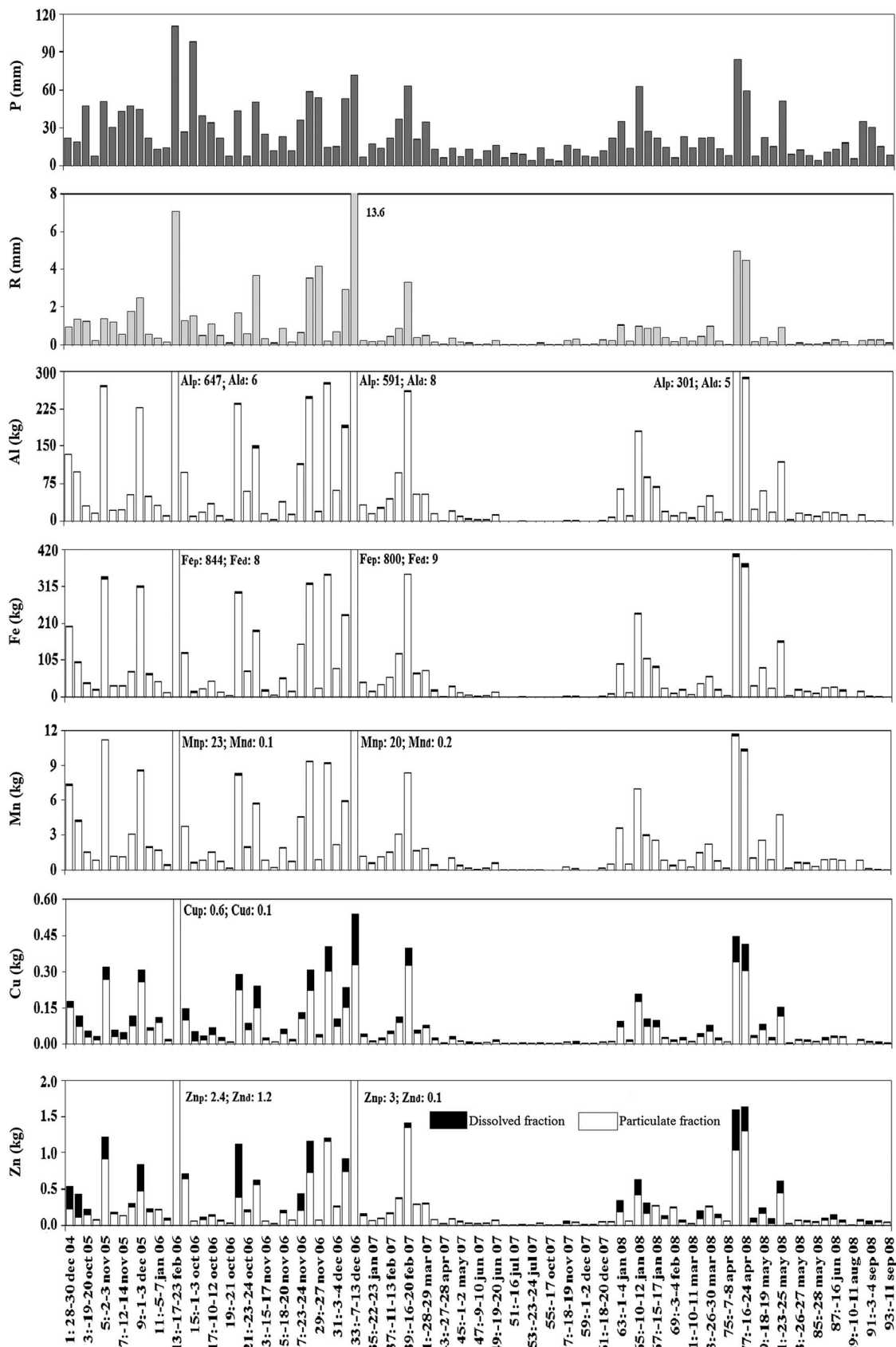


Figure 4. Rainfall, runoff and metal load (dissolved and particulate) in the storm-events studied.

Table III. Statistical summary of metal load (kg) during storm-event.

	Al _t	Al _p	Al _d	Fe _t	Fe _p	Fe _d	Mn _t	Mn _p	Mn _d
Mean	64.70	63.70	1.03	85.89	83.81	2.08	2.49	2.46	0.03
Min.	0.09	0.08	0.01	0.21	0.15	0.07	0.01	0.01	1.1·10 ⁻³
Max.	653.27	647.41	8.05	852.22	843.82	11.55	23.09	22.96	0.24
	Cu _t	Cu _p	Cu _d	Zn _t	Zn _p	Zn _d			
Mean	0.09	0.06	0.02	0.33	0.25	0.08			
Min.	7·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	4.6·10 ⁻³	3.3·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴			
Max.	0.79	0.64	0.21	3.63	2.97	1.20			

These results highlight the importance of a small number of large events on the export of metals, a fact that was shown in agroforestry catchments by Rodríguez-Blanco *et al.* (2009) and Palleiro *et al.* (2014b) and in agricultural catchments by Xue *et al.* (2000), He *et al.* (2004), among others. These last-named authors found that half of the annual metal load was exported in a single event. This variability must be taken into account when establishing monitoring plans and catchment management.

In general, the fraction mainly exported corresponded to the particulate both in baseflow and in runoff. Cu and Zn showed a different pattern between them. While Zn_p accounted for 89% in baseflow and 68% in runoff, Cu_p accounted for 61% in baseflow and 79% in runoff. This indicates that during storm-events runoff is the main delivery pathway for Cu_p, probably associated with the transport of mineral and organic matter from surface soil, whereas runoff provides an additional input of Zn_d (Adriano, 2001). Considering both flows (runoff + baseflow) together, the particulate fraction represents mean percentages above 97% for Fe, Al and Mn and up to 72% for Cu and Zn, indicating that the transport of these elements during storm-events essentially occurred linked to particles. A high export of particulate metals in storm-events has been observed worldwide. For example, Ollivier *et al.* (2011) reported percentages above 69% in a mixed catchment while Miller *et al.* (2003) estimated the contribution of the particulate fraction over 68% for Al, Fe and Mn and about 55% for Cu and Zn in agricultural catchments.

Except for Al, where particulate load was always greater than dissolved load, for all other metals a series of events in which dissolved dominated over particulate load was

found (Figure 4). For Fe, this occurred in 7 events, for Mn in 3, and for Cu and Zn in 20 and 10 events, respectively. All these events took place in autumn and summer, and they were of low magnitude in rainfall and runoff, showing a high percentage of baseflow (80%) and low suspended matter load (data not shown), so that the prevalence of dissolved fraction could be due to the high contribution of baseflow to these storm-events.

Influence of hydroclimatic factors on metal load in storm-events: With the aim of analysing the hydroclimatic variables that influence the metal load in storm-events, a correlation analysis was performed (Table IV). All metals (regardless of their particulate or dissolved fraction) showed a strong dependence on runoff, rainfall and flow rate, this relationship being more pronounced on runoff, except for Fe_d and Zn_d. This suggests that runoff is a key hydrologic factor in the metal export in the study catchment. Weak relationships were found between the metal load (except Zn_d that presents no correlation) and antecedent rainfall and baseflow, considered this latter as a proxy of the soil saturation conditions of the catchment. This suggests that metal load was more related to the characteristics of rainfall-runoff event than to pre-event conditions.

Table IV. Pearson correlation coefficients between hydroclimatic parameters and metal load in storm-events (P= rainfall; AP1, 3, 5, 7, 15, 21= antecedent rainfall from day 1, 3, 5, 7, 15 and 21, respectively; Q_b= baseflow; Q_{max}= maximum flow; R= runoff).

	P	AP1	AP3	AP5	AP7	AP15	AP21	Q _b	Q _{max}	R
Al _p	0.73	<i>0.25</i>	0.31	0.28	0.28	0.34	0.34	0.51	0.72	0.84
Al _d	0.73	<i>0.26</i>	0.37	0.34	0.35	0.46	0.45	0.56	0.75	0.84
Fe _p	0.73	<i>0.25</i>	0.31	0.28	0.28	0.34	0.33	0.51	0.71	0.85
Fe _d	0.78	<i>0.21</i>	<i>0.21</i>	<i>0.21</i>	<i>0.25</i>	0.33	0.33	0.37	0.59	0.72
Mn _p	0.74	<i>0.25</i>	0.29	0.27	0.27	0.33	0.32	0.48	0.70	0.83
Mn _d	0.59	<i>0.17</i>	<i>0.21</i>	<i>0.15</i>	<i>0.17</i>	0.26	0.29	<i>0.26</i>	0.54	0.61
Cu _p	0.74	<i>0.27</i>	0.28	<i>0.26</i>	0.27	0.30	0.29	0.44	0.67	0.73
Cu _d	0.74	<i>0.25</i>	0.34	0.33	0.35	0.45	0.44	0.57	0.74	0.90
Zn _p	0.67	<i>0.19</i>	0.31	0.28	0.30	0.36	0.33	0.57	0.66	0.88
Zn _d	0.63	<i>0.23</i>	<i>0.07</i>	<i>0.04</i>	<i>0.04</i>	<i>0.07</i>	<i>0.11</i>	<i>0.13</i>	0.51	0.50

Bold: Correlation is significant at the 0.01 level. *Italics:* Correlation is significant at 0.05 level.

Despite the large number of correlations between metal load and hydroclimatic parameters, it was observed that there was considerable dispersion in the data. Figure 5 shows an example of the regression between rainfall and runoff with Fe_p and Cu_p loads. It

can be seen that rainfall of about 60 mm may be related to loads ranging from 25 to 800 kg of Fe_p and from 0.03 to 0.3 kg of Cu_p . For runoff around 4 mm Fe_p and Cu_p loads were reported oscillating between 25 and 400 kg and between 0.03 kg and 0.3 kg, respectively. Figure 5 also shows that the relationship between runoff and metal load was largely influenced by a small number of big events, as was observed by Palleiro *et al.* (2014b) in the headwater of the Mero basin (NW Spain), next to the Corbeira catchment.

In order to know the combined effect of several hydroclimatic factors on the variability of the metallic load, a stepwise multiple regression was carried out (Table V) considering the set of hydroclimatic factors that showed significant correlations with the load (Table IV).

Table V. Multiple regression equations showing the hydroclimatic parameters that influence on metal load in storm-events.

Equation	β	R^2
$Al_p = -7.443 + 41.568 E + 1.316 P + \text{error}$	$\beta (E) = 0.668$ $\beta (P) = 0.249$	0.742
$Al_d = -0.106 + 0.436 E + 0.959 Q_{\max} + 0.012 P + \text{error}$	$\beta (E) = 0.544$ $\beta (Q_{\max}) = 0.234$ $\beta (P) = 0.182$	0.765
$Fe_p = -9.244 + 55.832 E + 1.667 P + \text{error}$	$\beta (E) = 0.682$ $\beta (P) = 0.239$	0.753
$Fe_d = 0.286 + 0.058 P + 0.400 E + \text{error}$	$\beta (P) = 0.550$ $\beta (E) = 0.325$	0.659
$Mn_p = -0.189 + 1.369 E + 0.056 P + \text{error}$	$\beta (E) = 0.621$ $\beta (P) = 0.297$	0.734
$Mn_d = 0.006 + 0.010 E + 0.001 P + \text{error}$	$\beta (E) = 0.381$ $\beta (P) = 0.321$	0.413
$Cu_p = -0.020 + 0.002 P + 0.023 E + 0.002 AP1 + \text{error}$	$\beta (P) = 0.439$ $\beta (E) = 0.392$ $\beta (AP1) = 0.133$	0.639
$Cu_d = -0.001 + 0.14 E + 0.0003 P + 0.0001 AP21 + \text{error}$	$\beta (E) = 0.721$ $\beta (P) = 0.189$ $\beta (AP21) = 0.119$	0.838
$Zn_p = 0.035 + 0.228 E + \text{error}$	$\beta (E) = 0.888$	0.787
$Zn_d = -0.048 + 0.005 P + \text{error}$	$\beta (P) = 0.639$	0.402

It was found that in greater or lesser extent, the combined effect of runoff and rainfall improves the variability explained for Al_p , Fe_p , Fe_d , Mn_p and Mn_d . Besides these factors, the maximum flow was also involved in Al_d load ($\beta = 0.234$) while Cu_d and Cu_p loads were governed by AP21 and AP1, respectively. Finally, with regard to Zn, the use of complex models does not provide additional information to the simple regression technique, so rejecting the use of multiple regressions to detect the possible influence of hydroclimatic variables on this element.

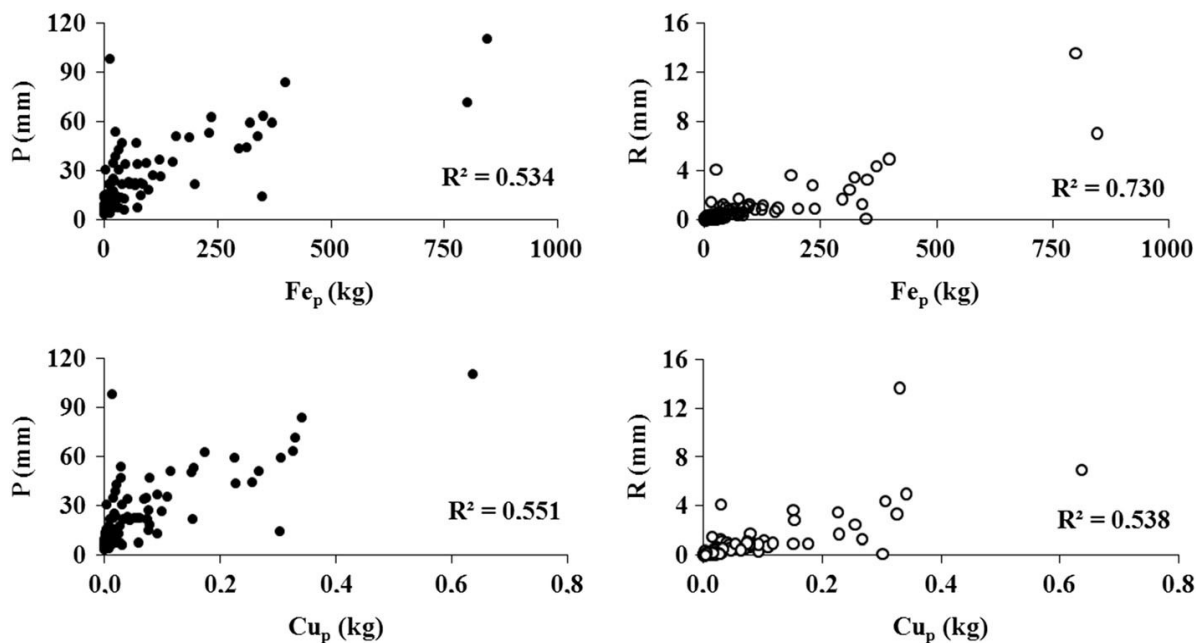


Figure 5. Relationship between two hydroclimatic parameters (rainfall and runoff) and Fe_p and Cu_p loads.

Storm-event concentrations and water quality

Dissolved metals presented mean concentrations below reference values given by Meybeck *et al.* (1992) for unpolluted rivers except for Fe_d and Zn_d (Table VI), which in the 75 and 86% of the events, respectively, exceeded the world mean. This threshold was only exceeded in the 35, 9 and 3% of the events for Al, Cu and Mn, respectively. The higher Zn_d content can be due to the high Zn content in the schists of the study area, which contain 300 mg kg^{-1} according Guitián *et al.* (1992) versus 95 mg kg^{-1} reported by Krauskopf and Bird (1995) for shales. Mean dissolved metal concentrations in the Corbeira catchment were similar to the ones observed by Palleiro *et al.* (2014c) in 50 storm-events of the Mero River.

Table VI. Comparison of mean dissolved and particulate metal concentrations obtained in the Corbeira stream with those found in other rivers ($\mu\text{g L}^{-1}$) and with the EU regulation for drinking water (EU Directive 98/83/EC).

	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Catchment	Author
<i>Dissolved</i>							
	25.8	61.1	0.9	0.6	2.7	Agroforestry	This study
	40	50	10	1.4	0.2	Unpolluted	Meybeck <i>et al.</i> , 1992
	30.2	50.7	1.5	0.5	2.4	Agroforestry	Palleiro <i>et al.</i> , 2014c
	200	200	50	2000			EU Directive 98/83/EC
<i>Particulate</i>							
	1634	2166	67	1.7	5.8	Agroforestry	This study
	96.6	418.0	92.6	0.5	28.5	Rural	Neal <i>et al.</i> , 2000a
	47.7	153	40.8	1.5	20.0	Agricultural and industrial	Jarvie <i>et al.</i> , 2000
	1947	2144	82.2	1.8	5.3	Agroforestry	Palleiro <i>et al.</i> , 2014c

Mean Al_p , Fe_p , Cu_p and Zn_p concentrations of the Corbeira stream were similar to mean values of these metals in storm-events of the Mero River (Palleiro *et al.*, 2014c), while Mn was slightly lower in the Corbeira catchment. When compared with other European rivers, like the Nidd River (Neal *et al.*, 1997) and the Cromwell River (Jarvie *et al.*, 2000), it is observed that Al, Fe and Cu were higher in the Corbeira catchment, whereas Zn_p exhibited clearly lower concentrations than in both rivers, and the Mn_p was higher than in the Cromwell River (southeastern UK). These differences could be due to geological, hydrological, chemical factors and land use, as well as the number of considered events.

Although current metal concentrations during storm-events in the Corbeira catchment do not exceed quality standards for surface water intended for human consumer (EU Directive 98/83/EC), appropriate management strategies should be carried out in the catchment to reduce runoff (main way of metals) and prevent the excess of metal load in the Corbeira stream, especially in particulate form, and therefore their input to the Cecebre reservoir, since it is well-known that particulate material acts as potential sink and source of substances that have entered the aquatic environment (Salomons and Forstner, 1984).

CONCLUSIONS

A great inter- and intra-annual variability in metal exportation was observed during the study period linked to hydrological conditions. However, the order of metal export coincided at all temporal scales ($Fe > Al > Mn > Zn > Cu$). Metal load occurred mainly in particulate phase at all temporal scales, especially for Al, Fe and Mn (in general, more than 90 % particulate; Cu and Zn 70%). The results highlighted the importance of storm-events in the metal loss in the Corbeira stream, which was dominated by baseflow. The highest metal loads in storm-events occurred in runoff. Over the four-year study, only the 25% of streamflow was storm-events, however about 45% Al, Fe and Mn, and 30% Cu and Zn were exported in storm-events (4% of the study period). Essentially, some few events control metal loads. In fact, about 70% Al and Fe load, and 65% Mn, Cu and Zn load were exported in 16% of the storm-events. Runoff and, to a lesser extent, the volume of rainfall were hydroclimatic factors governing the metal load at storm-event scale in the Corbeira catchment. Appropriate management strategies should be carried out in the catchment to reduce runoff and prevent the excess of metal load in the Corbeira stream, and therefore their input into the Cecebre reservoir.

ACKNOWLEDGEMENTS

This investigation was carried out within the projects REN2003-08143, funded by the Spanish Ministry of Education and Science, and PGIDIT05RAG10303PR and 10MDS103031, financed by Xunta of Galicia. The second author was awarded a Postdoctoral research contract (Xunta of Galicia).

REFERENCES

- Adriano DC. 2001. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. Ed. Springer, 2nd ed. New York; 867.
- Álvarez-Iglesias P, Quintana B, Rubio B, Pérez-Arlucea M. 2007. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. *Journal of Environmental Radioactivity* **98**: 229-250.
- APHA. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 20th ed. Washington; 1161.

- Aurada KD. 1983. Physiographic and Anthropogenic Controls of Global and Regional Ionic Runoff, in: B. W. Webb (ed.), *Proceedings of Symposium on Dissolved Loads of Rivers and Surface Water Quantity/Quality Relationship*, Hamburg, IAHS Publ. No. 141, 31–39.
- Basta NT, McGowen SL. 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution* **127**: 73–82.
- Blake WH, Walsh RPD, Barnsley MJ, Palmer G, Dyrinda P, James JG. 2003. Heavy metal concentrations during storm events in a rehabilitated industrialized catchment. *Hydrological Processes* **17**, 1923-1939.
- Gutián Ojea F. and twenty coauthors. 1992. *Atlas Geoquímico de Galicia*. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, Spain. 30 p.
- Denaix, L, Semlali, R.M, Douay, F. 2001. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environmental Pollution* **113**: 29-38.
- Devesa-Rey R, Díaz-Fierros F, Barral MT. 2010. Trace metals in river bed sediments: an assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. *Journal of Environmental Management* **91** (12): 2471-2477.
- Devesa-Rey R, Díaz-Fierros F, Barral MT. 2011. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain). *Environmental Monitoring and Assessment* **179**: 371–388.
- European Union. 1998. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, L330/45, 05/12/1998; 32-55.
- FAO. 2006. World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Reports 103. FAO: Rome.
- Filgueiras AV, Lavilla I, Bendicho C. 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment* **330**: 115-129.
- Gammons CH, Shope CL, Duaine TE. 2005. A 24 h investigation of the hydrogeochemistry of baseflow and stormwater in an urban area impacted by mining: Butte, Montana. *Hydrological Processes* **19**, 2737-2753.
- Gutián F and twenty coauthors. 1992. *Atlas Geoquímico de Galicia*. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, Spain. 30 p.
- He ZL, Zhang MK, Calvert DV, Stoffella PJ, Yang XE, Yu S. 2004. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields. *Soil Science Society of America Journal* **68**: 1662-1669.
- Hem JD. 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water* (3d ed.), U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254. 263 p.
- Hewlett JD, Hibbert AR. 1967. Factors affecting the response small watersheds to precipitation in humid areas. In: *Forest Hydrology*. Sopper, W.E., Lull, H.W. (Eds.), Pergamon, New York. pp. 275-290.
- Horowitz AJ. 1991. *A Primer in Sediment-Trace Element Chemistry*. Lewis: Chelsea, USA;136.

- Idris AM. 2008. Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbours along the Red Sea coast. *Microchemical Journal* **90** (2): 159-163.
- IGME. 1981. Instituto Tecnológico Geominero de España. Mapa Geológico de España, 1:50000. Hoja 45. Betanzos.
- Jain CK, Sharma MK. 2006. Heavy metal transport in the Hindon River Basin, India. *Environmental Monitoring and Assessment* **112**: 225-270.
- James AL, Roulet NT. 2009. Antecedent moisture conditions and catchment morphology as controls on spatial patterns of runoff generation in small forest catchments. *Journal of Hydrology* **377**: 351-366.
- Jarvie HP, Neal C, Burton JD, Tappin AD. 2000. Patterns in trace element chemistry in the freshwater tidal reaches of the River Trent. *The Science of the Total Environment* **251-252**: 317-333.
- Kang JH, Lee YS, Ki SJ, Lee YG, Cha SM, Cho KH, Kim JH. 2009. Characteristics of wet and dry weather heavy metal discharges in the Yeongsan Watershed, Korea. *Science of the Total Environment* **407**, 3482-3493.
- Kerr SC, Shafer MM, Overdier J., Armstrong DE. 2008. Hydrologic and biogeochemical controls of trace element export from northern Wisconsin wetlands, *Biogeochemistry* **89**: 273-294.
- Krauskopf KB, Bird DK. 1995. *Introduction to geochemistry*. New York: Ed. McGraw-Hill, 3rd ed. New York; 647.
- Latron J, Soler M, Llorens P, Gallart F. 2008. Spatial and temporal variability of the hydrological response in a small Mediterranean research catchment (Vallcebre, Eastern Pyrenees). *Hydrological Processes* **22**, 775-787.
- McDonnell JL, Bonell M, Stewart MK, Pearce AJ. 1990. Deuterium variations in storm rainfall: implication for stream hydrograph separation. *Water Resource Research* **26**: 455-458.
- Meybeck M, Friedrich G, Thomas R, Chapman D. 1992. Rivers. In *Water Quality Assessments*, (Eds. D. Chapman). Chapman & Hall Ltd, London.
- Miller CV, Foster GD, Majedi BF. 2003. Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, United States. *Applied Geochemistry* **18** (4): 483-501.
- Nagorsky SA, Moore JN, McKinnon TE, Smith DB. 2003. Geochemical response to variable streamflow conditions in contaminated and uncontaminated streams. *Water Resources Research* **39** (2), 1044-1058.
- Neal C, Robson AJ, Jeffery HA, Harrow ML, Neal M, Smith CJ, Jarvie HP. 1997. Trace element inter-relationships for the Humber rivers: inferences for hydrological and chemical controls. *The Science of the Total Environment* **194-195**: 321-343.
- Neal C, Jarvie HP, Whitton BA, Gemmill J. 2000a. The water quality of the River Wear, north-east England. *The Science of the Total Environment* **251-252**: 153-172.
- Neal C, Williams RJ, Neal M, Bhardwaj LC, Wickham H, Harrow M, Hill LK. 2000b. The water quality of

- the River Thames at a rural site downstream of Oxford. *The Science of the Total Environment* **252**: 441-457.
- Nystrand MI, Österholm P, Nyberg ME, Gustafsson JP. 2012. Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity. *Applied Geochemistry* **27**: 906-916.
- Oliás M, Nieto JM, Sarmiento AM, Cerón JC. 2004. Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment* **333** (1-3): 267-281.
- Ollivier P, Radakovitch O, Hamelin B. 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology* **285**: 15-31.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2012. Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): Factors affecting concentrations and load during runoff events. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **49**: 88-94.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2013. The influence of discharge, pH, dissolved organic carbon and suspended solids on the variability of concentration and partitioning of metals in a rural catchment. *Water Air Soil Pollution* **224**: 1651. DOI 10.1007/s11270-013-1651-9.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2014a. Hydrological response of a humid and densely-vegetated catchment at different time scales. *Hydrological Processes* **28**: 1677-1688.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2014b. Hydroclimatic control on sediment and metal export from a rural catchment in the northwest of Spain. *Hydrological and Earth System Sciences Discussions* **11**: 3757-3786. DOI:10.5194/hessd-11-1-2014.
- Palleiro L, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2014c. Baseflow and runoff event metal concentrations, partition and its relation with physicochemical variables in an agroforestry catchment. *Clean-Soil, Air, Water* **42(4)**: 462-471.
- Papafilippaki AK, Kotti ME, Stavroulakis GG. 2008. Seasonal variations in dissolved heavy metals in the Keritis River, Chania, Greece. *Global NEST Journal* **10** (3): 320-325.
- Park JH, Inam E, Abdullah MH, Agustiyani D, Duan L, Hoang TT, Kim KW, Kim SD, Nguyen MH, Pekthong T, Sao V, Sarjiya A, Savathvong S, Sthiannopkao S, Syers K, Wirojanagud W. 2011. Implications of rainfall variability for seasonality and climate-induced risks concerning surface water quality in East Asia. *Journal of Hydrology* **400**: 323-332.
- Peters NE. 2009. Effects of urbanization on stream water quality in the city of Atlanta, Georgia, USA. *Hydrological Processes* **23**: 2860-2878.
- Quinton JN, Catt JA. 2007. Enrichment of heavy metals in sediment resulting from soil erosion on agricultural fields. *Environmental Science and Technology* **41**: 3495-3500.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Diéguez-Villar A, Taboada-Castro MT. 2009. Metal fluxes from soils to surface waters at the catchment scale. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **40**: 313-326.

- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Palleiro L, Taboada-Castro MT. 2010. Temporal changes in suspended sediment transport in an Atlantic catchment, NW Spain. *Geomorphology* **123**: 181-188.
- Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2012. Rainfall–runoff response and event-based runoff coefficients in a humid area (northwest Spain). *Hydrological Sciences Journal* **57** (3): 445-459.
- Salomons W, Förstner U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer, Berlin.
- Shafer MM, Overdier JT, Hurley JP, Armstrong D, Webb D. 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology* **136**: 71-97.
- Sherrell RM, Ross JM. 1999. Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: Relationships to discharge and pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63** (19-20): 3321-3336.
- Soto-Varela F, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT. 2014. Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain. *Applied Geochemistry* **44**: 61-68.
- Stein ED, Yoon VK. 2008. Dry Weather Flow Contribution of Metals, Nutrients, and Solids from Natural Catchments. *Water, Air and Soil Pollution* **190**: 183-195.
- Taboada-Castro MM, Rodríguez-Blanco ML, Andrade J, Taboada-Castro MT. 2012. Geochemical behaviour of dissolved organic carbon under baseflow conditions at the Corbeira stream water, Spain. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **43**: 2202-2208.
- Tipping E. 2002. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge Environmental Chemistry Series. 12. Cambridge University Press.
- Walling DE. 1977. Assessing the accuracy of suspended sediment rating curves for a small basin. *Water Resources Research* **13** (3): 531-538.
- Walling DE, Foster IDL. 1975. Variations in the natural chemical concentration of river water during flood flows and the lag effect: some further comments, *Journal of Hydrology* **26**: 237-244.
- Xue HB, Oestreich A, Kistler D, Sigg L. 1996. Free cupric ion concentrations and Cu complexation in selected Swiss lakes and rivers. *Aquatic Science* **58**: 69-86.
- Xue HB, Nhat PH, Gächter R, Hooda PS. 2003. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. *Advances in Environmental Research* **8**: 69-76.
- Xue H, Sigg L, Gächter R. 2000. Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment. *Water Research* **34** (9): 2558-2568.

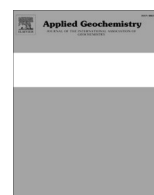
ANEXO 2

Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain

Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M.,
Taboada-Castro, M.T.

Applied Geochemistry, 44: 61-68 (2014)

DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.08.006



Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream draining headwaters in NW Spain



F. Soto-Varela, M.L. Rodríguez-Blanco, M.M. Taboada-Castro, M.T. Taboada-Castro*

Faculty of Sciences, University of A Coruña, Campus A Zapateira s/n, 15008 A Coruña, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 29 August 2013

ABSTRACT

Headwater stream, draining from a rural catchment in NW Spain, was sampled during baseflow and storm-event conditions to investigate the temporal variability in dissolved and particulate Al, Fe, Mn, Cu and Zn concentrations and the role of discharge (Q), pH, dissolved organic carbon (DOC) and suspended sediment (SS) in the transport of dissolved and particulate metals. Under baseflow and storm-event conditions, concentrations of the five metals were highly variable. The results of this study reveal that all metal concentrations are correlated with SS. DOC and SS appeared to influence both the metal concentrations and the partitioning of metals between dissolved and particulate. The SS was a good predictor of particulate metal levels. Distribution coefficients (K_D) were similar between metals (4.72–6.55) and did not change significantly as a function of discharge regime. Stepwise multiple linear regression analysis reveals that the most important variable to explain storm-event K_D for Al and Fe is DOC. The positive relationships found between metals, in each fraction, indicate that these elements mainly come from the same source. Metal concentrations in the stream were relatively low.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The chemical composition of stream water depends on natural factors, such as bedrock geology, morphology and structural setting of the catchments, and climate, which controls the weathering rates and hydrological features. Other important factors include density and type of vegetation cover (Salomons and Forstner, 1984; Li and Zhang, 2011) which may be influenced by man, and a variety of anthropogenic activities that may change the dynamics of the fluvial system and/or add a variety of contaminants. In rivers, metals are usually transported in dissolved form or bound to suspended sediments (SS), which are basically iron oxyhydroxides or natural organic matter and may be associated with clay minerals, Al as hydrous aluminum phyllosilicates, and oxides of manganese. The transport in fluvial systems is controlled by physical, chemical and biological processes (Salomons and Forstner, 1984; Warren and Haack, 2001), which can promote the reduction of metal concentrations in solution by adsorption onto suspended particles. Each metal has unique chemical properties, including solubility and binding affinities, which affect speciation and mobility (Stumm and Morgan, 1996). Low pH increases the solubility of many metal cations and reduces the capacity of metals to remain adsorbed to solids due to competition for negatively-charged binding sites (Van Dijk, 1971; Allard et al., 1986; Stumm and Morgan, 1996; Adriano, 2001). Dissolved organic matter, usually measured

as dissolved organic carbon (DOC), is comprised of organic molecules of different size and composition. It has numerous functional groups with negatively-charged sites that form strong bonds and complexes with metal ions (Ephraim, 1992; Tipping, 1998). High DOC concentrations enhance metal complexation and increase metal solubility (Davis and Leckie, 1978; Tipping, 2002; Johannesson et al., 2004).

Since metals are distributed between the solid and liquid phases, it is important to calculate the respective concentrations to better understand their transport and reactivity. The partition coefficient (K_D) provides a measure of changes in the affinity of trace metals for the particulate phase. For a given element, K_D may depend on various environmental factors including time required for reaching equilibrium, nature of particles, concentration of complexing ligands, sediment concentration or even biological activity (Honeyman and Santschi, 1988; Zhang et al., 1994; Ciffroy et al., 2009).

Despite the extensive literature available on the geochemistry of metals in urban catchments and mining-affected sites (Brydie and Polya, 2003), there are few studies on metal behavior in streams of rural catchments under different hydrological conditions, especially under storm-events. In this study, the relationships among metal (Al, Fe, Mn, Cu and Zn) concentrations, discharge, pH, DOC and SS in the Corbeira stream (NW Spain) will be discussed under different hydrological conditions (baseflow and storm-events). The selected stream recharges a drinking water reservoir in the Galician region. The specific objectives of this paper are: (i) to examine levels and variability in metal concentrations

* Corresponding author. Tel.: +34 981 167 000.

E-mail address: teresa.taboada@udc.es (M.T. Taboada-Castro).

and partitioning during baseflow and storm-events periods and (ii) to evaluate the importance of discharge, pH, DOC and SS in controlling concentrations and partitioning of each metal in baseflow and storm-events.

Detailed quantification of solution/particle partitioning and temporal variability of riverine metals has several important justifications: (i) evaluation of contaminant transport and bioavailability requires accurate metal concentration data (Scheuhammer, 1991; Weiner and Stokes, 1990); (ii) annual flux estimates incorporating accurate Q/concentration relationships are critical to the formulation of watershed geochemical budgets; (iii) finally, temporal correlations of metal concentrations with fundamental variables including Q, pH and SS may be used to infer potential mechanisms controlling trace metal fluxes.

2. Materials and methods

2.1. Characterization of the study area

The study zone is a rural area located in the A Coruña Province, NW Spain (UTM coordinates 562658 N 4785332 W; European 1950 datum zone 29 N), and corresponds to an extension of 16 km² of forest (about 65%, mainly eucaliptus) and agricultural land surrounding the Corbeira stream (Fig. 1). Agricultural areas are essentially covered by grassland (26%) accounting for only 3.8% of cultivated land and 4.8% of impervious areas. The mean population density is 35 inhabitants per km² and most waste waters of the catchment are not treated. The maximum altitude is 470 m and the mean slope of 19%. Basic schist of the Órdenes Complex (IGME, 1981), rich in biotite (sometimes chlorite), plagioclase and amphiboles, dominates the Corbeira catchment. Main soil types are Umbrisols and Cambisols (FAO, 2006). They are relatively deep, characterized by acid pH (4.5–5.6), mainly silt and silt-loam textures with high content of organic matter (2.5–11.7%) in soil surface layer. The climate is temperate and humid, with an annual mean temperature of 13 °C, with a minimum daily mean in January (8.4 °C) and a maximum daily mean in August (18.6 °C). Annual mean rainfall is 1045 mm (from 1983/1984 to 2007/2008) mainly falling in autumn and winter. The hydrological regime is principally pluvial, with maximum discharge in December

and low discharge during summer (August and September). Stream discharge is mainly supplied by groundwater.

2.2. Data collection and sampling

Rainfall data were recorded with three tipping bucket rain gauges distributed across the catchment. The stream water level was measured continuously at the catchment outlet using a differential pressure sensor (ISCO-720) connected to an automatic sampler (ISCO 6712-FS). The stream water level was converted to discharge from the stage discharge relationship curve (Rodríguez-Blanco et al., 2012).

Water samples were collected both manually (biweekly during baseflow conditions) and using the automatic sampler (during storm-events) at the catchment outlet between October 2004 and September 2008. During this study, only storm-events that exceeded 1.5 times the flow at the beginning of the storm-event were considered. Additional hydrological information on the catchment can be obtained from Rodríguez-Blanco et al. (2012).

2.3. Laboratory analysis

Clean procedures were employed to avoid contamination. Polyethylene bottles for sampling were washed in HNO₃ 10% for at least 24 h and rinsed in distilled water four times and just prior to sample collection with 1 rinse of stream water. Five metals were analyzed (Al, Fe, Mn, Cu and Zn). Total and dissolved metals were measured with an ICP-MS high resolution Element XR magnetic field Thermo ELECTRON, according to the EPA method 200.8 (USEPA, 1994).

Total concentrations were determined after digesting 50 ml of water subsamples acidified with ultrahigh purity acids: 1 mL of HNO₃ and 3 mL of HCl, in a block of graphite. Subsamples for dissolved metals (represented with “d” after each metal) were filtered through 0.45 µm pore diameter membrane filter and then acidified with (1:1) nitric acid to pH < 2. The external reproducibility of chemical preparation and ICP measurements were performed on three replicate samples. Particulate metal concentrations (represented with a “p” after metal specie) were calculated by difference between total and dissolved concentrations.

Suspended sediment concentrations were determined gravimetrically by passing the water samples through filters (0.45 µm) using a vacuum-operation filtration system and the residue was oven-dried at 105 °C for 24 h. The weight of each dried residue and the sample volume provided the sediment concentration. pH was determined in the laboratory using a Crison 2000 micro pH-meter with combined glass electrode. DOC after sample filtration (0.45 µm) was determined using a Total Carbon Analyzer Shimadzu 5000A after carbon catalytic combustion and non dispersive detection. The DOC concentration was obtained as the difference between total dissolved carbon and dissolved inorganic carbon.

2.4. Calculation of concentrations and partition coefficient

The mean concentration of the considered parameter during baseflow and storm-events was determined as arithmetic mean of the samples considered as baseflow or storm-events, respectively.

The partition coefficient (K_D) was used to describe the relationship between dissolved and particulate metal fraction. K_D values were calculated dividing the total concentration of the element in SS by its concentration in the dissolved fraction, according to the following equation:

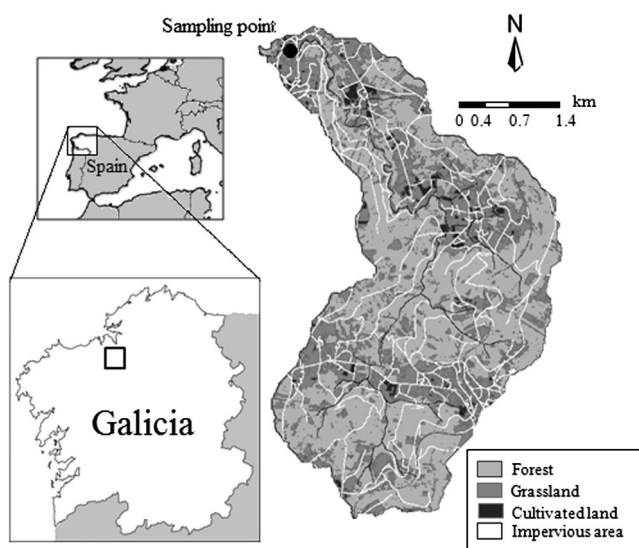


Fig. 1. Location of the Corbeira catchment indicating the sampling point.

$$K_D (\text{L kg}^{-1}) = \frac{[\text{particulate metal concentration } (\mu\text{g kg}^{-1})]}{[\text{dissolved metal concentration } (\mu\text{g L}^{-1})]}$$

2.5. Statistical analyses

Pearson correlation coefficients were calculated to assess the degree of relationship between metal concentrations, and to evaluate the possible associations of geochemical variables with the metal concentrations and with the K_D . Stepwise multiple regressions were applied to determine the most important geochemical variable when a metal showed relationship with more than one variable. All statistical analyses were performed with the SPSS program package.

3. Results and discussion

3.1. Annual variability in metal concentrations and metal comparison with other catchments

There is significant variability in Q, pH, DOC, and SS concentrations in baseflow, being much more pronounced during storm-events (Table 1), in which it was found that discharge oscillated between 0.01 and 1.73 m³ s⁻¹, pH values ranged from 5.75 to 7.60, DOC values fluctuated between 0.98 and 9.07 mg L⁻¹ and SS varied from 0.5 to 1313 mg L⁻¹. Intra-annual metal concentrations also varied significantly (Table 1), especially particulate fraction, in part reflecting the relatively high variability in SS levels. Lower variability was observed between years. Under baseflow conditions, all particulate metals (except for Fe and Zn) behaved similarly, showing the highest mean concentrations in 2004/2005 (Al: 410.9 μg L⁻¹, Mn: 15.4 μg L⁻¹ and Cu: 0.7 μg L⁻¹) and the lowest in 2007/2008 (Al: 150.9 μg L⁻¹, Mn: 8.3 μg L⁻¹ and Cu: 0.3 μg L⁻¹), following a similar trend to the SS concentrations (11 mg L⁻¹ for 2004/

2005 versus 5 mg L⁻¹ for 2007/2008). By contrast, in storm-events, the highest particulate metal levels, except for Zn, were recorded in 2007/2008, whereas the lowest occurred in 2006/2007. In baseflow, the highest content of Al_d, Mn_d and Zn_d took place in 2004/2005, whereas the lowest concentrations of Al_d, Fe_d and Mn_d were recorded in 2005/2006 coinciding with the highest baseflow. The highest mean levels of dissolved metals in storm-events occurred in 2007/2008, except for Cu whose mean levels remained unchanged throughout the entire study period. The lowest mean content of Al_d, Fe_d and Mn_d were recorded in 2005/2006 and those of Zn_d in 2006/2007.

The highest concentrations in both flows have been reached by Fe, followed by Al, Mn, Zn and Cu. In all fractions, the concentrations of Fe and Al have been substantially higher than those of Mn, Zn and Cu, which is partially in agreement with the content of metals in the bedrock of the catchment (Gutián et al., 1992). The soils have a higher content of Al than Fe, but because of the high Al immobility (Exley, 2003) the Fe content exceeds Al in stream water. Furthermore, these soils are rich in Zn (Gutián et al., 1992: 300 mg kg⁻¹), so the higher Zn content in the stream water in relation to Cu can be reasonably explained in terms of mineral weathering.

All metals exist predominantly in particulate form, suggesting that the transport of these metals is linked to particle transport, as frequently cited in the literature (Gibbs, 1973; Walling and Webb, 1985; Palleiro et al., 2013). Mean particulate fractions in baseflow were: Al 92%; Fe 78%; Mn 86%, Zn 73% and Cu 52%, whereas and in storm-events mean particulate fractions accounted for: Al 96%; Fe 92%; Mn 97%, Zn 74% and Cu 64%, indicating a slight increase in the proportion of particulate metals during storm-events, particularly for Fe, Mn and Cu.

All metals increased during storm-events periods, except Mn_d. Thus, Al, Fe and Mn particulate exceeded more than five times the concentrations of baseflow, four times Cu_p, and twice Zn_p.

Table 1

Annual mean and range for pH, DOC, SS, discharge and metals concentrations during the four hydrological years under baseflow and storm-event conditions. All metals are in μg L⁻¹.

	2004/2005	2005/2006	2006/2007	2007/2008
<i>Baseflow</i>				
pH	6.95 (6.76–7.19)	6.84 (6.48–7.14)	7.07 (6.60–7.42)	7.04 (6.79–7.54)
DOC (mg L ⁻¹)	1.87 (1.07–4.33)	2.20 (1.12–6.77)	1.74 (0.87–4.71)	2.13 (0.71–5.62)
SS (mg L ⁻¹)	11 (1–76)	12 (1–72)	9 (0.5–61)	5 (0.5–21)
Q (m ³ s ⁻¹)	0.18 (0.05–0.46)	0.26 (0.01–1.17)	0.19 (0.03–0.60)	0.11 (0.04–0.36)
Al _d	13.8 (6.2–75.4)	8.7 (4.1–20.9)	9.4 (4.2–44.8)	11.2 (6.5–19.7)
Fe _d	52.1 (10–124.1)	37.2 (9.2–109.4)	37.5 (3.7–86.6)	59.5 (28–127.5)
Mn _d	2.7 (0.2–6.8)	0.3 (0.1–1.2)	0.5 (0.1–2.6)	1.8 (0.2–5.1)
Cu _d	0.4 (0.2–0.8)	0.4 (0.1–1.0)	0.3 (0.2–0.9)	0.3 (0.1–0.9)
Zn _d	2.1 (0.1–9.6)	0.7 (0.1–3.0)	0.3 (0.03–2.1)	0.4 (0.1–1.6)
Al _p	410.9 (4.2–3507.6)	321.6 (21.0–1490.1)	273.8 (71.3–1295.8)	150.9 (18.7–583.5)
Fe _p	424.2 (24.3–3831.7)	434.11 (56.0–2170.8)	352.8 (78.9–1681.9)	210.2 (25.7–860.5)
Mn _p	15.4 (1.7–105.2)	14.5 (2.4–52.0)	11.8 (2.1–65.8)	8.3 (0.8–29.6)
Cu _p	0.7 (0.00–2.6)	0.5 (0.01–1.6)	0.3 (0.05–1.6)	0.3 (0.03–0.8)
Zn _p	6.2 (0.1–52.8)	2.2 (0.01–6.0)	2.1 (0.04–5.2)	2.7 (0.2–7.9)
<i>Storm-events</i>				
pH	6.80 (6.46–7.14)	6.64 (6.28–7.02)	6.90 (5.75–7.41)	6.90 (6.17–7.60)
DOC (mg L ⁻¹)	3.29 (1.51–5.47)	3.23 (1.26–7.27)	3.08 (0.98–8.10)	3.48 (1.18–9.07)
SS (mg L ⁻¹)	72 (4–530)	65 (1–626)	78 (1–850)	73 (0.5–1313)
Q (m ³ s ⁻¹)	0.42 (0.19–0.58)	0.41 (0.04–1.12)	0.49 (0.01–1.73)	0.26 (0.03–0.72)
Al _d	25.8 (8.7–54.0)	20.1 (6.2–69.8)	27.6 (5.2–143.9)	29.8 (6.5–159.3)
Fe _d	61.1 (25.1–109.4)	45.9 (9.8–149.3)	51.6 (5.1–197.9)	85.9 (20.4–574.5)
Mn _d	0.9 (0.4–10.3)	0.5 (0.1–4.8)	0.8 (0.1–29.6)	1.5 (0.2–13.2)
Cu _d	0.6 (0.3–1.1)	0.6 (0.2–1.5)	0.6 (0.2–1.9)	0.6 (0.1–2.8)
Zn _d	2.7 (1.0–14.5)	2.6 (0.1–27.1)	2.2 (0.0–40.5)	3.2 (0.0–27.4)
Al _p	1634 (90–11233.3)	1661 (35.9–16217.8)	1572 (10.2–14376.8)	1669 (44.1–22701.6)
Fe _p	2166 (275–16588.4)	2177 (67.9–21334.0)	2066 (33.4–19534.5)	2255 (25.7–31087.9)
Mn _p	67.0 (8.7–549.0)	67.1 (3.0–540.1)	61.0 (2.2–607.3)	72.9 (0.8–967.1)
Cu _p	1.7 (0.04–12.3)	1.7 (0.04–15.6)	1.6 (0.02–15.3)	1.8 (0.01–22.0)
Zn _p	5.8 (0.1–36.3)	6.4 (0.00–65.4)	5.2 (0.00–28.4)	5.8 (0.03–61.9)

Table 2
Comparison of mean dissolved and particulate metals obtained in the Corbeira stream with those found in other rivers ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Catchment	Author
<i>Dissolved</i>						
24.9	60.1	1.1	0.6	2.6	Agroforestry	This study
41.20	47.2	37.1	1.9	22.6	Forestal (Spain)	Taboada-Castro et al. (2012)
40	50	10	1.4	0.2	Unpolluted	Meybeck (1988)
<i>Particulate</i>						
1551.6	2048.6	64.1	1.6	5.4	Agroforestry	This study
96.6	418.0	92.6	0.5	28.5	Nidd: rural (UK)	Neal et al. (1997)
47.7	153	40.8	1.5	20.0	Cromwell: agricultural and industrial (UK)	Jarvie et al. (2000)

Table 3
Seasonal variability for pH, DOC, SS, discharge and metals concentrations under baseflow and storm-event conditions. All metals are in $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Autumn	Winter	Spring	Summer		Autumn	Winter	Spring	Summer
<i>Baseflow</i>					<i>Storm-events</i>				
pH	6.94	6.95	7.01	6.97	pH	6.80	6.80	6.96	7.09
DOC (mg L^{-1})	2.38	1.53	1.84	2.21	DOC (mg L^{-1})	3.72	2.70	2.90	4.12
SS (mg L^{-1})	10	12	12	3	SS (mg L^{-1})	80	87	60	21
Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	0.17	0.27	0.23	0.07	Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	0.46	0.39	0.34	0.11
Al _d	10.8	10.7	13.8	8.5	Al _d	30.2	23.3	27.2	15.7
Fe _d	47.3	31.7	43.4	66.0	Fe _d	63.0	49.2	75.9	93.3
Mn _d	2.3	1.9	0.8	0.7	Mn _d	1.1	0.9	0.9	0.8
Cu _d	0.4	0.3	0.3	0.3	Cu _d	0.7	0.5	0.5	0.5
Zn _d	0.9	1.1	1.3	0.6	Zn _d	2.7	3.0	2.7	1.8
Al _p	289.2	389.5	461.6	60.3	Al _p	1642.0	2027.3	1510.5	399.5
Fe _p	328.5	449.9	566.9	96.6	Fe _p	2152.8	2670.8	2043.3	605.1
Mn _p	12.6	15.0	18.9	4.2	Mn _p	67.9	82.4	61.7	26.1
Cu _p	0.4	0.5	0.7	0.3	Cu _p	1.7	2.1	1.6	0.7
Zn _p	1.8	2.2	7.4	2.7	Zn _p	5.3	6.7	5.1	3.4

The increase in the concentration of dissolved metals ranged from 1.3 (Fe_d) to 3 (Zn_d) times the baseflow values. This denotes the influence of the storm-events on the concentration of most of the studied metals.

When compared the mean dissolved metals in the catchment (considering baseflow + storm-events) with the world mean concentrations of unpolluted rivers (Meybeck, 1988), Fe_d and Zn_d showed higher concentrations in the Corbeira stream (Table 2). The high Zn_d values in the Corbeira waters are due to the high Zn content in the schists of the study area, as indicated above. The levels of dissolved metals were lower than those determined by Taboada-Castro et al. (2012) in a stream near the study area, draining a forest catchment with similar geological and climatic conditions to those of the Corbeira catchment. Only dissolved Fe values exceeded the concentrations obtained by Taboada-Castro et al. (2012) in the Abelar catchment probably due to the magnitude of the concentration peak produced during storm-events.

When particulate metal concentrations of the Corbeira stream are compared with particulate metal levels of Nidd and Cromwell rivers (UK), it is observed that Al, Fe and Cu were higher in the Corbeira catchment, whereas Zn exhibited clearly lower concentrations than in both rivers, and the Mn was higher than in the Cromwell River (southeastern UK). These differences could be due to geological, hydrological factors, land use and natural chemical reactions.

3.2. Seasonal variability in metal concentrations

Seasonal variations were characterized by higher mean particulate concentrations during spring in baseflow, whereas in storm-events this occurred in winter, coinciding with the season of highest SS concentration and lower DOC concentration (Table 3). Under both hydrological conditions, higher mean concentrations of Mn_d and Cu_d as well as Fe_d were recorded in autumn and summer, respectively. The highest Fe_d concentrations in summer could be

linked to biological uptake as found by Rondeau et al. (2005) and Landre et al. (2009), which is in agreement with the good relationship between Fe_d and DOC (Table 4). In general, under all hydrological conditions, the lowest values of dissolved and particulate metals were observed in summer, coinciding with the minimum SS concentration. The Fe_d presented the lowest values in winter, coinciding with the minimum of DOC (Table 3).

3.3. Relationship between discharge, pH, DOC and SS and metal concentrations

In order to analyse the environmental and geochemical variables that may influence metal concentrations a correlation analysis was performed (Table 4). There are positive and significant relationships between discharge and particulate metals both high and low flows, indicating that increases in discharge are associated with an increment of particulate metals. The general increase of particulate metal concentrations with discharge indicates an increase in the stream's capacity to transport particulates. However, the correlation coefficient is lower during storm-events likely due to hysteresis effects, frequently cited in the literature (Nagorski et al., 2003; Palleiro et al., 2012). Al_d and Zn_d, in low and high flows, together with Cu_d in storm-events were positively correlated to discharge. This can be attributed to filtration pore size (0.45 μm), since the increase of these metals with increasing water level probably reflects the amount of colloidal material, associated with metals, which passes through the filter, as found by Kennedy et al. (1974) and Neal et al. (1997), among others. Finally, there was a negative relationship between discharge and Fe_d in both low flows and at high flows, which is frequently linked to either dilution processes or higher Fe_d concentrations on groundwater compared with near-surface water (Neal et al., 1997). Under baseflow conditions, there was a weak negative relationship between pH and particulate metal concentrations, except for Zn_p. If stream geochemistry was dominated by pH, one would expect an increase

Table 4

Pearson correlation coefficients describing relationships between Q, pH, DOC, SS, and metal concentrations under baseflow and storm-events.

	Q (m ³ s ⁻¹)	pH	DOC (mg L ⁻¹)	SS (mg L ⁻¹)
<i>Baseflow</i>				
Q (m ³ s ⁻¹)	1			
pH	-0.367**	1		
DOC (mg L ⁻¹)	-0.116	-0.016	1	
SS (mg L ⁻¹)	0.591**	-0.396**	0.173	1
Al _d	0.201*	-0.171	0.391**	0.667**
Fe _d	-0.444**	0.093	0.527**	-0.084
Mn _d	-0.133	0.064	-0.003	-0.014
Cu _d	0.096	-0.125	0.426**	0.330**
Zn _d	0.246**	-0.154	0.092	0.410**
Al _p	0.571**	-0.287**	0.166	0.856**
Fe _p	0.623**	-0.323**	0.174	0.899**
Mn _p	0.588**	-0.341**	0.197	0.901**
Cu _p	0.438**	-0.278**	0.096	0.673**
Zn _p	0.160	-0.044	-0.024	0.135
<i>Storm-events</i>				
Q (m ³ s ⁻¹)	1			
pH	-0.346**	1		
DOC (mg L ⁻¹)	-0.054	-0.242**	1	
SS (mg L ⁻¹)	0.361**	-0.369**	0.415**	1
Al _d	0.323**	-0.331**	0.684**	0.613**
Fe _d	-0.141**	-0.105**	0.763**	0.397**
Mn _d	0.052	-0.135**	0.334**	0.454**
Cu _d	0.214**	-0.335**	0.788**	0.529**
Zn _d	0.233**	-0.303**	0.484**	0.783**
Al _p	0.349**	-0.399**	0.432**	0.956**
Fe _p	0.332**	-0.391**	0.426**	0.963**
Mn _p	0.263**	-0.361**	0.454**	0.945**
Cu _p	0.305**	-0.389**	0.441**	0.956**
Zn _p	0.255**	-0.310**	0.279**	0.684**

* Correlation significant at 0.05 level.

** Correlation significant at 0.01 level.

in particulate metals with increasing pH. However, this does not happen, but the pH is negatively related to the SS and the discharge. Therefore, particulate metal concentrations are largely controlled by the SS concentrations. In storm-events, the pH presented weak negative correlations with all particulate and dissolved metals, as found by Sherrell and Ross (1999) in Pinelands streams. DOC in baseflow showed weak positive relationships with Al_d, Fe_d, Cu_d, and Mn_p, whereas in storm-events there were correlations of both particulate and dissolved metals, showing the highest coefficients with Al_d, Fe_d and Cu_d (Table 4). These results suggest that dissolved metals are complexed by DOC particularly Al, Fe and Cu, which are representative of metals with a high affinity for DOC (Sposito, 1986; Du Laing et al., 2009). Under both baseflow and storm-events, the strongest positive relationships were found between SS and particulate metals (except for Zn_p) and to a lesser extent for dissolved fraction, except for Fe_d and Mn_d, which has no correlation with SS in baseflow. These observations show a relevant influence of the solid particles on the metal concentration, as reported by Palleiro et al. (2013) in a catchment next to the study area. The dominant control of particulate metal concentrations is the supply of SS. Suspended sediment availability can vary considerably through time, as found by Rodríguez-Blanco et al. (2010, 2013) in the Corbeira catchment.

The above results suggest that metal concentrations cannot be explained adequately by a single environmental or geochemical driver. In order to know the combined effect of several geochemical variables on the variability of metal concentrations, a stepwise multiple regressions was carried out (Table 5) considering the set of geochemical variables that showed significant correlations with the metal concentrations (Table 4). Variables in the regression equations were ordered from the most to the least significant predictor.

Table 5

Stepwise regression models describing relationships between DOC, Q, SS and metal concentrations under baseflow and storm-events.

	β	R ²
<i>Baseflow</i>		
Al _d = 4.51 + 0.48 SS + 2.03 DOC – 10.58 Q	SS = 0.755 DOC = 0.235 Q = -0.218	0.552
Fe _d = 31.26 + 13.74 DOC – 62.08 Q	DOC = 0.482 Q = -0.388	0.427
Cu _d = 0.18 + 0.07 DOC + 0.004 SS	DOC = 0.380 SS = 0.264	0.249
Fe _p = -7.73 + 31.37 SS + 418.86 Q	SS = 0.815 Q = 0.141	0.821
<i>Storm-events</i>		
Al _d = -10.26 + 7.94 DOC + 0.05 SS + 18.7 Q	DOC = 0.581 SS = 0.281 Q = 0.253	0.651
Fe _d = 2.36 + 19.85 DOC – 25.44 Q + 0.06 SS	DOC = 0.683 Q = -0.168 SS = 0.176	0.616
Mn _d = 0.09 + 0.007 SS + 0.19 DOC – 0.60 Q	SS = 0.424 DOC = 0.153 Q = 0.200	0.239
Cu _d = 0.02 + 0.14 DOC + 0.21 Q + 0.0004 SS	DOC = 0.736 Q = 0.200 SS = 0.152	0.703
Zn _d = -1.38 + 0.03 SS + 0.60 DOC	SS = 0.704 DOC = 0.194	0.645
Mn _p = 9.84 + 0.77 SS – 24.73 Q + 3.54 DOC	SS = 0.949 Q = -0.076 DOC = 0.057	0.903
Cu _p = 0.05 + 0.02 SS + 0.09 DOC	SS = 0.933 DOC = 0.057	0.917

It was found that in greater or lesser extent, the combined effect of DOC–Q–SS improved the variability explained for Al_d under both hydrological conditions and for Fe_d, Mn_d and Cu_d under storm-events. The combination DOC–SS increased the explained variance for Cu_d in baseflow and Zn_d in storm-events, whereas the pair DOC–Q improved the variability explained for Fe_d in baseflow. For Al_d in storm-events and Fe_d, Cu_d in both conditions, the DOC is the most important vector whereas the SS is a strong driving force for Mn_d and Zn_d in both conditions and for Al_d in baseflow. For Al_p under both conditions, for Mn_p, Cu_p and Zn_d in baseflow and for Fe_p and Zn_p in storm-events, the use of complex models does not provide additional information to the simple regression technique. The improvement is not substantial for Mn_p and Cu_p in storm-events, and Fe_p in the baseflow, for which the inclusion of other variables, in addition to the SS, slightly increased the explained variance. This reflects that the use of complex models is not suitable for detecting the possible influence of geochemical variables on these elements. Finally, pH does not appear to control the variations of the studied metals directly.

3.4. Metal–metal relationship

An important number of correlations have been observed between pairs of metals to both high and low flows (Table 6). Except for Zn in baseflow, the relationships between particulate metals were highly significant and positive, with correlation coefficients >0.70, suggesting important associations between these metals, revealing a common origin. Notably, the strong correlation between Cu and the lithogenic elements (Al, Fe and Mn) indicates a natural origin of this metal.

Table 6
Pearson correlation matrix between metals under baseflow and storm-events.

	Al _d	Fe _d	Mn _d	Cu _d	Zn _d	Al _p	Fe _p	Mn _p	Cu _p	Zn _p
<i>Baseflow</i>										
Al _d	1									
Fe _d	0.491**	1								
Mn _d	0.411**	0.436**	1							
Cu _d	0.542**	0.442**	0.297**	1						
Zn _d	0.639**	0.373**	0.536**	0.505**	1					
Al _p	0.470**	0.104	0.286**	0.445**	0.697**	1				
Fe _p	0.412**	0.091	0.251**	0.424**	0.670**	0.994**	1			
Mn _p	0.394**	0.103	0.262**	0.423**	0.670**	0.988**	0.997**	1		
Cu _p	0.401**	0.106	0.265**	0.426**	0.689**	0.963**	0.964**	0.967**	1	
Zn _p	0.157	0.013	−0.005	0.160	0.337**	0.410**	0.413**	0.421**	0.529**	1
<i>Storm-events</i>										
Al _d	1									
Fe _d	0.716**	1								
Mn _d	0.383**	0.411**	1							
Cu _d	0.862**	0.709**	0.328**	1						
Zn _d	0.629**	0.474**	0.480**	0.552**	1					
Al _p	0.634**	0.429**	0.397**	0.552**	0.778**	1				
Fe _p	0.615**	0.425**	0.393**	0.537**	0.778**	0.995**	1			
Mn _p	0.585**	0.453**	0.385**	0.527**	0.767**	0.970**	0.982**	1		
Cu _p	0.619**	0.436**	0.400**	0.545**	0.778**	0.987**	0.990**	0.972**	1	
Zn _p	0.366**	0.285**	0.172**	0.365**	0.353**	0.751**	0.753**	0.741**	0.746**	1

*Correlation significant at 0.05 level.

** Correlation significant at 0.01 level.

The relationships between dissolved metals (except Mn_d–Cu_d in baseflow) were also significant and positive in both baseflow and storm-events. All dissolved metals, except Fe_d and Mn_d, presented weak positive relationships with Al_p, Fe_p, Mn_p and Cu_p, reflecting some inter-relationship between particulate and dissolved fractions. Moreover, Zn_d showed a weak positive correlation with Zn_p.

3.5. Metal partitioning coefficient

The distribution coefficient (K_D) is used to describe the relationship between the dissolved and particulate fractions. High K_D values indicate that elements have high affinity for solid phases, while elements with low K_D values are more easily weathered, removed in soil solution and/or groundwater and transported in dissolved phase. Under baseflow conditions, the K_D decreased in the order Al > Mn > Fe > Zn > Cu and did not appear to change significantly as a function of flow regime since during storm-events only K_D for Al and Mn reversed the order, i.e. K_D for Mn was higher than K_D for Al (Fig. 2). In both baseflow and storm-events, the K_D decreased in accordance with the metal affinity for the SS. K_D values were fairly stable showing variation coefficients ranging from 6% to 20% for all the elements, indicating the weak influence of environmental conditions.

The K_D for all metals decreased slightly during storm-events, which could be associated with lower pH (6.97 in baseflow vs.

6.84 in storm-events) and higher DOC levels (1.98 mg L^{−1} in baseflow vs. 3.25 mg L^{−1} in storm-events) during storm-events, although it cannot be discarded a possible decrease in the particulate metal content due to increase of particle size during storm-events. The magnitude of the decrease was higher for the elements with lower K_D .

Partitioning coefficients for each of the metals (Fig. 2) were generally consistent with observations made by Palleiro et al. (2013) during a similar study in the same period in the headwater of the Mero River. In general, partitioning coefficients of examined elements are low and are within the range reported for natural waters (Bowen, 1979). However, the results of the Corbeira catchment are higher in comparison to the coefficients published for other catchments with similar land use (Shafer et al., 1997; Veselý et al., 2001; Miller et al., 2003; Ollivier et al., 2011), probably due to the higher metal concentrations in the sediments or to a lower content of dissolved metals in the studied catchment.

3.6. Influence of discharge, pH, DOC, SS in K_D

Partitioning coefficients are subject to numerous environmental factors including pH, DOC and the type of particulate matter (Shafer et al., 1997; Miller et al., 2003). In the Corbeira stream, an increase in the DOC and SS led to a decrease in K_D for all studied metals (Table 7). In fact, there was a significant negative relationship between SS and DOC with K_D for all metal in storm-events, whereas in baseflow only K_D for Al and Fe were negatively related to DOC, and K_D for all metals (except for Fe) were inversely correlated to SS. The inverse relationship between the K_D and SS, denominated particle concentration effect, has often been discussed in the literature and has been attributed to systematic variation of the quantity of colloids with SS (Benoit et al., 1994). However, Cobelo-García et al. (2004) interpreted this relation as a result of heterogeneity within the particulate matter showing a metal and organic-rich particulate matter and a detrital metal-poor particulate matter, this latter increasing with the discharge. The negative correlation of DOC with K_D for all metals reflects the affinity of dissolved metals for DOC. An increase in DOC levels increases metal concentration in the dissolved phase (Table 4). Not all of these metals are known for the formation of stable

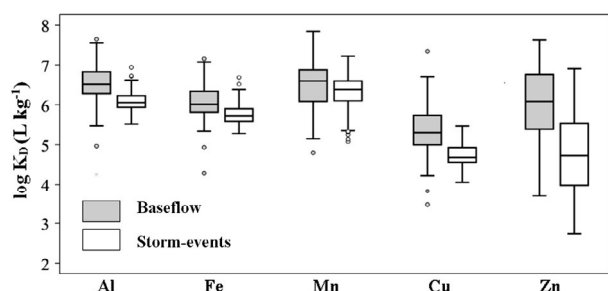


Fig. 2. Box plot of partition coefficients ($\log K_D$ in L kg^{−1}) obtained during baseflow and storm-events.

Table 7Pearson correlation coefficients describing relationships between Q, pH, DOC, SS and K_D under baseflow and storm-events.

	Q (m ³ s ⁻¹)	pH	DOC (mg L ⁻¹)	SS (mg L ⁻¹)
<i>Baseflow</i>				
log K_D Al	-0.139	0.279**	-0.269**	-0.459**
log K_D Fe	0.279**	0.081	-0.322**	-0.135
log K_D Mn	0.017	0.065	-0.046	-0.230*
log K_D Cu	-0.285**	0.132	-0.148	-0.405**
log K_D Zn	-0.338**	0.220**	-0.141	-0.500**
<i>Storm-events</i>				
log K_D Al	-0.358**	0.272**	-0.606**	-0.557**
log K_D Fe	0.048	0.082**	-0.691**	-0.428**
log K_D Mn	-0.254**	0.227**	-0.444**	-0.550**
log K_D Cu	-0.453**	0.285**	-0.407**	-0.488**
log K_D Zn	-0.215**	0.276**	-0.494**	-0.543**

* Correlation significant at 0.05 level.

** Correlation significant at 0.01 level.

Table 8Stepwise regression models describing relationships between DOC, Q, SS and K_D under baseflow and storm-events.

	β	R ²
<i>Baseflow</i>		
log K_D Al = 6.91–0.02 SS – 0.10 DOC	SS = -0.425 DOC = -0.196	0.248
log K_D Fe = 6.14–0.09 DOC + 1.31 Q – 0.01 SS	DOC = -0.199 Q = 0.483 SS = -0.386	0.251
log K_D Mn = 6.46–0.02 SS + 0.90 Q	SS = -0.369 Q = 0.236	0.089
<i>Storm-events</i>		
log K_D Al = 6.70–0.13 DOC – 0.38 Q – 0.001 SS	DOC = -0.537 Q = -0.320 SS = -0.229	0.556
log K_D Fe = 6.34–0.14 DOC – 0.001 SS	DOC = -0.621 SS = -0.171	0.502
log K_D Mn = 6.72–0.001 SS – 0.08 DOC – 0.19 Q	SS = -0.380 DOC = -0.293 Q = -0.133	0.373
log K_D Cu = 5.22–0.001 SS – 0.48 Q – 0.08 DOC	SS = -0.201 Q = -0.399 DOC = -0.345	0.419
log K_D Zn = 6.31–0.003 SS – 0.24 DOC – 0.37 Q	SS = -0.360 DOC = -0.351 Q = -0.105	0.392

organocomplexes, e.g. Mn; however, Mn concentration also increased in the filtrate with increasing DOC, especially during storm-events. Clay minerals and hydrated oxides of Mn and Fe could partially pass through the filter (0.45 μ m), together with DOC. The number of relationships between DOC and K_D was substantially larger during storm-events, probably because the range in DOC concentrations was higher than in baseflow, which allowed observing changes in partition coefficient more clearly than in baseflow. On the other hand, the inverse relationship between SS and K_D could be associated with either (i) a metal increase in the colloidal fraction (passing through 0.45 μ m filters), (ii) increase of grain-size SS, since it is well-known that smaller particle sizes offered comparatively larger surface area and hence higher adsorption of metals (Forstner and Wittmann, 1981; Horowitz and Elrick, 1987), or (iii) composition of the sediments, which may contain organic matter with low affinity for metals, although this seems unlikely due to the existence of a positive relationship between SS and DOC (Table 4). The pH showed a significant positive relationship with K_D for Al and Zn under baseflow conditions and with K_D for all metals during storm-events, probably due to a decrease of these metals in the soluble phase.

The pH is usually a master variable for partitioning of elements in freshwater, especially of Al, Mn and Zn in headwater streams with larger changes in the acid–base equilibrium of water. However, in Corbeira stream, the partition between the solid phase and the dissolved phase is not strongly dependent on the pH because of the relatively narrow range in pH values. Finally, discharge had negative significant relationship with K_D for Cu and Zn and positive significant relationship with K_D for Fe under baseflow conditions, whereas during storm-events discharge showed a negative significant relationship with K_D for all metals except with K_D for Fe. The inverse relationship between discharge with K_D could probably be linked to a decrease in the metal content in the suspended particles or increase of dissolved phase with increasing water discharge, whereas the positive relationship of K_D for Fe with discharge under baseflow is probably caused by a dilution of Fe_d that comes from the groundwater due to the input of waters with lower Fe_d content, as noted by the inverse relationship between Fe_d concentration and discharge (Table 4).

Multiple regression models of study variables (Q, DOC, SS) on K_D , in general, improved predictions of K_D for all metals over single variable models, except for K_D for Cu and Zn under baseflow conditions (Table 8). However, the variance explained by the multiple models was low (9–56%). The regression equations only explain over 50% of the variability of the K_D for Al and Fe during storm-events. In the Corbeira catchment, a regression model incorporating DOC, Q and SS accounted for over 56% of the variance in K_D for Al, whereas regression model incorporating both DOC and SS explained 50% of the variance in K_D for Fe. In both cases, DOC was the most suitable predictive parameter explaining the K_D , so the influence of SS and Q was of secondary importance. The multiple regression equations explained over the 40% of the variance of K_D for Mn, Cu and Zn, including SS, DOC, Q, of which SS is the most relevant variable for log K_D of Mn and Zn, and Q is the most important factor explaining K_D for Cu.

4. Conclusions

The relative abundance of metals in the Corbeira catchment was as follows: Fe > Al \gg Mn > Zn > Cu. Metal concentrations were relatively low, consistent with the absence of pollution sources in the catchment. Particulate concentrations are significantly higher than dissolved for all metals, slightly increasing their proportion during storm-events.

The DOC and SS geochemical variables appeared to influence both the metal concentrations and the partitioning of metals between dissolved and particulate. The DOC is the most important vector for the transport of Al_d in storm-events and for Fe_d and Cu_d in both baseflow and storm-events, whereas the SS is strong driving forces for Mn_d and Zn_d in both hydrological conditions and for Al_d in baseflow. This geochemical variable emerged as the most influential variable explaining particulate metal concentrations. The good inter-relationships between elements, in each fraction, suggest important associations between these metals indicating a natural origin for the studied metals.

Partitioning coefficient highlighted again that the metals were mainly associated with the particulate fraction. The results of these coefficients calculated for each metal were similar between metals and did not change significantly as a function of discharge regime. There was not a clear factor affecting solid-water partitioning of the metals. As it is clear from the multiple regression equations, the DOC concentration was the best geochemical variable that explains the variance of K_D for Al and Fe during storm-events, whereas SS is the main parameter controlling the K_D for Mn and Zn during storm-events and Q is the main factor explaining the variability of K_D for Cu. Low linear correlations were observed

between K_D for all elements with the environmental and geochemical variables studied under baseflow conditions, being SS the variable which best correlated with K_D for Al, Cu and Zn.

Acknowledgements

This investigation was carried out within the projects REN2003-08143, funded by the Spanish Ministry of Education and Science, and PGIDIT05RAG10303PR and 10MDS103031, financed by the Xunta de Galicia. The second author was awarded an Ángeles Alvariño contract (Xunta of Galicia).

References

- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, second ed. Springer, New York.
- Allard, B., Hakansson, K., Karlsson, S., 1986. The importance of sorption phenomena in relation to trace element speciation and mobility. In: Bhattacharji, S., Friedman, G.M., Neugebauer, H.J., Seilacher, A. (Eds.), Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems. Springer-Verlag, New York, pp. 99–112.
- Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu II, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O., Santschi, P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.* 45, 307–336.
- Bowen, H.J.M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London.
- Brydie, J.R., Polya, D.A., 2003. Metal dispersion in sediments and waters of the River Conwy draining the Llanrwst Mining Field, North Wales. *Mineral. Mag.* 67, 289–304.
- Ciffroy, P., Durrieu, G., Garnier, J.M., 2009. Probabilistic distribution coefficients (K_d) in freshwater for radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co., Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th-implication for uncertainty analysis of models simulating the transport of radionuclides in rivers. *J. Environ. Radioact.* 100, 785–794.
- Cobelo-García, A., Prego, R., Labandeira, A., 2004. Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. *Water Res.* 38, 1753–1764.
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978. Effects of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* 12, 1309–1315.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci. Total Environ.* 407, 3972–3985.
- Ephraim, J.H., 1992. Heterogeneity as a concept in the interpretation of metal-ion binding by humic substances – the binding of zinc by an aquatic fulvic-acid. *Anal. Chim. Acta* 267, 39–45.
- Exley, C., 2003. A biogeochemical cycle for aluminium. *J. Inorg. Biochem.* 97, 1–7.
- FAO, 2006. World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Reports, FAO, Rome.
- Forstner, U., Wittmann, G., 1981. Metal Pollution in the Aquatic Environment, second ed. Springer-Verlag, Berlin.
- Gibbs, R.J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science* 180, 71–73.
- Gutián, F., et al., 1992. Atlas geoquímico de Galicia. Xunta de Galicia, Santiago.
- Honeyman, B.D., Santschi, P.H., 1988. Metals in aquatic system. *Environ. Sci. Technol.* 22, 862–871.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Appl. Geochem.* 2, 437–451.
- IGME, 1981. Instituto Tecnológico Geominero de España. Mapa Geológico de España, 1:50000. Hoja 45. Betanzos.
- Jarvie, H.P., Neal, C., Burton, J.D., Tappin, A.D., 2000. Patterns in trace element chemistry in the freshwater tidal reaches of the River Trent. *Sci. Total Environ.* 251 (252), 317–333.
- Johannesson, K.H., Tang, J., Daniels, J.M., Bounds, W.J., Burdige, D.J., 2004. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chem. Geol.* 209, 271–294.
- Kennedy, V.C., Zellweger, G.W., Jones, B.F., 1974. Filter pore size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water. *Water Resour. Res.* 10, 785–790.
- Landre, A.L., Watmough, S.A., Dillon, P.J., 2009. The effects of dissolved organic carbon, acidity and seasonality on metal geochemistry within a forested catchment on the Precambrian Shield, Central Ontario, Canada. *Biogeochemistry* 93, 271–289.
- Li, S., Zhang, Q., 2011. Response of dissolved trace metals to land use/land cover and their source apportionment using a receptor model in a subtropic river, China. *J. Hazard. Mater.* 190, 205–213.
- Meybeck, M., 1988. How to establish and use world budgets of riverine materials. In: Lerman, A., Meybeck, M. (Eds.), Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles. Kluwer, Dordrecht, pp. 247–272.
- Miller, C.V., Foster, G.D., Majedi, B.F., 2003. Baseflow and storm-events metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, United States. *Appl. Geochem.* 18, 483–501.
- Nagorski, S.A., Moore, J.N., McKinnon, T.E., 2003. Geochemical response to variable streamflow conditions in contaminated and uncontaminated streams. *Water Resour. Res.* 39 (2), 1044–1058.
- Neal, C., Robson, A.J., Jeffery, H.A., Harrow, M.L., Neal, M., Smith, Ch.J., Jarvie, H.P., 1997. Trace element inter-relationships for the Humber Rivers: interferences for hydrological and chemical controls. *Sci. Total Environ.* 194 (195), 321–343.
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamenlin, B., 2011. Major and trace partition and fluxes in the Rhône River. *Chem. Geol.* 285, 15–31.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2012. Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): factors affecting concentrations and load during runoff events. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.* 43, 88–94.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2013. The influence of discharge, pH, dissolved organic carbon, and suspended sediment on the variability of concentration and partitioning of metals in a rural catchment. *Water Air Soil Poll.* <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-013-1651-9>.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2010. Factors controlling hydro-sedimentary response during runoff events in a rural catchment in the humid Spanish zone. *Catena* 82, 206–217.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2012. Rainfall–runoff response and event-based runoff coefficients in a humid area (northwest Spain). *Hydrol. Sci. J.* 57 (3), 444–459.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T., 2013. Linking the field to the stream: soil erosion and sediment yield in a rural catchment, NW Spain. *Catena* 102, 74–81.
- Rondeau, B., Cossa, D., Gagnon, P., Pham, T.T., Surette, C., 2005. Hydrological and biogeochemical dynamics of the minor and trace elements in the St. Lawrence River. *Appl. Geochem.* 20, 1391–1408.
- Salomons, W., Forstner, U., 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, New York.
- Scheuhammer, A.M., 1991. Acidification-related changes in the biogeochemistry and ecotoxicology of mercury, cadmium, lead, and aluminum: overview. *Environ. Pollut.* 71, 87–90.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D., 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (USA). *Chem. Geol.* 136, 71–97.
- Sherrell, R.M., Ross, J.M., 1999. Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: relationships to discharge and pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (19/20), 3321–3336.
- Sposito, G., 1986. Sorption of trace-metals by humic materials in soils and natural-waters. *CRC Crit. Rev. Environ. Control* 16, 193–229.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley, New York.
- Taboada-Castro, M.M., Diéguez-Villar, A., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.T., 2012. Agricultural impact of dissolved trace elements in runoff water from an experimental catchment with land-use changes. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.* 43 (1–2), 81–87.
- Tippling, E., 1998. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* 4, 3–48.
- Tippling, E., 2002. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge Environmental Chemistry Series, vol. 12. Cambridge University Press.
- USEPA, 1994. EPA Method 200.8. Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by ICP-MS. Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples-Supplement I-(EPA/600/R-94/111). Analytical Methods Staff, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, 1200 Pennsylvania Ave., NW, Washington, DC 20460.
- Van Dijk, H., 1971. Cation binding of humic acids. *Geoderma* 5, 53–67.
- Vesely, J., Majer, V., Kučera, J., Havránek, V., 2001. Solid–water partitioning of elements in Czech freshwaters. *Appl. Geochem.* 16, 437–450.
- Walling, D.E., Webb, B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Mar. Pollut. Bull.* 16, 488–492.
- Warren, L.A., Haack, E.A., 2001. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth Sci. Rev.* 54, 261–320.
- Weiner, J.G., Stokes, P.M., 1990. Enhanced bioaccumulation of mercury, cadmium and lead in low-alkalinity waters: an emerging regional environmental problem. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 821–823.
- Zhang, J., Huang, W.W., Huang, J.H., 1994. Trace metal chemistry of the Huanghe (Yellow River), China – examination of data from in situ measurements and laboratory approach. *Chem. Geol.* 114, 83–94.

ANEXO 3

Assessment of metal enrichment factors in waters draining a mixed-
land-use catchment

Soto-Varela, F., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M.,
Taboada-Castro, M.T.

Communications in Soil Science and Plant Analysis, 46 (sup 1), 332-338 (2015)

DOI: 10.1080/00103624.2014.989078

Assessment of metal enrichment factors in waters draining a mixed-land- use catchment

F. Soto-Varela,¹ M. L. Rodríguez-Blanco,¹ M. M. Taboada-Castro,¹ M. T. Taboada-Castro¹ and J. L. Oropeza-Mota²

¹Center of Advanced Scientific Research (CICA), Faculty of Sciences, University of A Coruña, A Coruña, Spain

²Postgraduate College in Agricultural Sciences, Texcoco, Mexico

ABSTRACT

Pollution assessment in a given area depends mostly on the precise determination of the so-called background values. In this work, enrichment factors (EFs) for Fe, Mn, Cu and Zn in suspended solids (SS) of a stream draining a rural catchment (NW Spain) were determined to assess whether the observed concentrations of these metals represent natural or contaminated levels. Al as normalizer element and 4 approaches were used for defining background values used in the EF analyses: a local background value for metals concentrations in SS, a local background value for metals concentrations in C-horizon soils, mean crust values and mean shale values. The most satisfactory result was obtained when using local background values for metals concentrations of SS, suggesting that on average the Fe, Mn, Cu and Zn concentrations measured represent natural levels. However, some signs of enrichment were observed (16-28% of the samples with $EF > 1.5$).

KEY WORDS: Agroforestry catchment, enrichment factors, metal concentrations, Spain, stream water.

INTRODUCTION

Trace metals enter the river water from a variety of sources, either natural or anthropogenic. Usually in unaffected environments, the concentration of most metals is very low and is mostly derived from the weathering of rocks and soils (Karbassi et al. 2008). Metals are deemed as severe inorganic pollutants due to their slow removal rate,

potential toxicity to aquatic life, persistence, and bio-accumulative nature (Alloway and Ayres 1997; Yilmaz et al. 2010). It is known that particle size controls the content of metals in a sample. Fine-grained particles tend to have relatively high metal contents, due in part to the high specific surface area of the smaller particles. This enrichment is mainly due to surface adsorption and ionic attraction (Horowitz and Elrick 1987). To mitigate the effect of grain size in the evaluation of pollution status, Covelli and Fontolan (1997), among others, propose the use of normalized values. Several methods of normalization are possible, ranging from the use of simple metal/normalizer ratios to more complex methods based on regression analysis. One of the approaches used for the evaluation of SS-associated metals pollution is the enrichment factor (EF). Enrichment factor is generally used to differentiate anomalous sediment enrichments of a given element, caused by either an anthropogenic input to the environment or natural processes (Szefer et al. 1999). There is no consensus about the most appropriate sediment constituent to be used for normalization. The constituent chosen for this purpose should also be associated with finer particles, and its concentration should not be anthropically altered. Al and Fe are found among those used, although other elements such as Cs, Rb and Li have been used. Al is a conservative element and a major constituent of clay minerals, whose levels are unaffected by contaminant inputs (Horowitz and Elrick 1987).

In this work, metal enrichment factors (Fe, Mn, Cu and Zn) in SS of a stream that drains an agroforestry catchment have been calculated to assess whether the concentrations observed represent background or contaminated levels. The EF was calculated using Al as normalizer of metal concentrations (grain-size proxy). This element is positively and significantly correlated ($P = 0.01$) with all particulate metals examined in this study (Spearman correlation coefficients are: Al-Fe: 0.910, Al-Mn: 0.735, Al-Cu: 0.625, Al-Zn: 0.485). Enrichment factor calculations compare each value with a given background level, which can be provided by the mean metal concentration of texturally and mineralogically similar materials, either reported in the literature or measured by the authors in a known pristine region. The world mean crust values (Taylor 1964) and the world mean shale values (Turekian and Wedepohl 1961) are among the materials often used to provide background metal levels. However, Gibbs (1993) recommends the use of local or regional background values. Thus, there is a considerable variation in how the degree of enrichment in metals on a given site is quantified. In this

study, four approaches for defining background metal values were used in the EF application (local background value for metals concentrations of SS, local background value for metals concentrations in C-horizon soils, mean crust values, and mean shale values) to ascertain which is the most appropriate methodology to be applied to the study of fluvial SS in the Corbeira catchment and hence to other basins with similar characteristics. The enrichment factor was calculated by using the following equation:

$$EF = (M/M_{\text{reference}})_{\text{sample}} / (M/M_{\text{reference}})_{\text{background}}$$

where $(M/M_{\text{reference}})_{\text{sample}}$ is the ratio of metal concentration (M) to the Al ($M_{\text{reference}}$) in suspended solids and $(M/M_{\text{reference}})_{\text{background}}$ is the same reference ratio in the background.

MATERIAL AND METHODS

Study area

The Corbeira stream drains a small catchment (about 16 km²) located in Galicia (NW Spain). This area is occupied mainly by forest (about 65 percent), agriculture (26 percent grassland and 3.8 percent cultivated land), and impervious areas (about 4.8 percent). The agriculture is nonintensive and the tillage is conventional. In the agricultural areas, fertilizers are used. The mean population density is thirty-five inhabitants per km², and most domestic waste waters of the catchment are not treated. The catchment is included in the “Órdenes Complex,” a geologic unit mainly composed of basic metamorphic schists. Main soil types are Umbrisols and Cambisols, relatively deep, characterized by acidic pH (4.5–5.6) and mainly silt and silt-loam textures with high content of organic matter (4.4–10.5 percent) in the soil surface layer (Rodríguez-Blanco, Taboada-Castro, and Taboada-Castro 2013). The study area shows an annual mean temperature of 13 °C and an annual mean rainfall of 1045 mm. A detailed description of this catchment, in particular soils, climate, and hydrological behavior, can be found in Rodríguez-Blanco, Taboada-Castro, and Taboada-Castro (2010). Both metal concentrations and loads during different flow conditions in the Corbeira stream were analyzed by Soto-Varela et al. (2014).

Sampling and analysis

Water grab samples were taken manually at biweekly frequency under baseflow conditions and using an automatic sampler (ISCO6712-FS) during storm-events at the catchment outlet from October 2004 to September 2008. Each sample was stored in polyethylene bottles, which were submerged in HNO₃ 10 percent for at least 24 h and then rinsed in distilled water four times and just prior to sample collection with 1 rinse of stream water. The studied metals were Al, Fe, Mn, Cu and Zn. Total and dissolved metals were measured with inductively coupled plasma–mass spectroscopy (ICP-MS). Total concentrations were determined after digesting 50 mL of water subsamples with ultra-high-purity acids: 1 mL of nitric acid (HNO₃) and 3 mL of hydrochloric acid (HCl), in a block of graphite. For dissolved metals, subsamples were filtered through 0.45- μ m-pore-diameter membrane filter and then acidified with (1:1) nitric acid to pH < 2. Particulate metal concentrations were calculated by difference between total and dissolved concentrations. Dissolved and total concentrations were above the laboratory detection limit. Aqua regia digestion was also used to develop local background value for metals concentrations in SS. Suspended solids were determined gravimetrically by weighing the fraction of solid retained in a filter (0.45- μ m pore diameter) dried at 105°C. The weight of each dried residue and the sample volume provided the suspended solids concentration.

RESULTS AND DISCUSSION

Comparison of background values used in the EF

Although it is generally required to have background values of concentration of metals of concern to evaluate the level of contamination, it is almost impossible to determine pristine background values, especially for SS in rivers. Table 1 shows background metal concentrations used for the EF calculation in this study. The SS composition has been scarcely investigated in Galicia (Palleiro et al. 2013, 2014) and hence two different local background values and two world background values were considered. Local background values for metals concentrations of SS (Table 1) correspond to the mean concentrations of SS-associated metals in the headwaters of the stream studied; that is, we assume that the SS of the headwaters, which drain a forest area, are free from metal inputs from human activities carried out in the catchment (application

of fertilizers, pesticides, domestic and livestock waste), because these activities are limited to agricultural areas. Local background values for metals in the C-horizon (Table 1) correspond to the mean metal concentrations reported in the geochemical atlas of Galicia (Gutián 1992) for the C-horizon soils of the study area.

Table 1: Background metal concentrations ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) used in this study to calculate enrichment factors.

	Al	Fe	Mn	Cu	Zn
Mean local values for metal concentrations in SS (This study)	53310	53413	1811	55	346
Mean local values for metal concentrations in the C-horizon soils ⁽¹⁾	84700	52500	350	7.5	300
Mean crust values (Taylor, 1964)	83000	56300	950	55	70
Mean shale values (Wedepohl, 1995)	77440	30890	527	14.3	52

(1): Gutián et al. (1992).

The background concentrations of Fe and Zn for local SS were comparable to those found in the local C-horizon (Table 1). However, there are marked differences between local backgrounds for Cu, Mn and, to a lesser extent, for Al. These differences may be due to the soil formation processes and different mobility and biogeochemistry of these elements once incorporated into the soil system. For instance, the low mobility of Al could explain the differences found between the two matrices. The enrichment of Cu and Mn in the pristine SS relative to the local C-horizon soil could be attributed to solubilization of the oxides of Mn in the soils of the catchment, which are characterized by acidic pH and high organic-matter content. The dissolved Cu and Mn are delivered to the stream probably, by subsurface flow, which is the dominant runoff process in the catchment (Rodríguez-Blanco, Taboada-Castro, and Taboada-Castro 2012), and are then adsorbed on the sediment particles. Other mechanisms, such as preferential delivery of soil particles that have greater Cu and Mn, should not be discarded.

Suspended solid enrichment factors

Enrichment factors were used to obtain indications on the degree of trace-metal anthropogenic enrichment in the SS of the Corbeira stream. Based on the assessment criterion by Szefer et al. (1999) and Zhang and Liu (2002), EF values around 1 (0.5-1.5) suggest that the trace metals may be entirely from geogenic sources, whereas an EF much greater than 1 suggests anthropogenic sources. Tuncel, Tugrul and Topal (2007) proposed

a greater threshold considering that, in order to distinguish anthropogenic inputs from natural source, EF values should be at least 10 or greater when using the crustal abundances.

Different EFs values were obtained depending on background concentrations used (Figure 1). Enrichment factors estimated from local background values of metals in SS were lower than those based on any of the other three background values. The median EF for each metal tested was close to one when local values of metals in SS were used as background, indicating no enrichment in these metals. However, a substantial percentage of samples exceeded the value $EF > 1.5$ (Figure 2).

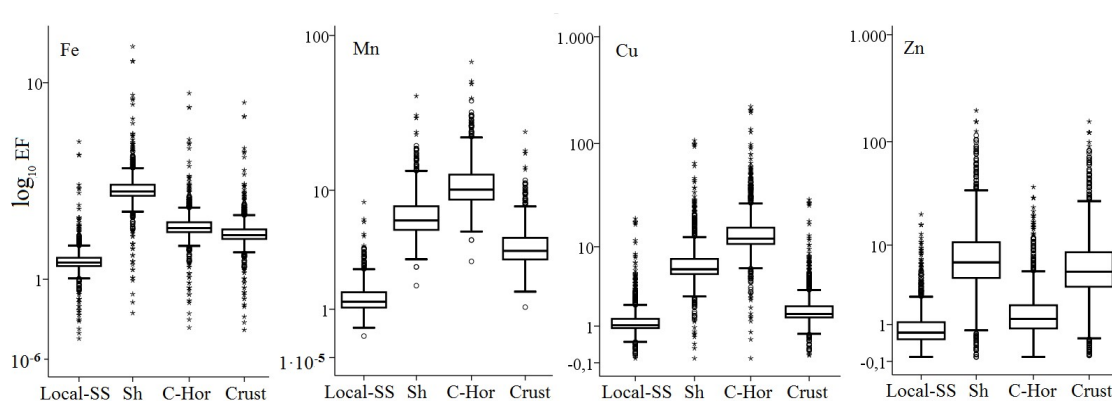


Figure 1. Box plots comparing metal-EFs in SS calculated using the following background values. Local-SS, local values for metals concentrations in SS; Sh, mean shale values; C-Hor, local values for metals concentrations in the C-horizon; and Crust, mean crust values.

When local values of C-horizon soils were used as background, on average no enrichment was noted for Fe and Zn (median EF about 1.5); nevertheless, more than 95 percent of the investigated samples exceeded the value of 1.5 (Figure 2), so the use of C-horizon soils criterion suggests enrichment for these metals. Based on the same assessment criteria, clear signs of enrichment are present for Mn and Cu (median values of EF slightly greater than 10), with 51 percent and 83 percent of samples, respectively, exceeded the value of 10.

Based on mean earth crust values, median EFs values were 1.93, 3.61, 1.60 and 5.21 for Fe, Mn, Cu and Zn, respectively (Figure 1). Under this background, practically all samples of SS were characterized by $EF > 1.5$ for all metals except for Cu (62 percent). This finding indicated that these sediments were enriched in all metals

studied with regard to the earth's crust. In contrast, there is no enrichment in any of these metals according to Tuncel, Tugrul and Topal (2007). The main disadvantage of using mean earth or crustal levels is that natural geochemical variability is ignored, and this may lead to recognition of false anomalies or real anomalous concentrations (above the local pristine background) may not be recognized at all (Covelli and Fontolan 1997). Another drawback is that the crustal values, just like local C-horizon soils values, are bulk concentrations, and this weakens comparison with “fine fraction” material concentrations (Abraham and Parker 2007).

Applying shale concentrations as background, EFs of Fe, Mn, Cu and Zn are greater than 1.5 in almost all samples (Figure 2), suggesting that the SS at the catchment outlet were enriched with these metals by anthropogenic sources. However, the value of $EF > 10$ was surpassed only in a small number of samples for Mn, Cu and Zn (Figure 2).

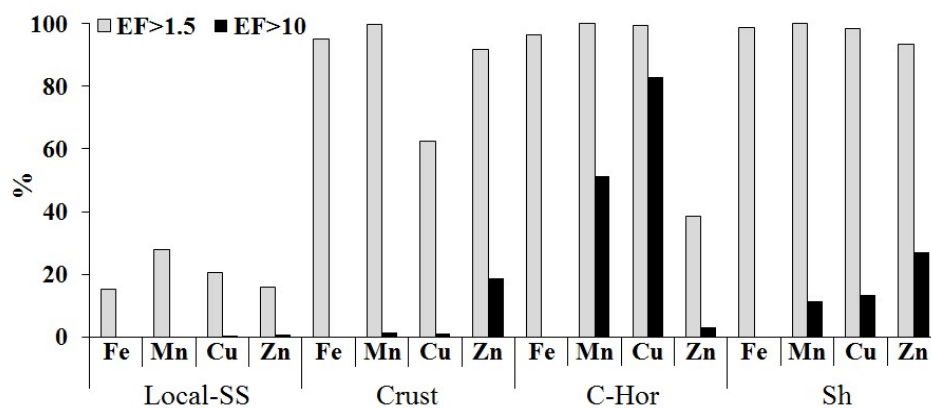


Figure 2. Percentage of samples with $EF > 1.5$ and $EF > 10$, using the following background values. Local-SS: Local values for metals concentrations in SS; Crust: Mean crust values; C-Hor: Local values for metals concentrations in the C-horizon; Sh: Mean shale values.

It is difficult to draw a definite conclusion about the degree of metal enrichment of the SS in the Corbeira stream because different backgrounds give different results. The EF values obtained using as background values the local background of C-horizon, mean crust values or mean shale values must be examined with caution. This is due to the fact that the studied stream drains a rural catchment that lacks industrial activity and high population centers and is dominated by forest land and low agricultural activity, and such a substantial contamination is not expected. Taking into account these observations, it seems that the EF based on the local SS values is the one that better reflects the state of

enrichment of the studied metals in the Corbeira stream, suggesting that on average the Fe, Mn, Cu and Zn concentrations observed represent natural levels. However, there is some evidence of enrichment given that between 16 percent and 28 percent of the samples exceeded the value of $EF > 1.5$. Further studies are needed to verify these findings. We propose to analyze the enrichment factor with separate factors calculated for baseflow vs. stormflow samples, because hydrological conditions affect the source and size of particles that reach the stream. For example, Palleiro et al. (2013) found that EFs for Fe, Mn, Cu and Zn were greater during base flow than in storm events in the headwater of the Mero basin (NW Spain), which is adjacent to the Corbeira catchment.

CONCLUSIONS

It can be concluded that the obtained information of enrichment factor was very dependent on the background value used. The EF based on the local background values for metals concentrations of SS is the one that better reflects the state of enrichment of the studied metals in the Corbeira stream, suggesting that on average the Fe, Mn, Cu and Zn concentrations observed represent natural levels, not anthropogenic sources. However, EFs of Fe, Mn, Cu, and Zn were more than 1.5 in some of the investigated suspended solids samples. Further studies are recommended to improve the estimation of the enrichment factor in the Corbeira stream.

FUNDING

This investigation was funded by MCYT (REN2003-08143) and the Xunta of Galicia (PGIDIT05RAG10303PR; 10MDS103031; Postdoctoral research contract to the second author).

REFERENCES

- Abraham, G. M. S., and R. J. Parker. 2007. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring Assessment* 136: 227–38. doi:10.1007/s10661-007-9678-2
- Alloway, J., and D. C. Ayres. 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Chapman and Hall, London.

- Covelli, S., and G. Fontolan. 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines in Gulf of Trieste, Italy. *Environmental Geology* 30: 34-45. doi:10.1007/s002540050130
- Gibbs, R. J. 1993. Metals of the bottom mud in Townsville Harbor, Australia. *Environmental Pollution* 81: 297-300. doi:10.1016/0269-7491(93)90212-7
- Gutián, F., and twenty coauthors. 1992. *Atlas Geoquímico de Galicia*. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, Spain.
- Horowitz, A. J., and K. A. Elrick. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry* 2: 437-451. doi:10.1016/0883-2927(87)90027-8
- Karbassi, A. R., S. M. Monavari, G. R. Nabi Bidhendi, J. Nouri, and K. Nematpour. 2008. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. *Environmental Monitoring Assessment* 147 (1-3): 107-116. doi:10.1007/s10661-007-0102-8
- Palleiro, L., M. L. Rodríguez-Blanco, M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro. 2013. The Influence of Discharge, pH, Dissolved Organic Carbon, and Suspended Solids on the Variability of Concentration and Partitioning of Metals in a Rural Catchment. *Water Air Soil Pollution* 224: 1651. doi:10.1007/s11270-013-1651-9.
- Palleiro, L., M. L. Rodríguez-Blanco, M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro. 2014. Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in Northwest Spain. *Hydrology and Earth System Sciences. Discuss.*, 11: 3757-3786. doi:10.5194/hessd-11-3757-2014.
- Rodríguez-Blanco, M. L., M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro. 2010. Factors controlling hydro-sedimentary response during runoff events in a rural catchment in the humid Spanish zone. *Catena* 82: 206-217. doi:10.1016/j.catena.2010.06.007
- Rodríguez-Blanco, M. L., M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro. 2012. Rainfall-runoff response and event-based runoff coefficients in a humid area (northwest Spain). *Hydrological Sciences Journal* 57 (3): 445-459. doi:10.1080/02626667.2012.666351
- Rodríguez-Blanco, M. L., M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro. 2013. Linking the field to the stream: Soil erosion and sediment yield in a rural catchment, NW Spain. *Catena* 102: 74-81. doi:10.1016/j.catena.2010.09.003
- Soto-Varela, F., M. L. Rodríguez-Blanco, M. M. Taboada-Castro, and M. T. Taboada-Castro. 2014. Identifying environmental and geochemical variables governing metal concentrations in a stream

draining headwaters in NW Spain. *Applied Geochemistry* 44: 61-68.
doi:10.1016/j.apgeochem.2013.08.006

Szefer, P., G. Glasby, D. Stüben, A. Kusak, J. Geldon, and Z. Berner. 1999. Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the polish sector of the Vistula Lagoon. *Chemosphere* 39 (15): 2785-2798. doi:10.1016/S0045-6535(99)00208-8

Taylor, S. R. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28: 1273-1285. doi:10.1016/0016-7037(64)90129-2

Tuncel, S. G., S. Tugrul, and T. Topal. 2007. A case study on trace metals in surface sediments and dissolved inorganic nutrients in surface water of Ölüdeniz Lagoon-Mediterranean, Turkey. *Water Research* 41 (2): 365-372. doi:10.1016/j.watres.2006.10.001

Turekian, K. K., and K. H. Wedepohl. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin* 72: 175-192. doi:10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTSIS]2.0.CO;2

Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7): 1217-1232. doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2

Yilmaz, T., G. Seckin and B. Sari. 2010. Trace Element Levels in the Groundwater of Mediterranean Coastal Plains-the Case of Silifke, Turkey. *Clean: Soil Air Water* 38 (3): 221-224. doi: 10.1002/clen.200900153

Zhang, J., and C. L. Liu. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54: 1051-1070. doi:10.1006/ecss.2001.0879

