

**ESPECIACIÓN DE METALES EN AGUAS FLUVIALES DE LA CUENCA
HIDROGRÁFICA DEL EBRO Y CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN
BIODISPONIBLE**

ANGÉLICA AZUCENA RIVERA GIRALDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ESPECIACIÓN DE METALES EN AGUAS FLUVIALES DE LA CUENCA
HIDROGRÁFICA DEL EBRO Y CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN
BIODISPONIBLE**

ANGÉLICA AZUCENA RIVERA GIRALDO

**Trabajo de Grado para optar por el título de
Ingeniera Química**

Director

**LUIS JAVIER LÓPEZ GIRALDO
Ingeniero Químico Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento especial a la Universitat Rovira i Virgili en Tarragona, España por abrirme las puertas durante un semestre. A mi co-directora, la profesora Marta Schuhmacher, a mi tutora la Dra. Neus Roig Monserrat y a todos los investigadores que hacen parte del grupo TecnATox por el apoyo y cariño que me brindaron durante mi estancia en España.

Gracias especiales a mi director de proyecto, el profesor Luis Javier López. A mis padres, mis hermanas, mi familia y amigos. A todos los que aportaron con ideas o consejos para que este proyecto se hiciera realidad. Muchas gracias.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	13
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	16
1.1 DIRECTIVA MARCO DEL AGUA 2000/60/CE	16
1.2 MODELOS DE ESPECIACIÓN	17
1.2.1 visual MINTEQ	17
1.2.2 Bio-Met	18
2. MATERIALES Y MÉTODOS	20
2.1 ÁREA DE ESTUDIO	20
2.2 BASES DE DATOS	20
2.3 TRATAMIENTO DE DATOS	21
2.4 SELECCIÓN DE MODELO	22
2.5 APLICACIÓN DE MODELO	23
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	24
3.1 SELECCIÓN DE ESTACIONES DE MUESTREO	24
3.1.1 Selección final de datos.	26
3.2 SELECCIÓN DEL MODELO	29
3.3 PRUEBA DE PROGRAMAS	29
3.3.1 Bio-Met	29
3.3.2 visual MINTEQ.	30
3.4. RESULTADOS DE LOS PROGRAMAS	36
3.4.1. Cobre	36
3.4.2. Níquel	38
3.4.3. Zinc	38
3.4.4. Arsénico	40
3.4.5. Cromo	40
3.4.6. Cadmio	42

3.4.7. Selenio.....	42
3.4.8. Plomo.....	43
4. CONCLUSIONES.....	45
5. RECOMENDACIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Diagrama de caja para la concentración de Plomo	25
Figura 2. Estaciones de Muestreo Seleccionadas	28
Figura 3. Porcentaje de Biodisponibilidad en Bio-Met.....	31
Figura 4. Afectación del Cu en las distintas estaciones de la cuenca.	37
Figura 5. Afectación del Ni y el Zn en las distintas estaciones de la cuenca.	39
Figura 6. Afectación del As y el Cr en las distintas estaciones de la cuenca.....	41
Figura 7. Afectación del Cd, Se y Pb en las distintas estaciones de la cuenca.....	44

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Límites en la Norma de Calidad Ambiental	16
Tabla 2. Parámetros comunes utilizados en los simuladores	21
Tabla 3. Valores Atípicos en las estaciones de muestreo	27
Tabla 4. Matriz de valoración.....	29
Tabla 5. Resultados visual MINTEQ.....	32

LISTA DE ANEXOS

	Página
Anexo A. Simuladores de especiación	51
Anexo B. Diagramas de caja	58
Anexo C. Captura de pantalla de Bio-Met	65
Anexo D. Captura de pantalla de Visual MINTEQ	68
Anexo E. Matriz de correlaciones de Pearson	71

RESUMEN

TITULO: ESPECIACIÓN DE METALES EN AGUAS FLUVIALES DE LA CUENCA HIDROGRÁFICA DEL EBRO Y CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN BIODISPONIBLE.*

AUTOR: ANGÉLICA AZUCENA RIVERA GIRALDO.**

PALABRAS CLAVE: ESPECIACIÓN, METALES, EBRO, BIODISPONIBILIDAD.

DESCRIPCIÓN:

Con base en la directiva marco del agua 2000/60/CE la confederación hidrográfica del Ebro (CHE) junto con el grupo TecnATox de la Universitat Rovira i Virgili adelanta una investigación respecto al estudio de biodisponibilidad de metales, empleando valores experimentales y programas de simulación como visual MINTEQ y Bio-Met, en los diferentes tramos de la cuenca del Ebro. Mediante un análisis que permita conocer las especies químicas predominantes, así como su biodisponibilidad y evaluar los parámetros fisicoquímicos que las condicionan.

En la primera etapa se realizaron diagramas de caja para observar la distribución de los datos e identificar puntos atípicos. Respecto a esta identificación y a su ubicación sobre el mapa, se escogieron finalmente 12 estaciones de muestreo, de las 24 que hacen parte de la red de control de sustancias peligrosas, para trabajar con los simuladores. las estaciones cercanas a la ciudad de Zaragoza, Ebro_Presa Pina, Jalón_Grisén y Huerva_Fuente de la Junquera, es donde se encuentran los metales menos biodisponibles, mientras que en la estación de Ebro_Campredó es donde se encuentran más biodisponibles. Para el caso del Cu siempre está ligado con ácidos fúlvicos y compite con el Zn, el Ni y el Cd por estos sitios de unión. Para los demás metales, se tiene el As siempre en especies inorgánicas, al igual que para el Cr. Se recomienda que las mediciones sean más homogéneas, que se con mayor sensibilidad que alcancen a detectar las concentraciones de todos los metales y finalmente, que algunos organismos en la región como la CDMB también se encarguen de la especiación de los metales.

*Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Director: Luis Javier López. Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: METAL SPECIATION WATERS OF THE RIVER EBRO RIVER BASIN AND CALCULATION OF CONCENTRATION BIOAVAILABLE

*

AUTHOR: AZUCENA ANGELICA RIVERA GIRALDO **.

KEYWORDS: SPECIATION, METALS, EBRO, BIOAVAILABLE.

DESCRIPTION:

Based on the Water Framework Directive 2000/60 / EC Ebro Hydrographic Confederation (CHE) with the TecnATox group Universitat Rovira i Virgili conducting an investigation regarding metal bioavailability study using experimental and simulation programs as visual MINTEQ and Bio-Met, in different sections of the Ebro basin. Through an analysis charting the predominant chemical species and assess their bioavailability and physicochemical parameters that condition.

In the first stage box plots are performed to observe the distribution of data and identify outliers. Regarding this identification and its location on the map, finally sampling 12 stations, 24 of which are part of the network control of hazardous substances, to work with the simulators were chosen. station near the city of Zaragoza, Ebro_Presa Pina, Jalón_Grisén and Huerva_Fuente de la Junquera, is where the less bioavailable metals, while Ebro_Campredó station is where more bioavailable. In the case of Cu it is always linked with fulvic acids and competes with Zn, Ni and Cd by these binding sites. For other metals, it has always As inorganic species, like for Cr. It is recommended that the measurements are more homogeneous, that is they reach more sensitively detect concentrations of all metals and finally, that some agencies in the region as CDMB also take care of the speciation of metals.

* Bachelor Thesis

** Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Director: Luis Javier López. Ph.D.

INTRODUCCIÓN

La presencia de metales en fuentes hídricas puede deberse a procesos naturales, o puede tener también un origen antropogénico. Debido a que la producción industrial ha venido creciendo de manera significativa, los metales terminan acumulándose en sedimentos y bioacumulándose en la biota acuática a través de las diferentes cadenas tróficas (Schilerman *et al.* 1999). Las trazas de metal que se encuentran presentes en el medio acuático puede tener un efecto perjudicial hacia el ecosistema, por lo que es importante conocer su biodisponibilidad y como entró a este sistema (Gay & Maher 2003).

A partir del año 2000, la Unión Europea ha desarrollado la Directiva Marco del Agua (DMA, Directiva 2000/60/CE) para establecer un marco comunitario para la protección del agua y su gestión. Según lo que esta política de aguas establece, se deben determinar las concentraciones biodisponibles por medio de modelos adecuados de biodisponibilidad.

La cuenca del río Ebro está localizada en el noreste de España y comprende el río más largo de la Península Ibérica en términos de flujo de descarga. Posee un área húmeda de 320km² que tiene un valor ecológico muy importante en la región mediterránea occidental. La actividad económica más importante de la cuenca es la agricultura, siendo los viñedos y cultivos de cereales y frutas los que se encuentran en mayor cantidad (Kuzmanović *et al.* 2015).

En el último siglo, se ha registrado una disminución de agua del 40% en el cauce del río Ebro debido al aumento de tierra trabajada y la disminución de las lluvias. Sin embargo, la población crece cada día más y numerosas industrias se han localizado en la zona norte y centro, alrededor de grandes ciudades como Zaragoza, Pamplona y Lleida, lo que hace que el río reciba toda la contaminación

urbana proveniente de efluentes de descarga de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Kuzmanović *et al.* 2015).

Según las condiciones ambientales, las trazas de metales presentes en el río pueden estar presentes en diferentes formas como: iones libres, complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos y asociaciones con coloides y partículas. Los cuales determinan su biodisponibilidad y toxicidad en los ecosistemas (van den Berg *et al.* 1987). Diversos estudios ya han demostrado que la biodisponibilidad de ciertas trazas de elementos se correlaciona con la concentración de iones metálicos inorgánicos o libres (Lorenzo *et al.* 2002).

En la actualidad, existen modelos de especiación química para aguas que permiten predecir las formas metálicas en equilibrio mediante el uso de constantes termodinámicas. Estos modelos requieren la entrada de datos relevantes para el sistema, que cambian según el programa. Entre los programas de especiación más comúnmente utilizados tenemos: MINEQL+(Schecher & McAvoy 1992), WHAM7 (Tipping 1994), MINTEQA2 (Brown 1987), CHESS, PHREEQC, WATEQ4F, HydroQual entre otros.

Otro tipo de modelos son los llamados BLM “Modelo de Ligando Biótico”, que predicen la toxicidad aguda para organismos acuáticos, sobre la base de factores físicos y químicos que afectan la especiación, formación de complejos, y la competencia de los metales para la interacción con el ligando biótico (Peters *et al.* 2011).

El objetivo de este trabajo es contribuir al desarrollo del estudio de biodisponibilidad de metales, empleando valores experimentales y software libre (As, Cr, Se, Ni, Zn, Cu, Cd, Pb y Hg), en los diferentes tramos de la cuenca del Ebro que lidera la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE), junto con el Centro de Tecnología Ambiental, Alimentaria y Toxicología (TecnATox) de la Universitat

Rovira i Virgili (URV) de Tarragona, España, mediante un análisis que permita conocer las especies químicas predominantes, así como su biodisponibilidad y evaluar los parámetros fisicoquímicos que las condicionan aplicando los modelos de especiación adecuados.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 DIRECTIVA MARCO DEL AGUA 2000/60/CE

La Unión Europea (UE) ha establecido un marco común para la protección y la gestión del agua, (incluyendo aguas superficiales, subterráneas, de transición y costeras) cuyos objetivos son proteger y recuperar los ecosistemas acuáticos, así como garantizar a largo plazo una utilización sostenible del agua a las personas, las empresas y la naturaleza.

Los Estados miembros deben designar a una autoridad competente (la Confederación Hidrográfica del Ebro, CHE) para la aplicación de las normas previstas en la presente Directiva Marco en el seno de cada demarcación hidrográfica (Unión Europea, 2000).

En el Real Decreto 60/2011 se fijan objetivos en las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Allí se encuentra tanto la concentración media anual de las sustancias prioritarias y preferentes (ver Tabla 1.), seleccionadas así, por presentar un riesgo significativo para las aguas superficiales españolas debido a su especial toxicidad, persistencia y bioacumulación o por la importancia de su presencia en el medio acuático (Oficial del Estado, 2011).

Tabla 1. Límites en la Norma de Calidad Ambiental

Sustancia	Media Anual [$\mu\text{g/L}$]
Cadmio y sus compuestos	0,15
Plomo y sus compuestos	7,2
Mercurio y sus compuestos	0,05
Níquel y sus compuestos	20
Arsénico	50
Cobre	120
Cromo VI	5
Selenio	1
Zinc	500

1.2 MODELOS DE ESPECIACIÓN

En esta etapa se muestra una revisión bibliográfica, donde se describe de forma general el alcance, modo de operación, y variables de entrada y salida de los *software* empleados para calcular las especies químicas en aguas superficiales, suelos y aguas marinas; así como su biodisponibilidad.

En la literatura se encuentran suficientes modelos para la especiación en diferentes tipos de matrices (suelos, aguas superficiales y marinas). Para especiación en agua dulce los modelos que describen la influencia de los procesos o reacciones de los contaminantes principalmente usados son: PHREEQC (Parkhurst 1999), WATEQ4F (Ball & Nordstrom 1991), CHESS (Santore & Driscoll 1995), MINTEQA2 (Allison *et al.* 1991), WHAM (Tipping 1994), MINEQL+ (Schecher & McAvoy 1992), HydroQual (O'Connor *et al.* 1971) y Bio-Met (<http://bio-met.net/>).

Si bien, los simuladores mencionados anteriormente no corresponden a todos los *software* empleados para modelar la especiación en sistemas acuosos, sí hacen parte de los más empleados a nivel internacional. Así mismo, con fines en centrar la discusión en aquellos que tendrán mayor aplicación en el caso particular de la cuenca del Ebro, se mencionarán solamente MINTEQA2 y Bio-Met (Para mayor información sobre los demás paquetes comerciales remítase al Anexo A).

1.2.1 visual MINTEQ. Desarrollado en el año 2000 por el Dr. Gustafsson, este programa está basado en el código original de MINTEQA2 (<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.html>), otro simulador de especiación. Sin embargo, visual MINTEQ tiene ventajas cuando se le compara con MINTEQA2. Su presentación es mucho más interactiva y se puede instalar fácilmente sin importar la plataforma de Windows a emplear (Gustafsson 2000). Es un modelo de especiación en equilibrio y además es de uso libre; perteneciente a la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) (Allison *et al.*

1991). Disponible en: <http://www2.epa.gov/exposure-assessment-models/mintega2>.

El programa posee diferentes cuadros de diálogo donde se puede ingresar la temperatura, el pH, la fuerza iónica y la alcalinidad. Adicional a esto, se ingresan todos los componentes por medio de una lista especificando previamente las unidades. El programa dará resultados sin importar la cantidad de componentes que le sean ingresados; sin embargo, entre más componentes se especifiquen, más confiables serán sus resultados, pues se estará teniendo en cuenta un mayor número de interacciones. Se ve obstaculizado por su base de datos limitada sobre la cual basa sus predicciones (Guthrie *et al.* 2005; Guéguen *et al.* 2004). Al finalizar, el programa permite exportar los datos a una hoja de Excel® donde se observan las diferentes especies con su concentración respectiva.

1.2.2 Bio-Met. Es un recurso en línea gratuito para evaluar la biodisponibilidad de los metales en un medio acuático dulce, teniendo en cuenta la Directiva Marco del Agua de la UE. El programa de bio-met trabaja actualmente con modelos de especiación que incluyen cobre, níquel y zinc, pero puede ampliarse en el futuro para incluir otros metales (<http://bio-met.net/>).

Como datos de entrada es necesario el pH, el carbono orgánico disuelto (DOC) y la concentración de Ca o dureza. Parámetros como la alcalinidad, el carbón inorgánico disuelto y la temperatura tienen un impacto moderado/bajo en la biodisponibilidad de los metales con los que trabaja el programa, por tanto, no son necesarios para la simulación. Entre sus bases de datos el programa cuenta con el valor genérico de biodisponibilidad (Generic EQS) para cada metal validado, que corresponde a los mg/l biodisponibles del metal en condiciones sensibles, es decir, de máxima biodisponibilidad.

Al final, el programa mostrará una tabla con la concentración calculada del metal disuelto según las condiciones del agua de la muestra (Local EQS), este valor es equivalente al Generic EQS. Seguidamente muestra un valor menor o igual a uno (BioF) que corresponde a la relación entre Local EQS y Generic EQS. Si este valor es igual a uno, entonces el metal está 100% biodisponible. Por último, un término que indica la concentración de metal biodisponible en el cuerpo de agua, según el porcentaje de BioF calculado anteriormente y una nota para los valores calculados con parámetros que se encuentren por fuera de los límites validados para el programa (Bio-met.net 2013).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDIO

El Ebro es el río más caudaloso de España (caudal de 400 m³/s). Su cauce recorre desde el noreste de España hasta el Mar Mediterráneo (930 km de longitud) formando un delta de 330 km². Sin embargo, el área total de la cuenca corresponde a 85.820 km², dentro de la cual viven 3,25 millones de personas. Así es que la cuenca recibe toda la carga de metales pesados provenientes de las actividades antropogénicas (agricultura, industria y urbe) (Suárez-Serrano *et al.* 2010).

La cuenca del Ebro es también dominada por las actividades industriales que se concentran en las principales ciudades a su alrededor, como son, Zaragoza, Vitoria, Pamplona, Logroño, Huesca, Lleida y Tarragona (Flix), las cuales han causado grandes problemas de contaminación (Terrado *et al.* 2006).

2.2 BASES DE DATOS

Para este estudio se cuenta con la base de datos de 6 años (2005-2007, 2012-2014) de la Red de Control de Sustancias Peligrosas (RCSP), que forma parte de las redes de medida pertenecientes a la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE). En este caso, red de Control del Estado Masas de Agua Superficiales (CEMAS).

Para el caso de estudio que se abordará en este trabajo se tendrá en cuenta únicamente la concentración total de algunos metales pesados (As, Cr, Se, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) y de los parámetros fisicoquímicos que condicionan su presencia en diferentes especies, los cuales se especifican en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros comunes utilizados en los simuladores

Factor	Unidades	Factor	Unidades
Alcalinidad	mg/L CO ₃ Ca	Mercurio	mg/L
Arsénico	mg/L	Níquel	mg/L
Cadmio	mg/L	pH	--
Cobre	mg/L	Plomo	mg/L
Cromo	mg/L	Selenio	mg/L
DOC	mg/L	Temp. H2O	°C
		Zinc	mg/L

2.3 TRATAMIENTO DE DATOS

Con la ayuda del módulo estadístico XL-STAT (Addinsoft. 2009), una aplicación de análisis de datos y estadística para Microsoft Excel®, se realizaron 27 representaciones en diagrama de caja (Simpson *et al.* 1988) que corresponden a los nueve metales de estudio en cada base de datos por separado: agua, sedimento y biota.

Esta técnica estadística se usa con el fin de tener una visión general de la distribución de los datos y lograr identificar las estaciones que posean valores atípicos en la concentración de los metales. Aunque este gráfico se realiza en las tres bases de datos, la muestra de agua contiene los de mayor importancia, pues los simuladores que se escogerán sólo trabajan con la especiación de metales en agua dulce. Las otras dos muestras sirven para caracterizar la estación de muestreo y definir si presenta valores atípicos que deban ser tenidos en cuenta en la selección.

Es importante también seleccionar las estaciones de muestreo de tal forma que queden repartidas geográficamente, así que su posición en la cuenca será un parámetro más que se deba tener en cuenta para la selección final de las estaciones con las que se trabajará.

2.4 SELECCIÓN DE MODELO

Se realizó un estudio de los diferentes modelos existentes (WHAM7, MINEQL+, visual MINTEQ, CHESS, PHREEQC, WATEQ4F, MLB Bio-Met e HydroQual). Se analizó la base teórica de cada uno de ellos, también los requisitos en cuanto a los parámetros de entrada y de salida. En consideración a lo expuesto anteriormente, se estructura una matriz de valoración con seis categorías de diferente porcentaje que se calificarán de cero (0) a diez (10) en cada caso:

- Tipo de *software* (16%): si es de uso libre tendrá la más alta puntuación y en el caso en que se deba pagar para obtener el programa la puntuación será de cero (0).

Nota: Si se debe pagar para el uso del simulador, pero la licencia ya había sido comprada para el uso en proyectos anteriores, se dará un siete (7).

- Intervalo de aplicación (20%): si el simulador ha sido desarrollado y mayormente usado para agua dulce la calificación será completa, pero si ha sido inspirado para agua salada o suelos, la calificación será de cero (0).
- Tipo de variables de entrada (10%): se debe recordar que se cuenta con datos experimentales en cada estación de muestreo, así que si las entradas corresponden a algunos de los datos que ya se tienen la puntuación será diez (10), pero si se deben calcular o buscar en la literatura algunas constantes o modelos para obtener una buena simulación, entonces la puntuación disminuirá de manera proporcional al número de variables consultadas o calculadas.
- Tipo de variables de salida (20%): es necesario que el simulador muestre las diferentes especies de los metales y la biodisponibilidad de éstos, en ese caso se darán todos los puntos; pero si sólo muestra alguno de estos dos aspectos, entonces sólo se dará la mitad.
- Cantidad de elementos validados (20%): el estudio se pretende hacer con nueve metales diferentes, así que el simulador que haya sido validado para todos estos tendrá una puntuación de diez (10), de lo contrario la puntuación será proporcional al número de elementos validados.

- Velocidad de cómputo (14%): es importante que el simulador utilizado no sobrepase la capacidad del procesador de un computador común, pues es ahí donde se va a utilizar. Si cumple con estos requisitos la puntuación será de diez (10), por el contrario, si es necesario un computador con un procesador mucho mejor para que el simulador funcione correctamente la puntuación bajará.

Todas las categorías serán normalizadas antes de ser sumadas. De esta forma, la puntuación más alta sería de 1000 y sólo se escogerán los dos programas con mejor puntuación.

2.5 APLICACIÓN DE MODELO

Teniendo en cuenta el/los modelo(s) seleccionado(s) con la metodología presentada en la sección anterior, se procederá a su utilización junto con las estaciones destacadas del tratamiento de datos históricos a través de la Cuenca del Ebro.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

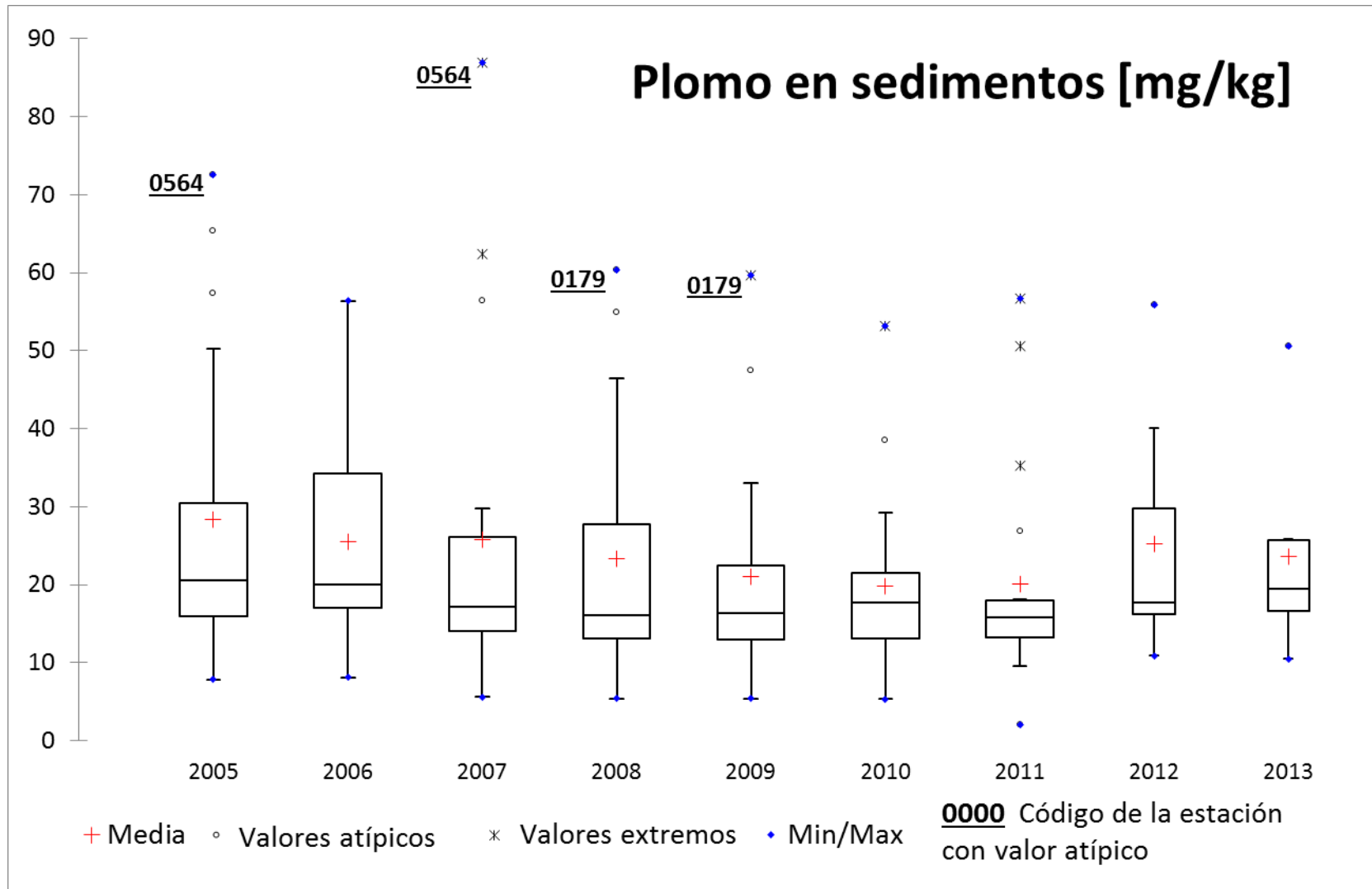
3.1 SELECCIÓN DE ESTACIONES DE MUESTREO

Se analizan las tres matrices de datos por separado; agua, sedimento y biota. Con los diagramas de caja, se puede identificar cuáles son las estaciones que presentan valores atípicos en la concentración de metales, además de tener en cuenta su ubicación geográfica y la proximidad con las diferentes industrias de algunas ciudades.

La Figura 1, muestra un diagrama de caja de las mediciones de la concentración de plomo en la muestra de sedimento. Como esta existen otras gráficas similares, donde se observa la distribución de los datos en los nueve metales de estudio para las tres matrices. Sin embargo, solo se muestra este diagrama a modo de ejemplo. Si se quiere ampliar la información respecto a los demás diagramas, remítase al Anexo B. En cada diagrama se resaltan los códigos de las estaciones que presentan valores atípicos que deben ser tenidos en cuenta más adelante.

Los diagramas del mercurio, se agruparon aparte con el fin de observar de una mejor manera que no hay distribución de puntos en la muestra de agua, es decir, todas las mediciones corresponden al mismo valor. Esto se debe a que el límite de detección del instrumento de medida para el mercurio no era lo suficientemente sensible, por tanto, la medición de concentración resultaba ser el límite inferior de detección del instrumento empleado, es decir, 6×10^{-6} . Entonces, como no se cuenta con valores precisos de la concentración de mercurio en la muestra de agua, no se pueden hacer análisis de este metal. Cabe recordar que la muestra de agua es la más importante de las tres matrices, pues los simuladores que se emplearán son usados en este ámbito.

Figura 1. Diagrama de caja para la concentración de Plomo



Por tanto, se decide trabajar únicamente con los ocho metales restantes. Sin embargo, las muestras de mercurio en sedimento y biota, sí pueden ayudar a seleccionar las estaciones de muestreo con las que se trabajará más adelante.

3.1.1 Selección final de datos. En la Tabla 3, se observan cuáles son las estaciones que presentan valores atípicos (VA). Estos se simbolizan con la letra A, S y/o B, según la matriz en la que se encuentran, agua, sedimento y/o biota, respectivamente. Los VA encontrados en el agua son comparados con los límites permitidos para cada metal (ver sección 1.1), se resaltan con negrita aquellos puntos donde la presencia del metal supera los límites permitidos.

De esta forma se tendrían inicialmente 15 estaciones de muestreo seleccionadas. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las estaciones escogidas deben estar distribuidas por toda la cuenca. Es por esto que 0564 Zadorra_Salvatierra y 1306 Ebro_Ircio son descartadas, pues se encuentran muy próximas a las estaciones de 0179 Zadorra_Vitoria y 0001 Ebro_Miranda, respectivamente. En el caso de la estación 3028 Ebro_Benissanet, que también es descartada, sólo se cuentan con datos experimentales a partir del 2012, lo cual no es suficiente para su estudio.

Otro punto importante es en la ciudad de Zaragoza, la 5ª más poblada de España (Nacional de Estadística 2014), que presenta una gran cantidad de VA en la estación 0565 Huerva_Fuente de la Junquera, adicionalmente allí no se encontró muestra de biota para estudio. Es por esto que se decide seleccionar solo dos estaciones alrededor de esta, 0087 Jalón_Grisén y 0211 Ebro_Presa Pina; una porque tiene gran cantidad de VA y la otra porque aunque no presenta ningún VA, está ubicada sobre el cauce principal del río Ebro, justo después de la ciudad de Zaragoza.

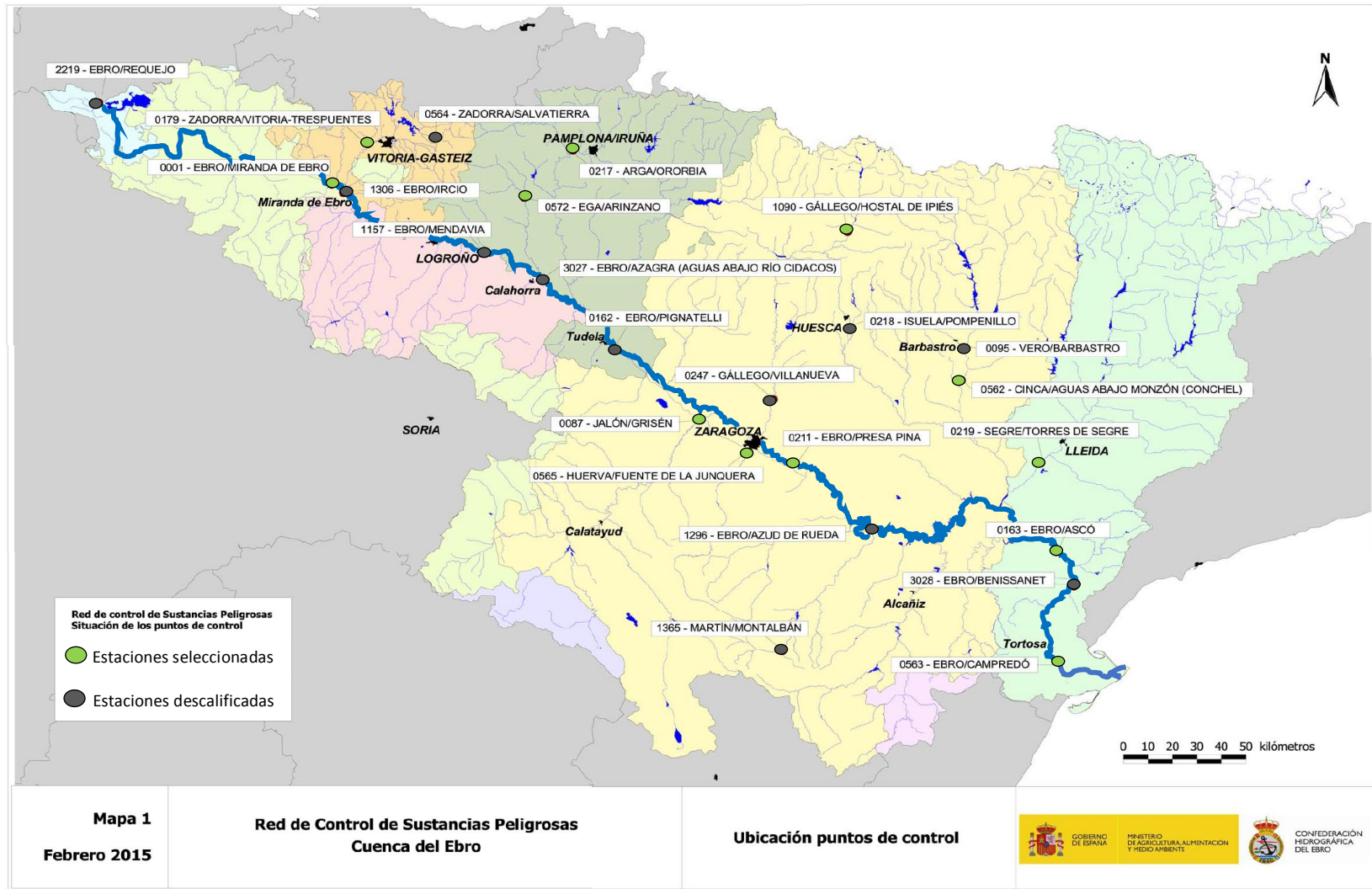
Tabla 3. Valores Atípicos en las estaciones de muestreo

CÓD.	ESTACIÓN	VALORES ATÍPICOS (VA)								
		As	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
0001.	Ebro_Miranda	A	S	S	A/B				B	
0087.	Jalón_Grisén	A		A		B	A			
0095.	Vero_Barbastro									
0162.	Ebro_Pignatelli									
0163.	Ebro_Ascó	S						A	B	
0179.	Zadorra_Vitoria			S		A/S	S	S/B	A/S	S
0211.	Ebro_Presa pina									
0217.	Arga_Ororbia				S				A	
0218.	Isuela_Pompenillo									
0219.	Segre_Torres del Segre	A		A				B	B	
0247.	Gállego_Villanueva						B	B		
0562.	Cinca_Monzón	S			A			B		B
0563.	Ebro_Campredó	A								
0564.	Zadorra_Salvatierra				S		S			
0565.	Huerta_Fuente de la J.			A/S		A/S		S	A/S	
0572.	Ega_Arizano				B	B				
1090.	Gállego_Hostal de Ipiés	B			A					B
1157.	Ebro_Medavia									
1296.	Ebro_Azud de Rueda									
1306.	Ebro_Ircio			B						
1365.	Martín_Montalbán									
2219.	Ebro_Requejo									
3027.	Ebro_Azagra									
3028.	Ebro_Benissanet							A		S

A = Agua S = Sedimento B = Biota

Finalmente se determina trabajar los modelos de especiación en las 12 estaciones seleccionadas con verde de la Figura 2. 0001 Ebro_Miranda, 0087 Jalón_Grisén, 0163 Ebro_Ascó, 0179 Zadorra_Vitoria, 0211 Ebro_Presa Pina, 0217 Arga_Ororbia, 0219 Segre_Torres del Segre, 0562 Cinca_Monzón, 0563 Ebro_Campredó, 0565 Huerta_Fuente de la Junquera, 0572 Ega_Arizano, 1090 Gállego_Hostal de Ipiés.

Figura 2. Estaciones de Muestreo Seleccionadas



3.2 SELECCIÓN DEL MODELO

Con la matriz de valoración especificada anteriormente (véase Sección 2.4) se realiza una tabla donde se da puntaje a cada simulador según los diferentes criterios (ver Tabla 4.). Finalmente se trabajará con los dos que obtengan mayor puntaje, es decir, visual MINTEQ y Bio-Met, respectivamente.

Tabla 4. Matriz de valoración

Nombre	%	PHREEQC	WATEQ4F	CHESS	visual MINTEQ	WHAM	MINEQL+	Hydro Qual	Bio-Met
Tipo de <i>software</i>	16	10	10	10	10	0	7	0	10
Rango de aplicación	20	0	0	0	10	10	10	10	10
Tipo de variables de entrada	10	10	10	6	10	10	6	10	10
Tipo de variables de salida	20	5	5	5	5	5	5	5	5
Cantidad de elementos validados	20	10	10	10	10	10	10	5	5
Velocidad de cómputo	14	-	-	-	8	8	5	10	10
Total	100	560	560	520	872	712	742	640	800

3.3 PRUEBA DE PROGRAMAS

3.3.1 Bio-Met. Con esta herramienta de Excel® se realiza una prueba de porcentaje de biodisponibilidad diferente para cada estación, cabe recordar que uno de los datos de entrada de Bio-Met es el DOC y sólo 8 de las 12 estaciones seleccionadas tienen un valor numérico para este parámetro. Luego solo en 8 estaciones se podrá usar este programa. Cada prueba muestra seis resultados distintos respecto a cada año de estudio.

Se debe tener en cuenta que los porcentajes de biodisponibilidad no son totalmente confiables cuando los valores del pH o de la concentración de Ca se encuentran fuera del intervalo en el que se ha validado el programa, en este caso el programa muestra una nota de advertencia. Aun así, en la Figura 3. se muestran todos los resultados de biodisponibilidad. Se aprecia claramente que para las estaciones de Ebro_Campredó y Ebro_Ascó que se ubican sobre el cauce principal del río los metales se encuentran mucho más biodisponibles.

Se debe recordar que no se tienen datos de los años 2008, 2009, 2010 y 2011, es por esto que en la figura se ve un tramo en blanco durante esos años. Para más información respecto a la parte gráfica de Bio-Met, consultar el Anexo C.

3.3.2 visual MINTEQ. Se aplica el programa para las 12 estaciones seleccionadas, en los 6 años que se tienen las muestras. Cabe aclarar que por cada metal de estudio se pueden presentar al menos 25 especies distintas, es por esto que solo se tendrá en cuenta aquellas que tengan una presencia mayor. En la tabla 5, se encuentran los porcentajes de las especies más representativas de cada metal en las diferentes estaciones y en el anexo D, a manera de ejemplo algunas capturas de pantalla acerca del funcionamiento del programa.

Teniendo en cuenta estos resultados, se realiza una matriz de correlaciones para las especies de cada metal y los distintos parámetros fisicoquímicos medidos, con el fin de conocer si existe una relación lineal entre ellos. En el Anexo E. se muestran únicamente las correlaciones más significativas para la especiación de cada metal. De forma general, se observa que ninguna de las correlaciones es realmente cercana a uno. Esto puede ser debido a la cantidad de parámetros fisicoquímicos medidos y/o a la falta de uniformidad en los datos, pues los parámetros no fueron los mismos para todos los años.

Figura 3. Porcentaje de Biodisponibilidad en Bio-Met

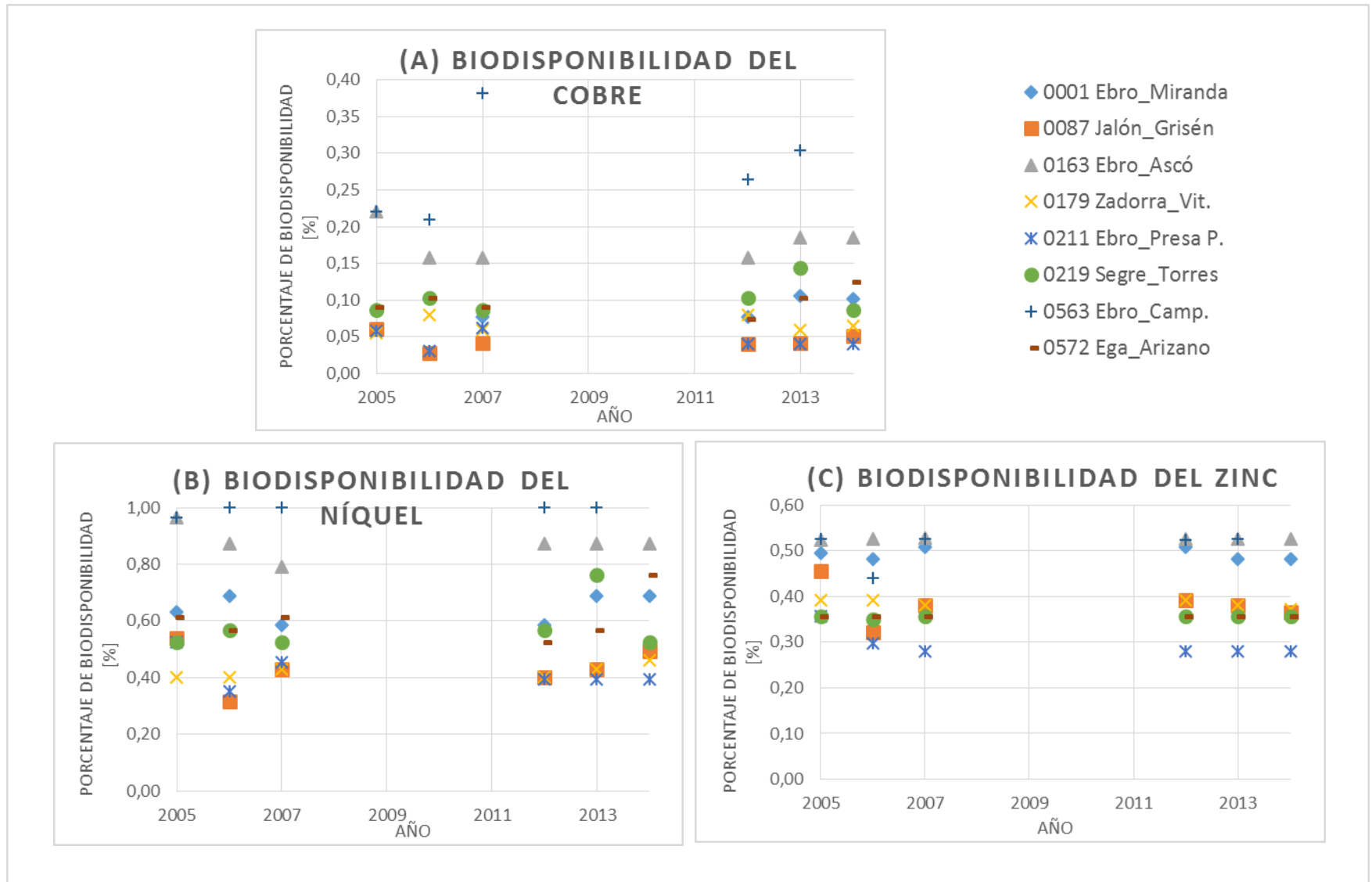


Tabla 5. Resultados visual MINTEQ

AÑO	0001 Ebro_Miranda		0087 Jalón_Grisén		0163 Ebro_Ascó		0179 Zadorra_Vit.		0211 Ebro_Presa P.		0219 Segre_Torres	
	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%
2005	H2AsO4-	11.096	H2AsO4-	14.188	H2AsO4-	5.183	H2AsO4-	23.591	H2AsO4-	6.925	H2AsO4-	8.085
	HAsO4-2	88.892	HAsO4-2	85.803	HAsO4-2	94.784	HAsO4-2	76.405	HAsO4-2	93.052	HAsO4-2	91.895
	CdSO4 (aq)	7.123	/FA2Cd(aq)	12.273	CdSO4 (aq)	17.759	CdHPO4 (aq)	7.051	CdSO4 (aq)	16.046	CdSO4 (aq)	13.560
	Cd+2	35.597	Cd+2	31.047	/FA2Cd(aq)	23.049	/FA2Cd(aq)	10.730	Cd+2	26.637	Cd+2	25.337
	/FA2Cd(aq)	45.645	CdSO4 (aq)	32.150	Cd+2	35.968	Cd+2	60.007	/FA2Cd(aq)	34.658	/FA2Cd(aq)	48.682
	/FA2CuOH(aq)	47.226	/FA2CuOH(aq)	41.981	/FA2Cu(aq)	32.767	/FA2CuOH(aq)	28.223	/FA2Cu(aq)	39.937	/FA2Cu(aq)	43.518
	/FA2Cu(aq)	52.634	/FA2Cu(aq)	57.494	/FA2CuOH(aq)	66.764	/FA2Cu(aq)	70.999	/FA2CuOH(aq)	59.897	/FA2CuOH(aq)	56.348
	CaCrO4 (aq)	22.106	CaCrO4 (aq)	31.127	CaCrO4 (aq)	27.847	CaCrO4 (aq)	29.484	CaCrO4 (aq)	30.104	CaCrO4 (aq)	28.017
	CrO4-2	74.524	CrO4-2	64.554	CrO4-2	69.981	CrO4-2	64.055	CrO4-2	66.738	CrO4-2	69.493
	/FANI+(aq)	18.422	NiSO4 (aq)	36.273	NiSO4 (aq)	19.235	/FANI+(aq)	14.202	NiSO4 (aq)	23.963	NiSO4 (aq)	20.278
	Ni+2	54.464	Ni+2	39.500	Ni+2	45.537	Ni+2	60.972	Ni+2	45.309	Ni+2	44.338
	PbCO3 (aq)	2.969	PbCO3 (aq)	11.918	PbCO3 (aq)	11.425	PbCO3 (aq)	7.371	PbCO3 (aq)	5.840	PbCO3 (aq)	5.144
	/FA2Pb(aq)	95.886	/FA2Pb(aq)	82.381	/FA2Pb(aq)	85.698	/FA2Pb(aq)	88.223	/FA2Pb(aq)	92.318	/FA2Pb(aq)	93.384
	SeO3-2	23.547	SeO3-2	18.614	SeO3-2	41.487	SeO3-2	10.895	SeO3-2	33.849	SeO3-2	30.604
	HSeO3-1	76.452	HSeO3-1	81.386	HSeO3-1	58.513	HSeO3-1	89.104	HSeO3-1	66.151	HSeO3-1	69.396
	ZnSO4 (aq)	6.721	ZnCO3 (aq)	9.137	ZnCO3 (aq)	9.137	ZnSO4 (aq)	5.658	ZnCO3 (aq)	11.875	ZnCO3 (aq)	12.207
ZnCO3 (aq)	7.815	/FA2Zn(aq)	10.962	/FA2Zn(aq)	10.962	ZnCO3 (aq)	6.970	ZnSO4 (aq)	17.601	ZnSO4 (aq)	13.938	
Zn+2	35.458	Zn+2	34.783	Zn+2	34.783	/FA2Zn(aq)	14.032	Zn+2	30.482	Zn+2	27.810	
/FA2Zn(aq)	43.314	ZnSO4 (aq)	34.825	ZnSO4 (aq)	34.825	Zn+2	62.511	/FA2Zn(aq)	32.509	/FA2Zn(aq)	38.715	
2006	H2AsO4-	8.955	H2AsO4-	19.863	H2AsO4-	7.566	H2AsO4-	19.490	H2AsO4-	11.515	H2AsO4-	5.256
	HAsO4-2	91.029	HAsO4-2	80.131	HAsO4-2	92.411	HAsO4-2	80.504	HAsO4-2	88.472	HAsO4-2	94.713
	CdSO4 (aq)	6.674	CdCl+	11.108	CdSO4 (aq)	18.550	CdHPO4 (aq)	5.608	CdSO4 (aq)	13.975	CdSO4 (aq)	11.051
	Cd+2	30.600	CdSO4 (aq)	33.394	/FA2Cd(aq)	30.458	/FA2Cd(aq)	22.471	Cd+2	22.151	Cd+2	17.306
	/FA2Cd(aq)	52.156	Cd+2	35.711	Cd+2	30.935	Cd+2	50.601	/FA2Cd(aq)	45.937	/FA2Cd(aq)	60.928
	/FA2Cu(aq)	47.323	/FA2CuOH(aq)	31.410	/FA2Cu(aq)	43.072	/FA2CuOH(aq)	32.693	/FA2CuOH(aq)	46.703	/FA2Cu(aq)	32.364
	/FA2CuOH(aq)	52.569	/FA2Cu(aq)	66.819	/FA2CuOH(aq)	56.700	/FA2Cu(aq)	66.962	/FA2Cu(aq)	53.207	/FA2CuOH(aq)	67.555
	CaCrO4 (aq)	20.319	CaCrO4 (aq)	31.986	CaCrO4 (aq)	26.999	CaCrO4 (aq)	27.633	CaCrO4 (aq)	29.523	CaCrO4 (aq)	30.962
	CrO4-2	76.855	CrO4-2	62.208	CrO4-2	69.894	CrO4-2	66.850	CrO4-2	66.156	CrO4-2	67.349
	/FANI+(aq)	18.034	NiSO4 (aq)	33.604	NiSO4 (aq)	23.780	/FANI+(aq)	15.960	NiSO4 (aq)	24.369	NiSO4 (aq)	21.925
	Ni+2	53.419	Ni+2	40.998	Ni+2	47.013	Ni+2	58.684	Ni+2	44.194	Ni+2	39.944
	PbCO3 (aq)	2.923	PbCO3 (aq)	12.283	PbCO3 (aq)	7.875	PbCO3 (aq)	4.860	PbCO3 (aq)	3.044	PbCO3 (aq)	4.435
	/FA2Pb(aq)	96.063	/FA2Pb(aq)	79.101	/FA2Pb(aq)	89.659	/FA2Pb(aq)	92.646	/FA2Pb(aq)	95.630	/FA2Pb(aq)	94.417
	SeO3-2	28.094	SeO3-2	13.330	SeO3-2	32.348	SeO3-2	13.615	SeO3-2	22.690	SeO3-2	41.049
	HSeO3-1	71.906	HSeO3-1	86.668	HSeO3-1	67.652	HSeO3-1	86.384	HSeO3-1	77.310	HSeO3-1	58.951
	ZnSO4 (aq)	6.496	ZnCO3 (aq)	6.560	ZnCO3 (aq)	6.560	ZnSO4 (aq)	5.234	ZnCO3 (aq)	7.250	ZnSO4 (aq)	11.835
ZnCO3 (aq)	8.289	/FA2Zn(aq)	7.063	/FA2Zn(aq)	7.063	ZnCO3 (aq)	7.458	ZnSO4 (aq)	17.352	ZnCO3 (aq)	12.899	
Zn+2	31.438	ZnSO4 (aq)	35.576	ZnSO4 (aq)	35.576	/FA2Zn(aq)	24.249	Zn+2	28.806	Zn+2	19.690	
/FA2Zn(aq)	46.953	Zn+2	39.745	Zn+2	39.745	Zn+2	53.208	/FA2Zn(aq)	40.038	/FA2Zn(aq)	48.120	
2007	H2AsO4-	13.118	H2AsO4-	13.404	H2AsO4-	9.607	H2AsO4-	16.186	H2AsO4-	3.720	H2AsO4-	6.701
	HAsO4-2	86.872	HAsO4-2	86.585	HAsO4-2	90.376	HAsO4-2	83.807	HAsO4-2	96.232	HAsO4-2	93.275
	CdSO4 (aq)	7.264	/FA2Cd(aq)	21.488	/FA2Cd(aq)	19.725	CdSO4 (aq)	4.475	CdSO4 (aq)	8.823	CdSO4 (aq)	14.073
	Cd+2	36.602	CdSO4 (aq)	27.628	CdSO4 (aq)	20.572	/FA2Cd(aq)	33.430	Cd+2	14.544	Cd+2	24.136
	/FA2Cd(aq)	44.281	Cd+2	28.390	Cd+2	38.591	Cd+2	43.244	/FA2Cd(aq)	61.816	/FA2Cd(aq)	48.708
	/FA2CuOH(aq)	41.773	/FA2CuOH(aq)	42.429	/FA2Cu(aq)	48.907	/FA2CuOH(aq)	37.942	/FA2Cu(aq)	26.479	/FA2Cu(aq)	37.909
	/FA2Cu(aq)	58.102	/FA2Cu(aq)	57.289	/FA2CuOH(aq)	50.674	/FA2Cu(aq)	61.843	/FA2CuOH(aq)	73.460	/FA2CuOH(aq)	61.950
	CaCrO4 (aq)	20.582	CaCrO4 (aq)	32.399	CaCrO4 (aq)	26.691	CaCrO4 (aq)	28.085	CaCrO4 (aq)	28.834	CaCrO4 (aq)	30.027
	CrO4-2	75.358	CrO4-2	63.497	CrO4-2	69.844	CrO4-2	67.398	CrO4-2	68.519	CrO4-2	67.927
	/FANI+(aq)	17.920	NiSO4 (aq)	33.376	NiSO4 (aq)	22.344	/FANI+(aq)	16.232	NiSO4 (aq)	21.377	NiSO4 (aq)	21.044
	Ni+2	56.315	Ni+2	39.530	Ni+2	49.246	Ni+2	57.573	Ni+2	40.569	Ni+2	41.903
	PbCO3 (aq)	2.739	PbCO3 (aq)	8.032	PbCO3 (aq)	9.136	PbCO3 (aq)	4.094	PbCO3 (aq)	4.301	PbCO3 (aq)	5.435
	/FA2Pb(aq)	95.996	/FA2Pb(aq)	88.225	/FA2Pb(aq)	87.747	/FA2Pb(aq)	94.159	/FA2Pb(aq)	94.470	/FA2Pb(aq)	93.132
	SeO3-2	20.339	SeO3-2	19.872	SeO3-2	26.794	SeO3-2	16.490	SeO3-2	49.811	SeO3-2	34.941
	HSeO3-1	79.661	HSeO3-1	80.127	HSeO3-1	73.206	HSeO3-1	83.509	HSeO3-1	50.189	HSeO3-1	65.059
	ZnCO3 (aq)	6.643	ZnCO3 (aq)	9.117	ZnCO3 (aq)	9.117	ZnSO4 (aq)	4.572	ZnSO4 (aq)	10.457	ZnCO3 (aq)	13.561
ZnSO4 (aq)	7.364	/FA2Zn(aq)	17.543	/FA2Zn(aq)	17.543	ZnCO3 (aq)	8.159	ZnCO3 (aq)	13.115	ZnSO4 (aq)	13.672	
Zn+2	39.313	ZnSO4 (aq)	30.519	ZnSO4 (aq)	30.519	/FA2Zn(aq)	32.277	Zn+2	18.149	Zn+2	24.868	
/FA2Zn(aq)	40.251	Zn+2	33.053	Zn+2	33.053	Zn+2	46.174	/FA2Zn(aq)	50.706	/FA2Zn(aq)	40.281	

AÑO	0001 Ebro_Miranda		0087 Jalón_Grisén		0163 Ebro_Ascó		0179 Zadorra_Vit.		0211 Ebro_Presa P.		0219 Segre_Torres	
	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%
2012	H2AsO4-	13.329	H2AsO4-	19.817	H2AsO4-	7.714	H2AsO4-	19.543	H2AsO4-	7.214	H2AsO4-	5.317
	HAsO4-2	86.661	HAsO4-2	80.177	HAsO4-2	92.263	HAsO4-2	80.451	HAsO4-2	92.764	HAsO4-2	94.650
	CdSO4 (aq)	9.772	/FA2Cd(aq)	24.772	CdSO4 (aq)	14.180	CdSO4 (aq)	5.380	CdSO4 (aq)	13.654	CdSO4 (aq)	17.245
	/FA2Cd(aq)	30.254	Cd+2	27.061	Cd+2	26.724	/FA2Cd(aq)	22.779	Cd+2	18.577	Cd+2	30.819
	Cd+2	45.442	CdSO4 (aq)	27.221	/FA2Cd(aq)	43.591	Cd+2	50.391	/FA2Cd(aq)	49.331	/FA2Cd(aq)	33.383
	/FA2CuOH(aq)	41.570	/FA2CuOH(aq)	31.738	/FA2Cu(aq)	43.403	/FA2CuOH(aq)	32.632	/FA2Cu(aq)	41.344	/FA2Cu(aq)	33.110
	/FA2Cu(aq)	58.168	/FA2Cu(aq)	68.083	/FA2CuOH(aq)	56.464	/FA2Cu(aq)	67.014	/FA2CuOH(aq)	58.578	/FA2CuOH(aq)	66.549
	CaCrO4 (aq)	21.461	CaCrO4 (aq)	31.545	CaCrO4 (aq)	26.521	CaCrO4 (aq)	28.043	CaCrO4 (aq)	30.004	CaCrO4 (aq)	28.991
	CrO4-2	74.406	CrO4-2	62.474	CrO4-2	70.507	CrO4-2	66.404	CrO4-2	66.305	CrO4-2	69.264
	/FANI+(aq)	17.361	NISO4 (aq)	34.822	NISO4 (aq)	21.597	/FANI+(aq)	16.044	NISO4 (aq)	27.272	NISO4 (aq)	18.978
	Ni+2	55.387	Ni+2	39.899	Ni+2	47.988	Ni+2	57.942	Ni+2	42.580	Ni+2	40.099
	PbCO3 (aq)	4.046	PbCO3 (aq)	5.431	PbCO3 (aq)	5.924	PbCO3 (aq)	5.039	PbCO3 (aq)	3.660	PbCO3 (aq)	8.655
	/FA2Pb(aq)	94.156	/FA2Pb(aq)	90.882	/FA2Pb(aq)	92.281	/FA2Pb(aq)	92.436	/FA2Pb(aq)	95.064	/FA2Pb(aq)	89.182
	SeO3-2	20.118	SeO3-2	13.444	SeO3-2	31.807	SeO3-2	13.621	SeO3-2	32.984	SeO3-2	41.023
	HSeO3-1	79.882	HSeO3-1	86.555	HSeO3-1	68.192	HSeO3-1	86.378	HSeO3-1	67.015	HSeO3-1	58.977
	ZnCO3 (aq)	8.015	ZnCO3 (aq)	5.997	ZnCO3 (aq)	5.997	ZnSO4 (aq)	5.355	ZnCO3 (aq)	9.176	ZnSO4 (aq)	13.344
	ZnSO4 (aq)	8.850	/FA2Zn(aq)	17.889	/FA2Zn(aq)	17.889	ZnCO3 (aq)	7.777	ZnSO4 (aq)	17.258	ZnCO3 (aq)	18.474
	/FA2Zn(aq)	31.730	ZnSO4 (aq)	32.362	ZnSO4 (aq)	32.362	/FA2Zn(aq)	24.343	Zn+2	24.654	Zn+2	25.690
	Zn+2	43.858	Zn+2	33.908	Zn+2	33.908	Zn+2	52.709	/FA2Zn(aq)	42.057	/FA2Zn(aq)	32.233
	2013	H2AsO4-	7.151	H2AsO4-	13.578	H2AsO4-	6.679	H2AsO4-	16.263	H2AsO4-	7.359	H2AsO4-
HAsO4-2		92.830	HAsO4-2	86.411	HAsO4-2	93.296	HAsO4-2	83.730	HAsO4-2	92.618	HAsO4-2	96.501
CdSO4 (aq)		7.412	CdSO4 (aq)	20.223	CdSO4 (aq)	14.030	CdSO4 (aq)	5.039	CdSO4 (aq)	8.392	CdSO4 (aq)	5.656
Cd+2		37.985	Cd+2	22.462	Cd+2	23.403	/FA2Cd(aq)	25.238	Cd+2	13.868	Cd+2	9.922
/FA2Cd(aq)		40.664	/FA2Cd(aq)	39.693	/FA2Cd(aq)	47.035	Cd+2	48.669	/FA2Cd(aq)	65.515	/FA2Cd(aq)	76.989
/FA2Cu(aq)		41.131	/FA2CuOH(aq)	42.626	/FA2Cu(aq)	38.085	/FA2CuOH(aq)	37.910	/FA2Cu(aq)	41.611	/FA2Cu(aq)	23.739
/FA2CuOH(aq)		58.671	/FA2Cu(aq)	57.255	/FA2CuOH(aq)	61.791	/FA2Cu(aq)	61.760	/FA2CuOH(aq)	58.343	/FA2CuOH(aq)	76.219
CaCrO4 (aq)		21.226	CaCrO4 (aq)	34.107	CaCrO4 (aq)	29.091	CaCrO4 (aq)	28.251	CaCrO4 (aq)	30.526	CaCrO4 (aq)	29.712
CrO4-2		76.518	CrO4-2	61.823	CrO4-2	68.250	CrO4-2	67.235	CrO4-2	65.973	CrO4-2	69.026
/FANI+(aq)		16.859	NISO4 (aq)	31.443	NISO4 (aq)	22.925	/FANI+(aq)	15.964	NISO4 (aq)	22.972	NiCO3 (aq)	24.658
Ni+2		53.834	Ni+2	40.285	Ni+2	44.612	Ni+2	57.885	Ni+2	43.848	Ni+2	37.173
PbCO3 (aq)		3.852	PbCO3 (aq)	5.033	PbCO3 (aq)	6.261	PbCO3 (aq)	5.091	PbCO3 (aq)	2.691	PbCO3 (aq)	3.821
/FA2Pb(aq)		94.979	/FA2Pb(aq)	92.724	/FA2Pb(aq)	92.070	/FA2Pb(aq)	92.738	/FA2Pb(aq)	96.443	/FA2Pb(aq)	95.234
SeO3-2		33.181	SeO3-2	19.645	SeO3-2	35.096	SeO3-2	16.388	SeO3-2	32.609	HSeO3-1	48.148
HSeO3-1		66.818	HSeO3-1	80.354	HSeO3-1	64.904	HSeO3-1	83.611	HSeO3-1	67.391	SeO3-2	51.852
ZnSO4 (aq)		6.056	ZnCO3 (aq)	8.472	ZnCO3 (aq)	8.472	ZnSO4 (aq)	4.948	ZnCO3 (aq)	8.327	ZnSO4 (aq)	6.973
ZnCO3 (aq)		10.317	ZnSO4 (aq)	25.468	ZnSO4 (aq)	25.468	ZnCO3 (aq)	8.727	ZnSO4 (aq)	11.952	Zn+2	12.941
Zn+2		32.563	/FA2Zn(aq)	28.044	/FA2Zn(aq)	28.044	/FA2Zn(aq)	27.079	Zn+2	20.853	ZnCO3 (aq)	13.295
/FA2Zn(aq)		43.047	Zn+2	29.834	Zn+2	29.834	Zn+2	49.841	/FA2Zn(aq)	53.490	/FA2Zn(aq)	58.916
2014		H2AsO4-	8.640	H2AsO4-	9.260	H2AsO4-	6.454	H2AsO4-	13.193	H2AsO4-	7.426	H2AsO4-
	HAsO4-2	91.343	HAsO4-2	90.723	HAsO4-2	93.520	HAsO4-2	86.797	HAsO4-2	92.551	HAsO4-2	93.222
	CdSO4 (aq)	3.939	Cd+2	22.592	CdSO4 (aq)	13.662	CdHPO4 (aq)	4.828	CdSO4 (aq)	14.148	CdSO4 (aq)	18.414
	Cd+2	20.068	CdSO4 (aq)	24.069	Cd+2	23.850	/FA2Cd(aq)	32.118	Cd+2	19.930	Cd+2	30.001
	/FA2Cd(aq)	68.953	/FA2Cd(aq)	32.724	/FA2Cd(aq)	46.998	Cd+2	42.368	/FA2Cd(aq)	46.834	/FA2Cd(aq)	34.633
	/FA2Cu(aq)	46.825	/FA2Cu(aq)	46.193	/FA2Cu(aq)	38.051	/FA2CuOH(aq)	43.215	/FA2Cu(aq)	41.886	/FA2Cu(aq)	38.140
	/FA2CuOH(aq)	53.125	/FA2CuOH(aq)	53.615	/FA2CuOH(aq)	61.823	/FA2Cu(aq)	56.499	/FA2CuOH(aq)	58.009	/FA2CuOH(aq)	61.577
	CaCrO4 (aq)	20.606	CaCrO4 (aq)	34.157	CaCrO4 (aq)	27.910	CaCrO4 (aq)	28.642	CaCrO4 (aq)	30.310	CaCrO4 (aq)	30.372
	CrO4-2	76.662	CrO4-2	62.802	CrO4-2	69.460	CrO4-2	67.589	CrO4-2	66.097	CrO4-2	67.558
	/FANI+(aq)	17.621	NISO4 (aq)	33.671	NISO4 (aq)	22.044	/FANI+(aq)	15.342	NISO4 (aq)	25.208	NISO4 (aq)	21.478
	Ni+2	54.244	Ni+2	36.339	Ni+2	45.248	Ni+2	54.973	Ni+2	41.392	Ni+2	40.822
	PbCO3 (aq)	2.054	PbCO3 (aq)	7.706	PbCO3 (aq)	6.333	PbCO3 (aq)	5.120	PbCO3 (aq)	4.399	PbCO3 (aq)	7.140
	/FA2Pb(aq)	97.243	/FA2Pb(aq)	89.633	/FA2Pb(aq)	91.951	/FA2Pb(aq)	93.114	/FA2Pb(aq)	94.183	/FA2Pb(aq)	90.990
	SeO3-2	28.975	SeO3-2	27.300	SeO3-2	36.064	SeO3-2	20.269	SeO3-2	32.536	SeO3-2	34.826
	HSeO3-1	71.025	HSeO3-1	72.699	HSeO3-1	63.936	HSeO3-1	79.731	HSeO3-1	67.463	HSeO3-1	65.174
	ZnSO4 (aq)	4.769	ZnCO3 (aq)	12.220	ZnCO3 (aq)	12.220	ZnSO4 (aq)	4.452	ZnCO3 (aq)	10.793	ZnCO3 (aq)	15.416
	ZnCO3 (aq)	6.835	/FA2Zn(aq)	25.056	/FA2Zn(aq)	25.056	ZnCO3 (aq)	10.607	ZnSO4 (aq)	16.619	ZnSO4 (aq)	15.529
	Zn+2	25.771	Zn+2	26.633	Zn+2	26.633	Zn+2	32.941	Zn+2	24.915	Zn+2	26.943
	/FA2Zn(aq)	57.079	ZnSO4 (aq)	26.978	ZnSO4 (aq)	26.978	Zn+2	42.353	/FA2Zn(aq)	40.512	/FA2Zn(aq)	33.451

AÑO	0563 Ebro_Camp.		0572 Ega_Arizano		0217 Arga_Ororbia		0562 Cinca_Monzón		0565 Huerva_Fuen.		1090 Gállego_Hos.	
	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%
2005	H2AsO4-	5.231	H2AsO4-	4.200	H2AsO4-	1.890	H2AsO4-	5.126	H2AsO4-	11.749	H2AsO4-	3.411
	HAsO4-2	94.737	HAsO4-2	95.763	HAsO4-2	98.022	HAsO4-2	94.841	HAsO4-2	88.238	HAsO4-2	96.548
	CdSO4 (aq)	18.844	CdCO3 (aq)	8.237	CdCl+	22.371	CdCl+	11.024			CdSO4 (aq)	5.536
	/FA2Cd(aq)	23.777	Cd+2	24.784	CdCO3 (aq)	23.750	CdSO4 (aq)	12.751			CdCO3 (aq)	20.919
	Cd+2	34.961	/FA2Cd(aq)	50.838	Cd+2	44.346	Cd+2	74.759			Cd+2	66.860
	/FA2Cu(aq)	32.571	/FA2Cu(aq)	27.100	Cu(CO3)2-2	13.059	Cu+2	25.362	CuSO4 (aq)	5.713	Cu(CO3)2-2	5.788
	/FA2CuOH(aq)	67.072	/FA2CuOH(aq)	72.751	CuCO3 (aq)	81.160	CuOH+	60.042	CuCO3 (aq)	83.075	CuCO3 (aq)	87.928
	CaCrO4 (aq)	29.084	CaCrO4 (aq)	35.468	CaCrO4 (aq)	26.098	HCrO4-	1.722	CaCrO4 (aq)	26.654	CaCrO4 (aq)	22.963
	CrO4-2	68.677	CrO4-2	62.853	CrO4-2	71.776	CrO4-2	98.278	CrO4-2	69.255	CrO4-2	76.000
	NiSO4 (aq)	21.777	NiCO3 (aq)	23.895	NiCO3 (aq)	39.188	NiSO4 (aq)	12.679	Ni+2	39.584	NiCO3 (aq)	28.317
	Ni+2	47.058	Ni+2	45.367	Ni+2	46.169	Ni+2	86.272	NiSO4 (aq)	46.085	Ni+2	57.106
	PbCO3 (aq)	10.232	PbCO3 (aq)	7.632	Pb(CO3)2-2	12.150	Pb+2	28.659	PbSO4 (aq)	16.893	PbOH+	6.336
	/FA2Pb(aq)	87.034	/FA2Pb(aq)	90.622	PbCO3 (aq)	79.073	PbOH+	56.705	PbCO3 (aq)	60.767	PbCO3 (aq)	83.617
	SeO3-2	41.190	SeO3-2	46.490	HSeO3-1	33.497	SeO3-2	41.648	SeO3-2	22.274	HSeO3-1	48.222
	HSeO3-1	58.810	HSeO3-1	53.510	SeO3-2	66.503	HSeO3-1	58.352	HSeO3-1	77.726	SeO3-2	51.778
	ZnCO3 (aq)	16.351	ZnSO4 (aq)	5.791	ZnOH+	4.362	ZnOH+	5.047	ZnCO3 (aq)	6.431	ZnOH+	3.672
	ZnSO4 (aq)	16.616	ZnCO3 (aq)	19.799	Zn+2	26.905	Zn(OH)2 (aq)	8.973	Zn(SO4)2-2	10.453	Zn(OH)2 (aq)	19.905
	/FA2Zn(aq)	23.684	Zn+2	24.269	Zn(OH)2 (aq)	27.966	ZnSO4 (aq)	11.805	Zn+2	34.819	ZnCO3 (aq)	30.899
	Zn+2	32.786	/FA2Zn(aq)	40.688	ZnCO3 (aq)	35.372	Zn+2	73.383	ZnSO4 (aq)	44.276	Zn+2	40.233
	2006	H2AsO4-	3.179	H2AsO4-	5.262	H2AsO4-	6.078	H2AsO4-	10.972	H2AsO4-	15.869	H2AsO4-
HAsO4-2		96.760	HAsO4-2	94.709	HAsO4-2	93.894	HAsO4-2	89.017	HAsO4-2	84.122	HAsO4-2	94.055
CdSO4 (aq)		17.354	CdSO4 (aq)	6.669	CdCO3 (aq)	8.460	CdCl+	12.035			CdSO4 (aq)	6.311
/FA2Cd(aq)		28.903	Cd+2	22.072	CdCl+	26.083	CdSO4 (aq)	15.362			CdCO3 (aq)	14.134
Cd+2		29.905	/FA2Cd(aq)	55.501	Cd+2	55.799	Cd+2	71.495			Cd+2	72.223
/FA2Cu(aq)		23.440	/FA2Cu(aq)	32.016	Cu(CO3)2-2	4.755	Cu+2	43.622	CuSO4 (aq)	7.702	CuOH+	4.716
/FA2CuOH(aq)		76.269	/FA2CuOH(aq)	67.868	CuCO3 (aq)	87.669	CuOH+	44.042	CuCO3 (aq)	80.368	CuCO3 (aq)	88.736
CaCrO4 (aq)		27.246	CaCrO4 (aq)	34.651	CaCrO4 (aq)	23.249	HCrO4-	3.703	CaCrO4 (aq)	26.410	CaCrO4 (aq)	22.797
CrO4-2		70.818	CrO4-2	63.378	CrO4-2	73.612	CrO4-2	96.297	CrO4-2	68.309	CrO4-2	75.473
NiCO3 (aq)		21.107	NiCO3 (aq)	20.142	NiCO3 (aq)	15.675	NiSO4 (aq)	15.841	Ni+2	39.338	NiCO3 (aq)	19.564
Ni+2		42.870	Ni+2	45.746	Ni+2	65.234	Ni+2	83.695	NiSO4 (aq)	47.230	Ni+2	63.073
PbCO3 (aq)		10.688	PbCO3 (aq)	6.230	PbOH+	5.581	PbOH+	36.772	PbSO4 (aq)	20.639	PbOH+	6.503
/FA2Pb(aq)		86.403	/FA2Pb(aq)	92.329	PbCO3 (aq)	80.319	Pb+2	39.781	PbCO3 (aq)	54.134	PbCO3 (aq)	82.856
HSeO3-1		45.663	SeO3-2	40.751	SeO3-2	37.372	SeO3-2	23.562	SeO3-2	16.876	SeO3-2	37.933
SeO3-2		54.336	HSeO3-1	59.249	HSeO3-1	62.628	HSeO3-1	76.438	HSeO3-1	83.123	HSeO3-1	62.067
ZnSO4 (aq)		13.678	ZnSO4 (aq)	7.109	Zn(OH)2 (aq)	4.349	ZnOH+	1.971	ZnCO3 (aq)	4.798	ZnSO4 (aq)	4.495
ZnCO3 (aq)		19.376	ZnCO3 (aq)	16.812	ZnSO4 (aq)	5.664	Zn(OH)2 (aq)	2.790	Zn(SO4)2-2	10.660	Zn(OH)2 (aq)	8.118
Zn+2		25.410	Zn+2	24.653	ZnCO3 (aq)	22.399	ZnSO4 (aq)	16.154	Zn+2	34.922	ZnCO3 (aq)	26.113
/FA2Zn(aq)		26.638	/FA2Zn(aq)	43.604	Zn+2	60.183	Zn+2	78.211	ZnSO4 (aq)	45.829	Zn+2	54.357
2007		H2AsO4-	2.113	H2AsO4-	4.275	H2AsO4-	2.830	H2AsO4-	4.282	H2AsO4-	8.728	H2AsO4-
	HAsO4-2	97.799	HAsO4-2	95.690	HAsO4-2	97.113	HAsO4-2	95.681	HAsO4-2	91.255	HAsO4-2	96.777
	CdSO4 (aq)	13.572	CdCO3 (aq)	7.019	CdCO3 (aq)	19.185	CdCl+	11.308			CdSO4 (aq)	5.655
	Cd+2	25.512	Cd+2	20.756	CdCl+	24.721	CdSO4 (aq)	13.345			CdCO3 (aq)	23.143
	/FA2Cd(aq)	36.640	/FA2Cd(aq)	56.882	Cd+2	45.910	Cd+2	74.030			Cd+2	64.389
	/FA2Cu(aq)	16.432	/FA2Cu(aq)	27.279	Cu(CO3)2-2	9.370	Cu+2	22.767	CuSO4 (aq)	4.244	Cu(CO3)2-2	6.242
	/FA2CuOH(aq)	83.331	/FA2CuOH(aq)	72.610	CuCO3 (aq)	84.913	CuOH+	62.120	CuCO3 (aq)	84.834	CuCO3 (aq)	87.505
	CaCrO4 (aq)	27.860	CaCrO4 (aq)	35.029	CaCrO4 (aq)	28.390	HCrO4-	1.406	CaCrO4 (aq)	27.226	CaCrO4 (aq)	23.879
	CrO4-2	70.565	CrO4-2	63.226	CrO4-2	69.232	CrO4-2	98.594	CrO4-2	69.493	CrO4-2	75.144
	NiCO3 (aq)	31.482	NiCO3 (aq)	23.571	NiCO3 (aq)	33.071	NiSO4 (aq)	13.406	Ni+2	38.627	NiCO3 (aq)	30.978
	Ni+2	37.488	Ni+2	43.979	Ni+2	49.933	Ni+2	85.473	NiSO4 (aq)	45.697	Ni+2	54.385
	PbCO3 (aq)	12.484	PbCO3 (aq)	6.610	Pb(CO3)2-2	8.619	Pb+2	25.203	PbSO4 (aq)	13.634	PbOH+	6.309
	/FA2Pb(aq)	83.977	/FA2Pb(aq)	91.885	PbCO3 (aq)	81.787	PbOH+	59.828	PbCO3 (aq)	66.508	PbCO3 (aq)	83.619
	HSeO3-1	35.723	SeO3-2	45.997	HSeO3-1	43.178	SeO3-2	46.128	SeO3-2	28.455	HSeO3-1	46.360
	SeO3-2	64.277	HSeO3-1	54.003	SeO3-2	56.822	HSeO3-1	53.872	HSeO3-1	71.544	SeO3-2	53.640
	Zn(OH)2 (aq)	14.491	ZnSO4 (aq)	6.380	ZnOH+	4.305	ZnOH+	5.086	ZnCO3 (aq)	8.592	ZnOH+	3.914
	Zn+2	18.401	ZnCO3 (aq)	18.321	Zn(OH)2 (aq)	18.381	ZnSO4 (aq)	11.761	Zn(SO4)2-2	10.281	Zn(OH)2 (aq)	22.338
	ZnCO3 (aq)	23.934	Zn+2	22.070	Zn+2	34.637	Zn(OH)2 (aq)	13.870	Zn+2	33.458	ZnCO3 (aq)	32.179
	/FA2Zn(aq)	27.434	/FA2Zn(aq)	44.421	ZnCO3 (aq)	35.531	Zn+2	68.594	ZnSO4 (aq)	43.205	Zn+2	36.474

AÑO	0572 Ega_Arizano		0217 Arga_Ororbía		0562 Cinca_Monzón		0565 Huerva_Fuen.		1090 Gállego_Hos.	
	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%	Especie	%
2012	H2AsO4-	8.098	H2AsO4-	3.376	H2AsO4-	2.133	H2AsO4-	8.606	H2AsO4-	3.157
	HAsO4-2	91.884	HAsO4-2	96.573	HAsO4-2	97.784	HAsO4-2	91.375	HAsO4-2	96.796
	CdSO4 (aq)	10.441	CdCO3 (aq)	16.188	CdCl+	11.109			CdSO4 (aq)	5.627
	Cd+2	30.314	CdCl+	25.058	CdSO4 (aq)	13.148			CdCO3 (aq)	24.290
	/FA2Cd(aq)	40.618	Cd+2	48.556	Cd+2	73.794			Cd+2	63.666
	/FA2Cu(aq)	42.680	Cu(CO3)2-2	8.312	Cu(OH)2 (aq)	25.646	Cu(CO3)2-2	4.420	Cu(CO3)2-2	6.373
	/FA2CuOH(aq)	57.138	CuCO3 (aq)	85.311	CuOH+	61.765	CuCO3 (aq)	84.626	CuCO3 (aq)	86.328
	CaCrO4 (aq)	33.278	CaCrO4 (aq)	26.580	HCrO4-	0.704	CaCrO4 (aq)	26.828	CaCrO4 (aq)	23.692
	CrO4-2	64.086	CrO4-2	70.924	CrO4-2	99.296	CrO4-2	69.858	CrO4-2	75.380
	NiSO4 (aq)	14.694	NiCO3 (aq)	28.376	NiSO4 (aq)	12.944	Ni+2	37.790	NiCO3 (aq)	32.027
	Ni+2	48.676	Ni+2	53.704	Ni+2	84.417	NiSO4 (aq)	45.691	Ni+2	52.967
	PbCO3 (aq)	6.357	Pb(CO3)2-2	7.604	Pb+2	14.200	PbSO4 (aq)	12.747	PbOH+	6.802
	/FA2Pb(aq)	91.940	PbCO3 (aq)	81.722	PbOH+	72.346	PbCO3 (aq)	67.303	PbCO3 (aq)	83.150
	SeO3-2	30.196	HSeO3-1	47.502	HSeO3-1	36.100	SeO3-2	28.959	HSeO3-1	45.908
	HSeO3-1	69.804	SeO3-2	52.498	SeO3-2	63.900	HSeO3-1	71.040	SeO3-2	54.092
	ZnSO4 (aq)	10.866	ZnOH+	4.753	ZnSO4 (aq)	7.825	ZnCO3 (aq)	9.069	ZnOH+	5.178
	ZnCO3 (aq)	13.923	Zn(OH)2 (aq)	13.005	ZnOH+	8.365	Zn(SO4)2-2	10.004	Zn(OH)2 (aq)	21.793
	Zn+2	32.960	ZnCO3 (aq)	33.441	Zn(OH)2 (aq)	36.694	Zn+2	32.799	ZnCO3 (aq)	32.903
	/FA2Zn(aq)	34.935	Zn+2	40.862	Zn+2	46.612	ZnSO4 (aq)	43.366	Zn+2	35.134
	2013	H2AsO4-	5.344	H2AsO4-	6.884	H2AsO4-	2.344	H2AsO4-	12.815	H2AsO4-
HAsO4-2		94.628	HAsO4-2	93.095	HAsO4-2	97.589	HAsO4-2	87.173	HAsO4-2	96.669
CdSO4 (aq)		4.716	CdCO3 (aq)	8.955	CdCl+	11.891			CdSO4 (aq)	5.941
Cd+2		15.809	CdCl+	28.218	CdSO4 (aq)	15.390			CdCO3 (aq)	23.439
/FA2Cd(aq)		68.431	Cd+2	52.017	Cd+2	71.064			Cd+2	63.776
/FA2Cu(aq)		31.969	Cu(CO3)2-2	3.988	Cu(OH)2 (aq)	22.039	CuSO4 (aq)	7.627	Cu(CO3)2-2	5.922
/FA2CuOH(aq)		67.970	CuCO3 (aq)	89.415	CuOH+	63.896	CuCO3 (aq)	80.969	CuCO3 (aq)	88.139
CaCrO4 (aq)		35.098	CaCrO4 (aq)	28.741	HCrO4-	0.760	CaCrO4 (aq)	23.754	CaCrO4 (aq)	25.290
CrO4-2		62.940	CrO4-2	67.945	CrO4-2	99.240	CrO4-2	71.728	CrO4-2	73.722
NiCO3 (aq)		19.521	NiCO3 (aq)	16.975	NiSO4 (aq)	15.476	Ni+2	36.292	NiCO3 (aq)	31.347
Ni+2		46.393	Ni+2	62.214	Ni+2	82.131	NiSO4 (aq)	51.114	Ni+2	53.816
PbCO3 (aq)		4.333	PbOH+	5.057	Pb+2	13.922	PbCO3 (aq)	55.329	PbOH+	6.139
/FA2Pb(aq)		94.678	PbCO3 (aq)	81.837	PbOH+	70.604	PbSO4 (aq)	20.966	PbCO3 (aq)	84.089
SeO3-2		40.191	SeO3-2	34.108	HSeO3-1	38.527	SeO3-2	20.626	HSeO3-1	47.337
HSeO3-1		59.809	HSeO3-1	65.892	SeO3-2	61.473	HSeO3-1	79.373	SeO3-2	52.663
ZnSO4 (aq)		6.011	Zn(OH)2 (aq)	4.849	ZnOH+	7.015	ZnCO3 (aq)	5.004	ZnOH+	3.607
ZnCO3 (aq)		13.640	ZnSO4 (aq)	6.908	ZnSO4 (aq)	9.122	Zn(SO4)2-2	13.909	Zn(OH)2 (aq)	22.902
Zn+2		20.931	ZnCO3 (aq)	24.132	Zn(OH)2 (aq)	39.098	Zn+2	30.626	ZnCO3 (aq)	32.378
/FA2Zn(aq)		53.023	Zn+2	57.099	Zn+2	44.285	ZnSO4 (aq)	47.124	Zn+2	35.890
2014		H2AsO4-	3.323	H2AsO4-	2.867	H2AsO4-	4.580	H2AsO4-	7.223	H2AsO4-
	HAsO4-2	96.626	HAsO4-2	97.073	HAsO4-2	95.387	HAsO4-2	92.754	HAsO4-2	96.801
	CdCO3 (aq)	5.596	CdCO3 (aq)	20.565	CdCl+	11.921			CdSO4 (aq)	5.615
	Cd+2	12.655	CdCl+	24.735	CdSO4 (aq)	15.402			CdCO3 (aq)	23.230
	/FA2Cd(aq)	72.255	Cd+2	43.822	Cd+2	71.233			Cd+2	64.313
	/FA2Cu(aq)	23.101	Cu(CO3)2-2	9.649	Cu+2	21.710	Cu(CO3)2-2	5.323	Cu(CO3)2-2	6.348
	/FA2CuOH(aq)	76.840	CuCO3 (aq)	84.007	CuOH+	62.526	CuCO3 (aq)	85.296	CuCO3 (aq)	87.272
	CaCrO4 (aq)	33.995	CaCrO4 (aq)	29.566	HCrO4-	1.504	CaCrO4 (aq)	27.887	CaCrO4 (aq)	23.623
	CrO4-2	64.435	CrO4-2	68.009	CrO4-2	98.496	CrO4-2	69.139	CrO4-2	75.401
	NiCO3 (aq)	28.543	NiCO3 (aq)	35.035	NiSO4 (aq)	15.665	Ni+2	35.263	NiCO3 (aq)	31.067
	Ni+2	40.727	Ni+2	47.104	Ni+2	83.172	NiSO4 (aq)	46.815	Ni+2	54.269
	PbCO3 (aq)	5.3356	Pb(CO3)2-2	8.947	Pb+2	23.734	PbSO4 (aq)	11.058	PbOH+	6.362
	/FA2Pb(aq)	93.345	PbCO3 (aq)	81.567	PbOH+	59.770	PbCO3 (aq)	70.478	PbCO3 (aq)	83.488
	HSeO3-1	47.230	HSeO3-1	43.270	SeO3-2	44.362	SeO3-2	33.004	HSeO3-1	46.119
	SeO3-2	52.770	SeO3-2	56.730	HSeO3-1	55.638	HSeO3-1	66.995	SeO3-2	53.881
	Zn(OH)2 (aq)	4.887	ZnOH+	5.408	ZnOH+	5.116	Zn(SO4)2-2	9.989	ZnOH+	4.077
	Zn+2	15.864	Zn(OH)2 (aq)	17.792	ZnSO4 (aq)	13.571	ZnCO3 (aq)	11.043	Zn(OH)2 (aq)	22.141
	ZnCO3 (aq)	17.221	Zn+2	32.281	Zn(OH)2 (aq)	14.634	Zn+2	30.059	ZnCO3 (aq)	32.287
	/FA2Zn(aq)	53.526	ZnCO3 (aq)	37.185	Zn+2	65.920	ZnSO4 (aq)	43.634	Zn+2	36.415

3.4. RESULTADOS DE LOS PROGRAMAS

En la figura 3 y la tabla 4 se muestran los resultados de los programas Bio-Met y visual MINTEQ, respectivamente.

3.4.1. Cobre Con el cobre sucede igual que con el cadmio, las estaciones deben analizarse en dos grupos. Las que tienen las medidas completas, es decir, en las que se midió el hierro, y las que no. En las estaciones que sí se tiene valor para el DOC, se observan principalmente (en más de un 90%) complejos formados con los FA, $/FA_2Cu(aq)$ y $/FA_2CuOH(aq)$, pues el cobre compite eficazmente con otras trazas de metales como cadmio, níquel y zinc, por los sitios de unión de los FA (Guthrie *et al.* 2005). En la estación Ebro_Campredó ubicada en la desembocadura del río Ebro, se presentan valores de la especie $/FA_2CuOH(aq)$, que superan el 65% en todos los años. Esto es debido al pH alcalino que se registran en la zona. También se puede observar, según las pruebas de Bio-Met, que el cobre allí se encuentra más biodisponible. Por el contrario, en la estaciones de Jalón_Grisén y Ebro_Presa Pina la biodisponibilidad del cobre se ve afectada por la presencia de cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ (Bourgeault *et al.* 2013).

En sistemas acuáticos libres o con poca materia orgánica (Arga_Ororbia, Cinca_Monzón, Huerva_Fuente de la Junquera y Gállego_Hostal de Ipies) el Cu se encontraría mayoritariamente en la forma $CuCO_3(aq)$, Cu^{+2} y $CuSO_4(aq)$ (Méndez-Ramírez & Hernández 2012). La concentración de estos complejos inorgánicos del cobre es proporcional a su toxicidad (Bucka *et al.* 2006).

En la figura 4, se puede observar las relaciones con las diferentes estaciones de muestreo de la cuenca y sus especies más representativas.

Figura 4. Afectación del Cu en las distintas estaciones de la cuenca.



3.4.2. Níquel En todos los casos la especie más representativa del níquel es Ni^{+2} , exceptuando la estación de Huerva_Fuente de la Junquera. Allí su elevada cantidad de sulfatos, calcio, magnesio, y alta conductividad hacen que la especie más representativa sea $\text{NiSO}_4(\text{aq})$. En las estaciones de Ebro_Miranda y Zadorra_Vitoria se presentan las únicas uniones del níquel con FA representadas en la especie $\text{FANi}^+(\text{aq})$. En estas estaciones existe la menor cantidad de sulfatos, sodio y magnesio, lo que se relaciona inversamente con los FA.

Al igual que el cobre, la estación que presenta el níquel de forma más biodisponible es Ebro_Campredó y Segre_Torres del Segre, según los resultados de Bio-Met. Esto puede ser debido a la especie $\text{NiCO}_3(\text{aq})$ que se presenta en esta zona. Sin embargo, hay que tener en cuenta que cuando los resultados del Bio-Met se presentan en negrita, significa que los datos de entrada sobrepasan los límites de validación del programa, así que estos resultados no son totalmente confiables.

En la figura 5, se representa el análisis anterior de la especiación y biodisponibilidad del Ni.

3.4.3. Zinc La especiación del zinc es una de las más complejas, pues se da especialmente en cuatro formas distintas. $\text{FA}_2\text{Zn}(\text{aq})$, Zn^{+2} , $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ y $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$ y estas no siguen un patrón similar en las diferentes estaciones. Aun así, se puede decir que las estaciones donde el zinc está más biodisponible son en el cauce principal del río Ebro, es decir, Ebro_Campredó, Ebro_Ascó y Ebro_Miranda.

En la figura 5, se representa el análisis anterior de la especiación y biodisponibilidad del Zn.

Figura 5. Afectación del Ni y el Zn en las distintas estaciones de la cuenca.



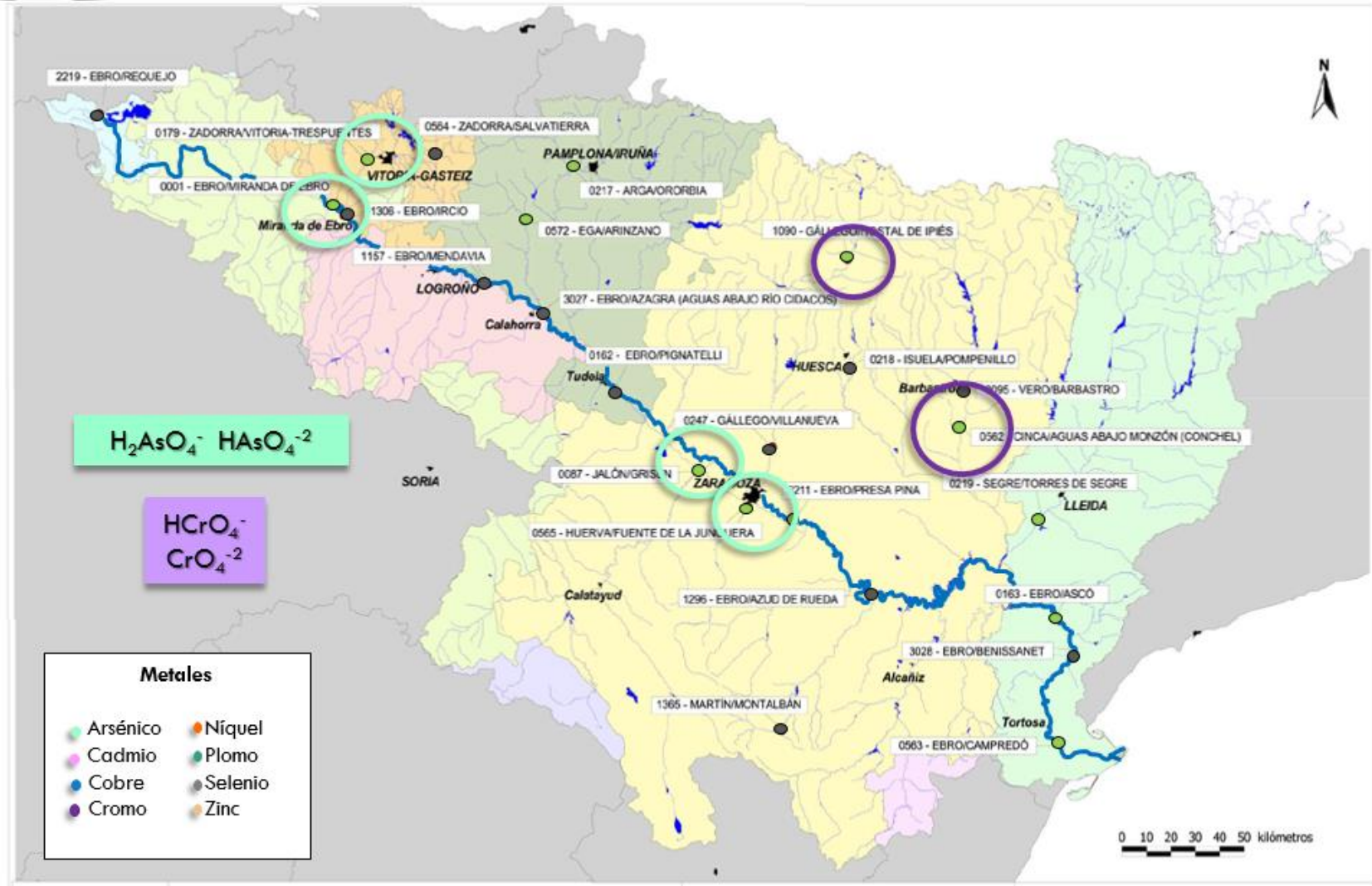
3.4.4. Arsénico_Se encuentran principalmente dos tipos de especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , teniendo mayor predominancia la segunda. Aunque estas especies sean inorgánicas, en todos los casos la medida del As se encuentra muy por debajo de los 50 $\mu\text{g/L}$, así que no se consideran tóxicas en el agua (Williams 2001). Por su parte, la especie H_2AsO_4^- presenta los valores más altos, sin superar el 30%, en las partes altas de la cuenca (Ebro_Miranda y Zadorra_Vitoria) y en las estaciones ubicadas cerca de la ciudad de Zaragoza (Jalón_Grisén y Huerva_Fuente de la Junquera). Esto se debe especialmente al pH casi neutro, y a la alta concentración de manganeso e hierro (Sari *et al.* 2006) que se encuentran en estas zonas, pues son estos parámetros los que tienen una relación más estrecha con el As.

En la figura 6, se representa el análisis anterior de la especiación del As.

3.4.5. Cromo Los resultados no varían mucho entre las estaciones pues el cromo se presenta mayoritariamente como CrO_4^{2-} , esto se debe al carácter básico (Kotaś & Stasicka 2000) que tiene el agua en toda la cuenca y se puede ver reflejado en las estaciones de Gállego_Hostal de Ipies y Cinca_Monzón que son las que presentan el mayor porcentaje de esta especie. También se puede observar que a diferencia de algunos elementos analizados anteriormente, la especiación del cromo no se ve afectada por la materia orgánica. En cambio, sí se ve afectada por la presencia del Mg, el Ca y/o el Na al dar lugar a la forma HCrO_4^- . Cabe aclarar que aunque el Cr(VI) sí tiene efectos tóxicos en algunos sistemas biológicos, cuando tiene concentraciones de 0,5-100 nM proviene normalmente de fuentes naturales, constituyentes de rocas y lluvias. Además se encuentra más biodisponible que el Cr(III) (Kotaś & Stasicka 2000).

En la figura 6, se representa el análisis anterior de la especiación del Cr.

Figura 6. Afectación del As y el Cr en las distintas estaciones de la cuenca.



3.4.6. Cadmio Es importante aclarar que hay estaciones en las que no se midieron algunos parámetros, Fe^{+2} (que a su vez es una medida indirecta del DOC), K^{+1} y Mn^{+2} . Estos elementos influyen notoriamente en los resultados del Cd, pues si no se ingresa el DOC, el programa no mostrará especies que estén ligadas con ácidos fúlvicos (FA). En compensación, se muestran más predominantes otro tipo de especies como CdCl^+ y CdCO_3 en estas estaciones (Arga_Ororbia, Cinca_Monzón y Gállego_Hostal de Ipiés).

Se comparan también las estaciones restantes que sí poseen medidas de los elementos mencionados anteriormente y se observa que todas muestran un patrón similar, sobre todo en los últimos años, donde la especie $\text{FA}_2\text{Cd}(\text{aq})$ es predominante con una presencia mayor al 30%, seguida de la especie Cd^{+2} y CdSO_4 . Esta última especie, depende de la cantidad de sulfatos presentes en la muestra ($r=0.729$). Un caso particular sucede en la estación Zadorra_Vitoria ubicada en una de las vertientes del río Ebro, allí se presenta el Cd^{+2} como la especie más predominante con una concentración mayor al 40% en todos los años. Esto puede ser debido a la alta concentración de Ni y Zn en este punto, pues según la matriz de correlaciones estos elementos se relacionan directamente con el Cd.

En la figura 7, se representa el análisis anterior de la especiación del Cd.

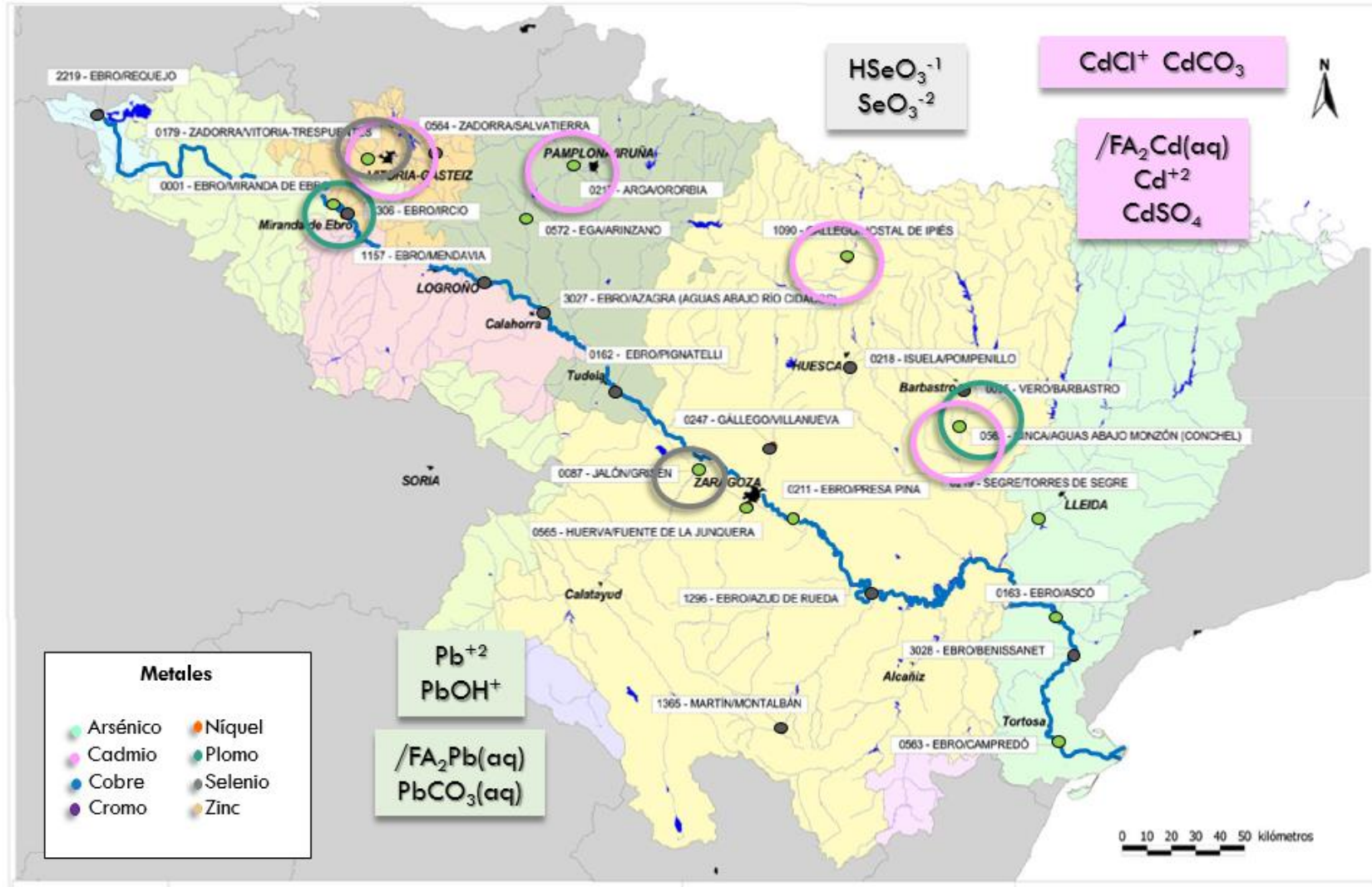
3.4.7. Selenio En la especiación del selenio se presentan las siguientes especies en todas las estaciones HSeO_3^{-1} y SeO_3^{-2} . En las estaciones de Jalón_Grisén y Zadorra_Vitoria se presentan los menores porcentajes de esta segunda especie, y esto puede ser debido a la alta concentración de nitratos que se encuentra en esta zona.

En la figura 7, se representa el análisis anterior de la especiación del Se.

3.4.8. Plomo La especiación del plomo es muy similar en casi todas las estaciones. Se encuentra únicamente $\text{FA}_2\text{Pb}(\text{aq})$ y $\text{PbCO}_3(\text{aq})$, siendo Ebro_Miranda uno de los casos más llamativos, pues en esta estación es donde más se encuentran las uniones con FA tanto para el caso del plomo, como para el níquel y el cadmio. Esto puede ser por su pH alcalino/neutro, y la baja concentración de Ca. Sin embargo, las cuatro estaciones que no poseen medidas del DOC, muestran resultados un poco distintos. En especial Cinca_Monzón que no registra datos de bicarbonatos, ni de alcalinidad, así que la especiación del plomo en este caso es Pb^{+2} y PbOH^+ .

En la figura 7, se representa el análisis anterior de la especiación del Pb.

Figura 7. Afectación del Cd, Se y Pb en las distintas estaciones de la cuenca.



4. CONCLUSIONES

- Los modelos de visual MINTEQ y Bio-Met son muy apropiados para la especiación de los metales, además de su facilidad de obtención y uso. Sin embargo, es importante contar con varios parámetros de entrada y tener algunas ideas primarias respecto al estado de oxidación del metal cuando se cuenta con concentraciones totales disueltas, pues visual MINTEQ puede trabajar con varios estados de oxidación simultáneamente.
- En las estaciones de Ebro_Presa Pina y Jalón_Grisén ubicadas cerca de la ciudad de Zaragoza se encuentran los valores más bajos de biodisponibilidad para el cobre. Esto es debido a que en estos puntos se da una descarga de aguas residuales provenientes de la ciudad, lo cual se ve reflejado en la gran cantidad de materia orgánica y cationes que hay en estos puntos.
- Las condiciones a lo largo de la cuenca no varían sustancialmente. En general, se mantiene un pH alcalino en casi toda la zona que favorece la formación de complejos con FA y CrO_4^{2-} , para el caso del cromo que comúnmente no forman complejos orgánicos.
- Los resultados obtenidos muestran que los tramos más afectados en la cuenca son las zonas del nacimiento con Ebro_Miranda y Zadorra_Vitoria, y las zonas de la desembocadura con Ebro_Campredó, Ebro_Ascó y Segre_Torres del Segre. Donde el plomo, arsénico, cadmio, níquel y cobre, níquel, zinc tienen su más alta presencia, respectivamente.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda tener un seguimiento adecuado y continuo en las mediciones que incluya el DOC, pues se observó que se condiciona la especiación de algunos elementos. Se debe medir siempre los mismos parámetros en todas las estaciones y en todos los años, pues con esto se tendrían datos mucho más homogéneos para un mejor estudio.
- Para la toma de muestras en el río se recomienda contar con equipos que tengan un grado de sensibilidad mayor, para que los datos sean más precisos y no una aproximación del límite inferior del equipo.
- Dado que los simuladores usados son de software libre, se recomienda hacer un estudio en algunos ríos importantes de la región, tales como; río Frío, río Suratá o río Tona. Teniendo en cuenta que muy probablemente la Corporación para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga (CDMB) y/o el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga (AMB) ya tenga caracterizados estos ríos.

BIBLIOGRAFÍA

- Allison, J.D., Brown, D.S. & Novo-Gradac, K.J., 1991. *MINTEQA2/PRODEFA2, A GEOCHEMICAL ASSESSMENT MODEL FOR ENVIRONMENTAL SYSTEMS: VERSION 3.0 USER'S MANUAL*, Athens, Georgia.
- Ball, J.W. & Nordstrom, D.K., 1991. *USER'S MANUAL FOR WATEQ4F, WITH REVISED THERMODYNAMIC DATA BASE AND TEST CASES FOR CALCULATING SPECIATION OF MAJOR, TRACE, AND REDOX ELEMENTS IN NATURAL WATERS*, Menlo Park, California. Available at: http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_chemtherm/pubs/wq4fdoc.pdf [Accessed March 25, 2015].
- Van den Berg, C.M.G., Merks, A.G.A. & Duursma, E.K., 1987. Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 24(6), pp.785–797. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0272771487901521> [Accessed February 16, 2015].
- Bio-met.net, 2013. *Bio-met Bioavailability Tool version 2.3*, Available at: http://bio-met.net/wp-content/uploads/Bio-met_Guidance-Document_v2.3_04-12-2013.pdf.
- Bourgeault, A. et al., 2013. Speciation and bioavailability of dissolved copper in different freshwaters: comparison of modelling, biological and chemical responses in aquatic mosses and gammarids. *The Science of the total environment*, 452-453, pp.68–77. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713001599> [Accessed February 23, 2015].
- Brown, D.S.. A.J.D., 1987. MINTEQA2, an equilibrium metal speciation model: users manual. *Environmental Protection Agency*, p.92.
- Bucka, K.N. et al., 2006. A review of total dissolved copper and its chemical speciation in San Francisco Bay, California. *Environmental Research*.
- Gay, D. & Maher, W., 2003. Natural variation of copper, zinc, cadmium and selenium concentrations in *Bembicium nanum* and their potential use as a biomonitor of trace metals. *Water research*, 37(9), pp.2173–85. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540200622X> [Accessed February 17, 2015].

- Guéguen, C. et al., 2004. Water toxicity and metal contamination assessment of a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*, 19(1), pp.153–162. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292703001100>
[Accessed April 9, 2015].
- Gustafsson, J.P., 2000. *Visual MINTEQ – a brief tutorial*, Sweden. Available at:
http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/VisualMINTEQ_tutorial.pdf.
- Guthrie, J.W. et al., 2005. Complexation of Ni, Cu, Zn, and Cd by DOC in some metal-impacted freshwater lakes: a comparison of approaches using electrochemical determination of free-metal-ion and labile complexes and a computer speciation model, WHAM V and VI. *Analytica Chimica Acta*, 528(2), pp.205–218. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267004013194>
[Accessed March 19, 2015].
- Kotaś, J. & Stasicka, Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107(3), pp.263–283. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749199001682>.
- Kuzmanović, M. et al., 2015. Risk assessment based prioritization of 200 organic micropollutants in 4 Iberian rivers. *The Science of the total environment*, 503-504, pp.289–99. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714009127>
[Accessed March 12, 2015].
- Lorenzo, J., Nieto, O. & Beiras, R., 2002. Effect of humic acids on speciation and toxicity of copper to *Paracentrotus lividus* larvae in seawater. *Aquatic Toxicology*, 58(1-2), pp.27–41. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166445X01002193>
[Accessed February 16, 2015].
- Méndez-Ramírez, M. & Hernández, M.A.A., 2012. Distribución de Fe, Zn, Pb, Cu, Cd y As originada por residuos mineros y aguas residuales en un transecto del Río Taxco en Guerrero, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29(2), pp.450–462. Available at:
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84866926435&partnerID=tZOtx3y1>.

- Nacional de Estadística, I., 2014. Población por capitales de provincia y sexo. Available at: <http://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=2911> [Accessed January 1, 2015].
- O'Connor, D.J., Thomann, R. V. & DiToro, D., 1971. HydroQual. Available at: <http://www.hydroqual.com/about.html> [Accessed April 29, 2015].
- Oficial del Estado, B., 2011. *Real Decreto 60/2011*, Available at: <http://www.boe.es/buscar/pdf/2011/BOE-A-2011-1139-consolidado.pdf>.
- Parkhurst, D.L., 1999. *USER'S GUIDE TO PHREEQC A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, REACTION-PATH, ADVECTIVE-TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS*, Denver, Colorado. Available at: <http://pubs.usgs.gov/wri/1995/4227/report.pdf> [Accessed March 25, 2015].
- Peters, A. et al., 2011. Regulatory consideration of bioavailability for metals: simplification of input parameters for the chronic copper biotic ligand model. *Integrated environmental assessment and management*, 7(3), pp.437–44. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21082669> [Accessed March 11, 2015].
- Santore, R.C. & Driscoll, Charles T., 1995. The CHESS Model for Calculating Chemical Equilibria in Soils and Solutions. , pp.357–375. Available at: http://www.researchgate.net/publication/263966672_The_CHESS_Model_for_Calculating_Chemical_Equilibria_in_Soils_and_Solutions [Accessed April 27, 2015].
- Sari, S.A., Ujang, Z. & Ahmad, U.K., 2006. Geospeciation of arsenic using MINTEQA2 for a post-mining lake. *Water Science & Technology*, 54(11-12), pp.289–299.
- Schecher, W.D. & McAvoy, D.C., 1992. MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modeling. *Computers, Environment and Urban Systems*, 16(1), pp.65–76. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/019897159290053T> [Accessed February 18, 2015].
- Schilderman, P.A. et al., 1999. Use of crayfish in biomonitoring studies of environmental pollution of the river Meuse. *Ecotoxicology and environmental safety*, 44(3), pp.241–52. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651399918274> [Accessed February 19, 2015].

- Simpson, R.J., Johnson, T.A. & Amara, I.A., 1988. The box-plot: An exploratory analysis graph for biomedical publications. *American Heart Journal*, 116(6), pp.1663–1665. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0002870388907910>
[Accessed August 24, 2015].
- Suárez-Serrano, A. et al., 2010. Procambarus clarkii as a bioindicator of heavy metal pollution sources in the lower Ebro River and Delta. *Ecotoxicology and environmental safety*, 73(3), pp.280–6. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651309002565>
[Accessed February 18, 2015].
- Terrado, M., Barceló, D. & Tauler, R., 2006. Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. *Talanta*, 70(4), pp.691–704. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914006003535>
[Accessed February 18, 2015].
- Tipping, E., 1994. WHAMC—A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences*, 20(6), pp.973–1023. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0098300494900388>
[Accessed January 21, 2015].
- Unión Europea, D., 2000. *Directiva 2000/60/CE*, Comunidad Europea. Available at:
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:32000L0060#text>.
- Williams, M., 2001. Arsenic in mine waters: an international study. *Env. Geology*, 40(3), pp.267–278.

ANEXOS

Anexo A. Simuladores de especiación

A.1. PHREEQC

Es un programa de computador de dominio libre del Servicio Geológico de Estados Unidos, diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos en sistemas acuosos. Basado en el modelo acuático de asociación de iones (ion-association aqueous model) para tener las capacidades de predecir la especiación, involucrando reacciones irreversibles, mezclas de soluciones, minerales y equilibrio de gases, para encontrar un set de minerales y gases que muestren las diferentes composiciones en las aguas, dentro de un intervalo de incertidumbre. El uso de un lenguaje C hace que el tamaño de la matriz a emplear para los cálculos, dependan de la capacidad del computador, puesto que el programa no tiene restricciones en este sentido (Parkhurst 1999).

Las entradas al PHREEQC se hacen por medio de palabras clave en bloques de datos (keyword data blocks). Normalmente, para el caso de los modelos de especiación se requiere solamente una keyword data block (SOLUTION – Define la composición de la solución acuosa) para cada agua analizada, en ella se debe definir la temperatura y la composición química de la solución inicial. Si se desea más precisión en los cálculos, se puede definir también el pH, el potencial redox, la alcalinidad y la densidad de la muestra (Parkhurst 1999). Los resultados se muestran en tablas donde se indica la concentración de las especies acuosas de cada elemento, las actividades, las densidades y los índice de saturación para minerales, los cuales indican el estado de saturación de cada mineral en relación con el agua (Charlton & Parkhurst 2011).

PHREEQC no incluye la unión del metal con materia orgánica o tiene una limitada habilidad para considerarla (Smith *et al.* 2014). Además, el tipo de modelo acuoso

(ion-association aqueous model) y la ecuación de Debye-Hückel, es usada en soluciones electrolíticas que describen la mezcla de iones inmersos en un medio (Abbas *et al.* 2007), soluciones no ideales (generalmente agua de mar). Aunque el programa hace algunos ajustes en las constantes, el modelo y sus bases de datos solo son seguros en sistemas dominados por el cloruro de sodio a altas fuerzas iónicas (Haase *et al.* 2013, p.308). Más comúnmente, PHREEQC ha sido usado en los modelos químicos ambientales que incluyen zonas insaturadas, zonas saturadas, aislamiento de radionucleidos (elementos químicos con configuración inestable que experimentan una desintegración radiactiva (Catalunya 2007)) y drenaje de minas de ácido (Charlton & Parkhurst 2011). En los últimos años este programa se ha combinado con otros modelos de tres dimensiones para estudiar los modelos químicos y aplicarlos en flujos saturados o estudiar reacciones en zonas vadosas (Boluda-Botella *et al.* 2014).

A.2. WATEQ4F

Es un código de especiación química de software libre para aguas naturales, perteneciente al Servicio Geológico de los Estados Unidos basado también en la teoría de Debye-Hückel para soluciones electrolíticas (Ball & Nordstrom 1991), así que solo tendrá validez en soluciones dominadas por NaCl a altas fuerzas iónicas (Haase *et al.* 2013, p.3). Utiliza las mediciones de temperatura, pH, potencial redox, oxígeno disuelto y análisis químico de una muestra de agua como datos de entrada, y calcula la distribución de las especies acuosas, actividad iónica y los índices de saturación para minerales, estos últimos indican la tendencia de un agua para disolver o precipitar un conjunto de minerales (Méndez-Ramírez & Hernández 2012).

El rango de temperatura con el cual trabaja WATEQ4F es de 0 a 100° C, teniendo en cuenta una desviación considerable cuando se aleja de 25°C. No se toma el efecto de la presión, puesto que en la mayoría de las aguas naturales no causa

ningún impacto. Los cálculos de especiación muestran resultados confiables hasta el valor de fuerza iónica del agua de mar (0,72) (Ball & Nordstrom 1991).

WATEQ4F ha sido empleado para predecir la especiación acuosa en ríos pero ubicados frente a un depósito minero. Lo que aporta metales, iones y drenaje ácido que alteran la composición del agua (Méndez-Ramírez & Hernández 2012). Se recomienda su uso para escenarios con almacenamiento o fuga de CO₂ (Haase *et al.* 2013), utilizándolo como base de datos del PHREEQC, o combinando ambos programas (Yamanaka 2012).

A.3. CHESS

(CHemical Equilibrium of Soils and Solutions) Es un modelo de equilibrio químico de suelos y soluciones que puede ser usado para evaluar las reacciones en el ámbito de la química ambiental (Santore & Driscoll 1995).

Para los datos de entrada el usuario desarrolla un archivo con las constantes estequiométricas y de equilibrio para las reacciones de interés y los elementos presentes en estas, usando los valores de la literatura o información específica del sitio (Krám *et al.* 1999). Como resultado muestra un reporte general de las constantes de equilibrio de todas las especies acuosas y una lista de características y parámetros útiles, tales como, pH, fuerza iónica, temperatura, sólidos totales disueltos, densidad, etc. Que proporcionan el estado final de la solución (Lee & DeWindt 2002)

Es común el uso de CHESS para suelos, junto con otros modelos que lo complementan. Por ejemplo, PnET-CN/CHESS (Krám *et al.* 1999) y PnET-BGC/CHESS (Postek *et al.* 1995). En ambos casos, CHESS se encarga de las reacciones de equilibrio en sistemas acuosos y de las reacciones en la superficie.

CHESS posee constantes de reacciones inorgánicas para la mayor parte de las uniones conocidas, éstas han sido aceptadas y utilizadas en el cálculo de especiación de ligandos inorgánicos (Paquin *et al.* 2002). La parte difícil se presenta en el modelado de complejos de cationes metálicos en materia orgánica, ya que estos resultados no son muy precisos (Di Toro *et al.* 2001).

A.4. WHAM

(Windermere Humic Aqueous Model) Software del Centro de Ecología e Hidrología de Inglaterra (CEH) que tiene un costo que varía entre £150 y £300 según la cantidad de licencias que se compren (<http://www.ceh.ac.uk/index.html>). Está propuesto especialmente para matrices donde la especiación química está dominada por la materia orgánica (sustancias húmicas). La precipitación de aluminio y óxidos de hierro, de intercambio catiónico en un mineral de arcilla, y las reacciones de adsorción-desorción de ácido fúlvico también son tomadas en cuenta (Tipping 1994).

Los datos de entrada para WHAM son el pH y la alcalinidad, la temperatura, la concentración de componentes de la solución, la concentración de la fase de unión (partículas en suspensión, arcilla, sustancias húmicas ...), y la presión parcial de dióxido de carbono atmosférico / CO₂ disuelto. En resumen, cualquier variable que pudiera describir el problema. La información de salida es la concentración total de cada especie, la concentración de cada especie unida a cada ligando, la fuerza iónica, la actividad de iones libres, etc (López Vilardell 2011).

Sin embargo, como el programa fue diseñado para la simulación de aguas superficiales únicamente, presenta dos limitaciones importantes, que no se pueden simular: (1) La precipitación y disolución de sólidos. (2) Las reacciones de oxidación-reducción (López Vilardell 2011).

WHAM 6.0 ha sido aplicado con éxito en aguas naturales. Para metales que reaccionan con sustancias húmicas en altos valores de pH, WHAM 7.0 predice más satisfactoriamente las reacciones de protones y metales con la materia orgánica natural (Han *et al.* 2013). Utiliza el modelo de unión-ion (ion-binding) en agua dulce que simulan uniones entre metales y sustancias húmicas, y entre coloides óxidos y metales (Han *et al.* 2014). Un problema importante en el modelado es que requiere un dato de entrada para la concentración de DOC "activo", es decir, que la concentración de DOC se comporta aislada de las sustancias húmicas (HS). Este es el parámetro más importante, ya que determina el número de sitios de unión disponibles para los metales (Guthrie *et al.* 2005).

A.5. MINEQL+

Ha sido diseñado para entender mejor la química de los sistemas acuáticos, para calcular el equilibrio químico y para establecer el comportamiento de las especies químicas en solución. Permite simular reacciones de óxido-reducción, de precipitación y de redisolución, aunque no permite describir las interacciones con la materia orgánica. Sin embargo, las constantes de asociación con ácidos fúlvicos y húmicos pueden entrarse manualmente (Schecher & McAvoy 1992).

Actualmente la versión 4.6 de MINEQL+ tiene un costo que varía entre 650 – 1625 USD para nuevos usuarios, o entre 275 y 940 USD si se trata de actualizaciones. También, es posible descargar una versión demo de forma gratuita pero esta se limita a los cálculos de calcio y carbonatos únicamente (<http://www.mineql.com/>).

En MINEQL+ las entradas requieren además de la concentración de los componentes presentes en la solución inicial, el pH, la fuerza iónica, la temperatura y la selección del modelo de adsorción que se quiere usar. Para los resultados existen datos espaciales en tres dimensiones: observaciones, variables y especies. El usuario debe seleccionar el componente y la perspectiva en la que desea verlos (Schecher & McAvoy 2003).

Se han reportado algunos errores respecto a la base de datos del programa, el uso de constantes de equilibrio en vez de constantes de formación y constantes mal elegidas son algunos de estos (Twiss *et al.* 2015).

A.6. HydroQual

Este modelo de ligando biótico hace parte de una empresa privada de ingeniería ambiental y consultoría especializada en la elaboración de modelos matemáticos para evaluar el efecto de la presencia de contaminantes en aguas naturales (O'Connor *et al.* 1971).

Los BLM basados en el equilibrio químico se han desarrollado como una herramienta útil para predecir los efectos químicos del agua sobre la biodisponibilidad y la especiación de los metales en los sistemas acuáticos (Di Toro *et al.* 2001; Santore *et al.* 2001) que raramente tienen dinámica de equilibrio (Worms *et al.* 2006). El ligando biótico se define como un receptor específico dentro de un organismo donde los complejos metálicos tienen una toxicidad aguda (Santore *et al.* 2001).

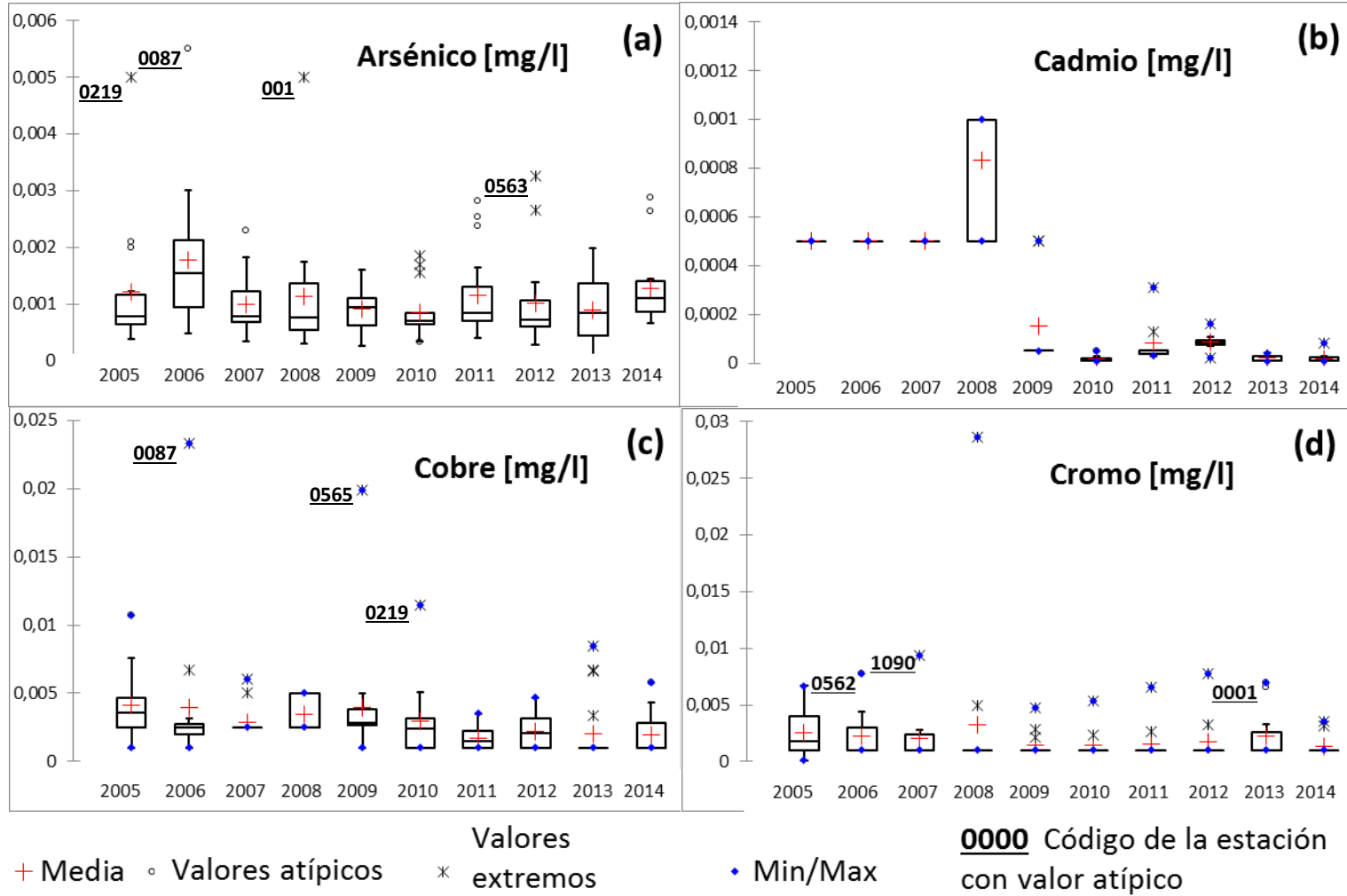
La toxicidad de los metales depende de la química del agua, así que se requieren como datos de entrada la temperatura, el pH, el carbono orgánico disuelto (DOC), principales cationes (Ca, Mg, Na y K), principales aniones (SO₄ y Cl), la alcalinidad y los sulfuros. Si se proporciona la concentración de un metal, el programa será útil para predecir su especiación y bioacumulación. Sin embargo, es probablemente más apropiado como un medio de predicción de la toxicidad de metales (es decir, una concentración asociada con un efecto toxicológico específico). Cuando se utiliza en modo de toxicidad de metales, no hay necesidad de concentraciones de metales en la entrada (HydroQual 2007).

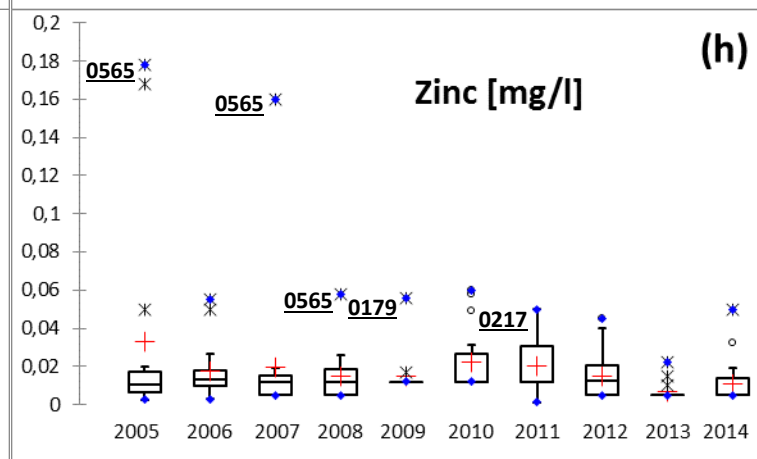
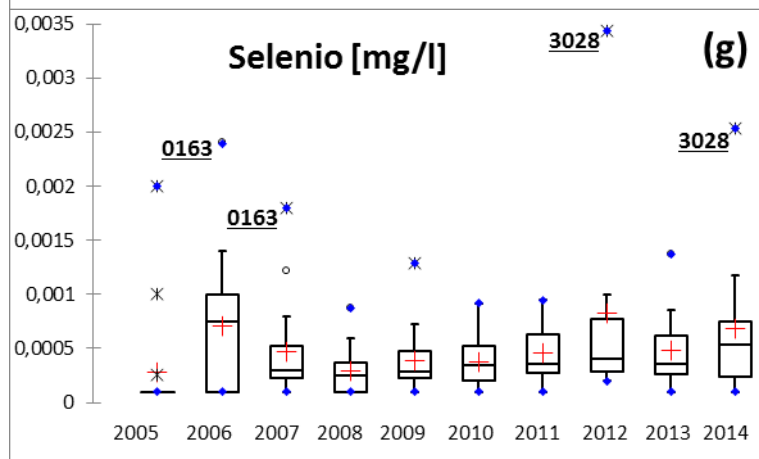
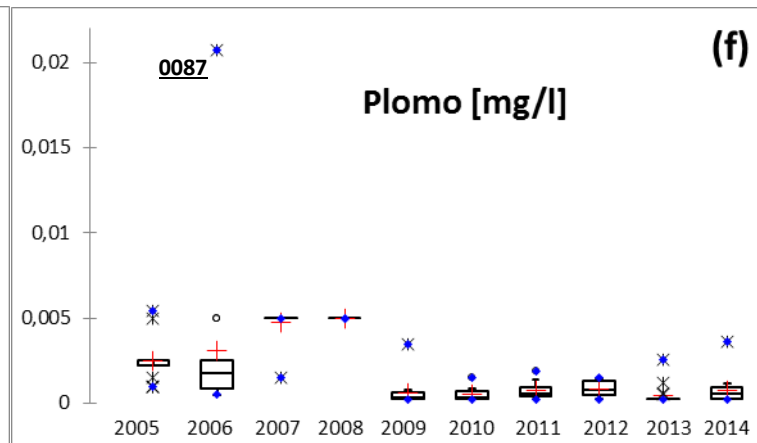
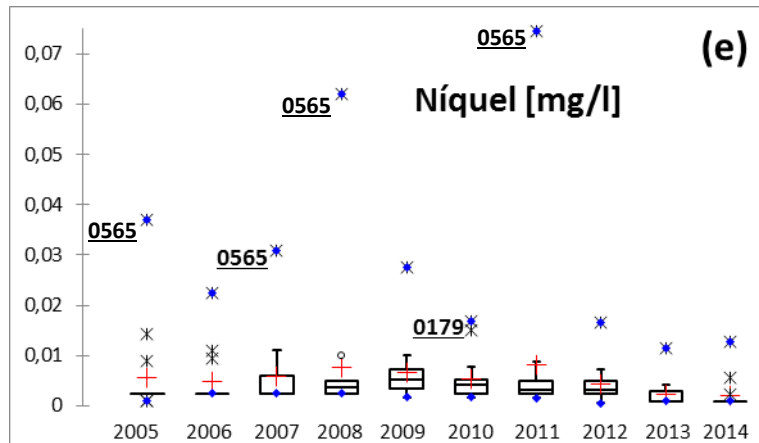
En los resultados se incluyen los sitios de muestreo y etiquetas, el pH, el total de metal disuelto, la concentración de metal libre, la actividad corregida a la concentración de metal libre, concentración de metal unido a DOC, la concentración de metal y el hidróxido de metal unido a DOC, la concentración de metal en el ligando biótico de las branquias, el DOC, el porcentaje de ácido húmico y el resto de la química del agua de entrada (HydroQual 2007).

El Biotic Ligand Model – Windows Interface Version 2.2.3, versión diseñada por HydroQual, puede ser utilizado para calcular la especiación de los metales y para predecir su toxicidad en sistemas acuáticos. Pero actualmente, solo se han desarrollado versiones para Cu, Ag, Zn, Pb, Al, Ni, Cd apropiadas para organismos acuáticos de agua dulce (O'Connor *et al.* 1971).

Anexo B. Diagramas de caja

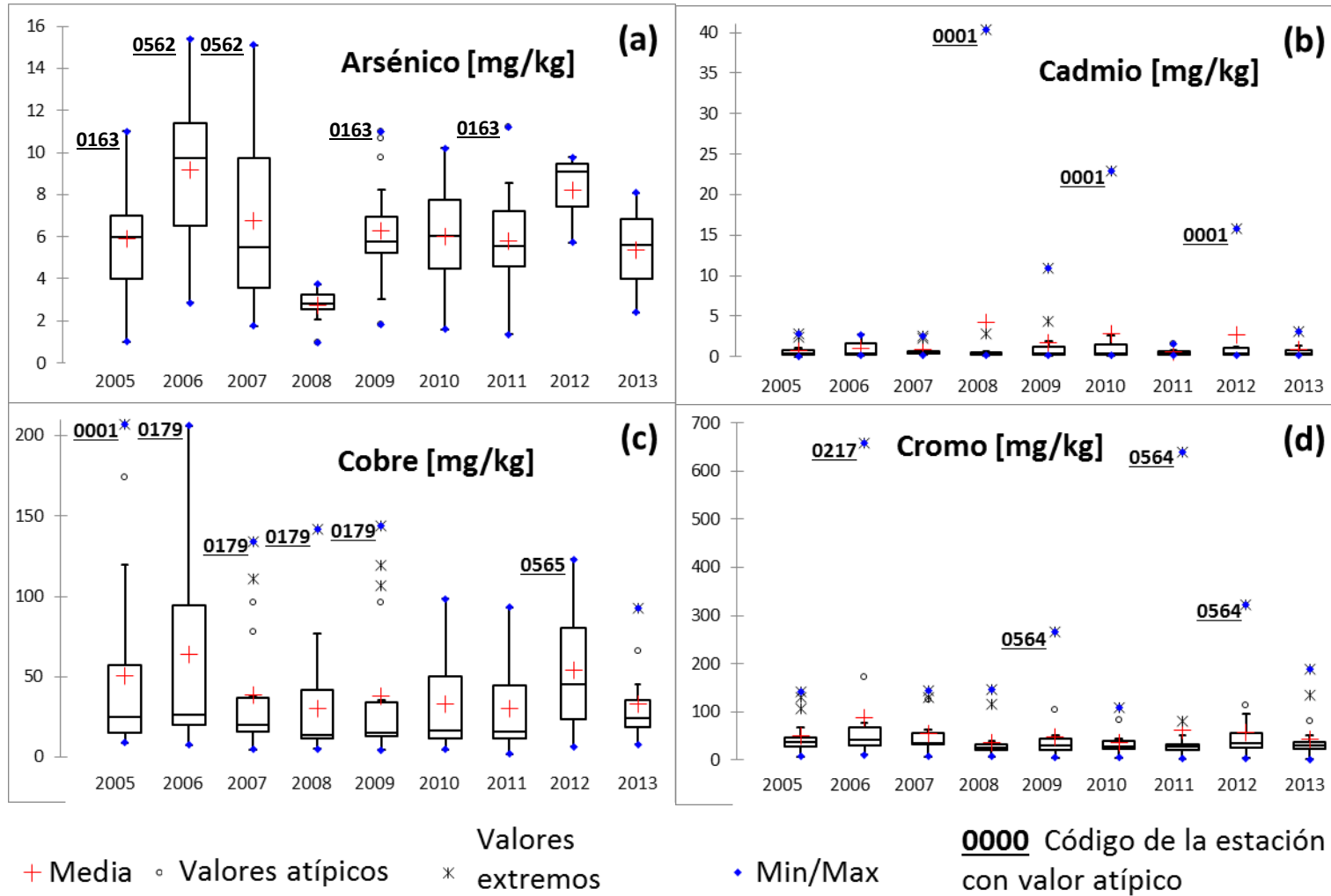
B.1. Muestra de Agua

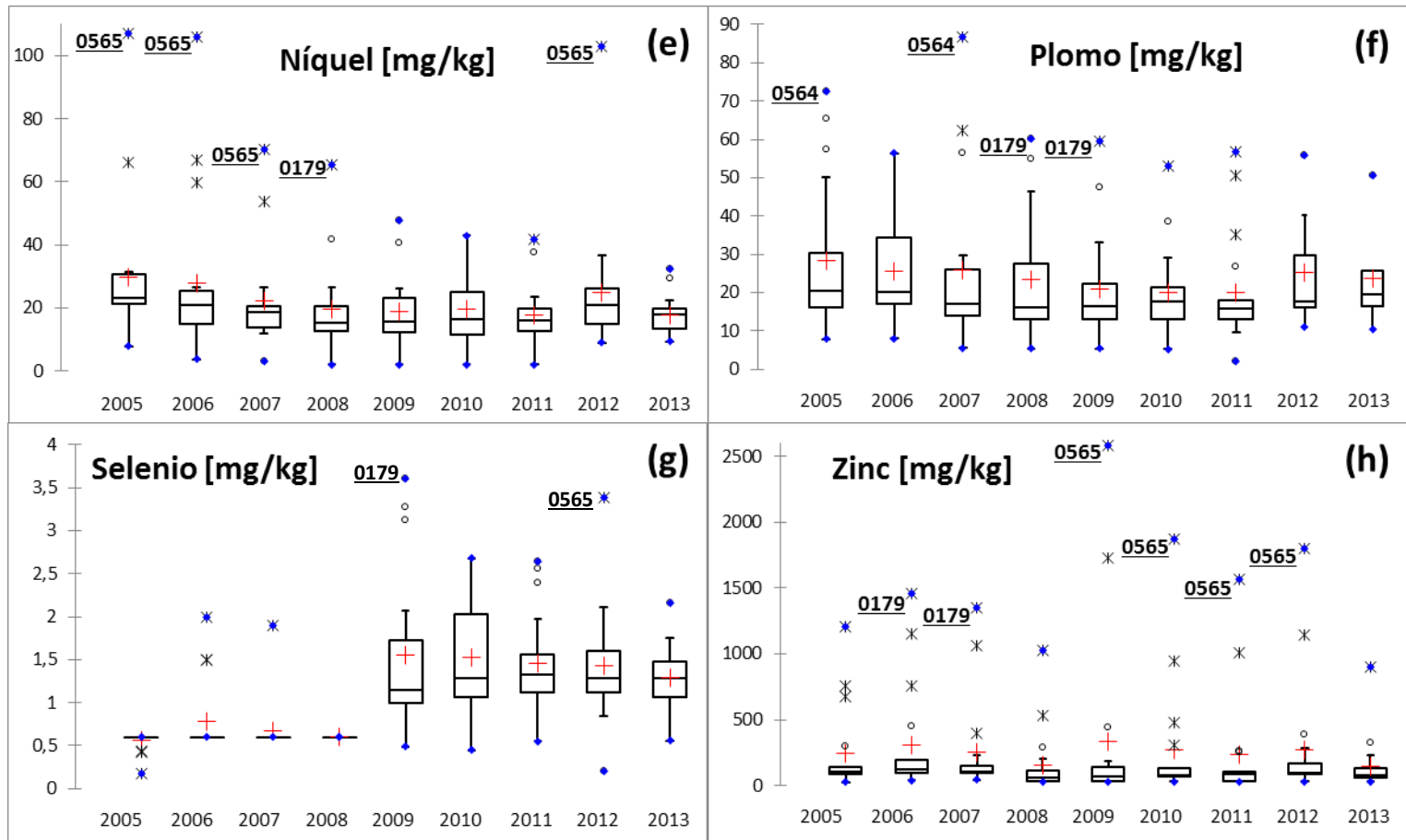




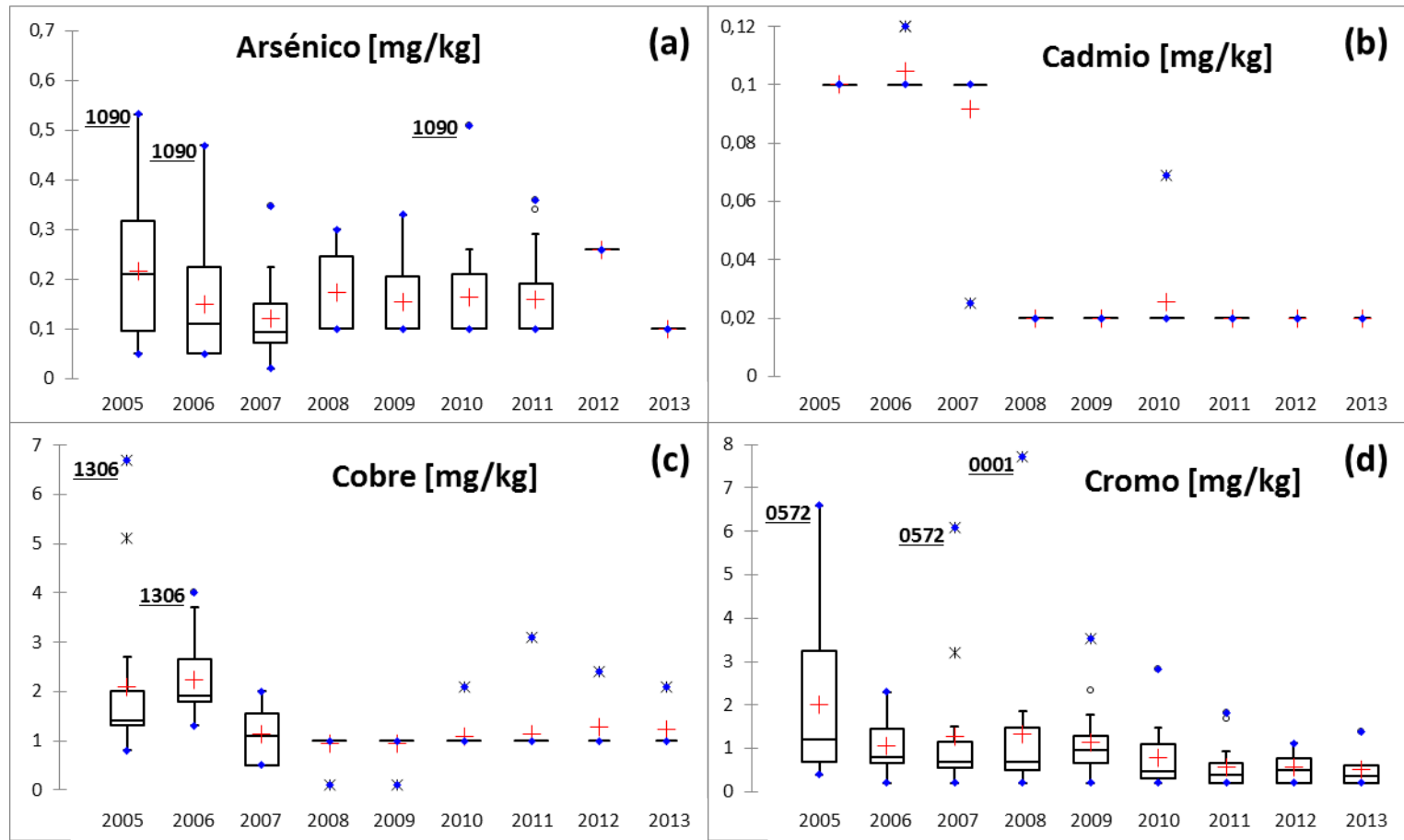
+ Media ◦ Valores atípicos * Valores extremos ♦ Min/Max **0000** Código de la estación con valor atípico

B.2. Muestra de Sedimento

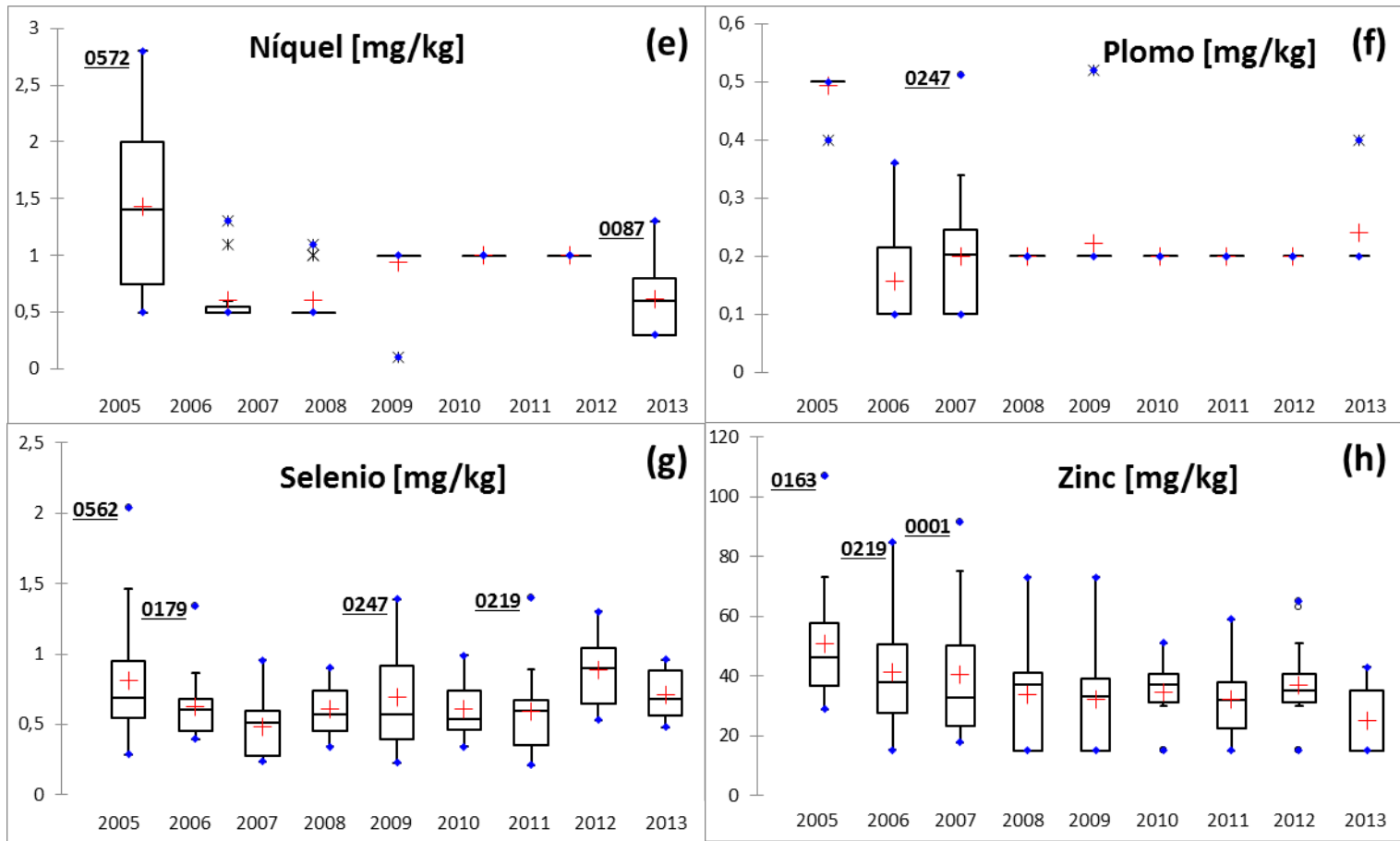




B.3. Muestra de Biota

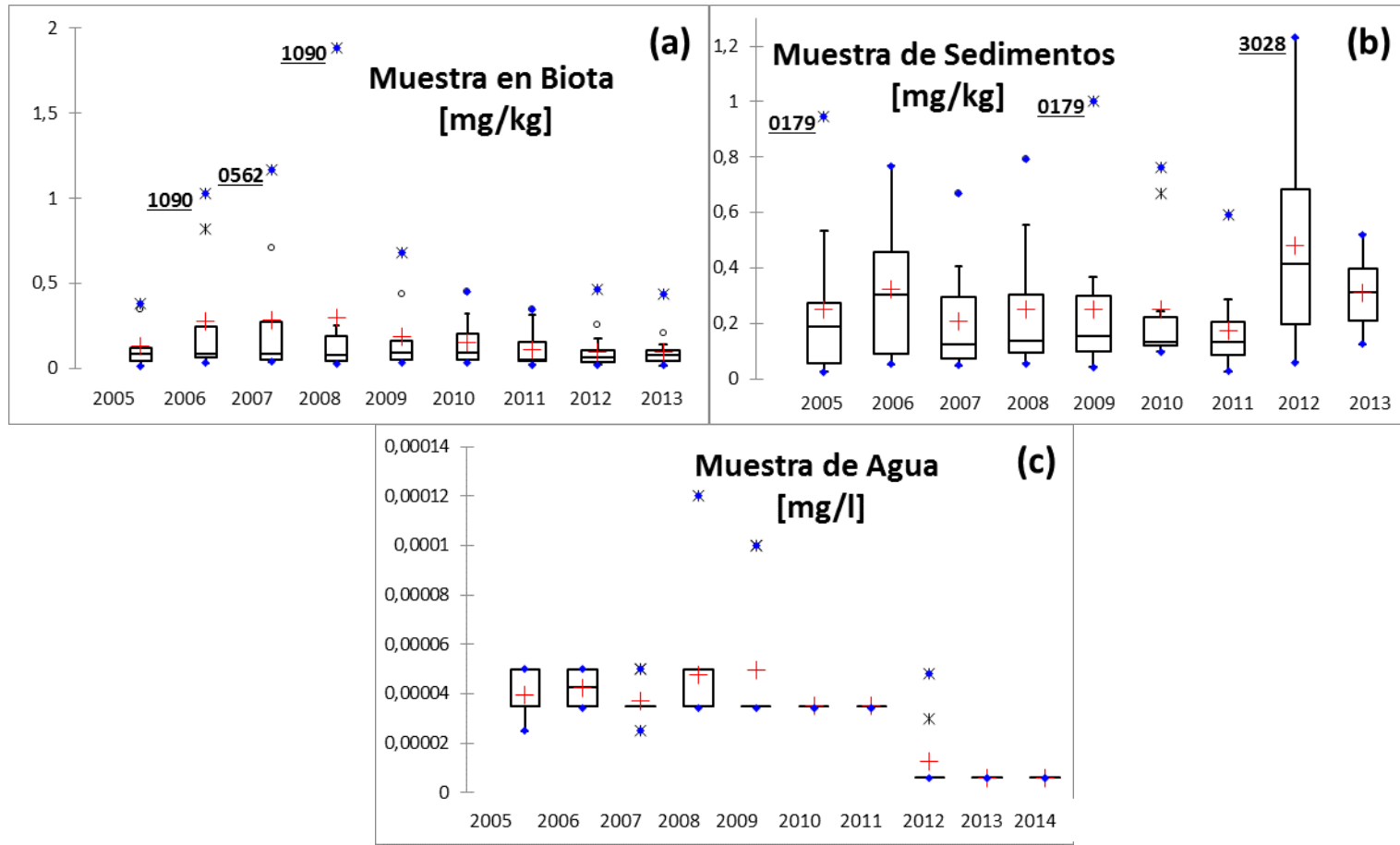


+ Media ◦ Valores atípicos * Valores extremos • Min/Max **0000** Código de la estación con valor atípico



+ Media ◦ Valores atípicos * Valores extremos ◆ Min/Max 0000 Código de la estación con valor atípico

B.4. Concentración de Mercurio




+ Media ◦ Valores atípicos * Valores extremos ♦ Min/Max 0000 Código de la estación con valor atípico

Anexo C. Captura de pantalla de Bio-Met

C.1. Datos de entrada

Data Input & Results											
INPUT (MONITORING) DATA											
Optional	Optional	Optional	Optional	Optional	Optional	Optional	Required	Required	Required	Optional	
Sample Name	Sample Number	Date	Measured Copper Conc (dissolved) [µg/L]	Measured Nickel Conc (dissolved) [µg/L]	Measured Zinc Conc (dissolved) [µg/L]	pH	DOC [mg/L]	Ca [mg/L]	Zinc ABC Conc (dissolved) [µg/L]		
1 Ebro_Miranda	0001.	2005	4.0000	2.5	4	7.80	3.49938	46.5	1		
2 Ebro_Miranda	0001.	2006	2.0000	2.5	10	7.90	3.30303	43.0	1		
3 Ebro_Miranda	0001.	2007	2.5000	2.5	5	7.70	3.4161	47.0	1		
4 Ebro_Miranda	0001.	2012	3.2000	3.9	26	7.70	3.4161	47.0	1		
5 Ebro_Miranda	0001.	2013	6.6	1	5	8	3.4161	46.975	1		
6 Ebro_Miranda	0001.	2014	1	1	5	7.9	3.4161	46.975	1		
8 Jalón_Grisén	0087.	2005	2.5	2.5	8	7.6	2.78932	221.8	1		
9 Jalón_Grisén	0087.	2006	23.3	11	8	7.4	5.9156	252.6	1		
10 Jalón_Grisén	0087.	2007	2.5	6	12	7.6	4.49698	241.8	1		
11 Jalón_Grisén	0087.	2012	2.2	5.9	5	7.4	4.49698	251	1		
12 Jalón_Grisén	0087.	2013	1	1	5	7.6	4.49698	241.8	1		
13 Jalón_Grisén	0087.	2014	2.1	2.3	10	7.8	4.49698	241.8	1		
15 Ebro_Ascó	0163.	2005	4	1	15	8.1	2.65796	107.9	1		
16 Ebro_Ascó	0163.	2006	2	2.5	3	7.9	2.48567	124.6	1		
17 Ebro_Ascó	0163.	2007	2.5	2.5	15	7.8	2.57306	116.25	1		
18 Ebro_Ascó	0163.	2012	1	2.6	5	7.9	2.57306	120.425	1		
19 Ebro_Ascó	0163.	2013	1	1	5	8	2.57306	118.338	1		

C.2. Datos de salida



RESULTS (Copper)					RESULTS (Nickel)					RESULTS (Zinc)				
Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Copper Conc [µg/L]	RCR	Notes	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Nickel Conc [µg/L]	RCR	Notes	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Zinc Conc [µg/L]	RCR	Notes
11.47	0.09	0.35	0.35		6.32	0.63	1.58	0.40		22.05	0.49	1.98	0.18	
9.89	0.10	0.20	0.20		5.82	0.69	1.72	0.43		22.66	0.48	4.81	0.44	
12.92	0.08	0.19	0.19		6.85	0.58	1.46	0.37		21.42	0.51	2.54	0.23	
12.92	0.08	0.25	0.25		6.85	0.58	2.28	0.57		21.42	0.51	13.23	1.21	
9.50	0.11	0.69	0.69		5.82	0.69	0.69	0.17		22.66	0.48	2.40	0.22	
9.89	0.10	0.10	0.10		5.82	0.69	0.69	0.17		22.66	0.48	2.40	0.22	
16.38	0.06	0.15	0.15	Y	7.44	0.54	1.34	0.34	Y	23.92	0.46	3.65	0.33	Y
36.67	0.03	0.64	0.64	Y	12.67	0.32	3.47	0.87	Y	34.00	0.32	2.56	0.24	Y
23.91	0.04	0.10	0.10	Y	9.30	0.43	2.58	0.65	Y	28.55	0.38	4.58	0.42	Y
25.28	0.04	0.09	0.09	Y	9.99	0.40	2.36	0.59	Y	27.90	0.39	1.95	0.18	Y
23.91	0.04	0.04	0.04	Y	9.30	0.43	0.43	0.11	Y	28.55	0.38	1.91	0.18	Y
19.68	0.05	0.11	0.11	Y	8.13	0.49	1.13	0.28	Y	29.90	0.36	3.65	0.33	Y
4.54	0.22	0.88	0.88	Y	4.15	0.96	0.96	0.24	Y	20.87	0.52	7.83	0.72	Y
6.32	0.16	0.32	0.32	Y	4.58	0.87	2.18	0.55	Y	20.76	0.53	1.58	0.14	
6.32	0.16	0.40	0.40	Y	5.05	0.79	1.98	0.50	Y	20.70	0.53	7.90	0.72	
6.32	0.16	0.16	0.16	Y	4.58	0.87	2.27	0.57	Y	20.76	0.53	2.63	0.24	
5.40	0.19	0.19	0.19	Y	4.58	0.87	0.87	0.22	Y	20.76	0.53	2.63	0.24	

C.3. Resultados

AÑO	<div style="display: flex; justify-content: space-around; font-size: small;"> Cobre Níquel Zinc </div>							
	0001 Ebro_Miranda	0087 Jalón_Grisén	0163 Ebro_Ascó	0179 Zadorra_Vit.	0211 Ebro_Presa P.	0219 Segre_Torres	0563 Ebro_Camp.	0572 Ega_Arizano
2005	0.09	0.06	0.22	0.06	0.06	0.09	0.22	0.09
	0.63	0.54	0.96	0.40	0.53	0.53	0.96	0.62
	0.49	0.46	0.52	0.39	0.36	0.36	0.53	0.36
2006	0.10	0.03	0.16	0.08	0.03	0.10	0.21	0.10
	0.69	0.32	0.87	0.40	0.35	0.57	1.00	0.57
	0.48	0.32	0.53	0.39	0.30	0.35	0.44	0.36
2007	0.08	0.04	0.16	0.06	0.06	0.09	0.38	0.09
	0.58	0.43	0.79	0.43	0.45	0.53	1.00	0.62
	0.51	0.38	0.53	0.38	0.28	0.36	0.53	0.36
2012	0.08	0.04	0.16	0.08	0.04	0.10	0.26	0.07
	0.58	0.40	0.87	0.40	0.39	0.57	1.00	0.53
	0.51	0.39	0.53	0.39	0.28	0.36	0.52	0.36
2013	0.11	0.04	0.19	0.06	0.04	0.14	0.30	0.10
	0.69	0.43	0.87	0.43	0.39	0.76	1.00	0.57
	0.48	0.38	0.53	0.38	0.28	0.36	0.53	0.36
2014	0.10	0.05	0.19	0.07	0.04	0.09		0.12
	0.69	0.49	0.87	0.46	0.39	0.53		0.76
	0.48	0.36	0.53	0.37	0.28	0.36		0.36

Anexo D. Captura de pantalla de Visual MINTEQ

D.1. Ventana inicial

Visual MINTEQ

pH 7.800

Ionic strength 0.0054



Alkalinity is specified

Activity

Concentration unit

Temperature deg C

Add components

Component name	Total concentration	Fixed activity	
<input type="text" value="Select from list"/>	<input checked="" type="radio"/> <input type="text" value="0"/> <i>mg/l</i>	<input type="radio"/>	<input type="button" value="Add to list"/>
<input type="checkbox"/> Show organic components			<input type="button" value="View / edit list"/>
<input type="text" value="SHM"/>	<input type="button" value="Edit DOC parameters"/>	<input type="button" value="Reset"/>	<input type="button" value="Run MINTEQ"/>
			<input type="button" value="View output files"/>

D.2. Ingreso de componentes

Components in the present problem

Component name	Total concentration* mg/l	Act guess? **	
H+1	<input type="text" value="0"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
As(V)	0.001	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Ca+2	46.5	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Cd+2	0.0005	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Cl-1	36.4	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
CO3-2****	128.896972	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Cr(VI)	0.001	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Cu+2	0.004	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
DOC (SHM)	3.499	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
/HFA(6)	0.0405289159	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
/PSlo(6)	0	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
/PSld(6)	0	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
HFA-dum(6)	0	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Fe+2	0.057	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
K+1	1.8	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Mg+2	6.0	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Mn+2	0.012	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
N (NH4+)	0.32	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
N (NO2-)	0.04	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
N (NO3-)	2.6	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Na+1	31.6	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Ni+2	0.0025	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
O2 (aq)	7.5	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
E-1	0	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
P (PO4)	0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Pb+2	0.001	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
S (SO4)	61.1	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component
Se(IV)	0.0001	<input checked="" type="checkbox"/>	Delete this component

*The total concentration unit is the one chosen on Main menu

**No tick in this box means an activity guess of 10^{-16} M

****This is the user-specified total alkalinity. It does not correspond to the total carbonate concentration.

Back to main menu

Species tableau

List of fixed species

List of excluded species

Page 2 ->

D.3. Datos de salida

No. of iterations

pH <input type="text" value="8.300"/>	Sum of cations (eq/kg) <input type="text" value="1.0307E-02"/>	Equilibrium pe <input type="text" value="12.694"/>
Ionic strength <input type="text" value="0.0156"/>	Sum of anions (eq/kg) <input type="text" value="1.7055E-02"/>	Eh <input type="text" value="739,61"/>
	Charge difference (%) <input type="text" value="24.660299"/>	

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

	Concentration	Activity	Log activity
/FA-(aq)	2.9521E-05	2.9056E-05	-4.537
/FA2Ca(aq)	1.1484E-06	1.1484E-06	-5.940
/FA2Cd(aq)	6.4284E-11	6.4284E-11	-10.192
/FA2Cu(aq)	3.6353E-09	3.6353E-09	-8.439
/FA2CuOH(aq)	1.2092E-08	1.1902E-08	-7.924
/FA2Pb(aq)	1.1263E-09	1.1263E-09	-8.948
/FA2Zn(aq)	4.0941E-08	4.0941E-08	-7.388
/FACa+(aq)	8.6159E-06	8.4802E-06	-5.072
/FA-Ca+2G(aq)	3.4957E-06	3.4957E-06	-5.456
/FACd+(aq)	6.6935E-13	6.5881E-13	-12.181
/FA-Cd+2G(aq)	1.6226E-14	1.6226E-14	-13.790
/FACu+(aq)	9.2638E-14	9.1179E-14	-13.040
/FA-Cu+2G(aq)	9.9544E-17	9.9544E-17	-16.002
/FAFe(II)+(aq)	9.9725E-09	9.8155E-09	-8.008
/FA-Fe+2G(aq)	1.6108E-09	1.6108E-09	-8.793
/FA-H+1G(aq)	1.0396E-12	1.0396E-12	-11.983
/FA-K+1G(aq)	1.5663E-08	1.5663E-08	-7.805

Execution time (s): 1.601563

Anexo E. Matriz de correlaciones de Pearson

Matriz de correlaciones (Pearson):

Variables	pH	Cobre Cu +2	DOC	Hierro Fe +2	Mangan eso Mn	Amonio total	Nitratos	Niquel Ni +2	O2 disuelto	Plomo Pb +2
H2AsO4-	-0.436	0.703	0.323	0.339	0.396	0.311	0.300	0.427	-0.402	0.671
HAsO4-2	0.079	0.275	0.177	0.206	0.300	0.031	-0.024	0.042	-0.155	0.275

Variables	pH	Arsénico As (V)	Calcio Ca +2	Cloruros	Bicarbon atos	Cromo Cr (VI)	Cobre Cu +2	Potasio K +1	Magnesi o Mg +2	Mangan eso Mn	Sodio Na +1	Niquel Ni +2	O2 disuelto	Fuerza Iónica	Plomo Pb +2	Sulfatos	Selenio Se (IV)	Zinc Zn +2	Alcalinid ad
/FAZCd(aq)	0.062	-0.015	0.083	0.045	0.077	-0.311	-0.092	0.034	0.097	0.134	0.041	-0.061	0.272	0.135	0.161	0.110	0.133	-0.162	0.039
Cd+2	-0.419	0.252	0.031	-0.084	0.085	0.231	0.222	0.122	0.139	0.041	-0.129	0.389	0.025	0.030	0.332	0.085	0.293	0.377	0.060
CdCl+	-0.230	0.391	0.544	0.497	0.427	0.185	0.293	0.355	0.555	0.457	0.431	0.191	0.236	0.595	0.341	0.564	0.537	0.029	0.489
CdCO3 (aq)	0.380	0.314	0.185	0.145	0.018	-0.050	0.080	0.074	0.202	0.067	0.148	-0.041	0.373	0.207	0.210	0.208	0.358	-0.157	0.093
CdSO4 (aq)	-0.321	0.302	0.636	0.319	0.533	0.073	0.382	0.389	0.774	0.556	0.257	0.122	0.291	0.568	0.462	0.729	0.376	-0.127	0.604

Variables	pH	Temp. H2O	Arsénico As (V)	Cobre Cu +2	Nitritos	Nitratos	Niquel Ni +2	Fosfatos	Pb +2	Zinc Zn +2	Fuerza Iónica	Plomo Pb +2	Sulfatos	Zinc Zn +2	Alcalinid ad
CaCrO4 (aq)	-0.062	-0.292	0.290	0.311	-0.209	0.197	0.230	0.143	0.207	0.397	-0.311	0.124	-0.357	0.691	-0.194
CrO4-2	-0.072	-0.164	0.317	0.297	-0.291	-0.002	0.186	0.097	0.130	0.408	-0.132	0.263	-0.178	0.700	-0.034
HCrO4-	-0.649	-0.439	0.108	0.425	-0.025	0.499	0.712	0.496	0.369	0.744	0.027	0.177	-0.068	0.080	-0.061

Variables	pH	Arsénico As (V)	Cromo Cr (VI)	Magnesi o Mg +2	Mangan eso Mn	Niquel Ni +2	Plomo Pb +2
/FAZCu(aq)	-0.420	0.491	0.330	0.311	0.399	0.454	0.826
/FAZCuOH(aq)	-0.019	0.434	0.234	0.183	0.313	0.204	0.680

Variables	pH	Temp. H2O	Arsénico As (V)	Calcio Ca +2	Cadmio Cd +2	Cloruros	Bicarbon atos	Cobre Cu +2	Hierro Fe +2	Potasio K +1	Magnesi o Mg +2	Mangan eso Mn	Amonio total	Nitritos	Nitratos	Sodio Na +1	O2 disuelto	Fosfatos	
/FANI+(aq)	-0.520	-0.334	-0.011	-0.321	0.073	-0.315	-0.069	0.154	0.142	0.118	0.196	-0.305	-0.242	0.589	0.464	0.613	-0.326	-0.487	0.812
Ni+2	-0.513	-0.330	0.098	-0.140	0.159	-0.189	0.044	0.268	0.133	0.115	0.297	-0.126	-0.105	0.508	0.362	0.650	-0.200	-0.367	0.738
NiCO3 (aq)	0.402	0.112	0.060	-0.029	0.071	0.004	-0.107	0.028	-0.024	-0.018	0.146	-0.076	-0.110	0.065	0.103	0.118	0.061	0.252	0.136
NiHCO3+	-0.568	-0.354	0.145	0.073	0.191	-0.077	0.230	0.411	0.227	0.212	0.415	0.089	0.086	0.473	0.326	0.701	-0.101	-0.313	0.634
NiSO4 (aq)	-0.335	-0.142	0.326	0.621	0.319	0.379	0.478	0.676	0.334	0.349	0.452	0.666	0.663	0.049	-0.013	0.320	0.359	0.176	-0.138

Variables	As (V)	Calcio Ca +2	Cadmio Cd +2	Cobre Cu +2	DOC	Hierro Fe +2	Magnesi o Mg +2	Mangan eso Mn	Niquel Ni +2	Fuerza Iónica	Sulfatos	Alcalinid ad
/FA2Pb(aq)	0.374	0.271	0.387	0.781	0.342	0.352	0.311	0.398	0.379	0.273	0.281	0.300
PbCO3 (aq)	0.511	0.340	0.272	0.896	0.220	0.232	0.400	0.422	0.408	0.309	0.353	0.352

Variables	pH	Temp. H2O	Arsénico As (V)	Cadmio Cd +2	DOC	Hierro Fe +2	Mangan eso Mn	Nitratos	Sodio Na +1
SeO3-2	0.368	0.553	0.538	0.239	-0.346	-0.299	0.119	-0.334	0.289
HSeO3-1	-0.124	0.335	0.405	0.338	-0.160	-0.124	0.289	-0.076	0.269

Variables	pH	Temp. H2O	Calcio Ca +2	Cadmio Cd +2	Cloruros	Bicarbon atos	Cromo Cr (VI)	Potasio K +1	Magnesi o Mg +2	Mangan eso Mn	Amonio total	Nitritos	Nitratos	Sodio Na +1	Niquel Ni +2	O2 disuelto	Fosfatos	Fuerza Iónica	Sulfatos	Selenio Se (IV)	Alcalinid ad
/FA2Zn(aq)	-0.309	-0.262	-0.378	-0.090	-0.384	-0.142	0.232	0.186	-0.409	-0.357	0.396	0.309	0.509	-0.381	0.480	-0.368	0.765	-0.421	-0.443	-0.178	-0.245
Zn(OH)2 (aq)	0.595	0.429	-0.085	0.033	-0.109	-0.264	-0.057	-0.006	-0.079	-0.198	-0.287	-0.222	-0.265	-0.064	-0.060	0.324	-0.142	-0.110	-0.080	0.124	-0.162
Zn(SO4)2-2	-0.291	0.114	0.513	0.308	0.322	0.395	0.134	0.225	0.628	0.521	-0.244	-0.295	-0.002	0.268	0.018	0.127	-0.295	0.472	0.603	0.401	0.487
Zn+2	-0.420	-0.348	-0.247	0.090	-0.267	-0.055	0.455	0.178	-0.248	-0.250	0.255	0.130	0.544	-0.276	0.612	-0.289	0.727	-0.274	-0.294	-0.105	-0.133
ZnCO3 (aq)	-0.143	-0.113	-0.262	-0.005	-0.319	-0.139	0.304	0.203	-0.278	-0.309	0.165	0.078	0.400	-0.312	0.454	-0.210	0.613	-0.322	-0.314	-0.064	-0.167
ZnHCO3+	-0.475	-0.394	-0.172	0.116	-0.195	0.028	0.447	0.230	-0.179	-0.184	0.296	0.145	0.600	-0.211	0.632	-0.287	0.734	-0.198	-0.225	-0.080	-0.053
ZnSO4 (aq)	-0.393	-0.046	0.067	0.207	-0.064	0.095	0.401	0.335	0.124	0.109	0.028	-0.100	0.374	-0.087	0.392	-0.194	0.380	-0.002	0.092	0.225	0.124

Los valores en negrita son diferentes de 0 con un nivel de significación alfa=0,05