

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

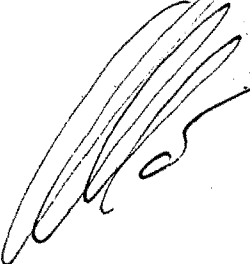
**Institut d'Ecologia Aquàtica
Estudi General de Girona**

***BACTERIS FOTOTRÒFICS I
CICLE DEL FERRO A
L'ESTANY DE BANYOLES***

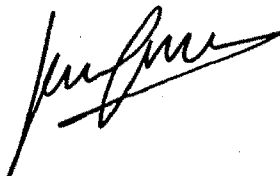
Memòria redactada per a optar al
Grau de Doctor en Ciències, Secció
Biològiques, per la Universitat
Autònoma de Barcelona, per

Jesús Garcia i Gil

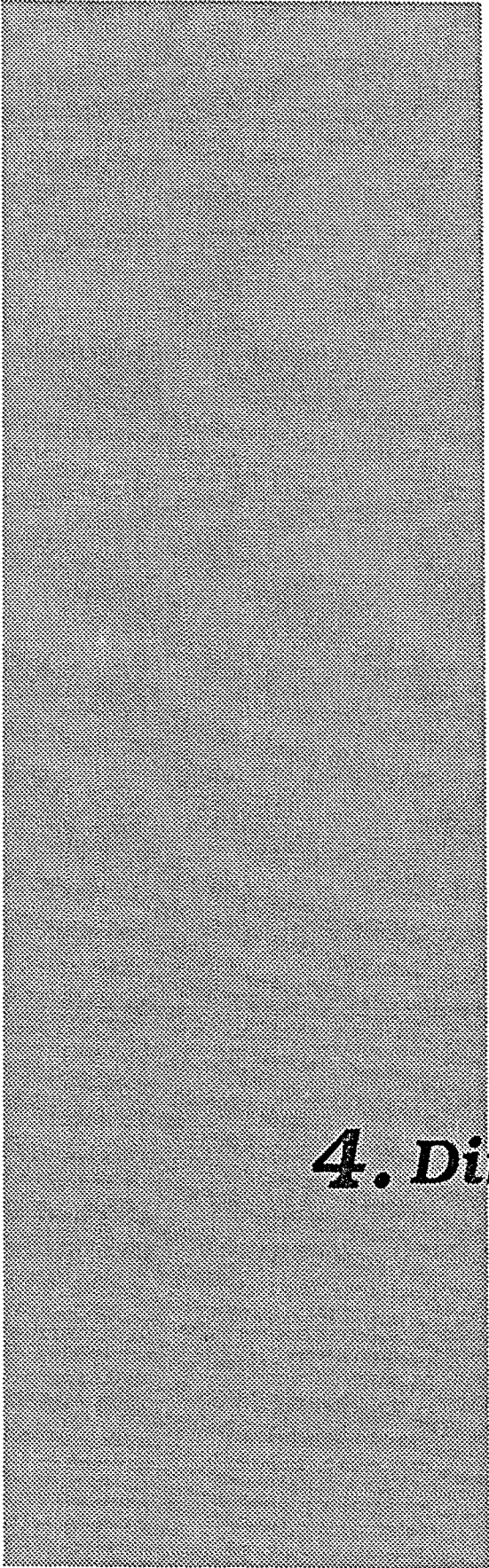
Vist-i-plau,
El Director de la Tesi



Dr. Carles Abellà i Ametller
Professor Titular de Microbiologia



Girona, juny de 1990



**4. Dinàmica poblacional
comparada dels
bacteris fototròfics
del sofre**

4.1. INTRODUCCIÓ

Les tres cubetes que formen el lòbul nord de l'estany de Banyoles presenten el mateix cicle limnològic anual en les seves aigües més superficials. En contraposició, durant el període d'estratificació les característiques de les aigües situades per sota la termoclina tenen una dinàmica diferent segons la cubeta, especialment amb tot allò relacionat amb el desenvolupament de l'anòxia, la distribució del sulfhídric i la localització de la redoxclina. Aquestes variables afecten el desenvolupament de les poblacions de bacteris fototròfics del sofre i per tant hom pot esperar diferències importants quant a la composició, cicle i activitat d'aquestes poblacions. Es disposa, doncs, d'una situació difícilment repetible a altres llacs, en la qual es pot fer un estudi de la dinàmica dels bacteris fototròfics en tres llocs diferents i independents, però pertanyents a un mateix llac. Partint de la base, comprovada al capítol anterior, que no existeixen diferències significatives quant a la composició química de l'aigua a les tres cubetes, i que per tant aquesta afecta per igual als bacteris fototròfics que en elles s'hi desenvolupen, hom es veu obligat a cercar en els paràmetres físics (temperatura, intensitat de llum, morfometria de la cubeta, etc...) la causa de les diferències que es puguin trobar.

D'altra banda, de les tres cubetes que estudiades, només C-III ha estat estudiada fins a l'actualitat (Abella 1980) sota el punt de vista de les poblacions de bacteris fototròfics del sofre. Per tant, a més d'establir comparacions entre les tres cubetes, també es fan contínues referències a les dades de fa 10 anys, per tal de veure les similituds entre els resultats que es trobaren aleshores a la cubeta III i els actuals i fer-los extensius a les altres dues cubetes veïnes.

Els bacteris fototròfics del sofre pertanyen, taxonòmicament, al grup dels bacteris fototròfics anoxigènics, diferenciant-se de la resta de bacteris fototròfics i organismes fotosintètics en general per la seva incapacitat de fer servir l'aigua com a font d'electrons; l'assimilació de CO₂ es produeix mitjançant la utilització de donadors d'electrons externs com per exemple el sulfhídric. Pfennig (1977) va diferenciar aquests bacteris en dos grans grups atenent les seves característiques fisiològiques diferencials, els bacteris verds (*Chlorobiineae*) i els bacteris púrpura (*Rhodospirillineae*). Dins del primer grup es poden diferenciar les Clorobiàcies (verdes i marrons) i les Clorofexàcies (bacteris filamentosos amb moviments lliscants). El segon grup distingia entre els bacteris púrpures del sofre (Cromatiàcies) dels que no ho son (Rodospirilàcies).

La classificació més actual però, és la que estableix el Bergey's Manual (1989). Comprén dos grups citològicament diferents:

I. Els **bacteris púrpures**, amb pigments fotosintètics localitzats a sistemes membranosos intracitoplasmàtics connectats a la membrana citoplasmàtica.

II. Els **bacteris verds** amb pigments fotosintètics a la membrana o a estructures (clorosomes) adosades a ella.

En aquest manual, Pfennig i Trüper (1989) afegixen un tercer grup, qualificat de **genera incertae sedis**, compostat per dos gèneres amb bacterio-clorofil·la que no poden ser adscrits a cap dels dos grups anteriors. Aquests gèneres són *Heliobacterium* i *Erithrobacter*.

La distinció entre Cromatiàcies i Clorobiàcies es fa a través de l'anàlisi qualitativa dels seus pigments tal i com es descriu a l'apartat de Materials i Mètodes.

Al capítol primer s'han analitzat comparativament les principals característiques limnològiques de les tres cubetes estudiades, C-III, C-IV i C-VI. L'estudi per separat de les aigües superficials en relació a les situades per sota la termoclina, ha mostrat la homogeneïtat existent entre les aigües epilimnètiques i les diferències que es produeixen amb el desenvolupament de condicions anòxiques a les hipolimnètiques. Aquestes diferències limnològiques entre cubetes afecten el desenvolupament de bacteris fototròfics del sofre els quals apareixen a les tres cubetes mostrant dinàmiques diferents en cada una d'elles. Per això, tot seguit s'estudia la dinàmica de les diferents poblacions d'aquests bacteris fototròfics, per a cada cubeta. L'estudi s'ha efectuat mitjançant el seguiment dels pigments bacterians al llarg de 2 components: un d'espacial (fondària) i un altre de temporal. Al marge del seguiment temporal de les poblacions de bacteris fototròfics, es va realitzar un mostratge horitzontal a C-IV -la que presenta una morfologia més irregular de les tres- per tal de veure si el creixement de les poblacions era homogeni al llarg i ample de la superfície on es disposen aquestes poblacions.

Bàsicament, són dues les vessants que té l'estudi dels bacteris fototròfics del sofre. Una primera té a veure amb l'ambient on es troben, els paràmetres necessaris per la seva aparició i desenvolupament, i els elements diferencials que seleccionen unes espècies en front d'unes altres. L'altra vessant integraria els estudis sobre la composició bioquímica i la fisiologia dels grups. En aquest capítol es presenten els resultats del seguiment al llarg d'un cicle anual de les poblacions de bacteris fototròfics del sofre que es desenvolupen a les tres cubetes esmentades, C-III, C-IV i C-VI, des d'un punt de vista

ecològic (primera vessant) fent especial esment a l'evolució d'aquestes poblacions al llarg del temps. Aquests resultats són discutits posteriorment, incidint especialment en aquells paràmetres que determinen o limiten el seu creixement

4.2. RESULTATS

4.2.1. Bacteris fototròfics identificats

Tal com s'ha descrit a l'apartat (2.11.3, material i mètodes) la identificació dels bacteris fototròfics del sofre es basa en les característiques morfològiques i bioquímiques (bàsicament els pigments) així com altres aspectes qualitius com per exemple el color de les suspensions dels cultius d'enriquiment o els color del material retintut en filtrar les mostres.

La taula 2.1 compila algunes de les principals característiques de les tres espècies aïllades i identificades a l'estany de Banyoles. Aquestes foren *Chromatium minus* com a única representant de les Cromatiàcies i *Chlorobium limicola* i *Chlorobium phaeobacteroides*, pertanyents a les Clorobiàcies.

La baixa diversitat enregistrada pot obeir a les escases diferències existents entre les condicions que es donen a les tres cubetes. Abella (1980) a C-III només hi detectà *C. phaeobacteroides* i *C. minus* aquest darrer en baixes densitats, i a fondàries inferiors a 14 metres. S'ha de comentar el fet que *Chlorobium limicola* no fou mai detectat analíticament a les mostres de C-VI, si bé als enriquiments provinents d'aquesta cubeta eren els únics on ocasionalment es desenvolupaven selectivament aquestes Clorobiàcies verdes.

Els espectres obtinguts a partir de les mostres de camp poden induir a error en la determinació de l'espècie dominant a la cubeta en aquell moment. La figura 4.1 mostra dos espectres efectuats a C-IV a partir de mostres d'aigua separades entre si per la quimioclina. L'espectre de 12.5 metres mostra un màxim a 660 nm i un altre de 461.7 nm mentre que mig metre més avall apareix un espectre típic d'una població de *Chlorobium phaeobacteroides*, amb el pic característic a 648 nm corresponent a la Bclor e, i el de 461 nm corresponent a la combinació entre el segon màxim de la Bclor e i l'isorrenieratè. No obstant, fixant-se només en el màxim de 660 nm hom pot pensar que es tracta d'una població de *Chlorobium limicola*. En realitat aquest

t4.1

Taula 4.1. Principals característiques de les tres espècies de bacteris fototròfics del sofre aïllades i identificades a partir de mostres de C-III, C-IV o C-VI.

Espècie	long. (μm)	amplada (μm)	volum (μm^3)	Pigments principals Carot.	Bclor	Color susp.	Motilitat	Ks(*) (mM)	Ki(**) (mM)
<i>Chromatium minus</i>	2.83	2.27	8.39	Okenona	a	rosat	+		
<i>Chlorobium limicola</i>	2.53	0.76	1.03	Clorobactè	c o d	verd	-	0.02	4
<i>Chlorobium phaeobacteroides</i>	2.01	0.61	0.53	Isorrenieratè	e	marron	-	0.008-0.002	3-2.5

(*)j (**) Constanst d'afinitat d'inhibició respectivament pel sulfhídric definides segons van Gemerden(1984)

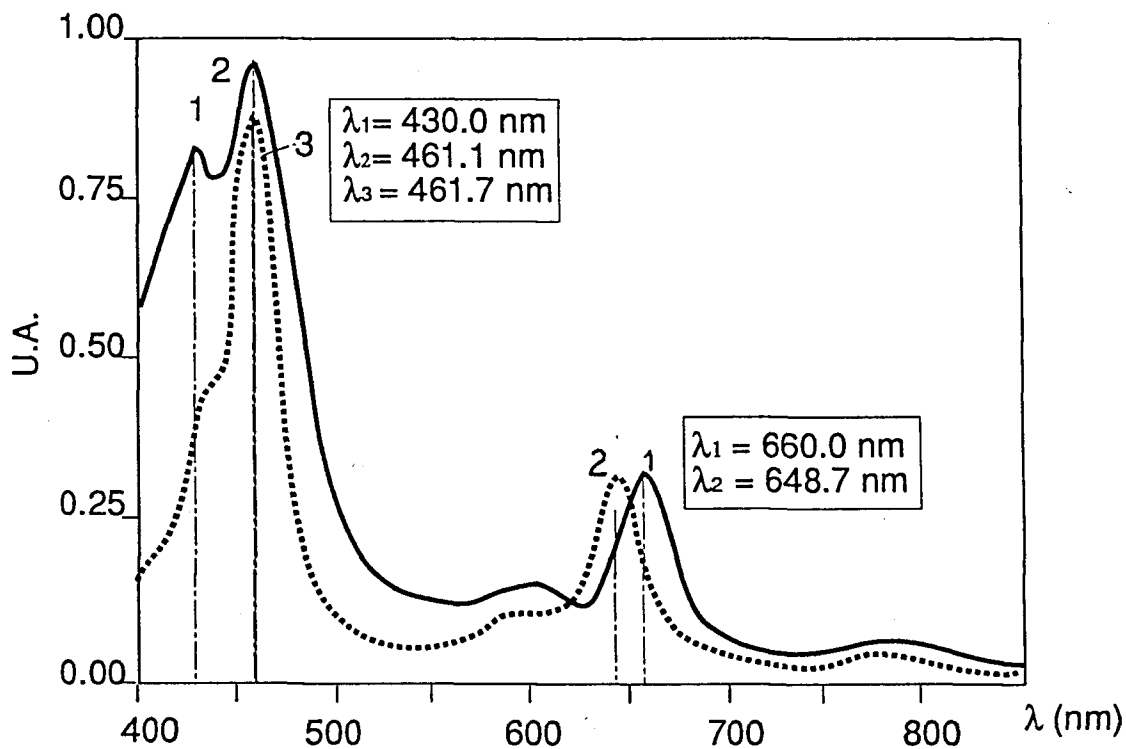


Figura 4.1. Espectres d'absorció dels extractes acetònics (90%) dels pigments presents a 12.5 m (línia puntejada) i a 13 m (línia contínua) de C-IV durant el mes de setembre de 1988. U.A.: unitats arbitràries.
Figure 4.1. Absorption spectra of pigments extracts (90 % acetone) from 12.5 m depth (dotted line) and 13 m depth (solid line), taken at C-IV in september 1988. U.A.: Arbitrary units.

màxim a 660 cal interpretar-lo com la suma dels màxims de 665 i de 648, el primer dels quals correspondria a clorofil·la *a* d'algues planctòniques que en determinats punts del gradient poden trobar-se conjuntament amb els bacteris fototròfics. Aquesta deducció es veu recolçada per la presència d'un pic a 461 nm, a la mostra de 12.5 m que correspón al que presenta l'espectre característic del *Chlorobium phaeobacteroides*.

Dintre dels microorganismes fotosintètics eucariots s'ha constatat la presència de Clorofícies i Diatomees com components habituals de les poblacions fitoplanctòniques. Les poblacions de fons de fitoplancton (localitzades per sota de 10 metres de fondària) estaven compostes majoritàriament per diatomees i *Cryptomonas* sp. les quals formaven màxims metalimnètics similars als descrits a altres ambients com l'Estanyol d'en Sisó (Gasol, 1988)

4.2.2. Dinàmica poblacional comparada dels bacteris fototròfics del sofre a C-III, C-IV i C-VI.

4.2.2.1. Cubeta III.

La meromixi estable de C-III, permet de disposar de condicions anòxiques amb concentracions de sulfhídric oscil·lant entre els 200 i 500 μM , a una fondària en torn els 19 o 20 metres. Malgrat tot, no sempre poden trobar-se denses poblacions de bacteris fototròfics, tal i com es veu tot seguit.

Bacterioclorigil·la a

A la figura 4.2(a) es representa la distribució de la Bacterioclorigil·la *a* (Bclor *a*) a C-III durant un període anual. És destacable l'absència de Cromatiàcies durant gran part de l'any. Val a dir però, que les condicions d'anòxia amb sulfhídric es localitzen per sota els 20 metres, fondària a la qual es troba la quimioclina i on la il·luminació és més aviat escassa. Únicament quan la manca d'oxigen es trasllada més amunt a la columna d'aigua, ultrapassant la quimioclina, s'estableixen per sota la termoclina, les condicions d'il·luminació favorables per al desenvolupament de les Cromatiàcies.

Els bacteris púrpures del sofre veuen limitat el seu creixement a intensitats lumíniques baixes (van Gemerden, 1980). A més, la capacitat de Clorobiàcies marrons (veure més endavant) de créixer a intensitats lumíniques inferiors fa que les Cromatiàcies competeixin amb dificultat (Trüper i Genovese 1968,

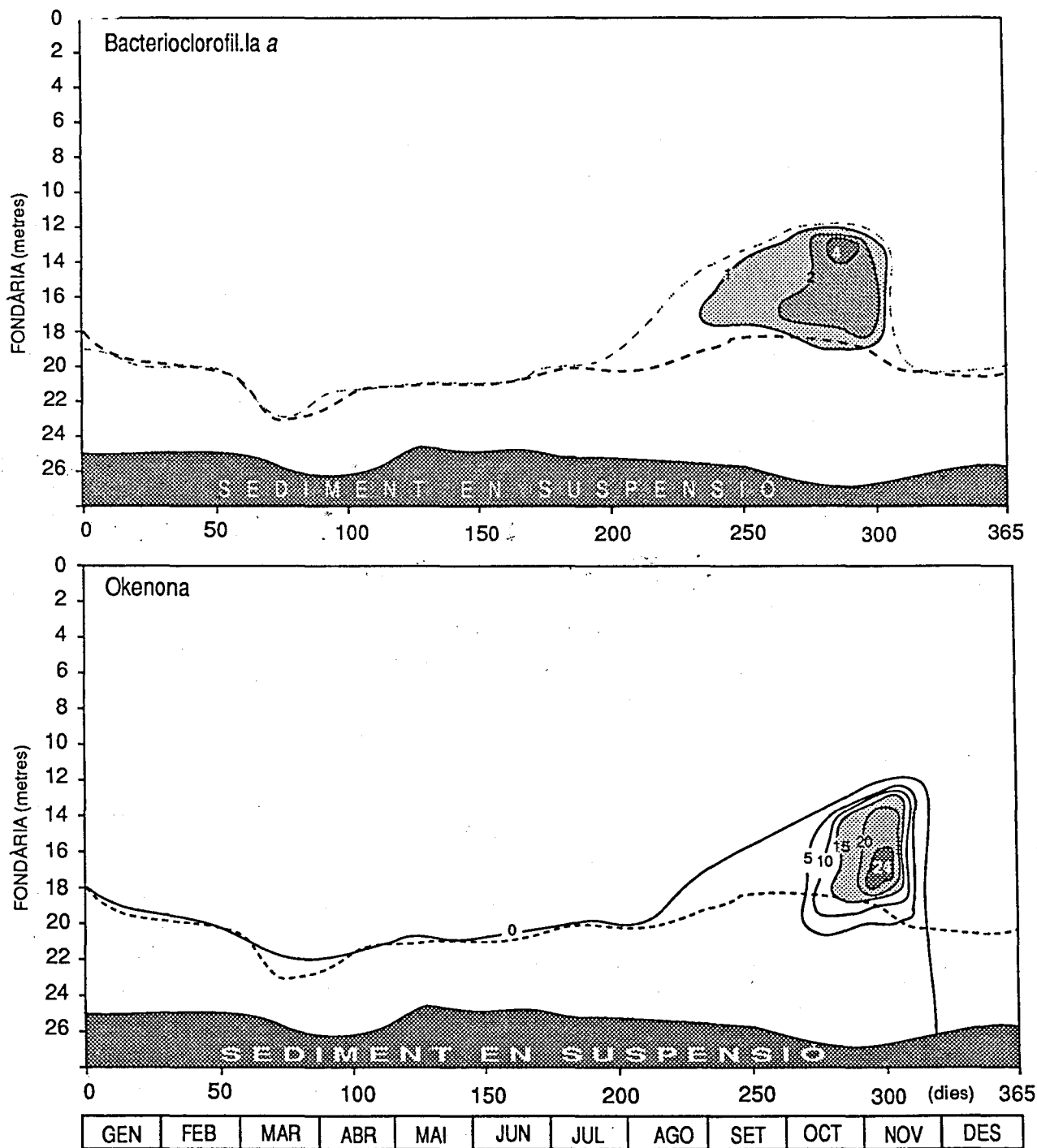


Figura 4.2. Distribució espai-temps de la concentració de Bacterioclòrofil.la a ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) i d'Okenona ($\text{U.A}\cdot\text{L}^{-1}$) a C-III durant 1988.
Figure 4.2. Time-depth representation of Bacteriochlorophyll ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and Okenone concentration ($\text{U.A}\cdot\text{L}^{-1}$) in C-III during 1988.

Abella et al 1980, Guerrero et al, 1980, Montesinos, 1982) estant sotmeses, a més, a un efecte d'autosombrejat derivat del seu propi creixement, actuant a la vegada de filtre biològic envers les Clorobiàcies.

La màxima concentració de Bclor *a* es va trobar a finals del mes d'octubre, assolint valors de $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, comparables als trobats per Abella (1980) deu anys enrera. Aquest fet dóna una idea de les poques variacions que sofreixen al llarg dels temps les condicions en què es desenvolupen els bacteris fototròfics en una cubeta meromíctica estable com C-III. Un anàlisi detallat de la distribució de la llum a C-III mostra que en el moment en què la Bclor *a* comença a acumular-se (principis de setembre) la llum a la fondària on es troben (16 metres) pren valors entre 1 i 5 % els quals poden considerar-se elevats si es té en compte la intensitat de llum que arriba als 20 metres (0.05 %). Més tard, i malgrat que la població continuava movent-se cap amunt com a conseqüència de la progressió de les condicions d'anòxia fins a tocar la termoclina, la llum esdevé un altra vegada limitant, possiblement degut al efecte d'autosombrejat esmentat anteriorment.

Okenona

A la figura 4.2(b) es mostra la distribució espai temporal de l'okenona. Aquest pigment és un carotenoide present a les Cromatiàcies, essent el responsable de la coloració púrpura de les suspensions d'aquests bacteris. El més destacable és el fet que el màxim apareix per sota del màxim de Bclor *a*, indicant que la relació entre bacteriocolorifil·les i carotenoides varia en funció de l'estat fisiològic i la disponibilitat de llum de les cèl·lules. Aquest aspecte és tractat amb més profunditat a l'apartat de discussió.

Bacteriocolorofil·la e

La figura 4.3(a) mostra la distribució espai-temporal de la Bacteriocolorofil·la *e* (Bclor *e*) durant un període anual. Aquest pigment presenta un màxim en l'espectre d'absorció *in vivo* a 715-725 nm mentres que aquest mateix màxim és de 745-660 nm per a la Bacteriocolorofil·la *c* i de 725-745 per a la Bacteriocolorofil·la *d* (Gloe et al, 1975). És propi de les Clorobiàcies marrons que inclouen espècies dels gèneres *Chlorobium*, *Pelodictyon* i *Prosthecochloris*. La Bclor *e* apareix al monimolimnion de C-III durant pràcticament tot l'any, indicant la presència de *Chlorobium phaeobacteroides*, segons s'ha indicat més amunt. A finals de l'hivern (març de 1988) la concentració de Bclor *e* es va reduir al mínim, amb valors inferiors a $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, tot coincidint amb l'erosió que va experimentar la quimioclina durant la mescla hivernal situant-se als 22 metres. La llum en aquestes condicions era inferior al 0.05 % de la incident a la superfície (unes 20 vegades inferior a la que arriba a 20 metres).

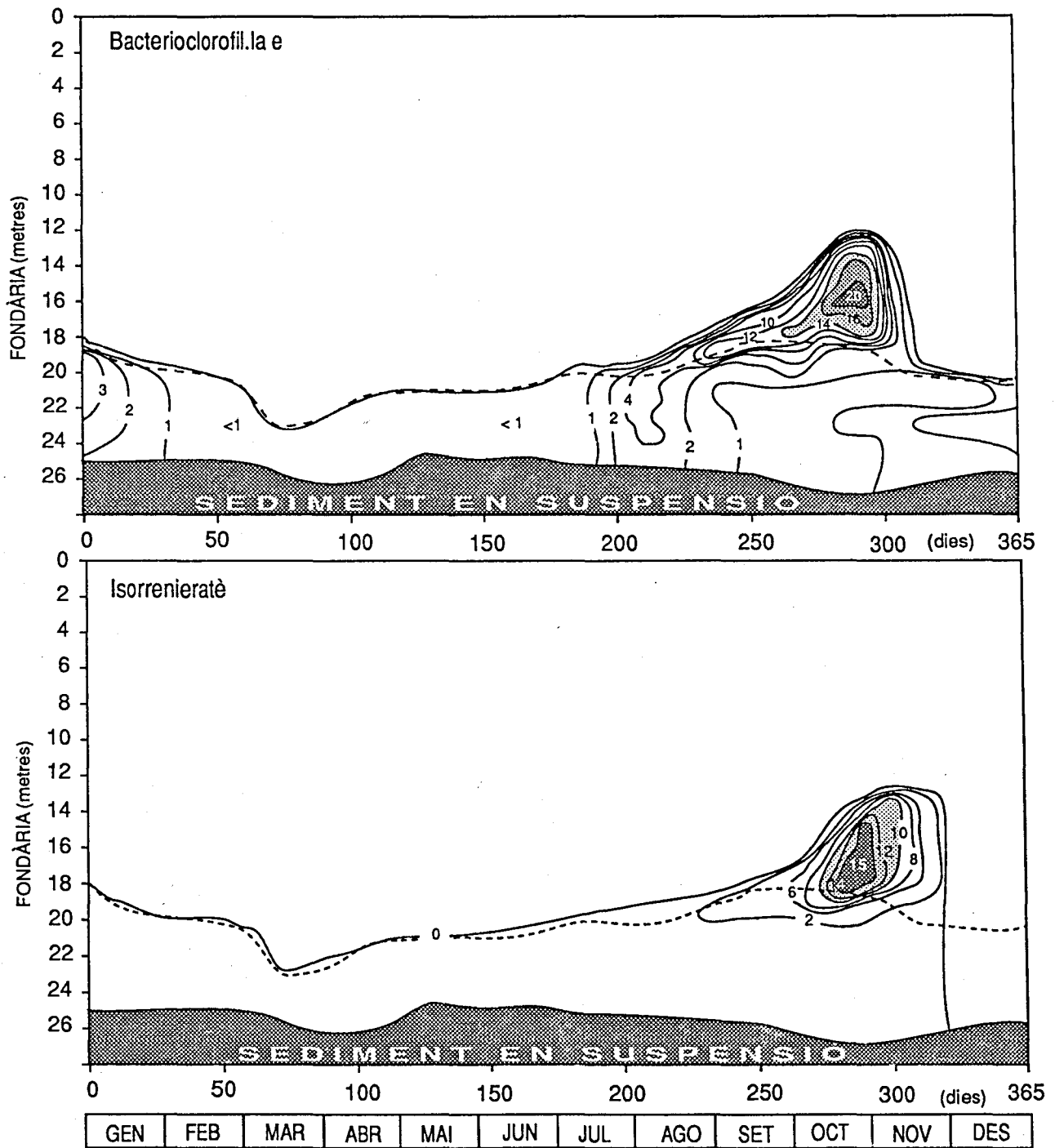


Figura 4.3. Distribució espai-temps de la concentració de Bacteriochlorofil.la e ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) i d'Isorrenieratè ($\text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$) a C-III durant 1988. **Figure 4.3.** Time-depth representation of Bacteriochlorophyll e ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and Isorenieratene concentration ($\text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$) in C-III during 1988.

Les Clorobiàcies, igual que passa amb les Cromatiàcies comencen a desenvolupar-se quan l'hipolimnion confinat entre la termoclina i la ^{quimioclina} termoclina esdevé anòxic, però ho fan un mes abans. Això indica que els requeriments de llum per al seu creixement són superiors als que arriben a la part superior de la quimioclina (20 metres) però inferiors als propis requeriments de les Cromatiàcies. Les concentracions màximes de Bclor e també són comparables a les descrites per Abella (1980) i es troben a finals d'octubre, coincidint amb la màxima proximitat (12 metres) de la interfase oxigen/sulfhídric a la superfície, i poc abans de la mescla del hivernal del mixolimnion.

Comparant la localització dels dos màxims anuals de bacterioclorofil·les pot veure's que aquests no comparteixen l'espai, situant-se les Cromatiàcies just per sobre de les Clorobiàcies. Aquesta observació coincideix amb altres situacions ja descrites a altres ambients de la zona lacustre de Banyoles (Guerrero et al, 1987), com per exemple l'Estanyol d'en Sisó, l'Estanyol del Vilar i l'Estanyol Negre 1. També s'han descrit poblacions de Cromatiàcies creixent per sobre de les Clorobiàcies a altres llacs comparables a Banyoles com per exemple el llac Vechten, Holanda (Steenbergen et al. 1987), a llacs amb aigües salabroses (Lindholm i Weppling, 1987) o a ambients marins en forma de tapets microbians (Javor i Castenholz, 1981).

Pel que fa a la Bclor c o d, no es va detectar a C-III en cap dels mostreigs realitzats, per bé que a principis d'estiu alguns espectres d'absorció dels extractes acetònics de pigments corresponents a l'interfase oxigen/sulfhídric donaven màxims al voltant de 660 nm. Aquest fet s'interpretava com el resultat de la suma de les absorvànies de la Clorofil·la a i la Bclor e.

Isorrenieratè

La distribució d'isorrenieratè està representada a la figura 4.3(b). El patró de distribució és pràcticament el mateix que l'observat per a la Bclor e, amb la salvetat, igual que l'okenona respecte la Bclor a, que el màxim coincideix en el temps, però no en l'espai, localitzant-se per sota de la bacterioclorofil·la.

4.2.2.2. Cubeta IV

Al capítol 1, s'ha vist que aquesta cubeta, està fortament exposada a la mescla hivernal, per la qual el monimolimnion pot quedar confinat als dos últims metres, just per sobre del sediment en suspensió. L'anòxia d'aquest monimolimnion es perd durant un període de temps relativament curt, restablint-se cap el mes d'abril, una vegada el monimolimnion recupera el seu gruix habitual (quimioclina situada a 13-14 metres de fondària). Durant el

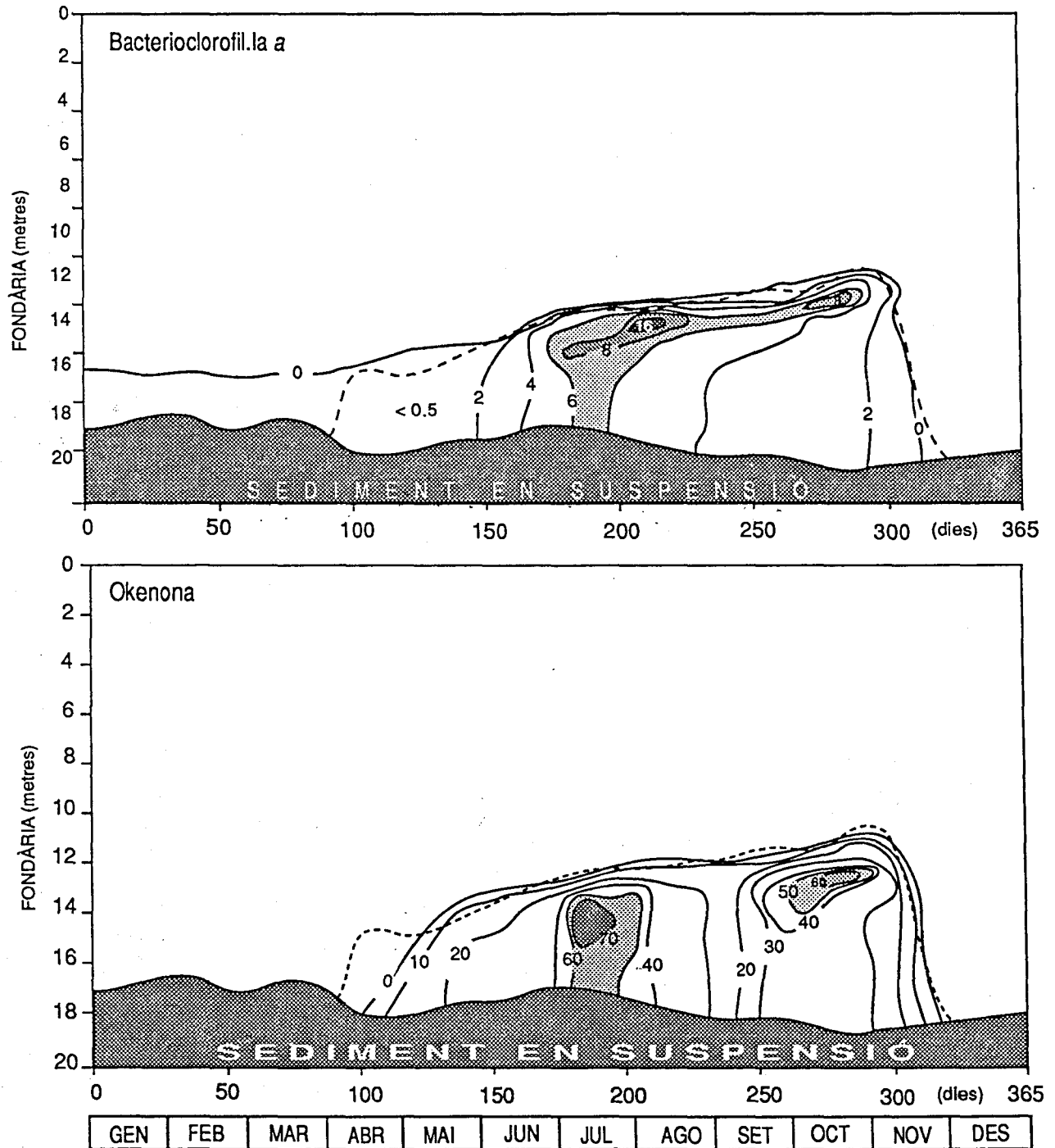


Figura 4.4.. Distribució espai-temps de la concentració de Bacteriochlorofil.la a ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) i d'Okenona ($\text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$) a C-IV durant 1988.
Figure 4.4. Time-depth representation of Bacteriochlorophyll ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and Okenone concentration ($\text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$) in C-IV during 1988.

període estudiat, una vegada desaparegut l'oxigen, i malgrat la pràctica absència de sulfhídric, les Clorobiàcies marrons, concretament *Chlorobium phaeobacteroides*, comencen a desenvolupar-se.

De les tres cubetes estudiades, aquesta és la que enregistra un creixement més primerenc i a la vegada més intens de poblacions de bacteris fototròfics del sofre.

Bacterioclorofil·la a

A la figura 4.4(a) es representa la dinàmica espai-temps d'aquest pigment, el qual és representatiu de les poblacions de Cromatiàcies, encara que també es troba present a les Clorobiàcies marrons en proporcions que varien del 0.1 al 1 %. Comença a aparèixer de forma conspícua a finals de maig, assolint el seu màxim durant el mes de juliol, amb concentracions de $16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ entre 12.5 i 13.5 metres. Aquesta concentració és la més alta de les enregistrades a les tres cubetes, segurament per produir-se amb una limitació de llum menor.

Durant aquest període es mesuren concentracions relativament elevades ($6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) fins el fons, respecte al màxim que és de $16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Més tard, la població va desapareixent progressivament a les fondàries situades per dessota dels 14 metres, malgrat que la concentració de sulfhídric durant aquesta època (agost) es va incrementant. Tot i això, la població es manté a la part superior del monimolimnion, durant tot el període d'estratificació, amb concentracions de de $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

El petit increment observable capfinal de l'estació que s'ha d'interpretar des del punt de vista de la limitació en la il·luminació a la que estan sotmesos, com la resposta a una disminució en l'extinció de la llum derivada de la precipitació de pràcticament tot el FeS format durant juliol i agost en la precipitació del ferro (veure capítol 3).

Okenona

A la figura 4.4(b) es representa la distribució espai-temporal del carotenoide principal de les Cromatiàcies, la qual pot comparar-se amb la descrita anteriorment (Bclor a). S'oberven dues acumulacions al juliol i al final d'octubre amb valors màxims de $70 \text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$ i $60 \text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivament. Aquests màxims corresponen el primer amb la màxima concentració de Bclor a i el segon amb el moment de l'any en què l'extinció de la llum era més forta a nivell de la quimioclina.

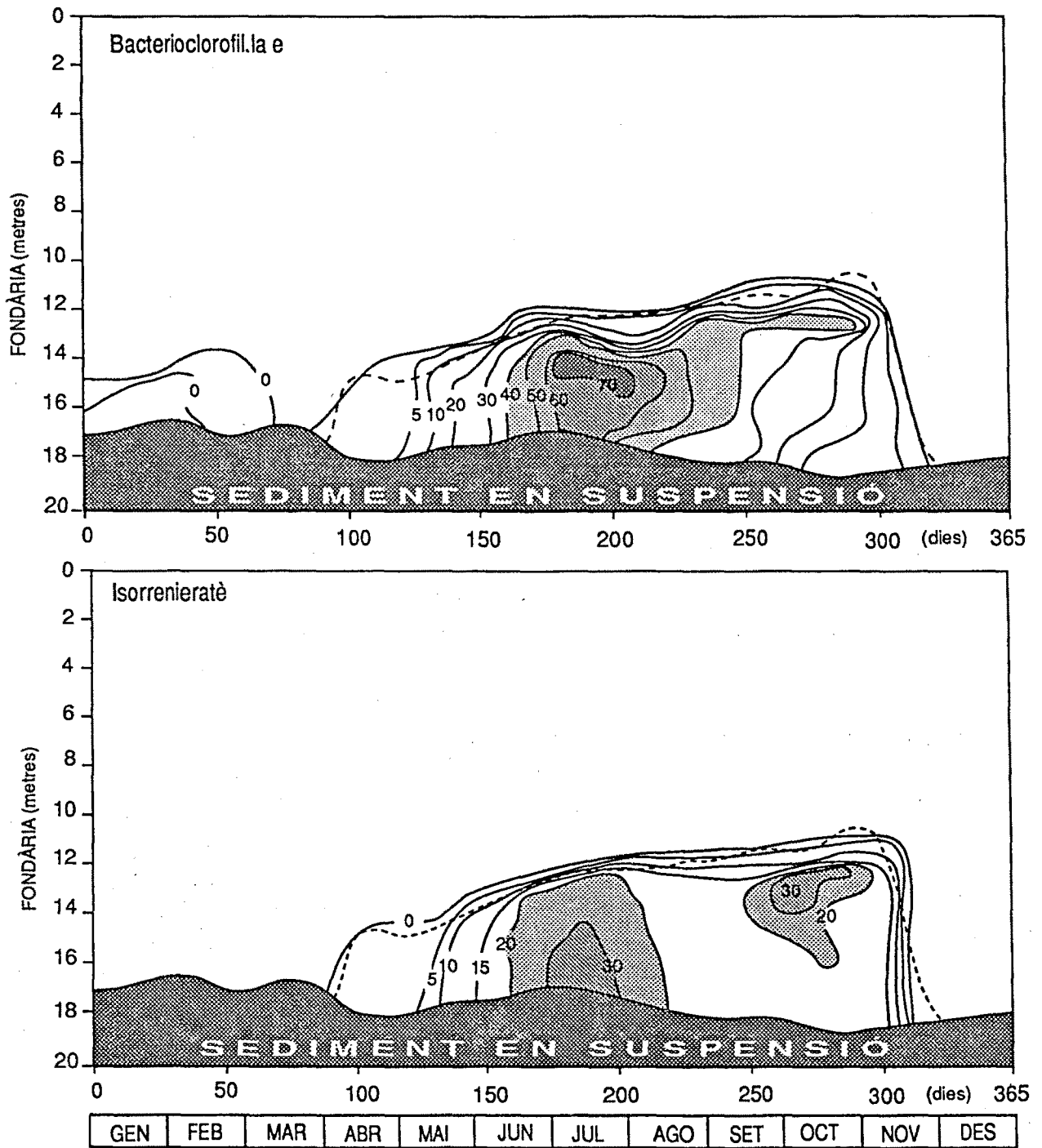


Figura 4.5. Distribució espai-temps de la concentració de Bacteriochlorofil.a e ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) i d'Isorenieratè ($\text{U.A}\cdot\text{L}^{-1}$) a C-IV durant 1988. **Figure 4.5.** Time-depth representation of Bacteriochlorophyll e ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and Isorenieratene concentration ($\text{U.A}\cdot\text{L}^{-1}$) in C-IV during 1988.

També es pot constatar que els valors màxims de concentració d'okenona apareixen lleugerament per sota dels màxims de Bclor α , igual que s'ha pogut observar per a C-III.

Bacterioclороfil.la e

La distribució espai-temporal de la Bclor e està representada a la figura 4.5(a). Aquest pigment comença a acumular-se al mes de maig assolint una concentració màxima de $70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ la qual es perllonga durant un mes aproximadament. Aquesta distribució ofereix dos aspectes destacables. En primer lloc, el màxim apareix a partir dels 14 metres de fondària quan les condicions d'anòxia es troben, juntament amb la quimioclina, a partir de 12.5 metres de fondària. El mateix passa amb la Bclor α . L'explicació a aquest fet cal cercar-la en el quimisme de l'aigua durant aquest període de l'any, on, com ja s'ha vist (veure apartat 3.2.3.11) el ferro soluble hi és present limitant la presència del sulfhídric a les capes monimolimnètiques superiors.

El segon fet destacable es refereix, com s'ha vist amb la Bclor α , a la desaparició progressiva de la població de *Chlorobium phaeobacteroides* per sota de la quimioclina, quedant confinada en la part més superior del monimolimnion, tot coincidint amb la quimioclina, i amb problemes d'il.luminació. L'estructura gràfica resultant en la representació espai-temps és comparable a una mena de "llengua" situada a la part superior del monimolimnion que es perllonga durant gran part del període d'estratificació fins el moment, en què la mescla vertical deteriora l'estructura meromíctica de C-IV, confinant el monimolimnion al fons de la mateixa.

Isorrenieratè

Tal com es mostra a la figura 4.5(b) l'isorenieratè segueix un patró de distribució espai-temporal similar a la de l'okenona, és a dir, dos màxims separats en el temps i en posicions diferents. El primer es troba al mes de juliol amb valors de $30 \text{ U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$ i el segon pot detectar-se a principis d'octubre, també amb valors de $30 \text{ U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$. Aquests màxims de carotenoides també apareixen per sota els màxims de bacterioclороfil.les.

4.2.2.3. Cubeta VI

Aquesta és la única que presenta un règim holomíctic en el seu cicle limnològic. Això comporta, en primer lloc, que els gradients que es produeixen a la interfase oxigen/anòxia són menys intensos que en les altres dues cubetes, enregistrant-se coexistència d'oxigen i sulfhídric a nivell de la termoclina, la qual cosa té incidència, com es veu tot seguit, en el desenvolupament dife

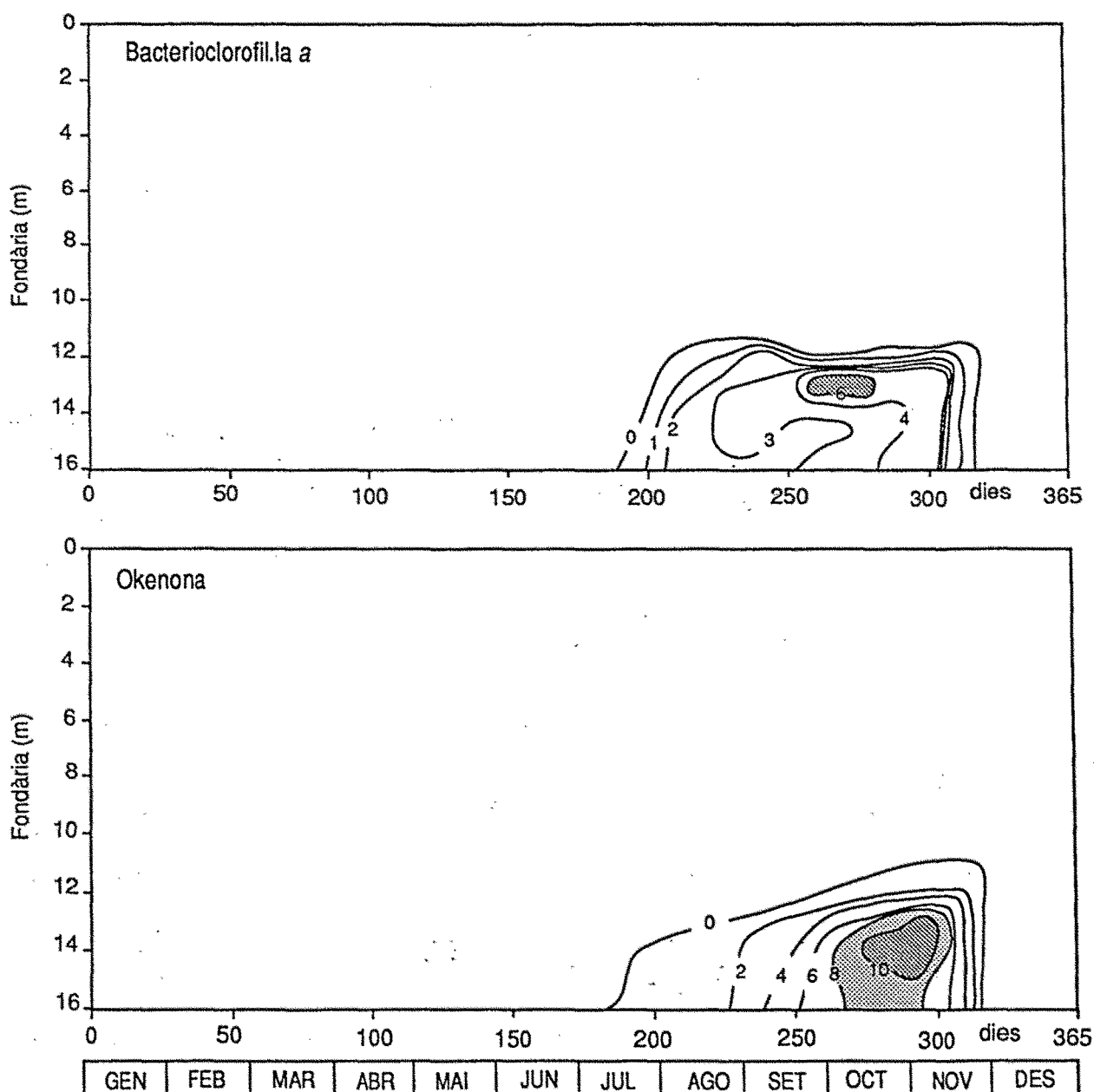


Figura 4.6. Distribució espai-temps de la concentració de Bacterioclòrofil.la a ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) i d'Okenona ($\text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$) a C-VI durant 1988. **Figure 4.6.** Time-depth representation of Bacteriochlorophyll ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and Okenone concentration ($\text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$) in C-VI during 1988.

rencial de les Cromatiàcies (més tolerants a l'oxigen) en front les clorobiàcies.

Bacterioclороfil.la a

Comença a acumular-se a partir de principis d'agost, tal com mostra la figura 4.6.(a), assolint un màxim de $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ al mes d'octubre, el qual fou localitzat entre 12 i 13 metres de fondària. Així doncs, l'aparició de les Cromatiàcies es produeix quan encara encara són detectables entre 0.5 i 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'oxigen i el sulfhídric pren valors de 0.1 mM (veure capítol 2, apartats 2.3.7 i 2.3.12 respectivament). La llum, al nivell de la termoclina de C-VI és sempre superior al 0.5 % de la incident a la superfície, per la qual cosa sembla que en aquesta cubeta el desenvolupament de bacteris fototròfics del sofre està controlat per la concentració de sulfhídric, fet que es discuteix més endavant.

Okenona

La distribució espai-temporal d'aquest carotenoide està representada a la figura 4.6(b). A la mateixa es pot observar una acumulació de $10 \text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$ entre els mesos d'octubre i novembre, oferint una clara diferència en relació al que s'ha vist fins ara a les altres dues cubetes. Si a C-III i C-IV existia un desplaçament vertical cap avall (a l'espai) en la localització del màxim d'okenona en relació als màxims de Bclor α , a C-VI crida l'atenció un desplaçament en el temps, apareixent quan les condicions de llum són més limitants (veure figura 1.11, capítol 1).

Bacterioclороfil.la e

La figura 4.7(a) mostra la distribució espai-temporal de la Bclor e. S'observa un màxim de $16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ situat força avall (15 metres), concentració molt inferior a l'enregistrada a C-IV i comparable a l'observada a C-III. El màxim apareix en un moment en què la llum comença a ser limitant (<0.1 % de la superfície) observant-se el seu desplaçament en el temps, cap a posicions situades més amunt on les condicions d'il.luminació siguin més òptimes.

Isorrenieratè

El carotenoide corresponent a les Clorobiàcies marrons es distribueix a la cubeta VI segons es representa a la figura 4.7(b). La concentració màxima assolida és de $8 \text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$ observant-se igual que amb l'okenona, que apareix més tard que el màxim de la seva bacterioclороfil.la corresponent i experimentant un desplaçament cap amunt igual que el descrit per a la Bclor e.

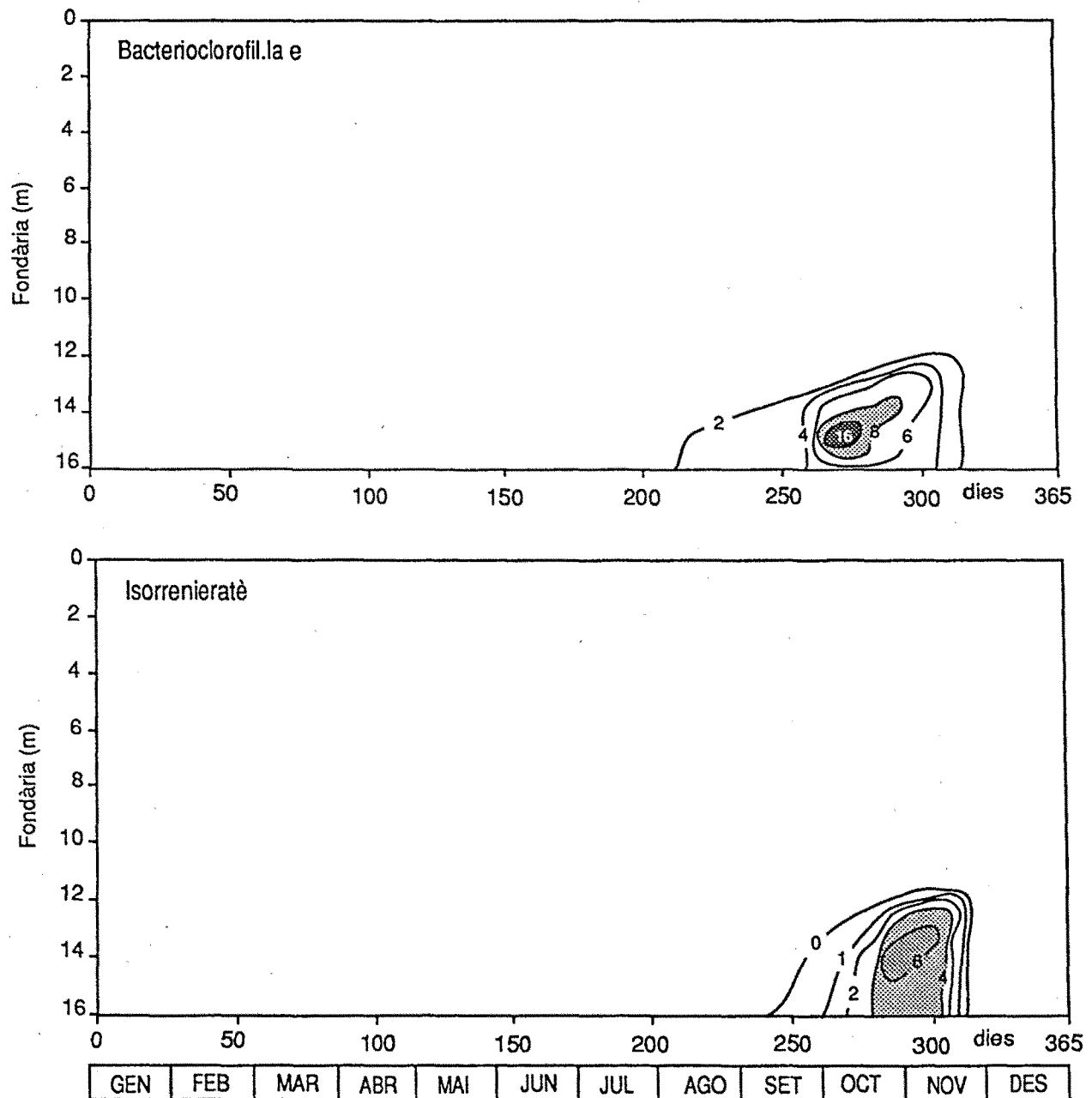


Figura 4.7. Distribució espai-temps de la concentració de Bacterioclорофил. la e ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) i d'Isorrenieratè ($\text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$) a C-VI durant 1988. **Figure 4.7.** Time-depth representation of *Bacteriochlorophyll e* ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and *Isorenieratene* concentration ($\text{U.A.}\cdot\text{L}^{-1}$) in C-VI during 1988.

4.2.3. Distribució horitzontal dels bacteris fototròfics del sofre.

L'estudi de les poblacions de bacteris fototròfics del sofre es fa tradicionalment, pel que fa a l'espai, seguint un component vertical al llarg de la columna d'aigua. Generalment les mostres es prenen al punt de màxima fondària, i en el cas de fer seguiments al llarg del temps es pot obtenir una visió dels canvis en un sol punt de l'estany, o en el nostre cas, de la cubeta estudiada. Cal doncs, fer un esforç d'extrapolació per a aplicar a tot l'estany allò que mesurem en un sol punt.

Naturalment, parlar de distribució horitzontal en paràmetres que presenten una gran heterogenitat vertical significa introduir un factor de complexitat més als estudis de camp. En efecte, formar-se una idea gràfica de la distribució d'una variable determinada en un sol punt de l'estany al llarg del temps no és massa difícil si es té en compte que són tres els factors o dimensions (temps, fondària i concentració de la variable mesurada) que han d'intervenir en la seva representació posterior. Igualment passa amb la mesura de la distribució horitzontal d'aquesta variable, combinant l'amplada (x) la llargada (y) i el valor de la variable.

La qüestió es fa més complexa quan a qualsevol d'aquestes tres darreres dimensions s'hi han d'afegir o bé la fondària, o bé el temps o tots dos en el pitjor dels casos. En els cas del bacteris fototròfics del sofre s'aprofita el seu creixement laminar per obviar l'efecte de la fondària, si bé s'han d'efectuar mostreigs estratificats molt acurats. Per tant, la distribució horitzontal de les poblacions de bacteris fototròfics del sofre pren sentit si es té en compte que aquestes comparteixen un espai relativament reduït de la columna d'aigua.

A C-IV es va portar a terme un mostreig horitzontal per veure si la irregularitat de la seva morfometria podia incidir sobre la distribució en un pla dels bacteris fototròfics del sofre i de les variables fisicoquímiques relacionades. Es varen escollir 7 punts distribuïts homogèniament pel plà que determinen els 13 metres de fondària, lloc on es localitzava la redoxclina i el màxim de bacteris fototròfics, procurant que hi fossin representats tant els punts situats prop del sediment compacte com els més allunyats (punts sobre les surgències).

Per tal de situar els punts de mostreig sobre un pla, es va confeccionar un sistema arbitrari de coordenades, en el que X i Y corresponen als eixos Est-Oest i Nord-Sud respectivament. Els valors obtinguts per a les diferents variables

Taula 4.2. Valors numèrics obtinguts als diferents del mostreig horitzontal.

Punt	SITUACIÓ eix X	eix Y	Conductivitat ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	Amoni (μM)	Sulhidric (mM)	Ferro (II) (μM)	Bclor e ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	1.80	1.50	1996 \pm 4	6.84	56	0.30	35.30 \pm 0.5	78.94 \pm 4.6
2	1.75	2.85	1922 \pm 38	7.03	54	0.10	5.7 \pm 1.4	26.56
3	1.76	4.20	1911	7.12	63	0.19	13.35 \pm 3.6	45.10 \pm 3
4	2.70	4.65	1360					
5	2.95	3.00	1982 \pm 8	7.02	60	0.18	24.24 \pm 2.8	76.74 \pm 2
6	3.70	2.80	1915 \pm 55	7.09	61	0.10	5.42 \pm 1	26.25 \pm 2.3
7	3.00	1.70	1584 \pm 104	7.09	56	0.04	3.3 \pm 0.74	16.40 \pm 4.5

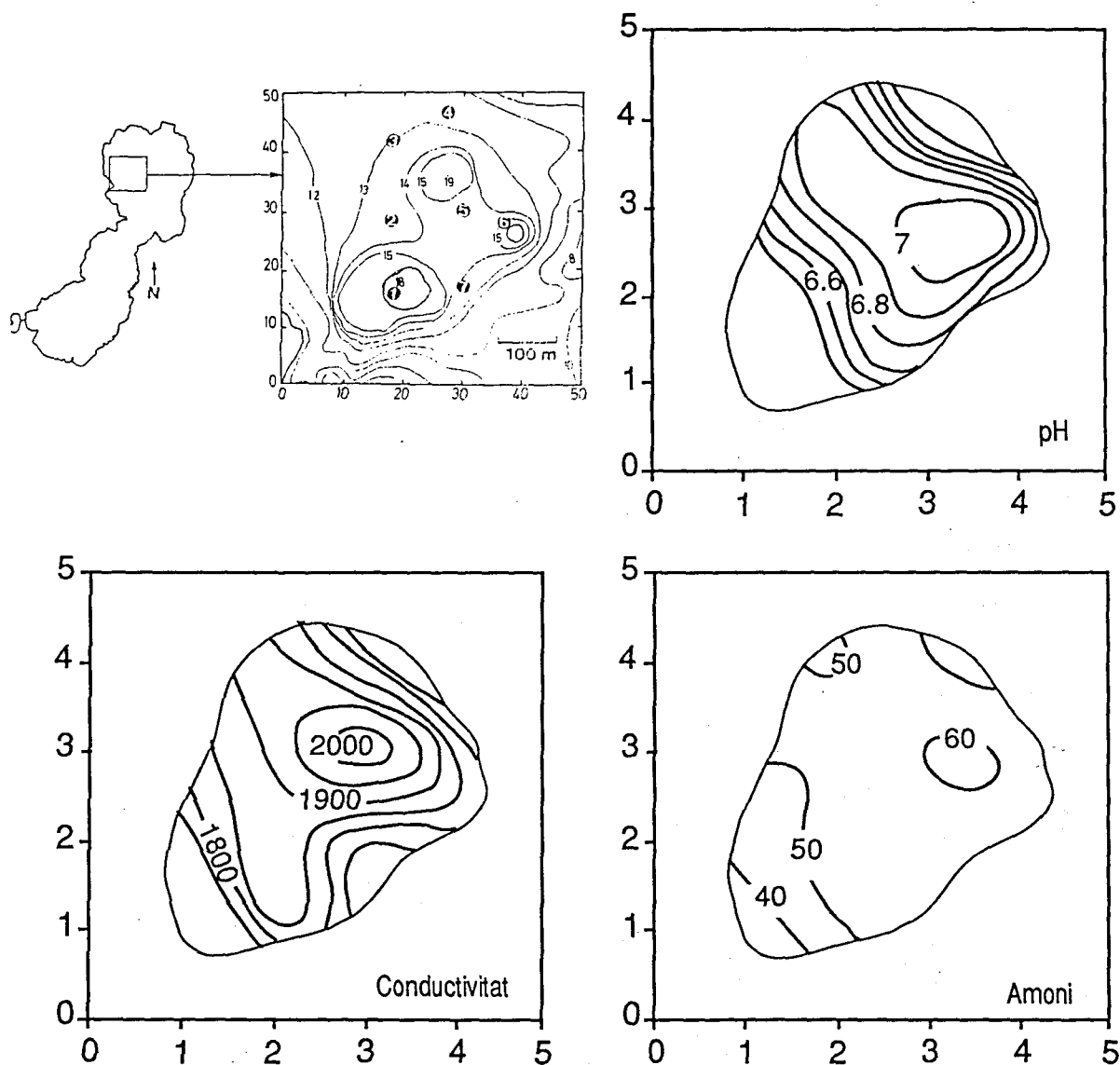


Figura 4.8. Localització dels punts de mostreig i distribució horitzontal a 13 metres de fondària del pH, conductivitat ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) i amoni (μM) a C-IV el juliol de 1988. Noti's la similitud en el patró de distribució d'aquestes variables. **Figure 4.8.** Sampling points situation and horizontal distribution of pH, conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and ammonia (μM) in C-IV during July, 1988. Notice the similar pattern of distribution of these variables.

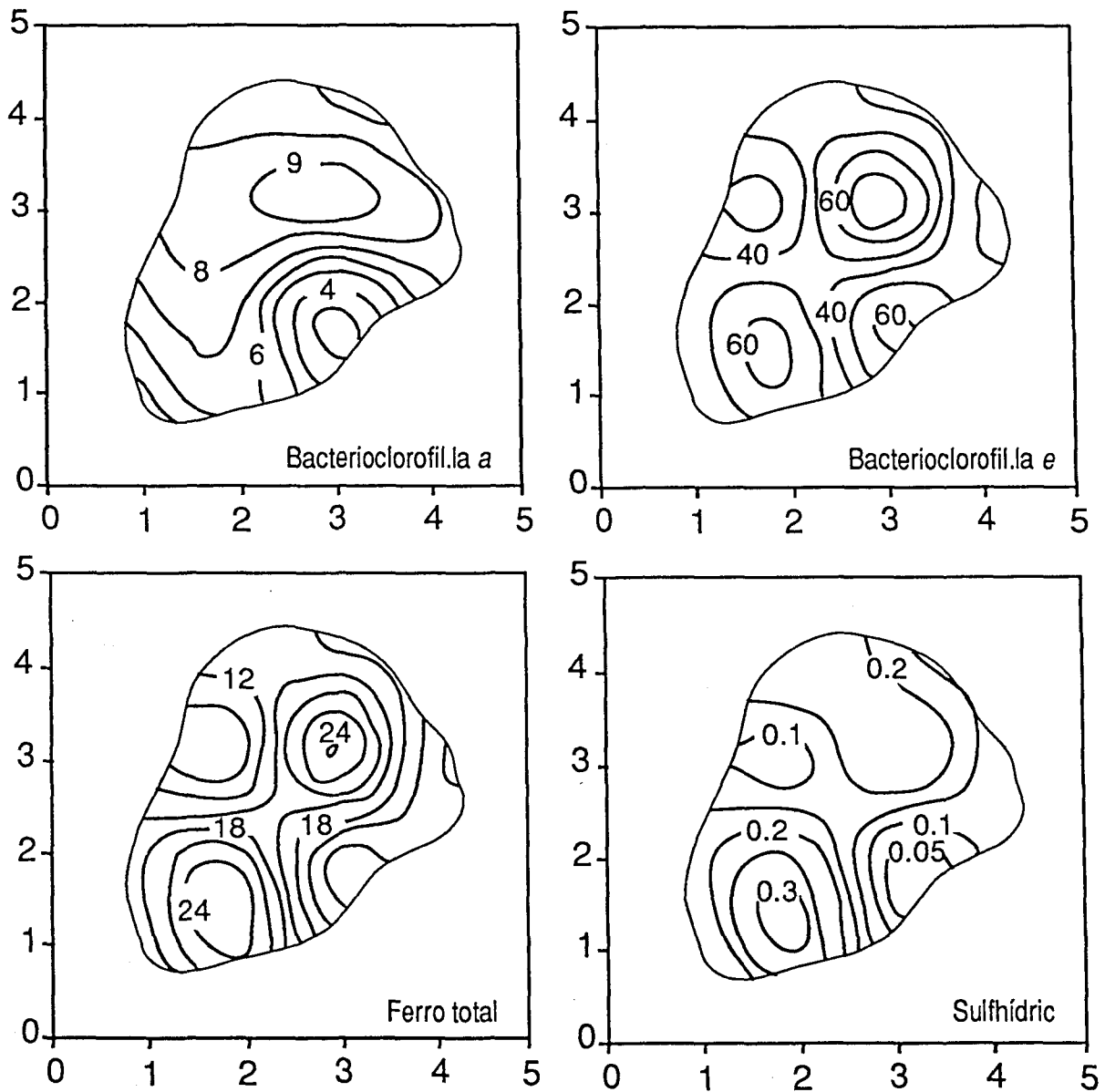


Figura 4.9. Distribució horitzontal a 13 metres de les Bacteriochlorofil.les a i e ($\mu\text{g.L}^{-1}$), ferro total (μM) i sulfhídric (mM) a C-IV al juliol de 1988. Noti's la similitud en el patró de distribució d'aquestes variables. **Figure 4.9.** Horizontal distribution at 13 meters depth of Bacteriochlorophylls a and e ($\mu\text{g.L}^{-1}$), total iron (μM) and sulphide (mM) in C-IV during July, 1988. Notice the similar pattern of distribution of these variables.

mesurades es recull a la taula 4.2. A la figura 4.8 es mostra la situació dels punts de mostreig així com un primer grup de variables que mostren un patró de distribució similar, amb valors màxims situats entorn al punt 5 de mostreig (coordenada 3,3). Els bacteris fototròfics del sofre, el ferro i el sulfhídric mostren, en canvi, una distribució horitzontal similar (figura 4.9). Poden observar-se dos màxims a les coordenades (3.3,3) i (1.9,1.5), destacant el fet que aquests punts coincideixen amb la presència de dos de les surgències que alimenten subterràniament la cubeta.

4.3. DISCUSSIÓ

4.3.1. Factors determinants de l'aparició i desenvolupament de les comunitats de bacteris fototròfics.

Si s'analitza la taula comparativa de les tres cubetes, C-III, C-IV i C-VI presentada al capítol anterior, es pot apreciar que les diferències principals entre les tres es produeixen a nivell dels processos que condueixen a les aigües profundes a situacions anòxiques. A C-III i C-IV, la separació de la resta de la columna d'una capa d'aigua (monimolimnion), fa que aquesta presenti condicions permanents d'anòxia. L'atra cubeta, C-VI, és holomíctica, i per tant només durant el període d'estratificació presentarà anòxia a les seves capes inferiors.

A l'Estany de Banyoles, el concepte d'anòxia va lligat en la majoria dels casos a la presència de sulfhídric. Aquesta substància, en presència de llum és utilitzada pels bacteris fototròfics del sofre com a donadora d'electrons, en la fotosíntesi. Per tant, si arriba suficient llum a la interfase que separa les aigües amb oxigen de les aigües anòxiques, els bacteris fototròfics podran desenvolupar-se. A l'Estany de Banyoles només les tres cubetes que són objecte d'aquest estudi presenten bacteris fototròfics del sofre a les seves aigües anòxiques i de les tres només C-III havia estat descrita amb anterioritat (Abella, 1980).

A la taula 4.3 es recullen comparativament alguns dels paràmetres que afecten l'aparició i el creixement de les poblacions de bacteris fototròfics del sofre a C-III, C-IV i C-VI. És destacable l'aparició dels màxims de Bclor *a* per sobre dels de Bclor *e* (12.5 a 14 m els primers i 14 a 16 m els últims). C-IV és la cubeta que rep més intensitat de llum a la interfase oxigen/sulfhídric. La llum és, pot ser, el més important dels paràmetres que controlen el desenvolupament dels bacteris fototròfics a les tres cubetes, i així mateix, el que marca les diferències. Això permet que comencin a acumular-se bacteris fototròfics molt abans (maig) que a les altres cubetes (agost). A la figura 4.10 es pot observar els perfils de penetració de la llum a les tres cubetes en tres èpoques diferents de l'any.

Durant l'hivern i la primavera, a les cubetes menys profundes (C-IV i C-VI) la llum arriba fins pràcticament al fons, amb valors superiors al 1%. Pel contrari a C-III a la fondària on es troba situada la quimioclina, la penetració de la llum

Taula 4.3. Comparació entre les tres cubetes estudiades d'alguns aspectes relacionats amb l'aparició i desenvolupament dels bacteris fototròfics del sofre a cada una d'elles.

	C-III		C-IV		C-VI	
Llúm a la interfase O ₂ /H ₂ S (%)	0.3		0.5		0.3	
Aparició ([Bclor] > 2 µg.L ⁻¹)	Bclor a	Bclor e	Bclor a	Bclor e	Bclor a	Bclor e
Data Bclor màxima	AGOST	OCTUBRE	MAIG	JUNY	AGOST	SETEMBRE
[Bclor] màxima (µg.L ⁻¹)	4	20	16	70	6	16
Localització del màxim (m)	14.5 - 16	13 - 14	14 - 15.5	12.5 - 13.5	14 - 15	12.5 - 13.5

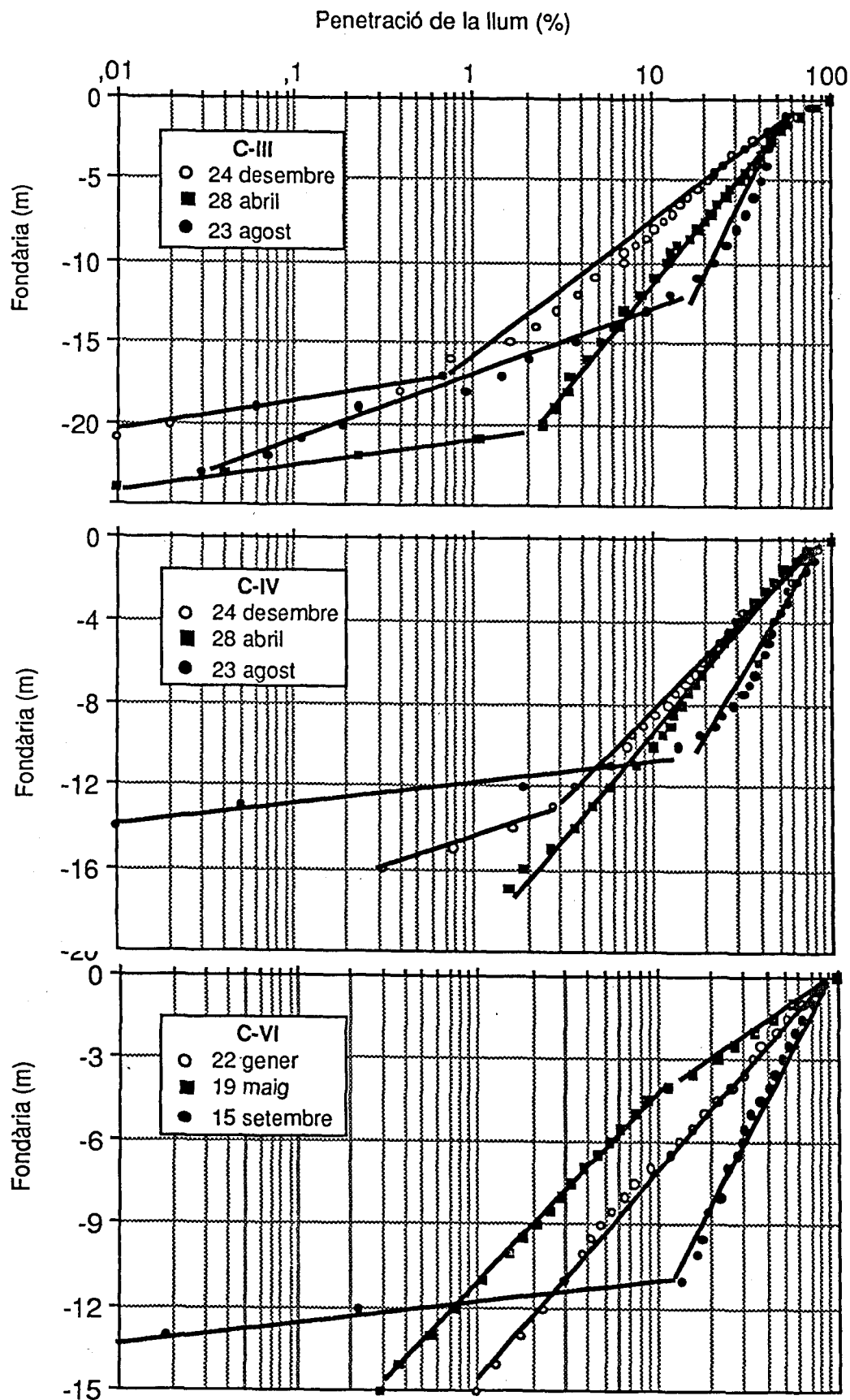


Figura 4.10. Perfils de penetració de la llum a C-III, C-IV i C-VI a tres moments del cicle anual de 1988. **Figure 4.10.** Light penetration in C-III, C-IV and C-VI in three moments of 1988.

pren valors inferiors al 0.1 % de la incident a la superfície, és a dir 10 vegades menys. De les dues cubetes esmentades primerament, només C-IV presenta condicions anòxiques a la primavera. En conseqüència, C-IV és la cubeta que més ràpidament comença a desenvolupar bacteris fototròfics del sofre, tot i la limitació de sulfhídric a la que feiem referència al capítol anterior, i que serà objecte d'un estudi més aprofundit al final del present treball.

L'estratificació dels llacs suposa l'estancament temporal al fons dels mateixos d'una massa d'aigua, fins a la mescla hivernal, quan es restableix la circulació vertical. Això fa que, de vegades, existeixi una certa tendència a pensar en l'estratificació com una fase estable i estàtica, pel que fa a les característiques físiques del cicle limnològic dels llacs.

En realitat, per allò observat a les cubetes estudiades, i quan es parla d'ecologia de bacteris fototròfics del sofre, pot acceptar-se la qualificació d'estable, però a l'Estany de Banyoles, igual que altres llacs, s'ha de pensar en l'estratificació com un fenomen dinàmic que fa variar contínuament les condicions físiques al lloc on els bacteris fototròfics s'han de desenvolupar.

La figura 4.11 mostra les variacions temporals en la localització, dintre de la columna d'aigua, de la interfase oxigen/no oxigen. Aquesta dinàmica està fortament imbricada amb la penetració de la llum observada anteriorment, en tant que només quan la part superior de la capa anòxica assoleix posicions suficientment il·luminades, serà possible el desenvolupament de bacteris fototròfics del sofre. Observant el gràfic es posa de manifest que C-IV és, de les tres cubetes, la que presenta unes condicions més òptimes per al creixement dels bacteris fototròfics, donat que presenta una interfase entre aigües amb oxigen i sense que es manté permanentment per sobre dels 14 metres on, a l'estany de Banyoles, la llum poques vegades baixa del 1 %, sempre en funció de la quantitat d'algues planctòniques i de les partícules en suspensió (terbolesa en definitiva) presents en aquell moment (Parkin i Brock, 1980a). Només ocasionalment durant l'hivern pot desaparèixer aquesta interfase, però la seva recuperació és molt ràpida. Amb aquestes condicions, únicament la llum actua de factor limitant, arribant a la quimioclina amb una qualitat i intensitat que no sempre és òptima per als bacteris fototròfics.

No s'ha d'oblidar, però que tant important és la quantitat com la qualitat de llum que arriba als bacteris fototròfics (Parkin i Brock, 1980b) la qual determina la composició d'espècies d'un llac i la importància del seu paper com a productors primaris (Parkin 1980) ja que els bacteris fototròfics del sofre tenen pigments que absorbeixen fragments molt específics de l'espectre (Jensen et al 1964, Abella et al. 1980, Montesinos et al 1983). Finalment, C-

f4.11

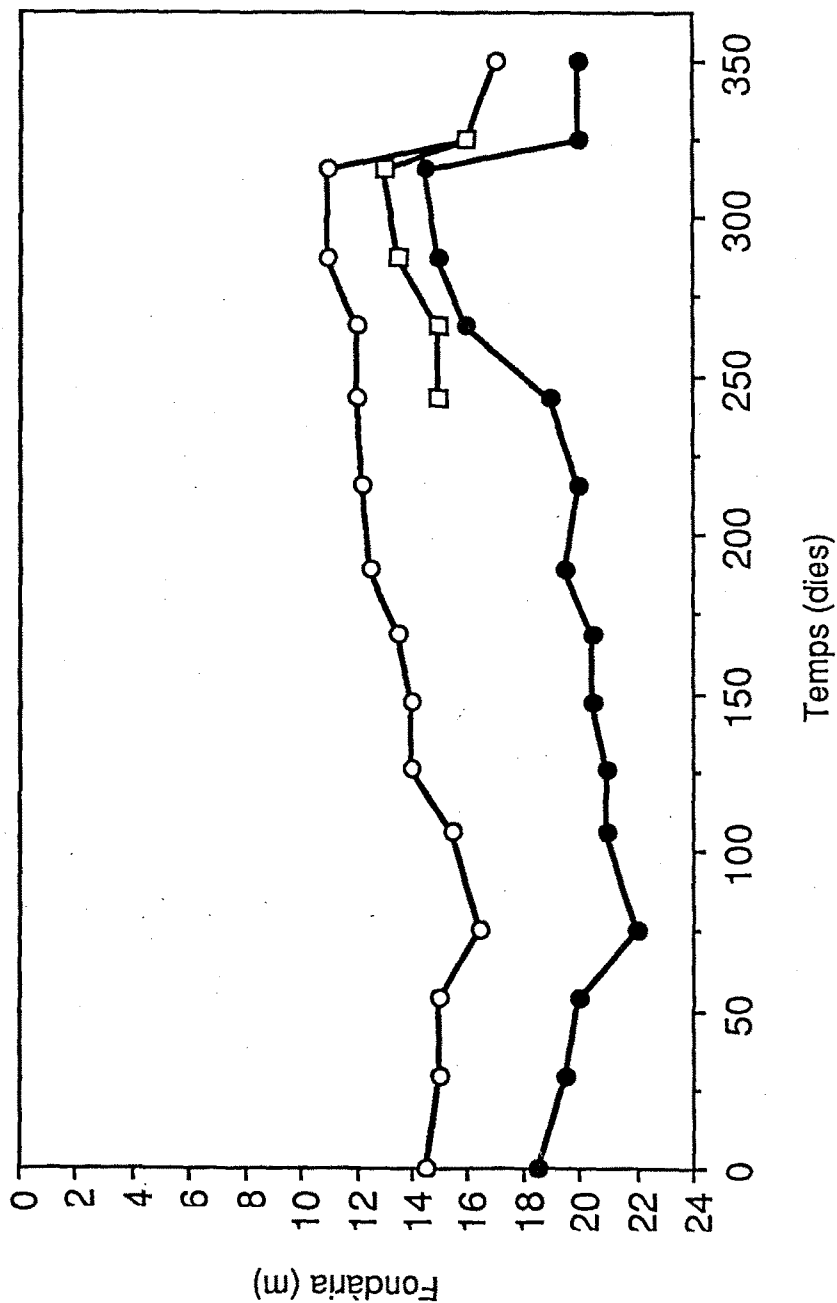


Figura 4.11. Localització de l'oxiclina (interfase oxigen/sulfhídric) al llarg de l'any 1988 a C-III (●), C-IV (○) i C-VI (◇).
Figure 4.11. Location depth of the oxyc/anoxic boundary along 1988 in C-III (●), C-IV (○) and C-VI (◇).

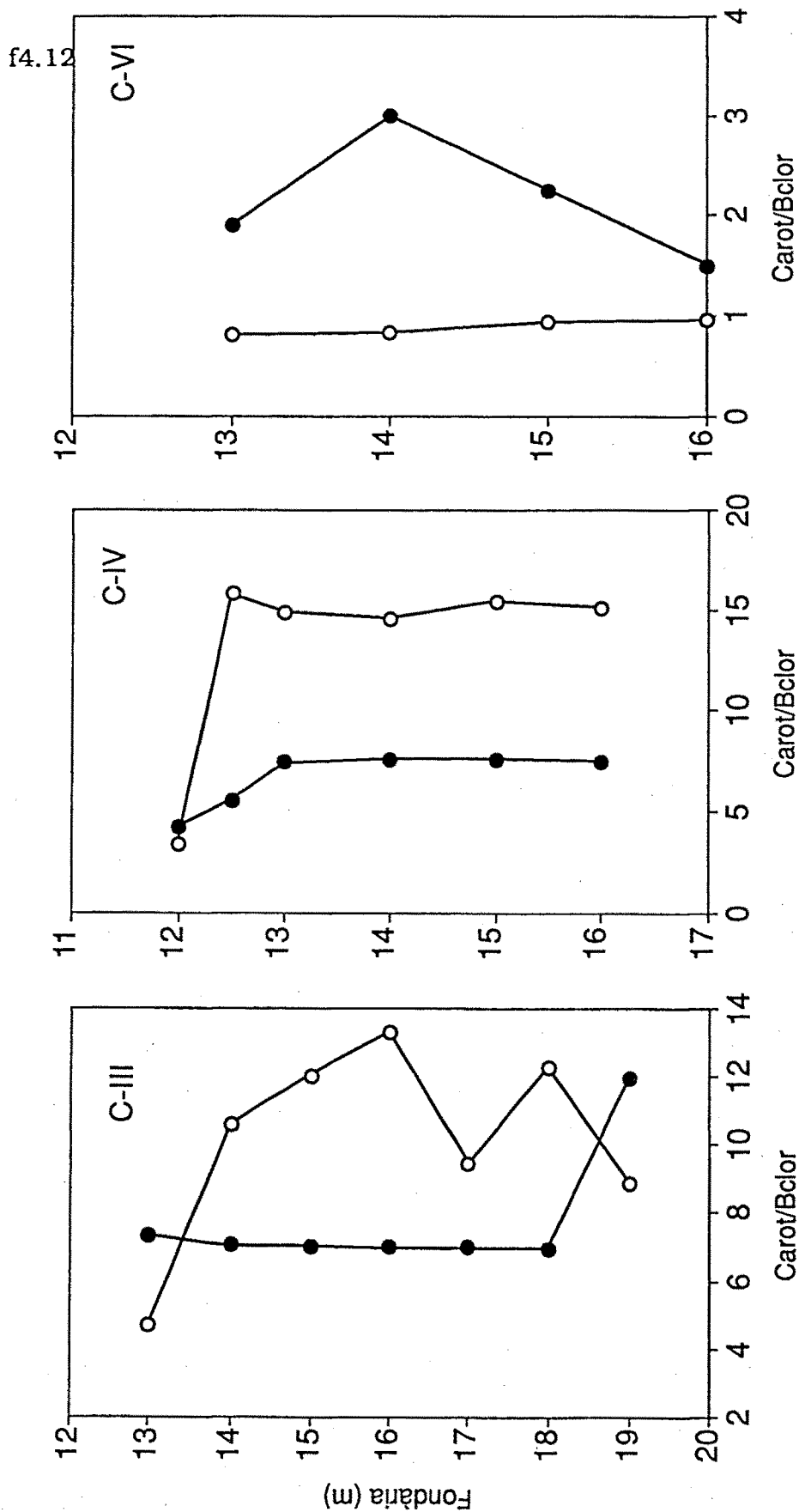


Figura 4.12. Perfils verticals de les proporcions entre Carotenoides i Bacteriochlorofil·les al moment de màxima densitat poblacional. (●) : Isorrenieratè/Bclor e; valors x10 a C-III i C-IV; (○) : Okenona / Bclor a). **Figure 4.12.** Vertical profiles of Carotenoids-Bacteriochlorophylls ratios in the moment of maximum population densities. (●) : Isorrenieratene / Bchlor e; values x10 at C-III and C-IV; (○) : Okenone/Bchlor a).

VI només presenta anòxia en el seu hipolimnion durant els mesos de setembre i octubre. Durant aquest període poden detectar-se bacteris fototròfics del sofre la qual cosa suggereix que la il·luminació que arriba a l'oxiclina és suficient des del mateix moment de la seva formació.

Abella (1980) trobava poblacions de *Chlorobium phaeobacteroides* a C-III pràcticament durant tot l'any, començant a acumular-se a partir del mes de maig. Les comparacions entre les condicions presents a C-III durant 1979 (període estudiat per Abellà) i 1988 poden ajudar a interpretar el fet que en aquest estudi només s'hagin detectat els mateixos bacteris fototròfics del sofre en concentracions apreciables (superiors a $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) a partir de finals d'agost. La taula 4.4 recull els valors de les principals variables que determinen el creixement dels bacteris fototròfics al períodes anuals abans esmentats. La diferència més important està en la fondària a la qual es localitzava la quimioclina, situant-se per terme mig dos metres més amunt que durant 1988 (18 metres al 1979 per 22 al 1988). Aquest fet, juntament amb un nivell de concentració de clorofil·la *a* a l'epilimnion unes de 3 a 6 vegades inferior aquell any que el 1988, fa que la disponibilitat de llum a la quimioclina fos més gran que la mesurada en aquest treball.

És de destacar la diferència existent entre les temperatures dels hipolimnia, essent a 1979 dos graus centígrads més elevada que al 1988. Malgrat tot, encara que és conegut que la temperatura pot afectar l'activitat dels bacteris, podent-se duplicar amb increments de 10°C , dintre dels rangs que hom pot trobar als sistemes estudiats (Atlas i Bartha, 1981), els dos graus de menys trobats l'any 1988, explicarien parcialment una concentració menor dels bacteris, però mai l'absència quasi total dels mateixos.

Estudiar les poblacions de bacteris fototròfics utilitzant exclusivament l'anàlisi dels seus pigments presenta un seguit de limitacions que no s'han de passar per alt de les quals es destaca el fet de poder incrementar el seu contingut específic de pigments amb graus d'intensitat que varien d'uns llacs a d'altres (Abella 1980). La figura 4.12 mostra els perfils de la proporció entre carotenoides i bacterioclorigil·les a les tres cubetes, els quals són força homogenis en la seva distribució vertical. S'observen però, diferències significatives en relació als valors que pren aquesta proporció entre les cubetes, que poden obeir a les diferents condicions que s'hi poden trobar.

La concentració de pigments no es pot interpretar com una mesura directa de la biomassa, sinó com un indicador indirecte de la quantitat de bacteris. L'anàlisi de l'evolució dels pigments tant bacterioclorigil·les com carotenoides, al llarg del temps i les fondàries aporta, no obstant, informació interes-

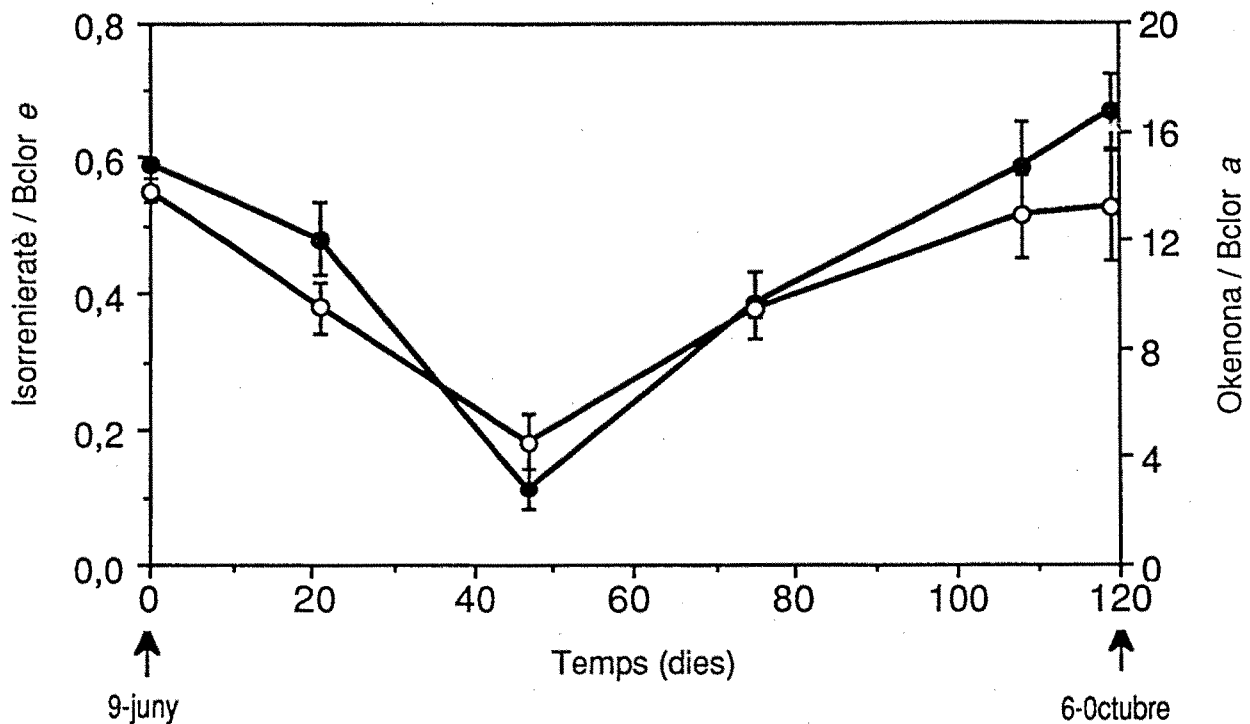


Figura 4.13. Variació al llarg del temps de la proporció carotenoides/bacterioclороfil·les a les dues poblacions de bacteris fototròfics que creixien a C-IV des del 9 de juny fins el 6 d'octubre. (○):Okenona/Bclor a; (●):Isorrenieratè/Bclor e. **Figure 4.13.** Variation of carotenoids/bacteriochlorophylls ratio corresponding to the two populations of phototrophic bacteria growing in C-IV from June 9th. till October 6th. (○): Okenone/Bchlor a; (●): Isorenieratene/Bchlor e.

Taula 4.4. Comparació de les condicions que afecten l'aparició i desenvolupament de bacteris fototròfics del sofre a C-III al 1979 (Abellà 1980) i al 1988.

	1979	1988
Temperatura hipolimnion (°C)	13	11
Localització de la quimioclina (m)	18	20-22
Conc. Clorofil·la a (µg.L-1)		
Primavera	2	13
Estiu	3	7
Conc. Sulhídric (mM)	1.5	0.7
Llum a la quimioclina (%)(*)		
febrer	5	0.01 (0.03)
abril	1	0.03 (0.04)
agost	0.07	0.009 (0.05)
Conc. Bclor e (µg.L-1)(**)		
maig	5 (20)	< 1
juny	30 (20)	< 1
juliol	50 (20)	1
agost	40 (19)	4 (19)
setembre	30 (18)	12 (18.5)
octubre	20 (17)	20 (16)

(*) Entre parèntesis els valors de llum (%) corresponents a 18 metres, fondària a la qual es trobava la quimioclina durant 1979.

(**) Màxims a la columna d'aigua. Entre parèntesis la fondària on es localitzaven.

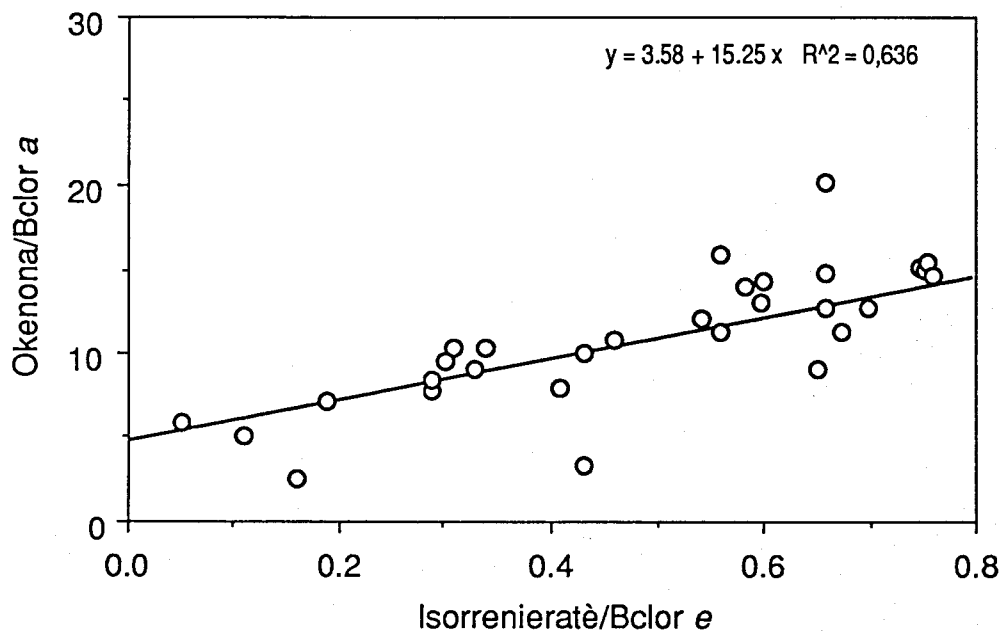


Figura 4.14. Relació entre la proporció Carotenoides/Bacterioclorigil·la de les Clorobiàcies (abscisses) i les Cromatiàcies (ordenades) a C-IV durant 1988. La relació és significativa amb $P < 0.001$. **Figure 4.14.** Scatter plot of Carotenoids/Bchlor ratios between Chlorobiaceae (X axes) and Chromatiaceae (Y axes). The relationship is significant with $P < 0.001$

sant sobre l'estat fisiològic de la població a cada moment i els canvis que aquest sofreix en resposta a les variacions ambientals.

La figura 4.13 mostra l'evolució de la proporció entre carotenoides i bacterioclorofil·les de les poblacions de *Chromatium minus* i *Chlorobium phaeobacteroides* a C-IV. Aquesta proporció no té unitats donat que les unitats dels carotenoides es donen amb unitats arbitràries, i serveix únicament per establir comparacions dintre d'una mateixa població i en un mateix llac. Els valors obtinguts per *C. minus* oscil·la entre 6 i 14, i els de *Chlorobium* es mouen entre 0.3 i 0.7, detectant-se el valor mínim a finals de juliol, quan es mesuraren les màximes quantitats tant de Bclor *a* com de Bclor *e*.

Sembla doncs, que es produeixen variacions en la composició específica de carotenoides i bacterioclorofil·les que poden augmentar l'eficiència dels pigments en la transferència d'energia per la fotosíntesi. Els primers actuen de pigments d'antena (Emerson i Lewis, 1942) i és conegut que els bacteris fototròfics augmenten el seu contingut específic de bacterioclorofil·la com a resposta a condicions de baixa il·luminació (Holt i Marr 1965, Takahashi et al. 1972, Broch-Due et al. 1978), i consegüentment la relació carotenoides/bacterioclorofil·la és més baixa tal com mostren Takahashi et al (1972).

Segons es desprèn de la figura 4.14 les Cromatiàcies i les Clorobiàcies varien conjuntament i en el mateix sentit la seva proporció carotenoides/bacterioclorofil·la, indicant que malgrat pertànyer a grups diferents ofereixen una resposta fisiològica semblant a les variacions en les condicions d'il·luminació, en la línia dels resultats obtinguts per Guerrero et al. (1980) als estanyols del Vilar i Sisó.

4.3.2. Distribució horitzontal dels bacteris fototròfics del sofre

Malauradament, no és massa freqüent trobar a la bibliografia estudis sobre la distribució horitzontal de paràmetres físico-químics i biològics. No obstant això, és conegut que les diferències en tals distribucions són freqüents com a conseqüència de l'estratificació estival (Wetzel 1975, Margalef 1983). Alguns paràmetres com per exemple la concentració d'oxigen es distribueixen horitzontalment en relació a determinades activitats biològiques com per exemple la producció algal o el consum metabòlic (Buscemi, 1958). D'altra banda, la complexa morfometria d'alguns llacs són responsables de marcades variacions en la distribució horitzontal d'algunes variables (Wetzel, 1966) donat que és la morfometria la que determina les condicions particulars.

Les primeres consideracions sobre la distribució horitzontal, dels bacteris fototròfics del sofre i d'algunes de les variables físico-químiques relacionades, tenen a veure ineludiblement amb les qüestions metodològiques que es deri-

ven de la cura amb la que és fa el mostreig. S'ha de tenir en compte que les mostres es prenen al mig de la termoclina on hi conflueixen els gradients de conductivitat, redox, pH, amoni, oxigen, etc... Els paràmetres en aquests gradients sofreixen variacions brusques en pocs centímetres. És per això que no s'ha de descartar la possibilitat que part de la variabilitat expressada a la taula 4.2 sigui deguda a petites variacions en la posició del mostrejador laminar d'una estació a l'altra. Però també s'ha d'apuntar el fet que els valors de conductivitat s'obtenien baixant una sonda i que per la presa de mostres per les anàlisis químiques s'utilitzava el mostrejador laminar ja esmentat.

Observant els dos patrons de distribució horitzontal obtinguts, hom pot deduir que, si existís algun error important en l'apreciació de la fondària de mostreig, en el sentit del que s'ha assenyalat anteriorment, distorsionant els resultats en aquell punt, totes les variables mesurades allà tindrien una mateixa tendència. En canvi, es constata, que els valors més alts del pH, la conductivitat i l'amoni (que en principi tenen poc a veure amb els bacteris fototròfics del sofre) es localitzen en torn a la coordenada (3,3) sense aparent relació amb l'existència dels forats on es localitzen les surgències. En contraposició s'observen dos màxims de Bclor *e* allà mateix on s'hi troben els de sulfhídric i ferro, tot coincidint amb la posició de les esmentades surgències. Aquesta bona correlació entre *Chlorobium* i el ferro és estudiada amb més amplitud en els següents capítols.

Els resultats obtinguts en el mostratge horitzontal de C-IV han posat de manifest que, al punt central de la cubeta, o sobre els "forats" amb sediment en suspensió, no sempre són aplicables a la resta de l'estany. L'origen d'aquestes diferències cal cercar-les en el comportament oscil·lant de la meromixis a aquesta cubeta, pel qual la quimioclina passa dels 16 metres al mes de març als 12.5 metres al final del període d'estratificació (figura 4.15). Per la seva morfometria, les surgències estan situades en forats en forma d'embuts o "xemenies".

Quan la població de bacteris fototròfics del sofre comença a créixer, ho fa acumulada al fons d'aquests forats. A mida que passa el temps i la quimioclina es mou cap amunt, la població s'estendria lateralment i finalment les diferències trobades serien el reflexe del fet que, sobre les surgències la població hi porta més temps desenvolupant-se. Per comprovar aquesta hipòtesi, no obstant, caldria fer un seguiment al llarg del temps de la distribució horitzontal, des del moment que la quimioclina està confinada al fons de les surgències fins el moment que es troba més amunt.

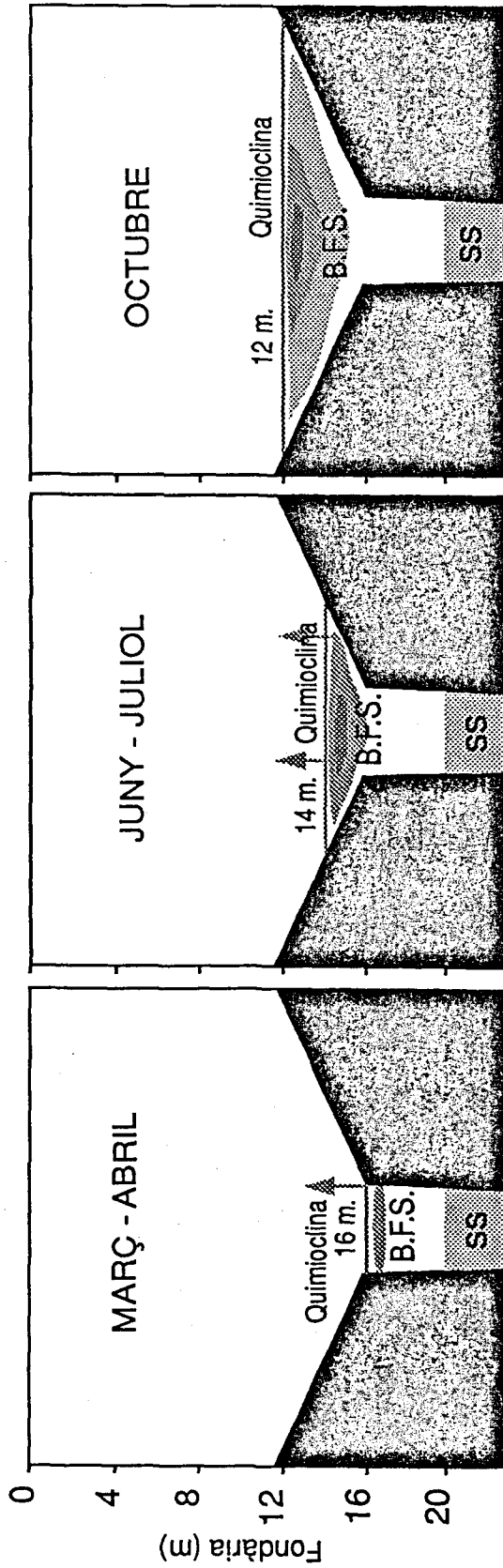
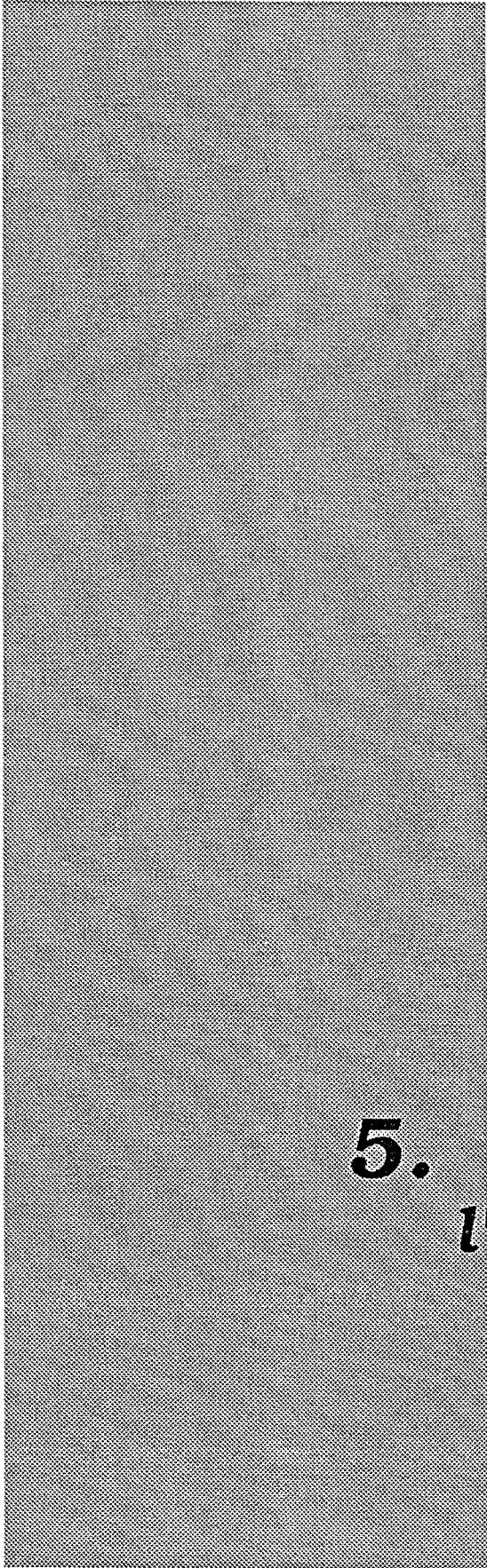


Figura 4.15. Possible incidència de les oscil·lacions de la quimioclina a C-IV en l'existència de "clapes" a la distribució horitzontal, amb concentracions més altes just sobre els forats formats per les surgències. **SS:** sediment en suspensió, **B.F.S.:** "plate" de bacteris fototròfics del sofre. **Figure 4.15.** Schematic view of the possible incidence of the oscillating behaviour of the meromixis in C-IV on the patchiness found, with higher concentrations of pigments over the holes formed by bottom springs. **SS:** suspended sediment; **B.F.S.** Plate of sulfur phototrophic bacteria.

Els resultats obtinguts posen de manifest la importància que poden tenir les oscil·lacions verticals al llarg del temps de les interfases oxigen/anòxia, ja sigui la termoclina o la quimioclina, en el desenvolupament dels bacteris fototròfics del sofre. Això és especialment aplicable a llacs com l'estany de Banyoles on la llum pot esdevenir un factor limitant per al seu creixement.

A les tres cubetes estudiades el límit superior d'aquesta interfase coïncidiria amb la termoclina, és a dir 12 metres, el qual pot assolir-se en anys especialment productius, quan l'increment de matèria orgànica es tradueix en una producció més intensa de sulfhídric. Per C-III i C-VI, això significa passar de condicions on la llum és pràcticament nul·la a posicions on poden tenir lloc els processos fotosintètics. A C-IV, en canvi, no són freqüents les limitacions de llum a l'alçada de la quimioclina, la qual es situa generalment per sobre dels 14 metres. Per tant, es fa necessari el coneixement del comportament de l'estratificació d'un llac a l'hora de tenir en compte tots els factors que determinen el desenvolupament de les poblacions de bacteris fototròfics del sofre.



**5. *El cicle del ferro a
l'estany de Banyoles***

5.1. INTRODUCCIÓ

Fins a l'actualitat, el ferro a l'estany de Banyoles ha estat descrit com a un component més del quimisme de l'aigua (Planas 1973, Abellà 1980) sense que se li hagi atorgat un paper massa important en la geoquímica del sistema. El ferro és un element indispensable per als éssers vius, trobant-se als grups prostètics de molts enzims. Malgrat tot, és considerat metabòlicament parlant, com un element traça que no participa directament en el metabolisme energètic de la majoria d'éssers vius, i és pot ser per això que tradicionalment s'ha considerat com a poc important la seva incidència sobre els éssers vius i la majoria d'ecosistemes. Això fa que fins al moment, el del ferro sigui un cicle desconegut a l'estany de Banyoles, malgrat que aquest element és, juntament amb el sofre i el carboni, el més important a la zona lacustre de Banyoles.

L'aparició de ferro soluble en concentracions per sobre dels 70 μM a la cubeta IV poc després de la recuperació de l'estratificació química (veure capítol 1), i l'aparent relació amb poblacions de bacteris fototròfics del sofre que allí s'hi desenvolupaven va ser un estimul per al seu estudi. El ferro comença a detectar-se en forma soluble a la columna d'aigua quan el monimolimnion es torna anòxic, augmentant la seva concentració durant el període d'estratificació i desapareixent quasi totalment per precipitació química amb el H_2S produït.

Al capítol 1, s'ha vist la distribució del ferro soluble en les coordenades espai-temps al monimolimnion de C-IV, així com les variables que determinen aquesta distribució. De les tres cubetes estudiades, C-IV presenta un cicle del ferro més intens i ben desenvolupat i ho fa durant un període de temps suficientment llarg per a ser estudiat amb mostreigs periòdics. El ferro té una indubtable importància en el quimisme de determinats sistemes anòxics intervenint en els principals processos d'oxido-reducció que hi tenen lloc

(Hutchinson 1957, Stumm i Morgan 1970, Drever 1982, Sholkovitz 1985). Aquest fet, juntament amb les implicacions ecològiques i fisiològiques que pugui tenir per als bacteris fototròfics del sofre, fa que se li dediqui un capítol apart. Aquest apartat doncs, es centra en els estudis realitzats a C-IV fent especial èmfasi en les qüestions relacionades amb les causes de l'acumulació de ferro a la cubeta i els processos que tenen lloc a la interfase sediment-aigua, per acabar amb una descripció global del cicle del ferro als diferents compartiments -columna d'aigua, sediment compacte i sediment en suspensió- que componen C-IV.

Finalment es recull l'evolució temporal dels valors mitjans de ferro al monolimnion de C-IV per a 1988 i 1989 tot analitzant la dependència existent a l'estany de Banyoles entre el seu cicle i el de la matèria orgànica. També es presenten alguns perfils de distribució vertical del ferro i són discutits en base a la seva dinàmica d'alliberament des del sediment i de precipitació.

5.2. RESULTATS

5.2.1. El ferro al sediment compacte

Els fons de les cubetes de l'estany de Banyoles està compost per àrees de surgència que mantenen en suspensió material margòs molt fi, que anomenarem sediment en suspensió, i per sediment pròpiament dit, el qual s'anomenarà sediment compacte, per diferenciar-lo del primer.

S'ha analitzat el contingut en ferro del sediment de les tres cubetes estudiades. Els sediments de l'estany de Banyoles són margosos i el ferro es troba principalment en forma de sulfurs ferrosos i carbonats ferrosos. Aquests compostos són, en part, responsables de la seva coloració grisosa. A partir d'una determinada fondària, les cates de sediment presentaven una coloració molt més fosca deguda a l'activitat sulfat-reductora que hi té lloc (Abella et al., 1986). Es va analitzar el ferro total a cada centímetre, pesant una porció, introduïnt-la en un Erlenmeyer de 100 mL i afegint posteriorment 50 mL d'aigua i 5 mL de HNO_3 concentrat. La mescla es feia bullir en un bany de sorra, es filtrava i s'analitzava pel mètode del tiocianat. A la figura 5.1 es mostra la distribució vertical del ferro al sediment de C-III, a la fondària de 9 metres. El sediment a aquesta fondària tenia una composició orgànica (restes de fulles, branquetes, etc.) força elevada i és qualitativament diferent al que hom pot trobar a més fondària. Les concentracions trobades oscil·len entre 2 i 4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (mil·ligrams de ferro per gram de sediment fresc). La distribució és força homogènia no presentant grans variacions en els centímetres mesurats.

La distribució del ferro al sediment de C-IV (figura 5.2) és bastant diferent en relació a C-III i C-VI (figura 5.3). Aquestes diferències són tant qualitatives com quantitatives. En primer lloc s'observen dos pics corresponents a les mostres de 9 i 12 m que es troben a punts molt semblants (9 cm i 11 cm respectivament). També s'aprecia un increment general del contingut per sota dels 10 cm a les tres mostres analitzades. Quantitativament, s'aprecia un increment global en el contingut en ferro del sediment, comparant amb les altres dues cubetes estudiades.

A C-VI s'observen marcades variacions en la distribució vertical del ferro al sediment de 5 metres, mentre que la distribució al de 15 metres és molt homogènia. Les concentracions trobades, al voltant de 3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ són similars a les trobades per a C-III.

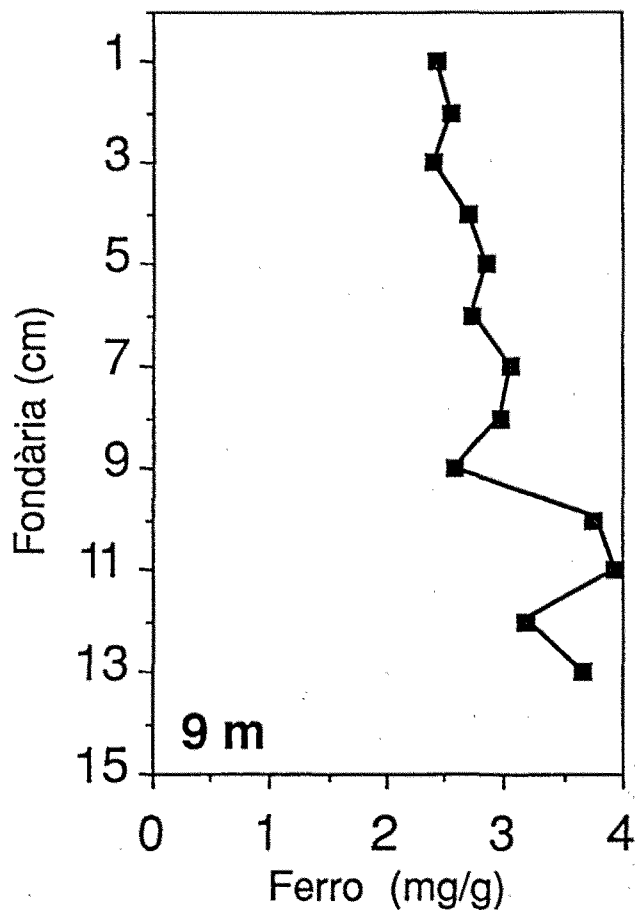


Figura 5.1. Distribució vertical de ferro total a una cata de sediment compacte de C-III, corresponent a 9 metres de fondària. **Figure 5.1.** Vertical profile for total iron in a sediment core of C-III taken at 9 m depth

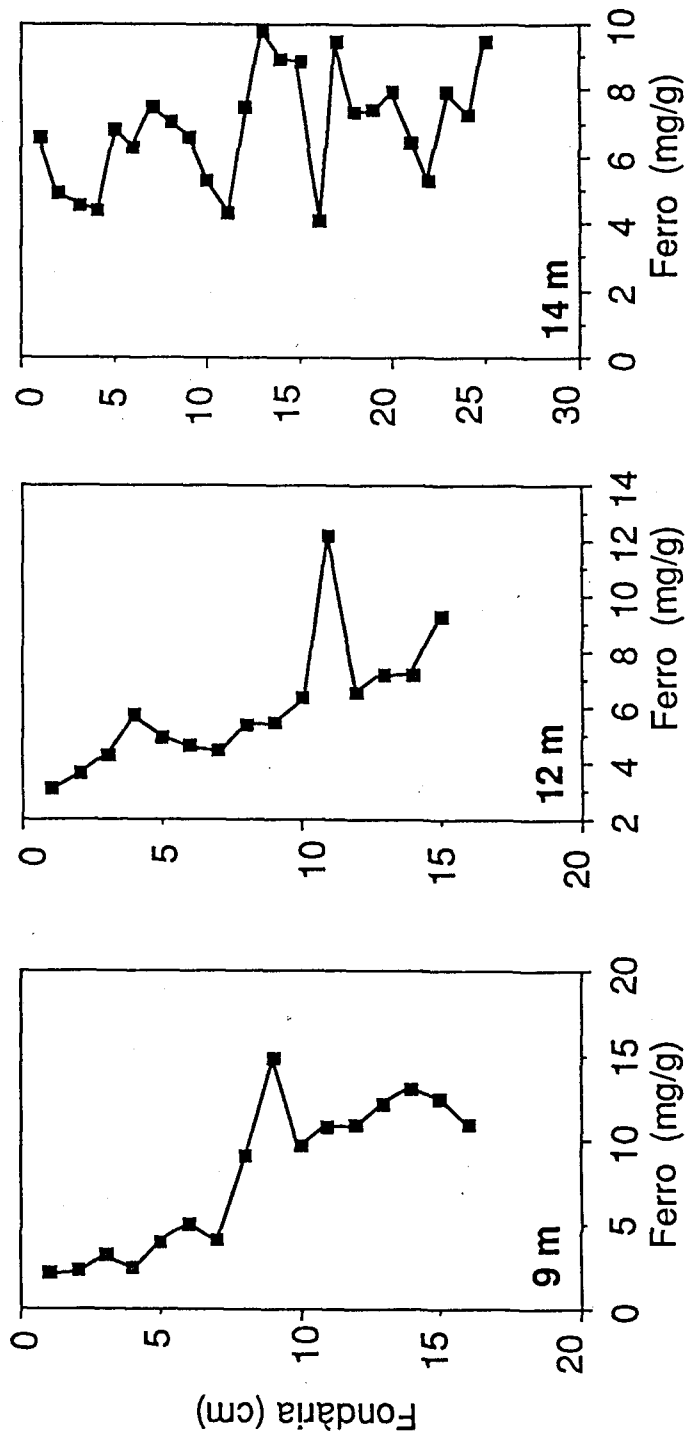


Figura 5.2. Perfils de distribució vertical del ferro a tres mostres de sediment de C-IV agafades a diferents fondàries (9 m, 12 m i 14 m). **Figure 5.2.** Vertical profiles of iron from three sediment cores of C-IV taken at different depths (9 m, 12 m and 14 m).

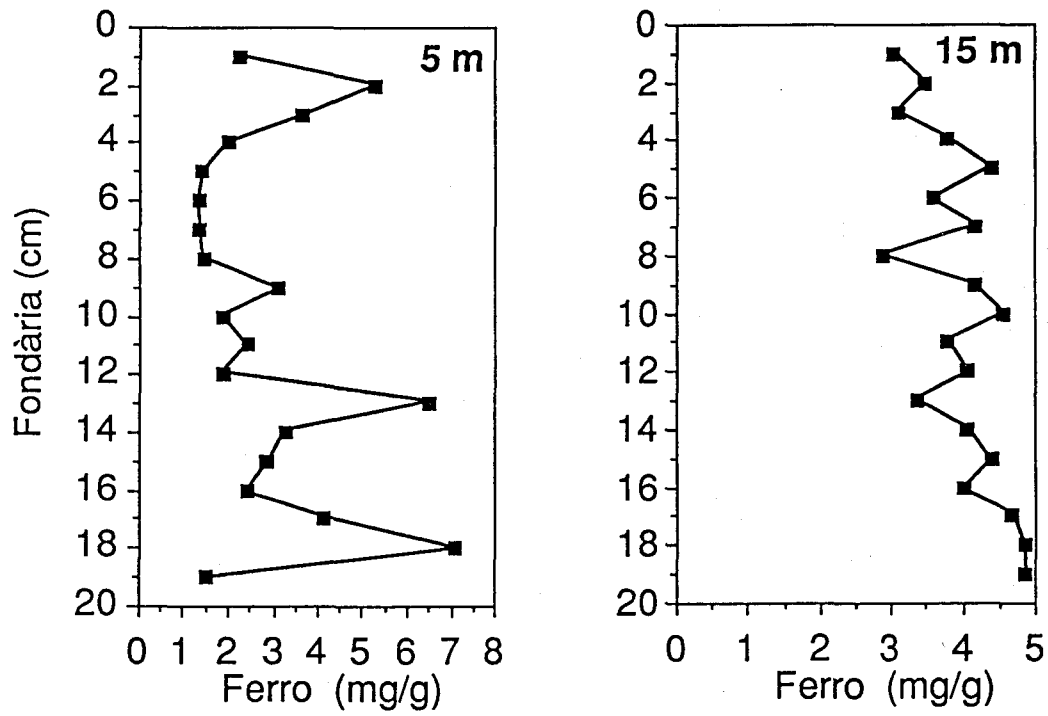


Figura 5.3. Perfils de distribució vertical de ferro al sediment de C-VI en mostres agafades a 5 m i 15 m. **Figure 5.3.** Vertical profiles of iron from sediment cores of C-VI taken at 5 m and 15 m depth.

El contingut en ferro del sediment compacte de C-IV duplica el de les altres cubetes tal i com es pot apreciar a la figura 5.4. Sembla existir una certa variació dintre de C-IV en funció de la fondària, mentre que a la resta de les cubetes la concentració de ferro del sediment és pràcticament la mateixa ($3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.2.2. El ferro al sediment en suspensió

Es va analitzar el ferro contingut en les aigües intersticials del sediment en suspensió. L'objectiu era esbrinar la contribució de les aigües que entren a l'Estany en l'aport de ferro al sistema. A la taula 5.1 es recullen els valors de concentració de Fe^{2+} a l'aigua intersticial del sediment en suspensió de les diferents cubetes juntament amb les principals característiques físico-químiques. Els potencials redox de l'aigua intersticial tenen valors als quals el ferro pot trobar-se en la seva forma soluble, exceptuant les cubetes C-I i C-III que representen dues situacions extremes i contraposades. Per una banda C-I presenta un Eh oxidant (+270 mV) reflexat pels $14 \mu\text{M}$ de Fe^{3+} i C-III un Eh clarament reductor (-247 mV). Com es veurà posteriorment aquests potencials redox tenen una incidència capdal, tant en la concentració com en la distribució del ferro a l'Estany de Banyoles.

Les diferències entre els sediments en suspensió poden observar-se macroscòpicament per la coloració que presenten. A C-I presenta un color ocre que evidencia la presència de ferro en estat oxidat, mentre que a la resta de surgències el sediment en suspensió és sempre de color gris més o menys fosc en funció de la quantitat de compostos reduïts, com sulfur de ferro, que allí s'hi troben. Pràcticament el 95 % de les aigües entren per C-I (Roget i Casamitjana, 1987). La concentració d'oxigen d'aquestes aigües oscil·la entre 0.5 i 2 ppm, quantitat que esdevé molt important en termes absoluts. Es poden diferenciar 2 grups atenent la conductivitat. El primer (S_1, S_2, S_5, S_7, S_8 i S_{10}) amb valors que no ultrapassen els $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i el segon (S_3, S_4, S_7, S_{11} i S_{12}) amb valors de conductivitat entre 1300 i $1550 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Aquests resultats evidencien una certa heterogeneïtat en els circuits que segueixen les aigües en un mateix sistema hidrogeològic abans d'entrar a les diferents cubetes. Cal destacar que totes les surgències amb conductivitat alta (segon grup) estan localitzades al lòbul nord de l'Estany de Banyoles.

Els potencials redox són tots negatius a excepció de C-I. L'oxigen que entra per S_1 no és consumit en l'hipolimnion de la cubeta, tot oxidant els compostos ferrosos de les margues i fent que Eh adopti valors positius.

La figura 5.5 mostra els continguts en ferro del sediment en suspensió tant al seu material sòlid com a l'aigua intersticial (aigua que entra a les cubetes). C-

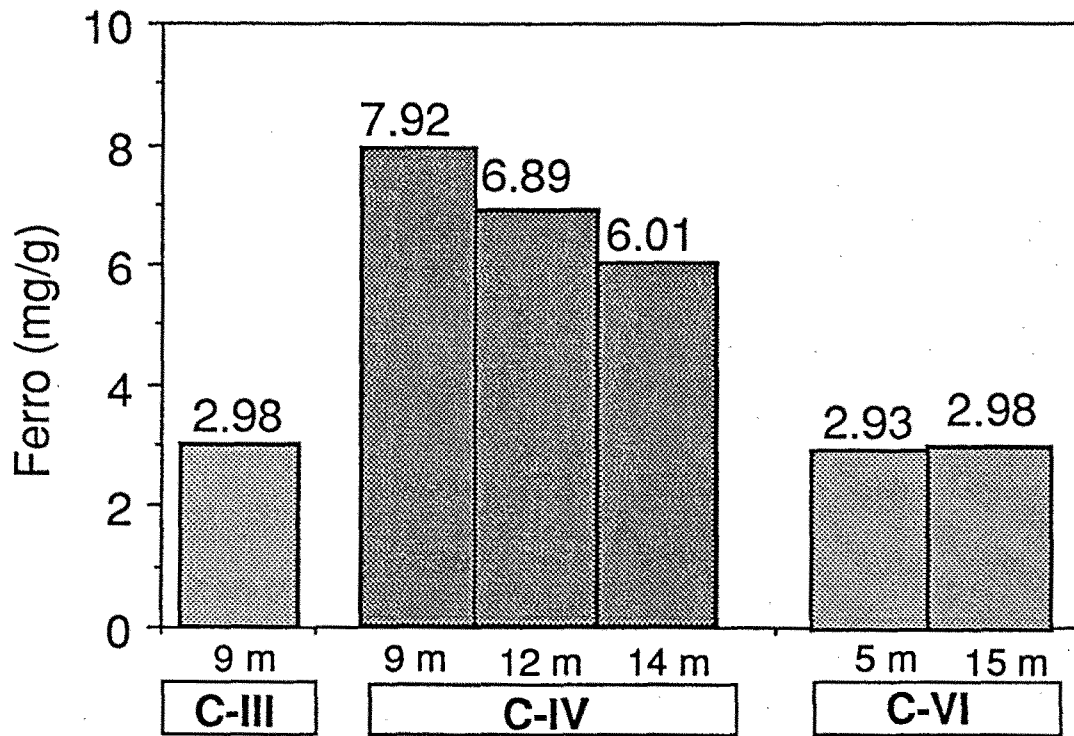


Figura 5.4. Comparació de les concentracions promitjades de ferro a C-III, C-IV i C-VI per a cada una de les mostres de sediment analitzades. Les unitats corresponen a mg/g de sediment fresc. **Figure 5.4.** Compared mean values of iron concentration from C-III, C-IV and C-VI sediment cores. Units are referred to wet weight.

Taula 5.1.1. Característiques fisico-químiques de les surgències amb sediment amb suspensió de l'Estany de Banyoles al setembre de 1987.

SURGÈNCIA	FOND. (m)	CONDUCT. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	TEMPER. ($^{\circ}\text{C}$)	OXIGEN (ppm)	Eh (mV)	pH	Fe ²⁺ (μM)	DENSITAT ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	FLUX ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)
S ₁	27	936	18.3	1.35	129.6	7.34	0.00	1.057	1533.20
S ₂	45	864	-	1.23	-184.3	7.21	1.43	1.347	19.90
S ₃	26	1524	16.4	0.50	-190.6	7.80	8.88	1.232	0.09
S ₄	19	1516	16.6	0.80	-231.1	7.32	72.95	1.191	18.50
S ₅	8	703	19.8	1.70	-224.3	7.38	66.14	1.457	0.45
S ₆	23	1263	17.3	1.10	-159.0	7.16	1.30	1.243	0.54
S ₇ ⁽⁷⁺⁹⁾	21	918	16.7	1.40	-118.8	7.19	0.00	1.091	40.65
S ₈	10	970	19.1	1.70	-199.7	7.25	42.77	1.380	0.49
S ₁₀	11	751	17.0	1.50	-185.0	7.40	3.10	1.410	0.67
S ₁₁	17	1546	15.8	1.90	-235.9	7.24	33.01	1.230	0.74
S ₁₂	21	1300	16.6	0.50	-250.0	7.39	106.97	1.301	0.10

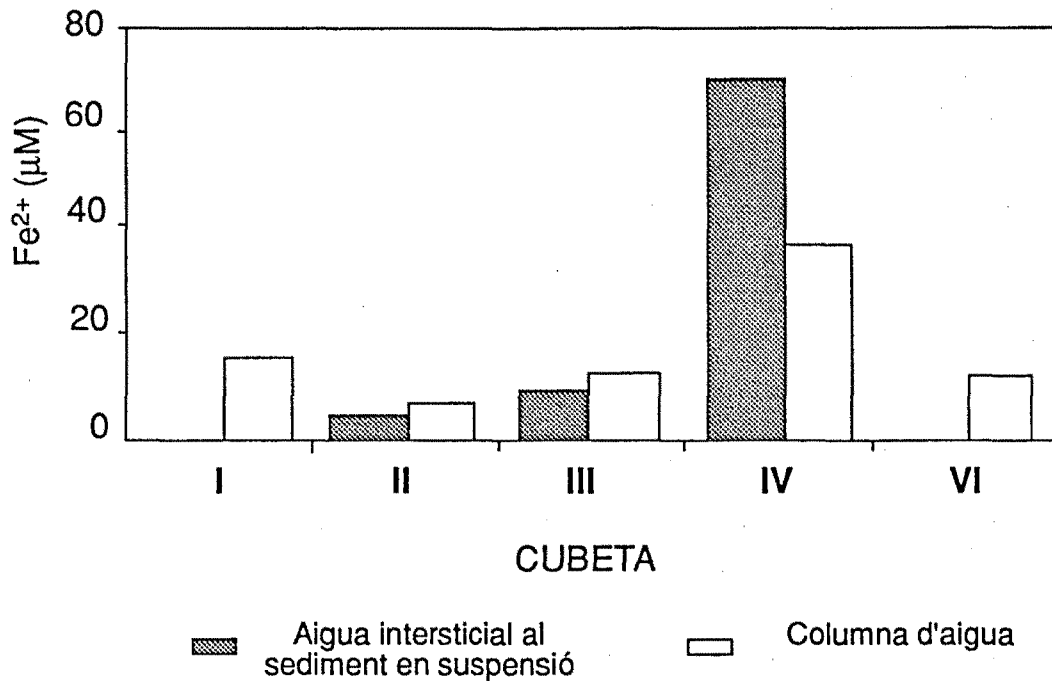


Figura 5.5. Concentració de Fe²⁺ (µM) a l'aigua intersticial del sediment en suspensió i a la columna d'aigua de les cubetes de l'Estany de Banyoles (Setembre de 1986). Els valors per a la columna d'aigua corresponents a C-I, C-II, C-III i C-VI corresponen al ferro total. **Figure 5.5.** Fe²⁺ concentration (µM) of both the pore water of suspended sediment and the overlaying water from different basins of Banyoles Lake (September, 1986). Values for the water column of C-I, C-II, C-III and C-VI correspond to total iron.

IV és la cubeta que presenta un concentració de ferro soluble més alta. D'altra banda, també la composició del material sòlid del sediment en suspensió de C-IV es mostra més enriquida en ferro que la resta de les surgències. A aquesta cubeta la concentració de Fe^{2+} de l'aigua intersticial del sediment en suspensió és més alta que la trobada a la columna d'aigua tal com mostra la figura 5.6. Aquests resultats tenen una gran similitud amb els trobats per al sediment compacte. Els anàlisis mostraven un major contingut en ferro del sediment en suspensió de C-IV en comparació amb altres materials similars d'altres cubetes. A l'actualitat es desconeix el grau d'implicació que aquesta composició pugui tenir en la importància que, precisament a C-IV, adquireix el cicle del ferro. Sens dubte aquest fet, juntament amb l'especial comportament de la cubeta IV pel que fa a la seva estratificació són responsables d'un cicle del ferro actiu especialment en les aigües anòxiques, tal i com s'analitza més endavant.

Dels resultats expressats a la taula 5.1, s'han calculat les velocitats d'entrada de ferro soluble per les surgències, utilitzant els valors de concentració Fe^{2+} i flux. Els resultats estan expressats a la taula 5.2 juntament amb el potencial redox. S'observa que a C-IV la quantitat de ferro que entra per unitat de temps a una de les tres surgències que té (S_4) és molt superior (unes 70 vegades) al que entra per altres surgències.

Les velocitats d'acumulació global de Fe^{2+} calculades a partir de les dades de camp eren de $0.033 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ al 1988 i de $0.037 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ al 1989. D'altra banda els càlculs d'entrada de ferro per les surgències de C-IV donen uns valors d'acumulació al monimolimnion de $0.017 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ pel mes de setembre. Per tant per les surgències entra d'un 30 a un 40 % de la càrrega de ferro soluble a la columna d'aigua.

5.2.3. Cinètica d'alliberament de FeS a la interfase sediment-aigua

El coneixement dels processos químics i biològics relacionats amb el cicle del ferro que tenen lloc a la interfase sediment-aigua és fonamental per comprendre la dinàmica d'aquest element en un sistema aquàtic. S'ha realitzat un estudi sobre la velocitat d'alliberament del ferro des del sediment (VAF) utilitzant cates de sediment compacte (SC) de C-IV corresponents a dues fondàries diferents, 7 i 12 metres (SC_7 i SC_{12}), que representen la zona del mixolimnion i la zona coincidint amb la quimioclina respectivament, seguint el procediment explicat a l'apartat 2.13. Els resultats estan expressats a la figura 5.7. És remarcable el fet que en ambdós casos el ferro comença a aparèixer de manera conspícua a l'aigua quan el potencial redox assoleix valors per sota els +200 mV. Aquest valor correspon al màxim positiu a partir del qual podem trobar ferro soluble a valors de pH pròxims al neutre.

Taula 5.2. Taxes d'entrada de Fe^{2+} per les surgències de les diferents cubetes de l'Estany de Banyoles.

CUBETA	SURGENCIA	VEL. ENTRADA $\text{Fe}(\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1})$	Eh (mV)
I	S1	n.d.	129.6
	S7	n.d.	-118.8
	S10	2.07	-185.0
II	S2	27.17	-184.3
III	S3	0.80	-190.6
IV	S4	1349.57	-231.1
	S11	24.42	-235.9
	S12	10.69	-250.0
V	S5	29.80	-224.3

n.d. = no detectable

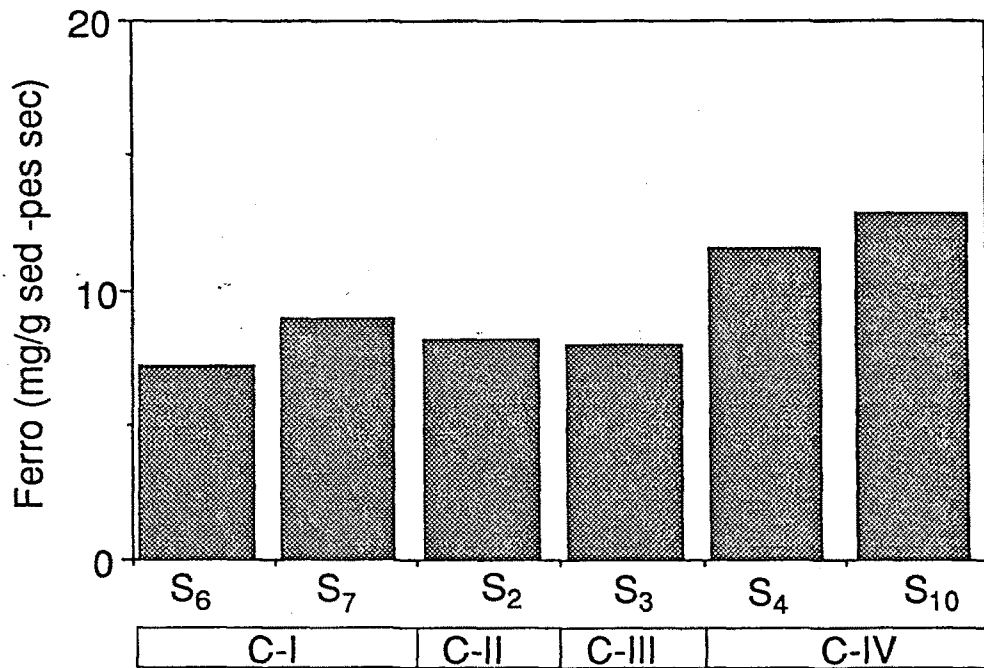


Figura 5.6. Concentració de ferro total al sediment en suspensió (pes sec) de les principals cubetes. El nom de les surgències s'indica amb la forma **Sn**. **Figure 5.6.** Total iron concentration of suspended sediment (dry weight) from the main basins. **Sn** indicates the name of the bottom spring.

Taula 5.3. Velocitat d'alliberament del ferro (VAF) des del sediment calculades a partir de les mostres de camp obtenides durant les campanyes de 1988 i 1989 i experimentalment per a mostres sediment de 7 i 12 metres de fondària pertanyents a C-IV.

T °C	VAF (mol cm ⁻² min ⁻¹)	Observacions
13	0.93 x 10 ⁻¹²	Abril-Maig 1988
13.1	0.57 x 10 ⁻¹²	Juny-Juliol 1989
17.5	0.78 x 10 ⁻¹²	Setembre-October 1989
20	41 x 10 ⁻¹²	SD7 (*)
20	221 x 10 ⁻¹²	SD12

(*). SC7 i SC12: condicions de laboratori. (vegi's texte)

Les mostres foren preses durant el període de mescla hivernal (febrer, 1989) per tal d'assegurar que no hi havia ferro soluble inicial a la columna d'aigua. Les VAF calculades estan expressades a la taula 5.3. Hi ha una clara diferència en les velocitats a les quals els dos sediments alliberen el ferro. SC12 coincideix amb el punt on es situa a l'estiu la quimioclina i la redissolució del ferro es verifica unes 5 vegades més ràpid per unitat de superfície que SC7. L'aspecte extern de SC12 era ben diferent que el de SC7 doncs presentava a partir dels 2 primers centímetres diverses àrees de color negre, indicant la presència d'activitat sulfat reductora. Aquestes àrees eren més petites i menys nombroses a SC7. Més endavant es discuteix la incidència que aquesta activitat sulfat-reductora pot tenir sobre les diferents VAF.

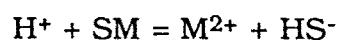
Els valors de VAF per a les cates de sediment son molt més elevats que les calculades per a les condicions naturals, a partir de les dades de camp. Per a tota C-IV, durant els períodes d'estratificació dels anys 1988 i 1989, foren de $0.93 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, i de 0.57 a $0.78 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivament.

5.2.4. Solubilitat del FeS

Emerson et al. (1983) mostren que la solubilitat del FeS sofreix importants variacions a la interfase entre les capes amb oxigen i anòxiques de la columna d'aigua.

La producció de H_2S per part del sediment durant l'estratificació i el seu alliberament a la columna d'aigua fan que els ions HS^- i S^{2-} es combinin químicament amb el Fe^{2+} per formar FeS, un compost altament insoluble. La presència simultània de Fe^{2+} i H_2S com a ions lliures a la columna d'aigua posa de manifest que les constants de solubilitat són tal vegada una mica més grans que les esperades. El FeS precipita cap el sediment en forma de petits floculs que donen una coloració negrosa a l'aigua. De fet en repetits mostreigs l'aigua estreta del monimolimnion de C-IV presentava un color fortament enfosquit per la presència d'aquests precipitats. No obstant això les concentracions de H_2S i de Fe^{2+} lliures a l'aigua eren superiors a les que teòricament hauriem d'esperar tenint en compte la constant de solubilitat del FeS ($K_{\text{SO}} = 10^{-18}$).

Davison (1980) calcula la constant de solubilitat del FeS en sistemes aquàtics naturals anòxics la qual ve definida per les concentracions de Fe^{2+} , S^{2-} i pel pH. L'equació química per la precipitació del sulfur metàl·lic la podriem escriure de la forma



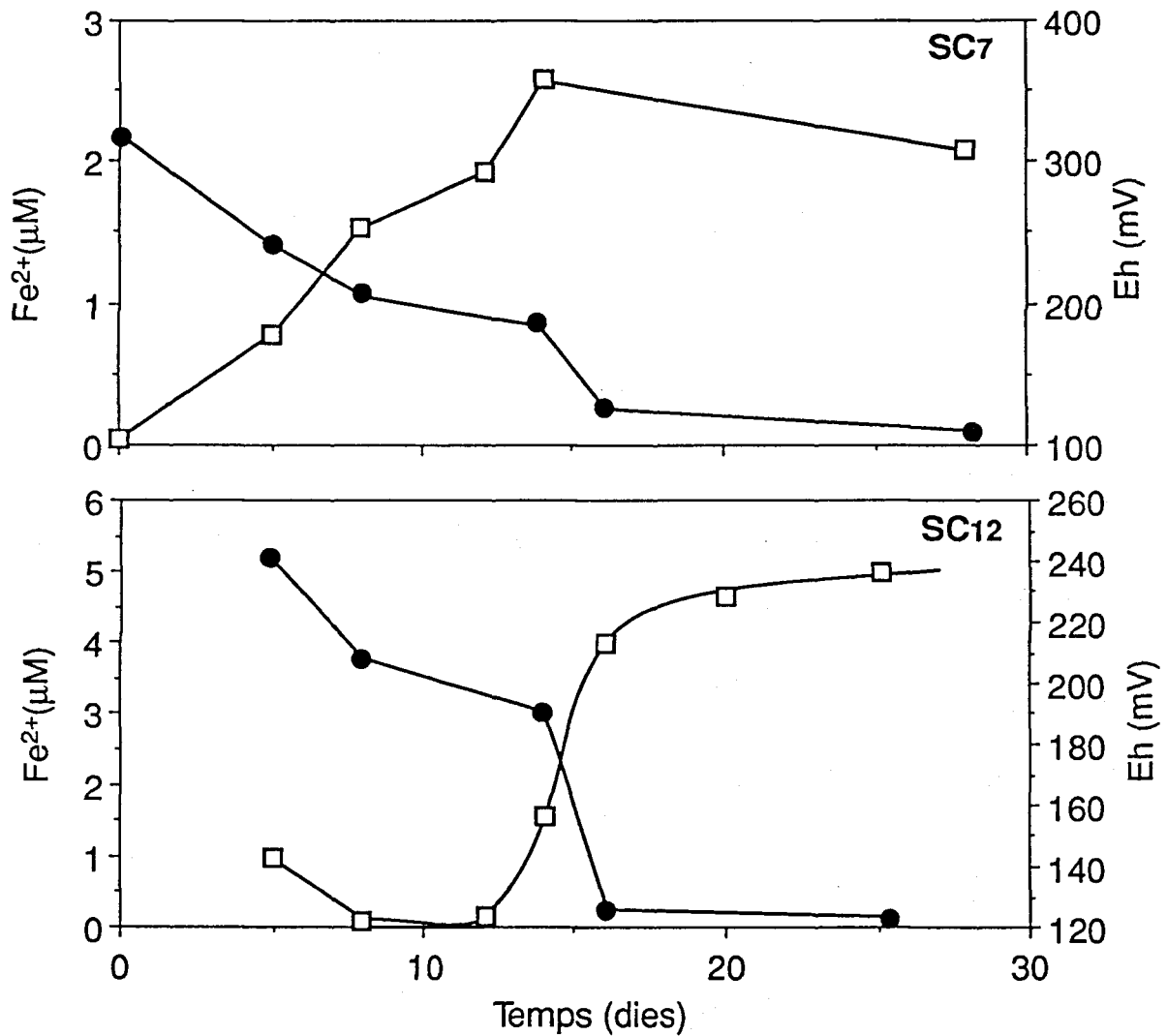


Figura 5.7. Cinètica d'alliberament de Fe^{2+} (\square) i evolució del potencial redox (\bullet) en 2 mostres de sediments de C-IV incubades a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. **SC7:** sediment corresponent a 7 m de fondària. **SC12:** sediment corresponent a 12 m de fondària. **Figure 5.7.** Kinetics of Fe^{2+} (\square) releasing and Eh (\bullet) from 2 sediment samples of C-IV incubated at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. **SC7:** sediment from 7 m depth; **SC12:** sediment from 12 m depth.

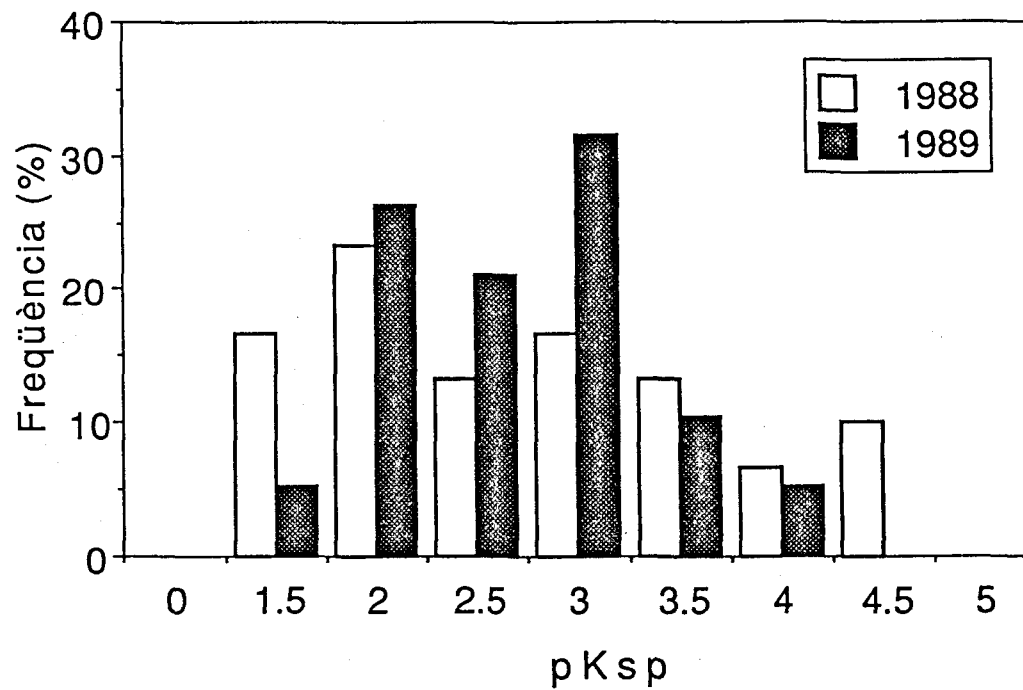


Figura 5.8. Distribució de freqüències pels valors de pK_{sp} calculats a partir de les dades dels cicles anuals corresponents a C-IV durant els anys 1988 i 1989.
Figure 5.8. Frequencies distribution of pK_{sp} values calculated from data corresponding to C-IV during 1988 and 1989 annual cycles.

on SM és el sulfur metàl·lic i M^{2+} és la forma soluble del metall en qüestió (Ellis i Giggennbach, 1971).

El producte de solubilitat ve donat per

$$K_{sp} = \frac{[M^{2+}][HS^-]}{[H^+]}$$

on $(H^+) = 10^{-pH}$.

Els valors de pK_{sp} ($= -\log K_{sp}$) pels anys 1988 i 1989 estan recollits a la taules 5.4 i 5.5 respectivament. Es pot observar com existeix una certa variació amb la fondària i una variació general del valor al llarg del temps. No obstant això els valors de pK_{sp} es mouen majoritàriament dintre d'un interval que va des de 2 a 3.5 (figura 5.8). Aquests valors corresponen als que dona la bibliografia per al FeS amorf, un compost sòlid no cristal·lí que forma floculs de diàmetre variable en funció del grau d'agregació. El fet de no ser cristal·lí li confereix aquesta alta solubilitat en relació a altres sulfurs de ferro més complexos i estables.

5.2.5. Distribució del ferro a la columna d'aigua

Als valors de pH trobats a l'estany de Banyoles, l'ió Fe^{2+} és present a l'aigua només quan el potencial redox assoleix valors per sota de 150-200 mV. Aquestes condicions s'assoleixen als hipolimnia de les diferents cubetes durant l'època d'estratificació. Es ben conegut que el ferro apareix a la columna d'aigua dels llacs en èpoques d'estratificació quan l'hipolimnion es torna anòxic (Hutchinson 1957). En la majoria dels casos aquest ferro prové del sediments des d'on difon cap a la interfase on l'oxigen s'esgota.

D'altra banda, el cicle del sofre és molt actiu a l'estany de Banyoles especialment en èpoques d'estratificació on el sulfhídric és el responsable de la baixada de potencial redox, afavorint la solubilització del ferro des del sediments (Mortimer 1941, 1942, Van Gernerden 1967)

A la figura 5.9, es mostren els perfils de distribució vertical del Fe^{2+} a tres moments diferents del període d'estratificació de 1988. A la primavera (A) la concentració de ferro és encara relativament baixa, acumulant-se prop del sediments. Al més de juny (B) s'assoleix la màxima concentració i el màxim de

Taula 5.4. Valors de pKso calculats a C-IV per diferents mostreigs de 1988.

Data	Fondària (m)	T (°C)	Eh (mV)	pH	pKso
19 Maig	14.0	13.5	252	6.97	1.9466
	15.0	13.5	136	6.92	1.9037
	16.0	14.0	116	6.91	1.8394
	17.0	14.0	107	6.91	1.3617
9 Juny	14.0	14.0	157	6.93	1.9393
	15.0	14.0	140	6.93	2.1575
	16.0	14.0	134	6.92	2.1612
30 Juny	13.0	14.2	113	7.03	2.8472
	13.5	14.4	80	7.04	2.8201
	14.0	14.4	72	7.03	2.9183
	15.0	14.7	65	7.03	3.0045
26 Juliol	13.5	13.7	43	7.01	1.7081
	14.0	13.7	36	7.06	1.5105
23 Agost	12.5	12.2	80.4	7.01	1.8226
	13.0	12.3	-63.6	6.95	1.4705
	14.0	12.4	-81.2	6.94	1.4954
	16.0	12.3	-168.2	7.01	1.1334
	17.0	12.3	-170.4	6.98	1.4522
15 Set	12.5	12.5	0	7.12	2.3920
	13.0	12.6	-142.6	7.06	2.8032
	14.0	12.6	-149.8	7.04	3.0886
	15.0	12.6	-185.4	7.03	2.3226
	16.0	12.6	-209.9	7.03	3.0125
10 Oct	12.0	12.9	10.2	6.98	3.2673
	12.5	12.8	-282.1	6.94	2.5096
	13.0	12.8	-351.7	6.93	4.2248
	14.0	12.8	-345.9	6.93	4.2531
	15.0	12.7	-340.4	6.92	4.2389
	16.0	12.8	-343.1	6.92	3.6447
17.0	12.8	-343.8	6.93	3.5175	

Taula 5.5 Valors de pKso calculats a C-IV per diferents mostreig de 1989.

Data	Fondària (m)	T (°C)	Eh (mV)	pH	pKso
28 Setembre	13.75		265.8	6.95	3.1566
	14.00		143.3	6.9	2.6796
	15.00		116.5	6.95	2.7591
	17.00		68.4	6.95	2.6810
	18.00		99.5	6.95	2.4295
6 Octubre	13.75	17.6	155.5	7.10	2.2856
	14.00	17.6	0.3	7.10	1.7592
	18.00	17.6	-26.2	7.10	1.7351
12 Octubre	13.50	17.5	374	7.00	2.7447
	14.00	17.8	103.9	7.00	1.6544
	16.00	17.8	6.0	7.00	1.2364
	18.00	17.8	-13.6	7.00	1.7383
19 Octubre	13.00	18.0	271.3	7.00	3.7966
	13.50	17.7	260.5	7.00	2.5463
	14.00	17.9	242.2	7.00	2.5437
26 Octubre	13.5	17.7	281	6.70	3.3211
	14.00	17.7	0.5	6.70	2.0408
	15.00	17.8	-19.6	6.70	1.8657
	16.00	17.8	-22.5	6.70	2.0743

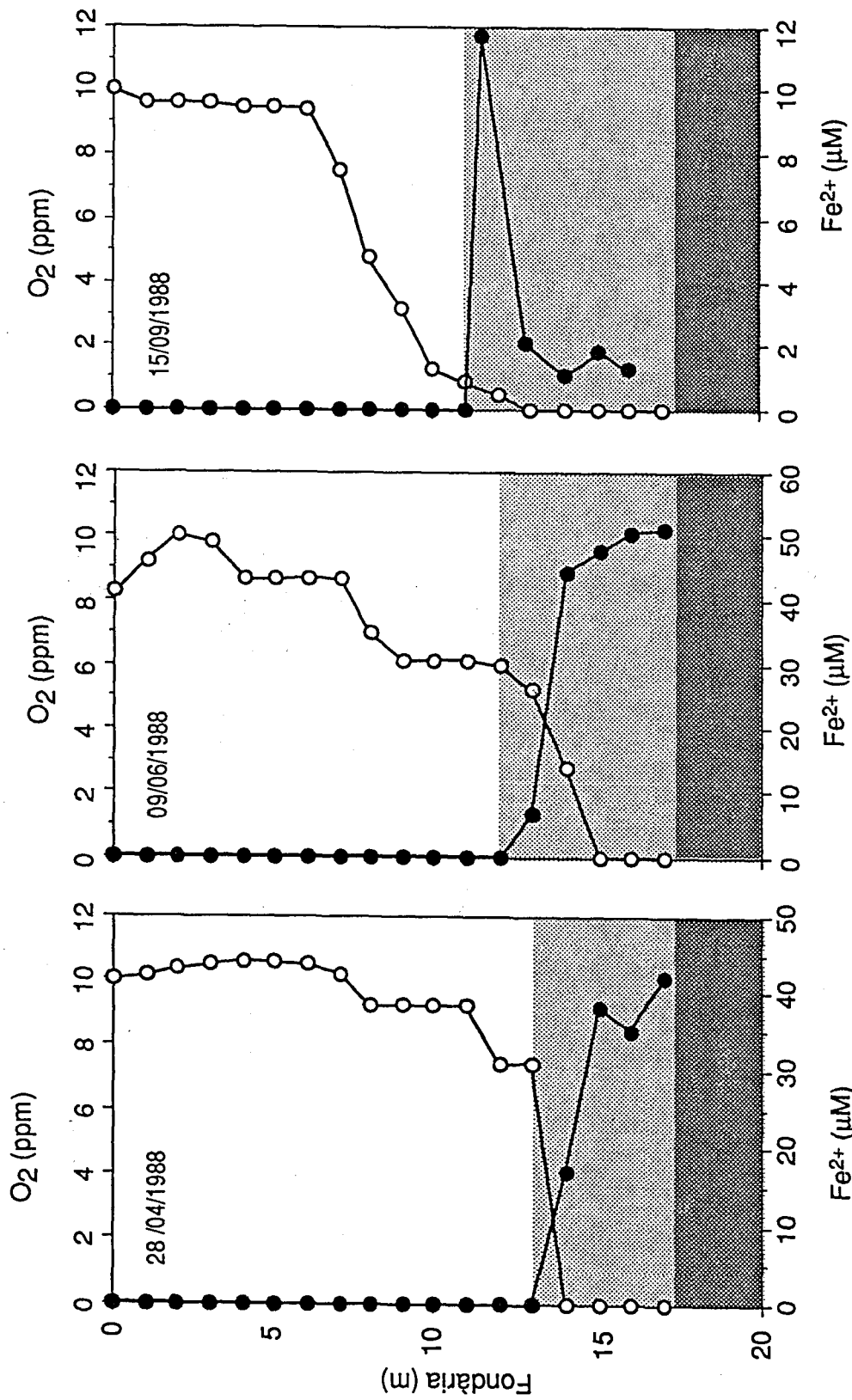


Figura 5.9. Perfils de distribució vertical de l'oxigen (○) i el Fe²⁺ (●) a C-IV en tres moments diferents del període d'estratificació de 1988. Observi's la variació en el gruix del monimolimnion (trama clara). El sediment en suspensió es trobava als 18 metres (trama més fosca). **Figure 5.9.** Vertical profiles of oxygen (○) and Fe²⁺ (●) in C-IV at three moments during stagnation period of 1988. Notice the increasing thickness of the monimolimnion (lighter shade). Suspended sediment was found at 18 meters depth (darker shade).

ferro es troba més a prop de la interfase amb l'oxigen. A finals d'estiu el H_2S ha precipitat el ferro a les zones més properes al sediment passant a dominar la química del sistema (C). El ferro presenta aleshores un màxim coincidint amb la quimioclina i amb una densa capa de bacteris fototròfics del sofre. És interessant veure en aquesta figura com el gruix del monimolimnion és cada vegada més gran passant dels 13.5 m a l'abril als 11.5 a finals d'estiu.

L'evolució conjunta del ferro amb les variables que més directament incideixen sobre la seva distribució (potencial redox i concentració d' H_2S), permet una visió clara de l'estreta relació entre el comportament químic del monimolimnion de la cubeta i la presència del ferro soluble en aquesta porció de la columna d'aigua. A les figures 5.10 i 5.11 es recull la dinàmica conjunta del ferro soluble, el Eh i la concentració de H_2S , per als anys 1988 i 1989 respectivament. Els valors expressats corresponen a valors integrats per a tota la columna d'aigua.

Al 1988 la mescla quasi total de la C-IV al març va portar oxigen a pràcticament tot el sediment. No obstant les condicions d'anòxia per al monimolimnion, una vegada recuperat el seu gruix, es recuperaren desseguida. Al més d'abril s'observa una acumulació neta de Fe^{2+} a la columna d'aigua fins al juny durant el qual es manté constant. Mentres tant el H_2S comença a acumular-se a l'aigua de manera incipient, fet que coincideix amb una davallada del potencial redox, el qual assoleix ràpidament valors per dessota de -200 mV. A partir d'aquest moment la concentració de Fe^{2+} baixa durant els mesos de juliol, agost i setembre, a una velocitat que depèn de l'aparició i acumulació de H_2S a la columna d'aigua. Es poden apreciar les fases III i IV del cicle del ferro segons Hutchinson (1957). La fase III es caracteritza per una acumulació primaveral de Fe^{2+} al monimolimnion, en absència de H_2S tot coincidint amb la davallada d'oxigen i potencial redox. La fase IV es produeix a finals d'estiu/principi de tardor. A la mateixa el H_2S passa a dominar la química del sistema, precipitant gairebé tot el Fe^{2+} existent.

L'any següent hom es marcà l'objectiu de fer un seguiment molt més estricte del cicle del ferro a la columna d'aigua, en l'època de l'any (principis d'estiu fins la tardor) en que es manifesta més intensament. A tal efecte el mostreig fou setmanal. Durant 1989 les condicions fisico-químiques de l'aigua a C-IV eren completament diferents en relació a 1988. El monimolimnion de C-IV es va mantenir completament oxidat durant la primavera per la qual cosa no s'hi va detectar ferro soluble fins al mes de juny, quan l'oxigen va desaparèixer del monimolimnion. No obstant els valors d'Eh mesurats oscilaven entre +200 mV i +300 mV, indicant que, malgrat l'absència d'oxigen, les condicions del monimolimnion no eren reductorès. La concentració de Fe^{2+} comença a de-

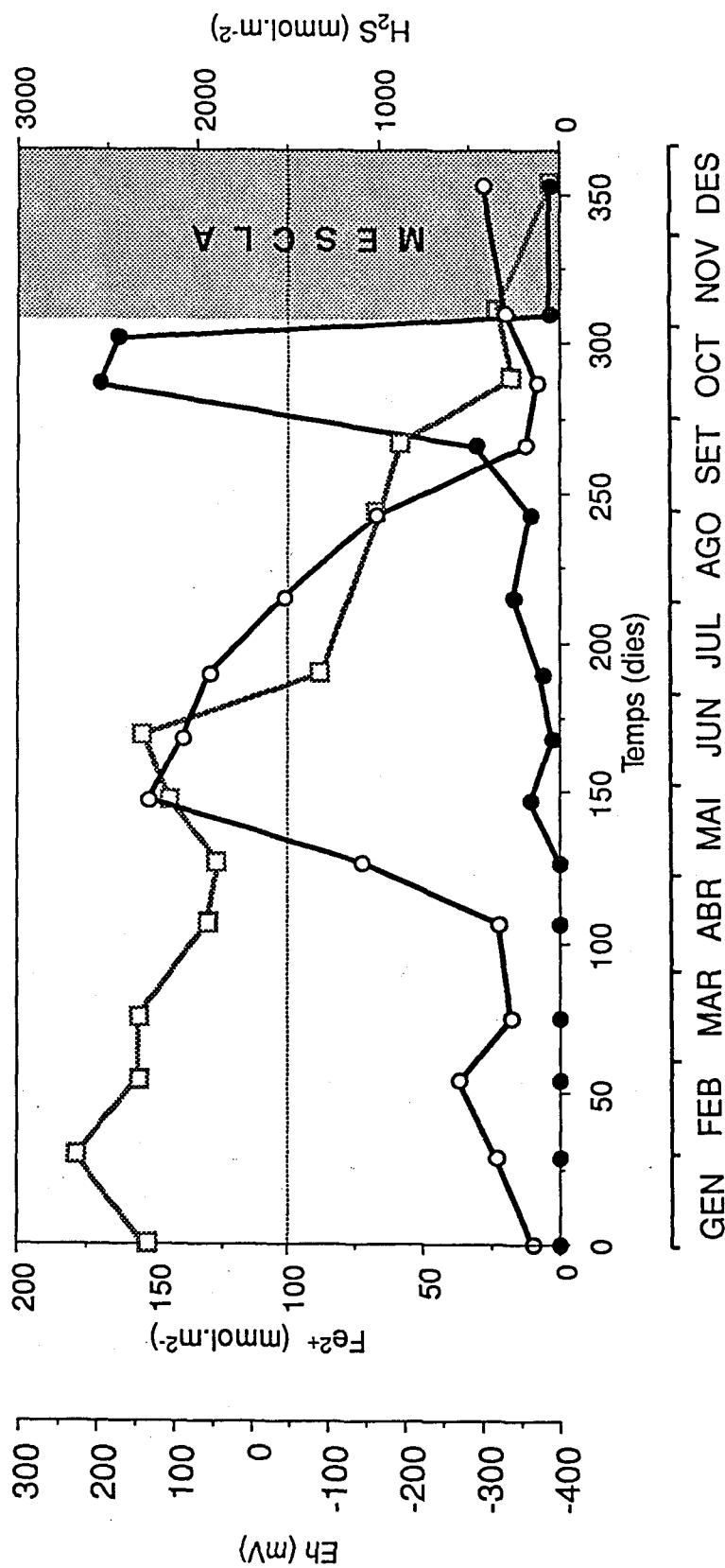


Figura 5.10. Dinàmica de Eh (●) i dels valors integrats per a la columna de C-IV del Fe²⁺ (○), H₂S (□), durant 1988. En comparació amb la figura 3.12, observi's la diferència en l'escala de temps.
Figure 5.10. Dynamics of Eh (●) and integrated values of Fe²⁺ (○), H₂S (□) in the water column of C-IV during 1989. Notice the difference in time scale, with respect to figure 3.12.

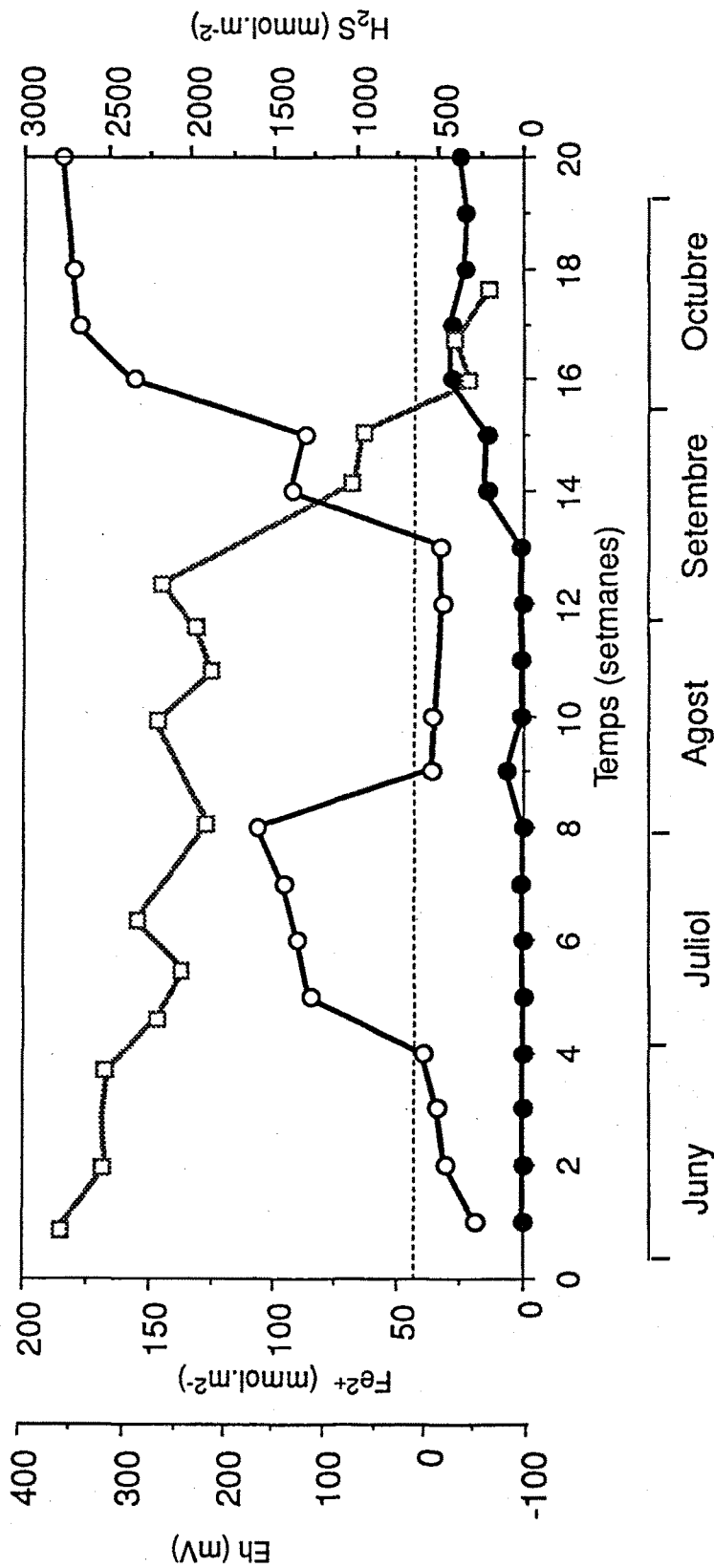


Figura 5.1.1. Dinàmica de Eh (\square) i dels valors integrats per a la columna de C-IV del Fe^{2+} (\circ), H_2S (\bullet), durant l'estiu i la tardor de 1989. En comparar amb la figura 3.1.1, observi's la diferència en l'escala de temps. **Figure 5.1.1.** Dynamics of Eh (\square) and integrated values of Fe^{2+} (\circ), H_2S (\bullet) in the water column of C-IV during summer and fall of 1989. Notice the difference in time scale, with respect to figure 3.1.1.

vallar durant el mes d'agost a partir de l'inici de l'acumulació de quantitats equivalents de sulfhídric (50 a 100 mmol·m⁻²) el ferro fins aleshores acumulat, baixant els valors de Eh fins a -200 mV. A partir d'aquest moment l'acumulació de ferro a la columna d'aigua, és més alta, juntament amb la producció de H₂S. Finalment el monimolimnion es va veure afectat per la mescla vertical de la columna d'aigua tallant-se aquesta dinàmica conjunta entre el ferro i el H₂S.

En realitat, el que es va observar a l'any 1989 és que els processos relacionats amb el cicle del ferro es produïen amb menys intensitat que l'any anterior i amb un considerable retard en el temps. En conseqüència la mescla vertical a l'hiver es va produir abans que es completés la dinàmica observada l'any anterior a la mateixa cubeta. Probablement, de no produir-se la mescla tan aviat, hauriem observat una davallada del ferro per precipitació de FeS i una acumulació de H₂S. Aquest últim podria haver assolit valors molt més elevats, tenint en compte que les concentracions mesurades fins a finals d'octubre estan un ordre de magnitud per sota les trobades l'any anterior.

5.3. DISCUSSIO

5.3.1. Origen del ferro a C-IV

C-IV és la cubeta on el cicle del ferro és més aparent i perdurable en el temps tant pel que fa als sediments (compacte i en suspensió) com a la columna d'aigua (figura 5.12), trobant-se sempre en concentracions superiors a les altres cubetes (III i VI). En aquest apartat es consideren quins són els factors que diferencien C-IV de la resta i quins poden ser els mecanismes pels quals el ferro s'acumula a la columna d'aigua ocupant el seu monimolimnion.

Es poden trobar nombrosos exemples a la bibliografia on el cicle del ferro és predominant a la química d'un llac. La taula 5.6 recull algunes de les característiques d'aquests llacs, els quals poden diferenciar-se per la procedència del ferro. Es poden considerar dos tipus de llacs atenent aquesta característica. Hi han llacs que reben el ferro mitjançant l'aport de tributaris superficials o subterrànies (ferro al·lòcton, figura 5.13 A). El ferro és reduït a la columna d'aigua per sota l'oxiclina, restant en forma soluble a hipolimnion o, en la majoria dels casos, anant a parar al sediment en forma de precipitats de FeS. D'aquesta manera el sediment actua de receptacle del ferro que arriba al llac. En altres llacs pel contrari, es veu com el ferro soluble que apareix a l'aigua després de l'estratificació, prové exclusivament del sediment (ferro autòcton) el qual sol tenir una composició percentual de ferro bastant elevada (figura 5.13 B). Per suposat als llacs amb ferro al·lòcton també és dona la solubilització de ferro des del sediment. C-IV pot considerar-se un tipus mixte, doncs rep ferro per les surgències tal com es posa de manifest a les anàlisis de Fe^{2+} fets a les aigües intersticials. Els càlculs donen un valor de $1297.33 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ la qual cosa representa un 40 % aproximadament, del ferro que s'acumula al monimolimnion de C-IV. Degut a això podríem classificar la procedència del ferro a C-IV, com mixta, atesa la importància relativa dels dos llocs d'on prové, sediment i aigües subterrànies. Malgrat que el ferro que entra per les surgències representa d'un 30 a un 40 % del total, hom pot considerar-lo com un dels elements diferencials més importants respecte a les altres cubetes a l'hora d'establir diferències. Aquesta entrada continuada de ferro (unes 70 vegades més que a la resta de l'Estany), explicaria les diferències trobades entre les cubetes pel que fa al contingut del ferro tant al sediment compacte com al sediment en suspensió.

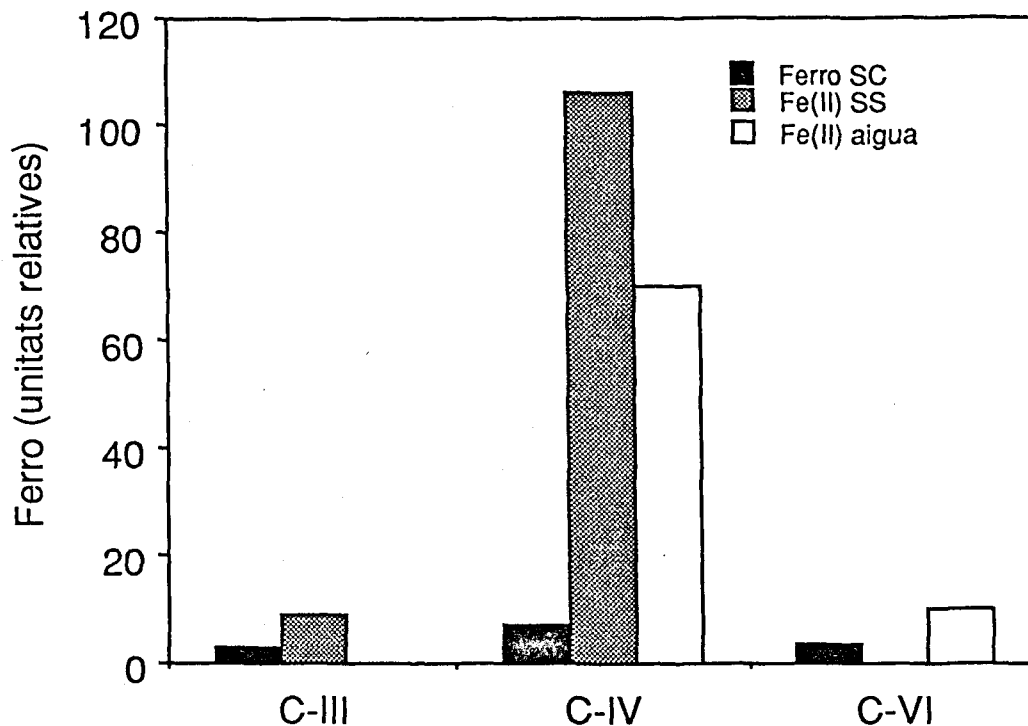


Figura 5.12. Comparació del contingut en ferro de C-III, C-IV i C-VI als tres compartiments assenyalats. Les unitats són diferents per cada un dels compartiments. **Ferro SC** (sediment compacte): mg/g (pes fresc); **Fe (II) SS** (sediment en suspensió): μM ; **Fe(II) aigua**: μM . **Figure 5.12.** Comparison of the iron content of basins C-III, C-IV and C-VI for the three indicated compartments. Units are different for each compartment. **Ferro SC** (consolidated sediment): mg/g (wet weight); **Fe (II) SS** (suspended sediment): μM ; **Fe(II) aigua** (water), μM .

Taula 5.6. Alguns llacs que presenten un cicle del ferro ben desenvolupat. Els valors de pH donats són els de les aigües hipolimnètiques. Z_m : fondària màxima; Z_0 : fondària on comença a acumular-se el ferro.

Llac	Z_m	Z_0	Tipus estratíf. pH	[Fe]max (μM)	Origen Ferro	Referència
Amos Lake	4	3	Meromíctic	<6	Sediment	Ellis-Evans & Lemon, 1989
Sombra Lake	11	9	Meromíctic	<6	Sediment	"
Lake Vechten	11	8	Monomíctic	7.0 - 7.2	Sediment	Verdouw & Dekkers 1980
Lake of Clouds	30	29	Meromíctic ¹	7.0	Sediment	Anthony, 1977
Laguna de la Cruz	23	15	Monomíctic	6.6	Sediment	Dades no publicades
Saanich Inlet	180	130	Meromíctic	7.0	Sediment	Emerson et al. 1979
Green Lake	52	18	Meromíctic ²	-	Sediment	Brunskill, 1969
Puget Sound	200		Monomíctic	7.6	Tributariis superf.	Murray & Gill. 1978
Esthwaite Water	15	12	Monomíctic	7.0	Tributariis superf.	Davison, 1981
Himfjern	17	10	Monomíctic	2.0 - 3	Aigües subterr.	Bøyum 1970
Langlivann	22	20	Monomíctic	3.5 - 4.5	Aigües subterr.	Bøyum 1970
Cubeta IV (Banyoles)	19	13	Meromíctic	6.9	Sed+Subterr.	Aquest treball

1. Meromixis fèrrica; 2. Meromixis biogènica; 3. Veure text i figura 3.11

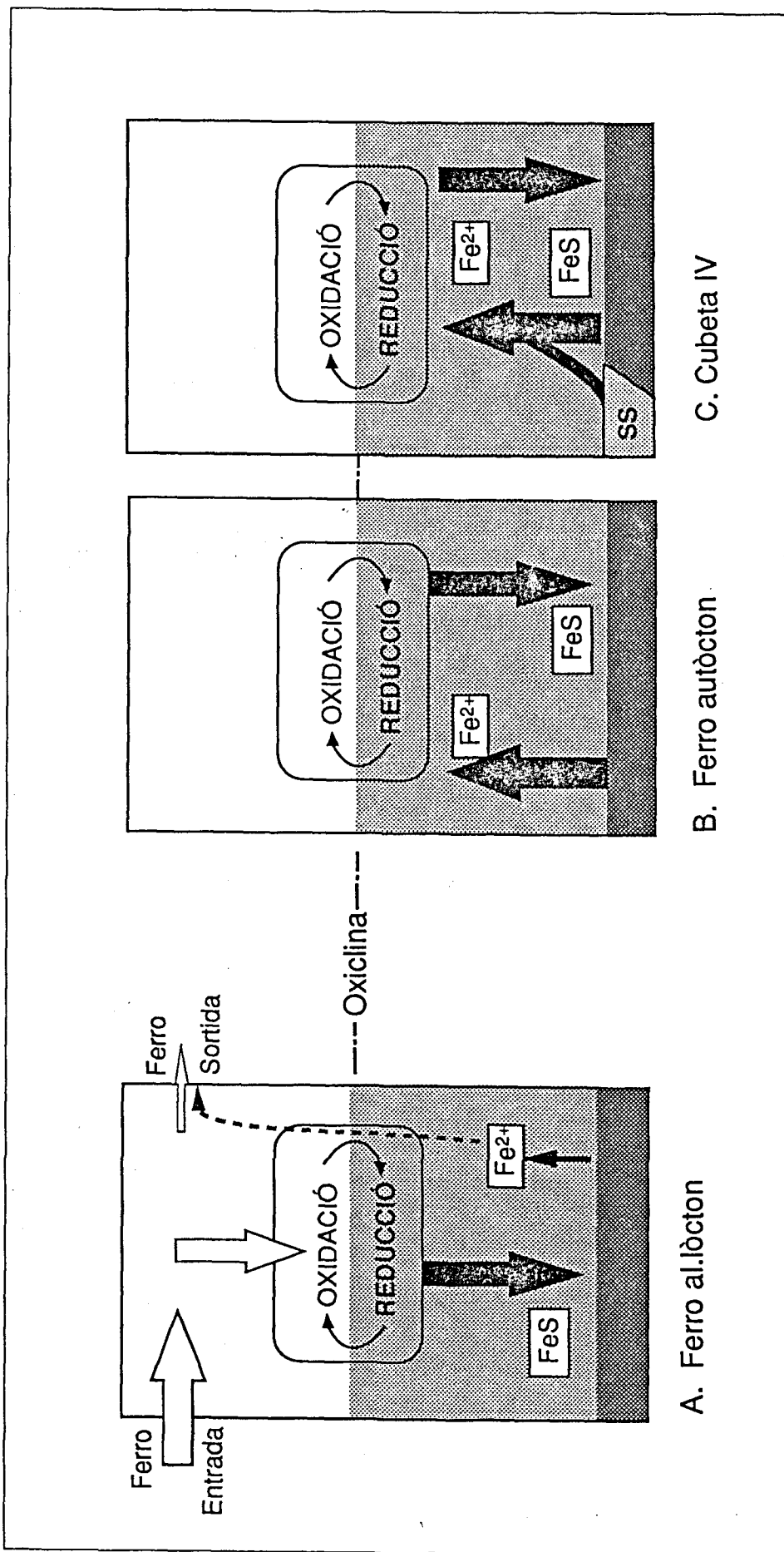


Figura 5.13. Representació esquemàtica dels tipus de llacs amb cicle del ferro ben desenvolupat, segons la procedència del ferro. Si el ferro ve de l'exterior (tributaris superficials) el sediment actua de reservori, recollint gran part del ferro que entra al sistema (A). Si no hi ha aportats externs de ferro la seva dinàmica té un règim cíclic d'alliberament-precipitació en el que el sediment hi juga un paper molt més important. (B). C-IV (C) representa una situació nova doncs rep una part del seu ferro per les surgències (SS). **Figure 5.13.** Schematic representation of types of lakes with apparent iron cycle, according to the origin of iron. In the case of outern input (streams) sediment acts as a reservoir, catching most of the iron entering into the system (A). When there is no outern supply of iron, the system shows a cyclic dynamics of release-precipitation with sediment playing an important role (B). C-IV (C) is a new situation with mixed properties, since iron is partially supplied by bottom incoming water (SS).

Hi han casos de llacs amb meromixi "fèrrica", com el Lake of the Clouds (Anthony, 1977) o la Laguna de La Cruz, a Cañada Verde, Cuenca (dades no publicades) als quals l'elevada concentració de ferro a l'hipolimnion dóna una pujada de conductivitat. En aquests casos el ferro és el constituent principal del substracte sobre el qual reposa el llac i juga un paper fonamental en la fisicoquímica de les seves aigües. Cal recordar, però, que C-IV presenta una meromixi crenogènica deguda quasi exclusivament als sulfats que entren dissolts a l'aigua que alimenta subterràniament la cubeta. La diferència fonamental entre un llac amb meromixi fèrrica com el Lake of the Clouds i la C-IV rau en que el primer adquireix la seva condició de meromíctic una vegada s'ha estratificat tèrmicament, mentre que a C-IV el ferro a l'aigua és una conseqüència de la seva estructura meromíctica. Aquesta pot afavorir l'acumulació de ferro soluble a les aigües profundes durant un període determinat del cicle anual. Situacions similars estan descrites a llacs com el Zeller See (Austria) o el llac Sikaribetuko al Japó, meromíctics amb concentracions de 0.7 mM i 1.5 mM respectivament (Hutchinson, 1957).

5.3.2. El ferro al sediment compacte

El cicle del ferro en sistemes aquàtics naturals té en el sediment un dels focus principals d'atenció doncs aquest actua tant de reservori ("emissor" de ferro soluble) com de receptacle de les formes sòlides, que per altra banda són les més abundoses. El fet que a Banyoles el sediment es confongui amb el propi substracte sobre el que reposa la columna d'aigua fa que adquireixi una relevància especial a l'hora d'entendre la geoquímica del ferro. El ferro al sediment es troba bàsicament en forma de sulfur de ferro (FeS) amorf amb una quantitat mínima de pirita (FeS₂) que no ultrapassa l' 1 per mil (Rieradevall, comunicació personal). Les formes de FeS no cristal·lines (amorfes) presenten una solubilitat més gran que les formes cristal·lines com el FeS₂ (Berner, 1970). A la taula 5.7 es mostren els diferents minerals que forma el Fe²⁺ amb el S²⁻, els fosfats i el carbonat. Dels valors expressats a la taula es pot deduir que la presència de ferro soluble a l'aigua dependrà, en part, del grau de complexitat dels compostos insolubles presents al sediment. Com més complexa és l'estructura cristal·lina del sulfur més insoluble resulta.

L'estudi de la composició i distribució vertical del ferro en una porció dels sediments de C-III, C-IV i C-VI revela una certa variabilitat interna i entre cubetes. Aquestes variacions poden reflectir la història biològica i química d'aquestes cubetes (Hanselman, 1986). Al nostre cas, es podrien atribuir les

Taula 5.7. Minerals més comuns formats pel ferro a sistemes aquàtics naturals. S'observa com els minerals de Fe^{2+} i S^{2-} disminueix la seva solubilitat a mida que augmenta el grau de complexitat de la seva estructura cristal·lina.

Mineral	Reacció	$-\log K_{\text{sp}}$	Referència
FeS (amorf)	$\text{FeS} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	2.95	Berner, 1967
FeS (tetragonal)	$\text{FeS} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	3.75	Berner, 1967
Fe_3S_4 (hexagonal)	$\text{Fe}_3\text{S}_4 + 3\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{2+} + 3\text{HS}^- + \text{S}^0$	4.10	Berner, 1967
FeS_2 (pirita)	$\text{FeS}_2 + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- + \text{S}^0$	15.40	Robie, 1966
Altres minerals:			
FeCO_3 (siderita)	$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	10.2	Singer & Stumm, 1970)
$\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ (vivianita)	$\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 = 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	36.0	Nriagu, 1972

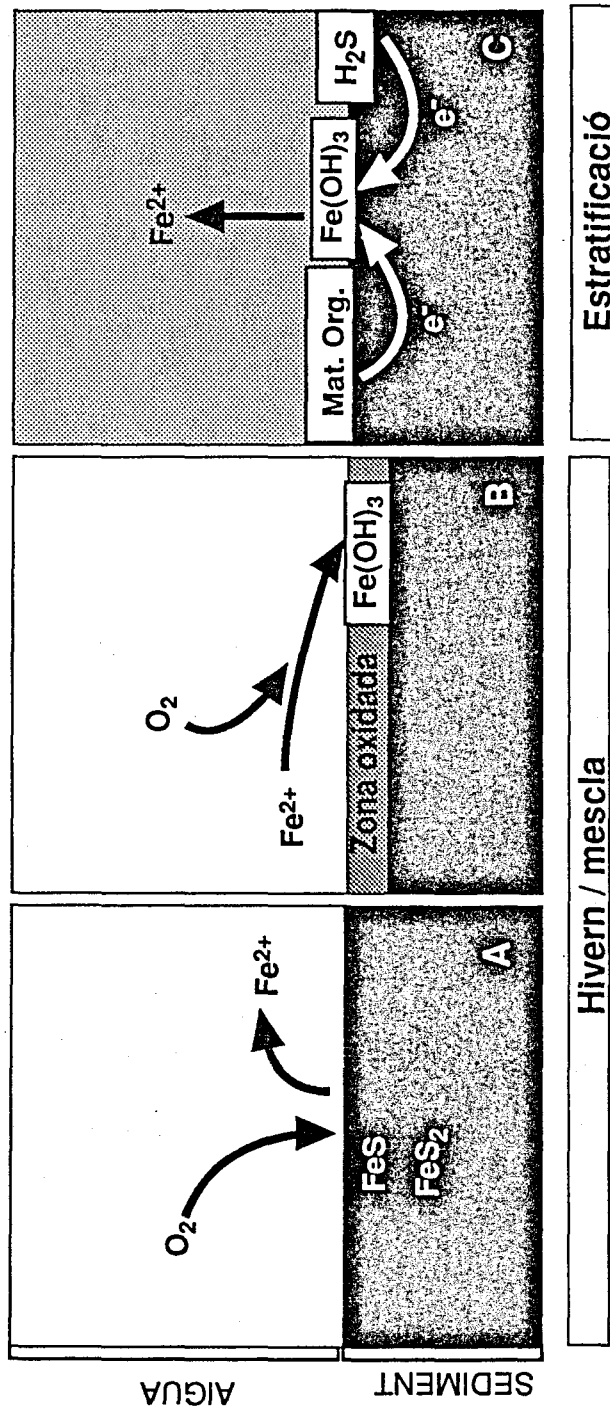


Figura 5.14. Processos que determinen l'alliberament de Ferro soluble a la columna d'aigua de C-IV. (A): Oxidació, química i biològica, dels minerals de ferro i alliberament del Fe^{2+} a l'aigua. (B): Oxidació química amb l'oxigen de l'aigua i deposició del $Fe(OH)_3$ a la superfície del sediment (fase hivernal). (C): Reducció i solubilització dels precipitats fèrrics (fase d'estratificació). **Figure 5.14.** Processes determining soluble iron releasing to the water column of C-IV. (A): Oxidation of iron minerals in sediment and releasing of Fe^{2+} to the water. (B): Immediate chemical oxidation and precipitation of iron hydroxides, $Fe(OH)_3$ in the sediment top (Winter phase). (C): Reduction and solubilization of ferric precipitates (stagnation base).

variacions en la distribució vertical (apart de les pròpies derivades de la metodologia) a la diferència del pes específic que la matèria orgànica pugui tenir en cada porció de sediment. De fet alguns autors (Anthony, 1977) relacionen les variacions verticals del ferro en el sediment amb episodis del cicle anual dels llacs, relacionats amb la precipitació de biomassa algal.

Kjensmo (1988) troba, en anàlisis fets als primers centímetres, que el ferro augmenta a les cates de sediment extrems de fondàries cada vegada més grans. Els sediments analitzats per aquest autor són d'origen biològic i adquireixen especial relevància per sota la quimioclina. Aquest fet no es verifica al sediment de C-IV on no sembla haber-hi grans diferències en els primers centímetres entre les tres fondàries mesurades (9 m, 12 m i 14 m). Això indica que la composició en ferro del sediment d'unes cubetes en relació a les altres no ve modificada substancialment per processos de sedimentació de matèria viva, degut fonamentalment a que el ferro és un dels elements constituents del sediment de l'Estany. En canvi aquest aport de matèria orgànica al sediment sí podria explicar les variacions internes de cada una de les mostres analitzades.

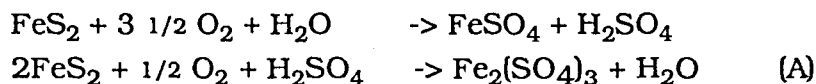
5.3.3. Alliberament de ferro soluble des del sediment

És generalment acceptat que l'alliberament del ferro des d'un sediment ric en aquest element es deu principalment a processos químics relacionats amb el potencial redox o el que és mateix, la disponibilitat d'electrons del sistema i al pH de l'aigua intersticial (Stumm i Morgan, 1970). Així, quant més reduït sigui un sediment més activament solubilitzarà el ferro.

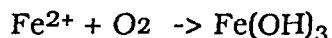
Existeixen diferents mecanismes pels quals el ferro pot alliberar-se a la columna d'aigua des del sediment. Aquests processos aniran relacionats tant amb les condicions físico-químiques en les que es trobi el sediment (Eh i pH principalment) com amb els compostos de ferro que contingui al seu interior. El ferro pot apareixer en forma soluble com a conseqüència de la solubilització de formes de fòsfat fèrric allí acumulades (Banoub 1976, Lijklema 1976, Cross & Rigler 1983). No obstant a l'Estany de Banyoles el ferro es troba majoritàriament en forma de FeS atesa la importància qualitativa i quantitativa que el cicle del sofre té a tot el sistema lacustre de Banyoles.

A la figura 5.14 es mostren per fases els principals mecanismes que hom suposa tenen lloc al sediment de C-IV, i que determinen l'alliberament de ferro soluble a la columna d'aigua. Al diagrama no es té en compte l'entrada de ferro

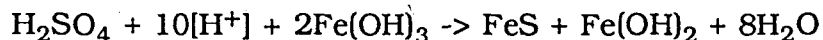
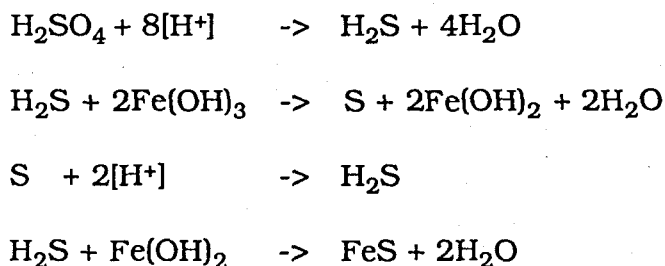
per les surgències. Un dels mecanismes pel qual el ferro és alliberat des del sediment a la columna d'aigua, és l'oxidació del FeS i del FeS₂ (Aller, 1980). Segons aquest autor el Fe²⁺ es forma a les capes d'aigua immediates al sediment, amb una velocitat que es veu incrementada a la primavera-estiu quan l'aigua s'escalfa, donant lloc a la següent reacció:



En el cas de C-IV podem veure que l'aparició del ferro a la columna d'aigua és més aviat independent de la temperatura, doncs es manté força constant al llarg del temps. No es pot descartar que aquest procés es produeixi als sediments de C-IV, especialment en èpoques de mescla, quan l'oxigen arriba sense dificultat a les primeres capes del sediment. El Fe²⁺ generat per aquest procés s'oxidaria gairebé de forma immediata (B):



Més tard, quan el monimolimnion esdevé anòxic, la baixada del potencial redox sembla ser la determinant de l'alliberament del ferro mitjançant els processos descrits per Mortimer (1942) a Eastwaite Water (Anglaterra) i posteriorment per van Gemerden (1967) al Lake Vechten (Holanda) i estudiats des d'un punt de vista cinètic per Pyzic i Sommer (1981). El H₂S produït aleshores pel sediment seria el responsable en primera instància de la solubilització dels òxids de ferro en condicions anòxiques segons: (C)



Aquests processos han estat descrits com a responsables de la presència de ferro soluble en aigües anòxiques a sistemes com el Yarra Estuary (Ellaway et al., 1980), Eastwaite Water (Davison et al., 1980), Lake of the Clouds (Anthony, 1977) o el Lake Vechten (Verdouw & Dekkers, 1980).

Un altra mecanisme pel qual el Fe^{3+} dipositat en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a la superfície del sediment, pot ser reduït, té a veure amb la presència de matèria orgànica i la mineralització de la mateixa per l'activitat microbiana. La reducció del Fe^{3+} pot ser la principal ruta metabòlica per la descomposició de la matèria orgànica en sediments anaerobis, una vegada consumit el NO_3^- endògen (Sorensen 1982, Lovley i Phillips 1986, Ellis-Evans & Lemon 1989). A C-IV hom ha pogut observar que la quantitat màxima de ferro acumulada a la columna d'aigua en un moment determinat durant l'estiu, depèn molt estretament de la producció algal enregistrada a la cubeta uns mesos abans. Aquesta observació es discuteix més a fons a l'apartat 5.3.7.

Si bé la importància ecològica d'aquests processos sembla inqüestionable, no disposem encara d'elements quantitativs suficients per distingir quina és l'aportació de cada un dels processos descrits (reducció química per H_2S i reducció biològica) al total de ferro alliberat. En aquest sentit Ellis-Evans & Lemon (1989) demostren que el ferro acumulat al monimolimnion dels llacs estudiats prové majoritàriament de l'activitat biològica del sediment, reduïnt els compostos oxidats de ferro.

5.3.4. Interaccions sediment-aigua

El ferro, per les seves característiques químiques d'oxidació i reducció és un dels elements que més activament intervé en els processos químics i biològics que tenen a veure amb els sediments i la seva interacció amb la capa d'aigua immediata. Un número important dels treballs sobre el cicle del ferro en sistemes aquàtics tenen a veure amb la interfase sediment-aigua i els processos químics i biològics que allí hi tenen lloc (Pankow & Morgan 1979, 1980, Aller 1980, Davison et al. 1982, Giblin & Howarth 1984).

Les VAF calculades a partir de les dades de camp dels cicles anuals 1988 i 1989 són sensiblement inferiors als calculats al laboratori. La temperatura dels sediments (20 °C al laboratori i entre 13 i 17.5 °C a l'Estany) poden in

Taula 5.8. Principals característiques físico-químiques i concentració de ferro soluble a les aigües d'una font ferrosa situada a 20 metres de l'Estany (FF), de l'Estanyol de la Riera Castellana (RC) i de la surgència S12 de la C-IV, el novembre de 1989.

Lloc	Cond.($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	[Fe ²⁺] (μM)
FF	500	16	2.4
RC	1800	17	12.3
S12	1900	17.2	26.1

cidir en l'activitat reductora del sediment. La Q_{10} de la majoria dels enzims val 2, la qual cosa vol dir que un increment de 10 °C duplica la velocitat de l'activitat enzimàtica. Part de la diferència, però podria derivar-se del fet d'utilitzar pels càlculs quantitats de magnitud considerable com el volum i la superfície de sediment de la cubeta IV. Les diferències principals entre la incubació del Laboratori i les condicions de camp, rauen primer en la relació superfície de sediment/volum que és tres vegades superior en les cates i segon en el fet que un 'core' de sediment té menys contacte amb l'oxigen que l'Estany

5.3.5. Entrada de ferro per les surgències del fons

Els resultats presentats han posat de manifest que el Fe^{2+} és quantitativament més important a l'aigua que entra per la surgència S4 (situada a C-IV) que a la resta de surgències. La explicació a aquest fet pot ser doble: d'una banda existeix la possibilitat que aigua ferrosa, en certa manera independent de la resta, alimentés C-IV. A la riba oest de l'Estany s'hi troba una font ferrosa així com nombrosos pous amb aigua també ferrosa.

A la taula 5.8 es comparen les característiques principals i el contingut en ferro soluble en aigües de tres llocs diferents del sistema hidrològic de l'Estany de Banyoles, dos d'ells situats a la seva riba oest (Font del Rector i Estanyol/brollador de la Riera Castellana) i un altra situada dins de la cubeta IV (surgència S12) a una mateixa època de l'any.

El ferro es un component principal del sediment en suspensió amb una presència porcentual de prop del quatre per cent, essent bastant constant per a tots els sediments en suspensió (Casamitjana, 1989). Segons aquesta hipòtesi el poc oxigen de l'aigua que alimenta la cubeta oxidaria els compostos de ferro. No sembla que l'activitat oxidadora de grups com *Thiobacillus ferrooxidans* (Arkesteyn 1980, Hiltunen et al 1981, Hazeu et al. 1987) tinguin molt pes específic en aquesta oxidació, donat que aquests microorganismes desenvolupen la seva activitat en ambients molt àcids. El fet que a les capes d'aigua immediatament superior hi hagi un ambient lleugerament reductor (+100 a +200 mV) i absència d'oxigen i sulfhídric afavoriria l'acumulació del ferro.

Als sediments en suspensió la concentració de ferro trobada a l'aigua intersticial està relacionada amb el potencial redox (figura 5.15). Per tant pot de-

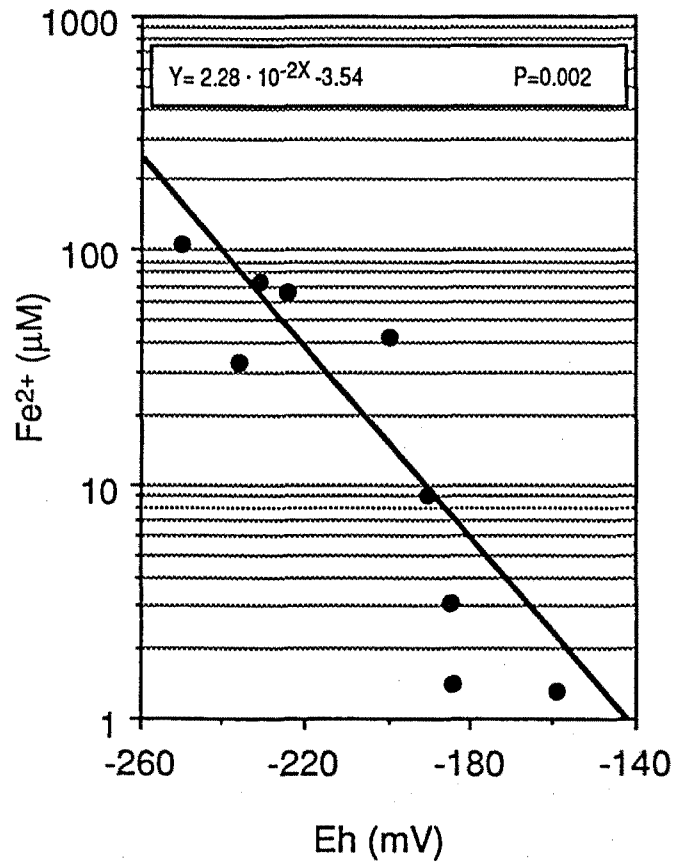


Figura 5.15. Relació entre Eh i el ferro soluble a l'aigua intersiticial del sediment en suspensió de diferents surgències de l'Estany de Banyoles.
Figure 5.15. Scatter plot of Eh versus soluble iron in suspended sediment pore water of the bottom springs in Banyoles Lake.

Taula 5.9. Productes de solubilitat pK_{sp} en aigües naturals amb precipitació de sulfur de ferro (a partir de Davison 1981).

Lloc	pK _{sp}	pH	T°C	Eh (mV)	Referència.
Skejennungen	1.95	6.8	4	-	Kjensmo, 1967.
Esthwaite	2.48	7.13	10	-	Davison i Heaney, 1978
Abereiddy	1.94	7.17	10	-	Davison i Heaney, 1980
Clear lake	3.12	6.9	8	-	Lahann, 1977
Laboratori	3.15	4.0	25	-	Doyle, 1968
Mar Negre	2.85	7.7	9	-	Brewer, 1971
Cariaco Trench	3.43	7.8	17	-	Richards, 1965
Lake Nitinat	3.79	7.1	10	-	Richards et al., 1965
Banyoles (C-IV)	1.94	6.93	14.0	116	Aquest treball (juny)
Banyoles (C-IV)	2.80	7.06	12.6	-142	Aquest treball (setembre)
Banyoles (C-IV)	3.79	6.92	12.8	-343	Aquest treball (octubre)

duir-se que l'aport de ferro soluble que entra per les surgències amb Eh més positiu (que solen ser les més cabaloses) ha de ser mínim.

5.3.6. Interaccions entre els cicles del sofre i del ferro

Tal com s'ha vist a l'apartat 5.2.4, al monimolimnion de C-IV poden coexistir químicament els ions solubles Fe^{2+} i S^{2-} amb concentracions més altes del que teòricament caldria esperar. Això és degut a que en aigües dolces anòxiques aquests productes de solubilitat són en realitat més grans prenent valors de $-\log K_{so}$ que oscilen entre 16.85 i 17.06 (Davison 1980).

A la taula 5.9 es recullen els valors mitjans de pK_{sp} trobats a C-III, C-IV i C-VI juntament amb algunes recullides a la bibliografia. Pels valors trobats es veu que no hi ha diferències importants amb els valors que troben altres autors, indicant que les interaccions entre el Fe^{2+} i el S^{2-} són de la mateixa naturalesa a les aigües anòxiques independentment del llac. Hom pot deduir que els compostos formats entre aquests dos ions són bàsicament FeS amorf i FeS tetragonal. Aquesta formació podria tenir caràcter seqüencial, ja que els valors de pK_{sp} es van fent més alts a mida que avança el temps (1.94 al mes de juny, 2.8 al setembre i 3.79 l'octubre). No obstant caldria fer experiments més repetidament per comprovar aquesta hipòtesi. Es pot considerar doncs, que aquesta cubeta és un model natural on els cicles del ferro i del sofre interaccionen definint la química que caracteritza les seves aigües.

5.3.7. Matèria orgànica i cicle del ferro

La matèria orgànica, una vegada dipositada sobre el sediment, desencadena un seguit de processos d'oxidoreducció amb una seqüència espai-temps determinada per la disponibilitat d'acceptors dels electrons generats per l'acció dels microorganismes sobre aquesta matèria orgànica (Jorgensen 1989). D'aquesta manera, després de l'esgotament de l'oxigen i la reducció de tots els nitrats a nitrogen o amoni, es produïria la reducció del ferro, just abans que els processos de fermentació i respiració de sulfats (producció de H_2S). No obstant, en ambients rics en H_2S com l'estany de Banyoles, els compostos fèrrics són reduïts químicament per reacció amb aquest H_2S (Berner 1970, Godhaber i Kaplan 1974).

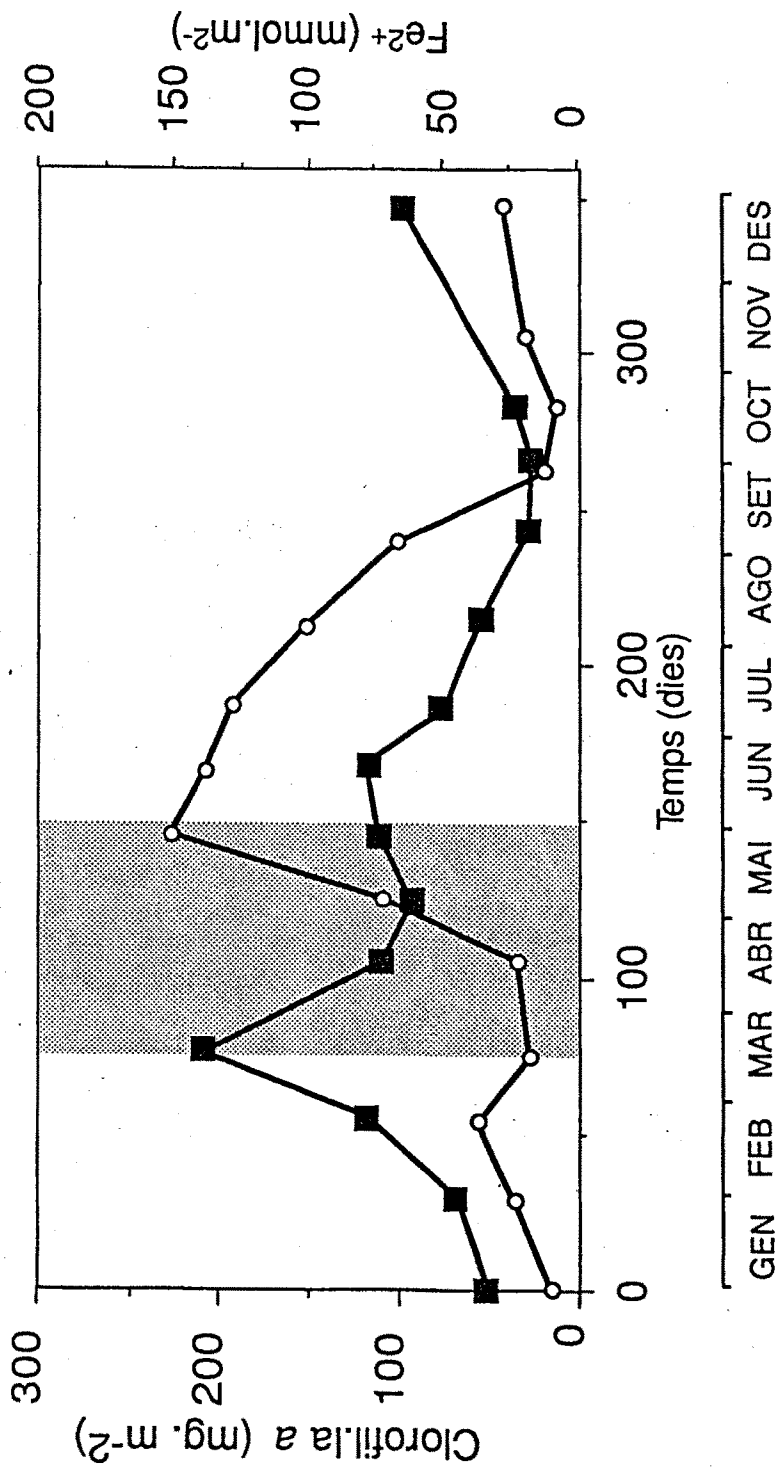


Figura 5.16. Dinàmica dels valors integrats de Clorofil·la a (■) i el Fe²⁺ (○) a C-IV durant 1988. La zona ombrejada correspon al període al qual es verifica simultàniament l'acumulació neta de Fe²⁺ i la precipitació neta de la biomassa algal. **Figure 5.16.** Dynamics of integrated values of Chlorophyll a concentration (■) and Fe²⁺ (○) during 1988. Shaded area corresponds to simultaneous net accumulation of Fe²⁺ and net precipitation of algae.

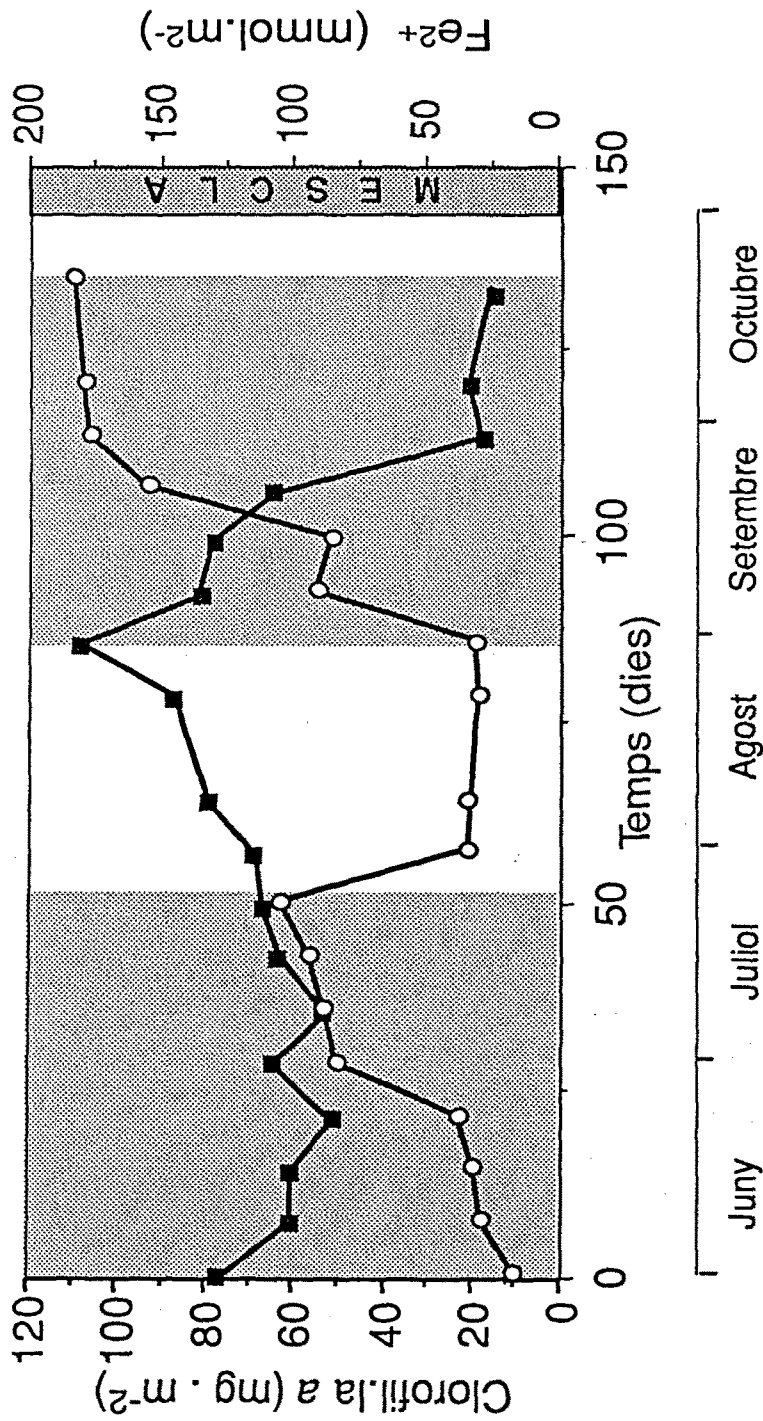


Figura 5.17. Dinàmica conjunta dels valors integrats per a la comuna d'aigua de C-IV de la biomassa algal, mesurada com a Clorofil·la a (O) i el Fe²⁺ (■) a C-IV durant l'estiu i la tardor de 1989. Les zones ombrajades corresponen al període de temps on es verifica simultàniament l'acumulació neta de Fe²⁺ i la precipitació neta de la biomassa algal. **Figure 5.17.** Dynamics of integrated values of biomass measured as concentration of Chlorophyll a (O) and Fe²⁺ (■) during summer and fall of 1989. Shaded areas correspond to simultaneous net accumulation of Fe²⁺ and net precipitation of algae.

Brannon et al (1984) i més tard Ellis-Evans i Lemon (1989) demostren que l'addició de matèria orgànica, especialment productes finals de fermentació, potencia l'alliberament de ferro des del sediment. La matèria orgànica als sediments anòxics té molt a veure amb la resolubilització dels òxids de ferro (Sorensen 1982, Lóvley i Phillips 1986) i amb la resolubilització de ferro precipitat en forma de FeS o FeS₂ (Sorensen i Jorgensen 1987). La principal font de matèria orgànica a l'estany de Banyoles són les poblacions algals i de bacteris fototròfics que es desenvolupen a la seva columna d'aigua. Per això a C-IV la presència de ferro al monimolimnion seria una primera resposta a la presència de la matèria orgànica d'origen algal sedimentada. A les figures 5.16 i 5.17 es pot apreciar l'evolució conjunta de les poblacions algals i del contingut en ferro pels cicles anyals de 1988 i 1989.

L'any 1988, l'acumulació del ferro comença al mes d'abril, poc després que la població d'algues present en aquell moment iniciés la seva desaparició amb una dinàmica neta de sedimentació. Val a dir, però, que aquesta acumulació només comença, tal i com s'ha vist a l'apartat de resultats, una vegada que el potencial redox assoleix valors per sota de +200 mV. Aquest fet es repeteix als experiments fets al laboratori. Quant al període corresponent a l'estiu de 1989, s'observen dues fases d'acumulació neta de ferro, que es corresponen amb períodes on la taxa de sedimentació d'algues és superior a la taxa de creixement. La relació entre aquests dos fets s'establiria de manera indirecta: aquest aport d'algues al sediment provocaria un seguit de processos bioquímics al sediment encadenats en el temps, induïnt una resposta força ràpida, segons les dades obtingudes, del sediment, alliberant ferro a la columna d'aigua.

5.3.8. Comparació entre els cicles del ferro de C-III, C-IV i C-VI

Les tres cubetes del lòbul nord de l'estany de Banyoles es diferencien bàsicament en el grau amb el que desenvolupen les fases de Hutchinson (1957) pel que fa al cicle del ferro. Les diferències es deriven de les seves propietats característiques morfològiques (taula 5.10). Segons els resultats obtinguts a C-VI, la fase III és pràcticament inexistente. Les causes poden ser degudes, per una banda a que la fase II (desaparició de l'oxigen) es produeix més tard en el temps i molt més ràpid, i per l'altra a que el H₂S apareix també ràpidament en el medi, sense donar opció a l'acumulació de Fe²⁺. A més, C-IV és surgent amb un aport apreciable (40 % aproximadament) de ferro per l'aigua que entra.

Taula 5.10. Algunes característiques diferencials de C-III, C-IV i C-VI.

	Meromixis	Establiment estratificació	Esgotament oxigen	Mescia	H ₂ S	Ferro
C-III	+	permanent		-	tot l'any	-
C-IV	+	Març Juliol	Primavera Estiu	+/-*	finals estiu	+
C-VI	-			+	finals estiu	-

*Durant l'hivern el monimolimnion es mescla quasi totalment, quedant reduït a un metre d'aigua amb conductivitat alta per sobre el sediment en suspensió.

Quant a C-III, les diferències rauen al fet que (siguent totes dues meromíctiques surgents), C-IV es mescla quasi totalment durant l'hivern, mentres que C-III no ho fa, poseïnt un monimolimnion permanentment anòxic i amb concentracions de sulfhídric superiors a 500 μM durant tot l'any, les quals eviten l'acumulació de Fe^{2+} . Pel contrari, C-IV oxida durant l'hivern la part superior del sediment. El temps transcorregut entre la recuperació de l'estratificació química i l'aparició de H_2S permet que aquesta cubeta experimenti una fase III del cicle del ferro segons Hutchinson (1957) ben desenvolupada.

5.3.9. Model de funcionament del cicle del ferro

5.3.9.1. Model matemàtic

El cicle del ferro als sistemes aquàtics depén principalment del potencial redox i del pH de les seves aigües. Generalment és estudiat en dos compartiments ben diferenciats que són el sediment i l'aigua. A C-IV aquest cicle inclou, com a element diferencial en relació a altres llacs, la presència d'un compartiment addicional que és el sediment en suspensió: àrees surgents situades al fons on es localitza material margòs que es manté fluïditzat i suspès per l'entrada ascendent d'aigua (Abellà 1980, Casamitjana 1989). A la figura 5.18 s'esquematitza el cicle del ferro a C-IV amb els processos químics més importants i tenint en compte la presència d'un tercer compartiment (sediment en suspensió). L'acumulació de ferro soluble a l'aigua és un fenomen al qual hi contribueixen el sediment compacte i les surgències en proporcions aproximades del 60% i del 40% respectivament. La velocitat amb la que aquest ferro s'acumula al monimolimnion de C-IV és força constant al menys a les tres èpoques en que s'ha mesurat durant el present estudi (taula 5.11).

La presència de la quimioclina (que a finals de l'època d'estratificació coincideix amb la termoclina) significa una barrera química a la difusió del Fe^{2+} a l'epilimnion, doncs és ràpidament oxidat a Fe^{3+} en contacte amb l'oxigen (Berner 1967). El sulfhídric juga un paper molt important tant en l'alliberament de ferro des del sediment com en la seva posterior eliminació de la columna d'aigua en forma de FeS .

A C-IV, la dinàmica del ferro està fortament condicionada per la del sulfhídric, ja que aquest darrer és més abundant i forma precipitats insolubles amb el primer. Aquest comportament al llarg del temps pot ser descrit mit

f5.18

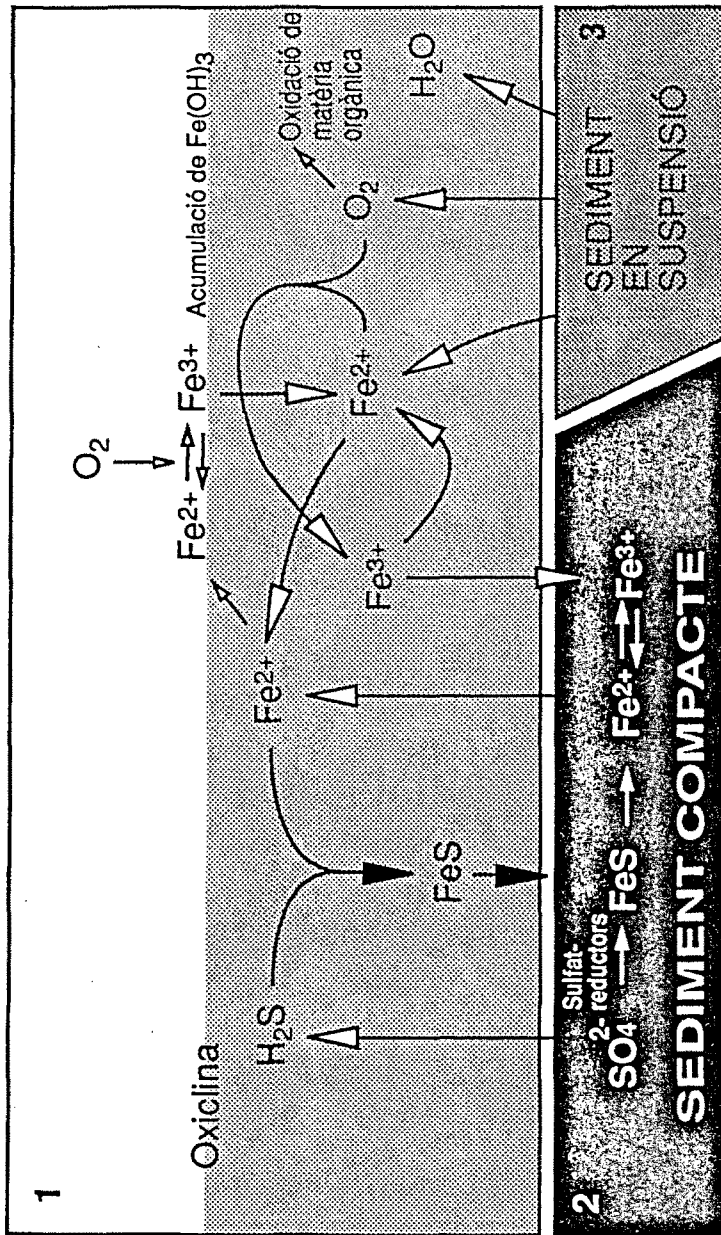


Figura 5.18. Model del cicle del ferro a l'Estany de Banyoles, mostrant els tres compartiments principals. **1:** columna d'aigua; **2:** sediment compacte i **3:** sediment en suspensió a les surgències del fons. **Figure 5.18.** Three compartment model of iron cycle in Banyoles Lake. **1:** water column; **2:** consolidated sediment; **3:** suspended sediment at bottom spring areas

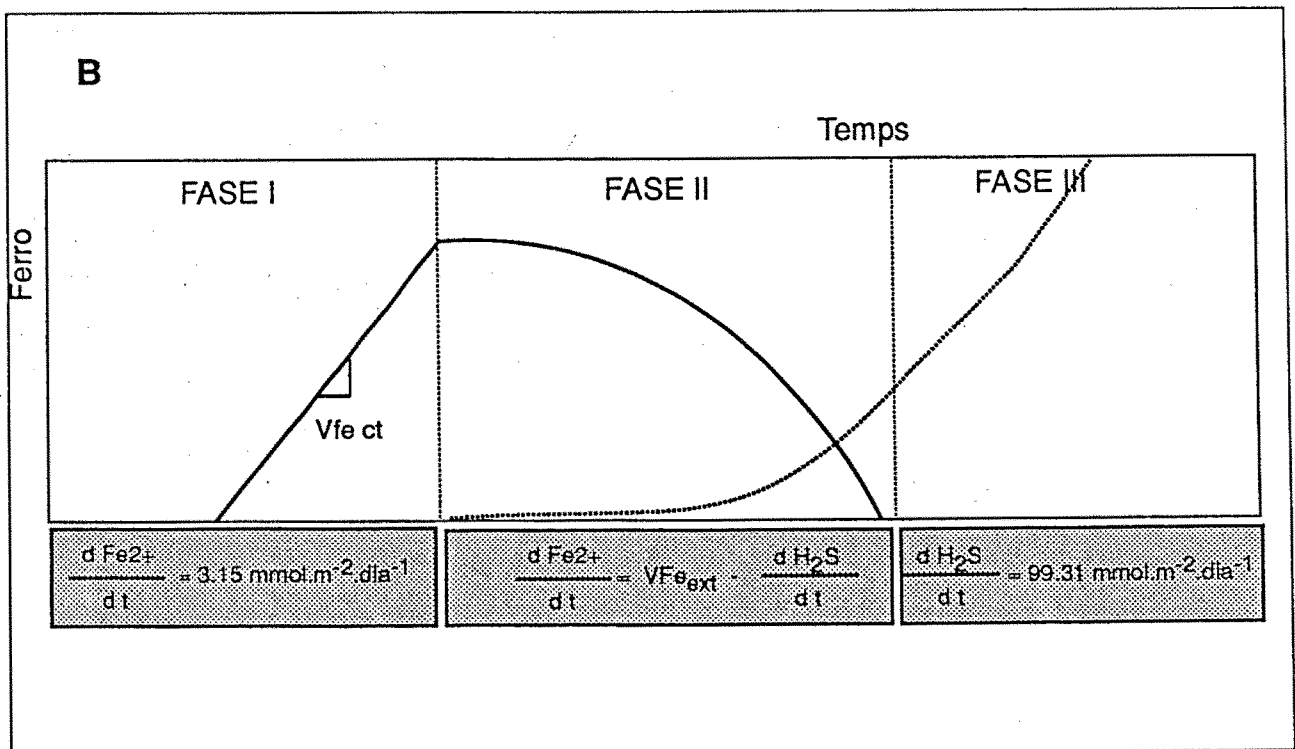
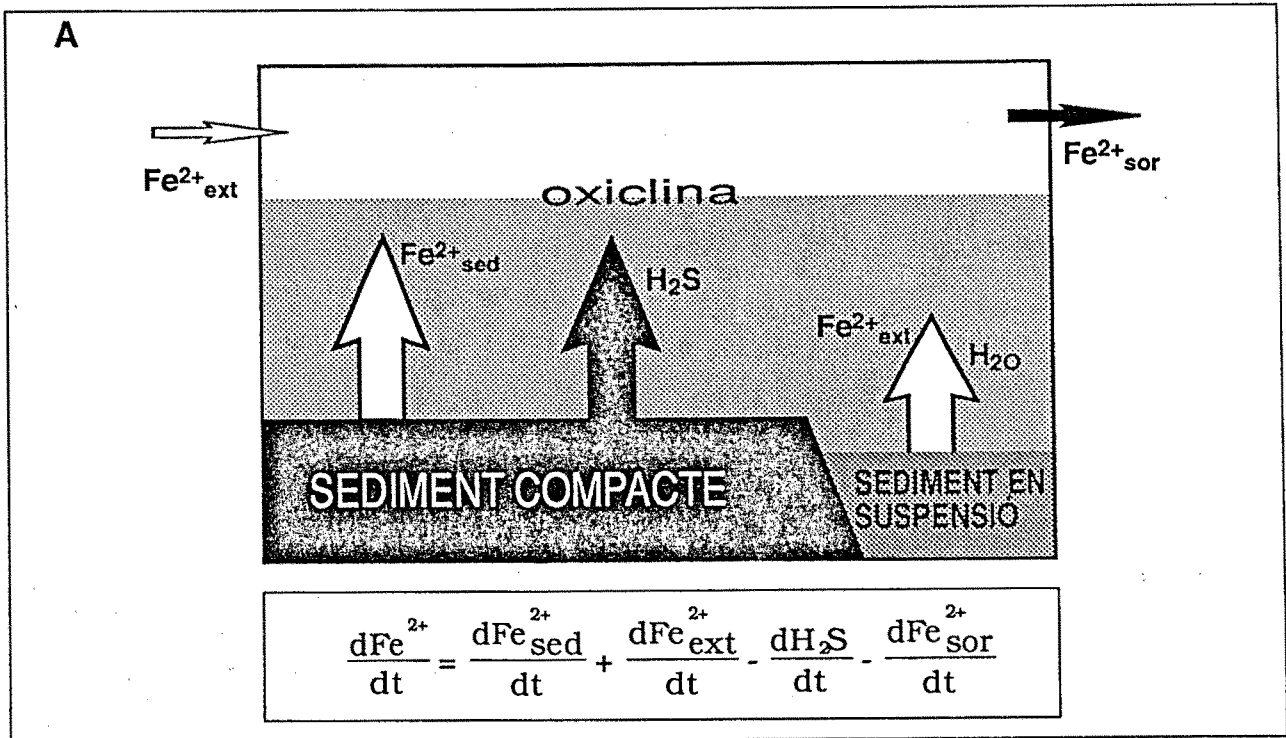
Taula 5.11. Valors de velocitat d'acumulació de ferro (VAF) mesurats a diferents èpoques del present estudi

Periode	VAF	
	$\mu\text{M}\cdot\text{dia}^{-1}$	$\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$
1988	0.80	3.15
1989 (a)	0.71	2.75
1989 (b)	0.82	3.23

(a) primavera

(b) tardor

Figura 5.19 (A): Esquema i equació general describint des d'un punt de vista cinètic l'acumulació i la desaparició de Fe^{2+} en un sistema aquàtic anòxic. Les fletxes blanques indiquen processos d'aport mentre que les negres indiquen processos de pèrdua. $\text{Fe}^{2+}_{\text{sed}}$: ferro alliberat des del sediment compacte; $\text{Fe}^{2+}_{\text{ext}}$: aports externs de ferro; $\text{Fe}^{2+}_{\text{sor}}$: sortides superficials de ferro. A l'Estany de Banyoles les entrades i sortides superficials poden considerar-se nul·les, establint-se un cicle d'acumulació i desaparició confinat a les capes anòxiques. **(B).** Dinàmica del ferro (línia negra) i del sulfhídric (línia de punts) a C-IV durant 1988. S'observen tres fases dintre de les quals, els processos descrits a l'esquema (A) intervenen amb diferent intensitat. **Fase I:** no hi ha producció de sulfhídric i per tant hi ha una acumulació neta de Fe^{2+} , a velocitat constant; **Fase II:** El Fe^{2+} deixa d'alliberar-se des del sediment. Actúen conjuntament l'entrada de ferro per les surgències i l'acumulació de sulfhídric, la qual es produeix a una velocitat que augmenta amb el temps. El Fe^{2+} desapareix en forma de FeS a una velocitat cada vegada més gran; **Fase III.** El ferro desapareix totalment i el sulfhídric comença a acumular-se a una velocitat constant. **Figure 5.19 (A):** Scheme and general equation describing accumulation and depletion of iron in anoxic waters under a kinetics point of view. White arrows indicates input processes while black ones mean loss processes. $\text{Fe}^{2+}_{\text{sed}}$: Iron released from consolidated sediment; $\text{Fe}^{2+}_{\text{ext}}$: external inputs; $\text{Fe}^{2+}_{\text{sor}}$: outputs. In Banyoles Lake, both superficial inputs and output are neglectible. Iron cycle is then confined into the anoxic waters. **(B).** Dynamics of iron (solid line) and sulfide (dotted line) in C-IV during 1988. Three phases can be observed with different intensities in the processes seen in scheme (A). **Phase I:** No sulfide production. Therefore a net accumulation of Fe^{2+} can be monitored, with a constant rate; **Phase II:** Fe^{2+} is not longer released from sediment, and only the input from spring areas remain. Instead, sulfide production rate is progressively higher and FeS disappears as FeS at increasing rates. **Phase III.** There is no Fe^{2+} in the water and sulfide accumulates at a constant rate.



jantçant equacions matemàtiques que impliquin les velocitats d'acumulació i desaparició del ferro amb la velocitat d'aparició del sulfhídric. La figura 5.19 mostra en línies generals la dinàmica del ferro al llarg del temps en relació amb la del sulfhídric. Aquesta dinàmica es pot descriure en termes cinètics, mitjantçant una equació de caire general que sigui aplicable a altres sistemes aquàtics on el ferro hi jugui un paper important. La velocitat d'acumulació de ferro dependrà del balanç entre les entrades i les sortides adoptant valors positius (Fase I) o negatius (Fase II) segons l'esquema de la figura 5.19(A) el qual mostra les principals entrades i sortides de ferro en un sistema aquàtic. L'equació es pot escriure de la següent forma

$$V_{Fe^{2+}} = V_{Fe^{2+}_{sed}} + V_{Fe^{2+}_{ext}} - V_{Fe^{2+}_{sor}} \quad (1)$$

on $V_{Fe^{2+}_{sed}}$ és la velocitat d'acumulació del ferro alliberat des del sediment i $V_{Fe^{2+}_{ext}}$ és la del ferro provinent d'aports externs, com a principals factors d'acumulació. Els factors de desaparició del ferro vindrien representats per $V_{Fe^{2+}_{sor}}$ que és la sortida de ferro soluble del sistema i aplega tant les sortides pels efluent dels llacs com també la precipitació química en forma de FeS. Aquest darrer terme doncs, dependrà principalment de la velocitat de producció de sulfhídric.

Les velocitats poden variar en funció dels diferents moments del cicle i per tant es pot expressar l'equació (1) en termes de velocitats instantànies:

$$\frac{dFe^{2+}}{dt} = \frac{dFe^{2+}_{sed}}{dt} + \frac{dFe^{2+}_{ext}}{dt} - \frac{dH_2S}{dt} - \frac{dFe^{2+}_{sor}}{dt} \quad (2)$$

A l'Estany de Banyoles la velocitat de sortida de ferro soluble pels recs pot considerar-se nul·la per a tot el cicle anual. Si s'observa la dinàmica del ferro a la cubeta IV (figura 5.19 B) es poden establir tres fases ben diferenciades:

I.- Els dos últims termes de l'equació (2) poden considerar-se zero. En conseqüència l'acumulació del ferro es produeix amb velocitat constant, la qual ha estat determinada en base als resultats obtinguts al camp.

$$\frac{dFe^{2+}}{dt} = 3.15 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \quad (3)$$

S'ha partit de la base que el ferro solubilitzat des del sediment, s'allibera a l'aigua amb una velocitat que dependrà de la quantitat de ferro oxidat. Per tant la velocitat d'alliberament de ferro seguiria una corba de saturació segons,

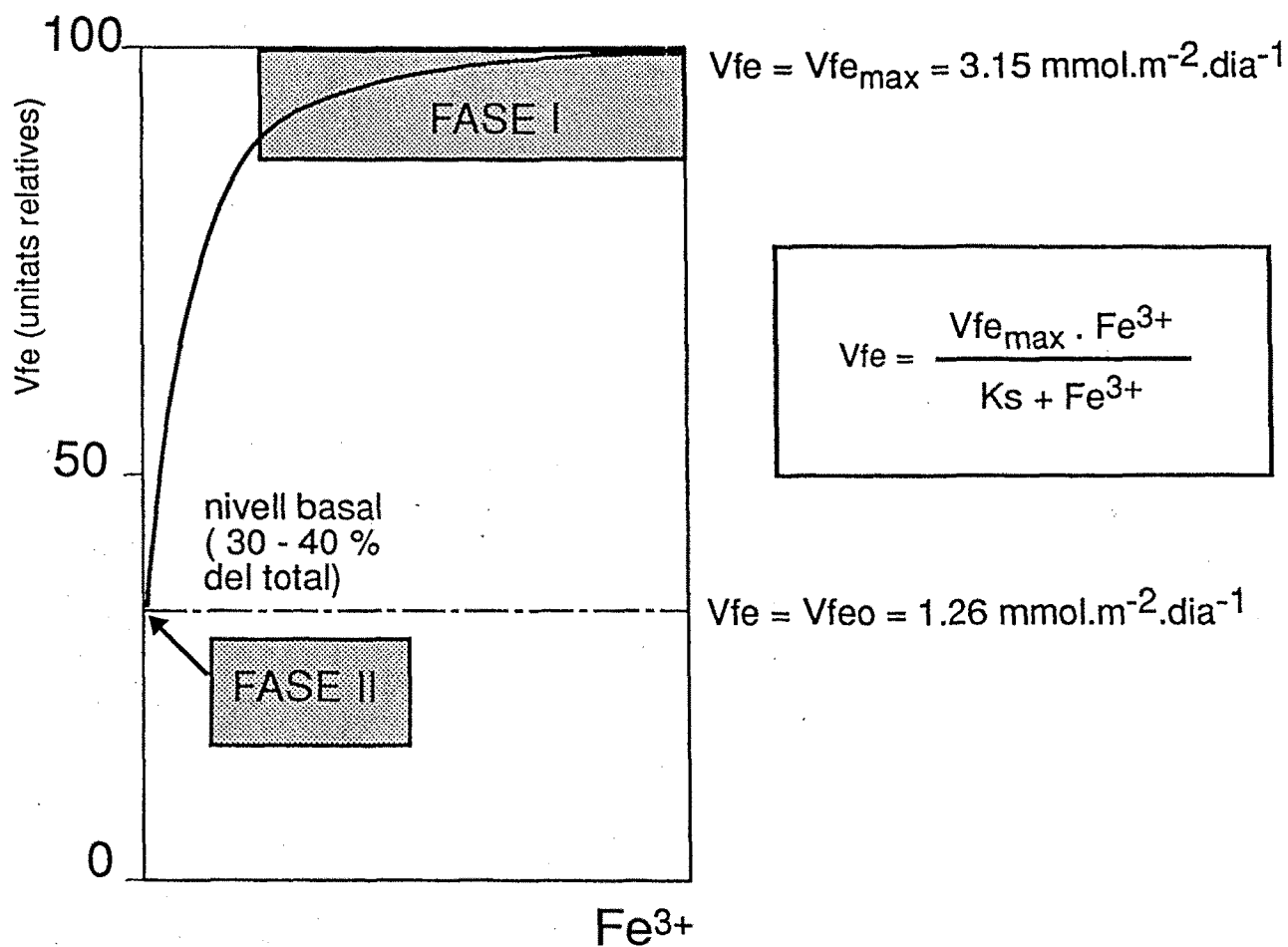


Figura 5.20. Corba de saturació hipotètica representant gràficament la relació entre la velocitat d'acumulació de ferro al monimolinion de C-IV (V_{fe}) i la quantitat de ferro oxidat (Fe^{3+}) al sediment compacte. A aquesta cubeta existeix un nivell basal equivalent al 30 i el 40% del total, i que correspon a l'entrada de ferro per les surgències. **Figure 5.20.** Hypothetical relationship between Fe^{2+} accumulation rate in the monimolimnion of C-IV (V_{fe}) and the amount of oxidized iron (Fe_{3+}) in the consolidated sediment. In this basin there exists a basal level (about 30 - 40 %) corresponding to the input of iron from the bottom springs.

$$V_{Fe} = V_{Fe(ext)} + \frac{V_{Fe(max)} \cdot Fe^{3+}}{K_s + Fe^{3+}} \quad (4)$$

on V_{Fe} és la velocitat d'alliberament de ferro a cada concentració de Fe^{3+} suposant no limitant els donadors d'electrons i $V_{Fe(ext)}$ és l'aport basal de ferro que té lloc a través de les surgències. Hom considera que el sistema treballa tot el temps a valors de V_{Fe} propers a $V_{Fe(max)}$ (K_s molt petita).

II.- Desaparició del ferro. La velocitat és variable i depèn en cada moment de la velocitat d'acumulació de sulfhídric.

$$-\frac{dFe^{2+}}{dt} = K \cdot \frac{dH_2S}{dt} - \frac{dFe_{ext}^{2+}}{dt} \quad (5)$$

en aquest cas es considera que l'alliberament de ferro des del sediment és pràcticament nul i per tant la velocitat d'acumulació de ferro depèn exclusivament de l'entrada per les surgències.

Es tracta de la fase més interessant des d'un punt de vista dinàmic, ja que la velocitat de desaparició del ferro no és constant, incrementant-se amb el temps. Durant aquesta fase la velocitat de precipitació de Fe^{2+} en forma de FeS supera l'acumulació. És probable (encara que no es tenen referències quantitatives) que la producció de ferro des del sediment disminueixi la seva velocitat, ja que al sediment el Fe^{3+} acaba per reduir-se totalment. El límit inferior quant a la velocitat d'aport de ferro vindria determinat doncs per les entrades a través de les surgències. Aquestes s'han considerat constants per a confeccionar el present model, però s'ha de partir de la base que poden existir variacions al llarg del temps.

L'equació (2) pot desenvolupar-se tenint en compte que

$$\frac{dH_2S}{dt} = K \cdot H_2S \quad (6)$$

i per tant es pot ajustar la cinètica d'acumulació de sulfhídric a una equació exponencial de la forma

$$H_2S = e^{(at + b)} \quad (7)$$

resultant

$$H_2S = e^{(0.018 t + 1.24)}$$

on H_2S és el valor integrat de sulfhídric per a tota la columna d'aigua a temps t .

Substituint aquesta darrera equació a (6) podem escriure l'equació (5) de la següent forma

$$\frac{d\text{Fe}^{2+}}{dt} = V_{\text{Fe}(\text{ext})} - K \cdot e^{(at+b)} \quad (8)$$

$$d\text{Fe}^{2+} = V_{\text{Fe}(\text{ext})} dt - K \cdot e^{(at+b)} dt$$

on $V_{\text{Fe}(\text{ext})}$ és un valor constant

Integrant aquesta equació entre els valors inicials i finals de ferro i temps obtenim

$$\int_{\text{Fe}_i^{2+}}^{\text{Fe}_f^{2+}} d\text{Fe}^{2+} = V_{\text{Fe}(\text{ext})} \cdot \int_{t_i}^t dt - K \cdot \int_{t_i}^t e^{(at+b)} dt$$

$$\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}_o = V_{\text{Fe}(\text{ext})} \cdot t - K/a \cdot e^{(at+b)} \quad (9)$$

substituint els valors coneguts

$$\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}_o = 1.26 \cdot t - K/0.018 \cdot e^{(0.018t + 1.24)}$$

Aquesta equació cal solucionar-la per K ., una vegada coneguts a , b i $V_{\text{Fe}(\text{ext})}$. Això s'ha fet segons s'ha indicat a l'apartat de material i mètodes mitjançant iteracions utilitzant la regressió no lineal del paquet estadístic BMDP. Per aquest mètode s'ha obtingut una $K=0.18$.

Per tant l'equació que descriu la desaparició del ferro de la columna d'aigua de C-IV, per precipitació de FeS seria

$$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{2+}_o + 1.26 \cdot t - 10 \cdot e^{(0.018t + 1.24)} \quad (10)$$

assumint que la velocitat d'entrada de ferro per les surgències és sempre constant. Per al present model s'ha utilitzat el calculat durant el mes de setembre.

La figura 5.20 mostra la representació gràfica dels valors integrats de ferro i sulfhídric a C-IV, juntament amb la funció matemàtica que descriu cada una de les fases. S'observa que el model matemàtic s'ajusta força bé a les dades de camp tot i que a la Fase II el model acumula encara una mica de ferro abans no comença a devallar. Aquestes diferències poden ser degudes principal

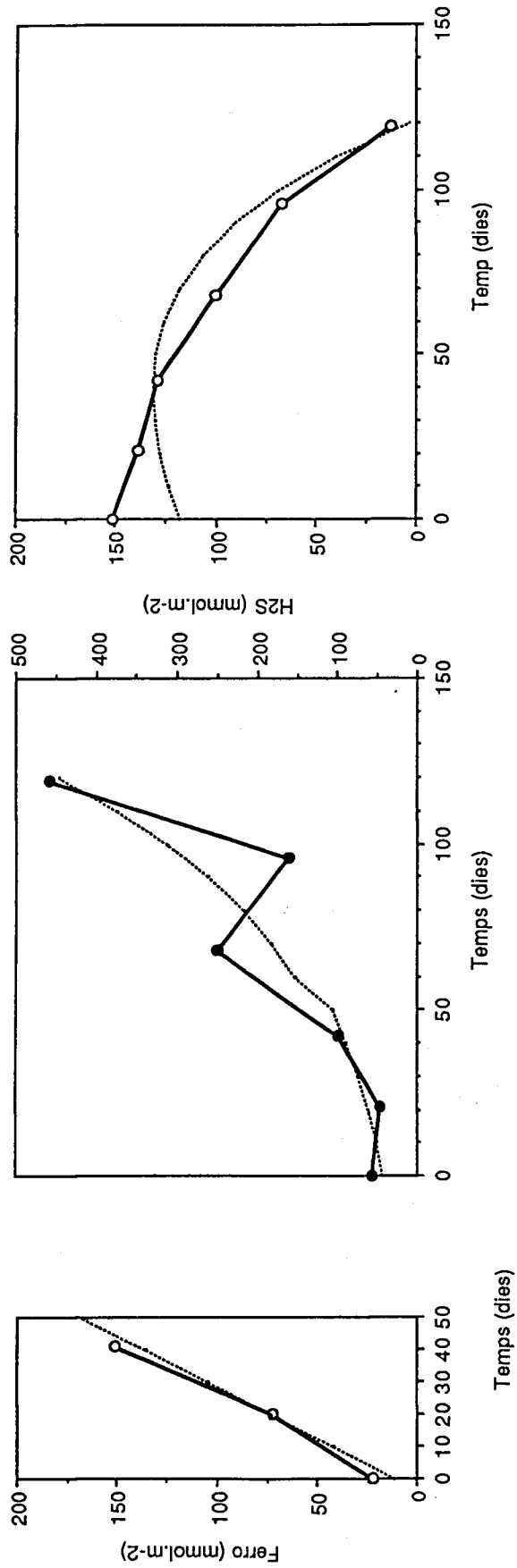


Figura 5.21. Representació gràfica dels resultats obtinguts a la cubeta IV de l'Estany de Banyoles durant 1988 (línia prima) i els calculats a partir del model desenvolupat en les dues primeres fases ((línia gruixuda). Per més explicació veure text. **Figure 5.21.** Time course plot of actual data of iron in C-IV (thin line) together with those obtained from the mathematical model simulating the two first phases (thick line).

ment a que la velocitat d'entrada de ferro a l'epoca en que comença aquesta fase sigui més petita que la utilitzada per als càlculs ($1.26 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$).

III. - Només hi ha acumulació de sulfhídric una vegada el ferro ha estat totalment retirat de la columna d'aigua.

$$\frac{d \text{H}_2\text{S}}{d t} = 99.31 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1} \quad (11)$$

5.3.9.2. *Predicció de les concentracions màximes de ferro a C-IV*

Sens dubte, un dels aspectes més interessants dels models és la seva capacitat de predicció. El que es presenta tot seguit pretén sentar les bases per la confecció d'un altre model més complex que no solsament descriu matemàticament la dinàmica del ferro sino que, al menys a C-IV, sigui capaç de predir determinats paràmetres. Hom és conscient però, de la precarietat amb la que ha estat confeccionat atès el baix nombre de dades utilitzades (solsament tres: una per al cicle anual de 1988 i dues per al de 1989). Òbviament, serien necessaris molts cicles anuals com els estudiats en aquest treball per arribar a un model predictiu fiable, per la qual cosa aquest model s'ha de prendre amb totes les reserves. No obstant això, la seva solidesa ha de reposar tant sobre la constatació numèrica com sobre uns raonaments correctes. Aquests darrers han sorgit en base als coneixements que sobre la limnologia de l'estany de Banyoles es té a l'actualitat, restant oberts a correccions i millores a mida que aquests coneixements es vagin ampliant amb el temps.

De la dinàmica conjunta de la biomassa (fitoplancton principalment) a l'Estany de Banyoles mesurada com a concentració de clorofil·la *a*, el ferro soluble i el sulfhídric s'en desprenen un seguit d'observacions que han estat utilitzades per a la confecció d'un model del funcionament dels cicles del ferro i el sofre, pel que fa a l'acumulació de les espècies abans citades.

La intensitat amb la que es produeixen els processos redox al sediment i a les capes d'aigua anòxica depèn de la quantitat de matèria orgànica que hi arriba. Per tant podem assumir que les concentracions màximes de Fe^{2+} i S^{2-} assolides a C-IV al llarg del cicle anual dependran de la biomassa produïda amb anterioritat. L'Estany de Banyoles està sotmés a episodis d'aports sobtats de fòsfats i nitrats, apart de matèria orgànica en suspensió, per les rieres d'entrada, les quals recullen l'aigua de la conca de recepció. Una part d'aquesta aigua "renta" els camps de conreu adjacents, que generalment estan adobats de manera sobredimensionada. La resposta del fitoplancton en forma

de *bloom* és ràpida, per això són freqüents els màxims algals a la primavera i finals de tardor. Hom ha observat que les concentracions màximes de Fe^{2+} i H_2S trobades posteriorment poden relacionar-se amb la el màxim de Clorofil·la *a* mesurat durant el creixement de les poblacions de fitoplancton.

El model és aplicable només a C-IV. Per altres llacs s'haurien de canviar els paràmetres principals. La utilitat del model rau en el fet que pot ajudar a comprendre millor el funcionament del cicle del ferro a les aigües monimolimnètiques de C-IV. A més, tenint en compte la dependència que els processos relacionats tenen amb la càrrega de matèria orgànica dels sediments permet un cert grau de prognosi sobre el comportament del Fe^{2+} i del S^{2-} , el qual pot ser d'utilitat si més no per conèixer quina de les dues espècies domina la química del monimolimnion de C-IV al llarg del temps.

Les consideracions més importants que s'han tingut en compte a l'hora de confeccionar el model predictiu són:

1. L'aparició de ferro al monimolimnion de C-IV depen de la producció estacional de biomassa de l'Estany. Aquest fet es basa en una relació indirecta:

$$[\text{Fe}^{2+}] = f(\text{H}_2\text{S})$$

i a la vegada,

$$[\text{H}_2\text{S}] = f(\text{biomassa fitoplancton})$$

La relació ha resultat una corba de saturació de la forma:

$$\text{Fe}_a = \frac{\text{Fe}_{ma} \cdot \text{BA}}{\text{Ks} + \text{BA}}$$

Fe_a: Ferro acumulable; **Fe_{ma}**: ferro màxim acumulable; **BA**: biomassa algal (concentració de Clorofil·la *a*).

De les dades experimentals corresponents als cicles de 1988 i 1989 per C-IV els paràmetres calculats són:

$$\text{Fe}_{ma}=72.22 \mu\text{M} \text{ i } \text{Ks}=78.51.$$

Això vol dir que hi ha una concetració màxima de ferro que podem trobar i que pot estar relacionada amb la quantitat de ferro oxidat, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dipositat al sediment durant la mescla hivernal i amb el balanç entre l'entrada de ferro

Taula 5.12. Comparació entre resultats obtinguts a partir de dades de camp (A) i a partir de càlculs teòrics (MODELFE) (B).

Clor <i>a</i> (mg.m ⁻²)	[H ₂ S]ac (μM)		[Fe ²⁺]ac (μM)	
	A	B	A	B
200	700	681.64	50	51.86
110	90	151.20	45	42.00

per la surgència i la precipitació d'aquest pel sulfhídric present en aquell moment.

2. La velocitat d'alliberament de ferro, mesurada a partir de les dades de camp, és constant (veure taula 5.11).

3. La concentració de H_2S que es trobarà, dependrà directament de la quantitat de biomassa algal produïda. Aquesta relació és linial dintre del rang en que ens movem (de 100 a 250 mg Clorofil.la a . m^{-2}) doncs dels elements necessaris per a la sulfat-reducció bacteriana, matèria orgànica i sulfats només el primer és variable. Els sulfats es troben en excés a l'Estany. Per a simplificar el model s'ha considerat que l'activitat sulfat-reductora del sediment es produeix a velocitat constant.

4. La velocitat d'alliberament de H_2S també es considera constant i igual a $2.5 \mu M \cdot dia^{-1}$. El moment al qual comença a acumular-se a la columna d'aigua coincideix amb el moment al qual la concentració decreixent de ferro assoleix $10 \mu M$. Aquesta condició que s'ha inclòs en el programa és empírica i es desprèn de les observacions fetes a 1988 i 1989.

5. S'ha utilitzat la integració de la clorofil.la a a tota la columna d'aigua en una superfície de $1 m^2$, com a estimació de la biomassa acumulada per a cada un dels mostreigs.

6. Es considera com a temps zero, el moment en que el monimolimnion de C-IV esdevé anòxic i Eh assoleix valors per sota de +200 mV.

Els càlculs realitzats amb el model per a una càrrega inicial de biomassa de $200 mg \cdot m^{-2}$ de Clorofil.la a es recullen a la taula 5.12. Aquest valor de Clorofil.la a és aproximadament el calculat entre maig i juny de 1988 i correspon al màxim d'aquest any. El model ofereix un bon ajustament amb els resultats calculats. No obstant això, hom és conscient que un seguiment més perllongat (uns quants cicles anyals més) donaria un millor coneixement del tipus de relació entre la producció primària del llac i l'acumulació de ferro, i permetria un millor ajust d'aquesta relació.

5.3.9.3. C-IV com a model químic dinàmic d'alternança dels cicles del ferro i del sofre.

L'Estany de Banyoles presenta en algunes de les seves cubetes, un cicle del ferro ben desenvolupat. Concretament, a C-IV poden seguir-se durant el cicle anual de les seves aigües, un seguit de processos que impliquen directament els cicles del ferro i del sofre, així com la presència de bacteris fototròfics del sofre. El seu monimolimnion conforma un model natural on tots aquests pro-

cessos poden ésser seguits des de punts de vista físico-químics i biològics. Els processos que allí hi tenen lloc depenen en un grau elevat del Eh present en aquell moment, el qual disminueix progressivament fins els -300 mV, poc abans de la mescla hivernal. A partir de 100 a 200 mV, el Fe^{2+} s'allibera des del sediment per diferents processos, tal com s'ha vist en el present capítol, acumulant-se a la part més profunda de la columna d'aigua. Mentrestant, els bacteris fototròfics del sofre comencen a créixer. Més tard, coincidint amb valors de Eh inferiors a -100 mV, s'inicia l'acumulació de H_2S al monimolimnion, fent desaparèixer el Fe^{2+} mitjançant la precipitació de FeS . El cicle del sofre passa aleshores a dominar la química del sistema.

Dels resultats vistos fins ara hom pot deduir que la geoquímica del ferro juga un paper molt més important en la Limnologia de l'estany de Banyoles del que fins ara s'havia pensat. Tradicionalment, ha estat el cicle del sofre, per la naturalesa sulfatada de les aigües, la que ha merescut l'atenció dels limnòlegs i ecòlegs microbians, entre d'altres. No obstant això, en posar de manifest la importància del cicle del ferro, s'obre un camp d'estudi, ample i prou atractiu on els processos químics i biològics lligats al ferro han de ser protagonistes, tant al sediment i a la columna d'aigua de l'Estany com a altres indrets propers.

Finalment, cal dir que el model matemàtic que descriu la dinàmica del ferro a un sistema aquàtic com és C-IV pot considerar-se adequat dintre d'una sèrie de limitacions donades. Es tracta d'un model determinístic i per tant no té en compte ni les distorsions estocàstiques en les entrades ni els errors aleatoris en les mesures. Malgrat tot, com qualsevol altre model pot ser ampliat incorporant altres paràmetres que necessàriament han de sortir d'un estudi més perllongat i en profunditat sobre el cicle del ferro. Les ampliacions d'aquest model s'ha de basar en els següents aspectes:

- (a). Una major capacitat predictiva sobre la quantitat màxima acumulable de Fe^{2+} en funció de la càrrega de biomassa del llac. Això ha d'anar completant-se en base a successius i continuats estudis de diferents cicles anuals.
- (b). Un millor coneixement quantitatiu de la dependència entre la producció de sulfhídric i la biomassa del llac.
- (c). Conèixer quines són les variacions temporals en la velocitat d'entrada de ferro per les surgències.
- (d). Estudiar més en profunditat la relació entre la velocitat a la que s'allibera Fe^{2+} des del sediment i la quantitat de ferro oxidat present.

Qualsevol d'aquestes millores augmentarien el nivell de coneixement sobre el cicle del ferro, a pesar que moltes vegades incrementar la complexitat del model no es tradueix necessàriament en una millora en l'esmentat nivell de coneixement (Jørgensen, 1986). A més, conferirien al model un grau de precisió, i per tant de capacitat de predicció, més elevat