

## INTERACCIONES ENTRE LOS CICLOS DEL HIERRO Y DEL AZUFRE EN EL LAGO DE BANYOLES

L.J. Garcia-Gil

*Institut d'Ecologia Aquàtica. Universitat de Girona. Hospital 6, 17071 Girona*

Palabras clave: ciclo del hierro, ciclo del azufre, Banyoles, FeS, anoxia

### ABSTRACT

The iron and sulfur cycles were monitored in the basin C-IV of Lake Banyoles, during the stratification periods of 1988 and 1989. In this basin soluble iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) was found accumulated in the monimolimnion due mainly to:

1. The solubilization of  $\text{Fe}^{3+}$  deposited in the sediment, under adequate pH and Eh conditions
2. Entering through the bottom springs existing in the basin. An input rate of  $1400 \text{ mmol.h}^{-1}$  of  $\text{Fe}^{2+}$  was calculated

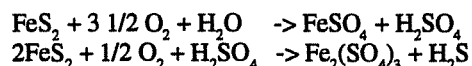
The iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) was accumulated in the monimolimnion of basin C-IV and was precipitated in the form of FeS as sulfide was produced in the sediment and released to the water column. This compound showed different solubilities, decreasing as summer advanced. The calculated  $\text{pK}_s^\circ$  values for FeS ranged from 1.9 in May to 4.2 in October. The behaviour of both iron and sulfur cycles in Lake Banyoles changed markedly from 1988 to 1989, showing less intensity in the last year. The organic load of the sediment as a consequence of the previous algal production together with the special stratification pattern of C-IV appear as factors determining the intensity and interaction between iron and sulfur cycles.

### INTRODUCCIÓN

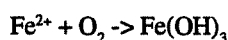
En el monimolimnion de una cubeta meromítica del Lago de Banyoles (C-IV) se detectó durante el periodo de estratificación la presencia de hierro soluble en concentraciones que llegaron a  $70 \mu\text{M}$ . Este hecho puso de manifiesto que esa cubeta albergaba un ciclo del hierro activo, aspecto que la diferenciaba de las otras cubetas que configuran el Lago. Si además se tiene en cuenta que el ciclo del azufre es el predominante por la alta concentración de sulfatos de las aguas, se plantearon tres cuestiones interesantes desde un punto de vista químico. En primer lugar ver cómo se producía la sucesión química de los ciclos del hierro y del azufre, qué interacciones presentaban y en qué medida la materia orgánica determinaba la intensidad con la que el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  se hallaban presentes en la columna de agua. En segundo lugar se planteaba la procedencia de ese hierro o, en otras palabras, qué hace diferente C-IV de las otras cubetas. El tercer problema a resolver estaba relacionado con la detección, en el mismo punto de la columna de agua, de concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{S}$  mucho más elevadas de lo que cabría esperar a partir de los valores teóricos del producto de solubilidad del FeS. El hierro es un elemento poco estudiado de forma monográfica en ambientes acuáticos naturales. Su importancia en el quimismo de determinados sistemas anóxicos se pone de manifiesto en los principales procesos de óxido-reducción que allí ocurren (Hutchinson 1957, Stumm & Morgan 1970, Drever 1982, Sholkovitz 1985).

Hasta la actualidad, el hierro en el Lago de Banyoles se ha descrito y estudiado como un componente más del quimismo del agua (Planas 1973, Abellà 1980) sin que se le haya atribuido un papel importante en la geoquímica del sistema. Por tanto, el del hierro ha sido hasta la actualidad un ciclo desconocido en dicho Lago, a pesar de que este elemento es, juntamente con el azufre y el carbono, el más relevante de la zona lacustre de Banyoles.

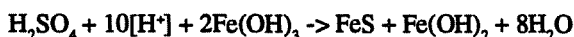
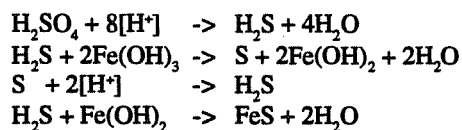
Existen una variedad de mecanismos, químicos y biológicos, por los cuales el hierro puede solubilizarse y pasar a la columna de agua desde el sedimento. Las formas iniciales de hierro son principalmente fosfatos férricos (Cross & Rigler 1983) y FeS, que es mayoritario en el Lago de Banyoles debido a la importancia del Azufre en el quimismo del agua. Uno de los mecanismos por los cuales el hierro es liberado desde el sedimento a la columna de agua es la oxidación de FeS y de FeS<sub>2</sub> (Aller 1980). Según este autor el Fe<sup>2+</sup> se forma en las capas de agua inmediatas al sedimento, a una velocidad que se ve incrementada en la primavera/verano cuando la temperatura del agua aumenta, dando lugar a la siguiente reacción:



El hierro así formado se oxidaría de forma inmediata al seguir en contacto con el oxígeno según



Más adelante, cuando el monimolimnion se vuelve anóxico, la bajada de potencial redox parece ser la determinante de la liberación de hierro mediante los procesos descritos por Mortimer (1942) en Eastwaite Water (Gran Bretaña) y posteriormente por Van Gemerden (1967) en el Lake Vechten (Holanda) y estudiados desde un punto de vista cinético por Pyzic & Sommer (1981). En épocas de estratificación el sulfhídrico es el responsable de la bajada de potencial redox, lo cual favorece la solubilización de los óxidos de hierro del sedimento (Mortimer 1941, 1942, Van Gemerden 1967), según:



Estos procesos se han descrito como responsables de la presencia de hierro soluble en aguas anóxicas en sistemas como el Yarra Estuary (Ellaway et al., 1980), Eastwaite Water (Davison et al., 1980), Lake of the Clouds (Anthony, 1977) o el Lake Vechten (Verdow & Dekkers, 1980).

Otro mecanismo por el cual el Fe(OH)<sub>3</sub> puede ser reducido, tiene que ver con la presencia de materia orgánica y la mineralización de la misma mediante la actividad microbiana. La reducción del Fe<sup>3+</sup> puede ser la principal ruta metabólica para la descomposición de la materia orgánica en sedimentos anaerobios una vez consumido el NO<sup>3-</sup> endógeno (Sorensen 1982, Lovley & Phillips 1986, Ellis-Evans & Lemon 1989).

En el presente estudio se detectó, a través del análisis de los productos de solubilidad del FeS medidos en el campo, un proceso de diagénesis del FeS, deducible por la disminución de su solubilidad a medida que avanzaba el periodo de estratificación. También se ha puesto de manifiesto una rápida respuesta del sedimento a la presencia de materia orgánica, que se plasma en la aparición de hierro soluble y posteriormente de H<sub>2</sub>S, con la consiguiente precipitación de FeS.

## MATERIAL Y MÉTODOS

El trabajo se ha desarrollado en la Cubeta IV, una de las tres principales que forman el denominado lóbulo norte del Lago de Banyoles (Moreno-Amich & Garcia-Berthou 1989, Garcia-Gil 1990). Las muestras se tomaron en el punto de máxima profundidad de la cubeta. El sistema de muestreo utilizado está basado en el descrito por Jorgensen et al. (1979), y consiste en un doble cono de metacrilato de 20 cm de diámetro, separados 1 cm entre sí, conectado a una bomba impelente situada en la barca. Este sistema permite un muestreo laminar, especialmente útil en los muestreos finos de los gradientes, permitiendo tomar muestras cada 10 cm de profundidad.

Para su análisis químico, las muestras eran procesadas a las pocas horas de su obtención, debido a la presencia de especies químicas reducidas y por tanto susceptibles de experimentar cambios relativamente rápidos. El pH se medía en el laboratorio con un pH-metro CRISON modelo 506. El potencial redox se midió con un electrodo combinado de platino METROM modelo 6.0401.100. El oxígeno disuelto se determinaba "in situ" con un oxímetro Yellow Spring Instruments modelo 57.

El sulfhídrico se analizó potenciométricamente utilizando un electrodo selectivo de  $\text{Ag}^+/\text{Ag}_2\text{S}$  ORION modelo 94-16. Este potencial se medía en mV utilizándose como referencia un electrodo de doble unión ORION modelo 90-92. Las muestras se fijaban en el campo con el tampón antioxidante SAOB II (Sulfide Antioxidant Buffer). El hierro se analizó utilizando el método colorimétrico de la o-fenantrolina (Vogel, 1978).

La constante de solubilidad del FeS en sistemas acuáticos naturales anóxicos se ha calculado según Davison (1980), y viene definida por las concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  y por el pH. La ecuación química por la precipitación del sulfuro metálico se podría expresar de la forma  $\text{H}^+ + \text{SM} = \text{M}^{2+} + \text{HS}^-$  donde SM es el sulfuro metálico y  $\text{M}^{2+}$  es la forma soluble del metal en cuestión. El producto de solubilidad viene dado por  $K_{\text{sp}} = \text{M}^{2+} \cdot \text{HS}^- / \text{H}^+$ , donde  $(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$ .

## RESULTADOS

La tabla 1 recoge las velocidades de entrada de hierro soluble por las surgencias juntamente con el potencial redox. Se observa que en C-IV la cantidad de hierro que entra por unidad de tiempo

Tabla 1. Velocidades de entrada del  $\text{Fe}^{2+}$  por las surgencias de las diferentes cubetas del Lago de Banyoles.

| Cubeta | Surgencia       | Vel. entrada Fe (mmol.h <sup>-1</sup> ) | Eh(mV) |
|--------|-----------------|-----------------------------------------|--------|
| I      | S <sub>1</sub>  | n.d.                                    | 129.6  |
|        | S <sub>7</sub>  | n.d.                                    | -118.8 |
|        | S <sub>10</sub> | 2.07                                    | -185.0 |
| II     | S <sub>2</sub>  | 27.17                                   | -184.3 |
| III    | S <sub>3</sub>  | 0.80                                    | -190.6 |
| IV     | S <sub>4</sub>  | 1349.57                                 | -231.1 |
|        | S <sub>11</sub> | 24.42                                   | -235.9 |

a una de las tres surgencias que posee (S<sub>4</sub>) es muy superior (unas 70 veces) al que entra por otras surgencias. Las velocidades de acumulación global de  $\text{Fe}^{2+}$  calculadas a partir de los datos de campo fueron de 0.033  $\mu\text{M} \cdot \text{h}^{-1}$  en 1988 y de 0.037  $\mu\text{M} \cdot \text{h}^{-1}$  en 1989, evidenciando escasa variación. Por otro lado, se calcularon velocidades de entrada de hierro por las surgencias de C-IV de 0.017  $\text{mM} \cdot \text{h}^{-1}$ . Por tanto, por las surgencias entra un 50 % de la carga de hierro en la columna de agua de C-IV. El 50 % restante se supone procedente de los procesos de reducción que tienen lugar en la superficie del sedimento según se recoge en el apartado de discusión.

A los valores de pH medidos en el Lago de Banyoles, el ión  $\text{Fe}^{2+}$  sólo está presente en el agua cuando el potencial redox adquiere valores por debajo de 150-200 mV. Estas condiciones se producen en los hipolimnion de las distintas cubetas durante la época de estratificación. La evolución conjunta del hierro con las variables que más directamente inciden sobre su distribución (potencial redox y concentración de  $\text{H}_2\text{S}$ ), permite una visión clara de la estrecha relación entre el comportamiento químico del monimolimnion de la cubeta y la presencia de hierro soluble en esa porción de la columna de agua. En la figura 1 se recoge la dinámica conjunta del hierro soluble, el potencial redox y la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$ . Los datos expresados corresponden a los valores integrados en toda la columna de agua.

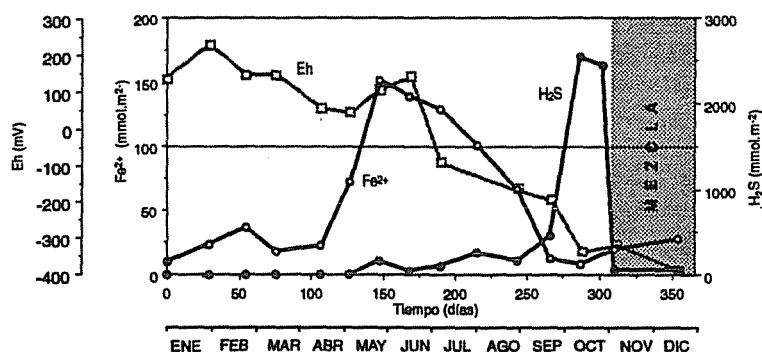


Figura 1. Dinámica anual del potencial redox (Eh) y de los valores integrados para la columna de C-IV de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ .

Debido a la mezcla prácticamente total de la cubeta durante el periodo invernal, se oxida la práctica totalidad de la superficie del sedimento en toda la cubeta. En Abril, una vez empiezan a recuperarse las condiciones de anoxia, se observa una acumulación neta de  $\text{Fe}^{2+}$  en la columna de agua hasta junio. Mientras tanto, el  $\text{H}_2\text{S}$  empieza a acumularse en el agua de forma incipiente, hecho que coincide con una brusca bajada del potencial redox, midiéndose valores por debajo de -200 mV. A partir de ese momento la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  baja durante los meses de Junio, Agosto y Septiembre, a una velocidad que depende de la aparición y acumulación de  $\text{H}_2\text{S}$  en la columna de agua. En esta época pueden apreciarse las fases III y IV del ciclo del hierro según lo describe Hutchinson (1957). La fase III se caracteriza por una acumulación primaveral de  $\text{Fe}^{2+}$  en el hipolimnion, en ausencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , coincidiendo con las bajadas simultáneas de  $\text{O}_2$  y Eh. La fase IV se produce a finales de verano-principios de otoño. En la misma el  $\text{H}_2\text{S}$  pasa a dominar la química del sistema, precipitando la práctica totalidad del  $\text{Fe}^{2+}$  existente.

#### Solubilidad del FeS

Emerson et al. (1983) muestran que la solubilidad del FeS sufre importantes variaciones en la interfase entre las capas con oxígeno y anóxicas de la columna de agua.

La producción de  $\text{H}_2\text{S}$  por parte del sedimento durante la estratificación y su liberación a la columna de agua hace que los iones  $\text{HS}^-$  y  $\text{S}^{2-}$  se combinen químicamente con el hierro para formar FeS, un compuesto altamente insoluble "a priori". No obstante, la presencia simultánea de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  como iones libres en la columna de agua pone de manifiesto que las constantes de solubilidad son tal vez algo mayores de las esperadas. El FeS precipita hacia el sedimento en forma de pequeños flóculos que dan una coloración negruzca al agua. En realidad, en repetidos muestreos, las muestras

del monimolimnion de C-IV aparecían fuertemente oscurecidas, por la presencia de estos precipitados.

A pesar de ello, las concentraciones de  $H_2S$  y de  $Fe^{2+}$  libres en el agua eran superiores a las que teóricamente deberíamos esperar teniendo en cuenta la constante de solubilidad del  $FeS$  ( $K_{so}=10^{-18}$ ). Los valores de  $pK_{sp}$  ( $-\log K_{sp}$ ) para un ciclo anual están recogidos en la tabla 2. Se puede observar una cierta variación con la profundidad y una variación general del valor a lo largo del tiempo. No obstante, los valores de  $pK_{sp}$  se mueven mayoritariamente dentro de un intervalo que va de 2 a 3.5. Estos valores corresponden a los que da la bibliografía para el  $FeS$  amorfo, un compuesto sólido no cristalino que forma flóculos de diámetro variable en función del grado de agregación. El hecho de no ser cristalino le confiere esta alta solubilidad en relación con otros sulfuros de hierro más complejos y estables. La coexistencia de iones solubles de  $Fe^{2+}$  y  $S^{2-}$  a concentraciones mayores de lo que teóricamente se podría esperar, es debido a que en aguas dulces anóxicas estos productos de solubilidad son en realidad mayores (Davison, 1980).

Tabla 2. Valores de  $pK_{so}$  calculados en C-IV para diferentes muestreos de un ciclo anual.

| Fecha     | Profundidad (m) | T (°C) | Eh (mV) | pH   | $pK_{so}$ |
|-----------|-----------------|--------|---------|------|-----------|
| 19 Mayo   | 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 Junio   | 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 Junio  | 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 Julio  | 13.5            | 13.7   | 43      | 7.01 | 1.7081    |
|           | 14.0            | 13.7   | 36      | 7.06 | 1.5105    |
| 23 Agosto | 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 Sept   | 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    |

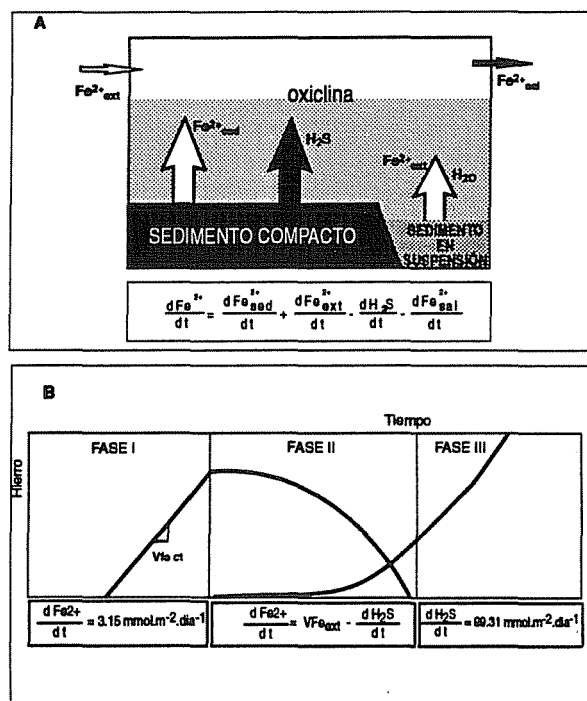
## DISCUSION

La presencia de un ciclo del hierro activo en C-IV puede considerarse como un hecho diferencial en relación a las otras cubetas. La entrada de hierro por una de sus surgencias aparece como el principal factor responsable de la citada diferencia. Ello se demuestra por los mayores contenidos en hierro hallados en los tres compartimentos del sistema formado por C-IV (sedimento en suspensión, sedimento compacto y columna de agua). No obstante, a un nivel estrictamente hidrogeológico, todavía se desconoce la razón por la cual el contenido en hierro de una surgencia es distinto al del resto. La existencia de algunas fuentes ferrosas alrededor del lago podría ofrecer la clave para posteriores estudios hidrogeológicos al respecto. La acumulación de hierro y posterior sustitución por sulfhídrico en el monimolimnion tras precipitación química del  $FeS$ , es un proceso limnológico estudiado y tipificado con anterioridad por Hutchinson (1957), el cual sigue un orden cronológico, cuyas velocidades vienen determinadas por el estado redox del sistema, el cual a su vez depende de la capacidad reductora del mismo. El  $Fe^{2+}$  no empieza a acumularse hasta que los valores de potencial redox no alcanzan valores inferiores a 100 mV. El equilibrio del par  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  se halla alrededor de ese valor (Stumm & Morgan, 1973).

La cinética del proceso puede ser modelada si se conocen algunos de los parámetros básicos que definen el proceso. En la figura 2 se muestran los diferentes procesos que en C-IV aportan y

sustraen hierro del sistema, así como la representación gráfica del modelo matemático construido para simular el comportamiento conjunto de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ . Se puede observar la similitud entre el comportamiento teórico y el observado en la cubeta.

Finalmente, uno de los aspectos más interesantes del desarrollo de los ciclos del hierro y del azufre, lo ofrece la observación de la aparente dependencia de ambos ciclos de la carga orgánica del sedimento. En C-IV se observó que la cantidad máxima de hierro acumulada en la columna de agua en un momento determinado del verano dependía muy estrechamente de la producción algal registrada en la cubeta unos meses antes.



**Figura 2:** (A) Esquema y ecuación general describiendo desde un punto de vista cinético la acumulación y la desaparición de  $\text{Fe}^{2+}$  en un sistema acuático anóxico. Las flechas blancas indican procesos de aporte mientras que las negras indican procesos de pérdida.  $\text{Fe}^{2+}_{\text{sed}}$ : hierro liberado desde el sedimento compacto;  $\text{Fe}^{2+}_{\text{ext}}$ : aportes externos de hierro;  $\text{Fe}^{2+}_{\text{sal}}$ : salidas superficiales de hierro. (B). Dinámica anual del hierro (línea negra) y del sulfhídrico (línea de puntos) en C-IV. Se observan tres fases dentro de las cuales, los procesos descritos en el esquema (A) intervienen con distinta intensidad. *Fase I*: no hay producción de sulfhídrico y por tanto hay una acumulación neta de  $\text{Fe}^{2+}$ , a velocidad constante; *Fase II*: El  $\text{Fe}^{2+}$  deja de liberarse desde el sedimento. Actúan conjuntamente la entrada de hierro por las surgencias y la acumulación de sulfhídrico, la cual se produce a una velocidad que aumenta con el tiempo. El  $\text{Fe}^{2+}$  desaparece en forma de  $\text{FeS}$  a una velocidad cada vez mayor; *Fase III*. El hierro desaparece totalmente y el sulfhídrico empieza a acumularse a una velocidad constante.

Recientemente se ha comprobado que la adición de materia orgánica, especialmente productos finales de fermentación, potencia la liberación de hierro desde el sedimento (Brannon et al 1984, Ellis-Evans & Lemon 1989). Otros investigadores también han llegado a la conclusión que la materia orgánica tenía mucho que ver con la resolubilización de los óxidos de hierro (Sorensen 1982, Lovley & Phillips 1986) y con la resolubilización del hierro precipitado en forma de  $\text{FeS}$  o  $\text{FeS}_2$  (Sorensen & Jorgensen, 1987). La materia orgánica que llega al sedimento en el Lago de Banyoles se deriva del crecimiento algal en la estación previa (primavera) como consecuencia de la entrada de nutrientes a causa de la lluvia. La figura 3 muestra cómo la aparición de hierro soluble es una respuesta inmediata a la precipitación de la biomasa algal. La materia orgánica entendida de un modo global, pues, aparece como el 'motor' que impulsa mediante sus electrones la aparición de las especies reducidas del hierro y del azufre ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{S}$  respectivamente). Un análisis preliminar con tres ciclos anuales ofrece ya unos primeros rasgos cuantitativos del efecto de la materia orgánica. Se ha observado que la acumulación de  $\text{H}_2\text{S}$  depende linealmente de la cantidad de materia orgánica añadida, lo cual es explicable si se tiene en cuenta que el aceptor de electrones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) no es limitante en el sistema estudiado. El hierro, que puede ser reducido microbiológicamente utilizando la materia orgánica como donadora de electrones, sí es limitante pues la cantidad de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  acumulada durante el

invierno en la superficie del sedimento es limitada. Por tanto se pueden adivinar dos respuestas matemáticas a la adición de materia orgánica, una recta y una curva de saturación.

Éstas están expresadas en la tabla 3, donde se observa que, a pesar de la falta de datos sobre más ciclos anuales, se obtienen valores muy aproximados, especialmente a cargas de biomasa mayores. La desviación de los valores calculados respecto a los observados a cargas de materia orgánica bajas debe resolverse con la obtención de nuevos puntos en sucesivos ciclos anuales.

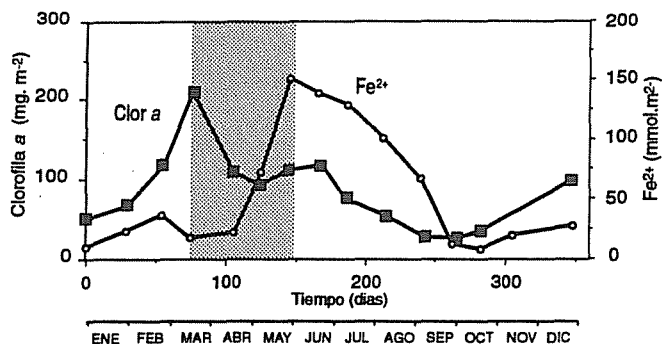


Figura 3. Dinámica anual de los valores integrados de Clorofila *a* y de  $\text{Fe}^{2+}$  en C-IV. La zona sombreada corresponde al periodo en el que se verifican simultáneamente la acumulación neta de  $\text{Fe}^{2+}$  y la precipitación neta de la biomasa algal.

El presente modelo una vez desarrollado del todo va a permitir cálculos predictivos sobre las acumulaciones de hierro y sulfhídrico en C-IV. Además se pretende aplicarlo a otros sistemas similares.

Una de las cuestiones que faltan por resolver es la canalización metabólica de la materia orgánica en la reducción del hierro, ya que con el presente estudio no queda muy claro cuál de los siguientes procesos es el que se produce:

1. Reducción química del  $\text{Fe}^{3+}$  mediante  $\text{H}_2\text{S}$  producido por reducción de sulfatos con la materia orgánica.
2. Reducción biológica del  $\text{Fe}^{3+}$  mediante microorganismos que utilizan directamente los electrones provenientes de la materia orgánica.

Tabla 3. Comparación entre resultados obtenidos a partir de datos de campo (A) y a partir de los cálculos teóricos (MODEL-FE) (B).

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

La importancia del  $\text{Fe}^{3+}$  como aceptor de electrones en la mineralización de la materia orgánica en el sedimento debe ser objeto de más profundos estudios microbiológicos y limnológicos en un futuro, no solamente en el Lago de Banyoles, sino también en otros sistemas acuáticos con un ciclo del hierro relevante en el quimismo de sus aguas.

## BIBLIOGRAFIA

- Abellà, C., 1980. Dinámica poblacional comparada del bacterias fototróficas del azufre. Tesis Doctoral. U.A.B.
- Aller, R.C., 1980. Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island sound. II. Fe and Mn. Advances in Geophysics, 22:351-415

- Anthony, R.S., 1977. Iron rich rythmically laminated sediments in Lake of The Clouds (Minesota). Limnol. Oceanogr. 22:351-357
- Brannon, J.M., D. Gunnison, R.M. Smart & L. Chen. 1984. Effects of added organic matter on iron and manganese redox systems in sediments. Geomicrobiology Journal 3:319-341
- Cross, P.M. & F.H. Rigler, 1983. Phosphorous and iron retention in sediments measured bu mass budget calculations and directly. Can J. Fish. Aquat. Sci. 40: 1589-1597
- Davison, W., 1980. A critical comparison of the mesaured solubilities of ferrous sulphide in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 44:803-808
- Davison, W., S. I. Heaney, J.F. Talling & E. Rigg, 1980. Seasonal transformation and movements of iron in a productive English lake with deep-water anoxia. Schweiz Z. Hydrol. 42:196-224
- Drever, J.I., 1982. The geochemistry of natural waters. 388 pp. Prentice-Hall Internat. Inc. London.
- Ellaway, M., R. Beckett & T. Hart, 1980. Behaviour of Iron and manganese in the Yarra estuary. Aust. J. Mar. Freshwater Res. 31:597-609.
- Ellis-Evans, J.C. & E.C.G. Lemon, 1989. Some aspects of iron cycling in maritime antarctic lakes. Hydrobiologia 172:149-164
- Emerson, S., L. Jacobs & B. Tebo, 1983. The behaviour of trace metals in marine anoxic waters: Solubilities at the oxigen-hydrogen sulphide interface. In: Trace metals in sea water. Wong, Boyle, Broland, Burton and Goldberg (Eds.) Plenum.
- Garcia-Gil, L.J., 1990. Bacteris fototròfics i cicle del ferro a l'Estany de Banyoles. Tesis Doctoral. U.A.B.
- Jørgensen, B.B., J.G. Kuenen & Y. Cohen, 1979. Microbial transformations of sulfur compounds in a stratified lake (Solar lake, Sinai). Limnol. Oceanogr. 24:799-822
- Hutchinson, G.E., 1957. A treatise on Limnology. John Wiley and Sons
- Lovley, D.R. & E.J.P. Phillips, 1986. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. Appl. Env. Microbiol. 51: 683-689
- Moreno-Amich, R. & E. Garcia-Berthou, 1986. Tres noves surgències a l'Estany de Banyoles: IX, X, XI. Scientia gerundensis, 12:101-112
- Mortimer, C.H., 1941. The exchange of dissolved substances between mud water in lakes. I and II. J. Ecol. 28, 280
- Mortimer, C.H., 1942. The exchange of dissolved substances between mud water in lakes. III and IV. J. Ecol. 30, 147
- Planas, M.D., 1973. Composición, ciclo y productividad del fitoplancton en el lago de Banyoles. Oecol. Aquat. 1:3-106
- Pyzic, A.J. & S.E. Sommer, 1981. Sedimentary iron monosulfide: kinetics and mechanism of formation. Geochim. Cosmochim. Acta 45:687-698
- Sholkovitz, E.R., 1985. Redox-related geochemistry in lakes: Alkali metals, alkaline-earth elements and 137Cs. In: Chemical processes in lakes. Ed. W. Stumm. John Wiley and Sons. New York.
- Sørensen, J., 1982. Reduction of ferric iron in anaerobic marine sediments and interaction with reduction of nitrate and sulphate. Appl. Environ. Microbiol. 43: 319-324
- Sørensen, J. & B.B. Jørgensen, 19487. Early diagenesis in sediments from danish coastal waters: Microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 51:1583-1590
- Stumm, W. & J.J. Morgan, 1970. Aquatic chemistry. Willey Interscience. New York.
- Van Gernerden, H., 1967. On the bacterial sulfur cycle on inland waters. Tesis. Universidad de Leiden (Holanda)
- Verdouw, H. & E.H.J. Dekkers, 1980. Iron and Manganese in lake Vechten (The Netherlands); dynamics and role in the cycle of reducing power. Arch. Hydrobiol. 89(4):509-532
- Vogel, A. I., 1978. Textbook of quantitative inorganic analysis. 4.edición. Basset, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H. and Mendham, J. (eds.) Longman. pp:741-743