Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TESI DE MÀSTER

Màster

Enginyeria Civil (dins del programa de doctorat)

Títol

Caracterització física i química de dos embassaments que reben drenatges àcids de mina de la conca de l'Odiel (Huelva)

Autor

Ester Torres

Tutor

Xavier Sanchez-Vila. Departament: enginyeria del terreny

Intensificació

Data

Juny del 2010

Agraïments

M'agradaria donar les gràcies a totes les persones de la Universitat de Huelva que ens han ajudat en cada un dels mostrejos de camp i en tot el que hem necessitat.

A la Mercè Cabañas i a en Rafael Bartrolí de l'Institut Jaume Almera del CSIC per rebre les mostres sempre amb un somriure.

A la Vanesa Ouro, també de l'Institut Jaume Almera del CSIC, per ajudar-me a aconseguir tot el material de laboratori.

A la Teresa Garcia Tolosana, per aconseguir endreçar sempre el meu descontrol de dietes i viatges.

I finalment a en Carles Ayora, per estar sempre disposat a donar-me un cop de mà, gràcies.

Resum

El Drenatge Àcid de Mina (AMD) és el problema principal de la qualitat de l'aigua superficial i subterrània en regions mineres. L'objectiu principal del projecte és adquirir el coneixement necessari per tal de poder predir l'impacte que tindrà un embassament projectat al riu Odiel (SO Espanya), en una conca fortament contaminada per AMD. Per tal de predir la qualitat de l'aigua d'aquest futur embassament estem estudiant el comportament hidrològic i químic de dos embassaments de la mateixa conca que reben AMD. L'embassament Olivargas està lleugerament afectat per AMD però el seu pH és pràcticament neutre, mentre que el Sancho que està fortament afectat per AMD té un pH àcid. Els primers resultats mostren que els dos embassaments tenen un comportament holomíctic, és a dir, durant la major part de l'any estan tèrmicament estratificats (termoclina) i la part mes profunda de l'embassament està sota condicions anòxiques. Durant els mesos d'hivern tota l'aigua s'homogeneïtza (turnover), i tota la columna d'aigua està sota condicions oxidants. Això afecta la solubilitat d'alguns contaminants (As, Fe i Mn) que precipiten durant les condicions oxidants degudes a la homogeneïtzació de l'aigua i poden ser alliberats durant les condicions reductores.

Els fluxos d'aigua i les propietats físiques (temperatura, salinitat i densitat) i químiques (pH, Eh i la concentració de soluts) dels dos embassament han estat mesurades en dues campanyes d'estiu i dues d'hivern. A més, l'embassament de El Sancho ha estat modelat amb un model físic 1 dimensional, DYRESM (Dynamic Reservoir Simulation Model), per tal de predir la temperatura, la densitat i la salinitat al llarg de la columna d'aigua. El model prediu correctament el balanç d'aigua, la formació de la termoclina i el turnover. La salinitat està lleugerament sobreestimada, probablement degut a la sobreestimació de les mesures de camp. La temperatura està també sobreestimada degut, probablement, a la incertesa sobre les dades de la velocitat del vent. En conseqüència, s'haurà de treballar per tal de poder refinar els valors de camp de la salinitat i de la velocitat del vent. Per tal de completar el balanç de massa es duran a terme anàlisis detallades dels sediments (sòlid i aigua intersticial). Finalment, es pretén acoblar un model geoquímic al model físic DYRESM.

Paraules Clau:
Drenatge àcid de mina, embassament, mobilitat de metalls, DYRESM, modelació geoquímica, arsènic, conca Odiel, Faixa Pirítica Ibèrica.

Abstract:

The Acid Mine Drainage (AMD) is a main problem for the quality of surface and groundwater in mining regions. The main objective of the project is acquiring knowledge to forecast the impact of a future reservoir planned in the Odiel River (SW Spain), a basin heavily affected by AMD. In order to predict the water quality of this future reservoir we are studying the hydrological and chemical behaviour of two existing reservoirs from the same basin receiving AMD. The Olivargas reservoir is slightly affected by AMD but his pH is approximately neutral, whereas Sancho reservoir is heavily affected by AMD and his pH is acidic. The first results show that the reservoirs are holomictic, i.e., a thermocline is stabilized during most of the year, and the lower mass of water is under reducing conditions. Turnover takes place during winter months, and oxidizing conditions are stabilized throughout the water column. This affects the solubility of some contaminants (As, Fe and Mn) that are precipitated during oxidizing conditions caused by water homogenization in the sediments, and can be released during the reducing conditions.

Water fluxes, physical (temperature, salinity and density) and chemical (pH, Eh, solute concentrations) properties have been measured along two winter and two summer campaigns in both reservoirs. Moreover, the Sancho reservoir has been modeled by 1 dimension physic model, DYRESM (Dynamic Reservoir Simulation Model), to predict the temperature, density and salinity through the water column. The model predicts correctly the water balance, the thermocline formation and the turnover. Salinity is slightly overestimated, probably due to the overestimation of the field measurements. Temperature is also overestimated probably due to uncertainties in wind velocities. Consequently, future work is planned to refine salinity and meteorological parameters. In order to complete the solute mass balance, detailed analyses of sediments (solid and pore water) will be also carried out. Finally, geochemical modeling is also planned to be coupled to physical DYRESM modeling.

Keywords:
Acid mine drainage, water reservoir, metal mobility, DYRESM, geochemical modelling, arsenic, Odiel basin, Iberian Pyrite Belt

Índex:

1. **Introducció: objectius i justificació** 8

1.1 **Drenatge àcid de mina (AMD)** 8
1.1.1 Procés de formació del AMD 9
1.1.2 Estequiometria de les reaccions 9

1.2 **Contaminació a la conca de l'Odiel** 11

1.3 **Antecedents** 12

1.4 **Objectius i justificació** 13

2. **Metodologia** 15

2.1 **Ubicació dels punts d'observació i programa de mostreig** 15
2.1.1 Caracterització de la qualitat de l'aigua 15
2.1.2 Balanç d'aigua 18

2.2 **Determinacions analítiques** 19
2.2.1 Paràmetres fisicoquímics 19
2.2.2 Presa de mostres d'aigua i paràmetres analitzats 19
2.2.3 Determinació d'anions i cations 21
2.2.4 Determinació de les espècies d'arsènic 21
2.2.5 Determinació de les espècies de ferro 22
2.2.6 Determinació de les espècies de sofre reduït 24
2.2.7 Determinació de la demanda bioquímica d'oxigen (DBO_5) 24
2.2.8 Determinació de la demanda química d'oxigen (DQO) 25
2.2.9 Determinació del Carboni Orgànic Total (TOC) i del Carboni Orgànic Dissolt (DOC) 26
2.2.10 Determinació de l'alcalinitat 27
2.2.11 Determinació de la concentració de clorofil·la *a* 28
2.2.12 Determinació de l'estat tròfic i del coeficient d'extinció de la llum; zona fòtica 29

2.3 **Model físic 1-D: DYRESM** 31
2.3.1 Descripció del model 31
2.3.2 Comprovació de la 1 dimensionalitat 32
2.3.2.1 *Lake Number* 32
2.3.2.2 *Influència de les entrades en l'estratificació* 33

2.3.2.3 *Efecte de la rotació de la Terra* ... 33
2.3.3 Estructura de capes i volum ... 34
2.3.3.1 *Relació entre el volum, l'àrea i el gruix* ... 34
2.3.3.2 *Equació de la densitat per cada capa* ... 35
2.3.3.3 *Estabilitat de les capes* ... 36
2.3.3.4 *Llei de conservació* ... 36
2.3.4 Intercanvi de calor superficial, massa i moment ... 36
2.3.4.1 *Flux d'energia a la superfície* ... 37
2.3.4.2 *Flux de massa a la superfície* ... 41
2.3.4.3 *Flux de moment a la superfície* ... 42
2.3.5 Algoritme de mescla de la capa superficial ... 44
2.3.5.1 *Mecanismes* ... 44
2.3.5.2 *Energia* ... 44
2.3.5.3 *Mètode* ... 45
2.3.6 Dinàmica de les entrades ... 46
2.3.7 Dinàmica de les sortides ... 47
2.3.7.1 *Sortides per comportes* ... 47
2.3.7.2 *Sobreeixidor* ... 48
2.3.7.3 *Propietats de l'aigua de sortida* ... 48

2.3 **Mescla en profunditat** ... 48
2.4.1 Mescla interna ... 49
2.4.2 Mescla de la capa del contorn bentònic (BBL) ... 49
2.4.3 Mètode de solució ... 49
2.4.4 Altura de la capa de contorn bèntic (BBL) ... 50

3. **Resultats i discussió** ... 51

3.1 **Caracterització dels embassaments:** ... 51
3.1.1 Avaluació de l'estat tròfic ... 51
3.1.2 Perfils fisicoquímics i processos geoquímics ... 53
3.1.2.1 *Profunditat de la termoclina:* ... 53
3.1.2.2 *Conductivitat elèctrica (EC), potencial redox (Eh), oxigen dissolt (DO) i pH:* ... 55
3.1.2.3 *Especiació d'As, Fe i S* ... 59
3.2 **Variacions estacionals i en el perfil vertical** ... 61

3.3 **Variacions espacials** ... 65

3.4 **Qualitat de l'aigua dels rius i variacions estacionals** ... 67

3.5 **Resultats del model físic** ... 70

3.5.1 Balanç d'aigua 70
3.5.2 Predicció de l'estratificació 71
3.5.3 Verificació dels resultats 72
3.5.3.1 *Sortides de l'embassament* 72
3.5.3.2 *Perfils verticals de temperatura i salinitat* 73

4. **Quantificació del temps emprat i del cost de realització** 74

5. **Conclusions i perspectives** 76

5.1 **Processos de l'embassament** 76

5.2 **Model físic 1 dimensional** 76

5.3 **Perspectives** 78
5.3.1 Anàlisi de sediments 78
5.3.2 Columnes de laboratori 78
5.3.3 Model de transport reactiu 79

6. **Bibliografia** 80

1. Introducció: objectius i justificació

1.1 Drenatge àcid de mina (AMD)

La contaminació dels recursos hídrics és un problema a escala mundial i està estretament relacionat amb l'ús que fem dels recursos de la Terra. El cicle natural de l'aigua té una gran capacitat d'autodepuració que no pot fer front però a les grans quantitats de contaminació a la que està sotmesa.

Un dels majors problemes per al medi hídric és la contaminació per metalls pesats. Tot i que aquests son essencials per a la majoria d'organismes en concentracions molt baixes, passen a ser tòxics quan les concentracions son elevades. Així, determinades concentracions a l'aigua o als sediments poden actuar de verí per a les espècies que habiten al medi. Els metalls pesats son particularment perillosos per la seva persistència, ja que no son biodegradables, i per la bioacumulació, podent introduir-se a les xarxes tròfiques.

De totes les causes de contaminació dels recursos hídrics el drenatge àcid de mina (AMD, de *acid mine drainage*) és un de les mes greus per la seva naturalesa, extensió i dificultat de resolució. Aquest problema afecta als lloc on s'exploten jaciments amb presència de pirita ja sigui per a l'aprofitament de la pròpia pirita, del carbó, coure, plata, etc.

Es coneixen un gran nombre de llocs a nivell mundial afectats per AMD. On trobem mes exemples és als Estats Units d'Amèrica i Canadà, tot i que aquest problema també afecta a molts estats d'Àfrica, Sudamèrica, Europa, Australia i Asia. Només als EUA s'estimen en gairebé 20000km els cursos fluvials afectats per AMD (Kleinmann, 1989).

A Espanya existeixen alguns llocs on la contaminació per drenatge àcid de mina és important, com és el cas de centenars d'explotacions de carbó (Monterroso i Macias, 1998) o les mines de mercuri (Loredo et al., 2005) a Galícia, Astúries i el País Basc. Però és a Andalusia on la contaminació produïda per les mines de sulfurs metàl·lics és persistent des de temps molts remots. Aquesta contaminació s'origina degut a la existència de la Faixa Pirítica Ibèrica, amb unes reserves originals de 1700 milions de tones de sulfurs, considerada com la reserva de pirita més important del món. Aquesta massa forma una gran franja de 230 km de llarg per 50 km d'ample, que s'estén des de la província de Sevilla fins al Oest de Portugal.

Com a conseqüència de la intensa activitat minera a la que ha estat sotmesa la Faixa Pirítica Ibèrica especialment des de meitat del segle XIX, son molt nombrosos els cursos d'aigua afectats per AMD. Així, els rius Tinto i Odiel, que drenen gran part de la Faixa Pirítica, amb més de cent explotacions ara abandonades, són autèntics drenatges àcids. Segons estudis recents (Olias et al., 2006), els dos rius sols aporten un percentatge molt significatiu de tot el flux global de metalls dels continents als oceans (ex., més del 15% de Zn). Això converteix a la Faixa Pirítica en un laboratori natural d'entitat global per a l'estudi de l'AMD i el cicle biogeoquímic dels metalls.

1.1.1 Procés de formació del AMD

El drenatge àcid de mina té l'origen en l'oxidació dels sulfurs de ferro. Els principals sulfurs metàl·lics que podem trobar als residus miners, susceptibles a la oxidació, son la pirita i la pirrotina, però hi ha molts altres sulfurs que al oxidar-se alliberen elements com arsènic, cobalt, coure, cadmi, crom, mercuri, níquel, plom, etc.

La pirita (FeS_2) és el sulfur metàl·lic que es troba mes comunament a la naturalesa. La indústria minera ha usat àmpliament aquest mineral perquè es pot trobar associat a altres sulfurs rics en Cu, Co, Ni, etc. (Rimstidt i Vaughan, 2003). Un altre aprofitament és la fabricació de l'àcid sulfúric.

La oxidació de la pirita es dóna quan aquesta està exposada a l'aigua o a humitat atmosfèrica i a l'oxigen o un altre agent oxidant. En aquest procés s'hi veuen involucrades reaccions químiques, microbiològiques i electroquímiques que poden seguir mecanismes diferents en funció de la interacció del mineral amb l'oxigen dissolt i amb el Fe fèrric (Blowes et al., 2004).

1.1.2 Estequiometria de les reaccions

La oxidació d'un mol de pirita per oxigen atmosfèric produeix un mol de Fe ferrós, dos mols de protons i dos mols de sulfat (equació 1) (Singer i Stumm, 1970).

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (1)$$

Aquesta reacció augmenta la concentració de sòlids dissolts degut a l'alliberament del ió ferrós, el sulfat i els protons. El fet que es generin protons

fa disminuir el pH. Si hi ha suficient oxigen en el medi el Fe(II) pot ser oxidat a Fe(III) consumint acidesa (equació 2).

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \qquad (2)$$

En medis amb valors de pH molt baixos, d'entre 2 i 4, (Bigham et al., 1996a) l'ió fèrric s'hidrolitza i precipita com a hidròxid fèrric (equació 3) alliberant protons, amb la qual cosa el pH disminueix encara mes.

$$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_{3(S)} + 3H^+ \qquad (3)$$

Aquest hidròxid és el precursor d'una sèrie de minerals típics de la oxidació de sulfurs. El mes comú dins d'aquest grup és la goetita (FeO(OH)). En realitat en medis àcids rics en sulfats es produeixen altres reaccions associades a la hidròlisi del ió fèrric que donen lloc a la formació de sulfats de ferro hidratat (oxihidroxisulfats) com la schwertmannita, la jarosita, etc. Aquests minerals es reconeixen fàcilment pel seu color que va des del groc ocre fins al vermell intens, que conformen el recobriment típic dels llits dels rius per on hi circulen aigües àcides.

Figura 1. Recobriment d'oxihidroxisulfats de les lleres per on circulen aigües àcides.

Sumant les tres reaccions anteriors obtenim una reacció global (equació 4) de la que veiem que per cada mol de pirita reaccionat obtenim 4 mols de protons i 2 de sulfat. Així, per cada gram de pirita oxidat es formen aproximadament tres grams d'àcid sulfúric.

$$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + \frac{7}{2}H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + Fe(OH)_{3(S)} + 4H^+ \qquad (4)$$

Els sulfurs d'altres metalls comuns (plom, zenc, coure, etc.) no produeixen acidesa o ho fan en petita proporció. En canvi alliberen metalls pesats a les aigües, que en medi àcid es mantenen en solució i son biodisponibles. La reactivitat depèn també de la superfície reactiva del mineral, essent els tamanys de gra mes fins, pobrament cristal·litzats, mes reactius pel fet de tenir mes superfície.

Inicialment l'oxidació de la pirita es basa en l'adsorció de l'oxigen i l'aigua per el Fe(II) a la superfície del mineral. Com a resultat es formen, a la superfície del mineral, oxihidròxids intermedis en funció del pH. En condicions àcides el major oxidant de la pirita és el Fe(III) segons l'equació 5 (Singer i Stumm, 1970) mentre que per a pH neutres ho és l'oxigen.

Així, la formació d'oxihidròxids a la superfície deguda a l'oxidació de la pirita per oxigen afavoreix la posterior oxidació del mineral per Fe(III).

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 15Fe^{2+} + 16H^+ \qquad (5)$$

Aquest Fe(II) procedent de la reacció 5 pot ser novament oxidat per l'oxigen present en el medi generant Fe(III), el qual podrà seguir oxidant la pirita, entrant així en un cercle. Un cop esgotat tot l'oxigen la reacció 5 pot seguir degut a la reacció 3.

1.2 Contaminació a la conca de l'Odiel

Diversos estudis arqueològics recents revelen la connexió entre els inicis de la mineria i la contaminació per metalls pesats a la zona (Nocete et al., 2005a, Sáez et al., 2003) en el tercer mil·lenni abans de Crist on les primeres activitats mineres coincideixen amb augments en el contingut de metalls. Altres evidències son la gran quantitat de instal·lacions per a la producció metal·lúrgica trobades per la zona, tals com forns, instruments com martells i motlles i els productes obtinguts com ganivets i serres.

La alteració mes important de les aigües del riu Odiel va començar en la segona meitat del segle XIX. Aquesta contaminació coincideix amb l'inici de les explotacions tecnificades a gran escala dels complexos pirítics ubicats en la seva conca de drenatge.

Les mines de La Zarza al 1985, La Poderosa al 1864, Castillo de Buitrón al 1865, Río Tinto al 1873 i Sotiel al 1883, entre d'altres de menys entitat, van començar a ser explotades amb la tecnologia mes moderna de la època. Mes tard, ja en el segle XX, entren en activitat San Platón, El Tinto_Santa Rosa i La Esperanza. Totes aquestes mines abocaven a la conca del riu Odiel la seva química de deixalla sense cap tipus de tractament (Pinedo Vara, 1963).

Al 1886 ja estava contaminat el rierol Mojafre per les mines de la zarza. Aquest rierol aboca les seves aigües sobre l'Olivargas, uns dels principals afluents del Odiel. En aquell moment la Rivera de la Escalada també estava afectada per els abocaments de la mina de San Miguel. Onze anys després s'anomena al, fins llavors anomenat, rierol de El Villar com Rivera Amarga, alterat per els abocaments de la mina del Castillo del Buitrón (Gómez Ruiz, 2003).

El procés d'alteració de la conca va seguir a ritme creixent, paral·lel a la intensificació de les explotacions. L'obtenció dels minerals per calcinació al aire lliure, molt lesiu pel medi ambient, va ser substituït per sistemes de canalització els residus dels quals anaven a parar directament al riu des de les conduccions i les basses.

Al 1982 les vendes de pirita nacional van patir una davallada del 12%, provocada principalment per la disminució en la venda de fertilitzants, que va obligar a totes aquestes mines a anar disminuint la seva activitat fins al punt d'haver de tancar. L'abandonament de les mines ha afavorit encara més la formació de AMD ja que no hi ha cap empresa que es faci responsable de la neteja de les aigües que surten de la mina i l'aigua s'escola tranquil·lament per les galeries creades antigament per a la explotació.

Recentment, l'augment del preu de les matèries primeres, causat sobretot per l'entrada de la Xina i la Índia al mercat de consum, ha fet que es replantegi la viabilitat econòmica d'algunes mines metàl·liques. Així, actualment estan funcionant les mines de Cobre-Las Cruces (Sevilla) i la mina de Aguas Teñidas (Huelva).

1.3 Antecedents

La contaminació per metalls pesats provinents de la mineria a l'entorn de la *Faja Pirítica Ibérica* ha estat àmpliament estudiada. Després del desastre de

Aznalcóllar, a l'abril del 1998, es van incrementar els estudis de la contaminació minera a la Ría de Huelva i al Golf de Cadiz originada per la càrrega de contaminant dels rius Tinto i Odiel (Elbaz-Poulichet et al., 1999, Grande et al., 1999). Treballs mes recents han estudiat com afecten els drenatges àcids de mina a les aigües superficials de la conca de l'Odiel (Sarmiento, 2007) així com els factors que afecten a la mobilitat dels metalls dels rius Tinto i Odiel (Ruiz, 2008).

Existeixen un gran nombre d'estudis sobre llacs miners acidificats per drenatges àcids de mina. No hi ha però tants estudis sobre embassaments que rebin drenatges àcids de mina on el balanç hídric està principalment controlat per els rius que entren i per la sortida de la presa.

Les aigües àcides de mina provinents de Iron Mountain (California, USA) flueixen a través de l'embassament Spring Creek (capacitat de 7.2 hm^3) i de l'embassament Keswick (29.3 hm^3) en el riu Sacramento. El pH de l'embassament Spring Creek arriba a valors de 2.5 per a cabals petits i a valors mes grans que 5 durant cabals alts (Nordstrom et al., 1999). L'embassament de Dillon (Colorado, USA), amb una capacitat total de 310 hm^3, rep drenatges àcids de varies mines abandonades. El pH de l'embassament és circumneutre i els sediments de fons acumulen elements traça (Munk and Faure, 2004).

1.4 Objectius i justificació

Els embassaments Olivargas i Sancho, amb capacitats de 29 i 58 hm^3 respectivament, estan situats a la part superior i mitja de la conca del riu Odiel (Figura 2). Els dos reben drenatges àcids de mina, provinents de mines abandonades, i malgrat això l'Olivargas té un pH pràcticament neutre mentre que el Sancho té un pH proper a 4 que decreix amb el temps (Sarmiento et al., 2009).

Dins del Pla Hidrològic d'Espanya està projectada la construcció de dos nous embassaments per usos agrícoles: Coronada (800 hm^3) i l'Alcolea (363 hm^3) (Figura 2). Les estimacions inicials de l'embassament d'Alcolea son que, sense tractar l'aigua abans d'arribar a l'embassament, l'aigua serà àcida i tindrà alts nivells d'alumini i altres elements tòxics, fent-la inservible per a regar. Es fa necessari, doncs, un model detallat que pugui predir la qualitat de l'aigua de l'embassament en funció de la qualitat i quantitat de les aigües que rep.

Els objectius generals d'aquest treball es poden resumir en els següents:

1. Disseny i realització d'una campanya de camp per tal de recollir totes les dades experimentals necessàries per entendre els processos que tenen lloc als embassaments.

2. Caracterització físico-química de dos anys hidrològics dels embassaments: columna d'aigua i sediments.

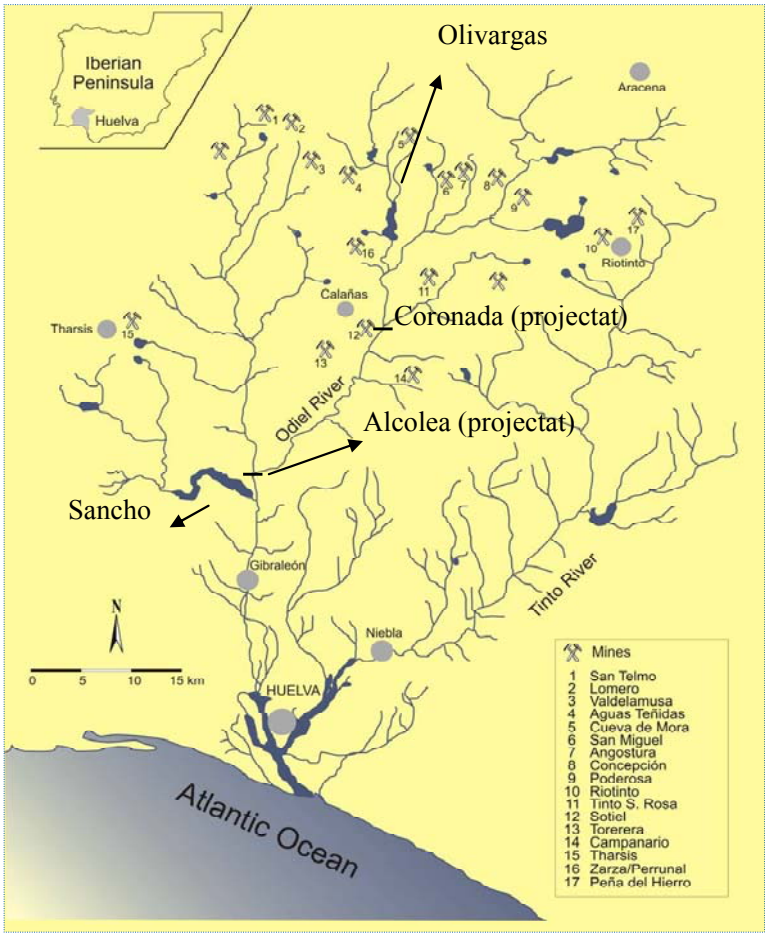


Figura 2: La conca de l'Odiel. Localització de les principals mines i embassaments.

3. Estudiar els cicles del Fe, As, S i el C, per tal de poder entendre els processos d'adsorció i desadsorció que afecten la mobilització dels metalls i a la qualitat de l'aigua.

4. Modelització física de l'embassament per tal de tancar el balanç d'aigua i predir la variació de les propiestat físiques (densitat, temperatura, salinitat)

5. Construir un model de transport reactiu acoblat al model físic per tal de poder predir la qualitat de l'aigua dels embassaments

2. Metodologia

2.1 Ubicació dels punts d'observació i programa de mostreig

2.1.1 Caracterització de la qualitat de l'aigua

S'han realitzat en total 4 campanyes de mostreig: setembre del 2008 (només l'embassament Sancho), gener del 2009, setembre del 2009 i el gener del 2010. En aquests mostrejos s'ha agafat aigua dels dos embassaments i també aigua dels principals rius que hi arriben.

Per tal de veure si els paràmetres d'estudi es veuen afectats per algun tipus de distribució espacial al llarg de l'embassament s'han agafat diferents mostres al llarg i ample de l'embassament (Figures 3 i 4). En cada punt d'aquests s'ha agafat 3 o 4 (segons el mostreig) profunditats diferents.

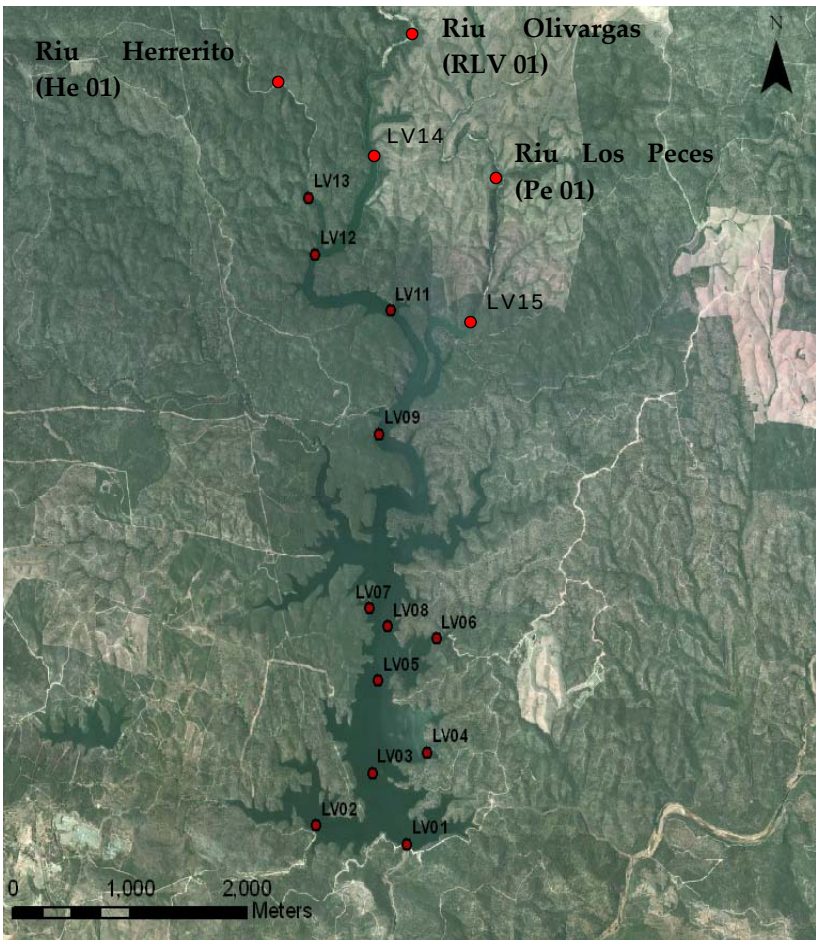


Figura 3: Embassament Olivargas amb els punts de mostreig del propi embassament i dels principals rius.

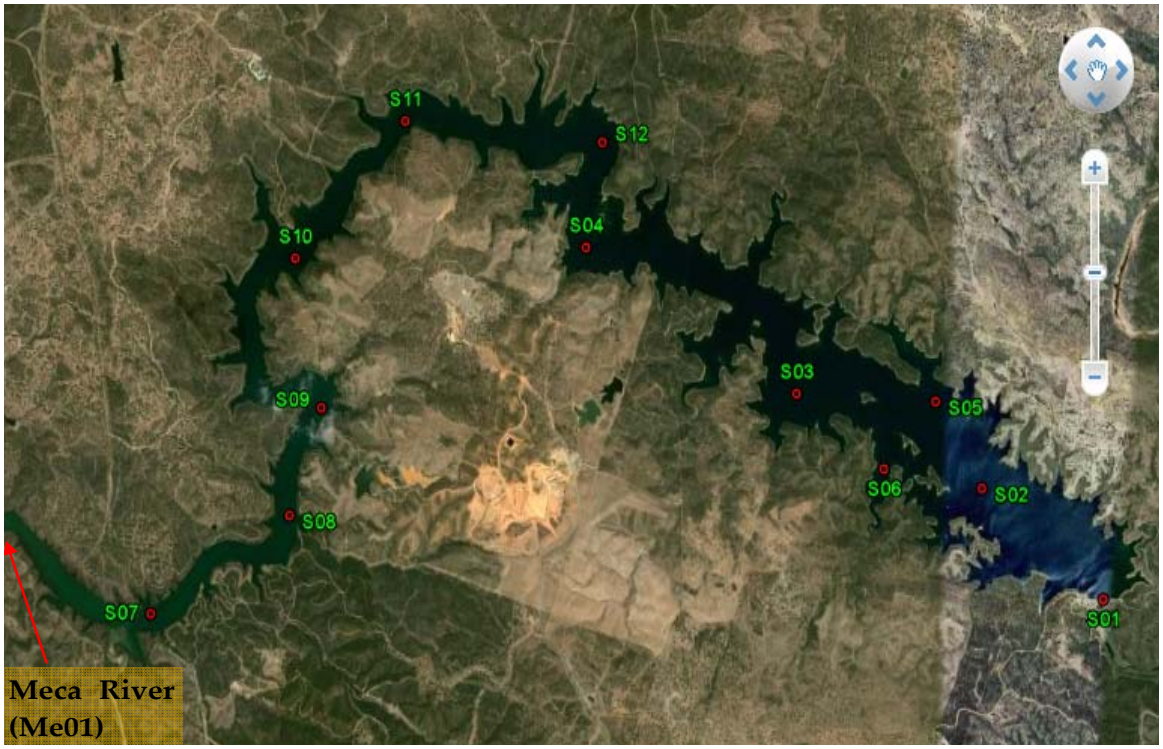


Figura 4: Embassament Sancho amb els punts de mostreig del propi embassament i dels riu principal.

Els embassaments s'estratifiquen com els llacs: en funció de la densitat de la seva aigua. En èpoques en que la temperatura de l'aire és alta i hi ha mes hores i intensitat solar, s'escalfa l'aigua de la superfície i aquesta es torna menys densa. Aquest fet fa que l'aigua s'estratifiqui en funció de la seva temperatura quedant clarament diferenciades 3 capes en l'embassament (Figura 5):

- Epilimni: part superior en contacte amb l'atmosfera. L'aigua està oxigenada i amb una temperatura superior.
- Metalimni (o termoclina): capa on la temperatura pateix una davallada brusca. Pot coincidir, o no, amb la oxiclina (on desapareix l'oxigen) en funció de la productivitat fotosintètica que tingui l'embassament.
- Hipolimni: capa mes profunda i en contacte amb els sediments. L'aigua està mes freda i l'oxidació de la matèria orgànica consumeix l'oxigen, amb la qual cosa és una capa anòxica.

A mesura que la temperatura de l'aire va baixant, i la intensitat i les hores de la llum solar disminueixen, la temperatura (i, per tant, la densitat) de l'aigua superficial baixa. Al disminuir la seva densitat aquesta aigua se submergeix fins a una capa on troba una densitat igual a la seva. Aquest fet es va reproduint fins que tota l'aigua s'homogeneïtza. A aquesta homogeneïtzació de l'anomena *turnover*. Que aquest es doni o no dependrà de la morfologia de cada embassament.

La variable mes important que controla la circulació de l'aigua en un embassament o en un llac és la profunditat relativa (Anderson et al., 1985). Aquesta és la relació entre la superfície i l'altura màxima de l'embassament. Així, un embassament amb una altura molt gran i una superfície petita serà molt difícil d'homogeneïtzar l'aigua degut a que es necessitaria molta energia.

Segons Wetzel (1983) aquesta es pot calcular com:

$$Zrel = \frac{50 \cdot Zm \cdot \sqrt{\Pi}}{\sqrt{A_0}}$$

On Zm és l'altura màxima de l'embassament i A_0 és l'àrea de la superfície.

Amb aquest valor podem classificar l'embassament segons el número d'homogeneitzacions o *turnovers* que pateix a l'any.

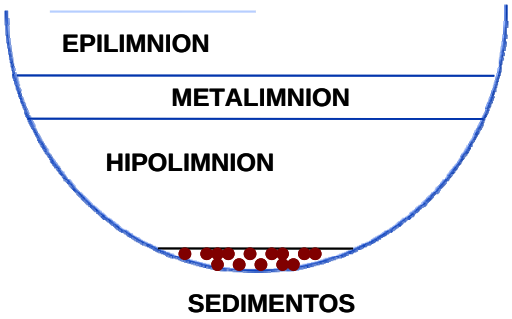


Figura 5: Estratificació d'un embassament

Degut a que durant l'estratificació les característiques físico-químiques de l'aigua son tan diferents entre les diferents capes és necessari agafar aigua de cada una d'elles en els mostrejos. Durant la estratificació l'aigua que està en contacte amb els sediments (hipolimni) és totalment anòxica mentre que durant l'homogeneïtzació aquesta aigua està oxigenada. Aquest canvi de l'aigua de fons pot fer precipitar en les condicions oxidants diferents oxihidròxids de ferro o re-disoldre'ls en condicions reductores. Aquest fet pot ser important per a la qualitat de l'aigua perquè aquests minerals contenen arsènic adsorbit en la seva superfície.

Es important, doncs, caracteritzar l'aigua estratificada, de les diferents capes, i l'aigua homogeneïtzada. És per aquesta raó que s'han fet 4 campanyes de mostreig: dues durant la màxima estratificació (setembre) i les altres dues durant la homogeneïtzació (gener).

Així doncs, resumint, per tal de caracteritzar els embassaments s'han planificat els mostrejos segons els següents criteris:

- Estratificació vertical dels embassaments
- Distribució el llarg i ample de l'embassament
- Característiques de l'aigua d'entrada: rius
- Variacions estacionals: *turnover*

2.1.2 Balanç d'aigua

A l'hora de fer el balanç d'aigua de l'embassament hem de tenir en compte totes les entrades i sortides d'aigua que tenim. En el nostre cas l'aigua que entra és la dels rius i de la pluja, i la que surt és la que s'evapora mes la que deixen anar de la presa (ja sigui per ús o per llançar al riu).

Des de 1964, l'embassament Sancho és gestionat per la indústria de cel·lulosa ENCE, la qual n'usa l'aigua en diferents fases del procés de producció del paper. Porten un control diari del nivell d'aigua a través d'unes fites visuals que marquen l'altura de la columna d'aigua en un punt determinat i de l'aigua que surt de l'embassament per anar a la fàbrica. Inicialment l'aigua de l'embassament era neutra i tenia la flora i fauna normal d'un embassament sa. Actualment, després d'estar rebent drenatges àcids de mina no tractats, té un pH d'aproximadament 4 durant tot l'any. L'aigua té a més concentracions de metalls força elevades. L'empresa comença a preocupar-se per la degradació constant de la seva aigua, ja que cada vegada els costa mes diners tractar-la.

L'embassament d'Olivargas és gestionat directament per l'Agència Andalusa de l'Aigua i és usat per la comunitat de regants, per una planta potabilitzadora que subministra aigua a dos pobles de la zona, i per la mina de Aguas Teñidas. L'embassament manté un pH neutre i un baix contingut en metalls malgrat que reb alguns drenatges ácids petits.

Per tal de conèixer el cabal d'aigua que aporten els diferents rius s'han instal·lat a cada un dells (Figures 3 i 4), i als embassaments, uns mesuradors de pressió i conductivitat (Divers). Puntualment es prenen mesures de cabal en aigües altes i baixes, que, després d'un any hídric, seran correlacionades amb les dades de pressió i conductivitat dels Divers.

L'aportació de la pluja i l'evaporació es calcularan a partir de les dades meteorològiques d'estacions properes als embassaments. I la informació de les sortides de la presa son subministrades periòdicament per els diferents agents que gestionen els embassaments.

2.2 Determinacions analítiques

2.2.1 Paràmetres fisicoquímics

Els paràmetres fisicoquímics (pH, temperatura, conductivitat elèctrica, potencial redox i oxigen dissolt) van ser mesurats en perfils verticals, amb la sonda multiparamètrica SEBA HYDROMETRIE KLL-Q (precisió: conductivitat +- 0.5% de la mesura, pH +- 0.1, potencial redox +-2mV i oxigen dissolt +- 0.5% de la mesura). El potencial redox ha estat corregit amb l'equació 6 per tal d'obtenir els valors de Eh, referits a l'elèctrode d'hidrogen (Nordstrom i Wilde, 1998).

$$Eh = Ec + 223.8 - 1.02\ T \qquad (6)$$

Els perfils es van fer a cada punt d'observació. Les lectures es feien cada dos metres si no es veia un canvi important en els paràmetres i cada metre quan s'observaven canvis.

Aquests perfils es prenen, a mes de cada vegada que es fa una campanya, mensualment en un sol punt de l'embassament.

2.2.2 Presa de mostres d'aigua i paràmetres analitzats

En tots els mostrejos es van agafar mostres d'aigua en els punts d'observació a diferents profunditats amb l'ampolla mostrejadora Van Dorn (Figura 6).
Totes les mostres van ser agafades en pots de polipropilè netejats prèviament amb HNO3 al 10% i esbandits tres vegades amb aigua destil·lada.

Deguda a la gran quantitat de paràmetres que es volien analitzar s'anava punt per punt amb la barca i s'agafaven 3 litres d'aigua per cada mostra (tres mostres en cada punt, per tenir les tres profunditats). Una vegada agafats dos punts es portaven aquestes mostres al laboratori improvisat (Figura 7) de camp per tal de començar a processar les mostres mentre la barca tornava a sortir a agafar dos punts mes.

Figura 6: Ampolla mostrejadora Van Dorn.

Figura 7: laboratori de camp.

2.2.3 Determinació d'anions i cations

S'han utilitat pots de polietilè d'alta densitat nous per a cada mostra. Els pots han estat esbandits amb l'aigua de mostra. Per als anions la mostra ha estat filtrada just després de ser agafada, al laboratori de camp, a 0.22(m amb els filtres de Millipore. Per a la determinació de cations dissolts la mostra, a més de ser filtrada com els anions, ha estat acidificada (1mL de HNO3 al 20% per 50mL de mostra). D'aquesta manera protonem la superfície interior del pot de plàstic i els cations no s'hi poden adherir. Per a la determinació dels cations totals la mostra ha estat acidificada però no filtrada.

Posteriorment les mostres s'han guardat refrigerades a 4ºC en la foscor fins al moment de ser analitzades.

Les concentracions dels anions (NO_3^-, NO_2^-, Cl^-, F^- i SO_4^{2-}) s'han analitzat per mitjà de Cromatografia Iònica usant un Dionex DX-120, a la Universitat de Huelva.

Les concentracions de Al, As, Ca, Mg, Mn, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Na, Pb, S total, Sn, Se i Zn han estat determinades per ICP- AES i per ICP-OMS (en funció de la concentració) a l'Institut Jaume Almera del CSIC.

2.2.4 Determinació de les espècies d'arsènic

Per tal de poder conèixer les espècies de l'arsènic i degut a la dificultat de preservació d'aquestes s'ha utilitzar un mètode de separació física in situ. Aquesta separació consisteix en una resina d'intercanvi que es queda amb l'As (V) i deixa passar l'As (III). Com que les espècies d'As son molt fotosensibles aquesta separació s'ha realitzat a la barca, just en el moment de prendre la mostra.
La mostra ha estat filtrada a 0.45(m i després s'ha fet passar a través de la resina d'intercanvi. Els primers 10mL de mostra passats pel conjunt filtre-resina (Figura 8) han estat descartats. Posteriorment la mostra ha estat acidificada com els cations per tal de ser analitzada de la mateixa manera. Com que una vegada filtrada i passada per la resina la mostra ja només conté l'espècie d'As (III) s'agafa en un pot de polietilè d'alta densitat nou i transparent, ja que serà analitzat com a As total. Així, de la mostra de cations dissolts tindrem la concentració d'As total i de la mostra d'especiació tindrem únicament l'As (III) de tal manera que amb una simple diferència tindrem la concentració d'As (V) de les nostres mostres.

Figura 8: Acoblament de la xeringa amb el filtre i la resina d'intercanvi.

2.2.5 Determinació de les espècies de ferro

Degut a la difícil preservació l'especiació de Fe es va fer al laboratori de camp, immediatament després d'agafar-les.

Les mostres son filtrades a 0.1(m amb filtres Millipore abans d'aplicat el mètode d'especiació per tal d'assegurar-nos que mesurem només el de dissolt i no el particulat que pugui estar en suspensió.

El mètode utilitzat és el de la fenantrolina en que s'usa l'agent quelant 1,10-clorur de fenantrolina monohidratat. Aquest forma un complex (Figura 9) de color taronja amb el Fe^{2+} que absorbeix a una determinada longitud d'ona (510nm). Aquesta absorbància és mesurada al camp amb un espectrofotòmetre de la casa Merck prèviament calibrat al laboratori per tal d'obtenir directament els valors de concentració (Figura 10).

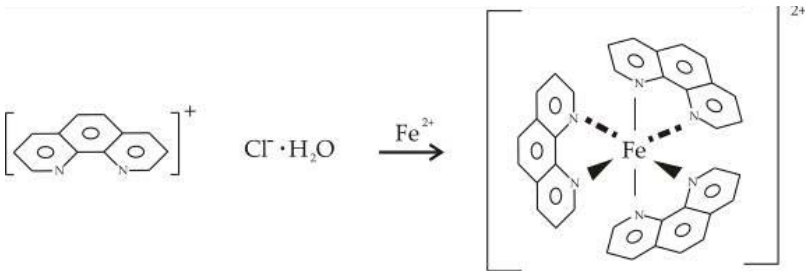


Figura 9: complex de Fe^{2+} format amb l'agent quelant de la fenentaolina.

És una reacció 1:3 (per cada mol de Fe^{2+} necessitem tres mols d'agent complexant) per la qual cosa s'afegeix agent quelant en excés. Per tal que es formi el complex cal que la solució estigui tamponada a un pH de 4.5 per la qual cosa s'afegeix un tampó d'acètic/acetat d'amoníac.

D'aquesta manera analitzem la quantitat de Fe^{2+} present en la mostra. La concentració total de Fe (per conèixer el Fe^{3+} present) inicialment es prenia del valor del Fe obtingut amb els resultats dels cations dissolts. Es va veure però que, degut als diferents errors instrumentals i de precisió i a la baixa concentració obtinguda en alguns punts, aquests valors no eren comparables en termes absoluts. Degut a això, en l'últim mostreig (gener 2010) les mostres de Fe total es van fer al camp amb el mateix mètode de la fenantrolina però afegint un reductor. D'aquesta manera passem tot el Fe^{3+} present a la mostra a Fe^{2+} i analitzem en Fe total amb l'espectrofotòmetre de camp.

Les proporcions de mostra/reactius que s'utilitzen es mostren en la taula següent (Taula 1).

Determinació	Mostra mL	Tampó acetat/acètic mL	Clorur de fenantrolina mL	Clorur d'hidroxilamina mL
Fe^{2+} (mg/L)	5	1	2	0
Fe TOT (mg/L)	5	1	2	0.8

Taula 1: proporcions mostra/reactius usades amb el mètode de la fenantrolina per a la determinació de les diferents espècies del Fe.

Figura 10: espectrofotòmetre de camp Merck i patrons de calibració de l'especiació de Fe.

2.2.6 Determinació de les espècies de sofre reduït

Les espècies de sofre reduït (S (-II)) s'han d'analitzar immediatament després de ser agafada la mostra. Això és degut a que el H_2S, una vegada extreta la mostra de les seves condicions reductores, es volatilitza molt ràpidament.

S'analitzen al laboratori de camp amb el mètode blau de metilè utilitzant l'agent complexant N,N-dimetil-p-fenildiamina. Aquest forma un complex amb les espècies de S reduïdes que absorbeixen a una determinada longitud d'ona i, una vegada calibrat, es pot conèixer la concentració amb l'espectrofotòmetre. Els reactius utilitzats son els del Kit de Merck Method 8131. Aquest procediment és una adaptació del mètode 376.2 de la USEPA.

2.2.7 Determinació de la demanda bioquímica d'oxigen (DBO_5)

La mostra s'agafa en un pot de polietilè d'alta densitat, un cop agafada la mostra es refrigera directament a 4ºC i es guarda protegida de la llum.

La DBO_5 és la quantitat d'oxigen usat pels microorganismes no fotosintètics a una temperatura de 20ºC, per metabolitzar compostos orgànics biodegradables, durant 5 dies (Figura 11).

Carbohidratos	microorganismos	$CO_2 + H_2O + NH_4 +$ + minerales
Proteinas	---------->	+
Hidrocarburos	O_2	Biomasa microbiana
Grasas y aceites		

Figura 11: oxidació de matèria orgànica per mitjà de microorganismes

L'analitzem el mateix dia d'agafar la mostra amb el mètode desenvolupat per OXITOP. Aquest mètode consisteix en agafar una quantitat coneguda de mostra i posar-la en una ampolla opaca, per tal de que no hi hagi processos de fotodegradació. A la part superior de l'ampolla i, sense que toqui l'aigua, es posen unes pastilles de NaOH que absorbiràn el CO2 produït en la reacció.
L'ampolla es tapa amb un tap especial (Figura 12) que és capaç de determinar la disminució de la pressió de l'oxigen, amb la qual calcula l'oxigen consumit.

Es deixa durant 5 dies a 20ºC i en agitació.

Figura 12: pots utilitzats per mesurar la DBO amb el mètode d'OXITOP.

2.2.8 Determinació de la demanda química d'oxigen (DQO)

Aquesta anàlisi es fa el mateix dia, en arribar al laboratori. La mostra s'agafa en pots de plàstic de polietilè i es conserva en fred i a la foscor fins que s'arriba al laboratori.

Analitzem les substàncies orgàniques i inorgàniques oxidables amb dicromat potàssic (oxidant fort) en un medi d'àcid sulfúric concentrat i a una temperatura de 148ºC, durant 2 hores. La quantitat d'oxigen de dicromat usat és determinada i expressada com a DQO. L'oxigen consumit per oxidar el sofre reduït a sulfur es comptabilitza dins la DQO, mentre que el consumit per oxidar el nitrit a nitrat no està comptat.

Per a realitzar aquesta mesura utilitzem un Kit de Merck (Figura 13). Afegim una quantitat determinada de mostra a una solució que conté $K_2Cr_2O_7$ (oxidant), Ag_2SO_4 (catalitzador), H_2SO_4 (per acidificar, el pH ha de ser inferior a 7) i $HgSO_4$ (per evitar interferències dels Cl^-).

Ho deixem reaccionar durant dues hores a 148ºC i mesurem el Cr2O72- que queda en solució fotomètricament.

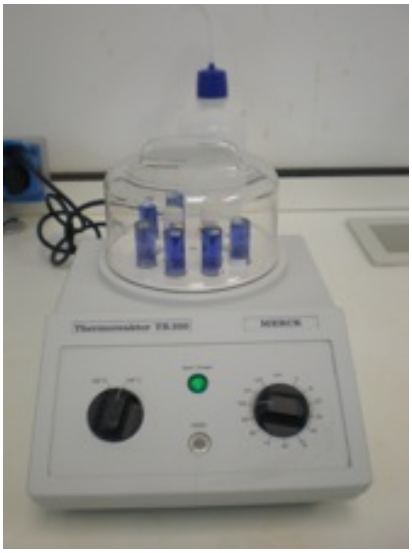


Figura 13: termoreactor de la casa Merck (esquerra) i una proveta de reacció amb els reactius de la casa Merck (dreta).

2.2.9 Determinació del Carboni Orgànic Total (TOC) i del Carboni Orgànic Dissolt (DOC)

Amb aquesta determinació es pretén conèixer la concentració del carboni orgànic (total i particulat) present en una mostra.

Al llarg dels mostrejos hem variat el protocol de presa de mostres i fins i tot el mètode d'analitzar-lo, degut als mals resultats obtinguts.

Inicialment les mostres s'agafaven amb ampolles de plàstic de polietilè d'alta densitat i la mostra es preservava a la nevera i sense que li toqués la llum fins arribar al laboratori, on s'analitzava immediatament.

El mètode utilitzat per analitzar el TOC, kit de Merck, consistia en acidificar amb H_2SO_4 prèviament la mostra per tal de baixar el pH de la mostra fins a 2, aproximadament, on la forma mes estable del carboni inorgànic és el CO_2. D'aquesta manera traiem el carboni inorgànic en forma de gas.

Llavors s'afegeix el peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$), un oxidant molt fort, per tal d'oxidar el carboni orgànic. Just després d'afegir el peroxodisulfat es tapa el recipient per tal de no perdre el CO2 generat. Es deixa reaccionar durant 2 hores a 120ºC, de tal manera que tot el carboni orgànic passa a CO2.

$$CH_2O + S_2O_8^{2-} \longleftrightarrow CO_2 + HS^- + H_2O$$

El CO_2 produït reacciona amb una solució indicadora i es determina

fotomètricament (Figura 14).

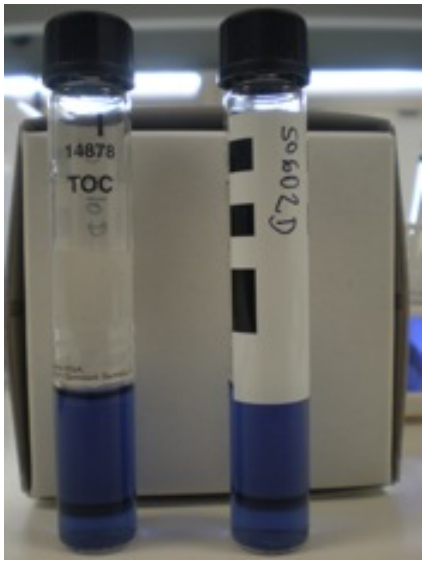


Figura 14: solució indicadora que reacciona amb el CO2 (esquerra) i termoreactor de Merck (dreta).

Per analitzar el DOC es fa exactament el mateix procediment però la mostra és filtrada prèviament amb un filtre no orgànic.

Durant les primeres campanyes ens vam adonar que aquest mètode no ens acabava d'anar bé. Vam provar de canviar els pots de plàstic per pots de vidre, per tal d'evitar perdre matèria orgànica per adherència a les parets, però seguíem obtenint resultats incoherents. Finalment, degut a que no aconseguíem obtenir uns bons resultats amb aquesta anàlisi vam canviar el protocol.

En la última campanya s'ha utilitzat el mètode EPA 9060 A que utilitza el Servei Cientificotècnic de la UB, on hem portat les mostres a fer l'anàlisi. Aquest protocol requereix que les mostres siguin agafades amb material de vidre muflat (escalfat durant 2hores a 450ºC). Immediatament després de ser agafades (encara a a barca) les mostres s'han d'acidificar amb HCl 2N, per tal de treure el carboni inorgànic i preservar a 4ºC i a la foscor fins que puguin ser analitzades. Per mesurar el DOC s'ha de filtrar prèviament la mostra a 0.45µm, amb filtres de nailon.

Els resultats obtinguts amb aquest nou procediment si que han estat del tot coherents.

2.2.10 Determinació de l'alcalinitat

L'alcalinitat es mesura al laboratori de camp amb una simple valoració amb H_2SO_4 i la fenolftaleïna com a indicador.

2.2.11 Determinació de la concentració de clorofil·la *a*

La clorofil·la és un indicador del grau d'eutròfia d'una massa d'aigua. Les clorofil·les son una família de pigments que es troben en els cianobacteris i en tots els organismes que contenen plasts a les seves cèl·lules, com ara les plantes i les algues. Nosaltres analitzem la clorofil·la *a* que està present en tots els organismes que tenen clorofil·la, mentre que altres clorofil·les, com la *b*, les *c1* i *c2* o la *d*, son específiques per grups d'organismes.

La medició de la clorofil·la es pot usar per estimar la concentració de fitoplàncton (algues microscòpiques) i l'activitat biològica.

Es filtren 0.5L de mostra amb els filtres Wathman GF/C i el filtre es guarda congelat fins a l'anàlisi. Per tal d'extreure la clorofil·la del filtre cal deixar-lo digerir durant 24h amb acetona al 90%. Posteriorment es filtra la solució d'acetona amb un filtre Wathman GF/F i es mesura òpticament, amb un espectrofotòmetre. Es fan dues lectures, una a 665 i l'altre a 750, d'aquesta manera li podem restar les impureses.

El protocol i la fórmula (equació 7) usada per calcular la concentració de clorofil·la son una simplificació de Sabater de la fórmula de Jeffrey i Humphrey, 1975.

$$Chl-a(mg/l) = \frac{k\cdot(A665 - A750)\cdot V_{acetona}}{V_{filtrado}} \qquad (7)$$

On:

K=11.4 Coeficient d'absorció de la clorofil·la
A665: lectura realitzada a 665nm
A750: lectura realitzada a 750nm
$V_{acetona}$: volum de acetona (10ml) en litres
$V_{filtrat}$: volum de agua filtrada en litres

Figura 15: Espectrofotòmetre Metertech SP- 830 usat per a fer les lectures d'absorbància.

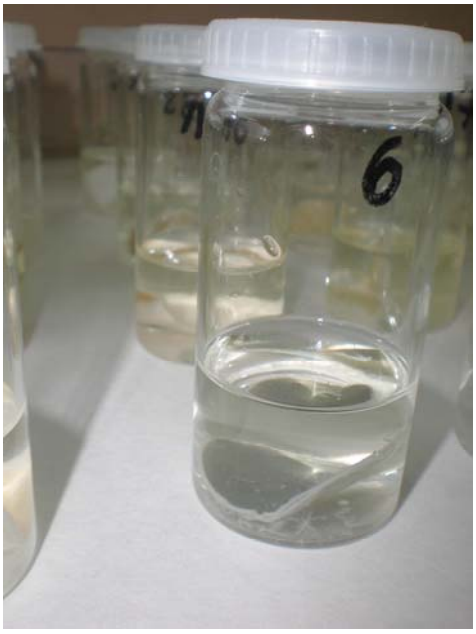


Figura 16: Pots de vidre amb els filtres que contenen la clorofil·la digerint-se en acetona al 90%.

2.2.12 Determinació de l'estat tròfic i del coeficient d'extinció de la llum; zona fòtica

L'estat tròfic es por caracteritzar per la transparència del Disc Secchi quan la turbidesa es pot atribuir majoritàriament al fitoplàncton mes que a les partícules inorgàniques (Kalff, 2001). El Disc Secchi (Figura 17) és un disc de 20cm de

diàmetre blanc i negre que serveix per mesurar la transparència de l'aigua. És robust i simple d'usar ja que s'ha de posar a l'aigua i anotar la profunditat a la qual deixes de veure'l.

Figura 17: Disc Secchi, per mesurar la transparència de l'aigua.

La zona fòtica és la capa on la producció fotosintètica del fitoplàncton és major a la seva respiració. La part inferior d'aquesta capa és coneguda com la profunditat de compensació; on la producció fotosintètica és igual a la respiració fitoplanctònica. La zona fòtica (z_{eu}) és caracteritzada generalment com la zona on la intensitat de la llum incident queda reduïda a un 1%. Pot ser calculada amb l'equació 8:

$$z_{eu} = \frac{\ln 100}{k_d} = \frac{4.6}{k_d} \tag{8}$$

On k_d és el coeficient d'extinció vertical de la llum. Aquest coeficient s'obté d'una funció exponencial de degradació de la llum incident. Per tal de poder-lo mesurar s'utilitza un instrument que mesura la radiació activa fotosintètica (PAR) (Figura 18). Aquest es posa dins l'aigua i es va fent lectures de la llum activament fotosintètica cada metre. S'obté una funció exponencial descrita per l'equació 9:

$$I_z = I_0 e^{-k_d z} \tag{9}$$

On: I_z és el flux energètic a la profunditat z, la I_0 és la intensitat de la llum incident a la superfície de l'aigua i k_d és el coeficient d'extinció de la llum en m^{-1}.

Figura 18: Mesurador de radiació activa fotosintètica (PAR). Model LI 1400.

2.3 Model físic 1-D: DYRESM

2.3.1 Descripció del model

Inicialment s'ha començat a treballar amb el model d'una dimensió DYRESM: Dynamic reservoir Simulation Model. Aquest model l'han creat el Center of Water Research, d'Australia.

El DYRESM és un model hidrodinàmic 1 dimensional que serveix per predir la distribució vertical de la temperatura, la salinitat i la densitat de llacs i embassaments en funció de la profunditat i el temps. El model assumeix que el cos d'aigua compleix l'aproximació de 1 dimensional, és a dir, que les variacions verticals son molt mes importants que les horitzontals. Per això cal assegurar que l'acció del vent, les entrades i sortides i l'efecte de la rotació de la terra no afecten l'estratificació vertical de l'embassament.

Aquest supòsit permet tenir una estructura de capes en la qual l'embassament està representat per una sèrie de capes horitzontals. No hi ha variació longitudinal ni lateral de les capes i les propietats del perfil vertical s'obté dels valors de cada capa. En aquest model les capes poden tenir gruixos diferents. Segons per l'altura on entrin o surtin els rius les capes es veuran expandides o contragudes i es poden desplaçar verticalment per estabilitzar el canvi de volum.

La homogeneïtzació de les capes està modelada per la unió de capes adjacents.

Les estructures d'aquest model han estat construïdes com a objectes orientats, amb la qual cosa és molt flexible a l'hora d'acoblar-se amb altres models.

L'objectiu final es crear un model de transport reactiu que ens permeti predir la qualitat de l'aigua del futur embassament que serà construït. Per això haurem d'acoblar un model que incorpori els processos químics i biològics.

L'acoblament el farem amb el model CAEDYM (Computational Aquatic Ecosystem Dynamics Model) del mateix grup de recerca o el CHEPROO del grup de Hidrologia Subterrània de la UPC-CSIC.

2.3.2 Comprovació de la 1 dimensionalitat

Abans de poder usar el model cal verificar que el nostre embassament té un comportament 1D. Es tracta de veure com es veu afectada l'estratificació vertical de la densitat davant l'acció de diferents agents: el vent, les entrades i sortides i la rotació del vent.

2.3.2.1 Lake Number

És un nombre adimensional que expressa el balanç energètic (l'energia potencial de l'aigua versus l'energia cinètica que aporta el vent) (Figura 19) entre la incidència del vent a la superfície i el gradient de pressió causat per la inclinació de la superfície, sota l'acció d'aquest vent (equació 10)

$$L_N = \frac{(z_g - z_0) M g \beta}{\int_{A_{zH}} \rho_0 u_*^2 dA (z - z_g)} \tag{10}$$

On z_g és el centre del volum, z_0 és el centre de gravetat, z_H és l'altura de la columna d'aigua, A refereix a la superfície d'aigua corresponent a aquella altura, z l'altura respecte el fons, M la massa total d'aigua, g la gravetat, β l'angle de desviació de la termoclina i ρ_0 la densitat de l'aire.

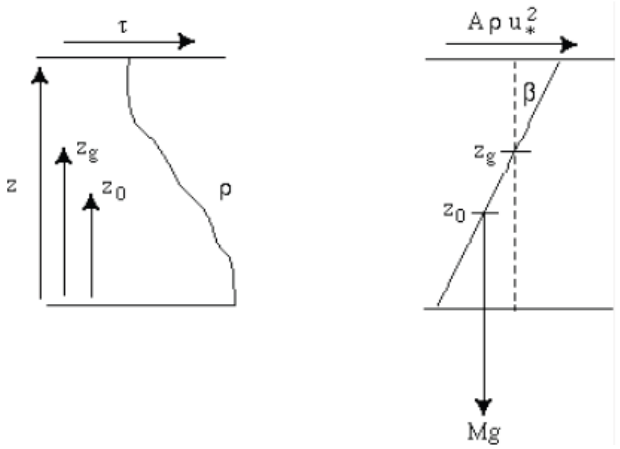


Figura 19: definició de les variables usades en el Lake Number

Com podem veure aquesta expressió no és mes que l'energia potencial dividida per l'energia cinètica. Per tant, segons si l'energia potencial de l'aigua és mes gran o mes petita que l'energia cinètica aportada pel vent, podrem saber si podem considerar el comportament 1D o no.

- Si $L_N > 1$, llavors l'energia potencial és més gran i, per tant, l'estratificació vertical no es veu afectada per l'acció del vent.
- Si $L_N = 1$, la força d'estratificació i la força desestabilitzadora del vent son iguals, per tant, no podem assumir el comportament 1D.
- Si $L_N < 1$, les forces d'estratificació son petites comparades amb les d'advecció, per tant, no podem assumir 1D.

2.3.2.2 Influència de les entrades en l'estratificació

Es pot desenvolupar un criteri molt similar per avaluar l'efecte del caudal de l'aigua que entra, per veure si aquest es capaç de desestabilitzar l'estratificació vertical (equació 11).

$$L_{N_i} = \frac{z_g - z_0 Mg\left(1 - \frac{z_T}{z}\right)}{A^{\frac{1}{2}} uQ\left(\frac{z_g - z_i}{z}\right)} \tag{11}$$

On z_g és el centre del volum, z_0 és el centre de gravetat, z_T és l'altura del centre del metalimni, M la massa total d'aigua, g la gravetat, z_i és la profunditat a la que entra l'aigua i u la velocitat a la que entra.

Si $L_{N_i} > 1$, significa que l'estratificació pot aguantar la incidència de l'entrada d'aigua sense veure's afectada.

2.3.2.3 Efecte de la rotació de la Terra

Es tracta simplement de comprovar que les forces de Coriolis no fan perdre l'estratificació vertical. Equació 12:

$$R = \frac{R_I}{B} \tag{12}$$

On R_I és el radi intern de deformació de Rossby i B l'amplada màxima de l'embassament.

Si R>1, absència dels efectes rotacionals.

2.3.3 Estructura de capes i volum

DYRESM està basat en un esquema Lagrangià de capes horitzontals de propietats uniformes però de gruix variable. La posició de les capes canvia a mesura que les entrades, les sortides, l'evaporació o la pluja afecten el volum d'aigua emmagatzemat, i el gruix de les capes canvia a mesura que les capes es mouen verticalment per tal d'ajustar-se als canvis de volums.

Aquesta estructura ens permet fer capes molt grans en llocs on el gradient vertical és pràcticament nul i capes molt fines on tenim grans gradients verticals de les propietats, com ara la termoclina.

2.3.3.1 Relació entre el volum, l'àrea i el gruix

Amb aquesta relació calcula el volum de la capa i l'àrea per un determinat gruix, o bé el gruix i l'àrea per un determinat volum. El càlcul és una interpolació de la relació altura-volum-àrea donada de l'embassament. Aquesta informació és la corba batimètrica.

Per calcular el volum i l'àrea de la capa del fons utilitza l'aproximació a un con i per la resta de capes ho calcula acumulativament des de les capes inferiors cap a les superiors. Considera que les capes tenen els cantons corbs.

Així, els volums i les àrees es calculen de la següent manera:

$$V(z) = V_{k-1}\left(\frac{z}{z_{k-1}}\right)^{a_k}; \qquad 0 < z_{k-1} < z \leq z_k \qquad \forall\, k \in \{2,3,...,N_S\} \tag{13}$$

$$A(z) = A_{k-1}\left(\frac{z}{z_{k-1}}\right)^{b_k}; \qquad 0 < z_{k-1} < z \leq z_k \qquad \forall\, k \in \{2,3,...,N_S\} \tag{14}$$

$$a_k = \frac{\log \frac{V_k}{V_{k-1}}}{\log \frac{z_k}{z_{k-1}}} \qquad \forall\, k \in \{2,3,...,N_S\} \tag{15}$$

$$b_k = \frac{\log \frac{z_k}{z_{k-1}}}{\log \frac{z_k}{z_{k-1}}} \qquad \forall\, k \in \{2,3,...,N_S\} \tag{16}$$

Per la capa de fons, s'usa l'expressió d'un con:

$$A(z) = A_1 \left(\frac{z}{z_1}\right)^2; \qquad 0 \leq z \leq z_1 \tag{17}$$

$$V(z) = V_1 \left(\frac{z}{z_1}\right)^3; \qquad 0 \leq z \leq z_1 \tag{18}$$

2.3.3.2 Equació de la densitat per cada capa

L'equació per calcular la densitat que usa el model és la donada per la UNESCO (1981), equació 19.

$$\rho(T,S,P) = \frac{\rho(T,S,0)}{(1 - \frac{P}{K(T,S,P)})} \tag{19}$$

on

$$\rho(T,S,0) = A + BS + CS^{3/2} + DS^2 \tag{20}$$

on, A, B, C i D son funcions polinomials de la temperatura (Taula 2)

	A	B	C	D
T^0	$+999.8425$	$+8.245 \times 10^{-1}$	-5.725×10^{-3}	$+4.831 \times 10^{-4}$
T^1	$+6.794 \times 10^{-2}$	-4.089×10^{-3}	$+1.022 \times 10^{-4}$	
T^2	-9.095×10^{-3}	$+7.643 \times 10^{-5}$	-1.654×10^{-6}	
T^3	$+1.002 \times 10^{-4}$	-8.246×10^{-7}		
T^4	-1.120×10^{-6}	$+5.387 \times 10^{-9}$		
T^5	$+6.536 \times 10^{-9}$			

Taula 2: coeficients per l'equació 20.

I ,

$$K(T,S,P) = E + FP + GP^2 \tag{21}$$

on E, F i G son també funcions poliomials de la temperatura (Taula 3).

	E	F	G
T^0	$19652.21 + 54.675S + 7.944 \times 10^{-2}S^{3/2}$	$3.240 + 2.284 \times 10^{-3}S + 1.91075 \times 10^{-4}S^{3/2}$	$8.510 \times 10^{-5} - 9.935 \times 10^{-7}S$
T^1	$148.421 - 0.604S + 1.648 \times 10^{-2}S^{3/2}$	$1.437 \times 10^{-3} - 1.098 \times 10^{-5}S$	$-6.123 \times 10^{-6} + 2.081 \times 10^{-8}S$
T^2	$-2.327 + 1.1 \times 10^{-2}S - 5.301 \times 10^{-4}S^{3/2}$	$1.161 \times 10^{-4} - 1.608 \times 10^{-6}S$	$5.279 \times 10^{-8} + 9.170 \times 10^{-10}S$
T^3	$1.360 \times 10^{-2} - 6.167 \times 10^{-5}S$	-5.779×10^{-7}	
T^4	-5.155×10^{-5}		

Taula 3: coeficients per l'equació 21.

2.3.3.3 Estabilitat de les capes

L'estabilitat de l'estructura de capes es mira comprovant la densitat de les capes. Aquesta comprovació comença des de la superfície i es compara la densitat de la capa superficial amb la que té just a sota. Si la densitat de la capa de dalt és major que la capa de baix aquestes dues capes s'uneixen i les propietats d'aquesta nova capa es calculen a partir de la llei de conservació (veure capítol 2.3.3.4), i la nova densitat es calcula a partir de la nova temperatura i densitat. Aquesta nova densitat és comparada després amb la densitat de la capa inferior i es va repetint aquest procés fins comprovar totes les capes.

2.3.3.4 Llei de conservació

Quan s'uneixen dues capes, les lleis de conservació per la temperatura, salinitat, energia i moment es poden calcular amb l'expressió següent (equació 22):

$$C_t^* = \frac{C_i \Delta M_i + C_{i+1} \Delta M_{i+1}}{\Delta M_i + \Delta M_{i+1}} \qquad (22)$$

on els subíndexs es refereixen als index de les capes i C és la propietat a ser conservada (qi, Si o Ui). Per la conservació de la temperatura se suposa que la calor específica ha de ser constant.

2.3.4 Intercanvi de calor superficial, massa i moment

L'intercanvi de calor, massa i moment amb la superfície suposa el principal mecanisme de moviment del DYRESM, ja que aquests son els que aporten la major part de l'energia per l'escalfament, la barreja i l'estratificació.

Els intercanvis amb la superfície inclouen els fluxos de calor deguts a la penetració de la radiació d'ona curta i als fluxos superficials deguts a l'evaporació, la calor sensible, la radiació d'ona llarga i el vent (Figura 20).

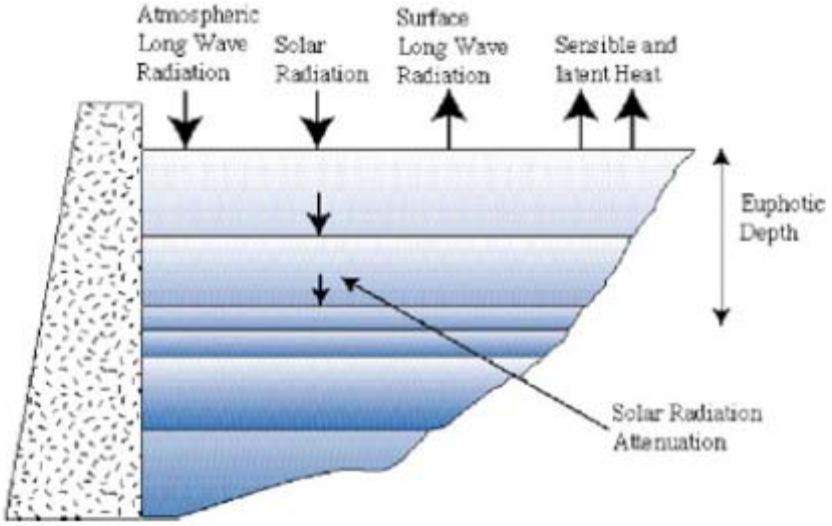


Figura 20: intercanvis de fluxos energètics a la superfície.

2.3.4.1 Flux d'energia a la superfície

Determinació del flux de radiació solar d'ona curta

El 55% de la radiació d'ona curta incident és no penetrativa, amb la qual cosa és absorbida o emesa per la capa superficial. La resta, el 45%, és penetrativa i, per tant, es distribueix a través de la columna d'aigua. La radiació solar d'ona curta s'assimila a una distribució sinusoïdal, centrada al migdia. Si usem un pas de temps d'un dia, l'energia total per unitat d'àrea per un període de 24 hores, Q_{sw}(total) és calculada com el 45% de l'energia (equació 23):

$$Q_{sw(total)} = \int_{t_{SR}}^{t_{SS}} A\sin(\omega t - \beta)dt \qquad (23)$$

on t_{SR} és la hora en què surt el sol i el t_{SS} és l'hora en que es pon el sol.

Els termes de l'equació 23 es descriuen de la següent manera:

$$\omega = \frac{\pi}{N_d \gamma} \qquad (24)$$

on N_d és la duració d'un dia (en segons) i γ és la fracció del dia amb sol (que està en funció de la latitud i l'època de l'any)

$$\gamma = \frac{t_{SS} - t_{SR}}{N_d}; \qquad 0 \leq t_{SR} < t_{SS} < N_d \qquad (25)$$

$$A = \frac{\omega Q_{sw(total)}}{2} \tag{26}$$

Així, l'energia dipositada per unitat d'àrea entre els temps t1 i t2 (tsr<t1<t2<tss) és:

$$Q_{sw(total)}(t_1, t_2) = A \int_{t_1}^{t_2} \sin(\omega t - \beta) dt \tag{27}$$

que integrant és:

$$Q_{sw(total)}(t_1, t_2) = \frac{1}{2} Q_{sw(total)} \left[\cos(\omega t_1 - \beta) - \cos(\omega t_2 - \beta)\right]$$

Aquesta és la radiació total per unitat d'àrea entre t1 i t2, hem de tenir en compte però l'efecte de l'albedo de l'aigua, per tant, tenim que:

$$Q_{sw(total)}(t_1, t_2) = \left(1 - r_a^{(sw)}\right) Q_{sw(total)}(t_1, t_2) \tag{28}$$

on r_a^{sw} és en funció de l'hemisferi en el que estiguem.

També hem de tenir en compte l'absorció de la llum per part de l'aigua, és a dir, la llei de Lambert-Beer, una funció exponencial de degradació de l'energia:

$$Q_x(t_1, t_2) = Q_{sw}(t_1, t_2) e^{-\eta_A x} \tag{29}$$

On x és la profunditat mesurada des de la superfície (l'espessor recorregut per la llum) i η_A és el coeficient d'atenuació de la llum. Aquest es mesura empíricament (veure capítol 2.2.12).

Així, si volem saber l'energia que passa d'una capa a l'altre hem d'agafar el 45% de la radiació incident, corregir-ne l'albedo i descomptar-li el que hagi absorbit la capa anterior:

$$Q_{j-1} = Q_j - \Delta Q_j \tag{30}$$

On ΔQ_j és el que s'ha absorbit a la capa j:

$$\Delta Q_j = Q_j - Q_j e^{-\eta A \Delta z_j} = Q_j (1 - e^{-\eta A \Delta z_j}) \tag{31}$$

on $\Delta z_j = z_j - z_{j-1}$ ($z_0 = 0, z_N = H$)

Determinació del flux de radiació solar d'ona llarga (no penetrativa)

Depenent de la disponibilitat de dades meteorològiques que es tingui es pot calcular de varies maneres: a partir de la radiació d'ona llarga incident, de la radiació d'ona llarga neta o del cloud-cover (tant per u de cel cobert a causa dels núvols).

En el nostre cas ho farem a partir de les condicions atmosfèriques, usant la fracció del cloud-cover [0,1].

La radiació d'ona llarga neta incident a la superfície de l'aigua es pot estimar com

$$Q_{lw(rad)} = \left(1 - r_a^{(lw)}\right) Q_{lw(air)} \tag{32}$$

on $r_a^{(lw)}$ és l'albedo de la radiació d'ona llarga, s'agafa el valor constant = 0.03 (Henderson-Sellers, 1986).

$$Q_{lw(air)} = \left(1 + 0.17C^2\right) \epsilon_a(T_a)\sigma T_a^4 \tag{33}$$

On

El sufix *a* es refereix a les propietats de l'aire i

$$\epsilon_a(T_a) = C_\epsilon T_a^2$$

on $C_\in = 9.37 \cdot 10^{-6} K^{-2}$

Per tant, la radiació d'ona llarga neta és:

$$Q_{lw(rad)} = \left(1 - r_a^{(lw)}\right) \left(1 + 0.17C^2\right) \epsilon_a(T_a)\sigma T_a^4 - \epsilon_w \sigma T_w^4 \tag{34}$$

on ε_w és l'emissivitat de la superfície de l'aigua (0.96), σ és la constant de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5.6697 \cdot 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}$), T_w és la temperatura de l'aigua superficial (de la capa de la superfície) i *C* és la fracció de cloud cover.

En el nostres cas, el cloud cover tampoc es una dada que ens donin les estacions meteorològiques. Per tal de calcular-lo a partir de la latitud i de la radiació d'ona curta usarem les equacions que s'exposen a continuació.

De la relació empírica següent (equació 36) podem expressar la radiació d'ona curta en funció de la latitud i el cloud cover.

$$R_G = \int_{t_m - 0.5d_s}^{t_m + 0.5d_s} R_g dt = R_A\left(0.29\cos\lambda + 0.52 I_n\right) \tag{36}$$

On λ és la latitud, I_n és la fracció del cloud cover, R_g és la radiació solar màxima al migdia, R_G és la radiació solar integrada en un dia, t_m és la hora del migdia, t_s és el temps entre que surt el sol i que es pon i R_A és la radiació solar diària en absència d'atmosfera. Per calcular-la podem usar l'expressió:

$$R_A = S_0 r_s\left[\frac{d_d}{\pi}\cos\lambda\cos\delta\sin\left(\frac{\pi d_s}{d_d}\right) + d_s\sin\lambda\sin\delta\right] \tag{37}$$

On S_0 és la constant solar (1376 $J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$), r_s és la relació entre la distància mitja de la terra all sol en un moment determinat, d_d és la duració d'un dia (=86400 s) i δ és la declinació del sol. Els valors d_d, r_s i δ es calculen de la següent manera:

$$d_s = \frac{d_d}{\pi}\operatorname{acos}(-\tan\lambda\tan\delta) \tag{38}$$

$$r_s = 1.00011 + 0.03422\cos\left(2\pi\frac{t-t_0}{d_a}\right) + 0.00128\sin\left(2\pi\frac{t-t_0}{d_a}\right) +$$

$$+0.000179\cos\left(4\pi\frac{t-t_0}{d_a}\right) + 0.000077\sin\left(2\pi\frac{t-t_0}{d_a}\right) \tag{39}$$

$$\delta = -\delta_{\max}\sin\left(2\pi\frac{t-t_s}{d_a}\right) \tag{40}$$

On d_a és la duració d'un any (=365.241 dies = 3.15568×10^7 s), t_0 és el temps del dia 1 de gener (l'inici), t_s és el temps quan comença la tardor (el dia 21 de setembre a l'hemisferi nord) i δ_{max} és la declinació màxima del sol (= 0.4119 rad = 23.26º).

Determinació del flux de calor latent (no penetrativa)

El flux de calor perdut per l'evaporació ve donat per l'expressió següent:

$$Q_{lh} = \min\left\{0, \frac{0.622}{P} C_L \rho_A L_E U_a \left[e_a - e_s(T_s)\right] \Delta T\right\} \tag{41}$$

on P és la pressió atmosfèrica en hPa, C_L es el coeficient de transferència de calor latent ($= 1.3 \cdot 10^{-3}$) per a la velocitat del vent a una altura de referència de 10m, ρ_A la densitat de l'aire en $kg \cdot m^{-3}$, L_E el calor latent d'evaporació de l'aigua ($= 2.453 \cdot 10^{-6} J / kg$), U_a la velocitat del vent a una altura de referència de 10m en m / s, e_a la pressió de vapor de l'aire en hPa i e_s la pressió de vapor de saturació a la temperatura de la superfície de l'aigua T_s en hPa.

La pressió de vapor de saturació e_s es calcula amb la formula de Magnus-Tetens:

$$e_s(T_s) = \exp\left[2.3026\left(\frac{7.5 T_S}{T_S + 237.3} + 0.7858\right)\right] \tag{42}$$

on T_s es en graus Celsius i e_s en hPa.

Així, **resumint el flux d'energia superficial**:

Del 100% d'energia solar que incideix a la superfície de l'aigua:

- El 45% ($\lambda < 700nm$): longitud d'ona curta, energia que penetra a través de la columna d'aigua.
- El 55% ($\lambda > 700nm$): no penetrativa, es queda a la capa superficial. Són: la radiació de longitud d'ona llarga, el calor sensible i el calor latent.

2.3.4.2 Flux de massa a la superfície

La variació de massa deguda al flux de la calor latent es calcula com:

$$\Delta M_N(lh) = \frac{-Q_{lh} A_N}{L_v} \tag{43}$$

on A_N és l'àrea superficial de la capa de la superfície i L_V és la calor latent de vaporització de l'aigua.

I la variació de massa deguda a la pluja, assumint que les propietats de l'aigua son les mateixes al llarg de tota la capa superficial. Per dades diàries, l'entrada d'aigua de pluja per a cada pas de temps serà:

$$r_h = R_h \frac{\Delta t}{N_d} \tag{44}$$

on R_h és la pluja diària total.

Així, la variació de massa a la capa superficial és:

$$\Delta M_n^{(rain)} = \rho_N A_N r_h \tag{45}$$

Per tant, la variació total de massa a la capa superficial per un període de temps Δt és:

$$\Delta M_n = \Delta M_n^{(lh)} + \Delta M_n^{(rain)} \tag{46}$$

En el model doncs, el canvi de massa és degut a l'evaporació i a la precipitació d'aigua pura.

2.3.4.3 Flux de moment a la superfície

El model usa una velocitat crítica (U_{cr} = 3m/s) per sobre de la qual es considera que el vent provoca moviment a la capa superficial. Així, l'intercanvi de moment degut al vent comença només quan se supera aquesta velocitat crítica, $U_a > U_{cr}$. Mentre això no passa les velocitats a les capes és de zero. Una vergada però superada la velocitat crítica, la velocitat a la capa superficial es calcula de la manera següent (equació 47):

$$U_N = \frac{u_*^2}{\Delta Z_N} \Delta t \tag{47}$$

La velicitat de cisalla u_* es calcula a partir de la velocitat del vent:

$$U_* = \left(\frac{C_d \rho_a}{\rho_N} \right)^{1/2} U_a \tag{48}$$

On C_d = 1.3x10^{-3}, ϱ_N és la densitat de la capa superficial, ΔZ_N és el gruix de la capa superficial, ϱ_a = 1.2·10^{-3} kg·m^{-3} (la densitat de l'aire) i U_a la velocitat del vent a una altura de referència de 10m.

Així, per a un temps posterior, la velocitat de la capa superficial és:

$$U_N(t+\Delta t) = U_N(t) + \frac{u_*^2}{\Delta Z_N}\Delta t \tag{49}$$

Això durarà fins que se superi un temps determinat, el temps de perióde de cisalla (T_{sp}).

$$T_{sp} = \min\left(\frac{T_i}{4}, T_{\max,sp}\right) \tag{50}$$

On Ti és:

$$T_i = \frac{A_N^{1/2}}{2c} \tag{51}$$

On $A_N^{1/2}$ és la conca a escala de longitud i c és:

$$c = \sqrt{\frac{g}{\rho_{hypo}}\left(\rho_{hypo} - \rho_{epi}\right)\left(\frac{\Delta z_{epi}\Delta z_{hypo}}{\Delta z_{epi} + \Delta z_{hypo}}\right)} \tag{52}$$

I,

$$T_{\max,sp} = \min\left(T_{limit}, T_{cor}\right)$$

On T_{cor} és un període basat en l'efecte de Coriolis:

$$T_{cor} = \frac{N_d}{\sin\theta} \tag{53}$$

On θ és la latitud, N_d els segons d'un dia i T_{limit} el temps màxim per el període de cisalla permès per el model, que son 7 dies.

Si, una vegada superat aquest temps crític T_{sp} el vent continua estant per sobre del valor crític, la velocitat de la capa es posarà a zero, i l'algoritme començarà de nou com si fos un nou event de vent. Si, en canvi, el vent disminueix per sota

del valor crític mentre no s'ha acabat encara el període T_{sp} la capa continuarà augmentant la seva velocitat fins que s'esgoti el T_{sp}.

Les velocitats de les capes inferiors a la superficial son calculades a partir de l'algoritme d'ajuntar les diferents capes (explicat en el capítol següent).

2.3.5 Algoritme de mescla de la capa superficial

2.3.5.1 Mecanismes

Hi ha tres mecanismes per fer la mescla de la capa superficial en DYRESM:

1. Convecció: on s'allibera energia al disminuir l'energia potencial resultat del descens d'una capa mes densa a un nivell mes baix.
2. Agitació: on l'energia del vent és aplicada sobre la capa superficial
3. Cisalla: on l'energia cinètica és transferida de les capes superiors a les inferiors en la columna d'aigua.

2.3.5.2 Energia

L'energia cinètica turbulent és introduïda a la capa de mescla superficial per mitjà de la mescla convectiva (KE_{conv}), agitació del vent (KE_{stir})i mescla de cisalla (KE_{shear}) usant les següents parametritzacions:

$$KE_{conv} = \eta_p \rho_N A_{N-1} w_*^3 \Delta t \tag{54}$$

$$KE_{stir} = \eta_s \rho_N A_{N-1} u_*^3 \Delta t \tag{55}$$

$$KE_{shear} = \frac{\eta_k}{2} \frac{M_N M_{N-1}}{M_N + M_{N-1}} (U_N U_{N-1})^2 \tag{56}$$

On η_p, η_s i η_k son coeficients d'eficiència, ϱ_N és la densitat de la capa, A_i és l'àrea de la superficie de la capa, M_i la massa de la capa, U_i la velocitat de la capa i Δt el pas de temps del model. Les capes s'indexen des de i=1 de la capa de fons, fins a i=N a la superfície. La velocitat de turbulència, w_*^3 deguda a la bolcada convectiva és donada per l'equació (Imberger i Patterson, 1981):

$$w_*^3 = \frac{g}{\rho_N \Delta t}\left\{\sum_{i=K}^{N}\frac{\rho_i\left(h_i - h_{i-1}\right)\left(h_i + h_{i-1}\right)}{2} - \frac{\left(h_N - h_{K-1}\right)}{2}\sum_{i=K}^{N}\rho_i\left(h_i - h_{i-1}\right)\right\} \quad (57)$$

On h_i és l'altura de la capa *i* i K és la última que es mescla durant l'estabilització de la densitat.

u_*^3 és la velocitat de cisalla de la superfície deguda al vent i és donada per l'expressió:

$$u_* = \sqrt{\frac{C_D \rho_a}{\rho_w} U_H^2} \quad (58)$$

On C_D és el coeficient d'arrossegament superficial determinat usant el procediment iteratiu de Hicks (1975) i U_H és la velocitat del vent a l'altura H per sobre de la superfície de l'embassament mesurada a cada pas de temps.

La topografia del terreny pot reduir els vents a la superfície de l'aigua, sobretot als contorns de l'embassament, per aquest motiu s'ha introduït el concepte d'àrea efectiva:

$$A_E = A_N \tanh\left(\frac{A_N}{A_C}\right) \quad (59)$$

On A_C és l'àrea crítica de Xenopoulos i Schindler (2001) i és aproximadament 10^7 m^2. Així, usant aquesta àrea efectiva, tenim que el moment de transferència des de la superfície és:

$$U_N(t + \Delta t) = U(t) + \frac{u_*^2 A_E \Delta t}{V_N} \quad (60)$$

On V_N és el volum de la superfície de mescla de la capa que rep el moment. El moment és conservat durant les capes, a mesura que anem cap a profunditats mes grans, i finalment és usat per determinar en KE_{shear}.

2.3.5.3 Mètode

El mètode de mescla segueix el següent algoritme:

- En cada pas de temps la rutina de mescla de capes superficials (SML) calcula l'energia potencial necessària per mesclar les capes N i N-1, PE_{mix}, que es calcula mitjançant la següent expressió:

$$PE_mix = g\left[(M_N + M_{N-1})\zeta^*_{N-1} - (M_N\zeta_N + M_{N-1}\zeta_{N-1})\right] \quad (61)$$

On *zi* és el centre de masses de la capa *i* i l'asterisc significa les propietats de la nova capa combinada després de la mescla.

- Si $PE_{mix}<0$, les capes N i N-1 s'uneixen per formar una nova capa amb índex N=N-1, i aquest procediment segueix mentre $PE_{mix}\leq 0$.
- Després es calcula l'energia cinètica turbulent disponible, donada per $KE_{avail}= KE_{conv}+KE_{stir}$, i si $KE_{avail}\leq PE_{mix}$ llavors l'algoritme SML segueix mirant la resta de capes i a cada capa li resta l'energia KE_{avail} a la PE_{mix} necessària.
- Quan $KE_{avail}< PE_{mix}$ per primera vegada el moment de la superfície de la capa s'actualitza i KE_{avail} és augmentada amb KE_{shear}.
- La condició $KE_{avail} \leq PE_{mix}$ és avaluada de nou i si segueix essent certa en les capes profundes, KE_{avail} augmenta en KE_{shear} a cada interfase de capes.
- Quan $KE_{avail} < PE$ mix per segona vegada, la mescla s'atura i cada KE_{avail} remenent és guardada per ser usada en el següent pas de temps.
- Si la rutina troba el fons de l'embassament abans que es doni la condició de $KE_{avail} < PE_{mix}$ l'energia remenen es perd.

2.3.6 Dinàmica de les entrades

Les entrades en el DYRESM poden ser de dos tipus: superficials o subsuperficials. En el nostre cas només tenim entrades de rius, per tant, només tindrem en compte els fluxos superficials.

L'entrada d'un riu a l'embassament es modela com la inserció d'un volum dins de capes existents d'una determinada altura. Si el volum de la capa esdevé excessiu (per sobre del límit establert per DYRESM) la capa es dividirà en noves capes fins a tenir uns volums correctes. L'increment de volum d'aquestes capes fa que totes es moguin cap amunt, de tal manera que per tenir el mateix volum hauran de reduir la seva altura, per tal d'ajustar-se a la morfologia de l'embassament.

Pas 1: inicialització

- Les propietats del riu, volum Q, temperatura T, salinitat S i la densitat ρ son llegides. La densitat es calcula amb l'equació (19) de la UNESCO. Llavors aquesta densitat és comparada amb la densitat de la capa superficial.

- Si $\rho_{inflow} \leq \rho_{surface}$ llavors tot el volum serà afegit a sobre de la capa superficial i es crearà una nova capa superficial amb unes propietats noves.
- Si $\rho_{inflow} > \rho_{surface}$ llavors l'aigua s'enfonsa en l'embassament i haurem de fer càcluls d'arrossegament d'aquesta.

Pas 2: càlculs d'arrossegament:

Per cada volum d'aigua que entra hem de calcular l'aigua adjacent que arrossega, ΔQ (equació 62), i l'hem d'afegir al volum d'aigua de l'entrada, Q. Es calcularan les noves propietats i es compararà la densitat d'aquesta massa d'aigua amb la de la capa que tingui immediatament a sota. Si la densitat de l'entrada és menor es crearà una nova capa amb aquesta aigua. Sinó, el procés es repetirà fins que l'aigua de l'entrada arribi a neutralitzar-se o arribi al fons de l'embassament, on es crearà una nova capa amb l'aigua de l'entrada mes tota la que hagi anat arrossegant.

$$\Delta Q_{alq} = Q_{alq}\left[\left(\frac{h}{h_{prev}}\right)^{5/3} - 1\right] \tag{62}$$

On ΔQ_{alq} és la quantitat d'aigua arrossegada per l'aigua d'entrada, Q_{alq} és l'aigua d'entrada, h_{prev} es el gruix frontal de la capa prèvia i h el gruix frontal de la capa actual, després de l'arrossegament.

Pas 3: Inserció:

Quan l'aigua d'entrada arriba al seu nivell de neutralitat, és insertada instantàniament com a una nova capa a aquesta altura. L'estructura de capes és llavors comprovada per la mescla de capes (segons les densitats).

2.3.7 Dinàmica de les sortides

Podem tenir dos tipus de sortida: a través de preses o bé per sobreeixidors.

2.3.7.1 Sortides per comportes

Per cada sortida se segueix el següent algoritme:

1. Es determina el nivell de la sortida i la quantitat que s'ha d'extreure Q es treu de la capa adjacent a aquesta sortida.

2. Si Q és mes gran que el volum d'aquesta capa l'aigua es traurà de la capa que està immediatament per sobre d'aquesta fins que el volum Q necessari sigui extret de la columna d'aigua.

3. L'estructura de capes es re-determina després de les alteracions de cada capa.

2.3.7.2 Sobreeixidor

Tota l'aigua que està per sobre del nivell de cresta es treu de l'aigua de la capa superior. Pot ser només una capa o més d'una, en el cas de ser més d'una es trauran totes les que hi hagi fins que l'altura de la capa superior sigui igual a l'altura de la cresta.

2.3.7.3 Propietats de l'aigua de sortida

Les propietats de la l'aigua de sortida seran les mateixes que les de la capa de la qual s'ha extret l'aigua, en el cas que siguin vàries capes es farà la mitja de les propietats.

2.3 Mescla en profunditat

Per sota de la capa superficial de mescla els gradients de densitat varien entre molt forts en el metalimni i dèbils en l'hipolimni, que té un efecte estabilitzador en la columna d'aigua restringint les mescles verticals a nivells molt petits.
Els processos de mescla que es donen en les profunditats dels embassaments i llacs son molt complicats. Degut a la dificultat de modelació en DYRESM només es tindran en compte els processos següents:

1. Mescla interna
2. Mescla de la capa del límit bentònic

Aquests processos no es calculen a cada pas de temps sinó que es fan només una vegada al dia (a mitjanit, al començament de cada dia).

2.4.1 Mescla interna

Compren dos mecanismes de mescla junts: la difusió molecular i la mescla per cisalla.

Per cada capa una porció calculada del volum es treu i es passa a la capa de immediatament a sobre. De la mateixa manera, el mateix volum de la capa de sobre és mesclat a la capa actual, la d'interès. Aquest procés continua des del fons fins a la part superior de la columna d'aigua.

2.4.2 Mescla de la capa del contorn bentònic (BBL)

L'energia cinètica disponible per barrejar l'aigua adjacent als contorns es determina de les velocitats de cisalla del fons dels sediments. El fluid que entra a la capa del contorn bentònic es tracta de manera separada a l'aigua de la capa interna, produint un model pseudo 2-dimensional.

2.4.3 Mètode de solució

El BBL i la mescla interna es fan una vegada al dia, al començament del dia. El DYRESM fa servir el Lake Number (L_N) i les freqüències de flotabilitat (N^2) de la columna d'aigua per tal de determinar la quantitat d'aigua a mesclar d'una capa a una altre. El L_N es calcula una vegada al dia amb els valors diaris mitjos dels paràmetres i l'N^2 es calcula a als contorns de totes les capes de la columna d'aigua.

El volum d'aigua transferida d'una capa *i* a una altre capa *i+1* i, simultàniament, de la capa *i+1* a la capa *i* és:

$$F_i^T = \frac{200 N_i^2 A_i K_M \Delta t}{L_N N_{MAX}^2 \left(\frac{\delta_i + \delta_{i+1}}{2}\right)} \tag{63}$$

On Δt és el pas de temps, N_i és la freqüència de flotabilitat determinada entre les capes *i* i *i+1*, KM es la difussivitat molecular de la calor i δi i $\delta i+1$ és el gruix de les capes. L'objectiu de normalitzar-ho respecte la freqüència de flotabilitat màxima (N_{MAX}^2) és d'assegurar que la mescla interna es maximitza quan hi ha termoclina. El coeficient 200 ha estat determinat amb una relació entre estimacions de camp de la difussivitat i el L_N en una sèrie de llacs (Yeates i Imberger, 2003).

Aquest volum total és després divertit entre l'intercanvi BBL, F_i^B, i l'intercanvi intern, F_i^I, mitjançant l'expressió:

$$F_i^I = \begin{cases} \frac{F_i^T \tanh(B_N)(L_N - 1)}{L_N}, & L_N > 1 \\ 0, & L_N \leq 1 \end{cases}$$

Amb $F_i^B = F_i^T - F_i^I$, sempre.

Així, amb aquesta estructura de pseudo dimensionalitat, cada capa té dues parts diferenciades: la cel·la del contorn (BC_i) i la cel·la interna (IC_i). Si la capa del contorn bentònic, BBL, augmenta, l'aigua es desplaçarà de la cel·la IC_i a la BC_i i si decreix al revés.

Quan una capa és arrossegada a la zona superficial de mescla la capa de contorn bentònic és reajustat a zero i el volum de la cel·la BC_N és transferit a la cel·la IC_N (el subíndex N fa referència a que ens estem referint a la capa superficial).

Tot i així, durant la partició o fusió de capes les cel·les internes i les cel·les de contorn romanen independents, es comuniquen només amb les seves anàlogues adjacents. Les entrades son insertades inicialment sense volum d'aigua de contorn bentònic i les sortides i les pèrdues per arrossegament es divideixen entre les cel·les internes i les BBL.

Els volums F_i^B i F_i^I es transfereixen des de les cel·les BC_i a les BC_{i+1} i IC_i a IC_{i+1} respectivament, començant des de la capa de fons i acabant a la capa N de la superfície. Simultàniament fluxos d'igual volum son retornats en el sentit oposat, de les capes de dalt a les de baix, de tal manera que el volum total de les capes no es veu afectat. A la capa superficial, N, no hi ha capa de contorn bèntic i el flux de BC_{N-1} va directament a IC_N.

2.4.4 Altura de la capa de contorn bèntic (BBL)

L'altura de la capa de contorn bèntic és recalculada una vegada al dia a partir de l'energia cinètica produïda als contorns deguda a la força de cisalla del fons i avaluant l'altura d'aigua que pot ser arrossegada dins la capa BBL. ES calcula al final de cada dia usant la parametrització:

$$h_b(t+\Delta t)^3 = h_b(t)^3 + \frac{6C_k^* u_*^{b^3}}{N_i^2}\Delta t \qquad (64)$$

On C_k^*=0.23 és l'eficiència de la generació de l'energia cinètica turbulenta als contorns i u_b^* es la mitja diària de la velocitat de cisalla del fons. Aquesta velocitat és calcula a partir del coeficient d'arrossegament del fons entrat per l'usuari i estimant la velocitat de d'hipolimni a partir de la velocitat de la superfície usant la llei de conservació del moment.

L'altura de la capa de contorn bèntic és calculada per cada capa i el volum de la cel·la interna s'ajusta amb la informació batimètrica.

3. Resultats i discussió

3.1 Caracterització dels embassaments:

3.1.1 Avaluació de l'estat tròfic

Per definir l'estat tròfic d'un embassament s'utilitzen índexs calculats en base a diferents paràmetres. Un tipus d'avaluació consisteix en comparar unes dades obtingudes experimentalment amb uns valors fixos proposats per a cada rang d'estat tròfic.

Nosaltres usarem el mètode de la OECD (1982) que es basa en la mitjana anual de clorofil·la-a i la profunditat mitja anual de la visió del disc Secchi. D'acord a aquesta classificació l'embassament del Sancho és mesotròfic i el de l'Olivargas és eutròfic pel que respecta a la profunditat de visió del Disc Secchi i mesotròfic respecte els valors de clorofil·la-a (taula 4).

	Chla (mg/m3)	Chla max (mg/m3)	Secchi (m)
Oligotròfic	≤2.5	≤8	≥6
Mesotròfic	2.5-8.0	8.0-25.0	6.0-3.0
Eutròfic	8.0-25.0	25.0-75.0	3.0-1.5
Hypertròfic	≥25	≥75	≤1.5
Olivargas (mitjana hivern)	3.99	5.37	2.01
Olivargas (mitjana estiu)	2.92	6.38	3.23
Sancho (mitjana hivern)	3.00	4.56	3.34
Sancho (mitjana estiu)	2.61	14.13	4.72

Taula 4: Valors mitjos dels mostrejos de l'any 2009.

Els valors obtinguts de DBO_5 i DQO en ambdós embassaments (al llarg dels diferents mostrejos) son molt baixos (<3mgO_2/L de DBO i <10mgO_2/L de DQO).

Els valors més alts els trobem a les campanyes d'estiu. Aquests valors de DBO ens indiquen que tenim poca matèria orgànica biodegradable que sigui consumida pels microorganismes no fotosintètics. Els de DQO que tenim poca quantitat de substàncies orgàniques i inorgàniques oxidables.

Les concentracions de TOC i DOC en els dos embassaments ens revelen també que l'Olivargas és mes productiu que el Sancho. Té una concentració mes elevada de carboni orgànic en l'embassament tot i que els rius que li aporten aigua no tenen una quantitat de DOC major que la de l'embassament (taula 5). La concentració de TOC i DOC son pràcticament iguals per tant podem dir que tot el carboni orgànic que hi ha està dissolt i molt poc particulat.

Embassament	Punt de mostreig	Profunditat de la mostra (m)	TOC mg/L	DOC mg/L
Sancho	S01	2	3.2	3.24
		15	3.42	3.12
		30	4.25	3.74
		en contacte amb els sediments	6.1	5.06
Sancho	S02	2	3.99	3.11
		15	3.64	3.05
		30	4.23	3.8
		en contacte amb els sediments	4.29	4.47
Sancho	S04	2	3.25	3.18
		20	3.8	2.93
		en contacte amb els sediments	4.71	3.13
Sancho	S07	2	2.5	2.45
		en contacte amb els sediments	3.65	3.1
Sancho	S08	en contacte amb els sediments	4.72	3.7
Sancho	S09	2	2.53	3.06
		en contacte amb els sediments	6.48	5.51
Sancho	S11	2	3.09	3.08
		en contacte amb els sediments	4.06	3.17
LV01	LV01	2	5.73	5.64
		12	5.26	5.81
		25	4.79	4.44
		en contacte amb els sediments	30.62	27.93
LV01	LV05	2	6.57	5.68
		12	6.15	5.37
		17	5.35	4.55
		en contacte amb els sediments	6.65	4.81
LV12	LV12	2	4.11	4.04
		en contacte amb els sediments	7	6.09
LV12	LV14	2	3.84	3.76
		en contacte amb els sediments	10.49	9.89
LV12	LV15	1	4.14	3.49
		en contacte amb els sediments	4.42	4.27
Riu Meca	ME01	a uns 30 cm de la superfície	4.86	4.7
Riu Herrerito	HE01	a uns 30 cm de la superfície	3.65	3.64
Riu Peces	PE01	a uns 30 cm de la superfície	2.97	3.19
Rivera Olivargas	RLV01	a uns 30 cm de la superfície	4.7	4.07

Taula 5: Valors de TOC i DOC de la campanya de mostreig del gener del 2010.

3.1.2 Perfils fisicoquímics i processos geoquímics

Tots els paràmetres fisicoquímics mostren una estratificació en la columna d'aigua durant la major part de l'any, excepte durant l'hivern en que hi ha una homogeneïtzació de tots els paràmetres (turnover). Segons s'ha explicat a l'apartat 1.1.3, el paràmetre mes important que controla la barreja de l'aigua és l'altura relativa, Z_{rel}, . Segons la classificació de Wetzel (2001) si aquest valor és inferior a 2 l'embassament té característiques holomíctiques. Això significa que es produeix un *overturn* a l'any.

En el nostres cas tenim:

Sancho: **Zrel = 1,61** (A0=4,27 km2 ; Zm = 37,5m)
Olivargas: **Zrel = 1,85** (A0=2,40 km2 ; Zm = 32,3m)

Així, segons aquesta classificació i, constatant-ho amb els nostres resultats (Figura 21), els dos embassaments tenen un comportament holomíctic i la barreja completa de l'embassament es dona al gener i part del febrer.

Les diferències mes significatives dels paràmetres fisicoquímics dels dos embassaments son les següents:

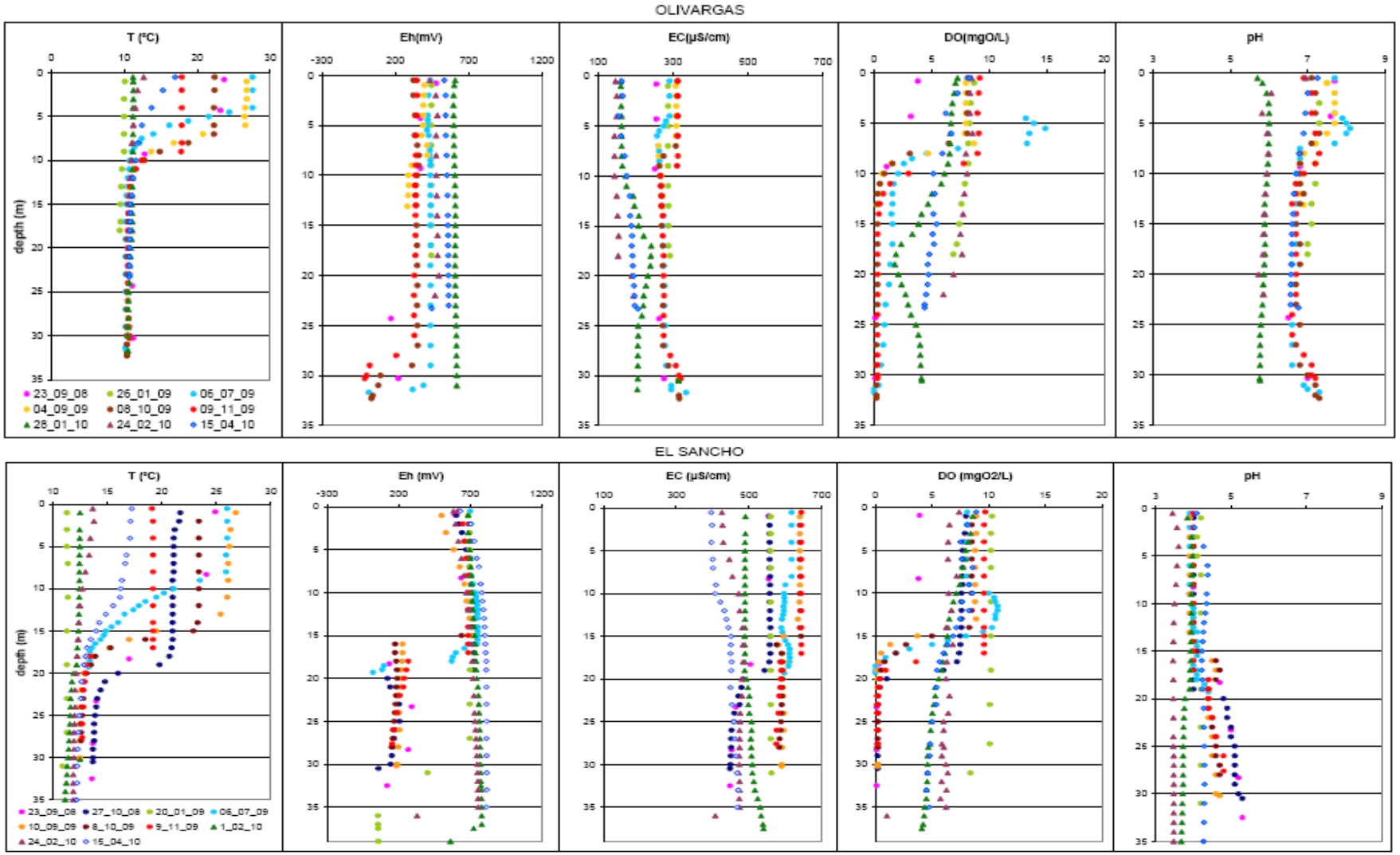
3.1.2.1 Profunditat de la termoclina:

Anomenem termoclina a la davallada brusca de la temperatura. En el Sancho aquesta és troba a una profunditat major que en l'Olivargas. Això significa que l'Olivargas és mes estable que el Sancho, és a dir, que és mes difícil de barrejar-ne la seva aigua.

L'estabilitat d'un embassament depèn de varis factors, entre ells:

1. L'absorció directa de l'energia solar

En un embassament mes clar l'energia solar podrà arribar a mes profunditat perquè no s'absorbirà tant aviat com en un altre que sigui menys transparent. La transparència dels embassaments es por mesurar amb el Disc Secchi (veure capítol 2.2.12).



Taula 21: Perfils verticals dels paràmetres fisicoquímics dels embassaments Olivargas (a dalt) i Sancho (a baix).

El Sancho és molt mes transparent que l'Olivargas (taula 6), amb la qual cosa, suportaria el fet sigui menys estable i, per tant, la termoclina es trobi a mes profunditat. Al setembre la mitja de la profunditat del Disc Secchi disminueix degut a la productivitat planctònica.

Embassament	Mitja gener 09 (m)	Mitja setembre 09 (m)	Mitja gener 09 (m)
Olivargas	3.2	2	-
Sancho	4.5	3.3	5

Taula 6: Mitjana dels valors de profunditat de Disc Secchi de tots els punts de cada embassament.

2. La profunditat relativa

Com hem pogut comprovar en l'apartat anterior la profunditat relativa del Sancho és inferior a la de l'Olivargas. Això significa que la relació profunditat màxima/ superfície del Sancho es menor. De fet, per gairebé la mateixa profunditat màxima, el Sancho té el doble de superfície, amb la qual cosa necessita menys energia per barrejar-se.

3. L'acció del vent

L'acció del vent crea turbulències a la superfície de l'embassament que es transmeten a les capes inferiors.

Si comparem les velocitats mitges anuals del vent en ambdós embassaments podem veure com el Sancho està sotmès a una acció del vent molt mes forta:

$$\bar{v}_{sancho_2008} = 7.16 km/h$$
$$\bar{v}_{oli\,\mathrm{var}\,gas_2008} = 1.67 km/h$$

Hipòtesi que també reforça el fet que el Sancho sigui menys estable que l'Olivargas.

3.1.2.2 Conductivitat elèctrica (EC), potencial redox (Eh), oxigen dissolt (DO) i pH:

En el Sancho veiem que la oxiclina (on la concentració d'oxigen dissolt disminueix dràsticament fins a desaparèixer) està a la mateixa profunditat que la termoclina. Això significa que l'embassament no té pràcticament producció d'oxigen i que la concentració depèn del balanç amb l'atmosfera i de la temperatura.

En el cas de l'Olivargas succeeix pràcticament el mateix però durant els mesos de primavera i estiu podem observar que la oxiclina és mes profunda que la termoclina, la qual cosa ens indica que hi ha producció fotosintètica i que el balanç està parcialment controlat per l'activitat biològica.

Al perfil vertical del dia 6/07/09 (Figura 21) dels dos embassaments veiem un augment de l'oxigen dissolt en l'epilimni (boom de producció biològica), molt mes pronunciat en el cas de l'Olivargas. Aquest va acompanyat d'un augment de pH i uns disminució de la conductivitat elèctrica. Això és degut a la fotosíntesi (reaccions 65 i 66):

En l'Olivargas, que té un pH d'aproximadament 7 on l'espècie predominant del carboni és el bicarbonat la reacció és:

$$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CH_2O + O_2 \qquad (65)$$

Mentre que en el Sancho, on el pH és d'uns 4 i l'espècie predominant és el CO_2, tenim que:

$$CO_2 + 2H^+ \leftrightarrow CH_2O + \frac{1}{2}O_2 \qquad (66)$$

En el Sancho, durant l'estratificació tot l'oxigen de l'hipolimni és consumit per l'oxidació de la matèria orgànica. Degut a aquestes condicions reductores el potencial redox disminueix dràsticament, passant a estar controlat per un altre agent oxidant. Aquests canvis es podrien explicar a través de la reacció de Fe(III) dissolt i particulat, com ara la schwertmanita:

$$Fe_8O_8(OH)_{5.5}(SO_4)_{1.25} + 13.5H^+ + 2CH_2O \leftrightarrow 8Fe^{2+} + CO_2(aq) + 1.25SO_4^{2-} + 11.5H_2O \qquad (67)$$

Aquesta reacció explicaria també l'augment significatiu del pH a l'hipolimni (de pH 4 a 5.5).

En contacte amb els sediments, la sulfato reducció bacteriana, a mes la reducció del Fe (III), podria tenir lloc, explicant així els canvis que es veuen:

$$SO_4^{2-} + 2CH_2O + 2H^+ \leftrightarrow CO_{2(aq)} + H_2S + 2H_2O \qquad (68)$$

Aquesta reacció és novament consistent amb l'augment de pH. Degut a que l'espècie dominant a aquest pH (inferior a 6) és el CO_2 (aq) no veiem cap augment de la conductivitat.

Això és consistent amb els diagrames de pH-Eh (Figures 22 i 23), on podem veure com l'epilimni està bàsicament controlat per la reducció de Fe(III) (mostres encerclades en vermell). Tot i que a les mostres hi ha molta mes concentració de sulfat, aquest no és el que controla el potencial redox, ni tan sola a la part mes profunda.

Aquests diagrames han estat construïts amb el programa MEDUSA (Puigdomènech, 2004) i les concentracions que s'han usat son: la mitjana de l'hipolimni, en el cas del Fe, i la mitjana de tota la columna d'aigua en el cas del sulfat. Tota la informació química es presenta en el capítol següent, 3.2.

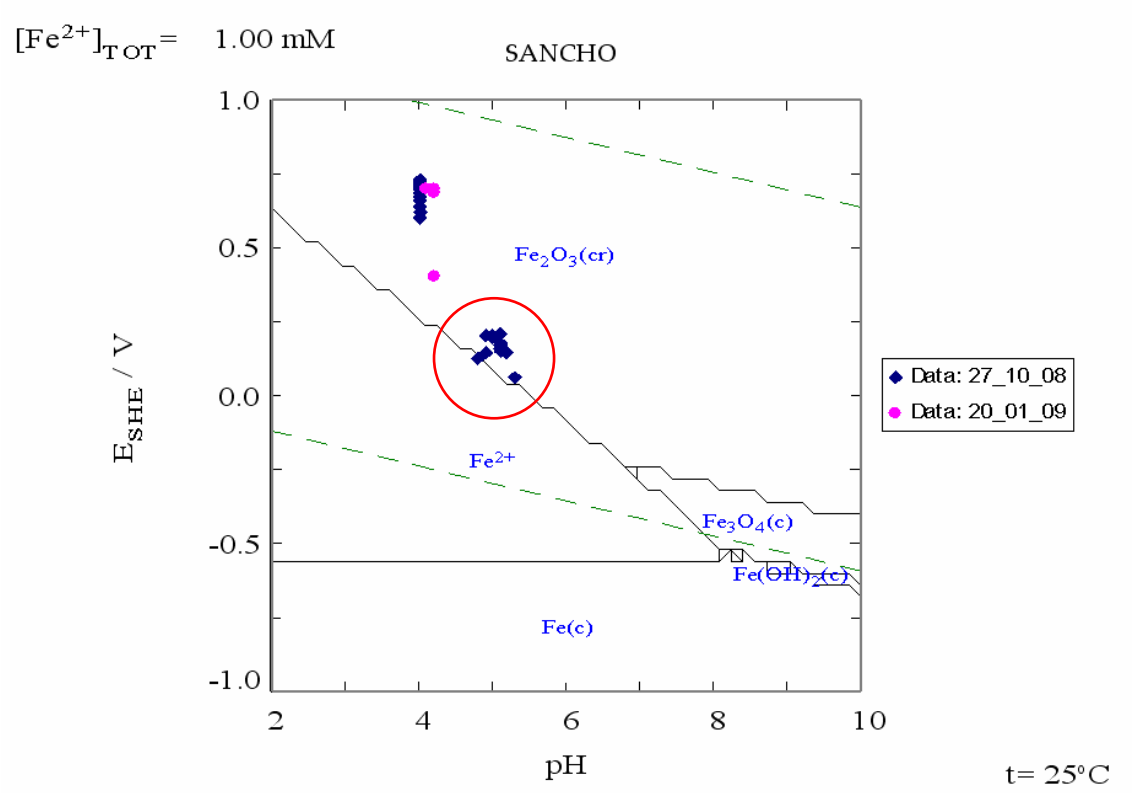


Figura 22: Diagrama pH-Eh per a una concentració de 1mM de Fe^{2+} de les mostres del Sancho.

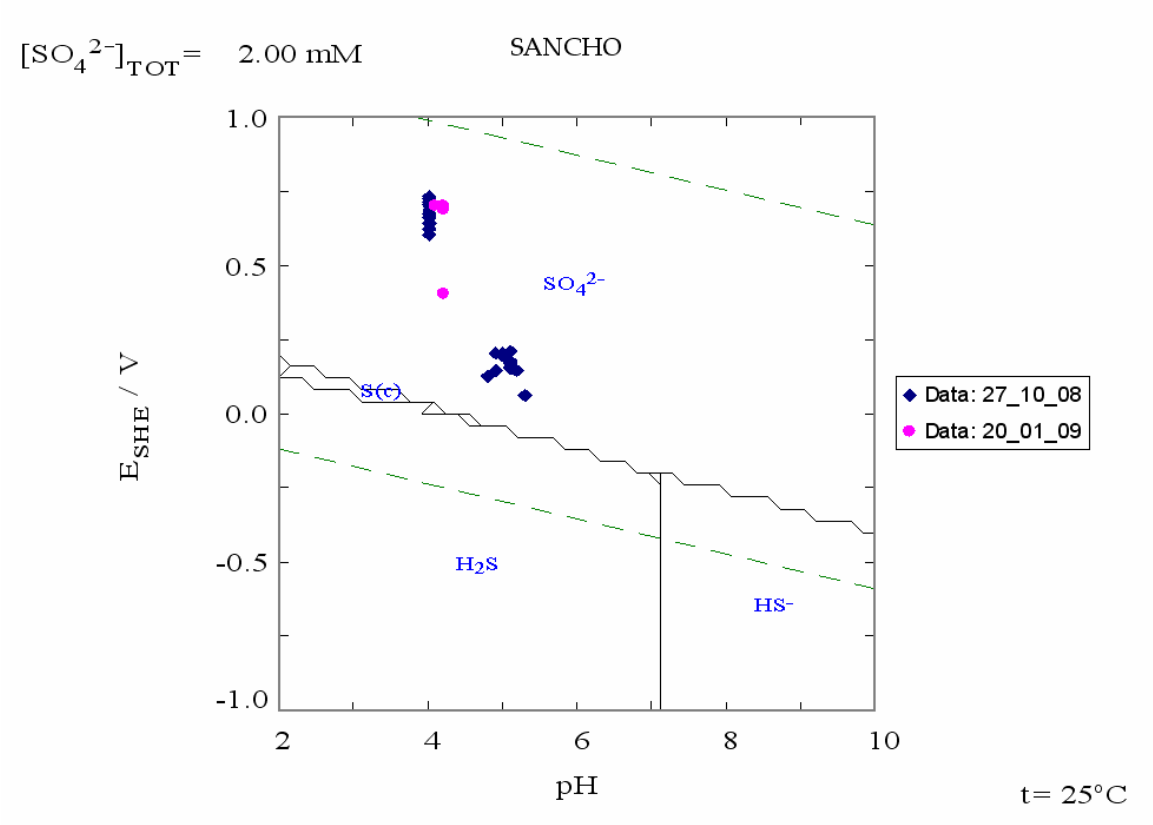


Figura 23: Diagrama pH-Eh per a una concentració de 2mM de sulfat de les mostres del Sancho.

L'Olivargas també té un hipolimni totalment anòxic durant l'estratificació. Tot i així, quan desapareix l'oxigen del sistema el redox no es veu afectat. Només varia en l'aigua que està en contacte amb els sediments. En aquesta aigua de fons tenim un augment de la concentració de Mn (passa de 1ppm a la resta de la columna d'aigua a uns 9 en l'aigua que està just en contacte amb els sediments) i també, en menys quantitat, del Fe (de 1ppm a uns 4ppm, de mitja). Aquests valors, i la resta de resultats químics seran comentats en el proper apartat, 3.2.

Les concentracions de Fe i Mn en l'aigua de fons podrien ser segudes a la reducció i re-dissolució dels oxihidròxids de Fe i Mn precipitats.

$$2Fe(OH)_3(s) + CH_2O + H^+ \leftrightarrow 2Fe^{2+} + HCO_3^- + 4H_2O \qquad (69)$$

$$2Mn_2O_3 + CH_2O + 3H^+ \leftrightarrow 2Mn^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O \qquad (70)$$

Aquestes dues reaccions son consistents amb l'augment del pH i de la conductivitat que s'observa en els perfils verticals (Figura 21).

Amb els diagrames Eh-pH veiem que ni el Fe ni el SO_4^{2-} semblen dominar el sistema redox (diagramas no representats). Com alternativa, el sistema redox

podria estar controlat pel manganès en tota la columna d'aigua, en l'aigua del fons quan el sistema està mes estratificat (juliol -novembre) que els punts s'allunyen una mica (encerclats en vermell) (Figura 24).

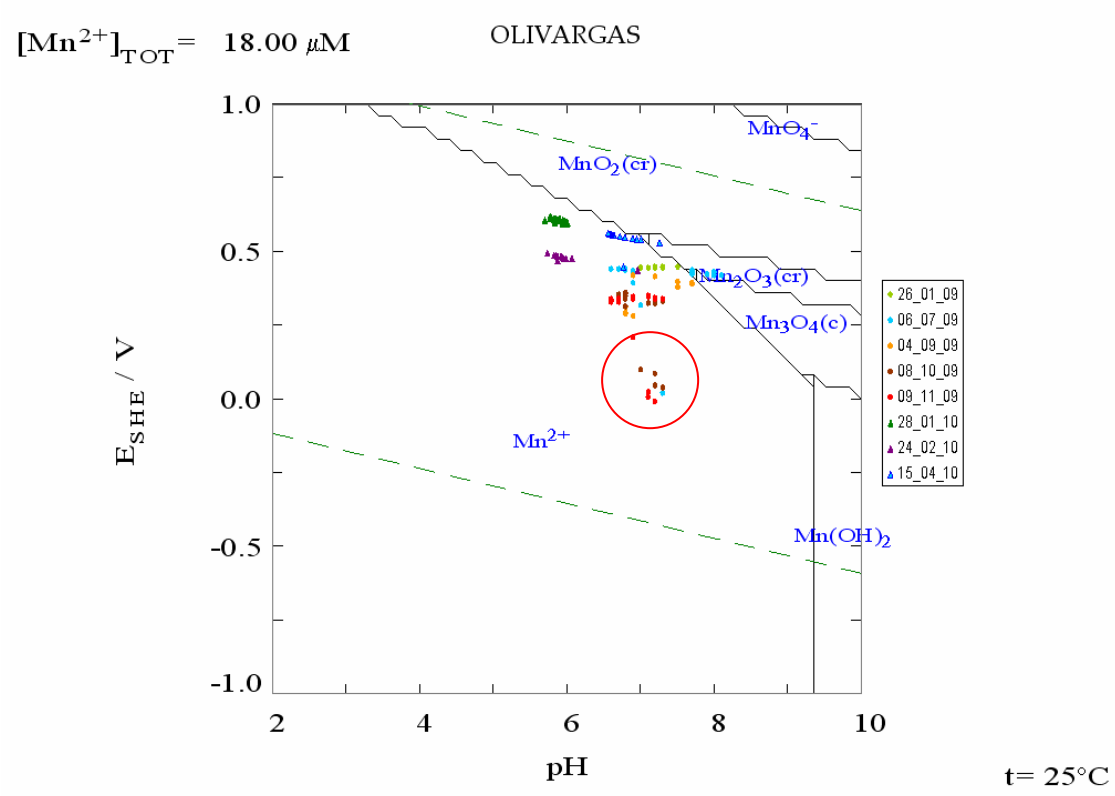


Figura 24: Diagrama pH-Eh per a una concentració de 18μM de manganès de les mostres de l'Olivargas.

Degut a que la concentració de sulfat és molt alta (≈200ppm) al Sancho la conductivitat elèctrica és molt superior a la del Olivargas, que en té una concentració molt inferior (≈80ppm).

Podem veure com la CE disminueix a mes de la meitat en les mostres d'hivern del 2009-2010 dels dos embassaments. Això és degut a les grans precipitacions que hi va haver aquest hivern passat que van desbordar totalment tots els rius de la província de Huelva.

3.1.2.3 Especiació d'As, Fe i S

Fe

L'especiació de Fe de les tres primeres campanyes de mostreig va donar resultats incoherents. A la última campanya es va aconseguir determinar de

manera correcte aquestes espècies. Podem concloure que tot el Fe present a la columna d'aigua és Fe(II) (Taula 7).

Punto	Fe (II) (mg/l)	Fe (TOT) (mg/l)
S02 termoclina	0.27	0.35
S02 hipolimni	1.04	1.21
S02 en contacte amb els sediments	6.76	7.14
LV12 epilimni	0.56	0.72
LV14 epilimni	0.57	0.71
LV15 epilimni	0.75	0.91

Taula 7: Mostres de la campanya de gener del 2010.

As

Durant l'estratificació trobem concentracions d'arsènic en la columna d'aigua, especialment en l'Olivargas, mentre que durant la homogeneïtzació només tenim presència As en l'aigua que està en contacte amb els sediments. Això és degut a que sota condicions oxidants precipiten els hidròxids de Fe i l'arsènic coprecipita amb ells adsorbit a la superficie dels grans. Mentre que sota condicions reductores torna a ser alliberat a la columna d'aigua degut a la redissolució dels hidròxids de Fe. Pràcticament tot l'As el tenim en forma d'As (III), la més tòxica. En el Sancho la major part de l'As està dissolt, mentre que en l'Olivargas està particulat. (Taula 8)

		Setembre 2009			Gener 2010		
Punt	Profunditat (m)	As DISS	As (III)	As TOT	As DISS	As (III)	As TOT
S01	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	15	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	30	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	aigua en contacte amb sediments	1.8	-	1.8	2.6	2.9	3.2
S09	2	1.4	1.2	1.5	<1	<1	<1
	aigua en contacte amb sediments	2.0	-	2.4	18.9	19.9	20.1
S11	2	<1	<1	1.0	<1	<1	<1
	aigua en contacte amb sediments	1.8	-	1.8	2.6	2.8	3.4
LV01	2	1.5	<1	2.1	<1	<1	2.6
	10	1.0	<1	1.3	<1	<1	2.2
	30	<1	<1	<1	<1	<1	1.7
	aigua en contacte amb sediments	4.9	-	8.2	3.4	2.8	6.7
LV05	2	1.7	1.3	2.1	<1	<1	2.3
	10	<1	<1	1.2	<1	<1	2.5
	20	<1	<1	<1	<1	<1	2.6
	aigua en contacte amb sediments	2.4	-	12.4	8.0	8.4	16.0
LV12	2	3.0	2.1	5.2	<1	<1	2.1
	5	8.1	3.6	14.6	-	-	-
	aigua en contacte amb sediments	6.1	-	43.2	1.6	1.7	6.8

Taula8: resultats de l'especiació d'As. Les mostres que comencen per S son del Sancho i les que comencen amb LV son de l'Olivargas.

S(-II)

En l'Olivargas no tenim presència de sulfur mentre que en el Sancho en detectem en concentracions baixes prop dels sediments quan les condicions son reductores, és a dir, durant l'estratificació (Figura 25)

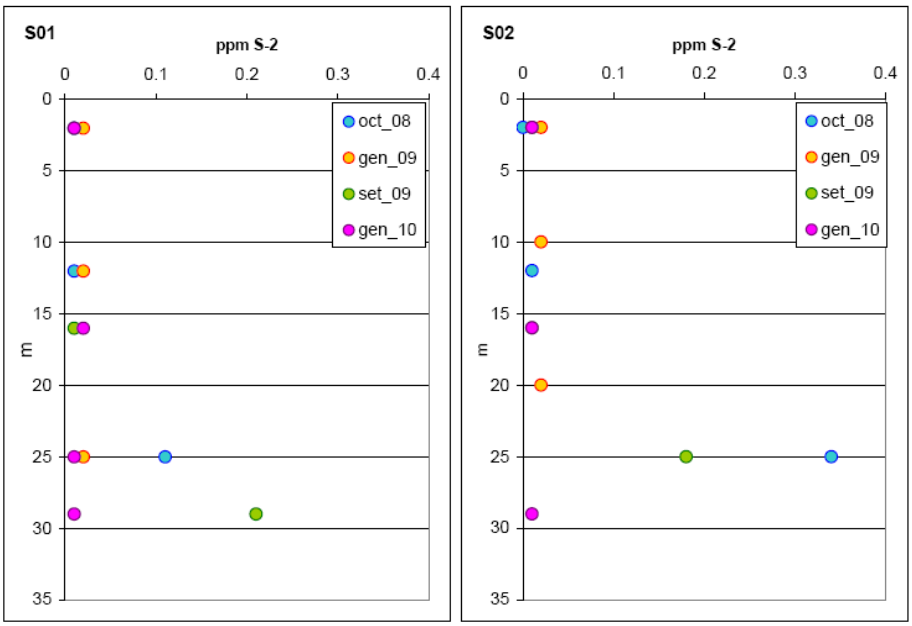


Figura 25: Comparació temporal i en profunditat de la concentració de sulfur en el punt SO1 (a l'esquerra) i SO2 (a la dreta) de el Sancho.

3.2 Variacions estacionals i en el perfil vertical

En el Sancho la concentració d'Al es manté constant amb la profunditat i només decreix lleugerament al fons de l'hipolimni quan el pH augmenta a uns valors de pH = 5-5.5 (figures de la 26 a la 29). En aquests valors de pH precipiten els hidròxids d'alumini.

Quan l'embassament és homogeni (Figures 27 i 29) precipiten els hidròxids de Fe, ja que el Fe^{3+} és insoluble en aquestes condicions de pH i Eh. L'As co-precipita amb ell mentre la resta d'elements es mantenen constants al llarg de tota la columna d'aigua. En l'aigua que està en contacte amb els sediments podem veure un augment de la concentració del Fe i de l'As. Això és degut a que els sediments son totalment reductors i per tant els hidròxids de Fe es re-dissolen alliberant l'As que havia co-precipitat amb ells.

En canvi, quan l'embassament està estratificat (Figures 26 i 28) l'embassament es divideix en dues parts diferenciades: l'epilimni i el metalimni que estan en un ambient òxic i l'hipolimni que està en un ambient totalment reductor, que s'accentua en l'aigua que està en contacte amb els sediments. La part oxidada es

comporta igual que durant l'hivern, quan tota l'aigua és homogènia i oxigenada. En canvi a l'hipolimni el Fe dels hidroxisaulfats és reduït i per tant, passa a la columna d'aigua, ja que la seva forma reduïda és soluble, alliberant així l'As. El comportament de la resta de metalls és el contrari. Les concentracions de Cu, Cd, Pb i Zn disminueixen en l'hipolimni. La raó d'aquest comportament no està clara, podria ser degut a una adsorció a la matèria orgànica, a la precipitació de sulfurs o a l'adsorció en hidròxids d'Al quan els pH augmenten.

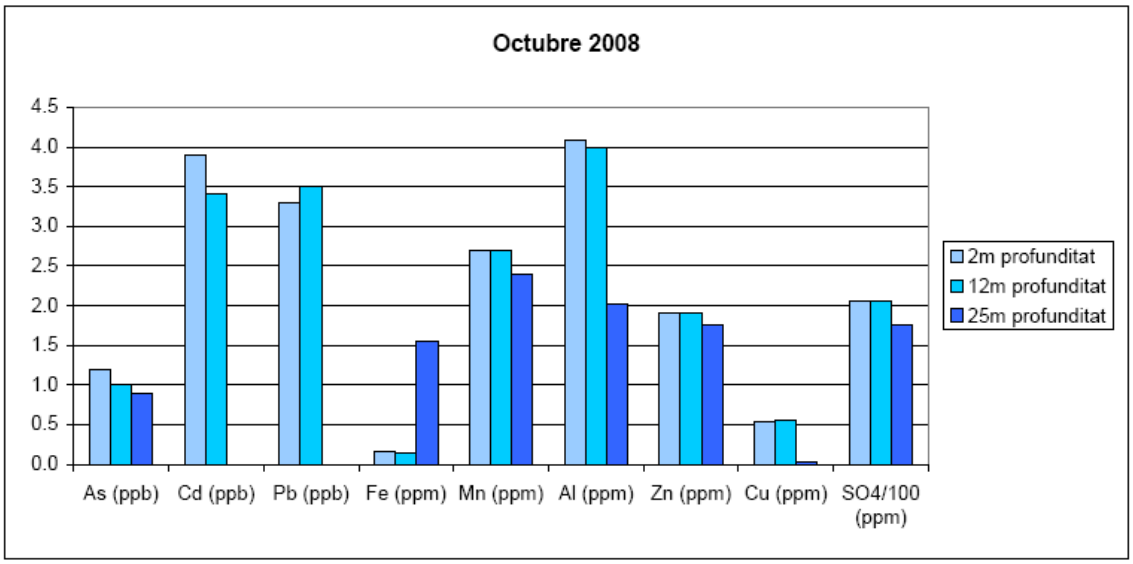


Figura 26: Concentracions de diferents metalls i del sulfat en funció de la profunditat. Mostres del punt S01 de l'embassament del Sancho preses a el dia 27/10/2008. L'aigua està estratificada, termoclina.

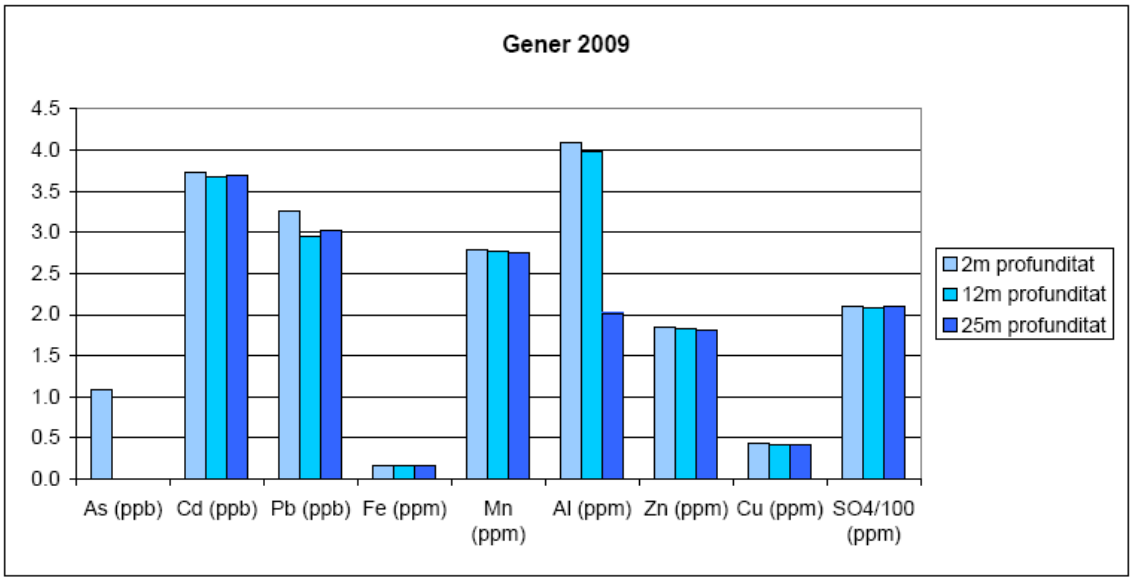


Figura 27: Concentracions de diferents metalls i del sulfat en funció de la profunditat. Mostres del punt S01 de l'embassament del Sancho preses a el dia 20/01/2009. Tota l'aigua és homogènia, turnover.

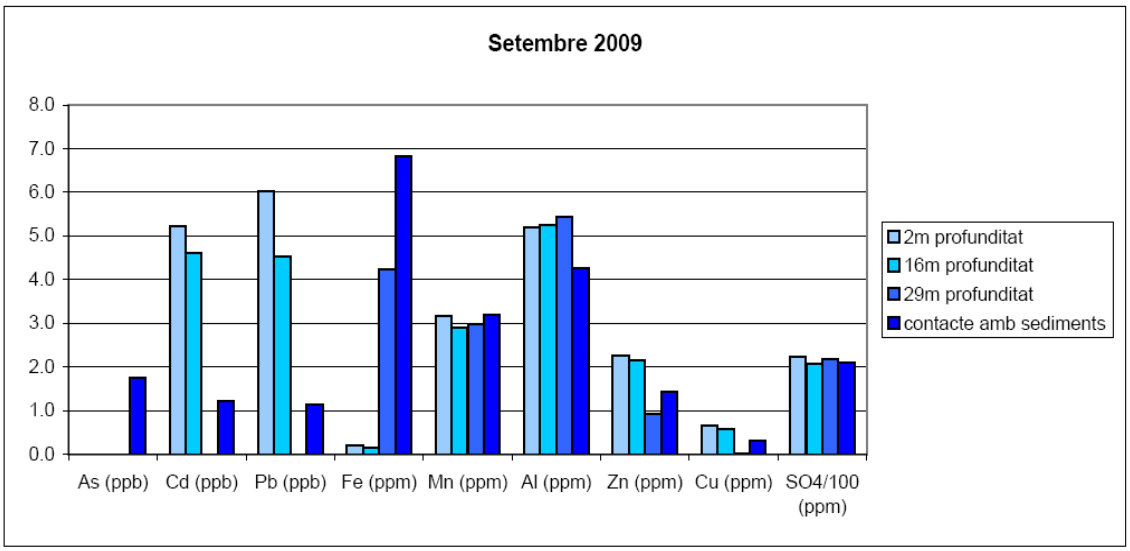


Figura 28: Concentracions de diferents metalls i del sulfat en funció de la profunditat. Mostres del punt S01 de l'embassament del Sancho preses a el dia 10/09/2009. L'aigua està estratificada, termoclina.

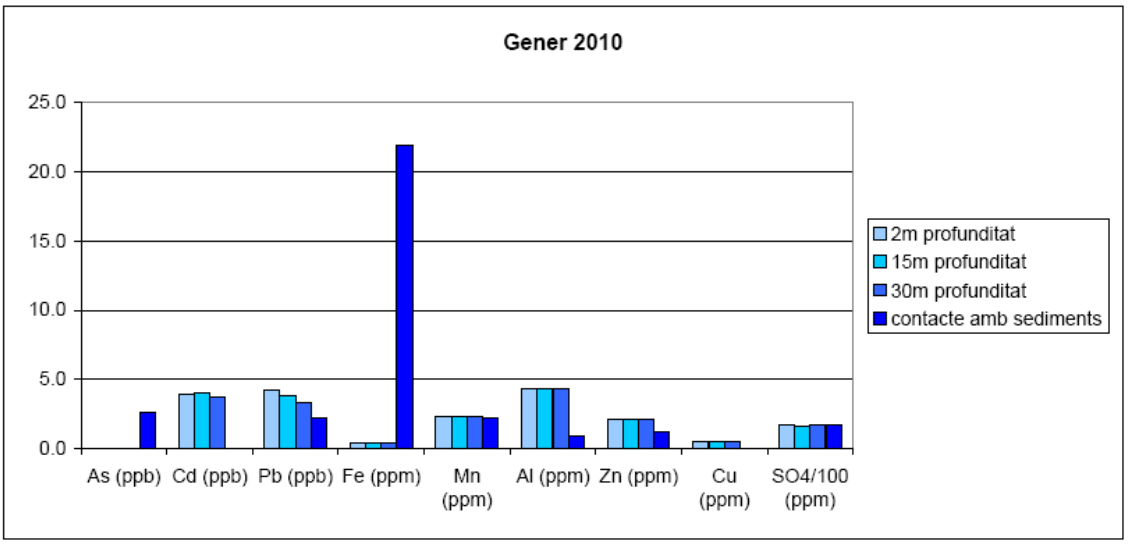


Figura 29: Concentracions de diferents metalls i del sulfat en funció de la profunditat. Mostres del punt S01de l'embassament del Sancho preses a el dia 31/01/2010. Tota l'aigua és homogènia, turnover.

L'Olivargas mostra un comportament diferent envers el Fe. Degut al pH neutre al llarg de tota la columna d'aigua durant les diferents estacions, el Fe no està present en la seva forma dissolta sinó que està precipitat. Tot i així podem observar un increment en la concentració de Fe i Mn dissolt en l'aigua que està en contacte amb els sediments durant l'època estratificada, on tenim condicions reductores al hipolimni i, especialment, als sediments (Figura 31). Aquest increment es degut a la reducció i re-dissolució dels hidròxids de Fe i Mn que han estat portats per les diferents avingudes. Degut a aquesta re-dissolució dels hidròxids de Fe i Mn s'alliberen també l'As i el Pb que havien co-precipitat amb ells (Figures 31 i 32).

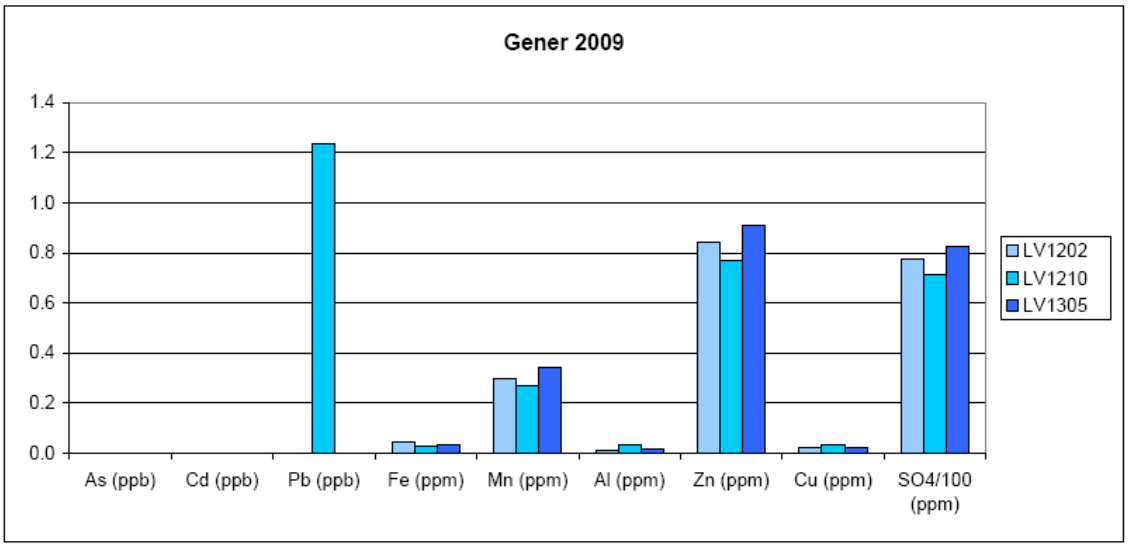


Figura 30: Concentracions de diferents metalls i del sulfat en funció de la profunditat. Mostres del punt LV01 de l'embassament de l'Olivargas preses el dia 31/01/2009. Tota l'aigua és homogènia, turnover.

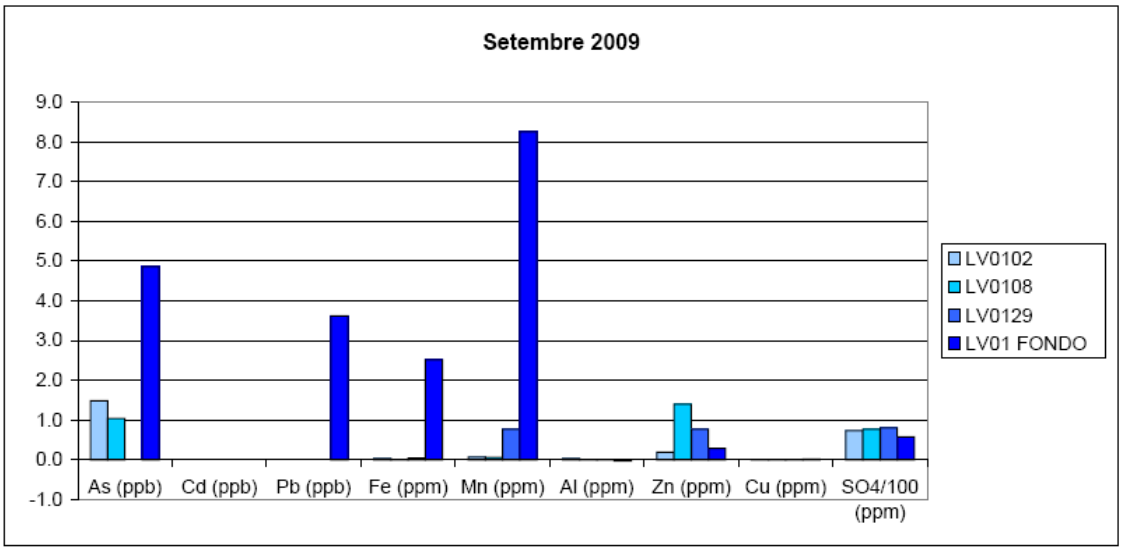


Figura 31: Concentracions de diferents metalls i del sulfat en funció de la profunditat. Mostres del punt LV01 de l'embassament de l'Olivargas preses el dia 4/09/2009. L'aigua està estratificada, termoclina.

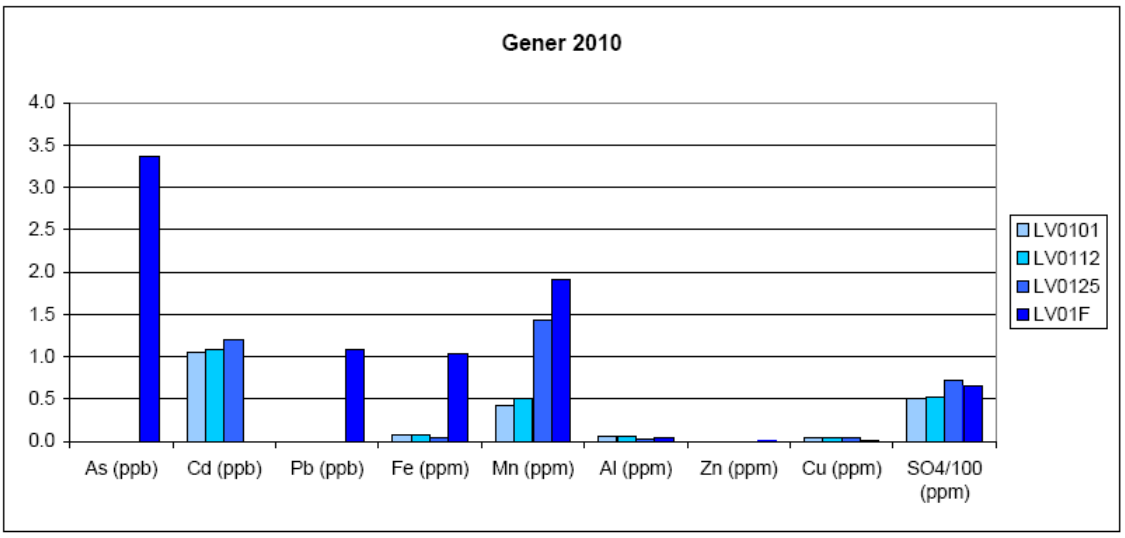


Figura 32: Concentracions de diferents metalls i del sulfat en funció de la profunditat. Mostres del punt LV01 de l'embassament de l'Olivargas preses el dia 31/01/2010. Tota l'aigua és homogènia, *turnover*.

3.3 Variacions espacials

Es va fer un mostreig al llarg de tot l'embassament per tal de poder detectar alguna distribució espacial. Els resultats obtinguts mostren que l'embassament del Sancho és homogeni al llarg de tot l'eix. Podem veure, per exemple, la distribució de l'Al, el Cd i el Pb al llarg de l'embassament en la Figura 33:

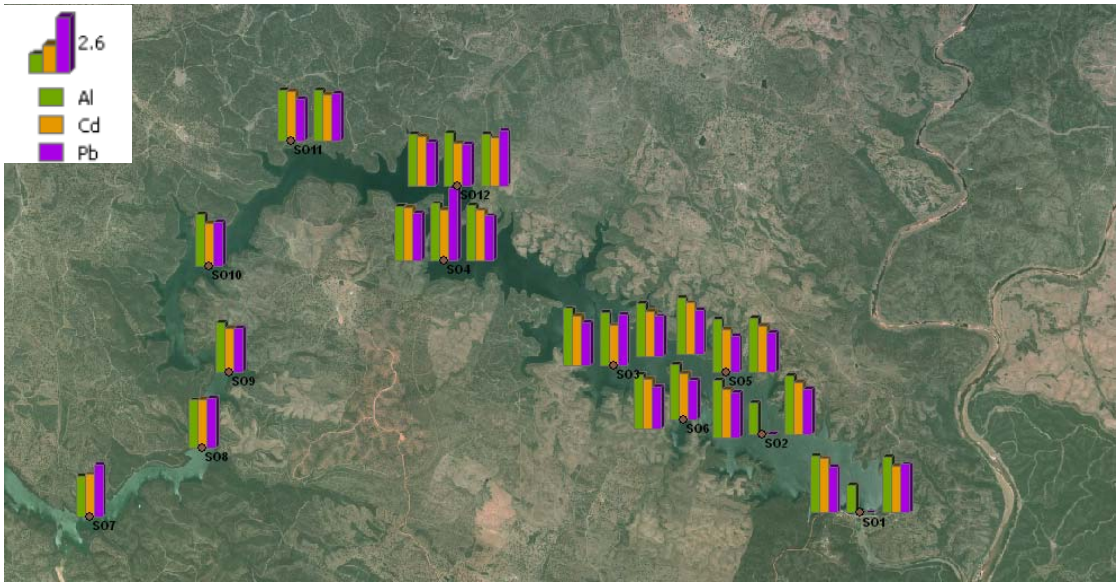


Figura 33: Concentracions de l'Al (ppm), el Cd (ppb) i el Pb (ppb) al llarg de l'embassament del Sancho. Mostra presa el 27 d'octubre del 2008. Els blocs de columnes en el mateix punt fan referència a les diferents profunditats.

En l'Olivargas en canvi podem veure una petita distribució espacial en les concentracions d'As, Fe i Mn, la resta es comporten homogèniament. La concentració de Fe és superior a la cua de l'embassament (figura 34), on entra l'aigua del riu, i menor a la presa. El Mn té un comportament oposat al del Fe (figura 34). Això es degut a la major mobilitat del Mn en condicions de pH circumneutre, on no precipiten els oxihidróxids, mentre que sí ho fan els de Fe.

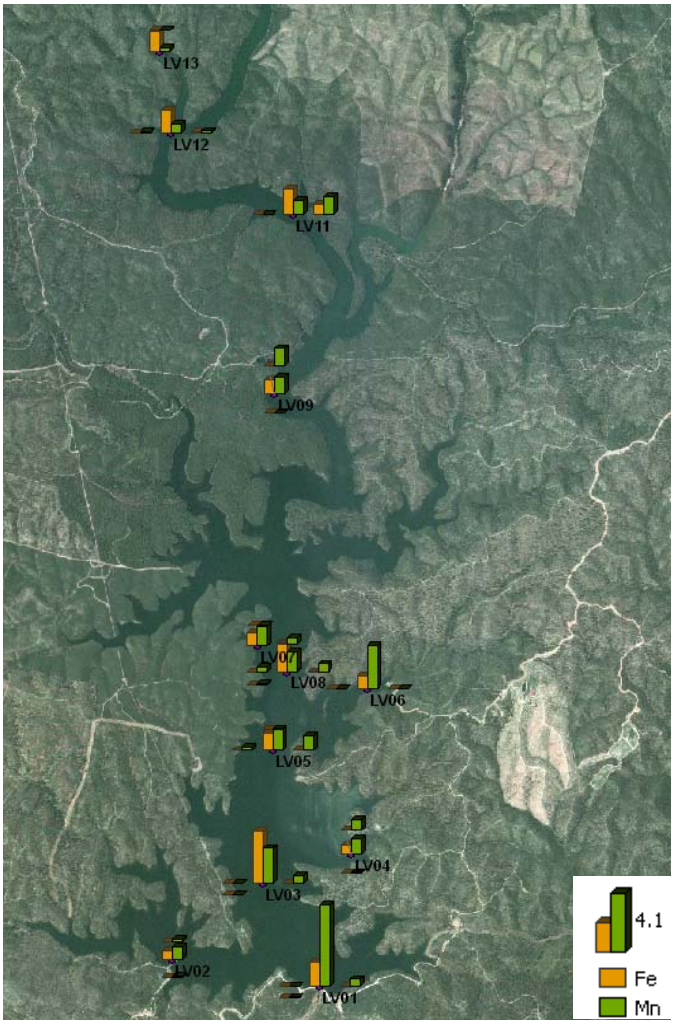


Figura 34: Concentracions de Fe (ppm), Mn (ppm) al llarg de l'embassament de l'Olivargas. Mostra presa el 4 de setembre del 2009. Els blocs de columnes en el mateix punt fan referència a les diferents profunditats.

Podem veure com la concentració d'As disminueix a mesura que ens allunyem de la entrada del riu (figura 35). Això s'atribueix a la co-precipitació de l'As amb els oxihidròxids de Fe.

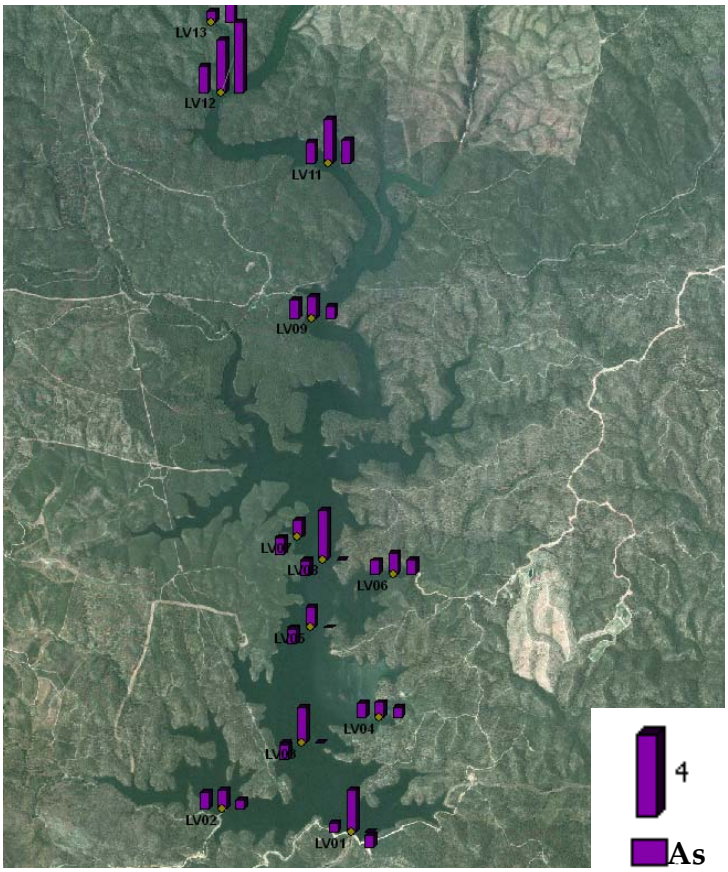


Figura 35: Concentracions de d'As (ppb) al llarg de l'embassament de l'Olivargas. Mostra presa el 4 de setembre del 2009. Els blocs signifiquen les diferents profunditats.

3.4 Qualitat de l'aigua dels rius i variacions estacionals

L'embassament de el Sancho només té una entrada significativa, és el riu Meca. Aquest riu es veu afectat directament per un drenatge àcid de mina i la qualitat de la seva aigua és dolenta. Té un pH d'uns 2.5 durant tot l'any i s'asseca durant l'estiu.

Durant l'hivern té unes concentracions de metalls inferiors a la resta de l'any degut a l'efecte de dilució. L'últim hivern, del 2010, com que les precipitacions van ser tan fortes l'efecte de dilució redueix les concentracions a valors d'una aigua pràcticament normal (Figura 36).

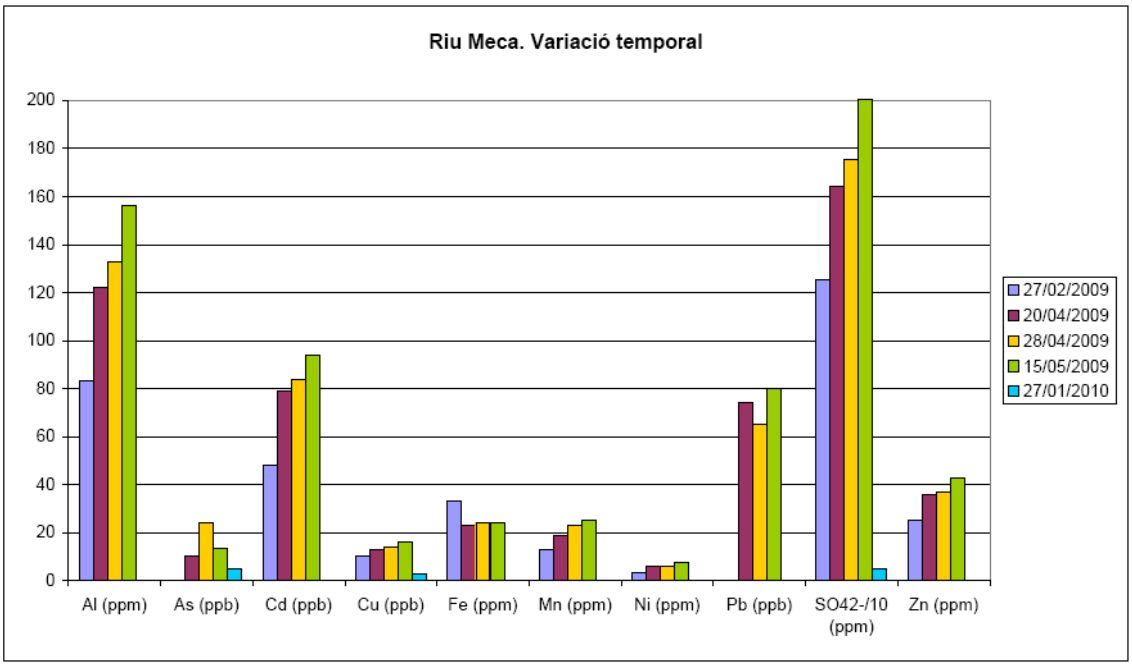


Figura 36: Variació de les concentracions dels metalls principals del riu Meca i del sulfat en funció del temps.

L'embassament de l'Olivargas té tres entrades, de les quals la mes significativa (en quantitat) és la Rivera de l'Olivargas. Aquesta és una rivera amb una bona qualitat d'aigua que no rep drenatges àcids, amb uns valors de sulfat lleugerament alts, i un pH de 6 durant tot l'any (figura 37). Els altres dos rius, Los Peces i el Herrerito, son drenatges àcids de mina i tenen un pH de 2.5 i 4 respectivament i unes concentracions de metalls i sulfat elevades (veure figures 38 i 39).

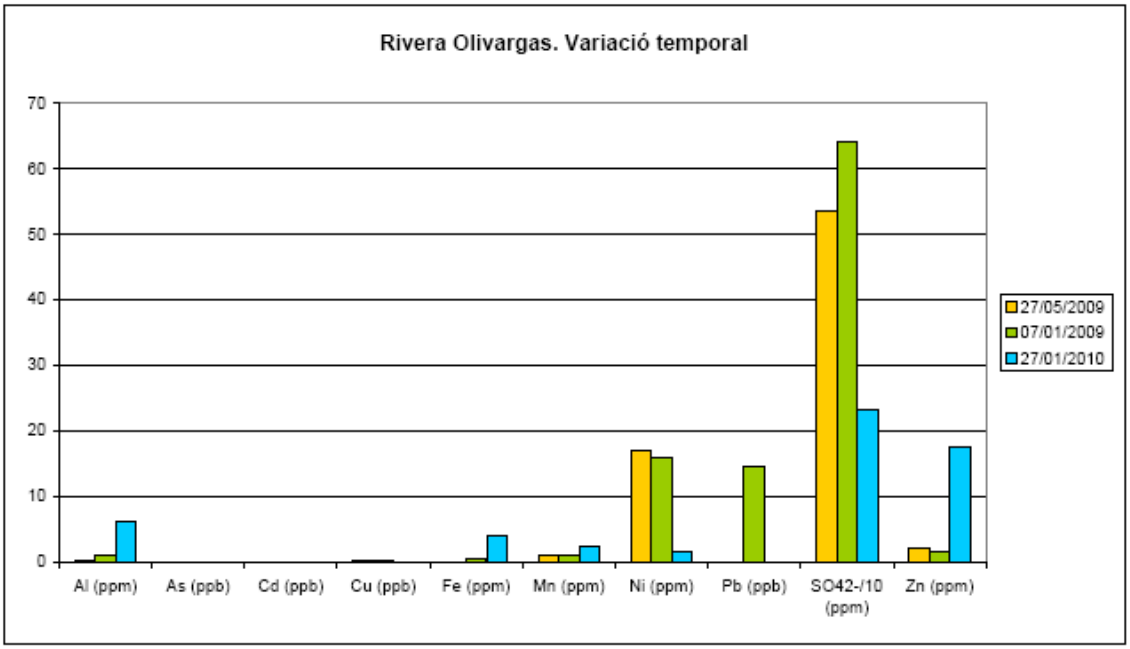


Figura 37: Variació de les concentracions dels metalls principals de la Rivera del Olivargas en funció del temps.

En tots els rius podem observar l'efecte de dilució a l'hivern i de concentració a l'estiu arribant a assolir unes concentracions de metalls molt elevades en el rierol de Los Peces i del Herrerito. Los Peces arriba a tenir concentracions de sulfat de 2700 ppm, de 100 ppm d'Al, 30 0ppb de Cd i pràcticament de 200 ppb de Pb (Figura 38). L'Herrerito assoleix concentracions màximes de sulfat de 6000 ppm, 150 ppm Fe i de Mn, 150 ppb de Pb i 75 ppb de Cd (Figura 39).

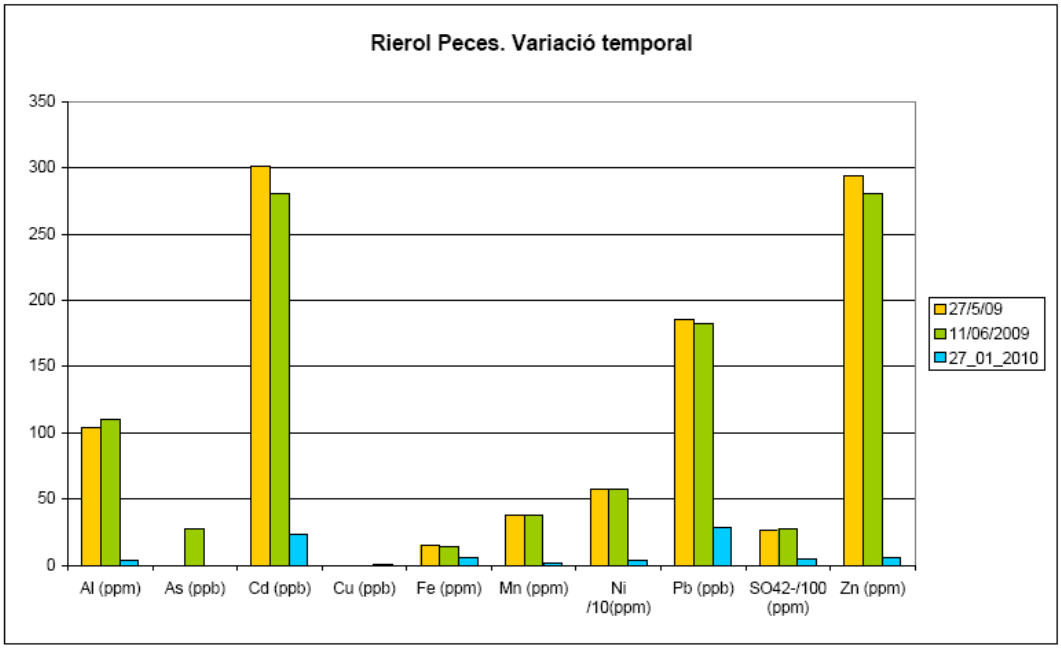


Figura 38: Variació de les concentracions dels metalls principals del rierol Los Peces en funció del temps.

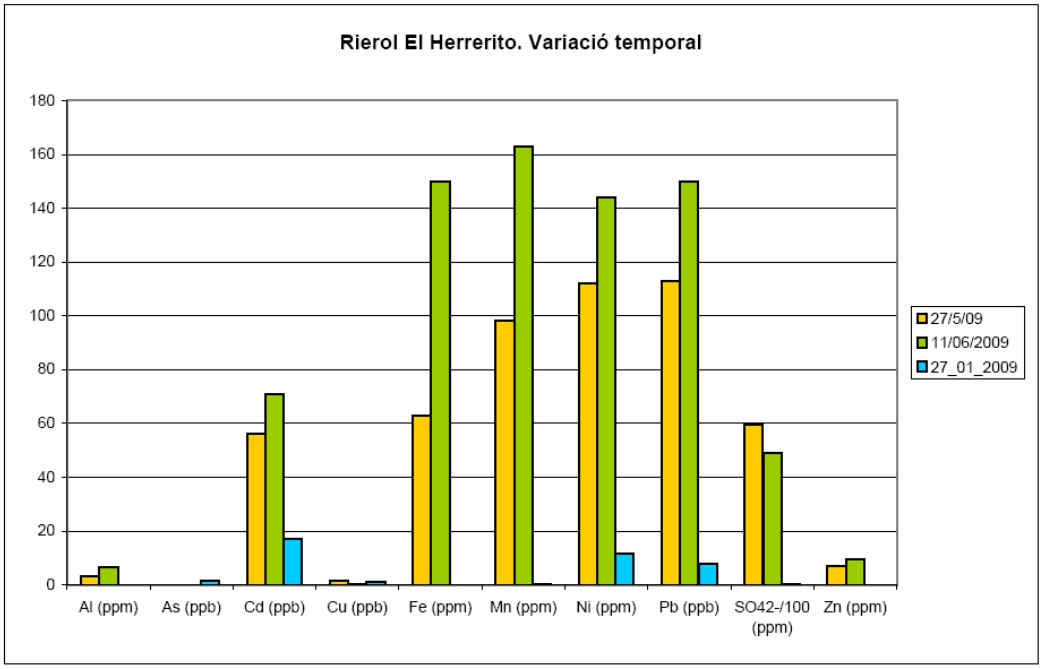


Figura 39: Variació de les concentracions dels metalls principals del rierol El Herrerito en funció del temps.

Els rierols de Los Peces i el Herrerito son els responsables de l'elevada concentració de metalls i sulfat als rius tot i que la Rivera de l'Olivargas té la capacitat de neutralitzar-se la seva acidesa.

3.5 Resultats del model físic

S'ha provat el model 1 dimensional per a l'embassament de el Sancho, ja que se'n té mes informació per part de la empresa única usuària. El balanç hídric de l'Olivargas és, ara per ara, parcialment desconegut, a la espera d'obtenir algunes dades dels usuaris. Per tal de completar i refinar les dades d'aports dels rius s'han instal·lat uns mesuradors de pressió i conductivitat als rius tributaris.

El model s'ha executat des del dia 27 d'octubre del 2008 al 9 de novembre del 2009. Dins d'aquest rang de temps hi ha una homogeneïtzació i una estratificació completa.

Com es pot llegir en l'apartat 2.3, el model fa bàsicament un balanç de massa, d'energia i de moment per tal de predir la distribució de la densitat al llarg de la columna d'aigua. L'aigua que ve del riu també la posa a la capa que li pertoca segons la seva densitat.

Els resultats que es presenten son encara preliminars.

3.5.1 Balanç d'aigua

Comparant les dades de nivell obtingudes amb el model amb les dades que tenim de l'embassament (que cobreixen una part de la simulació) podem veure que el balanç hidràulic de l'embassament és correcte (Figura 40). El model ha pogut representar bé la crescuda del riu deguda a les pluges de l'inici de febrer.

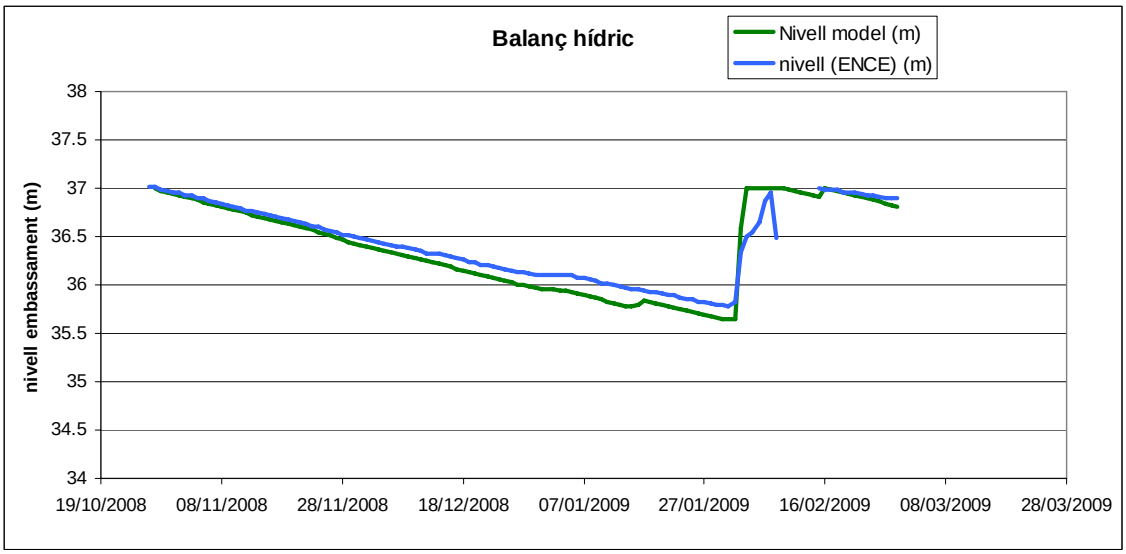


Figura 40: Comparació del nivell de l'embassament simulat amb el real.

3.5.2 Predicció de l'estratificació

El model prediu bé la formació de la termoclina i la homogeneïtzació de l'aigua a l'hivern (Figura 41). Tot i que sobreestima els valors de temperatura màxima a l'estiu i subestima lleugerament els valors mínims a l'hivern.

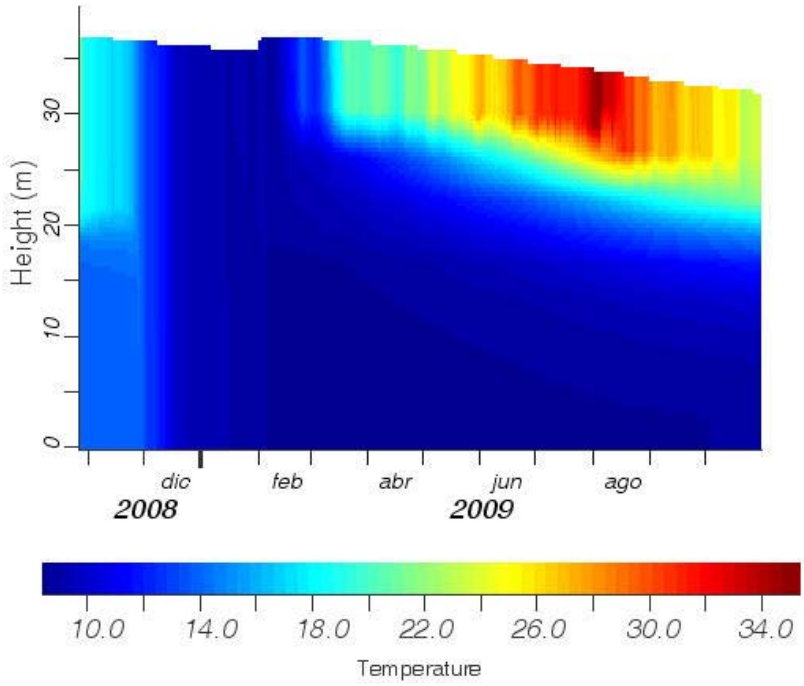


Figura41: Distribució de la temperatura al llarg de la simulació en funció de la profunditat.

El nivell de l'embassament disminueix a causa de que durant l'estiu el seu aport principal, el riu Meca, s'asseca completament i, tot i així, l'empresa que el gestiona en continua traient aigua.

Si ens fixem amb les dades de salinitat a les que arriba l'embassament veiem que aquestes son elevades però coherents amb els valors de conductivitat (Figura 42). Veiem també l'efecte de l'evaporació a la superfície de l'aigua i a l'esquerra de la Figura 42 veiem probablement l'efecte del riu, que té una salinitat molt mes elevada (un ordre de magnitud) que l'embassament.

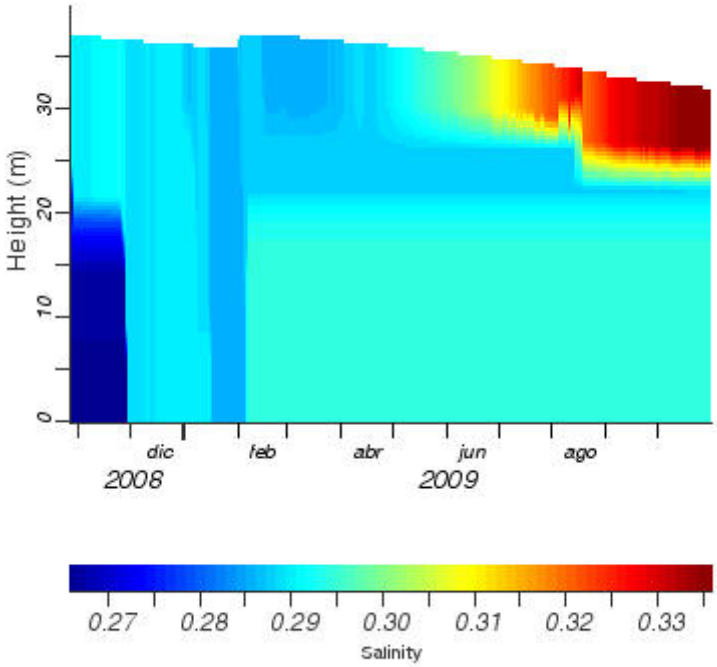


Figura 42: Distribució de la salinitat (amb pss) al llarg de la simulació en funció de la profunditat.

3.5.3 Verificació dels resultats

3.5.3.1 Sortides de l'embassament

En les dades proporcionades per ENCE en cap moment d'aquest període no va sortir aigua pel sobreeixidor, cosa confirmada també pel model.

El cabal de sortida de l'aigua que usa l'industria paperera ENCE la fixem nosaltres, amb dades cedides per part de l'empresa. L'altura a la que s'extreu aquesta aigua és 38 m respecte el fons de l'embassament.

Comparant les dades de salinitat proporcionades per ENCE i les obtingudes amb el model podem veure com el model sobreestima lleugerament aquest paràmetre però que la tendència és la mateixa (Figura 43). Aquesta

sobreestimació de la salinitat és probablement deguda a una sobreestimació de la salinitat d'entrada.

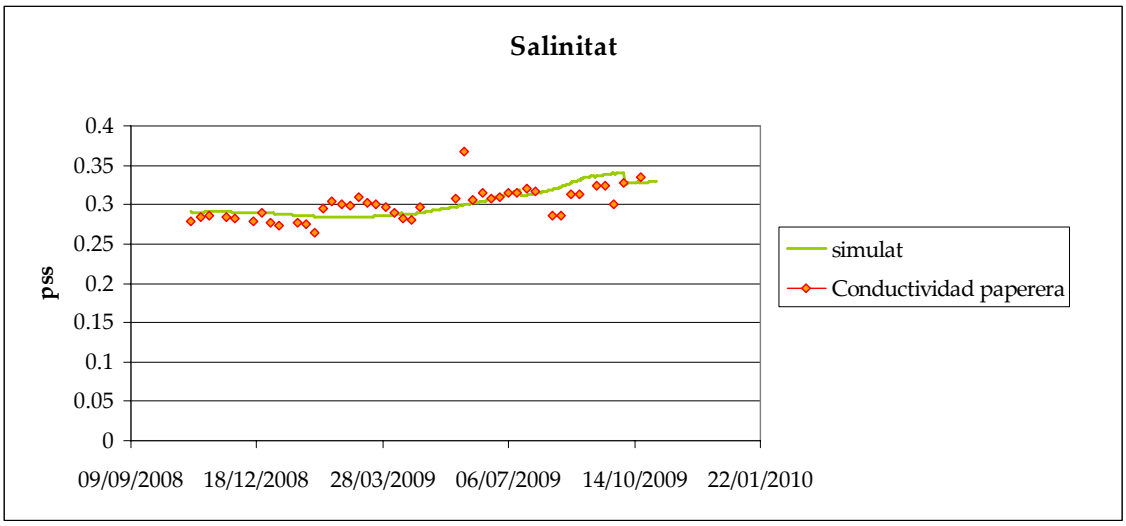


Figura 43: comparació dels resultats de salinitat de l'aigua de sortida obtinguts pel model i els reals.

3.5.3.2 Perfils verticals de temperatura i salinitat

Tot i que la predicció del model respecta la tendència estacional, si comparem dies puntuals amb les dades de camp de les que disposem, podem veure que subestima les dades de temperatura en profunditat i sobrestima les de temperatura superficial. Com a consequencia, el model també subestima la profunditat de la termoclina (Figura 44).

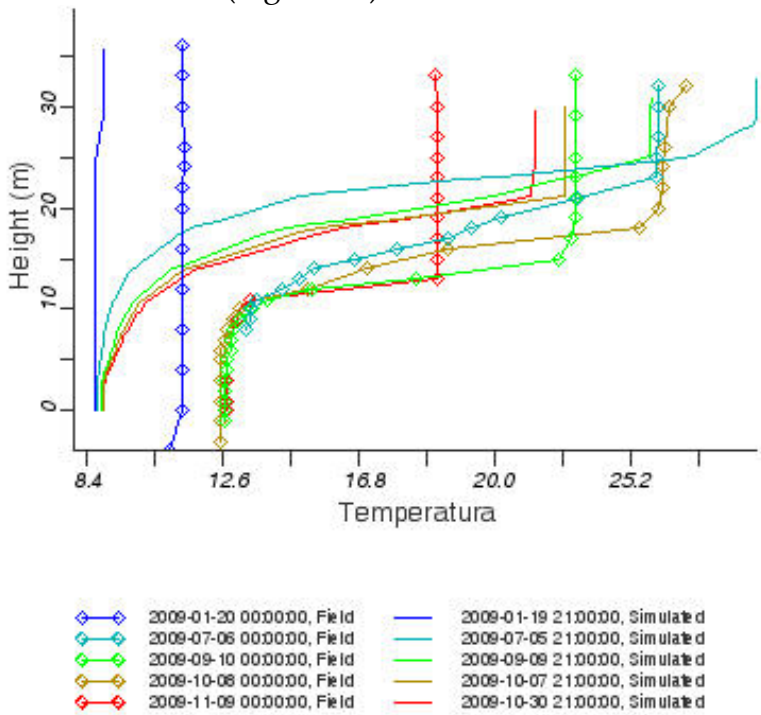


Figura 44: Comparació de les dades de temperatura mesurades amb els resultats obtinguts amb el model.

La profunditat de la termoclina depèn (com hem vist a l'inici d'aquest capítol de resultats) de: (1) la relació àrea_profunditat, (2) el vent que incideix sobre la superfície de l'aigua i (3) de l'absorbància de la calor per part de l'aigua. El paràmetre (1) ens ve determinat per la corba batimètrica. El (2) s'obté de la informació meteorològica, si ve és cert que aquesta no està exactament a l'embassament sinó a uns 10 km de distància, amb la qual cosa podria ser un paràmetre sensible. El punt (3) depèn del coeficient d'extinció de la llum, mesurat al camp.

La salinitat també està lleugerament sobreestimada i el canvi de salinitat el trobem a una altura superior a la que està realment (Figura 45).

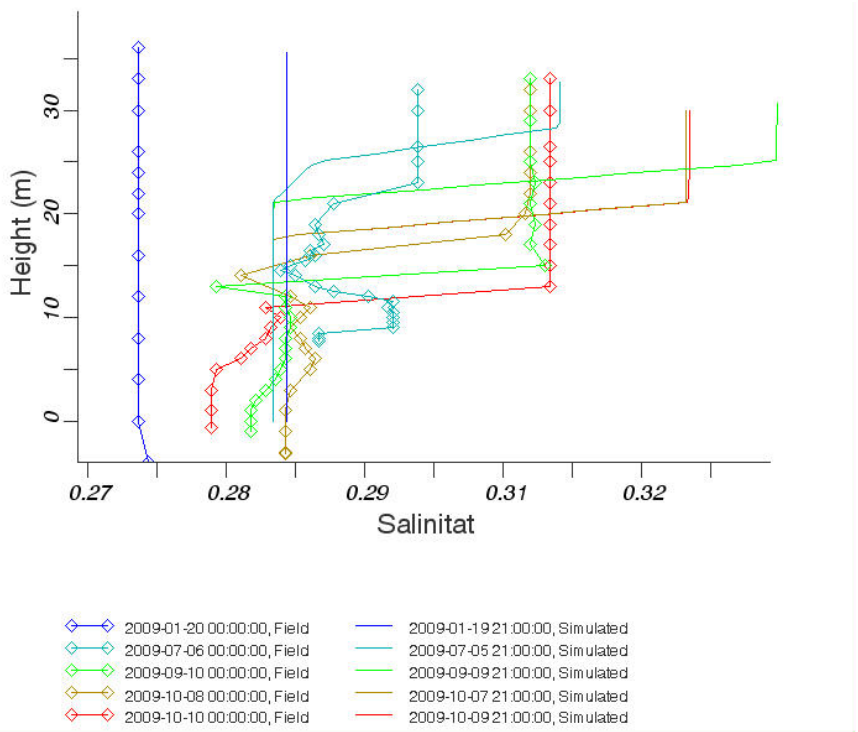


Figura 45: Comparació de les dades de salinitat de camp amb els resultats obtinguts amb el model.

4. Quantificació del temps emprat i del cost de realització

Cada campanya de camp té uns elevats costs econòmics associats: la compra de material necessari i reactius, el lloguer d'infraestructura, la manutenció de les persones desplaçades i l'anàlisi de les mostres agafades. El finançament íntegre d'aquest estudi prové del Projecte Atrapo (REN 2003-09590-C04-588 02).

El cronograma i el cost es poden veure a la taula següent:

	Cost (€/campanya)	sep-08	oct-08	nov-08	dic-08	ene-09	feb-09	mar-09	abr-09	may-09	jun-09
Campanyes de camp											
Disseny de la campanya	0										
Compra del material necessari	5000										
Preparació dels materials i reactius de camp	0										
Realització (2 persones desplaçades durant 15 dies, més 4 persones diàriament)	2000										
Anàlisi de les mostres	3000										
Discussió dels resultats	0										
Model											
Familiarització del model i preparació dels arxius d'entrada	0										
Cost total campanya	10000										

		sep-09	oct-09	nov-09	dic-09	ene-10	feb-10	mar-10	abr-10	may-10	jun-10
Campanyes de camp											
Disseny de la campanya											
Compra del material necessari											
Preparació dels materials i reactius de camp											
Realització (2 persones desplaçades durant 15 dies, més 4 persones diàriament)											
Anàlisi de les mostres											
Discussió dels resultats											
Model											
Familiarització del model i preparació dels arxius d'entrada											
Cost total campanya	10000										

Taula 46: cronograma d'activitats i costs associats per campanya.

5. Conclusions i perspectives

5.1 Processos de l'embassament

Els embassaments Sancho i Olivargas tenen característiques holomíctiques mostrant una estratificació termal durant pràcticament tot l'any i una homogeneïtzació durant l'hivern. El Sancho és menys estable que l'Olivargas i la seva termoclina es troba a una profunditat superior.

En l'Olivargas la oxiclina es mes profunda que la termoclina degut a la seva productivitat fotosintètica, accentuada durant l'estiu.

En el Sancho degut a l'elevada acidesa del riu principal, Meca, i la poca activitat biològica de l'embassament té un pH àcid. Per sota d'un pH de 4 l'Al es troba en concentracions significatives. L'estratificació termal causa un epilimni òxic i un hipolimni anòxic, condicions que incideixen fortament amb el cicle dels metalls. El Fe (III) mostra poca mobilitat en l'epilimni, però els minerals de Fe (III) i l'As adsorbit a ells sembla que son redissolts sota les condicions reductores de l'hipolimni. El Cu, Cd, Pb i Zn mostren un comportament contrari, probablement controlats per la seva precipitació com a sulfurs o adsorbits a la matèria orgànica.

L'embassament Olivargas degut a que el seu riu principal és neutre i que té una producció biològica mes elevada aconsegueix mantenir-se en condicions de pH neutre tot i rebre dos drenatges àcids. L'Al i la resta de metalls no son mòbils. I la qualitat de l'aigua es bona al llarg de l'any hidrològic. Tot i així, sota les condicions reductores de l'hipolimni els hidròxids de Fe i Mn son redissolts i l'As i el Pb desadsorbits.

5.2 Model físic 1 dimensional

El balanç d'aigua obtingut és correcte tot i que cal modelar millor les crescudes, motiu pel qual hi ha instal·lats varis mesuradors de pressió als rius.

Els primers resultats obtinguts amb el model prediuen correctament la formació de la termoclina i de la homogeneïtzació total de l'hivern. La profunditat de la termoclina està sobreestimada, de tal manera que no coincideix amb la real. Aquesta profunditat depèn de varis paràmetres: la informació batimètrica i la profunditat d'extinció de la llum, que son dades obtingudes del mateix embassament (mesurades) i de la velocitat del vent. La velocitat que s'utilitza en

el model és la de l'estació meteorològica mes propera, que està a uns 10 km de distància.

Els resultats de temperatura obtinguts estan sobreestimats a les capes superiors i subestimats a les capes inferiors. Això fa pensar que el model no distribueix bé la calor que li arriba a la superfície a les capes mes profundes, de tal manera que les superiors queden sobreescalfades i no arriba calor suficient per escalfar les inferiors. DYRESM utilitza la velocitat de cada capa per calcular l'energia cinètica que és transferida des de les capes superiors fins a les capes inferiors dins la columna d'aigua. Aquesta velocitat de cada capa la calcula a partir de la velocitat de l'aire.

En resum, el model és molt sensible a la velocitat del vent amb la qual cosa haurem d'instal·lar un mesurador de velocitat al propi embassament per tal de poder validar el model.

Els resultats obtinguts de salinitat en un punt fix de l'embassament, a 37 m des del fons de l'embassament (altura a la qual es treu aigua) respecten la tendència de les dades experimentals, però sobreestimen els valors mesurats en un 5%, aproximadament.

Els resultats de salinitat obtinguts dels perfils de la columna d'aigua també sobreestimen els valors reals i, a més, es veuen afectats per la homogeneïtzació de les capes superiors. És a dir, com que no hi ha una bona transferència de calor de les capes superiors a les inferiors, la capa de l'epilimni és mes petita del que hauria de ser en realitat i, per tant, la salinitat disminueix (en l'hipolimni) a una altura superior a la real.

La salinitat depèn íntegrament de la salinitat que porta el riu. Aquesta es mesura amb uns mesuradors de pressió i salinitat (Diver CTD) situats dins d'un tub de PVC submergit en el riu. Degut a que el PVC està sotmès a la radiació solar és possible que el Diver CTD estigui mesurant una temperatura superior a la de l'aigua del riu. Aquest fet provocaria una correcció de la conductivitat (i, per tant, de la salinitat) deguda a la temperatura errònia. Aquesta hipòtesi s'ha de verificar en el terreny i, si s'escau, caldria modificar les dades de salinitat de l'aigua de riu.

5.3 Perspectives

5.3.1 Anàlisi de sediments

Queda per fer el balanç de massa i el cicle dels metalls en els dos embassaments al llarg de l'any hidrològic, especialment la part de sediments involucrada en quest cicle. Després d'una recerca bibliogràfica exhaustiva, hem dissenyat una extracció seqüencial per tal de poder determinar els metalls associats a les diferents fases d'interès dels nostres sediments. D'aquesta manera podrem conèixer la biodisponibilitat dels metalls que estan atrapats en cada una de les fases dels sediments.

Les diferents fases que estudiarem son:

1. **Fracció soluble en aigua**: metalls associats a sulfats secundaris (guix, etc). (Dold, 2003)

2. **Fracció intercanviable**: metalls associats a la calcita, ions adsorbits i intercanviables. (Dold, 2003)

3. **Fe(III) oxihidròxids**: metalls associats a la schwertmannite, ferridrita, jarosita secundària i MnO_2. (Dold, 2003)

4. **Fe(III) òxids**: metalls associats a la goetita, jarosita, hematita, magnetita, ferridrita d'ordre alt. 20mL de 0.2M d'NH_4-oxalat. (Dold, 2003)

5. **Fracció orgànica**: metalls associats a la matèria orgànica. (Sposito, 1989)

6. **Fracció sulfurs**: metalls associats als sulfurs (S-elemental i S-pirític). (Pagnanelli, 2004)

7. **Fase residual**: els metalls associats a la fase mes recalcitrant, la menys biodisponible. (Dold, 2003)

5.3.2 Columnes de laboratori

Per tal de conèixer el cicle del Fe, As, C i S es faran unes columnes de laboratori amb sediments originals dels dos embassament. En aquestes es pretén simular l'estacionalitat que pateix l'embassament (el canvi de condicions reductores a oxidants de l'aigua). D'aquesta manera podrem caracteritzar els processos que

es donen al fons de l'embassament i que ens relacionen la transferència dels metalls, el C i el S dels sediments a la columna d'aigua.

5.3.3 Model de transport reactiu

Una vegada validat correctament el model físic 1D del Sancho, es pretén acoblar a un model de transport reactiu. L'objectiu és poder predir la qualitat de l'aigua en la columna d'aigua i en l'aigua utilitzada. EL mateix model es farà també per a l'embassament de l'Olivargas.

6. Bibliografia

Anderson R. Y., Dean W. E., Bradbury M. H. y Love D. (1985). Meromictic lakes and varved lake sediments in North America. U.S. Geological Survey Bulletin, 1607.

Bigham J. M., Schwertmann U. y Phab G. (1996a). Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. Applied Geochemistry, 11, 845-849.

Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L. y Weisener C. G. (2004). The geochemistry of acid mine drainage. En: Treatise on geochemistry. Environmental geochemistry, Vol. 9, Elsevier. Ed. Lollar, B. S., 149-204.

Dold B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. Journal of Geochemical Exploration 80 (2003) 55–68

Elbaz-Poulichet F., Morley N. H., Cruzado A., Velasquez Z., Achterberg E. P. y Braungardt C. B. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) riverestuarine system, the Ria of Huelva (South-West Spain). The Science of the Total Environment, 227, 73-83.

Gómez Ruiz R. (2003). Molinos en el Río Odiel. Un estudio de arqueología Industrial en los límites del Andévalo. Junta de Andalucía. Conserjería de Medio Ambiente. 138 pp.

Grande J. A., Borrego J. y Morales J. A. (1999). A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. Environmental Geology, 39(10), 1095-1101.

Henderson-Sellers, B. 1986. Calculating the surface energy balance for lake and reservoir modelling: a review. Reviews of Geophysics, 24(3):625-649.

Hicks, B.B. 1975. A procedure for the formulation of bulk transfer coefficients over water. Boundary Layer Meteorology, 8:315-324.

Imberger, J. and Patterson, J. C. 1981. A dynamic reservoir simulation model - DYRESM:5. In "Transport Models for Inland and Coastal Waters", pp310-361, H.B. Fischer (ed). Academic Press.

Jeffrey, S. W. & Humphrey, G. F., 1975: New spectrophoto-metric equations for determining chlorophylls a, b, and c inhigher plants, algae and natural phytoplankton. – Biochem.Physiol. Pflanzen 167: 191–194.

Kalff J. 2003. LImnology: Inland water ecosystems. Ed. Prentice Hall. ISBN: 0-13-033775-7

Kleinmann, R.P.L. (1989). Acid mine drainage in the United States. Contolling the impact on streams and rivers. En: 4th World Congress on the Conservation of the Built and Natural Environments. Toronto, 1-10.

Loredo J., Alvarez R. y Ordóñez A. (2005). Release of toxic metals and metalloids from Los Ruedos mercury mine (Asturias, Spain). Science of the Total Environment, 340, 247-260.

Monterroso C. y Macias F. (1998). Drainage waters affected by pyrite oxidation in coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. The Science of the Total Environment, 216, 121-132.

Munk, L., Faure, G., (2004). Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County, Colorado. Applied Geochemistry, 19: 1065-1074.

Nocete F., Álex E., Nieto J. M., Sáez R. y Bayona M. R. (2005a). An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. Journal of Archaeological Science, 32, 1566-1576.

Nordstrom D. K. y Wilde F. D. (1998). Reduction-oxidation potential (electrode method). En: Field measurements, Vol. Book 9, chap. A6, U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations. 20 pp.

Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Coston, J.A., Taylor, H.E., McCleskey, R.B., Ball, J.W.,Ogle, S., Cotsifas, J.S., Davis, J.A., (1999). Geochemistry, toxicity, and sorption properties of contaminated sediments and pore waters from two reservoirs receiving acid mine drainage. U.S.G.S Water Resources Investigations Report, 289-296.

OECD (1982). Eutrophication of waters: Monitoring Assessment and Control. París: Organization for Economic Cooperation and Control.

Olías M, Cánovas C, Nieto JM, Sarmiento AM. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). Appl Geochem 2006;21:1733–49.

Pagnanelli. F. 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. Environmental Pollution 132 (2004) 189–201

Pinedo Vara I. (1963). Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Summa. Madrid, Spain. 1003 pp.

Puigdomènech I. 2004. Chemical Equilibrium Diagrams. http://www.kemi.kth.se/medusa/

Rimstidt J. D. y Vaughan D. J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(5), 873-880.

Ruiz C. (2008). La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Tesis Doctoral.

Sáez R., Nocete F., Nieto J. M., Capitán M. A. y Rovira S. (2003). The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: Chemical and mineralogical study of slags dates to the third millenium B.C. The Canadian Mineralogist, 41, 627-638.

Sarmiento A.M. (2007). Study of the pollution by aci mine drainage on the surface waters in the Odiel Basin (SW Spain). Ph.D. Thesis. UMI ProQuest, Publ. No.: AAT 3282346. Ann Arbor, USA, 352pp.

Singer P. C. y Stumm W. (1970). Acidic mine drainage: the rate determining step. Science, 167, 1121-1123.

Sposito, G., Lund, L.J. y Chang, A.C. 1989. Trace Metal Chemistry in Arid Zone Field Soil amended with Sewage Sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in Solid Phases Soil. Science. Society of America. J. 46: 260-264.

Wetzel D. B. (1983). Limnology. Daunders College Publishing. Fort Worth, Texas. 767 pp.

Xenopoulos, M. A., and D. W. Schindler. 2001. The environmental control of near-surface thermoclines in boreal lakes. Ecosystems, 4:699-707.

Yeates, P.S. and J. Imberger. 2003. Pseudo two-dimensional simulations of internal and boundary fluxes in stratified lakes and reservoirs. Intl. J. River Basin Management, 1(4):279-319.