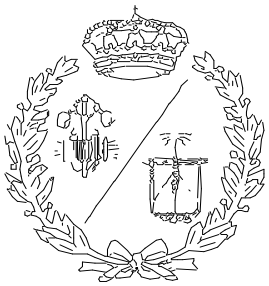
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



TRABAJO FIN DE MÁSTER

MODELADO DE LA MOVILIDAD DE METALES PESADOS EN ZONAS ESTUARINAS. APLICACIÓN PARA PB Y ZN EN EL ESTUARIO DE SUANCES.

(MODELING OF THE HEAVY METALS MOBILITY IN ESTUARIES. APPLICATION TO PB AND ZN AT THE SUANCES ESTUARY)

PARA ACCEDER AL TÍTULO DE

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

AUTOR: GUILLERMO DE LA HERA BARQUÍN

OCTUBRE - 2016

Índice

1. Planteamiento 4
1. 1. Introducción 4
1. 2. Modelos matemáticos 5
1.3. Objetivo 9
2. Desarrollo 10
2.1. Balances y flujos de materia para un caso de estudio 10
2.1.1. Balances de materia 11
2.1.2. Determinación de los flujos de materia 15
2.2. Descripción del área de aplicación del modelo y datos específicos 27
3. Resultados 33
3.1. Aplicación del modelo y análisis de resultados 33
3.2. Análisis de sensibilidad 36
4. Conclusiones 39
5. Nomenclatura 40
6. Bibliografía 43

1. Planteamiento

1. 1. Introducción

Es necesario controlar de forma racional y económica las entradas de contaminantes a los medios acuáticos naturales para prevenir el deterioro de la calidad química y ecológica de las aguas. Por lo tanto, se hace indispensable una evaluación adecuada de las fuentes de contaminantes y entender su contribución relativa a la contaminación del medio acuático; de esta forma se pueden obtener criterios con el fin de reducir eficazmente las concentraciones de los contaminantes en las aguas receptoras.

Históricamente, la reducción de las concentraciones de contaminantes en las aguas superficiales se ha centrado en reducir la contaminación de fuentes fijas confinadas, tales como los vertidos de las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) y los vertidos industriales que son más fácilmente controlables. Sin embargo, la gestión del medio acuático está vinculada con el uso del suelo y con todas las actividades humanas asociadas, de especial importancia en las zonas costeras, que conllevan la presencia de fuentes fijas y móviles, tanto confinadas como no confinadas y de tipo puntual, lineal y de área.

La influencia de las actividades humanas, tales como la gestión de los cauces del río y lagos, la agricultura, las descargas de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), la urbanización de las cuencas, el riego, el abastecimiento de agua, la generación de energía hidroeléctrica y las descargas industriales pueden aumentar tanto las tasas de sedimentación como las concentraciones de metales de los sedimentos (Chon et al, 2010; Ferrier y Jenkins, 2010).

Los metales son motivo de preocupación en términos de gestión de la calidad del agua, ya que son persistentes en el medio y no sujetos a procesos de degradación en el medio ambiente, aunque algunas especies metálicas pueden transformarse en otras especies que pueden ser más o menos tóxicas. Las propiedades peligrosas de los metales reflejan su capacidad para sustituir elementos esenciales tales como cinc y calcio en los sistemas biológicos, que se traduce en una alteración de las funciones biológicas de los animales y los seres humanos (Walker et al., 2006).

Los sedimentos pueden actuar como sumidero de los metales (Alvarez-Guerra et al., 2007), que, o bien se adhieren a las partículas de los sedimentos o se disuelven en agua intersticial. No sólo son un sumidero, sino también una fuente conocida de contaminantes. La resuspensión de los sedimentos conduce a la liberación de los metales solubles atrapados y a la oxidación de los compuestos metálicos en los sedimentos (Simpson et al., 1998; SedNet, 2004) que promueve la movilización adicional de los mismos debido a las disminuciones de pH generadas en los procesos de oxidación-reducción. Desde su exposición directa, los sedimentos interaccionan con el agua de las capas superiores (por mecanismos de advección, difusión, reacción química), provocando la liberación de los metales disueltos (Audry et al., 2004). Por otra parte, la removilización de los sedimentos profundos, los cuales históricamente han acumulado metales, hace que se expongan a las aguas que los cubre, contribuyendo a aumentar los niveles de metales en los medios acuosos (Chon et al., 2010).

Los modelos matemáticos aplicados a la movilidad y transporte de metales en masas de agua pueden ser de gran utilidad para conocer tanto las fuentes principales de contaminantes, el transporte de los mismos entre compartimentos ambientales (aire/agua/sedimento) y las concentraciones finales en el medio acuoso y en el sedimento en contacto con el agua.

1. 2. Modelos matemáticos

El modelo QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) desarrollado por Mackay et al. (1983) predice una única concentración química en estado estacionario para un lago o un río en la columna de agua y en el sedimento. Los procesos claves abordados incluyen la degradación del contaminante en el agua y los sedimentos, el transporte advectivo fuera del sistema por los flujos de agua y sedimentos mediante enterramiento y la volatilización a la atmósfera, como se ilustra en la Figura 1 (Warren et al., 2005).

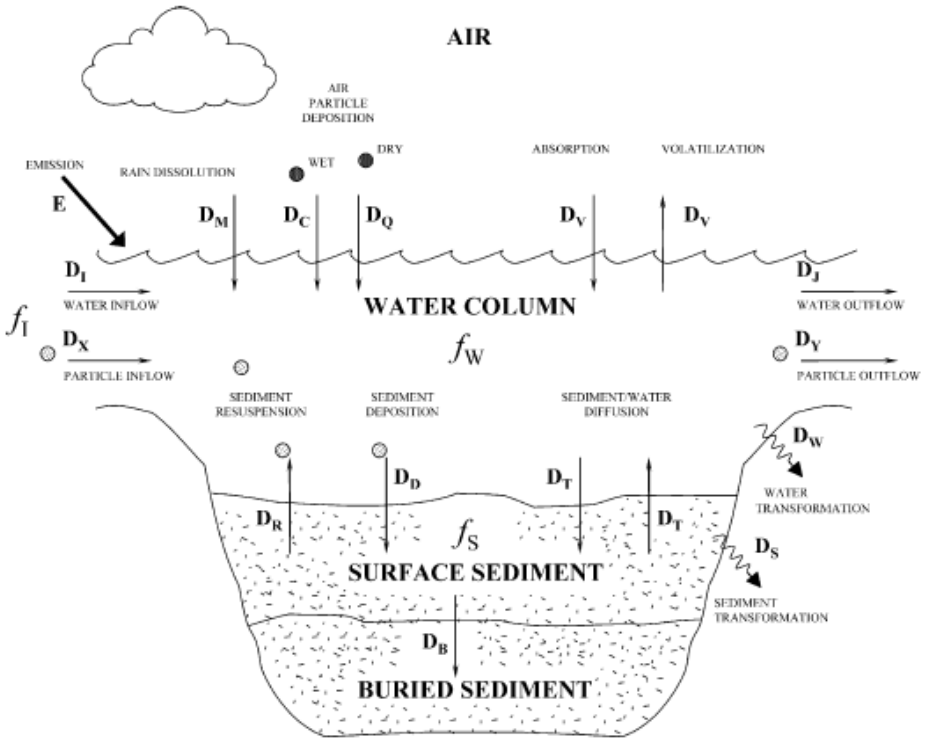


Figura 1. Representación esquemática del modelo QWASI.

En Warren et al. (2005) se presentan una serie de modelos de complejidad variable para el modelado del comportamiento de especies químicas en los ríos. Estos modelos se pueden utilizar con un enfoque de evaluación de la situación y calidad del sistema estudiado, dependiendo de la disponibilidad de datos y las necesidades de regulación. Además de permitir la estimación de las concentraciones químicas per se, la utilización de modelos más complejos también se pueden utilizar para ayudar a identificar los productos químicos. Además, estos modelos pueden ser utilizados para clasificar los productos químicos bajo condiciones de evaluación, de manera similar a los enfoques que utilizan "Equilibrium criterium" (EQC) o "a generic fate evaluation model" (SimpleBox) pero con la ventaja de dar predicciones espacialmente explícitas que pueden ser útiles en la selección de monitoreo (Warren et al., 2007).

En relación al concepto de fugacidad/aquivalencia, la Aquivalencia o Aquivalence es un criterio de equilibrio modificado de fugacidad (Mackay, 2001) utilizado para compuestos no volatiles; esta linealmente relacionado con la concentración de un compuesto químico a través de la capacidad de aquivalencia como sigue:

$$C = Q\,Z \quad (1)$$

Donde, C es la concentración del compuesto químico (mol m^{-3}), Q es la aquivalencia (mol m^{-3}) y Z la capacidad de aquivalencia (adimensional). El valor de Z para agua (Z_w) es igual a 1.0 y los valores de Z para otras fases se obtienen utilizando Z_w y los coeficientes de partición adimensionales (K) que son ratios de dos valores de Z del compuesto químico en ambas fases. Por ejemplo, el valor de Z para una fase particulada en la columna de agua, se calcula de la siguiente manera:

$$Z_P = Z_W\,Z_{PD} \quad (2)$$

Donde, Z_P es el valor de Z para la fase particulada y K_{PD} el coeficiente de partición del compuesto químico entre las fases particulada y disuelta (adimensional). Para un compartimento ambiental como la columna de agua, que consiste en una fase disuelta y una fase particulada, el valor total de Z, también denominado valor de Z global o "bulk", está definido como la suma de los valores de Z para cada fase multiplicada por sus respectivas fracciones de volumen.

En el método de balance de masa de aquivalencia, el proceso de transporte de una sustancia química se explica utilizando un valor de parámetro de transporte D ($m^3\ h^{-1}$). Para flujos advectivos, tales como el flujo de entrada de agua al sistema y la deposición de las partículas, el valor D se calcula multiplicando la velocidad de flujo de movimiento de material ($m^3\ h^{-1}$) por el valor Z para una fase asociada en un compartimento; por otro lado, para la difusión, D se calcula multiplicando el coeficiente de transferencia de masa ($m\ h^{-1}$) por un área de la sección transversal (m^2) y un valor de Z correspondiente. La velocidad de transporte de sustancias químicas (mol h^{-1}) se estima entonces multiplicando el valor D calculado por Q para un compartimento asociado. En Chon et al. (2012) se muestra el balance de masa de aquivalencia modificado con el fin de calcular la contribución de los sedimentos a niveles de metales en capas superiores de aguas; el balance original fue desarrollado por Diamond et al. (1992) para evaluar el ciclo de los productos químicos derivados de fuentes naturales en el medio ambiente. Los valores de transporte, tanto de productos químicos volátiles y no volátiles, como de los metales entre diferentes compartimentos medioambientales como el aire, el suelo, el agua y los

sedimentos, se pueden calcular usando el balance de materia de aquivalencia. La resuspensión, el depósito y la difusión que dan como resultado el movimiento de los metales entre los sedimentos y las aguas de capas superiores, se incorporan en el balance de materia de aquivalencia junto con otros procesos de transporte naturales que se producen en una masa de agua. Los resultados del balance de materia de aquivalencia se espera que sean válidos para evaluar las contribuciones de los sedimentos a las emisiones de metales en las capas superiores de agua.

Algunos estudios previos han acoplado el balance de materia de aquivalencia con los modelos de evaluación geoquímicas para estimar la especiación y el destino de múltiples especies en sistemas acuáticos (Bhavsar et al., 2004, 2008). Estos modelos posibilitan predecir el efecto global de cambios en el sistema como, la acidificación del medio, sobre los sistemas acuáticos. Sin embargo, estos estudios no han intentado incluir aportaciones antropogénicas de los productos químicos en el medio ambiente. Es necesario tener en cuenta que una gran cantidad tanto de partículas como de metales disueltos, se descarga en los sistemas acuáticos a partir de fuentes antropogénicas. Las emisiones de metales antropogénicos alteran el estado químico del agua, que a su vez afecta a los sedimentos. Por lo tanto, las influencias antropogénicas causan la variación en el proceso, la intensidad de transporte de metal y la contribución de sedimentos a niveles de metales en capas superiores de agua.

Como se muestra en la Figura 2, el transporte de metal en un tramo de río se centra principalmente en las interacciones agua-sedimento. Se incluyen en los cálculos, las emisiones de metales por deposición atmosférica, efluentes de las EDAR, escorrentías superficiales urbanas, las escorrentías agrícolas y los vertidos industriales, previamente identificados como fuentes antropogénicas de descarga típicas en las cuencas del río. Los metales se definen en dos fases diferentes debido al compartimiento ambiental diferenciado: las partículas, fases disueltas en la columna de agua y las fases sólidas disueltas en los sedimentos (Chon et al., 2012).

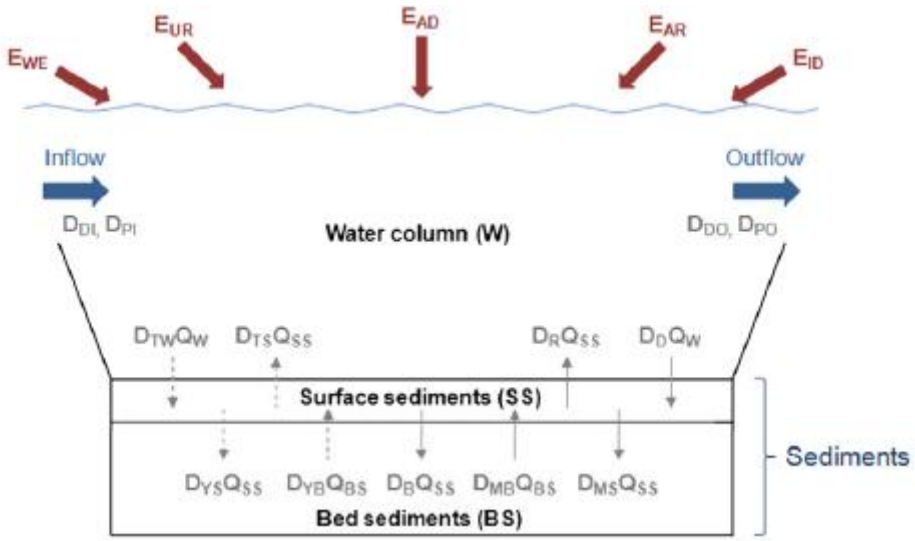


Figura 2. Diagrama esquemático que describe el transporte directo de las emisiones antropogénicas y el transporte intermedio de los metales en un tramo de río (Chon et al., 2012).

1.3. Objetivo

Este estudio tiene como objetivo, desarrollar un modelo matemático que sea útil para evaluar la contribución de las distintas fuentes de metales Zinc (Zn) y Plomo (Pb) sobre el estuario de Suances (España), teniendo en cuenta los impactos naturales y antropogénicos en la masa de agua, así como la contribución de los sedimentos a los niveles de estos metales. Actualmente, no se dispone de valores reales de concentración de metales en el estuario, por lo que se tomara valores de la bibliografía. Una vez realizado la recopilación y análisis de muestras en diferentes puntos del estuario y en las corrientes de entrada al mismo, este modelo podrá ser aplicado permitiendo obtener: i) información sobre los niveles de contaminación de metales en el estuario, ii) el comportamiento de su evolución con el tiempo y iii) analizar la contribución de las fuentes naturales, antropogénicas y de los propios sedimentos a la calidad de las aguas.

2. Desarrollo

2.1. Balances y flujos de materia para un caso de estudio

El modelo se ha planteado considerando las siguientes suposiciones:

- La masa de agua del estuario está perfectamente mezclada.
- Se utilizan tanto datos y parámetros extraídos de la bibliografía como datos experimentales.
- Las cantidades de metal procedentes de las escorrentías superficiales se obtienen de la literatura y se utilizan como valores de entrada al estuario.
- Se considera que las características de los sedimentos superficiales y los sedimentos de fondo son iguales.

Los balances y los flujos de materia utilizados para el modelo a aplicar que se resumen a continuación, se desarrollaran a lo largo de este punto:

➔ Balances en términos de materia y de aquivalencia

- Balance global de materia
- Balance de materia al componente i en la columna de agua
- Balance de materia al componente i en los sedimentos superficiales
- Balance de materia al componente i en los sedimentos de fondo

➔ Determinación de los flujos de materia

- Flujo de entrada del componente i en fase acuosa por descarga directa
- Flujo de entrada del componente i en las partículas en suspensión de las descargas directas
- Flujo de salida del componente i del estuario
- Flujo del componente i por deposición atmosférica
- Flujo del componente i por escorrentías
- Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a la columna de agua
- Flujo por difusión del componente i desde la columna de agua a los sedimentos superficiales

- Flujo del componente i por deposición de las partículas en suspensión
- Flujo del componente i por resuspensión de los sedimentos superficiales
- Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales
- Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo
- Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales
- Flujo del componente i por enteramiento de los sedimentos superficiales

2.1.1. Balances de materia

Balance global de materia:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{j=1}^{n} W_{in,j} - \sum_{j=1}^{m} W_{out,j} \qquad (3)$$

Dónde:

V	Volumen del estuario (m^3)
t	Tiempo (h)
$W_{in,j}$	Caudal de agua de entrada al estuario (m^3/h)
$W_{out,j}$	Caudal de agua de salida del estuario (m^3/h)

Balance de materia al componente i en la columna de agua

$$\begin{aligned} &\frac{d(V\,C_i)}{dt} = \\ &= F_{in,i} + F_{p,in,i} + F_{DP,i} + F_{E,i} + F_{SL,i} + F_{R,i} - F_{LS,i} - F_{D,i} - F_{out,i} = \\ &= D_{in,i}\,Q_i + D_{p,in,i}\,Q_{p,i} + F_{DP,i} + D_{E,i}\,Q_{E,i} + D_{SL,i}\,Q_{ss,i} + D_{R,i}\,Q_{ss,i} \\ &\qquad - D_{LS,i}\,Q_i - D_{D,i}\,Q_i - D_{out,i}\,Q_i \end{aligned} \qquad (4)$$

Dónde:

V	Volumen del estuario (m^3)
t	Tiempo (h)
C_i	Concentración del componente i en el estuario (mol/m^3)
$F_{in,i}$	Suma de los flujos de entrada del componente i en fase acuosa por descarga directa (mol/h)
$F_{p,in,i}$	Suma de los flujos de entrada del componente i en las partículas suspendidas por descarga directa (mol/h)
$F_{DP,i}$	Flujo del componente i por deposición atmosférica (mol/h)
$F_{E,i}$	Suma de los flujos del componente i por escorrentías (mol/h)
$F_{SL,i}$	Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (mol/h)
$F_{LS,i}$	Flujo por difusión del componente i desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (mol/h)
$F_{R,i}$	Flujo del componente i por resuspensión de los sedimentos superficiales (mol/h)
$F_{D,i}$	Flujo del componente i por deposición de las partículas en suspensión (mol/h)
$F_{out,i}$	Suma de los flujos de salida del componente i de la fase acuosa (mol/h)
Q_i	Aquivalencia del componente i en fase acuosa del estuario (mol/m^3)
$D_{in,i}$	Parámetro de transporte del componente i en fase acuosa por descargas directas (m^3/h)
$D_{p,in,i}$	Parámetro de transporte del componente i en los sólidos en suspensión por descargas directas (m^3/h)
$Q_{p,i}$	Aquivalencia del componente i en las partículas en suspensión (mol/m^3)
$D_{E,i}$	Parámetro de transporte del componente i por escorrentías (m^3/h)
$Q_{E,i}$	Aquivalencia del componente i en la escorrentía (mol/m^3)
$D_{SL,i}$	Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (m^3/h)
$Q_{ss,i}$	Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)
$D_{R,i}$	Parámetro de transporte por resuspensión de los sedimentos superficiales (m^3/h)
$D_{LS,i}$	Parámetro de transporte del componente i por difusión desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (m^3/h)
$D_{D,i}$	Parámetro de transporte por deposición de partículas (m^3/h)
$D_{out,i}$	Parámetro de transporte del componente i en fase acuosa en la salida (m^3/h)

Balance de materia al componente i en los sedimentos superficiales

$$\frac{d(V_{ss}\, C_{ss,i})}{dt} = \\ = F_{LS,i} + F_{D,i} + F_{BS,i} + F_{MB,i} - F_{SL,i} - F_{R,i} - F_{SB,i} - F_{MS,i} - F_{B,i} = \\ = D_{LS,i}\, Q_i + D_{D,i}\, Q_i + D_{BS,i}\, Q_{sb,i} + D_{MB,i}\, Q_{sb,i} - D_{SL,i}\, Q_{ss,i} - D_{R,i}\, Q_{ss,i} \\ - D_{SB,i}\, Q_{ss,i} - D_{MS,i}\, Q_{ss,i} - D_{B,i}\, Q_{ss,i} \quad (5)$$

Dónde:

V_{ss}	Volumen de la columna de sedimentos superficiales (m^3)
t	Tiempo (h)
$C_{ss,i}$	Concentración del componente i en los sedimento superficiales (mol/m^3)
$F_{LS,i}$	Flujo por difusión del componente i desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (mol/h)
$F_{D,i}$	Flujo del componente i por deposición de las partículas en suspensión (mol/h)
$F_{BS,i}$	Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)
$F_{MB,i}$	Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)
$F_{SL,i}$	Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (mol/h)
$F_{R,i}$	Flujo del componente i por resuspensión de los sedimentos superficiales (mol/h)
$F_{SB,i}$	Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (mol/h)
$F_{MS,i}$	Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (mol/h)
$F_{B,i}$	Flujo del componente i por enteramiento de los sedimentos superficiales (mol/h)
$Q_{ss,i}$	Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)
$D_{LS,i}$	Parámetro de transporte del componente i por difusión desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (m^3/h)
Q_i	Aquivalencia del componente i en fase acuosa del estuario (mol/m^3)
$D_{D,i}$	Parámetro de transporte por deposición de partículas (m^3/h)
$D_{BS,i}$	Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)
$Q_{sb,i}$	Aquivalencia del componente i en los sedimentos de fondo (mol/m^3)

$D_{MB,i}$ Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)

$D_{SL,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (m^3/h)

$D_{R,i}$ Parámetro de transporte por resuspensión de los sedimentos superficiales (m^3/h)

$D_{SB,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)

$D_{MS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)

$D_{B,i}$ Parámetro de transporte del componente i por enterramiento de los sedimentos superficiales (m^3/h)

Balance de materia al componente i en los sedimentos de fondo

$$\frac{d(V_{sb}\, C_{sb,i})}{dt} = \\ = F_{SB,i} + F_{B,i} + F_{MS,i} - F_{BS,i} - F_{MB,i} = \\ = D_{SB,i}\, Q_{ss,i} + D_{B,i}\, Q_{ss,i} + D_{MS,i}\, Q_{ss,i} - D_{BS,i}\, Q_{sb,i} - D_{MB,i}\, Q_{sb,i} \quad (6)$$

Dónde:

V_{sb} Volumen de la columna de sedimentos de fondo (m^3)

$C_{sb,i}$ Concentración del componente i en los sedimento de fondo (mol/m^3)

t Tiempo (h)

$F_{BS,i}$ Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)

$F_{B,i}$ Flujo del componente i por enteramiento de los sedimentos superficiales (mol/h)

$F_{MS,i}$ Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (mol/h)

$F_{BS,i}$ Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)

$F_{MB,i}$ Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)

$Q_{sb,i}$ Aquivalencia del componente i en los sedimentos de fondo (mol/m^3)

$D_{SB,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)

$Q_{ss,i}$ Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)

$D_{B,i}$ Parámetro de transporte del componente i por enterramiento de los sedimentos superficiales (m^3/h)

$D_{MS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)

$D_{BS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)

$D_{MB,i}$ Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)

2.1.2. Determinación de los flujos de materia

Flujo de entrada del componente i en fase acuosa por descarga directa

$$F_{in,i} = D_{in,i}\, Q_i = \sum_J W_{in,j}\, C_{in,i,j} \qquad (7)$$

Dónde:

$F_{in,i}$ Suma de los flujos de entrada del componente i en fase acuosa por descarga directa (mol/h)

$D_{in,i}$ Parámetro de transporte del componente i en fase acuosa por descargas directas (m^3/h)

Q_i Aquivalencia del componente i en fase acuosa en el estuario (mol/m^3)

$W_{in,j}$ Caudal de agua de entrada al estuario (m^3/h)

$C_{in,i,j}$ Concentración del componente i en la corriente de entrada j por descarga directa (mol/m^3)

Siendo:

$$D_{in,i} = z_w \sum_J W_{in,j} \qquad (8)$$

Dónde:

$D_{in,i}$ Parámetro de transporte del componente i en fase acuosa por descargas directas (m^3/h)

z_w Capacidad de aquivalencia en fase acuosa

$W_{in,j}$ Caudal de agua de entrada al estuario (m^3/h)

Flujo de entrada del componente i en las partículas en suspensión de las descargas directas

$$F_{p,in,i} = D_{p,in,i}\, Q_{p,i} = \sum_{J} W_{p,in,j}\, C_{p,in,i,j} \qquad (9)$$

Dónde:

$F_{p,in,i}$	Suma de los flujos de entrada del componente i en las partículas suspendidas por descarga directa (mol/h)
$D_{p,in,i}$	Parámetro de transporte del componente i en los sólidos en suspensión por descargas directas (m^3/h)
Q_i	Aquivalencia del componente i en fase acuosa en el estuario (mol/m^3)
$W_{p,in,j}$	Caudal de partículas en suspensión de entrada al estuario (m^3/h)
$C_{p,in,i,j}$	Concentración del componente i en las partículas en suspensión de la corriente de entrada j por descarga directa (mol/m^3)

Siendo:

$$D_{p,in,i} = z_p \sum_{J} W_{in,j} \qquad (10)$$

Dónde:

$D_{p,in,i}$	Parámetro de transporte del componente i en los sólidos en suspensión por descargas directas (m^3/h)
z_p	Capacidad de aquivalencia en las partículas
$W_{in,j}$	Caudal de agua de entrada al estuario (m^3/h)

$W_{p,in,j}$ se determina mediante:

$$W_{p,in,j} = W_{in,j}\, \varepsilon_{p,j} \qquad (11)$$

Dónde:

$W_{p,in,j}$	Caudal de partículas en suspensión de entrada al estuario (m^3/h)
$W_{in,j}$	Caudal de agua de entrada al estuario (m^3/h)
$\varepsilon_{p,j}$	Fracción de sólidos de la corriente j

Y la fracción de sólidos:

$$\varepsilon_{p,j} = \rho_{p,j} / C_{sol,j} \quad (12)$$

Dónde:

$\varepsilon_{p,j}$ Fracción de sólidos de la corriente j

$\rho_{p,j}$ Densidad de las partículas en suspensión en la corriente j (kg/m^3)

$C_{sol,j}$ Concentración de sólidos en suspensión en la corriente j (kg/m^3)

Flujo de salida del componente i del estuario:

Se considera condición de mezcla perfecta

$$F_{out,i} = D_{out,i}\, Q_i = \sum_J W_{out,j}\, C_{out,i,j} \quad (13)$$

Dónde:

$F_{out,i}$ Suma de los flujos de salida del componente i de la fase acuosa (mol/h)

$D_{out,i}$ Parámetro de transporte del componente i en fase acuosa en la salida (m^3/h)

Q_i Aquivalencia del componente i en fase acuosa en el estuario (mol/m^3)

$W_{out,j}$ Caudal de agua de salida del estuario (m^3/h)

$C_{out,i,j}$ Concentración del componente i en agua de salida (mol/m^3)

Siendo:

$$D_{out,i} = z_w \sum_J W_{out,j} \quad (14)$$

Dónde:

$D_{out,i}$ Parámetro de transporte del componente i en fase acuosa en la salida (m^3/h)

z_w Capacidad de aquivalencia en fase acuosa

$W_{out,j}$ Caudal de agua de salida del estuario (m^3/h)

Flujo del componente i por deposición atmosférica:

$$F_{DP,i} = MD \cdot A \quad (15)$$

Dónde:

$F_{DP,i}$ Flujo del componente i por deposición atmosférica (mol/h)

MD Cantidad del componente i depositado por área y tiempo (mol/m^2h)

A Área del estuario (m^2)

Flujo del componente i por escorrentías:

El flujo de escorrentías es:

$$F_{E,i} = D_{E,i}\, Q_{E,i} = \sum_{J} F_{E,i,j} \quad (16)$$

Dónde:

$F_{E,i}$ Suma de los flujos del componente i por escorrentías (mol/h)

$D_{E,i}$ Parámetro de transporte del componente i por escorrentías (m^3/h)

$Q_{E,i}$ Aquivalencia del componente i en la escorrentía j (mol/m^3)

$F_{E,i,j}$ flujos del componente i por escorrentías j (mol/h)

Siendo:

$$D_{E,i} = z_w \sum_{J} D_{E,i,j} \quad (17)$$

Dónde:

$D_{E,i}$ Parámetro de transporte del componente i por escorrentías (m^3/h)

z_w Capacidad de aquivalencia en fase acuosa

$D_{E,i,j}$ Parámetro de transporte del componente i por tipo de escorrentía j (m^3/h)

Se consideran dos tipos diferentes de escorrentías. En ambos casos, el flujo del componente i para cada escorrentía j puede determinarse:

$$F_{E,i,j} = k_{E,j}\ Pre\ A_{E,j}\ C_{E,i,j} \quad (18)$$

Dónde:

$F_{E,i,j}$	flujos del componente i por escorrentías j (mol/h)
$k_{E,j}$	Coeficiente de la escorrentía j
Pre	Precipitación media anual (m/h)
$A_{E,j}$	Área de la escorrentía j (m^2)
$C_{E,i,j}$	Concentración del componente i en escorrentía j (mol/m^3)

Siendo:

$$D_{E,i,j} = k_{E,j}\ Pre\ A_{E,j}\ z_w \quad (19)$$

Dónde:

$D_{E,i,j}$	Parámetro de transporte del componente i por tipo de escorrentía j (m^3/h)
$k_{E,j}$	Coeficiente de la escorrentía j
Pre	Precipitación media anual (m/h)
$A_{E,j}$	Área de la escorrentía j (m^2)
z_w	Capacidad de aquivalencia en fase acuosa

Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a la columna de agua

$$F_{SL,i} = Q_{ss,i}\ D_{SL,i} = k_T\ A\ (C_{ss,i}/k_d) \quad (20)$$

Dónde:

$F_{SL,i}$	Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (mol/h)
$Q_{ss,i}$	Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)
$D_{SL,i}$	Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (m^3/h)
k_T	Coeficiente global de transporte de materia (m/h)
A	Área del estuario (m^2)
$C_{ss,i}$	Concentración del componente i en los sedimento superficiales (mol/m^3)
k_d	Coeficiente de partición entre el sedimento y el agua de poro (m^3/kg)

Siendo:

$$D_{SL,i} = \frac{1}{\frac{1}{A\,k_L\,z_w} + \frac{1}{A\,k_S\,z_w}} \qquad (21)$$

Dónde:

$D_{SL,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (m^3/h)

A Área del estuario (m^2)

k_L Coeficiente de transporte de materia en fase líquida (m/h)

z_w Capacidad de aquivalencia en fase acuosa

k_S Coeficiente de transporte de materia en el sólido (m/h)

Por lo que k_T vale:

$$k_T = \frac{1}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_S}} \qquad (22)$$

Dónde:

k_T Coeficiente global de transporte de materia (m/h)

k_L Coeficiente de transporte de materia en fase líquida (m/h)

k_S Coeficiente de transporte de materia en el sólido (m/h)

Flujo por difusión del componente i desde la columna de agua a los sedimentos superficiales

$$F_{LS,i} = Q_i\,D_{LS,i} = k_T\,A\,C_i \qquad (23)$$

Dónde:

$F_{LS,i}$ Flujo por difusión del componente i desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (mol/h)

Q_i Aquivalencia del componente i en fase acuosa en el estuario (mol/m^3)

$D_{LS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (m^3/h)

k_T Coeficiente global de transporte de materia (m/h)

A Área del estuario (m^2)

C_i Concentración del componente i en el estuario (mol/m^3)

Siendo:

$D_{SL,i} = D_{LS,i}$

Dónde:

$D_{SL,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (m^3/h)

$D_{LS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (m^3/h)

Flujo del componente i por deposición de las partículas en suspensión

$$F_{D,i} = v_D \, A \, C_{p,i} = D_{D,i} \, Q_i \qquad (24)$$

Dónde:

$F_{D,i}$ Flujo del componente i por deposición de las partículas en suspensión (mol/h)

v_D Velocidad de deposición de las partículas (m/h)

A Área del estuario (m^2)

$Q_{p,i}$ Aquivalencia del componente i en las partículas en suspensión (mol/m^3)

$D_{D,i}$ Parámetro de transporte por deposición de partículas (m^3/h)

Q_i Aquivalencia del componente i en fase acuosa en el estuario (mol/m^3)

Siendo:

$$D_{D,i} = v_D \, A \, z_p \qquad (25)$$

Dónde:

v_D Velocidad de deposición de las partículas (m/h)

A Área del estuario (m^2)

z_p Capacidad de aquivalencia en las partículas

Flujo del componente i por resuspensión de los sedimentos superficiales:

$$F_{R,i} = v_R\, A\, C_{ss,i} = D_{R,i}\, Q_{ss,i} \qquad (26)$$

Dónde:

- $F_{R,i}$ Flujo del componente i por resuspensión de los sedimentos superficiales (mol/h)
- v_R Velocidad de resuspensión de los sedimentos (m/h)
- A Área del estuario (m^2)
- $C_{ss,i}$ Concentración del componente i en los sedimento superficiales (mol/m^3)
- $D_{R,i}$ Parámetro de transporte por resuspensión de los sedimentos superficiales (m^3/h)
- $Q_{ss,i}$ Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)

Siendo:

$$D_{R,i} = v_R\, A\, z_{ss} \qquad (27)$$

Dónde:

- $D_{R,i}$ Parámetro de transporte por resuspensión de los sedimentos superficiales (m^3/h)
- v_R Velocidad de resuspensión de los sedimentos (m/h)
- A Área del estuario (m^2)
- z_{ss} Capacidad de aquivalencia en los sedimentos superficiales

Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales:

$$F_{BS,i} = k_S\, A\, (C_{sb,i}/k_d) = D_{BS,i}\, Q_{sb,i} \qquad (28)$$

Dónde:

- $F_{BS,i}$ Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)
- k_S Coeficiente de transporte de materia en el sólido (m/h)
- A Área del estuario (m^2)

$C_{sb,i}$ Concentración del componente i en los sedimento de fondo (mol/m^3)

$D_{BS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)

$Q_{sb,i}$ Aquivalencia del componente i en los sedimentos de fondo (mol/m^3)

k_d Coeficiente de partición entre el sedimento y el agua de poro (m^3/kg)

Siendo:

$$D_{BS,i} = k_S \, A \, z_w \qquad (29)$$

Dónde:

$D_{BS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)

k_S Coeficiente de transporte de materia en el sólido (m/h)

A Área del estuario (m^2)

z_w Capacidad de aquivalencia en fase acuosa

Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo

$$F_{SB,i} = k_S \, A \, C_{ss,i}/k_d = D_{SB,i} \, Q_{ss,i} \qquad (30)$$

Dónde:

$F_{SB,i}$ Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (mol/h)

k_S Coeficiente de transporte de materia en el sólido (m/h)

A Área del estuario (m^2)

$C_{ss,i}$ Concentración del componente i en los sedimento superficiales (mol/m^3)

$D_{SB,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)

$Q_{ss,i}$ Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)

k_d Coeficiente de partición entre el sedimento y el agua de poro (m^3/kg)

Siendo:

$$D_{SB,i} = D_{BS,i} \quad (31)$$

Dónde:

$D_{BS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)

$D_{SB,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)

Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales

$$F_{MB,i} = v_M \, A \, C_{sb,i}/k_d = D_{MB,i} \, Q_{sb,i} \quad (32)$$

Dónde:

$F_{MB,i}$ Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)

v_M Velocidad de mezclado de los sedimentos (m/h)

A Área del estuario (m^2)

$C_{sb,i}$ Concentración del componente i en los sedimento de fondo (mol/m^3)

$D_{MB,i}$ Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)

$Q_{sb,i}$ Aquivalencia del componente i en los sedimentos de fondo (mol/m^3)

k_d Coeficiente de partición entre el sedimento y el agua de poro (m^3/kg)

Siendo:

$$D_{MB,i} = v_M \, A \, z_{sb} \quad (33)$$

Dónde:

$D_{MB,i}$ Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)

v_M Velocidad de mezclado de los sedimentos (m/h)

A Área del estuario (m^2)

z_{sb} Capacidad de aquivalencia en los sedimentos de fondo

Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo

$$F_{MS,i} = v_M \, A \, C_{ss,i}/k_d = D_{MS,i} \, Q_{ss,i} \quad (34)$$

Dónde:

$F_{MS,i}$ Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (mol/h)

v_M Velocidad de mezclado de los sedimentos (m/h)

A Área del estuario (m^2)

$C_{ss,i}$ Concentración del componente i en los sedimento superficiales (mol/m^3)

$D_{MS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)

$Q_{ss,i}$ Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)

k_d Coeficiente de partición entre el sedimento y el agua de poro (m^3/kg)

Siendo:

$$D_{MS,i} = v_M \, A \, z_{ss} \quad (35)$$

Dónde:

$D_{MS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)

v_M Velocidad de mezclado de los sedimentos (m/h)

A Área del estuario (m^2)

z_{ss} Capacidad de aquivalencia en los sedimentos superficiales

Flujo del componente i por enteramiento de los sedimentos superficiales:

$$F_{B,i} = v_B \, A \, C_{ss,i}/k_d = D_{B,i} \, Q_{ss,i} \quad (36)$$

Dónde:

$F_{B,i}$ Flujo del componente i por enteramiento de los sedimentos superficiales (mol/h)

v_B Velocidad de enterramiento de los sedimentos (m/h)

A Área del estuario (m^2)

$C_{ss,i}$ Concentración del componente i en los sedimento superficiales (mol/m^3)

$D_{B,i}$ Parámetro de transporte del componente i por enterramiento de los sedimentos superficiales (m^3/h)

$Q_{ss,i}$ Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)

k_d Coeficiente de partición entre el sedimento y el agua de poro (m^3/kg)

Siendo:

$$D_{B,i} = v_B \, A \, z_{ss} \qquad (37)$$

Dónde:

$D_{B,i}$ Parámetro de transporte del componente i por enterramiento de los sedimentos superficiales (m^3/h)

v_B Velocidad de enterramiento de los sedimentos (m/h)

A Área del estuario (m^2)

z_{ss} Capacidad de aquivalencia en los sedimentos superficiales

2.2. Descripción del área de aplicación del modelo y datos específicos

El estuario de Suances (Norte de España) tiene un transporte intensivo de barcos, debido tanto al puerto fluvial de tipo industrial de Requejada (con cese de actividad en 2008), el puerto pesquero de Suances y la cercanía del puerto de tercera generación de Santander. El sedimento superficial marino estudiado contiene concentraciones significativas de metales pesados y de materia orgánica debido a las actividades industriales, mineras, agrícolas y urbanas que se dan aguas arriba del estuario.

Dicho estuario (-4.0237/43.4007 ED50) es mesomareal estrecho y poco profundo, con un ciclo de mareas cuyo rango es de 5,1m a 0,7m. Tiene 5,5 Km de longitud, una anchura de 150 m y un área de 389 ha, el 76% ocupado por marisma. El desnivel es de 3,2 m (por encima del nivel de mar) que corresponde a las zonas de marisma y la profundidad del canal varía entre 1 m (aguas arriba) y 8 m (aguas abajo) (Figura 3).

Figura 3. Vista satélite del estuario de Suances. (Google maps).

La recuperación de tierras ha reducido el área del estuario en un 30%, mientras que el 50% del estuario está rodeado por diques, que modifican drásticamente sus condiciones hidrodinámicas; una actuación de especial impacto en la zona fue la construcción en 1878 de un embarcadero en la boca del estuario para mejorar el transporte marítimo.

La entrada principal de agua dulce al sistema proviene de dos ríos de características similares, el Saja y el Besaya, cuyas cuencas ocupan un área 966,67 Km^2 y un perímetro de 166,27 Km. El flujo de agua dulce, en condiciones naturales, varía de 1 a 600 m^3/s, con flujos típicos que van de 7 a 24 m^3/s. las cuencas de ambos ríos confluyen en la ciudad de Torrelavega (56000 habitantes). Después de esta confluencia ambos ríos fluyen juntos con el nombre de Saja-Besaya, durante unos 1890 m. A partir de aquí comienza ya la zona de estuario. Durante el siglo pasado esta zona del estuario se ha visto afectada por importantes desarrollos industriales en ambas márgenes.

Las zonas industriales modifican la hidrología del río por ocupación espacial, extrayendo agua y vertiendo aguas residuales con diferente grado de depuración. Por otro parte, cabe señalar que el embalse de Alsa-Torina descarga 10 millones de metros cúbicos de agua durante los meses de verano para equilibrar las extracciones industriales y la sequía. Otras modificaciones de la zona son las construcciones del Puerto de Requejada (1876) y el canal artificial para mejorar el acceso al mismo (1894 y 1926-31). Actualmente, alrededor del 50% de la ría se ve afectado por algún tipo de acción humana que ha podido haber o que hay su respectiva influencia en la dinámica (Payán, 2013).

Para el desarrollo del presente estudio se va a seguir el comportamiento de dos metales presenten en grandes cantidades en la zona y de importancia medioambiental como son el plomo y el zinc. Ambos están ligados con la historia del estuario debido a las antiguas minas de Reocin (1856-2003) de donde se extrajo mineral de blenda, galena y pirita utilizando procesos de concentración y flotación y cuyos vertidos iban a parar a este estuario. Los datos de utilidad para el modelado del comportamiento de metales en el sistema referentes al estuario quedan recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos del Estuario de Suances de interés para el modelado del Pb y Zn.

Estuario de Suances				
Variable		**Unidad**	**Valor**	**Referencia**
Símbolo	**Nombre**			
A	Área del estuario	m^2	$3{,}89 \cdot 10^6$	Payán, 2013
H	Altura media	m	2,9	Payán, 2013
V	Volumen medio del estuario	m^3	$1{,}13 \cdot 10^7$	Payán, 2013
Csol_p	Sólidos suspendidos en el agua	Kg/m^3	0,016	Sámano, 2011
Csol_s	Sólidos en los sedimentos	Kg/m^3	914	Payán, 2013
Denp	Densidad de las partículas	Kg/m^3	2319	Payán, 2013
C_{Pb}	Concentración de plomo en agua	mol/m^3	$9{,}65 \cdot 10^{-5}$	Sámano, 2011
C_{Zn}	Concentración de Zinc en agua	mol/m^3	$2{,}81 \cdot 10^{-3}$	Sámano, 2011
Cp_{Pb}	Concentración de plomo en partículas	mol/kg	0,1	Payán, 2013
Cp_{Zn}	Concentración de zinc en partículas	mol/kg	0,35	Payán, 2013

Las empresas autorizadas a verter sus efluentes al Estuario de Suances son dos: Asturiana del Zinc S. A. (AZ) y Solvay Química S. L. (SY). Estos dos efluentes, junto con el Río Saja-Besaya (SB), son las corrientes de entrada al Estuario, cuyas principales características de interés para el modelado se pueden ver en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos de las corrientes de entrada al Estuario de Suances de interés para el modelado del comportamiento de Pb y Zn.

Descargas directas Saja-Besaya (SB), Solvay (SY) y Asturiana del Zinc(AZ)				
Variable		**Unidad**	**Valor**	**Referencia**
Símbolo	**Nombre**			
$D.C_{AZ(PB)}$	Concentración de plomo en agua	mol/m^3	$4{,}83 \cdot 10^{-3}$	Sámano, 2011
$D.C_{AZ(Zn)}$	Concentración de Zinc en agua	mol/m^3	0,092	Sámano, 2011
$D.W_{SB}$	Caudal de las descargas	m^3/h	$1{,}08 \cdot 10^6$	Payán, 2013
$D.W_{SY}$	Caudal de las descargas	m^3/h	1600	Sámano, 2011
$D.W_{AZ}$	Caudal de las descargas	m^3/h	13,5	Sámano, 2011
$D.Cp_{Pb}$	Concentración de plomo en partículas	mol/kg	0,68	Payán, 2013
$D.Cp_{Zn}$	Concentración de zinc en partículas	mol/kg	0,71	Payán, 2013
D.Csol	Sólidos suspendidos en el agua	kg/m^3	2500	Chon et al, 2012
D.Denp	Densidad de las partículas	kg/m^3	2500	Chon et al, 2012

Por otro lado también es necesario tener en cuenta otra entrada al estuario correspondiente a las deposiciones atmosféricas, cuyos datos quedan reflejados en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos de la deposición atmosférica en la zona del Estuario de Suances.

Deposición Atmosférica				
Variable		**Unidad**	**Valor**	**Referencia**
Símbolo	**Nombre**			
MD_{Pb}	Cantidad de plomo por área y tiempo	mol m^{-2} h^{-1}	$6{,}27 \cdot 10^{-3}$	Gobierno de Cantabria, 2007
MD_{Zn}	Cantidad de Zinc por área y tiempo	mol m^{-2} h^{-1}	$1{,}33 \cdot 10^{-11}$	Gobierno de Cantabria, 2007

Por último, las escorrentías tanto agrícolas como urbanas, debido a que en torno al estuario existen zonas agrícolas (6,6%) y zonas urbanas (93,4%). Los datos para las escorrentías se pueden observar en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos de las escorrentías en la zona del Estuario de Suances.

Escorrentía urbana (U) y agrícola (A)				
Variable		**Unidad**	**Valor**	**Referencia**
Símbolo	**Nombre**			
$E.C_{UPb}$	Concentración de plomo en agua de escorrentía	mol/m^3	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	Ackerman et al, 2003
$E.C_{UZn}$	Concentración de plomo en agua de escorrentía	mol/m^3	$3{,}19 \cdot 10^{-3}$	Ackerman et al, 2003
$E.C_{APb}$	Concentración de plomo en agua de escorrentía	mol/m^3	$7{,}24 \cdot 10^{-5}$	Ackerman et al, 2003
$E.C_{AZn}$	Concentración de plomo en agua de escorrentía	mol/m^3	$2{,}29 \cdot 10^{-4}$	Ackerman et al, 2003
P	Precipitación anuales	m/h	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	BOC, 2010
$E.A_u$	Área de escorrentía urbana	m^2	$3{,}63 \cdot 10^{6}$	Directiva marco agua en Cantabria
$E.A_A$	Área de escorrentía agrícola	m^2	$2{,}6 \cdot 10^{5}$	Directiva marco agua en Cantabria
K_{EU}	Coeficiente de escorrentía		0,39	Ackerman et al, 2003
K_{EA}	Coeficiente de escorrentía		0,1	Ackerman et al, 2003

En las Tablas 5 y 6 se resumen los datos de los sedimentos superficiales y los de fondo del estuario de Suances respectivamente.

Tabla 5. Datos de los sedimentos superficiales en la zona del Estuario de Suances.

Sedimentos superficiales				
Variable		**Unidad**	**Valor**	**Referencia**
Símbolo	**Nombre**			
Css_{Pb}	Concentración de plomo en los sedimentos superficiales	mol/kg	$3{,}23 \cdot 10^{-3}$	Irabien et al. 2008
Css_{Zn}	Concentración de zinc en los sedimentos superficiales	mol/kg	0,077	Irabien et al. 2008
Css_w_{pb}	Concentración de plomo en el agua de poro de los sedimentos superficiales	mol/m^3	$2{,}28 \cdot 10^{-5}$	Payán, 2013.
Css_w_{zn}	Concentración de metales en el agua de poro de los sedimentos superficiales	mol/m^3	$8{,}79 \cdot 10^{-3}$	Payán, 2013.
hss	Profundidad de los sedimentos superficiales	m	0,5	Irabien et al. 2008
Css_sol	Concentración en sólidos de los sedimentos superficiales	kg/m^3	914	Payán, 2013

Tabla 6. Datos de los sedimentos de fondo en la zona del Estuario de Suances.

Sedimentos de fondo				
Variable		**Unidad**	**Valor**	**Referencia**
Símbolo	**Nombre**			
Csb_{Pb}	Concentración de plomo en los sedimentos de fondo	mol/kg	$6{,}69 \cdot 10^{-3}$	Irabien et al. 2008
Csb_{Zn}	Concentración de zinc en los sedimentos de fondo	mol/kg	0,068	Irabien et al. 2008
Csb_w_{pb}	Concentración de plomo en el agua de poro de los sedimentos de fondo	mol/m^3	$4{,}74 \cdot 10^{-5}$	Payán, 2013.
Csb_w_{zn}	Concentración de zinc en el agua de poro de los sedimentos de fondo	mg/L	$9{,}96 \cdot 10^{-3}$	Payán, 2013.
hsb	Profundidad de los sedimentos de fondo	m	1,8	Irabien et al. 2008
Csb_sol	Concentración en solidos de los sedimentos de fondo	kg/m^3	914	Payán, 2013

Por último en la Tabla 7 se recogen datos adicionales de la bibliografía que son útiles para el modelo matemático planteado.

Tabla 7. Datos adicionales de la bibliografía.

Transport parameter			
Water side partial mass transfer coefficient	m h^{-1}	$1{,}0 \times 10^{-2}$	European Commission (2003)
Porewater side partial mass transfer coefficient	m h^{-1}	$1{,}0 \times 10^{-4}$	European Commission (2003)
Sediment deposition rate	m h^{-1}	$4{,}6 \times 10^{-8}$	Mackay (2001)
Sediment burial rate	m h^{-1}	$3{,}4 \times 10^{-8}$	Mackay (2001)
Sediment resuspension rate	m h^{-1}	$1{,}1 \times 10^{-8}$	Mackay (2001)
Sediment mixing rate	m h^{-1}	$0{,}8 \times 10^{-8}$	-

3. Resultados

3.1. Aplicación del modelo y análisis de resultados

A la hora de analizar los resultados primero se mostrará el diagrama de flujo del modelo del estuario (Figura 4), utilizado para alcanzar los resultados que se presentarán a continuación.

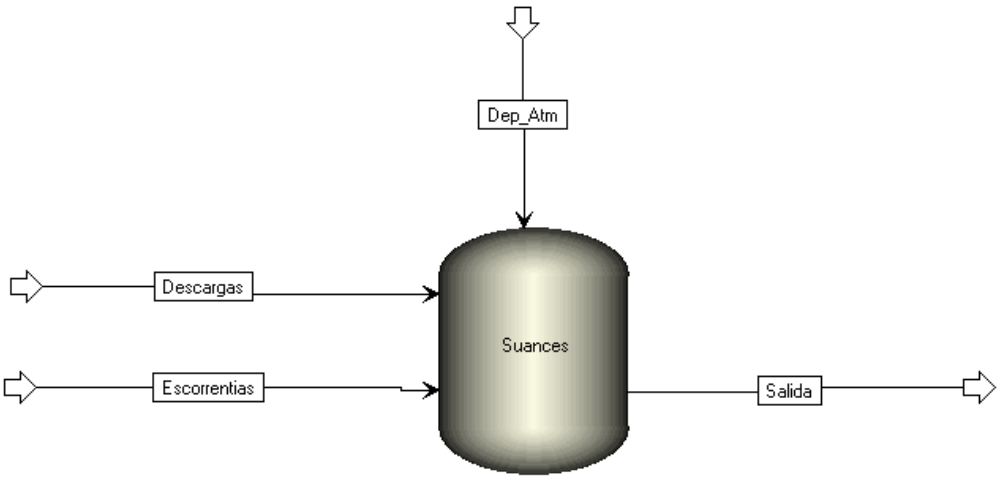


Figura 4. Diagrama de flujo del caso de estudio

El estuario se ha modelado como un reactor de mezcla perfecta el cual tiene tres entradas (deposición atmosférica, descargas directas y escorrentías) y una única salida. El desarrollo del modelo se puede ver en el Anexo.

Los flujos de transporte de plomo y zinc presentes en el balance de masa aquivalente se han calculado utilizando las ecuaciones de las Tablas de la 1 a la 7 y se recogen en la Tabla 8. Los procesos de transporte se dividen en aquellos que aportan plomo y zinc a la columna de agua, ya procedan de los sedimentos o de las fuentes externas, y los transportes de metales desde la columna de agua hacia los sedimentos y el transporte de metales entre sedimentos superficiales y sedimentos de fondo.

Tabla 8. Flujos de materia de plomo y zinc.

Proceso de transporte			Velocidad de transporte (mol/h)	
			Plomo	**Zinc**
Aporte de metales al estuario desde los sedimentos	D_{SL}	Difusión desde los sedimentos superficiales al agua	3,65	3,81
	F_R	Resuspensión	$4{,}05 \cdot 10^{-4}$	$4{,}23 \cdot 10^{-4}$
Fuentes naturales y antropogénicas de metales al sedimento	F_{in}	Entrada por descarga directa en fase acuosa	0,065	1,24
	$F_{p,in}$	Entrada por descarga directa en fase particulada	22950	23962
	F_{DP}	Deposición atmosférica	$2{,}44 \cdot 10^{-6}$	$5{,}17 \cdot 10^{-5}$
	F_E	Escorrentías	0,22	0,69
Otros procesos de transporte	D_{LS}	Difusión desde el agua a los sedimentos superficiales	8,17	8,53
	D_{SB}	Difusión desde los sedimentos superficiales a los de fondo	3,68	3,85
	D_{BS}	Difusión desde los sedimentos de fondo hacia los superficiales	0,59	0,62
	F_D	Deposición	$3{,}54 \cdot 10^{-9}$	$3{,}15 \cdot 10^{-8}$
	F_B	Enterramiento	0,0012	0,0013
	F_{MS}	Mezclado desde los sedimentos superficiales hacia los de fondo	$2{,}95 \cdot 10^{-4}$	$3{,}08 \cdot 10^{-4}$
	F_{MB}	Mezclado desde los sedimentos de fondo hacia los superficiales	$4{,}74 \cdot 10^{-5}$	$4{,}97 \cdot 10^{-5}$

En la Tabla 8 se observa que la mayor parte de metales recibidos por el estuario proceden mayoritariamente de las descargas directas (más de un 99%), seguidos de los sedimentos, escorrentías y en último lugar, de la deposición atmosférica.

El estuario recibe un total de 22966,38 mol/h de plomo y 23980,74 mol/h de zinc, de los cuales 22950,07 mol/h de plomo y 23963,24 mol/h de Zinc provienen de las descargas directas, tanto en fase acuosa como en fase particulada. Esto significa, que las descargas directas suponen un 99,93 % del aporte de plomo y un 99,92 % del aporte de zinc a las aguas del estuario.

Por otro lado, las escorrentías sólo aportan 0,22 mol/h de plomo y 0,69 mol/h de zinc, es decir el $9{,}5 \cdot 10^{-5}$ % y $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ % de plomo y zinc respectivamente.

A su vez, los sedimentos aportan 16,09 mol/h de plomo y 16,81 mol/h de zinc, lo que corresponde al 0,07 % del aporte de plomo y zinc al agua del estuario.

Por deposición atmosférica, el estuario recibe un total de $2{,}44 \cdot 10^{-6}$ mol/h de plomo y $5{,}17 \cdot 10^{-5}$ mol/h de Zinc, es decir, el $1{,}06 \cdot 10^{-8}$ % y $2{,}16 \cdot 10^{-7}$ % respectivamente.

En la Figura 5, se recoge la aportación de contaminantes de cada una de las fuentes. Se observa que el mayor aporte de Pb y Zn es debido a los aportes directos de los ríos (más de un 99%), seguido de los sedimentos, escorrentías y por último la deposición atmosférica.

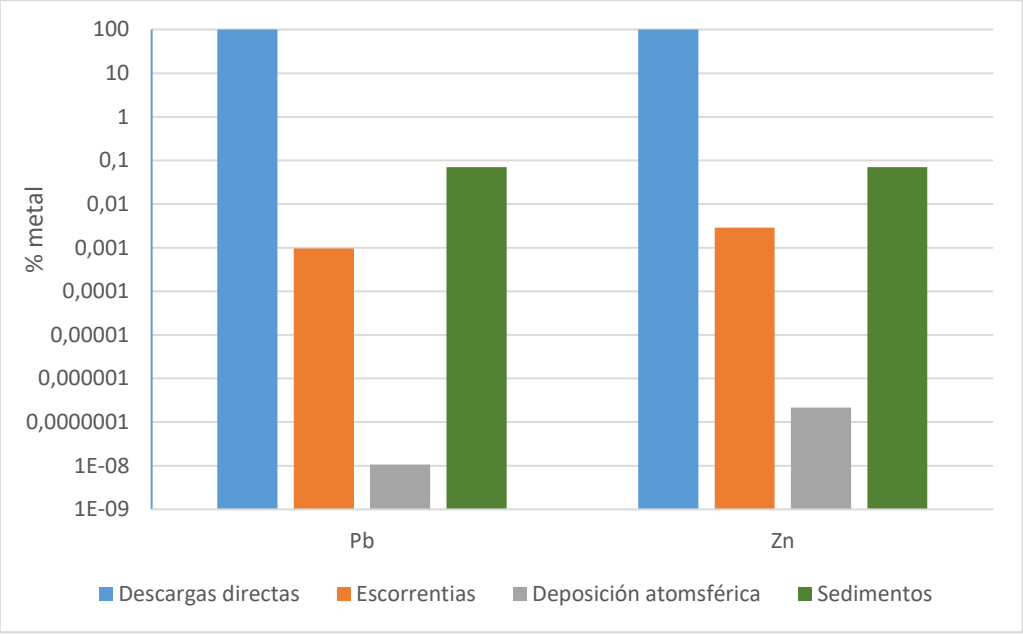


Figura 5. Porcentaje de aporte al estuario de Suances de metales Pb y Zn de las diferentes fuentes

Los valores obtenidos de las concentraciones de los metales estudiados (Pb y Zn) se pueden ver en la Tabla 9. Para saber si esta concentración de metales puede llegar a ser

perjudicial para las personas y para la fauna se ha comparado estos resultados con los "Predicted No Effect Concentration" (PNEC) de ambos metales para agua dulce y para agua salada. Estos datos han sido obtenidos de European Chemicals Agency (ECHA). Esta comparación se puede ver en la Tabla 9.

Tabla 9. Comparativa de las concentraciones estimadas límites PNEC de la ECHA

Metal	**Concentración (µg/L)**	**PNEC agua dulce (µg/L)**	**PNEC agua salada (µg/L)**
Pb	4351,2	3,1	3,5
Zn	1438,4	20,6	6,1

Como se pude observar las concentraciones obtenidas están muy por encima de los límites de no afección establecidos por la ECHA.

3.2. Análisis de sensibilidad

Con el objetivo de determinar la robustez del modelo utilizado, se realiza un análisis de sensibilidad variando los valores de los parámetros principales extraídos de la bibliografía.

Los parámetros seleccionados para este análisis han sido los siguientes:

A. Coeficiente individual de transporte de materia en fase líquida (K_L)
B. Coeficiente individual de transporte de materia en fase sólida (K_S)
C. Velocidad de enterramiento (U_B)
D. Velocidad de deposición (U_D)
E. Velocidad de mezclado (U_M)
F. Velocidad de resuspensión (U_R)
G. Coeficiente de partición sedimento/agua (K_d)
H. Coeficiente de partición partículas/agua (K_{dp})

Para ello se estimará la concentración de metales en el estuario en dos escenarios en los que se reducirá a la mitad y aumentara al doble, los valores de los parámetros mencionados. Esto permitirá simular el rango de variabilidad de dichos parámetros bajo

cambios estacionales y espaciales de origen natural, tal y como se sugiere en estudios previos (Diamond et al., 1996, 2000; Chon et al., 2012).

En la Figura 6 se muestran los resultados del estudio de sensibilidad. Puede apreciarse que el porcentaje de variación de las concentraciones de plomo y zinc en el agua del estuario no supera en ninguno de los casos el 0,014%. Esto concuerda con el hecho de que todos los parámetros, a excepción del coeficiente de partición partículas / agua, están relacionados con la contribución de los sedimentos, que ya se ha visto que es baja, del 0,076 % para el plomo y 0,088 % para el zinc.

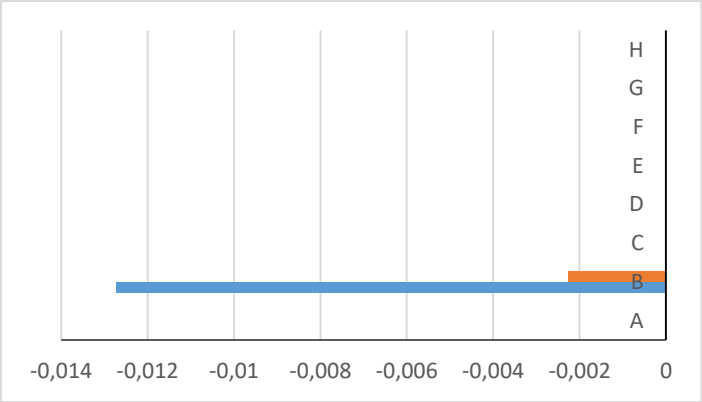


Figura 6. Porcentaje de variación de la concentración de Pb y Zn en función de los cabios en las variables del estudio de sensibilidad. ■ Pb; ■ Zn. A: Coeficiente individual de transporte de materia en fase acuosa; B: Coeficiente individual de transporte de materia en fase sólida; C: velocidad de enterramiento; D: velocidad de deposición; E: velocidad de mezclado; F: velocidad de resuspensión: G: Coeficiente de partición sedimento/agua; H: Coeficiente de partición partículas/agua

El que el coeficiente de partición partícula / agua no influya en la concentración de plomo y zinc en el agua, se debe a su alto valor, por lo que los sólidos en suspensión aportan un pequeño porcentaje a la concentración de estos metales en el agua.

De la Figura 6 se observa que la variable que más afecta a los valores de las concentraciones estimadas es el coeficiente de transporte en fase sólida; un aumento de su valor al doble, implica un porcentaje de variación en la concentración de plomo de 0,0123 % y una variación del 0,0122% de la de zinc y al disminuir su valor a la mitad, el porcentaje de variación en la concentración de plomo y de zinc es de 0,0132 % y de 0,0077% respectivamente.

No se han tenido en cuenta en este estudio de sensibilidad variables relacionadas con los aportes de las escorrentías, aunque las variables necesarias para la resolución del modelo planteado se han tomado de la bibliográfica. Sin embargo, se ha observado que el aporte de metales al agua del estuario debido a los flujos de escorrentías es muy bajo (para el Pb el 9,5 10^{-5} % y para el Zn el $2{,}8 \cdot 10^{-3}$). Por tanto, las variaciones en las variables del proceso relacionadas con las escorrentías se prevé que aporten variaciones muy bajas en las concentraciones de Pb y Zn en el agua del estuario.

4. Conclusiones

En este estudio se desarrolla un modelo, basado en balances de materia de aquivalencia, para interpretar la contribución de diferentes fuentes, a los niveles de Pb y Zn en las aguas del Estuario de Suances (Cantabria). Las fuentes consideradas han sido las descargas directas al estuario, las aguas de escorrentía, la deposición atmosférica y la contribución de los sedimentos tanto superficiales como de fondo. El modelo puede ser aplicado a otras zonas para analizar las concentraciones de metales en el medio acuoso.

Se obtienen unas concentraciones de equilibrio de 4351 μg/l de Pb y 1438 μg/l de Zn en las aguas del estuario, valores muy por encima de los límites de la European Chemicals Agency que hacen necesario platear un plan para conseguir eliminar estos metales del estuario.

El modelo aplicado muestra que los metales proceden mayoritariamente de los efluentes que desembocan en el estuario, concretamente el 99,93 % de plomo y el 99,92 % de zinc. Por otra parte, la contribución de los sedimentos es notablemente menor, 0,07 % para el plomo y para el zinc, y aún menor es la contribución de las escorrentías, que suponen el $9{,}5 \cdot 10^{-5}$ % para el plomo y el y $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ % para el zinc. Minoritariamente, por deposición atmosférica el estuario recibe el $1{,}06 \cdot 10^{-8}$ % de plomo y $2{,}16 \cdot 10^{-7}$ % de zinc.

El estudio de sensibilidad concluye que las variables estudiadas no influyen de forma importante a la contribución de Pb y Zn a las aguas del estuario. Esto es debido a que todas las variables modificadas tienen una influencia sobre el flujo de metales procedentes de los sedimentos y dicha contribución es muy baja (0,07 % para el plomo y para el zinc).

Como trabajo futuro se plantea completar valores de la zona objeto de estudio que se han utilizado de bibliografía, completar el modelado no considerando el volumen constante y validar el modelo mediante datos experimentales de las concentraciones en agua.

5. Nomenclatura

V	Volumen del estuario (m^3)
V_{ss}	Volumen de la columna de sedimentos superficiales (m^3)
V_{sb}	Volumen de la columna de sedimentos de fondo (m^3)
t	Tiempo (h)
$W_{in,j}$	Caudal de agua de entrada al estuario (m^3/h)
$W_{out,j}$	Caudal de agua de salida del estuario (m^3/h)
$W_{p,in,j}$	Caudal de partículas en suspensión de entrada al estuario (m^3/h)
$C_{in,i,j}$	Concentración del componente i en la corriente de entrada j por descarga directa (mol/m^3)
$C_{out,i,j}$	Concentración del componente i en agua de salida (mol/m^3)
$C_{p,in,i,j}$	Concentración del componente i en las partículas en suspensión de la corriente de entrada j por descarga directa (mol/m^3)
C_i	Concentración del componente i en el estuario (mol/m^3)
$C_{E,i,j}$	Concentración del componente i en escorrentía j (mol/m^3)
$C_{ss,i}$	Concentración del componente i en los sedimento superficiales (mol/m^3)
$C_{sb,i}$	Concentración del componente i en los sedimento de fondo (mol/m^3)
z_w	Capacidad de aquivalencia en fase acuosa
z_{ss}	Capacidad de aquivalencia en los sedimentos superficiales
z_{sb}	Capacidad de aquivalencia en los sedimentos de fondo
z_p	Capacidad de aquivalencia en las partículas
Q_i	Aquivalencia del componente i en fase acuosa en el estuario (mol/m^3)
$Q_{p,i}$	Aquivalencia del componente i en las partículas en suspensión (mol/m^3)
$Q_{ss,i}$	Aquivalencia del componente i en los sedimentos superficiales (mol/m^3)
$Q_{sb,i}$	Aquivalencia del componente i en los sedimentos de fondo (mol/m^3)
$Q_{E,i}$	Aquivalencia del componente i en la escorrentía j (mol/m^3)
$F_{in,i}$	Suma de los flujos de entrada del componente i en fase acuosa por descarga directa (mol/h)
$F_{p,in,i}$	Suma de los flujos de entrada del componente i en las partículas suspendidas por descarga directa (mol/h)
$F_{DP,i}$	Flujo del componente i por deposición atmosférica (mol/h)
$F_{E,i}$	Suma de los flujos del componente i por escorrentías (mol/h)
$F_{E,i,j}$	flujos del componente i por escorrentías j (mol/h)

$F_{SL,i}$ Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (mol/h)

$F_{LS,i}$ Flujo por difusión del componente i desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (mol/h)

$F_{R,i}$ Flujo del componente i por resuspensión de los sedimentos superficiales (mol/h)

$F_{D,i}$ Flujo del componente i por deposición de las partículas en suspensión (mol/h)

$F_{out,i}$ Suma de los flujos de salida del componente i de la fase acuosa (mol/h)

$F_{BS,i}$ Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)

$F_{SB,i}$ Flujo por difusión del componente i desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (mol/h)

$F_{MB,i}$ Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (mol/h)

$F_{MS,i}$ Flujo del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (mol/h)

$F_{B,i}$ Flujo del componente i por enteramiento de los sedimentos superficiales (mol/h)

MD Cantidad del componente i depositado por área y tiempo (mol/m^2h)

A Área del estuario (m^2)

$\varepsilon_{p,j}$ Fracción de sólidos de la corriente j

$\rho_{p,j}$ Densidad de las partículas en suspensión en la corriente j (kg/m^3)

$C_{sol,j}$ Concentración de sólidos en suspensión en la corriente j (kg/m^3)

$k_{E,j}$ Coeficiente de la escorrentía j

Pre Precipitación media anual (m/h)

$A_{E,j}$ Área de la escorrentía j (m^2)

$D_{in,i}$ Parámetro de transporte del componente i en fase acuosa por descargas directas (m^3/h)

$D_{p,in,i}$ Parámetro de transporte del componente i en los sólidos en suspensión por descargas directas (m^3/h)

$D_{E,i}$ Parámetro de transporte del componente i por escorrentías (m^3/h)

$D_{E,i,j}$ Parámetro de transporte del componente i por tipo de escorrentía j (m^3/h)

$D_{SL,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a la columna de agua (m^3/h)

$D_{LS,i}$ Parámetro de transporte del componente i por difusión desde la columna de agua a los sedimentos superficiales (m^3/h)

$D_{D,i}$ Parámetro de transporte por deposición de partículas (m^3/h)

$D_{R,i}$	Parámetro de transporte por resuspensión de los sedimentos superficiales (m^3/h)
$D_{BS,i}$	Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)
$D_{SB,i}$	Parámetro de transporte del componente i por difusión desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)
$D_{MB,i}$	Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos de fondo a los sedimentos superficiales (m^3/h)
$D_{MS,i}$	Parámetro de transporte del componente i por mezclado desde los sedimentos superficiales a los sedimentos de fondo (m^3/h)
$D_{B,i}$	Parámetro de transporte del componente i por enterramiento de los sedimentos superficiales (m^3/h)
$D_{out,i}$	Parámetro de transporte del componente i en fase acuosa en la salida (m^3/h)
k_T	Coeficiente global de transporte de materia (m/h)
k_L	Coeficiente de transporte de materia en fase líquida (m/h)
k_S	Coeficiente de transporte de materia en el sólido (m/h)
K_d	Coeficiente de partición entre el sedimento y el agua de poro (m^3/kg)
K_{dp}	Coeficiente de partición entre la partícula y el agua del poro (m^3/kg)
v_D	Velocidad de deposición de las partículas (m/h)
v_R	Velocidad de resuspensión de los sedimentos (m/h)
v_M	Velocidad de mezclado de los sedimentos (m/h)
v_B	Velocidad de enterramiento de los sedimentos (m/h)

6. Bibliografía

- Ackerman, D., Schiff, K., 2003, Modeling Storm Water Mass Emissions to the Southern California Bight. Journal of Environmental Engineering, 129:308-317.
- Alvaréz-Guerra, M., Viguri, J., Casado-Martínez, M., DelValls, A., 2007, Sediment Quality Assessment and Dredged Material Management in Spain: Part I, Application of Sediment Quality Guidelines in the Bay of Santander. Integrated Environmental Assessment and Management, 3, 4, 529-538.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004, Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). Applied Geochemistry 19, 769–786.
- Bhavsar, S., Diamond, M., Gandhi, N., Nilsen, J., 2004, Dynamic coupled metal transport–speciation model: application to assess a zinc-contaminated lake. Environmental Toxicology and Chemistry, 23,10, 2410-2420.
- Bhavsar, S., Gandhi, N., Diamond, M., Lock, A., Spiers, G., Alfaro, C., 2008, Effects of estimates from different geochemical models on metal fate predicted by coupled speciation-fate models. Environmental Toxicology and Chemistry, 27, 5, 1020-1030.
- Bárcena, J., García, A., Gómez, A., Álvarez, C., Juanes, J., Revilla, J.A., 2012, Spatial and temporal flushing time approach in estuarines influenced by river and tide. An application in Suances Estuary (Northern Spain). Estuarine, Coastal and Shelf Science 112, 40-51.
- Chon, H., Ohandja, D., Voulvoulis, N., 2010, Implementation of E.U. Water Framework Directive: source assessment of metallic substances at catchment levels. Journal Environment Monitoring,12, 36–47.
- Chon, H., Ohandja, D., Voulvoulis, N., 2012, Assessing the relative contribution of wastewater treatment plants to levels of metals in receiving waters for catchment management. Water Air and Soil Pollution, 223:3987-4006.
- Chon, H., Ohandja, D., Voulvoulis, N., 2012, The role of sediments as a source of metals in river catchments. Chemosphere 88, 1250-1256.
- Coz, A., González-Piñuela, C., Andrés, A., Viguri, J., 2007, Physico-chemical and environmental characterisationof sediments from Cantabrian estuaries (Northern Spain). Aquatic Ecosystem Health & Management, 10(1):41–46.

- Decreto 57/2010, de 16 de septiembre, por el que se aprueba el Plan Especial de Protección Civil de la Comunidad Autónoma de Cantabria ante el Riesgo de Inundaciones, INUNCANT. Boletín Oficial de Cantabria. Lunes 27 de Septiembre de 2010.
- Diamond, M., Ganapathy M., Peterson S., Mach C., 2000, Mercury dynamics in the Lahontan Reservoir, Nevada: application of the QWASI fugacity/aquivalence multispecies model, Water Air and Soil Pollution, 117, 133–156.
- Diamond M.L., Mackay D., Poulton D.J., Stride F.A., 1996, Assessing chemical behavior and developing remedial actions using a mass balance model of chemical fate in the Bay of Quinte, Water Research, 30, 405-421.
- Directiva Marco del Agua Cantabria. http://dmacantabria.cantabria.es/visorWeb/pdf/ESTUARIOS/SanMartinDeLaArena.pdf
- ECHA, Agencia Química Europea / European Chemicals Agency. https://echa.europa.eu/home (Fecha última visita: 15/09/2016).
- Ferrier R.C., Jenkins A. (Eds), 2010. Handbook of catchment management, Wiley-Blackwell, Chichester College, Sussex (England).
- Irabien, M.J., Cearreta, A., Leorri, E., Gómez, J., Viguri, J., 2008, A 130 year record of pollution in the Suances estuary (southern Bay of Viscay): Impications for environmental management. Marine Pollution Bulletin 56, 1719-1727.
- Payán, M.C. 2013. Análisis y modelado del comportamiento de lixiviación de metales de sedimentos contaminados en contacto con fugas de CO_2 procedentes de sistemas de captura y almacenamiento de carbono (CAC). Tesis doctoral. Universidad de Cantabria.
- Plan de mejora de la calidad del aire en el municipio de Los Corrales de Buelna para PM10. 2007. Gobierno de Cantabria. Consejería de Medio Ambiente.
- Sámano, M.L. 2011. Desarrollo e integración de modelos numéricos de calidad del agua en un sistema de información geográfica. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria.
- Sámano, M.L., García, A., Revilla, J.A., Álvarez, C., 2014, Modelling heavy metal concentration distributions in estuarine waters: an application to Suances Estuary (Northern Spain). Environment Earth Science, 72:2931–2945

- SedNet, 2004. Contaminated sediments in European river basins, European Sediment Research Network.
- Simpson S.L., Apte S.C., Batley G.E., 1998, Effect of short term resuspensión events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments, Environmental Science & Technology, 32, 620-625.
- Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B., 2006. Principles of Ecotoxicology, 3rd edition, CRC Press, Boca Ratón, London, New York.
- Warren, C., Mackay, D., Whelan, M., Fox, K., 2005, Mass balance modelling of contaminants in river basins: a flexible matrix approach. Chemosphere 61, 1458-1467.
- Warren, C., Mackay, D., Whelan, M., Fox, K., 2007, Mass balance modelling of contaminants in river basins: Application of the flexible matrix approach. Chemosphere 68, 1232-1244.