

**INFLUENCIA DE LA ACTIVIDAD ANTROPOGÉNICA
EN LA DISTRIBUCIÓN VERTICAL DE Zn, Cd, Pb Y Cu EN
AGUA INTERSTICIAL Y SEDIMENTOS MARINOS COSTEROS
(BAHÍA DE CÁDIZ, SW DE ESPAÑA)**

**INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC ACTIVITY ON THE VERTICAL
DISTRIBUTION OF Zn, Cd, Pb AND Cu IN INTERSTITIAL WATER AND
COASTAL MARINE SEDIMENTS (CÁDIZ BAY, SW SPAIN)**

R. Ponce*
J.M. Forja
A. Gómez-Parra

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias del Mar
Universidad de Cádiz
Polígono Río San Pedro s/n
11510 Puerto Real, Cádiz, España
* E-mail: rocio.ponce@uca.es

Recibido en junio de 1999; aceptado en mayo de 2000

RESUMEN

Se han determinado los perfiles verticales de concentración de Zn, Cd, Pb y Cu en el sedimento y el agua intersticial de tres estaciones de la Bahía de Cádiz. Las concentraciones de los distintos metales encontradas en los sedimentos superficiales dependen de su distancia a los puntos de vertido de los efluentes residuales existentes en la zona y de la naturaleza de éstos (urbana o industrial). Así, los niveles más elevados de Pb y Cd (70 y $0.31 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente) se han hallado en las inmediaciones de vertidos urbanos, y los de Zn y Cu (230 y $106 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente) en las proximidades de industrias relacionadas con la construcción naval. Los perfiles verticales de Zn, Cd, Pb y Cu, tanto en sedimento como en agua intersticial, muestran un notable aumento de la concentración en las capas más superficiales y unas concentraciones relativamente constantes a partir de los 20 cm. Las concentraciones en el agua intersticial son sensiblemente menores que las medidas en el sedimento, variando entre 13 y $57 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Zn, entre 3 y $11 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Pb, entre 9 y $320 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Cu y entre 0.07 y $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Cd. Los valores obtenidos para el índice de geoacumulación propuesto por Müller (1979) permiten considerar a la zona estudiada en una situación intermedia entre un sistema no contaminado y de contaminación moderada. Los valores encontrados para el factor de enriquecimiento superficial (concentración en los 5 cm superficiales/niveles basales) para los cuatro metales en las distintas estaciones, sugieren un único origen de contaminación por metales en la zona.

Palabras clave: metales pesados, sedimentos costeros, agua intersticial, contaminación, voltamperometría de redisolución anódica.

ABSTRACT

The vertical profiles of Zn, Cd, Pb and Cu were determined for sediment and interstitial water from three stations in Cádiz Bay. The concentrations of the different metals measured in the surface sediments depend on the distance from the waste water discharge points existing in this zone and on their nature (urban or industrial). The highest levels of Pb and Cd (70 and $0.31 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively) were found near urban effluents, and the highest levels of Zn and Cu (230 and $106 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively) near industries related to the construction of ships. The vertical profiles of Zn, Cd, Pb and Cu in both sediment and interstitial water show an important increase in concentrations in the surface layers and are relatively constant from 20 cm. The interstitial water concentrations are lower than the sediment concentrations, ranging from 13 to $57 \mu\text{g L}^{-1}$ for Zn, from 3 to $11 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb, from 9 to $320 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and from 0.07 to $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd. The values obtained for the geoaccumulation index reported by Müller (1979) classify the study area as intermediate, between an uncontaminated and moderately contaminated ecosystem. The surface enrichment factor values calculated for the four metals from the different stations suggest a unique origin of metal contamination in this zone.

Key words: heavy metals, coastal sediments, pore water, contamination, anodic stripping voltammetry.

INTRODUCCIÓN

El comportamiento de los metales pesados constituye uno de los tópicos más estudiados en el medio marino, debido principalmente a su persistencia en el medio y a sus efectos sobre la biota. En general, estos elementos presentan una elevada capacidad para adsorberse sobre el material particulado (Brzezinska *et al.*, 1984; Salomons *et al.*, 1987; Dai *et al.*, 1995; Wood *et al.*, 1995), lo que hace que su destino principal sea la incorporación a los sedimentos costeros (de Groot *et al.*, 1976). Este comportamiento está bien establecido para un gran número de metales, cuyos coeficientes de reparto entre la fase sólida y el agua presentan valores típicos comprendidos entre 10^3 y 10^4 (Bryan y Gibbs, 1983; Bryan, 1985; Bryan y Langston, 1992).

Una vez que los metales son incorporados al sedimento, el cambio en las condiciones redox del medio provocado por la diagénesis inicial de la materia orgánica afecta al tipo y a la intensidad de la interacción entre metal y la fase sólida, lo que origina, en

INTRODUCTION

The behavior of heavy metals in the marine environment is a widely studied topic because of their persistence in the environment and their effects on the biota. In general, these elements have a high capacity to be adsorbed over the particulate matter (e.g., Brzezinska *et al.*, 1984; Salomons *et al.*, 1987; Dai *et al.*, 1995; Wood *et al.*, 1995), which leads to their incorporation into coastal sediments (de Groot *et al.*, 1976). This behavior is well established for many metals, with partition coefficients between the solid phase and water from 10^3 to 10^4 (Bryan and Gibbs, 1983; Bryan, 1985; Bryan and Langston, 1992).

Once the metals are incorporated into the sediment, the change in the redox conditions of the environment caused by the initial diagenesis of the organic matter affects the type and intensity of the interaction between the metal and the solid phase, which in many cases causes a liberation of metals to the pore water in the uppermost part of the sediment (Gaillard *et al.*, 1986; Ciceri *et al.*, 1992;

muchos casos, una liberación de metales al agua intersticial en la zona más superficial del sedimento (Gaillard *et al.*, 1986; Ciceri *et al.*, 1992; Petersen *et al.*, 1995; Winderlund, 1996). Por esta razón, las concentraciones de numerosos metales en los primeros centímetros del agua intersticial pueden llegar a ser varios órdenes de magnitud superiores a las que existen en la columna de agua (e.g., Brannon *et al.*, 1977).

A medida que aumenta la profundidad, la disminución progresiva del potencial redox provoca que los metales vuelvan a asociarse a la fase sólida del sedimento, principalmente precipitando como sulfuros insolubles y asociándose a óxido-hidróxidos de Fe y Mn ya existentes. Al aumentar la profundidad, suele producirse también un aumento del pH que favorece la adsorción sobre el sedimento (Bourg, 1983; Gaillard *et al.*, 1986). Dada la complejidad de la composición del agua intersticial, la adsorción es un proceso competitivo entre los diferentes iones presentes por los centros activos del sedimento y, por tanto, está fuertemente influenciada por la naturaleza de la matriz mineral y por las condiciones del medio (Benjamin y Leckie, 1980; Förstner, 1984; van der Weijden *et al.*, 1994).

Los procesos de redistribución de los metales entre las distintas fases del sedimento afectan a su biodisponibilidad (Shea, 1988) y, por tanto, a la calidad ambiental del sistema (Chapman, 1992). Esta cuestión es de especial importancia en los ecosistemas litorales, debido tanto a su fragilidad como a los elevados aportes de metales que generalmente reciben.

En este trabajo se discute la distribución de Zn, Cd, Pb y Cu a lo largo de los 30 cm más superficiales de la columna sedimentaria. El estudio se ha realizado en tres zonas de la Bahía de Cádiz que están afectadas, en diferente cuantía, por vertidos residuales de naturaleza urbana e industrial.

Petersen *et al.*, 1995; Winderlund, 1996). For this reason, the concentrations of many metals in the first centimeters of the pore water can be several orders of magnitude higher than those in the water column (e.g., Brannon *et al.*, 1977).

As depth increases, the progressive decrease of the redox potential causes the metals to reassociate with the solid phase of the sediment, mainly precipitating as insoluble sulfur and/or associating themselves with already existing Fe and Mn oxide-hydroxides. As depth increases, there is also an increase in pH that favors adsorption over the sediment (Bourg, 1983; Gaillard *et al.*, 1986). Given the complex composition of pore water, adsorption is a competitive process among the different ions present in the active centers of the sediment and, therefore, is strongly influenced by the nature of the mineral matrix and the environmental conditions (Benjamin and Leckie, 1980; Förstner, 1984; van der Weijden *et al.*, 1994).

The redistribution processes of the metals among the different sediment phases affect their bioavailability (Shea, 1988) and, therefore, the environmental quality of the system (Chapman, 1992). This is of special importance for littoral ecosystems, because of their fragile nature and the high amounts of metals they generally receive.

This study discusses the distribution of Zn, Cd, Pb and Cu along the uppermost 30 cm of the sedimentary column. The study was conducted in three areas of Cádiz Bay that are affected, to a different extent, by urban and industrial discharges.

Furthermore, the quantification of Zn, Cd, Pb and Cu in the pore water and sediment was optimized with anodic stripping voltammetry. This technique has relatively low detection limits and is especially geared to samples that have a complex matrix, such as those analyzed in this study (van den Berg, 1988).

Asimismo, se ha optimizado la cuantificación de Zn, Cd, Pb y Cu en el agua intersticial y en el sedimento mediante voltamperometría de redisolución anódica. Esta técnica posee límites de detección relativamente bajos y está especialmente indicada para muestras que poseen una matriz compleja, como las analizadas en este estudio (van den Berg, 1988).

MATERIAL Y MÉTODOS

Zona de estudio

La Bahía de Cádiz está situada en la parte central de la costa suratlántica de la Península Ibérica. Es un sistema litoral somero, de unos 40 km² de extensión, que recibe, directa o indirectamente, los vertidos residuales de una población cercana a los 500,000 habitantes, así como de numerosas industrias, relacionadas principalmente con la construcción naval y la fabricación de componentes aeronáuticos y de automoción.

Los testigos de sedimento se tomaron en 1993 en tres lugares del Caño de Sancti Petri, un brazo de mar situado al sur de la bahía que suministra agua de mar a una amplia extensión de marismas (60 km²) en las que existen numerosas instalaciones de acuicultura marina. Este brazo de mar recibe las aguas residuales sin depurar de una población de 90,000 habitantes, y en su zona norte se encuentra un astillero para la construcción y reparación de buques, así como una base naval militar. Las estaciones de muestreo (fig. 1) se eligieron de manera que estuviesen afectadas en distinto grado por los vertidos residuales y que contemplasen los distintos ambientes sedimentarios que existen en la zona. La estación A se estableció en la zona sur del Caño de Sancti Petri; posee un sustrato más arenoso que las otras estaciones y se encuentra más alejada de los puntos de vertido. La estación B se situó en las inmediaciones de los efluentes residuales urbanos de la ciudad de

MATERIAL AND METHODS

Study area

Cádiz Bay is located in the central part of the South Atlantic coast of the Iberian Peninsula. It is a shallow littoral system of some 40km² that receives direct and indirect waste water discharges from a city with close to 500,000 inhabitants, and from many industries related mainly to naval construction and the fabrication of aeronautical and automotive components.

The sediment samples were taken in 1993 from three sites in Sancti Petri Channel, an arm of the sea located in the southern part of the bay. It supplies sea water to a wide area of marshes (60 km²), where there are many installations for marine aquaculture. This area receives untreated waste water from a town of 90,000 inhabitants, and in the northern part there is a shipyard and a naval base. The sampling stations (fig. 1) were selected in such a manner that they would be affected to a different extent by the waste water discharges and reflect the different sedimentary environments that exist in the area. Station A was established in the southern part of Sancti Petri Channel; its substrate is sandier than the other stations and it is the farthest from the discharge points. Station B is located immediately off the waste water effluents of the city of San Fernando, in a very shallow area (3 m); its sediments are very anoxic and the density of the benthic macrofauna is very low (Forja *et al.*, 1994). Station C is located in the northern part of the channel, close to the shipyard and some 3 km from the urban effluents; it is subject to an intense regimen of currents and has a mean depth of 12 m.

Sampling and pretreatments

Ten sediment samples, 45 mm in diameter and 40 cm in length, were taken from each

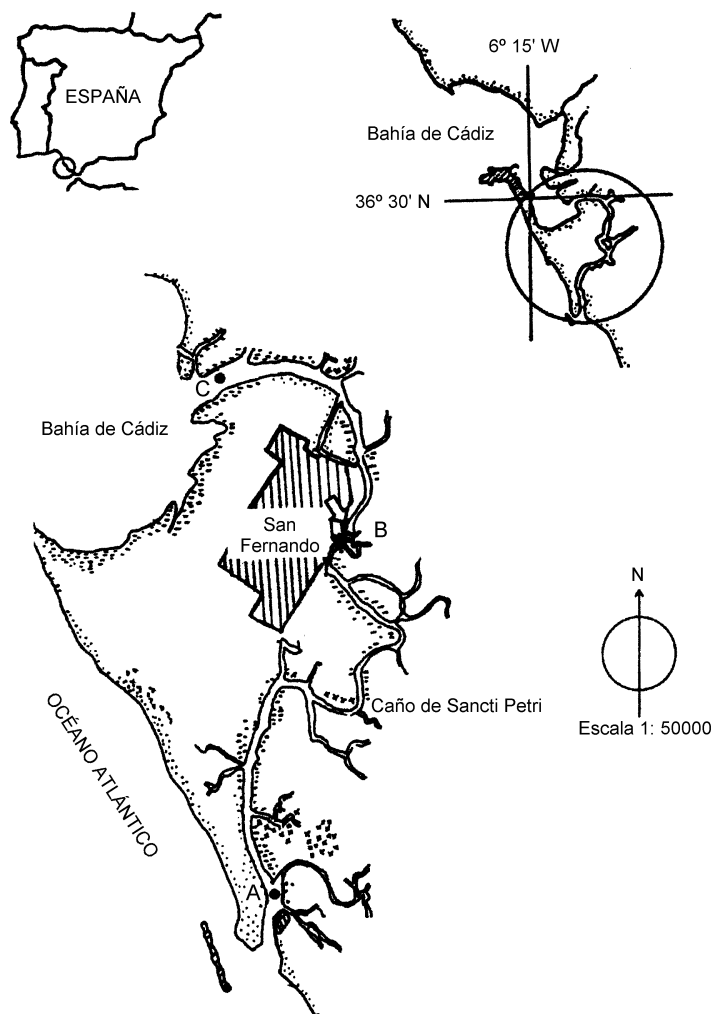


Figura 1. Esquema de la Bahía de Cádiz y localización de las estaciones. Se indica el punto de vertido de la ciudad de San Fernando.

Figure 1. Cádiz Bay and sampling sites. The discharge point of the city of San Fernando is indicated.

San Fernando, en un lugar muy poco profundo (3 m); sus sedimentos son fuertemente anóxicos y la densidad de macrofauna bentónica muy baja (Forja *et al.*, 1994). La estación C está localizada en la zona norte del caño, en las proximidades de los astilleros y a unos 3 km de

station. They were frozen at -20°C within 3 hours of collection, and cut into 1-cm-thick sections that, once thawed, were centrifuged at 40,000 g for 30 minutes to separate the pore water. This procedure provided between 79% and 85% of the water contained in the

los efluentes urbanos; este lugar está sometido a un régimen intenso de corrientes y su profundidad media es de 12 m.

Toma de muestras y tratamientos previos

En cada estación se tomaron 10 testigos de sedimento de 45 mm de diámetro y 40 cm de longitud, que fueron congelados a -20°C en un tiempo inferior a 3 horas desde su recogida. Posteriormente, los testigos se cortaron en secciones de 1 cm de espesor, que una vez descongeladas se centrifugaron a 40,000 g durante 30 minutos para separar el agua intersticial. Este procedimiento permite obtener entre 79% y 85% del agua contenida en el sedimento. El transporte y la manipulación de los testigos y sus distintas fracciones se hizo bajo atmósfera inerte.

Tras la centrifugación, el sedimento se secó a 85°C durante 48 horas, se molturó con un molino de bolas de óxido de zirconio (Fritsh, Pulverisette 6) y se tamizó a través de una malla de plástico de 63 μm . Las muestras obtenidas a cada profundidad de los diferentes testigos se homogeneizaron de forma previa a su análisis, tanto para la fracción de agua intersticial como para la de sedimento.

Análisis

El pH (NBS) en el agua intersticial se determinó mediante un pHímetro (Metrohm, 670) usando electrodos combinados de vidrio (Metrohm, 6.0210.100). La concentración de sulfato se midió mediante una adaptación del método gravimétrico clásico (Grasshoff *et al.*, 1983). La porosidad del sedimento fue obtenida a partir de la pérdida de peso por desecación y el carbono orgánico, por oxidación química (El Rayis, 1985).

Las alícuotas de agua intersticial destinadas al análisis de metales se conservaron en medio

sedimento. The samples and different fractions were transported and handled under inert atmosphere.

After centrifuging, the sediment was dried at 85°C for 48 hours, ground with a zirconium oxide ball mill (Fritsh, Pulverisette 6) and sieved through a 63- μm plastic mesh. The subsamples obtained for each depth of the different samples were homogenized prior to the pore water and sediment fraction analyses.

Analysis

The pH (NBS) of the pore water was determined with a pH meter (Metrohm, 670) using combined glass electrodes (Metrohm, 6.0210.100). The sulfate concentration was determined with an adaptation of the classic gravimetric method (Grasshoff *et al.*, 1983). Porosity of the sediment was obtained from the loss in weight by desiccation and organic carbon, by chemical oxidation (El Rayis, 1985).

The pore-water aliquots for the metal analysis were kept in an acid environment, at pH between 2.5 and 3, obtained by adding HCl.

The sediment (between 0.1 and 0.2 g) was put through a process of total digestion with microwaves, consisting of 0.5 mL of *aqua regia* (HNO_3 at 65%: HCl at 30%, 1:3 v/v) and 3 mL of HF (40%) in teflon bombs (PARR, model 4781), and subject to 770 W for 70 s. The extract was taken to a final volume of 50mL, adding a solution of H_3BO_3 (56 g L^{-1}) according to the method of Loring and Rantala (1992). Merck Suprapur reagents were used in all cases.

The determination of Zn, Cd, Pb and Cu in the pore water and acid extracts of the sediment was made with anodic stripping voltammetry using Metrohm equipment (VA 646) with Stand (VA 647) over a 10-mL volume of

ácido, a pH comprendidos entre 2.5 y 3, mediante la adición de HCl.

El sedimento (entre 0.1 y 0.2 g) fue sometido a un proceso de digestión total por microondas consistente en la adición de 0.5 mL de agua regia (HNO₃ al 65%: HCl al 30%, 1:3 v/v) y 3 mL de HF (40%) en bombas de teflón (PARR, modelo 4781), y la aplicación de una potencia de 770 W durante 70s. Posteriormente, el extracto se llevó a un volumen final de 50 mL añadiendo una disolución de H₃BO₃ (56 g L⁻¹) según el método propuesto por Loring y Rantala (1992). Los reactivos utilizados fueron, en todos los casos, Merck calidad Suprapur.

La determinación de Zn, Cd, Pb y Cu en el agua intersticial y en los extractos ácidos del sedimento se realizó por voltamperometría de redisolución anódica con un equipo Metrohm (VA 646) con Stand (VA 647) sobre un volumen de 10 mL de muestra. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de gota de Hg (Metrohm, 6.1246.020) en modo HMDE, junto con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, KCl (3 M) (Metrohm, 6.0726.100) y un electrodo auxiliar de Pt (Metrohm, 6.0412.100).

Las muestras se desgasificaron con N₂ y la preconcentración del metal sobre la gota de Hg se hizo a -1.1 V durante 300 s. El barrido se efectuó entre -1.075 y 0.050 V a 13.3 mV s⁻¹. Se empleó la técnica de pulso diferencial, con una amplitud de 30 mV, una duración de 40 ms y una periodicidad de 0.3 s.

A cada muestra se añadieron 2 mL de un tampón de acético/acetato (HAc/Ac⁻) (NaAc, 1.73M en KCl, 1M) a pH 4.6. La cantidad de tampón a añadir se determinó empíricamente para asegurar un pH uniforme en las muestras, independientemente del pH inicial al que se mantuvieron conservadas (fig. 2).

Bajo estas condiciones y para los intervalos de concentración encontrados en este trabajo, la precisión obtenida en la medida de

sample. A hanging mercury drop electrode was used as the working electrode (Metrohm, 6.1246.020), together with a reference electrode of Ag/AgCl, KCl (3M) (Metrohm, 6.0726.100) and an auxiliary electrode of Pt (Metrohm, 6.0412.100).

The samples were degasified with N₂ and the preconcentration of the hanging mercury drop electrode was made at -1.1 V for 300 s. The scan was made from -1.075 to 0.050 V at 13.3 mV s⁻¹. A differential pulse technique was used, with an amplitude of 30mV, a duration of 40 ms and a periodicity of 0.3 s.

Two milliliters of acetic/acetate buffer (HAc/Ac⁻) (NaAc, 1.73 M in KCl, 1 M) at pH 4.6 were added to each sample. The amount of buffer added was determined empirically to assure a uniform pH in the samples, regardless of the initial pH at which they were stored (fig.2).

Under these conditions and for the ranges of concentration found in this study, the precision of the measurements of the external patterns was ±2 µg L⁻¹ for Zn, ±0.06 µg L⁻¹ for Cd, ±0.3 µg L⁻¹ for Pb and ±0.6 µg L⁻¹ for Cu. This technique has typical detection limits of 1 µg L⁻¹ for Zn and Pb, and of 0.1 µg L⁻¹ for Cu and Cd.

Elution through the C18 Sep-Pack columns (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1994) did not produce a total elimination of the dissolved organic matter in the pore water, and there was interference in the analytical signals. For this reason, the oxidation of the organic matter in the pore-water samples was conducted with UV radiation digestion (Metrohm, 705 UV), at 80°C, with 1% H₂O₂ for 4 hours. Figure 3 shows the comparison of the signals obtained for Cu with both types of treatments. It can be observed how total digestion eliminates the double-peak produced in the voltammogram as a result of the association of Cu with the dissolved organic matter.

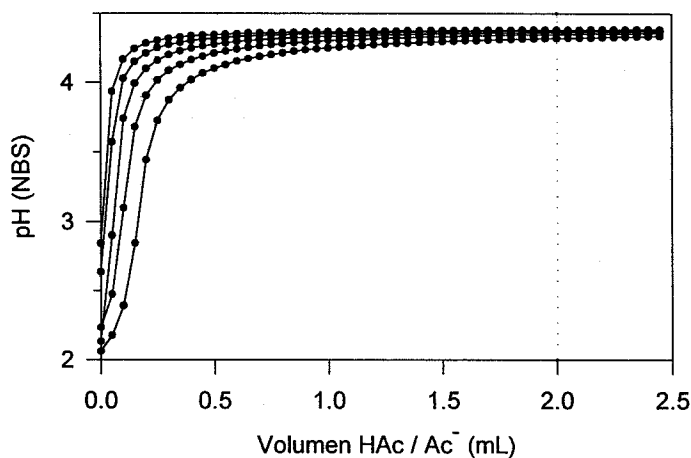


Figura 2. Curvas de evolución del pH de las muestras en función del volumen añadido del tampón HAC/Ac⁻ (NaAc, 1.73M en KCl, 1M) a pH 4.6.

Figure 2. Evolution curves of pH in the samples in terms of the volume added of the HAC/Ac⁻ buffer (NaAc, 1.73 M in KCl, 1 M) at pH 4.6.

patrones externos fue de $\pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Zn, $\pm 0.06 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Cd, $\pm 0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Pb y $\pm 0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Cu. Esta técnica tiene unos límites de detección típicos de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Zn y el Pb, y de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Cu y el Cd.

Con el paso a través de columnas de intercambio en fase sólida del tipo C18 (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1994), no se obtuvo una eliminación total de la materia orgánica disuelta en el agua intersticial y se produjeron interferencias en las señales analíticas. Por esta razón, se procedió a la oxidación de la materia orgánica de las muestras de agua intersticial mediante digestión con radiación UV (Metrohm, 705 UV). El tratamiento se realizó a 80°C en presencia de H_2O_2 al 1% durante 4 horas. En la figura 3 se comparan las señales obtenidas para el Cu con ambos tipos de tratamiento. Puede observarse como la digestión total elimina el desdoblamiento que se produce en el voltamperograma como consecuencia de la asociación del Cu con la materia orgánica disuelta.

The redissolution potentials of the different metals in the pore-water samples do not show important variations with respect to the reference solutions (fig. 4). However, in the sediment samples, these potentials show displacement towards more positive values, caused by the different compositions of the solution obtained with the acidic digestion.

The efficiency of the digestion of the sediment, as well as the precision of the analytical method used was verified using certified estuarine sediment (MESS-1) as reference (table 1). In all cases, quantification was done with the method of standard additions with an automatic dispenser (Metrohm, Dosimat 685).

RESULTS AND DISCUSSION

Surface levels

The highest concentrations of Zn, Cd, Pb and Cu in the study area were found in the first centimeters of the solid phase of the sediment. The depth at which this enrichment appears

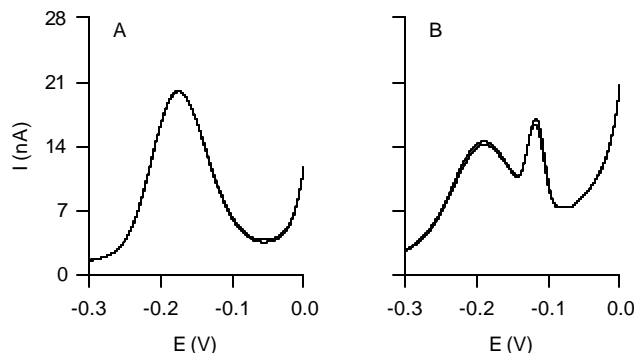


Figura 3. Voltamperograma de la señal del Cu en una muestra de agua intersticial sometida a dos tratamientos distintos de eliminación de materia orgánica: **(A)** digestión UV y **(B)** extracción en fase sólida (C18).

Figure 3. Voltammogram of the Cu signal in a sample of pore water submitted to two different treatments to eliminate the organic matter: **(A)** UV digestion and **(B)** C18 solid phase extraction.

Los potenciales de redisolución de los distintos metales en muestras de agua intersticial no experimentaron variaciones importantes respecto a las soluciones patrones (fig. 4). Sin embargo, en las muestras de sedimento estos potenciales muestran un desplazamiento hacia valores más positivos, motivado por la diferente composición de la disolución obtenida tras la digestión ácida.

La eficacia del ataque al sedimento, así como la exactitud del método analítico empleado, se ha verificado utilizando como material de referencia un sedimento estuárico certificado (MESS-1) (tabla 1). En todos los casos, la cuantificación se realizó mediante el método de las adiciones estándares, utilizando un dosificador automático (Metrohm, Dosimat 685).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Niveles superficiales

Las concentraciones más altas de Zn, Cd, Pb y Cu en la zona estudiada se han encontrado en los primeros centímetros de la fase sólida del sedimento. La profundidad hasta la que se

varies en términos del metal y estación, pero en general, es el primer 5–10 cm que presenta algunos de los valores más altos para los cuatro metales (fig.5).

La comparación de las concentraciones medias de la fase sólida en la capa superior del sedimento de las tres estaciones con otros estudios de la zona se muestra en la tabla 2. También se incluyen los rangos típicos de variación para muchos sistemas costeros (Campbell *et al.*, 1988; Sadiq, 1992). Las concentraciones obtenidas en este estudio son similares a las descritas por Gómez-Parra *et al.* (1984) y DelValls *et al.* (1998), excepto por el Cu en las estaciones B y C, donde la concentración de este metal ha aumentado ligeramente en los últimos 10 años.

La acumulación de metales es mayor en las estaciones B y C, debido a su proximidad a los puntos de descarga. Los valores máximos de Zn y Cu se observaron en la estación C y están relacionados con las industrias navales de la zona, mientras que las concentraciones más altas de Cd y Pb se observaron en la estación B, que está afectada por descargas urbanas.

La estación A es la más alejada de las principales fuentes de estos metales en el sistema y presenta concentraciones relativamente bajas en la superficie.

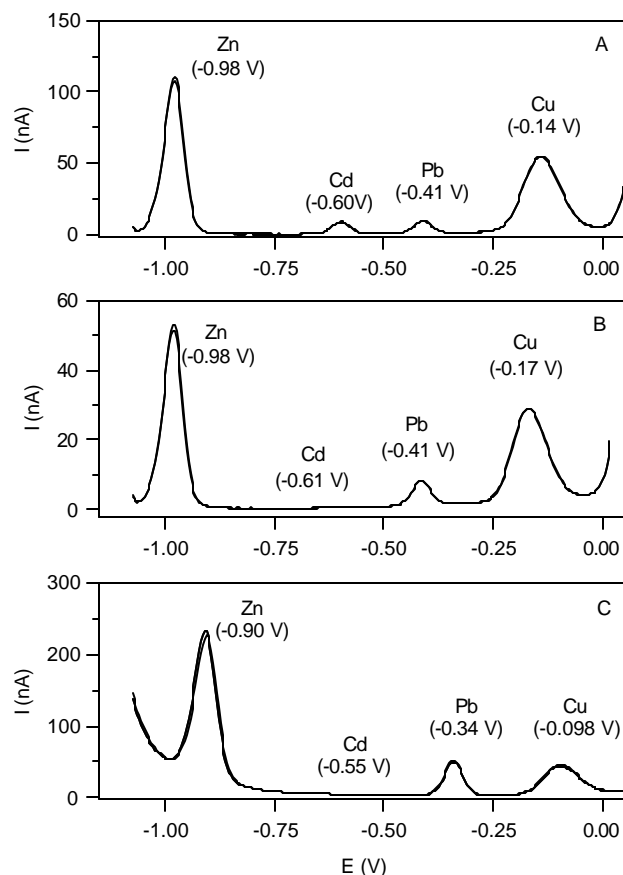


Figura 4. Voltamperogramas obtenidos para (A) un patrón, (B) una muestra de agua intersticial y (C) una muestra de sedimento.

Figure 4. Voltammograms obtained for (A) a standard, (B) a pore water sample and (C) a sediment sample.

aprecia este enriquecimiento varía en función del metal y la estación, aunque en general son los primeros 5–10 cm los que presentan unos valores más elevados para los cuatro metales (fig. 5).

En la tabla 2 se comparan las concentraciones medias de la fase sólida en la capa más superficial del sedimento de las tres estaciones con estudios previos existentes para la zona. También se incluyen los intervalos típicos de

Distribution in the sediment

Figures 5, 6 and 7 show the vertical variations in the concentration of Zn, Cd, Pb and Cu in the sediment and pore water. The irregular shape of some of these profiles is related to the heterogeneity of the sediments of the area and to the effect of irrigation of the benthic macrofauna (Forja *et al.*, 1994; Forja and Gómez-Parra, 1998). A decrease in the concentrations

Tabla 1. Resultados obtenidos en los análisis de material de referencia MESS-1 (National Research Council of Canada) (concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$).

Table 1. Results obtained from the analysis of the reference material MESS-1 (National Research Council of Canada) (concentrations in $\mu\text{g g}^{-1}$).

Metal	Valor certificado	Valor medido ($n = 5$)	Recuperación (%)
Zn	191 ± 17	179 ± 10	93.2
Pb	34.0 ± 6.1	34.2 ± 0.9	100.6
Cd	0.59 ± 0.10	0.45 ± 0.02	76.3
Cu	25.0 ± 3.8	38.3 ± 1.5	113.2

Tabla 2. Intervalos de concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Zn, Cd, Pb y Cu encontrados en sedimentos superficiales del Caño de Sancti Petri. Los valores obtenidos se comparan con trabajos anteriores desarrollados en la zona y con los intervalos de variación recogidos en la bibliografía para un amplio conjunto de sistemas costeros.

Table 2. Concentration ranges ($\mu\text{g g}^{-1}$) of Zn, Cd, Pb and Cu found in surface sediments of the Sancti Petri Channel. The values obtained are compared to previous works conducted in the area and to variation ranges taken from the literature for a large group of coastal systems.

Lugar	Zn	Cd	Pb	Cu	Referencia
Sistemas costeros	29 – 347*	0.04 – 31.8	0.6 – 1000	0.3 – 12000	Sadiq (1992)
Sancti Petri	148 – 341	0.36 – 2.29	19 – 86	19 – 49	Gómez-Parra <i>et al.</i> (1984)
Sancti Petri	82 – 188	0.51 – 0.93	25.7 – 84.6	49.4 – 92.4	DelValls <i>et al.</i> (1998)
Estación A	119 ± 6.6	0.18 ± 0.01	34.4 ± 1.1	48.2 ± 2.4	Este trabajo
Estación B	194 ± 28	0.31 ± 0.03	69.6 ± 4.4	102.2 ± 13.4	Este trabajo
Estación C	230 ± 49	0.23 ± 0.06	55.4 ± 5.6	106.3 ± 11.5	Este trabajo

* Campbell *et al.* (1998).

variación para numerosos sistemas costeros (Campbell *et al.*, 1988; Sadiq, 1992). Las concentraciones obtenidas en este trabajo son similares a las descritas por Gómez-Parra *et al.* (1984) y por DelValls *et al.* (1998), a excepción del Cu en las estaciones B y C, donde parece existir un ligero aumento en la concentración de este metal en los últimos 10 años.

is observed with depth, until reaching a relatively constant value that was used as a base level for these elements in the area.

An enrichment is also observed in the pore water that affects the first 5 cm of the sediment and is more significant at stations B and C. The shape of the pore-water profiles is due to the liberation of metals from the solid phase in the uppermost part of the sediment, related mainly

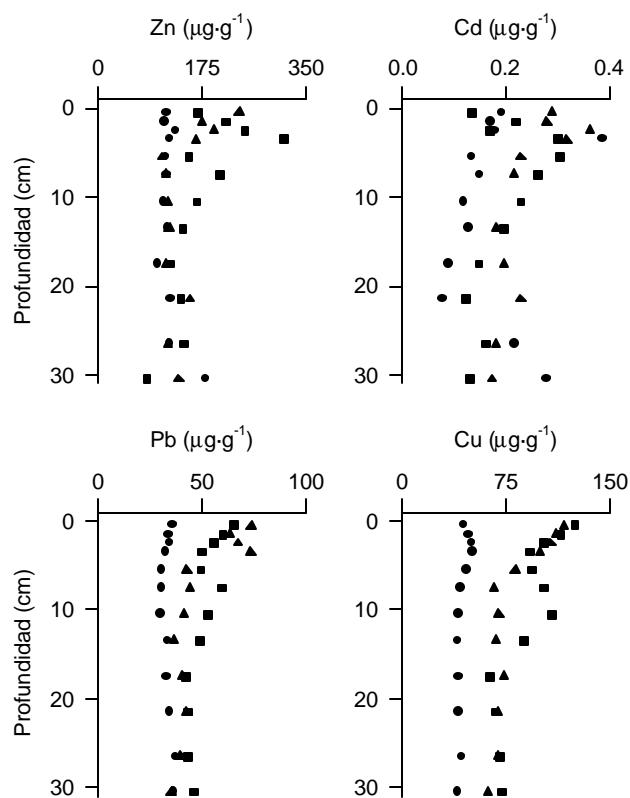


Figura 5. Distribución vertical de Zn, Cd, Pb y Cu en el sedimento de las tres estaciones estudiadas: ● estación A, ▲ estación B y ■ estación C.

Figure 5. Vertical distribution of Zn, Cd, Pb and Cu in the sediment from the three sites studied: ● station A, ▲ station B and ■ station C.

La acumulación de metales es mayor en las estaciones B y C como consecuencia de su proximidad a los puntos de vertido. Los valores máximos de Zn y Cu se han obtenido en la estación C, relacionados con la presencia de industrias del sector naval en la zona, mientras que las concentraciones más altas de Cd y Pb se han encontrado en la estación B, afectada por los vertidos de tipo urbano.

La estación A es la más alejada de las principales vías de entrada de estos metales en el sistema y presenta concentraciones superficiales relativamente bajas.

to the diagenesis of the organic matter. Other phenomena have been described, such as the irrigation activity of the benthic macrofauna and the wave action over the bottom, which may favor the liberation of metals from the solid phase to the pore water (Aller, 1980; Emerson *et al.*, 1984). The profiles observed for Pb and Cu are more pronounced, since both metals have a greater association with organic matter and, therefore, are liberated with greater intensity during the diagenesis of the same.

From about 5 cm, the sediment of the area is in reduced conditions (Gómez-Parra and

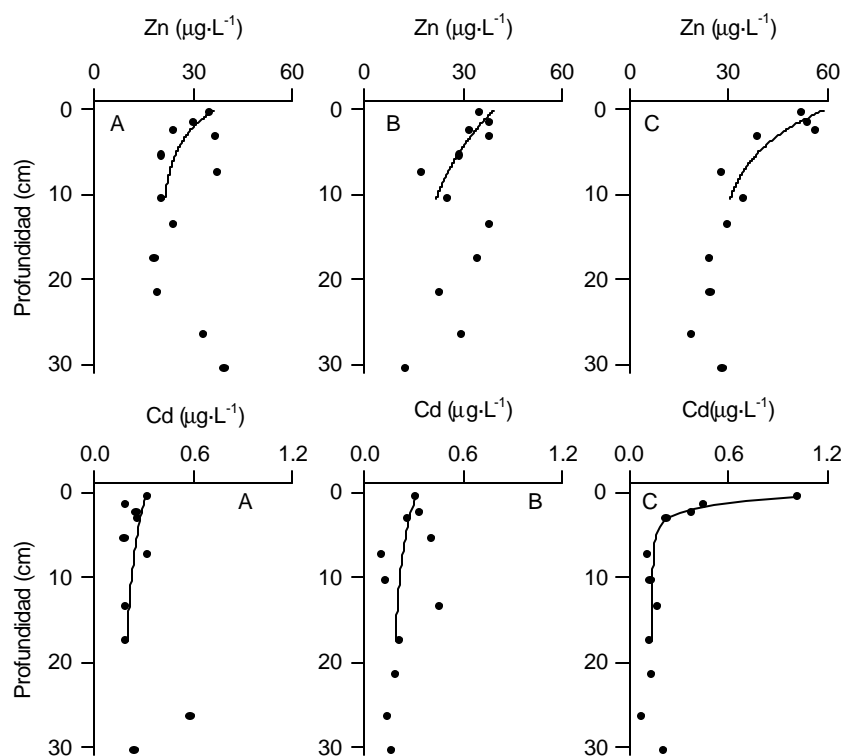


Figura 6. Perfiles verticales de la concentración de Zn y Cd en agua intersticial en las estaciones A, B y C. Se han superpuesto los ajustes exponenciales empleados para el cálculo de los flujos difusivos.

Figure 6. Vertical profiles of the concentration of Zn and Cd in the pore water of stations A, B and C. The exponential adjustments used to calculate the diffusive fluxes are superposed.

Distribución en el sedimento

En las figuras 5, 6 y 7 se muestran las variaciones verticales de la concentración de Zn, Cd, Pb y Cu en el sedimento y el agua intersticial. La forma irregular que presentan algunos de estos perfiles se ha relacionado con la propia heterogeneidad de los sedimentos de la zona y con el efecto de irrigación de la macrofauna bentónica (Forja *et al.*, 1994; Forja y Gómez-Parra, 1998). Se observa una disminución de las concentraciones con la profundidad, hasta alcanzar un valor relativamente constante, que

Forja, 1994), and the concentrations of the metals in the pore water decrease as a result of their new association with the solid phase. This new redistribution is greatly conditioned by the increase in pH with depth, which favors metal adsorption and the formation of insoluble metal sulfur. Figure 8 shows an increase in pH at this depth and an important decrease in the concentration of sulfate that is more pronounced at stations B and C. These variations are related to the relative intensity of the processes of sulfate reduction under anoxic conditions.

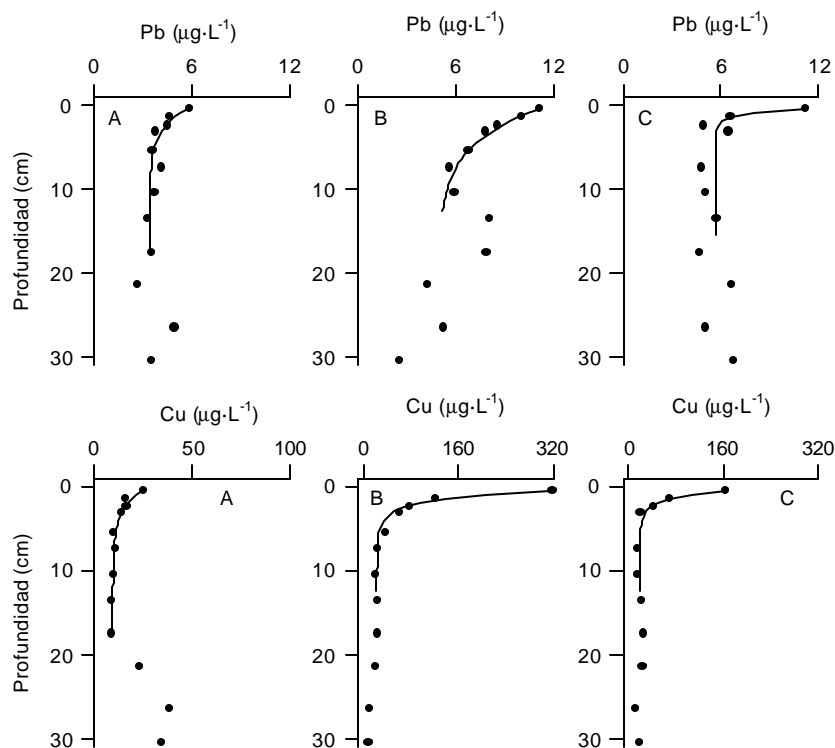


Figura 7. Perfiles verticales de la concentración de Pb y Cu en agua intersticial en las estaciones A, B y C. Se han superpuesto los ajustes exponenciales empleados para el cálculo de los flujos difusivos.

Figure 7. Vertical profiles of the concentration of Pb and Cu in the pore water of stations A, B and C. The exponential adjustments used to calculate the diffusive fluxes are superposed.

se ha utilizado como nivel basal para estos elementos en la zona.

En el caso del agua intersticial, también se observa un enriquecimiento que afecta a los primeros 5 cm del sedimento y que es más significativo en las estaciones B y C. La forma de estos perfiles en el agua intersticial se debe a la liberación de metales desde la fase sólida en la zona más superficial del sedimento y se encuentra relacionada fundamentalmente con la propia diagénesis de la materia orgánica. Se han descrito otros fenómenos, como la actividad irrigadora de la macrofauna bentónica o la acción de las corrientes sobre el

Based on the vertical profiles of organic carbon in the sediment and of porosity, there is a difference between station A, with larger grain-size and lower organic carbon content, and stations B and C, where the sediment has more clay and a higher organic carbon content.

The variations with depth of the distribution coefficients (K), defined as the quotient between the metal concentrations in the sediment and pore water, are further evidence of the importance of these diagenetic processes in the distribution of metals in the area. The values are lower in the uppermost layer of sediment in most cases (table 3) and occur within

fondo, que podrían favorecer la liberación de metales desde la fase sólida al agua intersticial (Aller, 1980; Emerson *et al.*, 1984). Se puede observar, como en el caso del Pb y el Cu, que los perfiles son más acusados, ya que ambos metales tienen una mayor asociación con la materia orgánica y, por tanto, se liberan con mayor intensidad durante la diagenésis de la misma.

A partir de aproximadamente 5 cm, el sedimento de esta zona se encuentra en condiciones reductoras (Gómez-Parra y Forja, 1994) y las concentraciones de los metales en el agua intersticial disminuyen, como consecuencia de su nueva asociación con la fase sólida. Esta nueva redistribución está fuertemente condicionada por aumento del pH con la profundidad, que favorece la adsorción de los metales y la formación de sulfuros metálicos insolubles. En la figura 8 se puede observar como a partir de esta profundidad se produce un aumento del pH y una disminución importante de la concentración de sulfato, que son más acusados en las estaciones B y C. Estas variaciones se encuentran relacionadas con la intensidad relativa de los procesos de sulfatorreducción en condiciones anóxicas.

A partir de los perfiles verticales de carbono orgánico en sedimento y de la porosidad, se aprecia una diferencia entre la estación A, con mayor tamaño de grano y menor contenido de carbono orgánico, y las estaciones B y C, en las cuales el sedimento es más arcilloso y posee un mayor contenido de carbono orgánico.

Las variaciones con la profundidad de los coeficientes de reparto (K), definidos como el cociente entre las concentraciones de los metales en el sedimento y en el agua intersticial, son otra evidencia de la importancia de estos procesos diagenéticos en la distribución de los metales en la zona. Sus valores son menores en la lámina de sedimento más superficial en la mayor parte de los casos (tabla 3), y se encuentran comprendidos dentro de los

the variation ranges found for other littoral systems (Bryan and Gibbs, 1983; Bryan, 1985; Bryan and Langston, 1992).

At station A, the K values for Cd are higher in the first centimeters and can be related to the high carbonate content in the sediments in this area. There are reports of mechanisms of substitution of Ca by Cd in the insoluble carbonates of coastal sediments (Rapin *et al.*, 1983; van der Weijden *et al.*, 1994).

The following sequence of affinity of the metals for the solid phase can be established from the K values: Pb > Zn > Cu >> Cd. This series is coherent with other studies on the affinity of metals over marine sediments (Förstner and Wittmann, 1979; Benjamin and Leckie, 1980; Bourg, 1983).

Levels of contamination in the sediment

In order to evaluate the heavy metal contamination in the area, the surface enrichment factor (FES) was calculated as the quotient between the mean value of the metal concentrations in the sediment surface and a mean base level obtained for depths greater than 20 cm. Below this depth, the sediments of the area have an age of more than 75 years (Rufino, personal communication) and, therefore, it can be assumed that they are relatively free of metal contamination resulting from anthropogenic activity.

The results obtained are shown in table 4. Except for Cd, the highest values correspond to stations B and C. It should be noted that the high FES of Pb at station B is related to the urban character of the discharge that occurs near there and to the important input of this metal from the atmosphere (Gómez-Parra *et al.*, 1984).

On the other hand, taking into account that the organic matter in the area is mainly of allochthonous origin, the FES was normalized with respect to the organic carbon content in

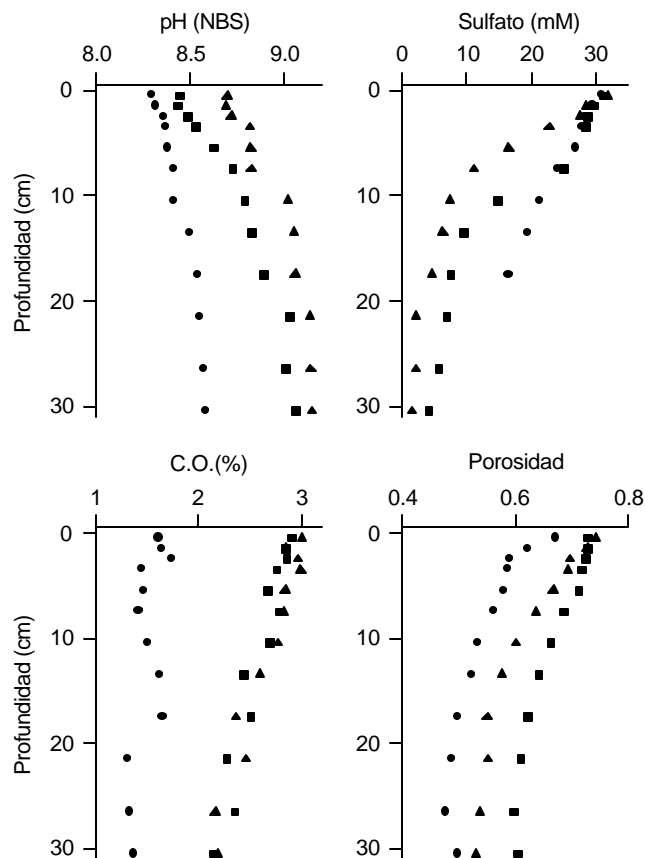


Figura 8. Variaciones verticales de pH y de la concentración de sulfato en el agua intersticial, y perfiles del contenido de carbono orgánico y porosidad en el sedimento (● estación A, □ estación B, ▲ estación C).

Figure 8. Vertical variations of pH and sulfate concentration in the pore water, and profiles of organic carbon content and porosity of the sediment (● station A, □ station B, ▲ station C).

intervalos de variación encontrados en otros sistemas litorales (Bryan y Gibbs, 1983; Bryan, 1985; Bryan y Langston, 1992).

En la estación A, los valores de K para el Cd son mayores en los primeros centímetros; esto puede relacionarse con el elevado contenido de carbonatos en los sedimentos de esta zona. A este respecto se han descrito mecanismos de sustitución del Ca por el Cd en los

the sediment surface. The values are similar for any one metal in the different stations and, therefore, the origins of the different discharges of the area cannot be clearly distinguished. This is due to the proximity of the stations and the intense hydrodynamic regimen of the system. The high value of Cd at station A may be explained by the formation of Cd carbonate in shallow marine systems.

Tabla 3. Coeficientes de reparto medios ($K \cdot 10^{-3}$) para el Zn, Pb, Cd y Cu en las estaciones del Caño de Sancti Petri.

Table 3. Average partition coefficients ($K \cdot 10^{-3}$) for Zn, Pb, Cd and Cu at the stations of Sancti Petri Channel. (*Superficie* = surface, *fondo* = bottom.)

Estación		Zn	Pb	Cd	Cu
A	Superficie	3.94	7.48	0.92	2.89
	Fondo	4.88	9.39	0.56	3.26
B	Superficie	5.45	7.51	0.86	3.73
	Fondo	5.37	7.72	1.23	3.71
C	Superficie	4.91	8.48	0.59	2.35
	Fondo	5.43	8.86	1.43	4.43

carbonatos insolubles de sedimentos costeros (Rapin *et al.*, 1983; van der Weijden *et al.*, 1994).

A partir de los valores de K puede establecerse la siguiente secuencia de afinidad de los metales por la fase sólida: $Pb > Zn > Cu \gg Cd$. Esta serie es coherente con otros estudios de afinidad de metales sobre sedimentos marinos (Förstner y Wittmann, 1979; Benjamin y Leckie, 1980; Bourg, 1983).

Niveles de contaminación en el sedimento

Para evaluar el grado de contaminación por metales pesados en la zona, se calculó el factor de enriquecimiento superficial (FES) como el cociente entre el valor medio de las concentraciones de metales en la zona superficial del sedimento y un nivel basal medio obtenido para profundidades mayores que 20 cm. A partir de esta profundidad, los sedimentos de la zona poseen una antigüedad superior a los 75 años (Rufino, comunicación personal) y, por tanto, puede suponerse relativamente libres de contaminación por metales como consecuencia de la actividad antropogénica.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4. A excepción del Cd, los valores más elevados corresponden a las estaciones B y C.

In order to compare the degree of metal contamination with other coastal zones, the index of geoaccumulation (I_{geo}) (Müller, 1979) was used:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \cdot B_n} \right)$$

where C_n is the concentration of the metal in the surface sediment and B_n is the concentration of the metal in uncontaminated sediment. The fossil loam of Turekian and Wederphol (1961) was used as base level. In general, the values of this index, between 0 and 1, classify the study area as an uncontaminated to moderately contaminated system.

The variations of FES and of I_{geo} among the metals and among the stations are similar. Based on this, the following sequence of contamination can be established:

For metals: $Pb > Cu > Zn \gg Cd$.

For stations: $B \approx C > A$.

Diffusive fluxes

The calculation of the diffusive fluxes through the sediment-water interface was made

Tabla 4. Factores de enriquecimiento superficial (FES) para el Zn, Pb, Cd y Cu en las tres estaciones y su normalización con respecto al nivel de carbono orgánico superficial. CO = contenido de carbono orgánico (%) en sedimentos superficiales.

Table 4. Surface enrichment factors (FES) for Zn, Pb, Cd and Cu at the three stations and their standardization with respect to the level of surface organic carbon. CO = organic carbon content (%) in the surface sediments.

Metal	Estación	Nivel basal ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FES	FES/CO
Zn	A	117.6	1.01	0.55
	B	118.5	1.63	0.55
	C	145.3	1.58	0.55
Pb	A	32.2	1.07	0.58
	B	40.4	1.72	0.58
	C	43.7	1.27	0.44
Cd	A	0.12	1.50	0.82
	B	0.20	1.55	0.52
	C	0.16	1.44	0.51
Cu	A	41.4	1.16	0.63
	B	68.2	1.50	0.51
	C	72.2	1.47	0.52

Cabe destacar el elevado FES del Pb en la estación B, relacionado con el carácter urbano del vertido que se realiza en sus proximidades y con la importancia de la entrada de este metal por vía atmosférica (Gómez-Parra *et al.*, 1984).

Por otra parte, teniendo en cuenta que la materia orgánica de la zona tiene un origen fundamentalmente alóctono, se ha normalizado el FES respecto al contenido de carbono orgánico superficial en el sedimento. Para un mismo metal, los valores son similares en las distintas estaciones y, por tanto, no pueden distinguirse claramente los distintos orígenes de los vertidos en la zona. Este hecho se encuentra relacionado con la cercanía entre sí de las estaciones y con el intenso régimen hidrodinámico que experimenta el sistema. El alto valor de Cd en la estación A podría explicarse debido a la formación de carbonato de Cd en sistemas marinos poco profundos.

with the vertical gradients of metal concentration in the pore water, applying Fick's first law:

$$J = -\phi \cdot D_s \cdot \left[\frac{\partial C}{\partial Z} \right]_{z=0}$$

where J is the flux of the species towards the water column, ϕ is the porosity and D_s is the sediment diffusion coefficient, calculated from the empirical equation of Sweerts *et al.* (1991):

$$D_s = D^0 \cdot (-0.73 \cdot \phi + 2.17)^{-1}$$

where D^0 is the diffusion coefficient to infinite dilution. For Zn, Cd, Pb and Cu, the values of D^0 used were those described by Li and

Para poder comparar el grado de contaminación por metales con otras zonas costeras, se ha empleado el índice de geoacumulación (I_{geo}) definido como (Müller, 1979):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \cdot B_n} \right)$$

donde C_n es la concentración del metal en el sedimento superficial y B_n es la concentración del metal en un sedimento no contaminado. Como nivel basal se ha tomado el correspondiente a la marga fósil de Turekian y Wederpohl (1961). En general, los valores de este índice, entre 0 y 1, permiten clasificar a la zona de estudio en una situación intermedia entre sistemas no contaminados y moderadamente contaminados.

Las variaciones entre metales y entre estaciones del FES y del I_{geo} son similares, y a partir de ellos podría establecerse la siguiente secuencia de contaminación:

Por metales: Pb > Cu > Zn >> Cd.

Por estaciones: B \approx C > A.

Flujos difusivos

El cálculo de los flujos difusivos a través de la interfase agua-sedimento se ha realizado a partir de los gradientes verticales de concentración de los metales en el agua intersticial, aplicando la primera ley de Fick:

$$J = -\phi \cdot D_s \cdot \left[\frac{\partial C}{\partial Z} \right]_{z=0}$$

donde J es el flujo de la especie hacia la columna de agua, ϕ es la porosidad y D_s es el coeficiente de difusión en el sedimento, calculado a partir de la ecuación empírica de Sweerts *et al.* (1991):

Gregory (1974) for a temperature of 18°C. The concentration gradient was obtained from exponential adjustments with depth in the upper centimeters of the sediment (figs. 6, 7).

Table 5 shows the values of the diffusive fluxes obtained for the four metals in the different sampling sites. Given the shape of the vertical profiles of the metal concentrations in the pore water, these fluxes indicate a process of diffusion from the aerobic zone, where the metals are liberated, towards deeper depths in the sediment.

A flux of metals towards the water column can be assumed from the high metal concentrations in the pore water of the surface zone. Given the variability of the metal concentrations in the supernatant water in the area, the flux was not calculated with these data. If we assume that the diffusion velocities in both directions have a similar value, then there could be outflows towards the water column with the same order of magnitude as those calculated. Based on this assumption, the diffusive fluxes of Cd, Cu and Pb are similar to those described for other littoral areas, whereas the flux of Zn is sensitively lower (Ciceri *et al.*, 1991; Cheevaporn *et al.*, 1995; Petersen *et al.*, 1995; Winderlund, 1996). Appreciable differences are observed for Cu; stations B and C have organic matter contents close to 3% and higher fluxes.

The diagenetic processes in the oxic layer produce an enrichment in the more surficial pore water and a subsequent liberation of trace elements to the supernatant water (Petersen *et al.*, 1995; Riedel *et al.*, 1997), which can then be reassociated with the particulate matter and sedimentation (Cheevaporn *et al.*, 1995). In this sense, metal enrichment in the upper centimeters of the pore water does not necessarily have to be interpreted as evidence of natural or anthropogenic discharges and may reflect the influence of the diagenetic recycling of heavy metals in the sediment (Förstner and Wittmann, 1979; Petersen *et al.*, 1995).

$$D_s = D^0 \cdot (-0.73 \cdot \phi + 2.17)^{-1}$$

donde D^0 es el coeficiente de difusión a dilución infinita. Para el Zn, Cd, Pb y Cu se han utilizado los valores de D^0 descritos por Li y Gregory (1974) para una temperatura de 18°C. El gradiente de concentración se ha obtenido a partir de ajustes de tipo exponencial con la profundidad en los primeros centímetros del sedimento (figs. 6, 7).

En la tabla 5 se muestran los valores de los flujos difusivos obtenidos para los cuatro metales en las diferentes estaciones de muestreo. Dada la forma de los perfiles verticales de concentración de los metales en el agua intersticial, estos flujos indican un proceso de difusión desde la zona aeróbica, donde se liberan los metales, hacia profundidades mayores en el sedimento.

Las elevadas concentraciones de metales en el agua intersticial en la zona superficial hacen prever la existencia de un flujo de metales hacia la columna de agua. Dada la variabilidad de las concentraciones de metales en el agua sobrenadante en la zona, el cálculo de los flujos utilizando estos datos no se ha realizado. Si partimos de la suposición de que las velocidades de difusión en ambas direcciones tienen un valor similar, cabría esperar unos flujos de salida hacia la columna de agua del mismo orden de magnitud que los calculados. Teniendo en cuenta esta suposición, los flujos difusivos de Cd, Cu y Pb son similares a los que se han descrito en otras zonas litorales, mientras que los flujos de Zn son sensiblemente menores (Ciceri *et al.*, 1992; Cheevarporn *et al.*, 1995; Petersen *et al.*, 1995; Winderlund, 1996). En el caso del Cu, se encuentran diferencias apreciables entre estaciones, con flujos más elevados en las estaciones B y C, donde se han encontrado contenidos de materia orgánica próximos a 3%.

On the other hand, the fluxes calculated from the vertical profiles only consider diffuse processes and not other effects, such as resuspension due to currents or the irrigation of the benthic macrofauna (Ciceri *et al.*, 1992; Maran *et al.*, 1995). These errors could be rectified with the measurement of the fluxes with benthic chambers. It has been found that *in situ* fluxes have values higher than diffusive fluxes and, in some instances, an inversion has been detected in the direction of the flow of metals when both measurement techniques are compared (Ciceri *et al.*, 1992; Petersen *et al.*, 1995).

CONCLUSIONS

Even though the Sancti Petri Channel is subject to important anthropic pressure, it can be considered to be slightly contaminated with respect to these four metals. However, there is a certain relationship between concentrations and the distance from the principal urban and industrial effluents. The data available for this area seems to indicate that there has been no important increase in the concentration of these metals in the surface sediments in the past 15 years. On the other hand, the intense hydrodynamic regimen transports the metals associated with the particulate matter along the channel, and the different origins of contamination in the system (urban or industrial) could not be distinguished.

Furthermore, the high metabolism and efficiency of the microorganisms responsible for the degradation of the organic matter in the oxic layer of the sediments (e.g., Froelich *et al.*, 1979; Aller and Yingst, 1980) cause a liberation of metals to the pore water that affects species that, like Cu, form relatively stable complexes with the organic matter. In fact, the relationship between the benthic flows of inorganic carbon and oxygen have values close to 2 in this area (Forja *et al.*, 1994), which indicates

Tabla 5. Flujos difusivos de Zn, Cd, Pb y Cu ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$) en la zona estudiada y su comparación con otros ecosistemas costeros.

Table 5. Diffusive fluxes of Zn, Cd, Pb and Cu ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) in the study area and comparison with other coastal ecosystems.

Estación	Zn	Cd	Pb	Cu
A	0.36	$1.37 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.78
B	0.20	0.013	0.17	37.78
C	0.54	0.095	2.45	21.44

Los procesos diagenéticos en la capa óxica producen un enriquecimiento en el agua intersticial más superficial y una posterior liberación de elementos traza al agua sobrenadante (Petersen *et al.*, 1995; Riedel *et al.*, 1997). Posteriormente pueden volver a asociarse al material particulado y a sedimentar de nuevo (Cheevaporn *et al.*, 1995). En este sentido, el enriquecimiento por metales en los primeros centímetros del agua intersticial no necesariamente hay que interpretarlo como una evidencia de descargas naturales o antropogénicas, y puede reflejar la influencia del reciclado diagenético de metales pesados en el sedimento (Förstner y Wittmann, 1979; Petersen *et al.*, 1995).

Por otra parte, los flujos calculados a partir de los perfiles verticales sólo tienen en cuenta procesos difusivos, no considerando otros efectos, como la resuspensión debida a corrientes o la irrigación de la macrofauna bentónica (Ciceri *et al.*, 1992; Maran *et al.*, 1995). Estos errores podrían subsanarse con la medida de los flujos mediante cámaras bentónicas. Por lo general, se han encontrado que los flujos *in situ* poseen valores superiores a los flujos difusivos e incluso, en algunos casos, se ha detectado una inversión en el sentido del flujo de metales cuando se comparan ambas técnicas de medida (Ciceri *et al.*, 1992; Petersen *et al.*, 1995).

that an important part of the organic matter is mineralized in the upper centimeters of the sediment by aerobic oxidation. Therefore, the diagenesis of the organic matter is a factor that determines the liberation of metals in the oxic zone of the sediment and then to the supernatant water.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank María Francisca Osta for her valuable help in the field and laboratory work and D. Pablo Vidal for his assistance with the samplings. This work was financed by CICYT, project AMB94-0291.

English translation by Jennifer Davis.

CONCLUSIONES

A pesar de soportar una presión antrópica importante, el Caño de Sancti Petri puede considerarse un sistema poco contaminado en lo que respecta a estos cuatro metales. No obstante, existe una cierta relación entre concentraciones y la distancia a los principales efluentes urbanos e industriales. La base de datos disponibles sobre esta zona parece indicar que no existe un aumento importante de la concentración de estos metales en los sedimentos

superficiales para los últimos 15 años. Por otra parte, el intenso régimen hidrodinámico transporta a los metales asociados al material particulado a lo largo del caño, no pudiéndose distinguir entre los distintos orígenes de contaminación en el sistema (urbana o industrial).

Asimismo, el metabolismo alto y eficiente de los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica en la lámina óxica de los sedimentos (e.g., Froelich *et al.*, 1979; Aller y Yingst, 1980) provoca una liberación de metales al agua intersticial, que afecta fundamentalmente a aquellas especies que, como el Cu, forman complejos relativamente estables con la materia orgánica. De hecho, la relación entre los flujos bentónicos de carbono inorgánico y oxígeno tienen valores próximos a 2 en esta zona (Forja *et al.*, 1994), lo que indica que una parte importante de la materia orgánica se mineraliza en los primeros centímetros del sedimento mediante oxidación aeróbica. Por tanto, la diagénesis de la materia orgánica es un factor que determina la liberación de metales en la zona óxica del sedimento y posteriormente al agua sobrenadante.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer la valiosa colaboración de María Francisca Osta en el trabajo de campo y de laboratorio, así como la inestimable asistencia de D. Pablo Vidal durante el muestreo. Este trabajo ha sido financiado por CICYT, a través del proyecto de investigación AMB94-0291.

REFERENCIAS

- Aller, R.C. (1980). Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn. *Geophysics*, 22: 351–415.
- Aller, R.C. and Yingst, J.Y. (1980). Relationships between microbial distributions and the anaerobic decomposition of organic matter in surface sediments of Long Island Sound, USA. *Mar. Biol.*, 56: 29–42.
- Benjamin, M.M. and Leckie, J.O. (1980). Adsorption of metals at oxide interfaces: Effects of the concentration of adsorbate and competing metals. In: R.A. Baker (ed.), *Contaminants and Sediments*. Vol. 2. Ann Arbor Sci., pp.305–322.
- Bourg, A.C.M. (1983). Role of fresh/sea water mixing on trace metal adsorption phenomena. In: *Trace Metals in Sea Water*. NATO Conference Series, Ser. IV, Marine Sciences, pp. 195–208.
- Brannon, J.M., Rose, J.R., Engler, R.M. and Smith, Y. (1977). The distribution of heavy metals in sediment fractions from Mobile Bay, Alabama. In: T.F. Yen (ed.), *Chemistry Marine Sediments*, Ann Arbor Sci., pp. 125–149.
- Bryan, G.W. (1985). Bioavailability and effects of heavy metals in the deposits. In: B.H. Ketchum, J.M. Cappuzo, W.W. Burt, I.W. Duedall, P.K. Park and D.R. Kester (eds.), *Wastes in the Ocean*. Vol. 6. Nearshore Waste Disposal. John Wiley, New York, pp. 42–79.
- Bryan, G.W. and Gibbs, P.E. (1983). Heavy metals in the Fal Estuary, Cornwall: A study of long-term contamination by mining waste and effects on estuarine organisms. *Mar. Biol. Assoc. UK, Occ. Publ.*, 2: 112.
- Bryan, G.W. and Langston, W.J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review. *Environ. Pollut.*, 76: 89–131.
- Brzezinska, A., Trzosinska, A., Zmijewska, W. and Wódkiewicz, L. (1984). Trace metals in suspended matter and surficial bottom sediment from the Southern Baltic. *Oceanologia*, 18: 59–77.
- Campbell, P.G.C., Lewis, A.G., Chapman, P.M., Crowder, A.A., Fletcher, W.K., Imber, B., Luoma, S.N., Stokes, P.M. and Winfrey, M. (1988). Biologically available metals in sediments. NCR/CNRC (27694), Ottawa, 296 pp.
- Ciceri, G., Maran, S., Martinotti, W. and Queirazza, G. (1992). Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: Benthic flux determination from pore water profiles and *in situ* measurements using benthic chambers. *Hydrobiologia*, 235/236: 501–517.

- Chapman, P.M. (1992). Pollution status of North Sea sediments: An international integrative study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 91: 13–322.
- Cheevaporn, V., Jacinto, G.S. and San Diego, M.L. (1995). Heavy metal fluxes in Bang Pakong River estuary, Thailand: Sedimentary vs diffusive fluxes. *Mar. Pollut. Bull.*, 31(4–12): 290–294.
- Dai, M., Martin, J.M. and Cauwet, G. (1995). The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France). *Mar. Chem.*, 51: 159–175.
- De Groot, A.J., Salomons, W. and Allersma, E. (1976). Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: J.D. Burton and P.E. Liss (eds.), *Estuarine Chemistry*. Academic Press, pp. 131–157.
- DeValls, T.A., Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (1998). The use of multivariate analysis to link sediment contamination and toxicity data to establish sediment quality guidelines: An example in the Gulf of Cádiz (Spain). *Ciencias Marinas*, 24(2): 127–154.
- El Rayis, O.A. (1985). Re-assessment of the tritiation methods for determination of organic carbon in recent sediments. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 29: 45–47.
- Elbaz-Poulichet, F., Cauwet, G., Guan, D.M., Faguet, D., Barlow, R. and Mantoura, R.F.C. (1994). C-18 Sep-Pack extractable trace metals in waters from the Gulf of Lions. *Mar. Chem.*, 46: 67–75.
- Emerson, S., Jahnke, R. and Heggie, D. (1984). Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *J. Mar. Res.*, 42: 709–730.
- Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (1998). Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 164: 95–105.
- Forja, J.M., Blasco, J. and Gómez-Parra, A. (1994). Spatial and seasonal variation of *in situ* benthic fluxes in the Bay of Cádiz (southwest Spain). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 39: 127–141.
- Förstner, U. (1984). Effects of salinity on the metal sorption onto organic particulate matter. *Neth. Inst. Sea Res., Publ. Ser.*, 10: 195–209.
- Förstner, U. and Wittmann, G.T.W. (1979). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, 486 pp.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. and Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1075–1090.
- Gaillard, J-F., Jeandel, C., Michard, G., Nicolas, E. and Renard, D. (1986). Interstitial water chemistry of Villefrance Bay sediments: Trace metal diagenesis. *Mar. Chem.*, 18: 233–247.
- Gómez-Parra, A., Establier, R. and Escolar, D. (1984). Heavy metals in recent sediments from the Bay of Cádiz, Spain. *Mar. Pollut. Bull.*, 15: 307–310.
- Gómez-Parra, A. and Forja, J.M. (1994). An operative definition of alkalinity in interstitial water. *Mar. Chem.*, 45: 53–65.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K. (1983). *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Germany, 419 pp.
- Li, Y.H. and Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 703–714.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.*, 32: 235–283.
- Maran, S., Ciceri, G. and Martinotti, W. (1995). Mathematical models for estimating fluxes at the sediment-water interface in benthic chamber experiments. *Hydrobiologia*, 297: 67–74.
- Müller, G. (1979). Schwerkmetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau*, 79: 778–783.
- Petersen, W., Wallmann, K., Pinglin Li, Schoeder, F. and Knauth, H.D. (1995). Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis processes. *Mar. Freshwater Res.*, 46: 19–26.
- Rapin, F., Nembrini, G.P., Forestner, U. and García, J.I. (1983). Heavy metals in a marine sediment phase determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water. *Environ. Technol. Lett.*, 4: 387–396.

- Riedel, G.F., Sanders, J.G. and Osman, R.W. (1997). Biogeochemical control on the flux of trace elements from estuarine sediments: Water column oxygen concentrations and benthic infauna. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 44: 23–38.
- Sadiq, M. (1992). *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Marcel Dekker, New York, pp.390.
- Salomons, W., de Rooij, N.M., Kerdijk, H. and Bril, J. (1987). Sediments as a source for contaminants? *Hidrobiologia*, 149: 13–30.
- Shea, D. (1988). Developing national sediment quality criteria. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1256–1261.
- Sweerts, J.P.R.A., Baer-Gilissen, M.J. and Cornelese, A.A. (1991). Oxygen-consuming processes at the profundal and littoral sediment-water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, The Netherlands). *Limnol. Oceanogr.*, 36: 1124–1133.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Am.*, 72: 175–192.
- Van den Berg, C.M.G. (1988). Electroanalytical chemistry of sea-water. In: J.P. Riley (ed.), *Chemical Oceanography*. Vol. 9. Academic Press, Oxford, pp. 197–245.
- Van der Weijden, R.D., van der Weijden, C.H. and Comans, R.N.J. (1994). Sorption and sorption reversibility of Cd on calcite under simulated riverine, estuarine and marine conditions. *Mar. Chem.*, 47: 65–79.
- Winderlund, A. (1996). Early diagenetic remobilization of copper in near-shore marine sediment: A quantitative pore-water model. *Mar. Chem.*, 54: 41–53.
- Wood, T.M., Baptista, A.M., Kuwabara, J.S. and Flegal, A.R. (1995). Diagnostic modeling of trace metal partitioning in South San Francisco Bay. *Limnol. Oceanogr.*, 40(2): 345–358.