



Departament d'Ecologia
Universitat de Barcelona

Susana Bernal Berenguer

**Nitrogen storm responses
in an intermittent Mediterranean stream**

**Departament d'Ecologia
Facultat de Biologia – Universitat de Barcelona**

**Nitrogen storm responses
in an intermittent Mediterranean stream**

Efecte de les pluges en la dinàmica del nitrogen en una
riera intermitent i Mediterrània

Susana Bernal Berenguer

TESI DOCTORAL
Universitat de Barcelona
Facultat de Biologia – Departament d'Ecologia
Programa de doctorat: Estudis Avançats en Ecologia
Bienni 2001-2003

**Nitrogen storm responses
in an intermittent Mediterranean stream**

Memòria presentada per Susana Bernal Berenguer per optar al
grau de Doctora per la Universitat de Barcelona

Susana Bernal Berenguer
Barcelona, Març de 2006

Vist i plau
El director de la Tesi
Dr. Francesc Sabater Comas
Professor del Departament d'Ecologia (UB)

A la meva mare,
i a tota la família

En la mano me cayó una gota de lluvia,
una gota de agua de las venas del Ganges y del Nilo,
de la escarcha que ascendió a los cielos desde los bigotes de una foca,
de los cántaros rotos en las urbes de Iso y de Tiro

En mi índice
el Caspio es mar abierto,

y el Pacífico dócil en el Rudawa muere,
ese riachuelo que hecho nube París sobrevolaba

a las tres de la madrugada del siete de mayo
del año setecientos sesenta y cuatro.

[...]

Estuviste en pilas bautismales y en bañeras de cortesanas.
En besos y en ataúdes.

En el desgaste de las piedras y en el sostén del arcoiris,
en el sudor y en el rocío de pirámides y lilas.

Qué ligereza encierra una gota de lluvia.
Qué delicado el roce del mundo.

Cualquier cosa acontecida en cualquier lugar y tiempo
escrita está en el agua de Babel.

El agua

Wisława Szymborska.

Paisaje con grano de arena. Lumen 1993.

Agraïments

Recordo perfectament el meu primer dia al Departament d'Ecologia de la UB, la revetlla de Sant Joan de fa ja uns quants anys, jo en feia vint-i-molt-pocs. Recordo també la meva primera campanya a Fuirosos (i la botifarra amb mongetes que ens vem menjar després!) amb tot l'equip NICOLAS: el Sergi, el Quico, l'Andrea, l'Ester i jo. Llavors, no em pensava pas que m'hi estaria tant de temps al Departament, que em passejaria tant pel Montnegre, ni que començaria i acabaria una Tesi Doctoral. Però, com algú va dir: “*El tiempo corre en patines, cuesta abajo y no tiene freno hasta que das el golpe*”. Aquest cop, però, sembla que la caiguda lliure ha tingut un final feliç, i això ha estat així perquè no he estat sola. La veritat és que ha estat un privilegi poder fer la tesi en un entorn tan agradable per tots els sentits i en tots els sentits. I no puc fer més que agrair-ho a tots els que ho heu fet possible.

Al Quico, vull agrair-li el ser generós amb les seves idees i obert amb les dels demés. Li agraeixo que tingués fe en mi (bastant més de la que jo tenia en mi mateixa). N'he après molt d'ell, i no només de biogeoquímica. A ulls clucs, el recomanaria com a Director de Tesi.

L'Andrea Butturini ha contribuït indubtablement a la major part del capítols de la tesi. Li agraeixo les seves minucioses lectures. Al Sergi Sabater li agraeixo els bons consells que em va donar al començament sobretot aquell de “un resultat negatiu també és un bon resultat” (d'aquests me n'he trobat molts al llarg del meu camí doctoral). També estic agraïda a en Carles Gràcia, al Santí Sabaté, al Xavier Font, a la Pilar Llorens, a l'Ana Àvila i a l'Eugènia Martí per dedicar-me una mica del seu temps, per les seves respostes, o bé, per les seves indicacions que a voltes m'han permès veure-hi més clar. Gràcies Juan Lluís per passar-me tants mapes de la conca i per les correccions d'anglès. Amb la Isabel i l'Ana Maria el tema burocràtic ha semblat bufar i fer ampolles, fins i tot quan acabem d'encetar (de nou) una nova normativa. També la Maria Ros de la Secretaria de Biologia ha estat molt àgil i diligent amb els tràmits.

La tesi la vaig poder dur a terme gràcies a la beca FPI associada al projecte europeu INCA. Aquest fet em va permetre interaccionar amb investigadors i doctorands d'arreu d'Europa, i poder contrastar i discutir les nostres dades amb tots ells durant les reunions semestrals. Thanks to all, for so nice meetings!

Durant tots els anys de mostreig i de laboratori, la interacció entre els doctorands i doctorandes va ser intensa, que no tensa. De fet, tot plegat era bastant divertit. Agraeixo moltíssim els bons consells al laboratori a l'Andrea & CIA_{waters}, al Jose (con ese brío para activar columnas), al Juanca (a tu lado el *Lab Methods* era libro de bolsillo), al Quico (el cirurgià del Technicon) i al Quique (qué manitas tienes!). La temporada entre “poyates” va ser una bona època i sempre va haver molt bona disposició entre tots els que hi treballàvem. Gràcies a la Marta i a la Mari (sort que algú posava una mica de mètode al tema), a la Montse (tant “patufa” i

sempre fent malabarismes amb aquests embassaments tan enormes) i a les seves “helpers” (la Montse i la Martita), a l’Oliver i al Verdi-Marc (que eren, per sobre de tot, experts en paelles), a la Carmen, al Xavi, a l’Olga, a la Fiona (i vinga a pentinar *Posidonia*), al Marc, al David, al “Vicens” i a l’Adonis, i sobretot: al Rafa (de los rebecos a la limno! Qué diria Sabina!), a la Betty, al Pere (tots de cap amb la Xarxa!) i, sobretot, sobretot, a l’Ester (companya de batalles, com t’anyoro!).

Ha estat un luxe fer la tesi al Montnegre i he disfrutat moltíssim passejant-me amunt i avall per Fuirosos. A l’Andrea li agraeixo la seva ajuda en tantes campanyes, i també agraeixo al Quico els seus rampells de paleta a l’hora d’instal·lar l’equipament. De l’Ester, dona de camp, vaig aprendre molt els primers anys, i a l’Eusebi li agraeixo que em donés un cop de mà al final, quan jo ja tenia el cap posat en la redacció dels capítols. Gràcies, també, a tots els amics que em vàreu acompanyar a alguna campanya a canvi d’un “bocata”: el Karlos, la Bea, el Rafa, el Marc, el Pere, la Gora, i especialment als que es van treure un “bonus”: el Fede i també la Marta (que per poc celebrem a Fuirosos el dinar de Nadal del 2000!).

Va ser un plaer poder compartir dinars, “merendoles”, activitats vàries (i fins i tot alguna passa de Lindy!) amb tota la “panda” dels ja doctors i alguns encara doctorands: la Marta, el Juanca, la Montse, el Quique, el “Vicens”, el Rafa, la Betty, el Marc, la Teresa, el Sergi, el Jaume, l’Arantxa, la Marisol, el Fede, el Guille, el Salva (tudo bem?), el Miquel Àngel (there’s not mountain high enough), la Carol (què guapa deu estar la Nura), el Xavi, la Marta, el Pit, la Fiona, la Montse, el Bernat, la Mireia, la Rosa, la Núria, el Biel, i als que a més vam sofrir junts els cursos de Doctorat: especialment al Cesc, al Luciano, a la Gora, al plom de l’Octavi, a la Tura *de Bracons*, a la Cristina, al David i al Jaime. I encara falta donar les gràcies per tant companyerisme i pel bon humor a les cohorts més joves: a l’Ainoha, a l’Eusebi, a la Neus, a la Mireia, a la Montse, a la Maddy... i la llista continua, i la meva memòria falla... però de ben segur, que més tard em vindrà el teu nom, i em sabrà tant greu no haver-me enrecordat ara de tu! Així que gràcies també!

El tractament de dades i la redacció dels capítols ha estat una veritable aventura a *tempo* de tortuga, i he de reconèixer que m’ho he passat “pipa”, tot i que en alguns moments em sentia del tot desamparada. Els consells del Miquel de Cáceres sobre anàlisi multivariant em van ajudar a començar a ordenar les idees. Amb en Rafa n’he parlat força dels esculls amb què em topava ... Sense cap dubte, vaig agafar molta embranzida durant l’estada al USGS de Troy l’estiu del 2003. Without no doubt, there was a before and after my summer stage at the USGS in Troy (NY). I wish to thank Doug Burns and Mike McHale for the time they spent on teaching me about end member mixing modelling. Thanks also for answering always my questions and revising my work while I was there (and also afterwards). Also I’m in thanks to Kate, Michele, and Alicia Olson and her family for making me feel like at home. L’any 2003, al Jaume Piera no se li va acudir cap altra cosa que fer un curs de doctorat d’anàlisi espectral ... i vaig caure de quatre grapes! Gràcies Jaume per obrir-nos la porta d’aquesta dimensió espectral multicolor! Uns

mesos més tard em vaig topar amb en Jim Kirchner i ja va estar liada! I am indebted to Jim Kirchner for answering always my questions about spectral analysis techniques and for his valuable comments on the interpretation of results. Igual que a la lletra de la cançó “*la vida te da sorpresas, sorpresas te da la vida*”, i arrel d’aquests espectres, per circumstàncies de la vida vaig anar a petar a Curitiba! Si, si, Curitiba, Paraná, Brasil! A Curitiba, la ciutat més freda de tot Brasil (però el clima és molt millor que no pas a Alaska, oi Marcos?), vaig donar-li l’empenta definitiva a la tesi a cop de “suco de morango i abacaxi”. Li agraeixo al Marcos da Luz que em facilités tant l’estada a la UFPR. Em va tocar en un despatx amb quatre físics quàntics i no quàntics d’allà més exòtic i silencios: el Fabio, el Ze, la Jú i l’Hugo. Foi um lindo prazer trabalhar com voces! Gràcies també als profes del Departament de Física de la UFPR (Fernando, Marcus, Ivo, Michele, Ze, Marcio i Cheng) per fer-nos l’estada tant agradable. Moltes gràcies especialment a la “corujinha” del Santos, per mostrar tant d’interès en modelar conques hidrogràfiques (a veure si algun dia percolem!). Gràcies al Marcos, a la Patricia i a tota la seva família per fer-nos sentir com a casa nostra. No oblideu que teniu uns bons amics a Catalunya.

L’últim any de tesi hi ha hagut un bon cúmul de feina a fer. Sort que el Jordi Catalan m’ha facilitat l’estància autoritzada al Centre d’Estudis Avançats de Blanes, i d’aquesta manera he pogut col·lonitzar un petit nínxol al Centre amb vistes a la pineda. Moltes gràcies Jordi!. Les tertúlies de la Unitat Associada han estat d’allò més estimulant, i ja tinc ganes de poder sumar-m’hi de nou. Gràcies Kike pel suport moral, que dius tu. Gràcies Ramon per escoltar i redimir totes les meves súpriques informàtiques a “la velocidad del rayo”. La Paola Mura i el Johan han estat uns companys de despatx fantàstics. A Blanes em vaig retrobar amb molts amics i en vaig trobar de nous. Gràcies al Guille (*resistence reload!*), a la Teresa (estimada veïna), al Marc (gràcies per posar-m’ho fàcil amb l’R package), al Pere, i és clar, al “Bàrtuls”. Els astres han volgut que la Gora i jo ens tornéssim a trobar després de molts anys. Gràcies Gora per tanta terapia, ha estat genial redescobrir-te! I a la Bego (con esos jamones que resucitan!), a la Gemma (Palafolls, capital!), al Juanma & family (pa’cuando esos clásicos de ornitología), al Joao (ens veiem al mercat?), al Simone (al proper Pickwick segur que no falto), al Dani (por lo menos fuimos al Preservation Hall!), a l’Alba, al Miquel, al Javi, al Lluís, al Jesús, a la Susana, a la Paola, a la Paoletta, a l’Andrea ... i a tots els altres, gràcies per fer-me el dia a dia, tant i tant agradable!

A la meva família i als amics de sempre els hi agraeixo el suport moral que m’han donat durant tots aquests anys i els hi demano disculpes pel poc temps que els hi he dedicat, en particular els últims mesos. Especialment li agraeixo al meu pare el suport tècnic (només falta connexió de xarxa al lavabo de casa i un disc dur dins de la nevera). A partir d’ara espero poder parlar-te d’altres temes iaia, que ja sé que la biogeoquímica no t’apassiona. Avi, he estat buscant aquell dibuix per la tapa que pensava em tindries reservat, però no l’he sabut trobar. També espero que a partir d’ara anar a Teià, a Darnius, a la Plaça Maragall, a General Mitre, o a Cadaqués no representi per mi un viatge inter-galàctic. Amics Amats! Per fi, he

acabat! Germans Núñez & Cia, que sepáis que ya no canto ni en la ducha; Pepe, ves fent lloc que per fi ens arribem a Sandy; Mireia, tornem a les “andadas-filosòfiques”? que sembla que ja he exterminat als “micromutantes”!; Bea, que me muero por ver vuestro pisito!. Marta, espero tenir més temps en la teva pròxima visita!.

Finalment. Gràcies Fede, per creure en mi, per encoratjar-me, per tants bons consells i, sobretot, per tan bona companyia. A la taula del meu despatx tinc una postal del castell de Montsegur. Me l’he mirada molt, moltíssim, aquestes últimes setmanes. Si ens n’hem sortit d’una travessa Berga-Montsegur i, no d’una, sino de dues tesis!, com no ens n’hem de sortir de les nostres pròximes aventures? En tinc tantes ganes!

Susana Bernal Berenguer
Blanes, 5 de Març de 2006

CONTENTS

Resum	3
General introduction	31
Study site	45
Experimental setting	55
PART I	
1. Seasonal variations of dissolved nitrogen and DOC:DON ratios in an intermittent Mediterranean stream	65
2. Variability of DOC and nitrate responses during storms in a small Mediterranean forested catchment	87
3. Inferring nitrate sources through End Member Mixing Analysis in an intermittent stream	107
4. Calibration of the INCA model in a Mediterranean forested catchment: the effect of hydrological inter-annual variability in an intermittent stream	135
PART II	
5. The role of lithology, catchment size, and the alluvial zone on the hydrogeochemistry of the Fuirosos Stream Watershed in the Montnegre-Corredor Natural Park (Catalonia, NE Spain)	161
6. Hydrobiogeochemical insights on Mediterranean catchments from the spectral analysis of discharge and chemical time series	185
Conclusions	207
References	217

Resum

Introducció general

Les conques hidrogràfiques representen el paradigma dels models de caixa negra: tot allò que hi té lloc ens és invisible. És potser per això que l'estudi dels processos que ocorren a escala de conca hidrogràfica és un repte i alhora, un exercici intel·lectual estimulant. A banda d'això, la pressió antropogènica sobre els recursos naturals ha augmentat desmesuradament les darreres dècades. Aquest fet s'ha traduït en canvis rellevants en els usos del sòl i en la qualitat de l'aigua, convertint tots aquells aspectes relacionats amb la qualitat de l'aigua en qüestions de màxima rellevància en l'agenda de molts països desenvolupats i subdesenvolupats. Molt probablement com a conseqüència d'aquests fets el nombre d'estudis sobre el comportament hidrològic i els processos biogeoquímics en conques hidrogràfiques està augmentant gradualment.

Paraules clau

Conca experimental, dinàmica del nitrogen durant les crescudes, regions Mediterrànies, riera intermitent

Estudis sobre processos biogeoquímics en conques experimentals

La primera pedra en biogeoquímica de conques la van posar F.H. Bormann i col·laboradors iniciant el 1963 l'estudi de l'ecosistema de Hubbard Brook al White Mountain National Forest (New Hampshire, USA) (<http://www.hubbardbrook.org>). Ells van ser els primers en proposar que les conques experimentals (conques petites per definició) podrien ser útils a l'hora d'estudiar el ciclatge de nutrients en els ecosistemes terrestres i alhora, els lligams entre el flux hidrològic i el de nutrients. A més, les conques experimentals podien ser una bona eina per investigar l'efecte de les pertorbacions naturals i humanes en els ecosistemes, com ara la contaminació atmosfèrica, la tala de boscos, els canvis en els usos del sòl, o bé la influència dels factors climàtics en el cicle dels nutrients. Els primers 15 anys de la seva recerca varen quedar recollits en el llibre "*Biogeochemistry of a forested ecosystem*" (Likens et al. 1977) que podria considerar-se el "llibre de capçalera" de qualsevol investigador dedicat a l'estudi dels processos hidrobiogeoquímics en conques hidrogràfiques. El llibre en qüestió es va organitzar principalment en tres capítols, cadascun d'ells dedicat al què podríem anomenar les aproximacions clàssiques a l'estudi de conques. Aquestes serien, balanços d'entrada i sortida (d'aigua i de soluts), processos de meteorització i cicles de nutrients. Malgrat que els estudis a les conques de Hubbard Brook van començar vora el 1960, no va ser fins al 1990 quan l'estudi de conques experimentals va esdevenir més notori. D'ençà, ha proliferat el nombre anual de publicacions científiques que inclouen balanços d'aigua i/o soluts, o bé que estudien els processos de meteorització, i especialment, el ciclatge de nutrients en conques hidrogràfiques.

Processos del nitrogen

Pel que fa a la recerca del cicle dels nutrients en conques hidrogràfiques, el ciclatge del nitrogen, i en particular del nitrat, ha estat un dels temes més estudiats en els darrers 15 anys. La quantitat de nitrogen orgànic dissolt (nitrat i amoni) que arriba avui dia als nostres rius i aqüífers és substancialment major a la de fa un parell de dècades. Les causes principals d'aquest increment són, per una banda, un augment de l'aportació de nitrogen per deposició atmosfèrica, i per una altra, un augment de l'aportació per mitjà de fonts puntuals i difoses procedents de pràctiques agrícoles i ramaderes (e.g., Matthews 1994; Matson et al. 1999). La gran quantitat de nitrat mesurat a les aigües continentals ha provocat una certa preocupació social degut a

l'impacte que té aquest nutrient sobre els ecosistemes (e.g., Schlesinger et al. 2006) que, en alguns casos, pot derivar en situacions d'eutròfia o, fins i tot, en problemes de salut pública (e.g., Wolfe i Patz 2002). Des de l'inici dels 90, aquesta problemàtica ha estimulat força la recerca dels processos relacionats amb el ciclatge del nitrogen, amb la intenció d'esbrinar la capacitat que tenen els ecosistemes terrestres i aquàtics per controlar les càrregues de nitrat que els hi arriben.

Els aiguamolls, les basses, i en particular les riberes dels rius, van ésser ràpidament identificades com a zones de la conca amb capacitat de reduir les concentracions de nitrat de les aigües subterrànies (e.g., Peterjohn i Correll 1984; Pinay i Decamps 1988; Hill 1996; Haycock et al. 1997; Schnabel et al. 1997). Aquestes zones van passar a anomenar-se de forma habitual en la literatura científica com a zones amb capacitat amortidora (en anglès, *buffer zones*). A més de la seva capacitat amortidora potencial (pel què fa a les concentracions de nitrat), s'ha vist que la zona riberenca i, més genèricament, la zona al·luvial, exerceix control sobre la dinàmica del cabal del riu, així com també sobre la química de l'aigua del riu (Hooper 1998; Hill 2000; Burns et al. 2001; Shaman et al. 2004). Als anys 80, i paral·lelament a la recerca desenvolupada en zones riberenques, els ecòlegs fluvials començaren a estudiar els processos que afectaven la transformació dels nutrients a la mateixa llera del riu (e.g., Newbold et al. 1981; Mulholland et al. 1985; Grimm 1987; Martí i Sabater 1996). Aquestes investigacions varen posar de manifest que els processos biogeoquímics fluvials (és a dir, aquells que tenen lloc en la mateixa llera del riu) també disminueixen la concentració de nitrat i d'altres nutrients. Tot el coneixement que s'ha anat acumulant sobre els processos biogeoquímics tant en el riu com en la ribera, ha promogut una visió més integrada de les conques hidrogràfiques i dels ecosistemes fluvials, en la què aquests dos sistemes intercanvien aigua i soluts per mitjà de les zones circumdants o pròximes al riu (és a dir, la zona al·luvial i/o la ribera).

Respostes hidroquímiques durant les crescudes en conques experimentals

L'estratègia de mostreig en moltes conques hidrogràfiques experimentals consisteix bàsicament en recollir mostres mensuals o setmanals de l'aigua del riu. Aquest tipus de mostreig permet fer estimes de l'exportació anual d'aigua i soluts, de la taxa de meteorització i també, quantificar l'efecte a llarg termini de factors naturals i/o antropogènics sobre els ecosistemes terrestres i sobre la química de l'aigua del riu. Malgrat tot, ja cap als anys 90 alguns investigadors van adonar-se que les tempestes alteraven de forma substancial la química del riu durant les crescudes (Meyer et al. 1988; Mulholland et al. 1990). D'ençà aleshores, molts treballs de camp han descrit la dinàmica dels soluts durant l'evolució de les crescudes (e.g., Britton et al. 1993; Brown et al. 1999; Hagedorn et al. 2000; Ribolzi et al. 2000). Una qüestió crucial, per tal

d'entendre els processos hidrobiogeoquímics que les tempestes desencadenen en una conca, és identificar les principals vies de drenatge de l'aigua dins de la conca, o dit en altres termes, les principals zones o compartiments de la conca que generen escolament quan plou. Vora principis dels 90, alguns investigadors van adonar-se que l'aigua assolía la mateixa senyal química o isotòpica de les vies de drenatge per on passava o de les zones on s'emmagatzemava (e.g., Hooper et al. 1990; Robson i Neal 1990). Per exemple, l'aigua que drena per zones vadoses, com el sòl superficial, és més rica en components orgànics dissolts i presenta concentracions més baixes de soluts derivats de la meteorització, que l'aigua freàtica que drena els sòls més profunds i pròxims a la roca mare. Aquest tipus d'observacions, inspiraren a N. Christophersen i a R. P. Hooper que van proposar que l'aigua del riu no era res més que la barreja (conservativa) d'aigües procedents de diferents compartiments de la conca amb signatures químiques diferenciables (Christophersen i Hooper 1992). Aquesta aproximació va batejar-se amb el nom d'EMMA (que correspon a les sigles en anglès de *End Member Mixing Analysis*). Des d'aquesta perspectiva, els canvis en la química del riu al llarg del temps, per exemple durant l'evolució d'una crescuda, poden ésser explicats fonamentalment per canvis en la proporció amb la què contribueixen els diferents compartiments involucrats en la generació d'escolament. Donada la dificultat inherent al mostreig intensiu de camp a l'hora d'estudiar les respostes hidrològiques i la dinàmica dels soluts durant les crescudes, la major part dels treballs realitzats es recolzen en dades que, o bé representen un nombre molt limitat de casos, o bé es concentren en un període molt específic del cicle hidrològic (e.g., Brown et al. 1999; Burns et al. 2001; McHale et al. 2002). Així doncs, és difícil trobar estudis que incloguin un gran nombre de crescudes. En particular, el treball presentat en aquesta tesi, es recolza en un nombre prou elevat de crescudes i fa èmfasi en la variabilitat estacional i interanual de les respostes hidrològiques i dels soluts durant les crescudes.

El clima Mediterrani i la seva influència en la variabilitat de les respostes hidroquímiques en els sistemes fluvials

El clima Mediterrani es caracteritza per presentar estius calorosos i secs, i hiverns suaus i humits (Strahler i Strahler 1989). El terme "clima Mediterrani" no només s'empra per anomenar el clima de les regions properes al Mar Mediterrani (latitud 30° - 45° N), sinó també el de regions que comparteixen un règim climàtic similar al del Mediterrani arreu del món, des de la costa nord-americana del Pacífic (latitud 31° - 41° N) fins a zones de l'Oest i del Sud d'Austràlia (latitud 32° - 35° S), la costa central de Xile (latitud 32° - 41° S) o Sud Àfrica (latitud 33° - 35° S) (Gasith i Resh 1999). El règim de precipitació anual de totes aquestes regions va des d'àrid (precipitació anual < 250 mm) fins a humit (precipitació anual > 1000 mm) (Strahler i Strahler 1989). El

denominador comú de totes les regions de clima Mediterrani és una marcada estacionalitat i, típicament, grans diferències en la quantitat de precipitació entre anys.

Normalment, en regions Mediterrànies semiàrides o subhúmedes ($250 \text{ mm} < \text{precipitació anual} < 1000 \text{ mm}$, Strahler i Strahler 1989) l'evapotranspiració potencial anual és major que la precipitació (e.g., Piñol et al. 1991). Aquest fet, dóna lloc a un dèficit important d'humitat en el sòl durant llargs períodes de temps. De fet, l'evapotranspiració en zones Mediterrànies pot arribar a representar més del 80 % de la precipitació anual (e.g., Ceballos i Schnabel 1998). Aquest valor contrasta fortament amb el de regions més temperades, on la quantitat d'aigua evapotranspirada pot arribar a representar fins a un 30 % o un 60 % de la precipitació anual (e.g., Neal i Kirchner 2000; Wade et al. 2002). A més, la variabilitat en la quantitat i la distribució de la pluja és elevada entre anys, i també ho és la variabilitat en el balanç anual d'aigua.

El règim de precipitacions en regions Mediterrànies resulta en una hidrologia força complexa, que es caracteritza per una elevada variabilitat interanual i un comportament marcadament estacional. Aquest patró estacional consisteix principalment, en un període estival llarg i sec que es perllonga fins a les primeres pluges de tardor, quan el cabal del riu es recupera, seguit d'un període humit que s'estén al llarg dels mesos de tardor i d'hivern (e.g., Gallart et al. 2002). Malgrat que les respostes hidrològiques dels rius Mediterranis són molt variables, és possible reconèixer-hi un canvi més o menys gradual del període sec a l'humit: en primer lloc, pel pas d'hidrogrames propis de crescudes gairebé instantànies, a hidrogrames que reflecteixen respostes hidrològiques més alentes amb corbes de recessió més suaus; i en segon lloc, per una transició dels coeficients d'escolament de valors baixos a valors més alts (Àvila et al. 2002; Gallart et al. 2002). Una altra característica de les zones Mediterrànies és l'existència d'episodis de pluja copiosa i intensa (un sol episodi d'aquestes característiques pot arribar a representar una fracció important del cabal de tot un any), que al seu torn, poden resultar en fortes riuades quan la intensitat de la pluja supera amb escreix la taxa d'infiltració del sòl (e.g., Castillo et al. 2003).

El clima Mediterrani imposa unes condicions ambientals als ecosistemes on el factor clau és la disponibilitat d'aigua. A tall d'exemple, en les regions Mediterrànies els processos del sòl no es troben limitats per les baixes temperatures, com passa habitualment en regions més humides, sinó per la humitat. En aquest sentit, Rey et al. (2002) van mostrar que, sempre i quan la respiració del sòl estigui limitada per la humitat del sòl (això és quan el contingut volumètric d'aigua al sòl és inferior al 20 %), els processos de respiració responen ràpid i bruscament a cada episodi de pluja assolint els valors més alts de l'any, per després de créixer als valors previs a la precipitació. En general, els estudis realitzats a les regions Mediterrànies coincideixen en el fet que l'alternança de condicions seques i humides estimula l'activitat microbiana (e.g.,

Terrades 1996). No cal oblidar però, que la biota pot trigar des de dies fins a setmanes en manllevar la reserva de nutrients que la pluja mobilitza, perquè la comunitat microbiana triga uns pocs dies a créixer, i les noves arrels només inicien el seu creixement dies o fins i tot setmanes després de les pulsacions de nutrients (Cui i Caldwell 1997). Pel que fa al nitrat, és precisament aquest desacoblament entre la disponibilitat de nitrogen al sòl i la seva assimilació per part de la biota el què explicaria la fàcil lixiviació d'aquest nutrient durant les pluges, a les conques Mediterrànies. Alhora, aquest fet és el responsable de l'aparició d'aquest nutrient en forma de pulsacions molt significatives als rius durant les crescudes (Holloway i Dahlgren 2001; Meixner i Fenn 2004). També, Vitousek i Field (2001) van assenyalar que l'existència d'un règim de precipitació molt variable, tal com passa en regions Mediterrànies, accentua la pèrdua de nitrogen inorgànic per rentat o lixiviació, limitant substancialment la producció i la biomassa dels ecosistemes terrestres.

Conques experimentals Mediterrànies a Espanya

Tradicionalment, la comunitat científica s'ha dedicat a l'estudi dels processos hidrobiogeoquímics de regions temperades i tropicals i, desafortunadament, les conques Mediterrànies no han estat objecte de la seva atenció. La major part d'estudis en conques Mediterrànies s'ha dut a terme al Sud de França i a l'Est de la Península Ibèrica. És d'esperar que les regions Mediterrànies siguin particularment vulnerables als processos de canvi climàtic que tindran lloc al llarg del segle XXI, per causa d'una davallada en la disponibilitat d'aigua i d'un major risc d'incendis forestals (Schröter et al. 2005). Potser com a resposta a la progressiva conscienciació de la comunitat científica respecte el canvi global i de la més que plausible fragilitat de les regions Mediterrànies enfront d'aquest canvi global, el nombre anual de publicacions sobre estudis en conques Mediterrànies ha augmentat de 10 a 30 en els darrers 5 anys (font de consulta: ISI Web of Knowledge). Això no obstant, la sèrie de la que hom disposa no és prou llarga per veure si aquest increment respon a una tendència que persisteix a llarg termini o altrament a un fenomen espuri.

El monitoratge de conques experimentals a Espanya va començar el 1981 amb Escarré i col·laboradors a la conca d'Avic (55 ha) a les muntanyes de Prades (Tarragona, Catalunya, NE d'Espanya). La precipitació anual a Prades es troba al voltant de 650 mm i l'evapotranspiració és el principal factor que regula el balanç anual d'aigua (Piñol et al. 1991). La conca d'Avic, constituïda bàsicament per esquistes i coberta per alzinars, va ser la primera d'un conjunt de conques experimentals amb un seguiment continuat a Prades. Els estudis a Prades es van dirigir cap a la quantificació dels balanços d'aigua i soluts (e.g., Piñol et al. 1991), i cap a l'ecologia i biogeoquímica dels seus alzinars (e.g., Sabaté et al. 1995; Àvila et al. 1995).

Un any més tard, l'any 1982, Rodà i col·laboradors van començar el monitoratge a la Conca de la Calma (6.5 ha) a la vall de la Castanya, una àrea esquistosa a la serra del Montseny (Barcelona, Catalunya, NE d'Espanya). Aquesta regió, tot i ser clarament Mediterrània, és més humida que Prades (la precipitació anual supera els 900 mm). Els estudis fets a la Conca de la Calma varen centrar-se en el càlcul de balanços d'aigua i soluts (Àvila i Rodà 1988). Això no obstant, els factors ambientals que afecten les respostes hidroquímiques durant les tempestes varen ésser estudiats amb especial atenció (Àvila et al. 1992). Simultàniament, a la mateixa conca, estaven tenint lloc altres estudis sobre processos biogeoquímics en ecosistemes forestals (Bonilla i Rodà 1989). Aquests estudis van permetre l'adquisició d'un coneixement complementari molt útil a l'hora de discutir tant la química del riu, com els balanços d'aigua i soluts a la Conca de la Calma. Els processos hidrobiogeoquímics estudiats a les muntanyes de Prades i del Montseny van ésser comparats en tot un reguitzell de treballs (Neal et al. 1992; Piñol i Àvila 1992; Piñol et al. 1992), per una revisió completa veure també Rodà et al. 1999.

Més tard, l'any 1989, Gallart i col·laboradors van iniciar el monitoratge continuat a Vallcebre d'un conjunt de sis conques petites (de 14 a 400 ha) al Sud del Pirineus (Catalunya, NE d'Espanya). La precipitació mitjana anual a Vallcebre és d'uns 850 mm. A Vallcebre es pretenia investigar l'efecte dels canvis en els usos del sòl, en la hidrologia i en el transport de sediments (e.g., Llorens i Gallart 1992, Gallart et al. 1997). La intercepció de pluja pel cobricel i el contingut d'aigua al sòl també van ser intensament estudiats (e.g., Llorens et al. 1997).

La recerca realitzada a les muntanyes de Prades, del Montseny i a les conques de Vallcebre, ha esdevingut el marc de referència amb el qual comparar els nostres resultats. El llegat que han deixat els investigadors implicats en l'estudi d'aquestes conques experimentals ha representat el punt de partida d'aquesta tesi, i la informació que hom n'ha extret ha estat, tot sovint, molt útil.

Objectius de la tesi

El principal objectiu d'aquesta tesi ha estat l'estudi de la variabilitat de la dinàmica dels nutrients, en particular del nitrogen, durant les crescudes en relació a la seva dinàmica en condicions de cabal basal en una riera intermitent (Fuirosos) en una conca Mediterrània de 10.5 km². En varies ocasions, la dinàmica del nitrogen s'ha comparat amb la d'un altre nutrient, el carboni orgànic dissolt, per tal d'obtenir un

major coneixement dels processos hidrobiogeoquímics involucrats en la variabilitat del nitrogen.

Com a objectiu secundari, s'ha comparat la hidrologia i la dinàmica dels soluts a la riera de Fuirosos amb les de la Grimola, un dels seus afluents més importants que drena una àrea de 3.5 km². Malgrat estar totes dues conques constituïdes majoritàriament per roques granitoides, la granodiorita biotítica representa una fracció important a la subconca de la riera de Fuirosos, altrament la subconca de Grimola està principalment formada per leucogranit. A més, la riera de Fuirosos té zona al·luvial i està flanquejada per un bosc de ribera ben desenvolupat, mentre que la riera de Grimola no té zona al·luvial ni tampoc una zona riberenca ben diferenciada. Per tant, els efectes de (i) la mida de la conca, (ii) la litologia, i (iii) la presència d'una zona al·luvial i riberenca sobre la hidrobiogeoquímica d'un riu, van poder ésser contrastats comparant les rieres de Fuirosos i Grimola.

Àrea d'estudi

La Conca de Fuirosos

La Conca de Fuirosos drena una àrea de 15.2 km² i està localitzada a la cara Nord de la Serralada Litoral catalana (latitud 41° 42' N, longitud 2° 34'), aproximadament a 60 km de la ciutat de Barcelona, i a prop del Mar Mediterrani (< 10 km). La riera de Fuirosos és un afluent del riu Tordera i forma part del Parc Natural del Montnegre-Corredor fundat l'any 1989. L'altitud a la Conca de Fuirosos va de 95 a 773 m a.s.l. El turó més alt del massís es el Turó Gros (773.3 m) seguit del Turó de la Grimola (648 m) i el Turó de Canyadell (551 m). A la capçalera de la conca les pendents van des de 800 a 1000 m de longitud i de 27° a 29° d'inclinació, mentre que a peu de vall les pendents són més suaus i van de 300 a 500m i de 23° a 25° d'inclinació.

El clima a la Conca de Fuirosos és típicament Mediterrani, amb temperatures mitjanes mensuals que van des dels 5 °C al Gener fins als 24 °C a l'Agost. Temperatures per sota de 0 °C són poc freqüents. L'evapotranspiració potencial segueix un patró marcadament estacional amb valors màxims de 6 mm dia⁻¹. La precipitació mitjana anual és de 750 mm (Ninyerola et al. 2000), i per tant, aquesta regió Mediterrània cal considerar-la com a subhúmida (*sensu* Strahler i Strahler 1989). Nogensmenys, el nombre de dies amb pluja no sobrepassa normalment els 70 per any, una indicació que la major part de la precipitació té lloc en pocs dies (i a voltes en poques hores). La precipitació és força variable d'any en any i a vegades es troba per sota dels 500 mm, una quantitat més pròpia de regions semiàrides que no pas subhúmidas.

La Conca de Fuirosos està constituïda bàsicament per roques granítiques. El leucogranit és el tipus de roca més abundant a l'àrea, seguit de la granodiorita i de la granodiorita biotítica (IGME 1983). A la capçalera de la conca hi ha una formació contínua d'esquistos sericítics del Paleozoic compostos essencialment per muscovita i biotita (IGME 1983; Carmona et al. 1996). Al fons de la vall, es pot identificar una franja al·luvial formada al Quaternari i composta principalment per grava (IGME 1983). També al fons de vall es fàcilment distingible una zona de ribera que pot arribar als 10 - 20 m d'amplada i que flanqueja la llera de la riera de Fuirosos, que al seu torn té una amplada de 3-5 m.

La temperatura mitjana del sòl a la Conca de Fuirosos es troba entre els 8 i els 15 °C. Les característiques del sòl varien en funció del tipus de roca mare, sia roques leucogranítiques, granodiorítiques o bé esquistos sericítics. A l'àrea granodiorítica, per exemple, els sòls estan principalment formats per sorra (46 %) i sorra fina (24 %), amb petites quantitats de llim i argiles (15 % de cada, Sala 1983). A causa de l'alt percentatge de sorres i graves, el sòl té poca capacitat de retenir aigua i la humitat del sòl en aquesta àrea és inferior que en l'àrea sericítica, especialment a l'estiu (Bech i Garrigó 1996). Els sòls estan pobrament desenvolupats, amb un pH lleugerament àcid (normalment inferior a 5.5) (Bech et al. 2001). El contingut en matèria orgànica és baix i arriba a un 4 % al sòl més superficial i només a un 2 % a 10 cm sota terra (Bech et al. 2001). Els sòls contenen poc o cap llim, i mostren poc efecte antropogènic (Bech et al. 2001).

La Conca de Fuirosos és un sistema majoritàriament forestat, cobert per alzina surera (*Quercus suber*), alzina (*Quercus ilex* ssp. *ilex*), arboç (*Arbutus unedo*) i aladern

de fulla estreta (*Phillyrea angustifolia*) (Panareda et al. 2001). Vàries espècies de pi hi són freqüents: el pi pinyer (*Pinus pinea*), el pinastre (*Pinus pinaster*) i el pi blanc (*Pinus halepensis*). A les zones de capçalera hi ha boscos mixtes de castanyers (*Castanea sativa*), avellaners (*Corylus avellana*), i roure martinenc (*Quercus pubescens*). La conca és plena també d'arbusts i lianes com el bruc (*Erica arborea*), la bruguerola (*Calluna vulgaris*), el bruc d'escombres (*Erica scoparia*), l'heura (*Hedera helix*) i l'estepa borrera (*Cistus salviifolius*) (Panareda et al. 2001). El marfull (*Viburnum tinus*), el cap d'ase (*Lavandula stoechas*), la rogeta (*Rubia peregrina*), la vidalba (*Clematis vitalba*), i els lligabosc (*Lonicera periclymenum* i *Lonicera implexa*) o l'aríjol (*Smilax aspera*) són algunes de les espècies que es poden observar fàcilment quan hom passeja per la Conca de Fuirosos, una activitat altament recomanable donada la bellesa del paisatge. El bosc de ribera està format de verns (*Alnus glutinosa*) i plàtans (*Platanus hispanica*), que és una espècie exòtica. Els camps agrícoles, els prats i les zones habitades ocupen menys del 5 % de l'àrea de la conca.

Estudis previs a la riera de Fuirosos

Molts estudiosos locals de les ciències naturals han treballat o tenen projectes en marxa a la Conca de Fuirosos. Alguns d'aquests treballs han estat publicats en revistes científiques internacionals. Des del 1996, la xarxa de Parcs Naturals de la Diputació de Barcelona organitza trobades bianuals amb el propòsit d'establir lligams entre els diversos investigadors que treballen al Parc Natural. Molta de la informació que es presenta en aquests fòrums es pot baixar de la pàgina d' Internet del Parc Natural (<http://www.diba.es/parcsn>). La recerca a la riera de Fuirosos va iniciar-se l'any 1998 de la mà de F. Sabater, S. Sabater i col·laboradors del Departament d'Ecologia de la Universitat de Barcelona. La motivació en aquells moments, era estudiar el grau d'eficiència de la zona de ribera a l'hora de reduir les concentracions de nitrat de les aigües freàtiques i investigar quins mecanismes hi podien estar involucrats. Aquest estudi es va realitzar paral·lelament en tot un seguit de zones de ribera arreu d'Europa, de totes elles, la ribera de Fuirosos era la única en una regió Mediterrània i la única que patia importants períodes de sequera. Aquest projecte pan-Europeu s'anomenava NICOLAS (Nitrogen Control by Landscapes, ENV4-CT97-0395) i va ser coordinat per en Gilles Pinay de la Universitat de Rennes (França). Des del 1998 fins al 2000, va tenir lloc un intens treball de camp en una franja de bosc de ribera de 20 m X 50 m localitzada a prop de Can Torres, per tal de conèixer els fluxos de nitrat en l'ecosistema de ribera, poder estimar el balanç d'entrada i sortida de nitrogen, i establir l'eficiència de la zona riberenca en eliminar les concentracions de nitrat que hi entraven. El coneixement científic assolit durant el desenvolupament del projecte NICOLAS va quedar recollit en una sèrie de publicacions: Nin (2000), Bernal (2000), Sabater et al. (2001), Butturini et al. (2002) Butturini et al. (2003) i Bernal et al. (2003).

Característiques hidrològiques de la riera de Fuirosos

L'estudi intensiu realitzat a la ribera Fuirosos durant el període 1998-2000 va permetre una bona caracterització del comportament hidrològic de la riera i un estudi detallat de la interacció hidrològica al llarg de l'any entre l'aigua de la riera i l'aigua freàtica a l'entorn de la riera (Butturini et al. 2002; Butturini et al. 2003). El cabal de la riera de Fuirosos mostra una marcada estacionalitat caracteritzada per un llarg període de sequera del Juny fins a finals de Setembre-Octubre, quan tenen lloc les primeres pluges de tardor (Butturini et al. 2002). El cabal mitjà durant el període humit pren valors que van des de menys de 7 l s^{-1} a la primavera fins a 20 l s^{-1} a l'hivern. Els coeficients d'escolament més alts apareixen a finals de tardor i durant els mesos d'hivern (al voltant d'un 10 %), mentre que els més baixos tenen lloc de Juny a Setembre (fins i tot inferiors a 0.1 % en alguns casos) (Butturini et al. 2002). Aquests coeficients tant baixos després del període sec són deguts a la ràpida infiltració de l'aigua de la riera cap a la zona de ribera. Aquest flux invers (i.e., de la riera cap a la ribera) es veu afavorit per l'elevada conductivitat hidràulica de la zona al·luvial (de 4 a 19 m dia^{-1} , Butturini et al. 2003). De fet, al començament de l'any hidrològic (i.e., Setembre), l'aigua de la riera s'infiltra cap a la zona riberenca fins a una distància màxima de 10 m degut a l'elevada conductivitat dels sediments als marges del riu (Butturini et al. 2003). En definitiva, el cabal a la riera de Fuirosos i als seus afluents és intermitent. Només ocasionalment, en els anys més humits (precipitació anual $> 800 \text{ mm}$), com l'any hidrològic 2002-2003, les rieres de la Conca de Fuirosos no s'assequen.

L'ecologia de la riera de Fuirosos

Des de l'any 2000, s'han realitzat diversos estudis a la riera de Fuirosos per tal d'esbrinar-ne el seu funcionament ecològic. Breument, aquests estudis mostren que la riera de Fuirosos és un sistema altament heterotròfic, principalment per la gran quantitat de material al·lòcton que rep del bosc de ribera (Acuña et al. 2004). En conseqüència, la xarxa tròfica està dominada per detritívors (Sabater et al. 2004). La producció primària només és rellevant a la primavera durant un breu període de temps (Acuña et al. 2004). Romaní i col·laboradors han estudiat l'estructura i el metabolisme heterotròfic del biofilm de la riera sobre diferent tipus de substrat (Romaní et al. 2004) i el paper dels fongs en la descomposició de la matèria orgànica de la riera (Artigas et al. 2004).

Resultats i Conclusions

El treball i els resultats de la tesi estan dividits en dues parts (Part I i Part II) que es corresponen amb cadascun dels objectius esmentats en l'apartat *Objectius de la tesi*. La Part I està dividida en quatre capítols (del Capítol 1 al Capítol 4). La Part II de la tesi consta de dos capítols (Capítol 5 i Capítol 6). Els capítols continguts en cadascuna de les Parts s'han confeccionat com publicacions independents i tracten sobre diferents matèries, malgrat totes elles giren al voltant dels objectius de la tesi.

Capítol 1. Variacions estacionals del nitrogen dissolt i de la relació DOC:DON en una riera intermitent Mediterrània

Paraules clau: nitrogen inorgànic dissolt, nitrogen orgànic dissolt, regió Mediterrània, relació DOC:DON, riera intermitent

Objectius

Aquest capítol descriu les variacions estacionals del nitrogen inorgànic i orgànic dissolt (DIN i DON), així com de la relació DOC:DON a la riera de Fuirosos. Els principals objectius van ser: (i) determinar els patrons estacionals de les concentracions de DIN ($\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NH}_4\text{-N}$), DON i DOC, i (ii) inferir la qualitat de la matèria orgànica a partir de la relació DOC:DON per tal d'identificar l'origen de la matèria orgànica dissolta de la riera al llarg de l'any. A més, es va quantificar l'exportació anual de DON i DIN.

Resultats

Durant condicions de cabal basal, el nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) i l'amoni ($\text{NH}_4\text{-N}$) van reflectir una dinàmica estacional inversa, probablement determinada per processos biològics com ara l'assimilació per part de la vegetació durant el període vegetatiu i/o la mineralització de la matèria orgànica. En particular, la concentració de $\text{NO}_3\text{-N}$ durant l'hivern (0.57 mg N l^{-1}) va ser més alta que durant la resta de l'any (quan va oscil·lar des de 0.11 fins a 0.21 mg N l^{-1}). Al seu torn, les concentracions de $\text{NH}_4\text{-N}$ oscil·laven entre 0.019 i $0.044 \text{ mg N l}^{-1}$. En canvi, el DON no van presentar cap tendència estacional (les concentracions oscil·laven entre 0.17 i 0.31 mg N l^{-1}), mentre que les concentracions més altes de DOC van enregistrar-se durant els mesos posteriors a l'eixut (5.9 mg l^{-1} vs 3.5 mg l^{-1} durant la resta de l'any). Malgrat que la concentració de $\text{NO}_3\text{-N}$ i de DON va augmentar vora de 1.5 – 9 vegades durant les crescudes, el cabal no va ser un bon estimador de les concentracions. Les concentracions més altes de $\text{NO}_3\text{-N}$ durant les crescudes van ser a l'hivern (fins a 3 mg N l^{-1}). Pel que fa al DON i al DOC, els increments més substancials de concentració van observar-se en crescudes posteriors al període d'eixut. Els quocients DOC:DON a l'aigua de riu es trobaren al voltant de 26, llevat dels mesos posteriors al període d'eixut en els què es varen quantificar quocients DOC:DON al voltant de 42 durant condicions de cabal basal i de 20 durant les crescudes. L'exportació anual de nitrogen durant l'any 2000-2001 va ser de $70 \text{ kg N km}^{-2} \text{ any}^{-1}$, dels quals un 75 % va ser alliberat durant les crescudes. La contribució relativa de les diferents formes de nitrogen a la seva exportació anual va ser de 57 %, 35 % i 8 %, pel què fa al $\text{NO}_3\text{-N}$, DON, i $\text{NH}_4\text{-N}$, respectivament.

Capítol 2. Variabilitat de la resposta del DOC i del nitrat durant les crescudes en una petita conca forestada Mediterrània

Paraules clau: carboni orgànic dissolt, crescudes, eixutesa, nitrat, regió Mediterrània

Objectius

Aquest capítol tracta sobre la variabilitat de les respostes del nitrat (NO₃-N) en la riera de Fuirosos durant les crescudes. Les respostes del NO₃-N durant les crescudes van ésser comparades amb les del carboni orgànic dissolt (DOC). Mitjançant una Anàlisi Factorial es varen identificar els factors ambientals més rellevats a l'hora de modular les respostes hidrològiques. Seguidament, van establir-se lligams entre aquests factors i els canvis de concentració de NO₃-N i DOC mesurats al riu durant les crescudes.

Resultats

La mobilització de NO₃-N va tenir lloc principalment durant les crescudes, concretament entre el 52 i el 80 % de l'exportació anual, mentre que la major part del DOC va exportar-se en condicions de cabal basal (entre el 40 i el 60 % de l'exportació total anual). L'exportació màxima va produir-se durant les pluges més severes (i.e., >100 mm). Per exemple, una única pluja severa al llarg del període d'estudi, va arribar a significar aproximadament el 22 % de l'exportació anual total de DOC i el 80 % del total de la de NO₃-N. El cabal del riu no va ser un bon estimador de la dinàmica del NO₃-N ni del DOC durant les crescudes. Així doncs, es van considerar altres variables a més del cabal. Mitjançant una Anàlisi Factorial es van identificar els principals factors que van determinar les respostes biogeoquímiques del riu en 26 crescudes. Les condicions antecedents d'humitat, i la magnitud de la crescuda van ser els factors més rellevats, explicant un 63 % de la variància total. Malgrat que la resposta dels soluts durant les crescudes va ser molt variable, els canvis en les concentracions del nitrat (Δ NO₃-N) van mostrar una relació significativa, tot i que moderada, amb la magnitud de la crescuda ($r^2 = 39.7$, $p < 0.001$), mentre que el DOC (Δ DOC) va presentar una relació positiva i moderada amb les condicions antecedents d'humitat ($r^2 = 22.7$, $p < 0.05$).

Capítol 3. Aplicació d'un model de barreja per inferir l'origen del nitrat en una riera intermitent Mediterrània.

Paraules clau: EMMA, generació d'escolament, nitrat, procedència del nitrat, regió Mediterrània, riera intermitent

Objectius

El propòsit d'aquest capítol va ser inferir la procedència del $\text{NO}_3\text{-N}$ de la riera de Fuirosos durant una sèrie de 24 crescudes a partir de la procedència de l'aigua a la conca, que es va estimar mitjançant un model de barreja anomenat EMMA (sigles en anglès de *End Member Mixing Analysis*). Primerament van identificar-se els compartiments de la conca que podien contribuir potencialment a la generació d'escolament i es va quantificar la seva contribució relativa al cabal del riu. Després, es va identificar la procedència del $\text{NO}_3\text{-N}$ que arriba al riu comparant l'evolució temporal de la concentració de $\text{NO}_3\text{-N}$ mesurada al riu amb la de la contribució relativa de cada compartiment involucrat en la generació d'escolament. Finalment, van comparar-se les concentracions de $\text{NO}_3\text{-N}$ mesurades al riu amb les esperades si el $\text{NO}_3\text{-N}$ procedent de cada un dels compartiments involucrats en la generació d'escolament es comportés conservativament al barrejar-se. A partir de les diferències entre el $\text{NO}_3\text{-N}$ mesurat al riu i l'esperat (estimat amb el model EMMA) es va inferir la influència dels processos fluvials i riberencs en les concentracions del $\text{NO}_3\text{-N}$ que arriben al riu procedents de la conca.

Resultats

Es van identificar tres possibles compartiments involucrats en la generació d'escolament a la Conca de Fuirosos: aigua de l'episodi de pluja, el freàtic de capçalera i el freàtic de ribera. El clorur (Cl^-), el sulfat (SO_4^{2-}) i el DOC van usar-se com a traçadors. La concentració de Cl^- i SO_4^{2-} en l'aigua de l'episodi de pluja va ser baixa (vora 4 mg l^{-1}), i la de DOC alta (vora 22 mg l^{-1}). En canvi, hi havia poc DOC al freàtic (0.5 i 1.4 mg l^{-1} al de capçalera i al de ribera, respectivament). La concentració de Cl^- i SO_4^{2-} era més alta al freàtic de ribera que al de capçalera (Cl^- : 32 mg l^{-1} vs 16 mg l^{-1} , i SO_4^{2-} : 28 mg l^{-1} vs 10 mg l^{-1}). L'aigua del riu va encabir-se en l'espai de barreja definit per aquests tres compartiments només en les 12 crescudes ocorregudes durant el període humit (de Desembre a Maig). D'aquestes, només 6 van presentar una relació significativa entre la proporció d'aigua procedent d'alguns dels compartiments considerats i el $\text{NO}_3\text{-N}$ al riu. Malgrat tot, no es va poder destacar cap dels compartiments considerats com a font principal de $\text{NO}_3\text{-N}$. Per sota dels 80 l s^{-1} la concentració de $\text{NO}_3\text{-N}$ al riu va ser més baixa de la concentració esperada segons el model EMMA en un 82 % dels casos suggerint una retenció de $\text{NO}_3\text{-N}$ en la zona al·luvial, sia a la llera del riu o a la zona de ribera. La tendència va ser exactament l'oposada per cabals que es trobaven per sobre d'aquest llindar.

Capítol 4. Calibració del model INCA en una conca Mediterrània i forestada: efecte de la variabilitat hidrològica interanual en un riu intermitent.

Paraules clau: hidrologia, INCA, nitrogen, regió Mediterrània, riera intermitent

Objectius

El principal objectiu d'aquest capítol va ser testar l'habilitat del model INCA (Wade et al. 2002) per simular el cabal, així com també la dinàmica temporal de les concentracions de nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) i amoni ($\text{NH}_4\text{-N}$) i les càrregues anuals d'aquests nutrients a la Conca de Fuirosos. D'aquesta manera, es pretenia testar si l'estructura del model INCA era una representació apropiada de la dinàmica hidrològica i de nutrients d'un riu Mediterrani. Donada l'elevada variabilitat interanual de la hidrologia a Fuirosos, el model va ser calibrat en base a dos anys amb règims de precipitació ben contrastats. Aquest procés de calibració és una passa fonamental abans d'usar el model INCA per estudiar escenaris varis en conques Mediterrànies.

Resultats

Un cop feta la calibració del model INCA per un període de tres anys amb una elevada variabilitat interanual, els coeficients de determinació (r^2) entre les dades simulades i observades van ser de 0.54 i 0.1 pel cabal i la dinàmica temporal del $\text{NO}_3\text{-N}$, respectivament. La dinàmica de l'amoni no va poder ser ben simulada, i la regressió lineal entre les dades observades i les estimades no va ser estadísticament significativa. Per tal d'avaluar l'efecte de la variabilitat interanual en el model INCA, es van calibrar per separat dos anys hidrològics ben contrastats: un any sec amb (precipitació total, 525 mm), i un any humit (precipitació total, 871 mm). La r^2 entre el cabal observat i simulat en aquests dos períodes va ser 0.67 ($p < 0.0001$) i 0.62 ($p < 0.0001$) respectivament. La dinàmica temporal del $\text{NO}_3\text{-N}$ durant el període sec no va quedar ben representada ($r^2 = 0.13$, $p < 0.0001$), mentre que durant el període humit, la simulació va reproduir la dinàmica correctament ($r^2 = 0.56$, $p < 0.0001$). Els balanços anuals de nitrat van coincidir amb els estimats a partir de les dades observades. Els resultats obtinguts suggereixen que, a les conques Mediterrànies, tant la hidrologia com la mobilització de $\text{NO}_3\text{-N}$ estan fortament influenciades per la humitat del sòl (molt variable tant a escala anual com interanual), i que per tant, amb un únic conjunt prefixat de paràmetres no n'hi ha prou per capturar l'elevada variabilitat existent a Fuirosos. S'aconsella doncs, que quan s'empri el model INCA en sistemes semiàrids com els Mediterranis, alguns dels paràmetres fixos del model com l'índex de flux basal (en anglès *Base Flow Index*) i l'àrea de drenatge, es considerin variables dependents del dèficit hídric al sòl.

Capítol 5. Efecte de la litologia, la mida de la conca i de la zona al·luvial en la hidrogeoquímica de la Conca de Fuirosos al Parc Natural del Montnegre-Corredor (Catalunya, NE Espanya).

Paraules clau: estequiometria, hidrologia, litologia, tamany conca, zona al·luvial

Objectius

En aquest capítol es va investigar de quina manera la litologia, el tamany de la conca i la presència de zona al·luvial afectaven la hidrologia i la química de l'aigua a la Conca de Fuirosos. Per tal de fer això, es va comparar la hidrologia i la química de l'aigua de la riera de Fuirosos i de la Grimola. Fuirosos té una àrea de drenatge de 10.5 km², mentre que la Grimola drena 3 km². Les dues subconques estan formades per diferents tipus de roques granítiques, pissarres i esquists sericífics. Només Fuirosos presenta una zona al·luvial i una ribera ben desenvolupada. Els objectius específics van ser determinar (i) si les respostes hidrològiques durant les crescudes eren similars a les dues conques, i (ii) si les concentracions i la seva dinàmica estacional, així com l'estequiometria dels soluts en l'aigua, eren similars a Fuirosos i Grimola. Les diferències estequiomètriques entre la riera de Fuirosos i la de Grimola van ser quantificades mitjançant l'anàlisi de les concentracions residuals obtingudes a partir d'un model multivariant basat en la estequiometria de Fuirosos.

Resultats

Es va observar una relació forta i positiva entre el flux de cabal i el flux de pluja que va ser similar a la riera de Fuirosos i de la Grimola, llevat de les crescudes de Setembre quan Fuirosos va presentar coeficients d'escolament varies vegades per sota dels estimats a Grimola. El cabal diari específic durant els mesos abans (Juny) i després del període d'eixut (Setembre-October) va ser varies vegades superior a Grimola en relació a Fuirosos, en particular durant el mes de Setembre quan el cabal específic promig a Grimola va ser 56 vegades superior al de Fuirosos. Aquests resultats indiquen: (i) l'existència a Fuirosos de flux invers (això és, del riu cap a la zona al·luvial), i (ii) la quasi-absència de zona al·luvial o d'un compartiment intermediari entre la conca i la riera de Grimola que moduli el flux de cabal. La concentració de tots els soluts (Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺) va ser més alta a la tardor que durant el període humit (hivern i primavera) en totes dues subconques. Només la concentració de cations, originada principalment per dissolució de la roca mare (Ca²⁺ i Mg²⁺), va incrementar a l'augmentar la mida de la conca. El model multivariant va assenyalar que la proporció de SO₄²⁻ i Na⁺ era major a Grimola que no pas a Fuirosos, mentre que la proporció de Ca²⁺ era major a Fuirosos que a la riera de Grimola. Aquestes diferències estequiomètriques es discuteixen en relació a les diferències litològiques d'ambdues subconques.

Capítol 6. Aproximació a la hidrobiogeoquímica de conques Mediterrànies mitjançant l'anàlisi espectral de sèries temporals de cabal i química.

Paraules clau: anàlisi espectral, hidrologia, nitrat, regió Mediterrània, sèries temporals, soluts conservatius

Objectius

L'objectiu d'aquest capítol va ser aprofundir en el coneixement dels processos hidrobiogeoquímics de les conques Mediterrànies a partir de l'anàlisi espectral de sèries temporals de cabal i de concentracions de soluts en el riu. Més concretament, els objectius van ser dilucidar si la pluja i el riu tenien la mateixa senyal espectral pel que fa referència als fluxos d'aigua i a les concentracions de soluts. D'altra banda es van explorar les diferències entre la senyal espectral exhibida per traçadors passius (com és el cas del clorur i el sulfat) i per traçadors altament reactius com el nitrat (NO₃-N) en condicions basals i en condicions de crescuda. Els espectres obtinguts a Fuirosos es van comparar amb els mesurats a Grimola i les diferències observades es van discutir en relació a (i) les diferències litològiques i diferències en la mida de l'àrea de drenatge, i (ii) la presència de zona al·luvial i riberenca a la Conca de Fuirosos (que no a la de la Grimola).

Resultats

Només durant les crescudes, l'anàlisi espectral del flux de cabal va assenyalar un cert grau de persistència, això no obstant, les correlacions van ser de curt abast a Fuirosos ($\beta = 1.9$) i de llarg abast a Grimola ($\beta = 0.88$). Aquestes diferències poden explicar-se per l'elevada conductivitat hidràulica mesurada a la zona al·luvial i a la baixa capacitat de retenció d'aigua del regolít de granodiorita biotítica a Fuirosos, que es traduïren en una reducció del temps necessari per transferir el pols hidrològic provocat per les pluges a través d'aquest subconca. Les sèries de clorur i sulfat a Fuirosos i Grimola contien una quantitat de variància similar en condicions basals i durant les crescudes i van exhibir correlacions de llarg abast, evidenciant que l'alliberament de soluts a la Conca de Fuirosos és lent i sostingut en el temps. Els espectres de NO₃-N indicaren que a Fuirosos i a Grimola les fluctuacions d'aquest solut són menors en condicions basals que durant les crescudes, el que s'interpreta com un retard en l'alliberament de NO₃-N en condicions basals com a resultat de l'activitat de la biota a la conca i/o a la llera del riu. L'anàlisi espectral també assenyala que la variància del NO₃-N a Fuirosos era menor que a Grimola. Això es discuteix en relació a l'efecte amortidor que té la zona al·luvial i la zona de ribera a Fuirosos. Es presenta un factor de retenció (R_{buffer}) com a mesura integrada a escala de conca de l'efectivitat de les zones amb capacitat amortidora en la retenció de NO₃-N.

Conclusions

La major part de l'exportació de nitrogen a Fuirosos, un ecosistema Mediterrani relativament “prísti”, és en forma de nitrat (57 %). Aquesta dada contrasta amb l'observada en altres conques “prístines” tropicals i humides, on l'exportació de nitrogen és majoritàriament en forma orgànica dissolta. Concretament, a Fuirosos, el nitrat es mobilitza sobretot durant les crescudes (des d'un 52 % a un 80 % de l'exportació anual). Contràriament, la major part del carboni orgànic dissolt es dona en condicions de cabal basal (des d'un 40 a un 70 % de la càrrega anual). D'aquests resultats se n'extreu que a Fuirosos hi ha un desacoblament entre la nitrificació al sòl (que típicament esdevé en pulsacions estimulada pels episodis de pluja) i l'assimilació del nitrat per part de la biota, i a conseqüència d'això es produeix un rentat o lixiviació del nitrat de la conca cap al riu.

La hidroquímica en aquesta riera intermitent i Mediterrània és molt variable durant l'any i també entre anys consecutius. Les condicions anteriors d'humitat i la magnitud dels episodis de crescuda són els factors clau a l'hora de modular la resposta hidrològica. Malgrat això, crescudes ocorregudes en condicions climàtiques i hidrològiques similars mostren un quimisme diferent depenent de l'època de l'any. Això és així com a conseqüència de la intermitència en el cabal, que marca l'estacionalitat de les concentracions de soluts a les rieres de la Conca de Fuirosos: per una banda, les concentracions més altes d'anions (Cl^- i SO_4^{2-}) i de cations (Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) es donen durant els mesos posteriors al període d'eixut (és a dir, a la tardor), de ben segur per un efecte de reconcentració i/o per una taxa de meteorització més alta durant l'estiu. Per altra banda, la mobilització a la tardor de la fullaraca i dels productes de descomposició acumulats sobre la llera i en les zones riberenques dona lloc a una correlació positiva entre les concentracions de nutrients, que són les més altes de tot l'any (sobretot pel que fa a $\text{NH}_4\text{-N}$, DON i DOC). Durant la resta de l'any (hivern i primavera), la dinàmica dels nutrients en el riu s'assembla a la descrita en conques més temperades i humides.

Tant el model de barreja (EMMA) com l'anàlisi espectral, indiquen que el freàtic (o l'aigua acumulada a la conca prèvi a l'episodi de pluja), suministra la major part de l'aigua que corre per les rieres de la Conca de Fuirosos. Malgrat això, el model EMMA posa de manifest que la procedència de l'aigua, així com la del nitrat, varia força al llarg de l'any. L'aigua arriba sobretot del freàtic de ribera o del de capçalera, mentre que el nitrat arriba del rentat del sòl més superficial o del freàtic. Per tant, és del tot necessari mostrejar crescudes durant les diferents estacions de l'any per arribar a conclusions generals i fidedignes sobre els processos hidrobiogeoquímics que es donen a la conca. En relació al nitrat, el model de barreja indica que fins a un cabal igual o inferior als 80 l s^{-1} , la concentració d'aquest nutrient al riu és menor que la que hom esperaria si el

nitrat procedent de cada un dels compartiments involucrats en la generació d'escolament es comportés conservativament al barrejar-se. Aquest resultat s'atribueix a l'efecte amortidor que té l'activitat biòtica sobre les concentracions de nitrat a la zona al·luvial, sia a la llera del riu o a la zona riberenca. En canvi, no s'observa cap efecte amortidor quan el cabal de Fuirosos està per sobre dels 80 l s^{-1} , ans al contrari, la concentració de nitrat està per sobre de l'esperada. S'ha de considerar aquest fet a l'hora de quantificar la importància dels processos biòtics que amorteixen les concentracions de nitrat a la zona al·luvial (sia a la pròpia llera o a les zones properes al riu), donat que el màxim d'exportació de nitrogen en bona part de les conques hidrogràfiques es dona durant les crescudes. De tota manera, l'anàlisi espectral indica que les fluctuacions de les concentracions de nitrat a Fuirosos estan molt per sota de les fluctuacions a la riera de la Grimola (un afluent de Fuirosos que no té zona al·luvial) i que l'alliberament de nitrat a Fuirosos és més lent i sostingut que no pas a la riera de Grimola. Les diferències en la variabilitat del nitrat entre Fuirosos i Grimola s'atribueixen a l'efecte amortidor de l'activitat biòtica que es dona a la zona al·luvial de Fuirosos.

General introduction

General introduction

Catchments are the paradigm of black boxes: whatever is happening inside them, it is invisible to us. Because of that, the study of catchment processes is a challenging and stimulating intellectual exercise. Beyond that, the anthropogenic pressure on natural resources has markedly increased for the last decades. This fact has provoked significant changes in land uses and in water quality, turning out water quality issues of first importance in the agenda of many developed and undeveloped countries. Likely as a consequence of that, the number of studies focused on catchment hydrology and biogeochemistry is gradually increasing.

Key words

Experimental catchments, intermittent stream, nitrogen storm responses, Mediterranean regions

Biogeochemical studies in experimental catchments

F.H. Bormann and collaborators settled the first stone on biogeochemistry of catchments in 1963 by initiating the Hubbard Brook Ecosystem Study at the White Mountain National Forest (New Hampshire, USA) (<http://www.hubbardbrook.org>). They proposed to use the experimental catchment approach at Hubbard Brook to study nutrient cycles in terrestrial ecosystems and the linkages between hydrologic and nutrient fluxes. Also, their purpose was to study how natural and human disturbances, such as air pollution, forest cutting, land-use changes or climatic factors would affect the cycling of nutrients. The first fifteen years of their research was compiled in the book “*Biogeochemistry of a forested ecosystem*” (Likens et al. 1977) which could be considered as the “bedside book” of any researcher devoted to the study of hydrobiogeochemical catchment processes. The book was articulated in three main parts dedicated to what could be considered as the most classical approaches to the study of catchments: input-output (solute and water) budgets, weathering processes and nutrient cycles. These three topics can be used as key words to analyze the evolution of hydrobiogeochemical studies through the last decades in an extensive database as the ISI Web of Knowledge. Although the studies at the Hubbard Brook Ecosystem Study started in the early 1960’s, it was not until the 1990’s when the study of experimental catchments became popular. Since then, annual publications devoted to the study of input-output budgets, weathering processes and, specially, nutrient cycling in catchments have proliferated (Figure 1a).

Nitrogen processes

Concerning nutrient cycling, many studies have been done in the last 15 years to gain insights on nitrogen processes in catchments. Without no doubt, nitrate is one of the most studied nutrients in biogeochemistry of small catchments (Figure 1b). The amount of dissolved inorganic nitrogen (nitrate and ammonium) delivered into streams and groundwater aquifers has increased substantially in the last decades (Schlesinger et al. 2006). The main drivers of this increase are atmospheric deposition and point and diffuse sources from agricultural and cattle practises (e.g., Matthews 1994; Matson et al. 1999). Large amounts of nitrate in freshwaters has produced concern because of its impact on ecosystems, leading in some cases to

eutrophication and public health problems (e.g., Wolfe and Patz 2002). This concern has stimulated research on processes related to the nitrogen cycling and since the earliest 1990's many work has been done in order to elucidate the ability of terrestrial and aquatic ecosystems in controlling nitrate loads.

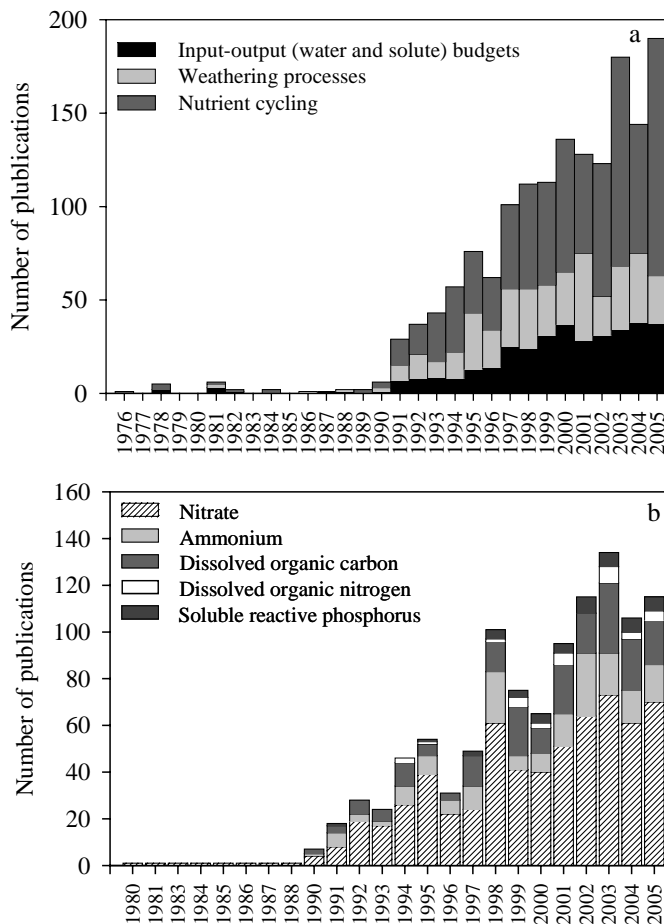


Figure 1. (a) Number of publications by year focused on input-output budgets, weathering processes and cycling of nutrients in small catchments since 1976; (b) number of annual studies focused on nutrient cycling (nitrate, ammonium, dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen and soluble reactive phosphorus) since 1980. Database: ISI web of Knowledge (<http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi>). Procedure: a previous search was done of titles, keywords or abstracts including the terms *small watershed* or *catchment* (12070 cases). From this pool, subsearches were done of titles, keywords or abstracts including the terms: *budget*, *weathering*, *nutrient*, *nitrate*, *ammonium*, *dissolved organic carbon*, *dissolved organic nitrogen* and *soluble reactive phosphorus*. Results showed in this figure are illustrative.

Wetlands, ponds and, in particular riparian zones, were rapidly identified as potential buffer zones of nitrate concentrations (e.g., Peterjohn and Correll 1984; Pinay and Decamps 1988; Hill 1996; Haycock et al. 1997; Schnabel et al. 1997). Aside from its potential ability to reduce groundwater nitrate concentrations, riparian and alluvial zones exert control on streamflow as well as on stream chemistry in many other ways (Hooper 1998; Hill 2000; Burns et al. 2001; Shaman et al. 2004). In parallel, stream ecologists started in the 1980's to examine processes affecting the transformation of nutrients within the stream channel and found out that in-stream processes do decrease nitrate (and other nutrient) concentrations (e.g., Newbold et al. 1981; Mulholland et al. 1985; Grimm 1987; Martí and Sabater 1996). Overall, all this knowledge on riparian and in-stream processes promoted a more integrative vision of catchment and stream ecosystems, which exchange water and solutes through near-stream zones.

Hydrochemical responses during storms in small catchments

Many experimental settings in small catchments consist in monthly or weekly sampling of streamwater, which allows estimating annual budgets, weathering processes and/or the long-term effect of natural or anthropogenic factors on terrestrial ecosystems and on streamwater chemistry. However, already in the 1990's researchers realized that storm events significantly alter the chemistry of the stream (Meyer et al. 1988; Mulholland et al. 1990). Since then, much field work has been done describing solute dynamics during the evolution of storm events (e.g., Britton et al. 1993; Brown et al. 1999; Hagedorn et al. 2000; Ribolzi et al. 2000). Crucial to the understanding of catchment processes, is the identification of hydrologic pathways or water sources within the catchment. Early in the 1990's, workers highlighted that water achieves the chemical or isotopic signature of its flowpath or storage medium (e.g., Hooper et al. 1990; Robson and Neal 1990). For example, water draining surface soils is richer in dissolved organic components and poorer in concentrations of weathering products than groundwater draining deep soils. This type of observations inspired Christophersen and Hooper (1992), which proposed that streamwater could be considered as the conservative mixing of waters with different catchment signatures (or mixing of end members). This approach was named EMMA (End Member Mixing Analysis). Changes in streamwater chemistry through time, for example during the evolution of a storm event, could be explained by changes in the proportion of the different end members contributing to the generation of runoff. Because of the inherent difficulty of an extensive field experimental setting for dealing with episodic storm events, the major part of the studies focused on hydrological processes or solute dynamics during stormflow conditions are based on a very limited number of events or at a specific period of the

hydrological cycle. (e.g., Brown et al. 1999; Burns et al. 2001; McHale et al. 2002). However, there are no studies including a large number of storm events. In particular, the present thesis is based on a large number of storm events in order to emphasize the intra- and inter-annual variability of hydrochemical responses during stormflow in relation to baseflow conditions.

The Mediterranean climate template and its influence on stream hydrochemical variability

The Mediterranean climate is characterized by warm, dry summers and mild, humid winters (Strahler and Strahler 1989). Beyond those areas surrounding the Mediterranean Sea (latitude 30° - 45° N), Mediterranean-climate is a generic term used to characterize regions that share a similar climate regime all around the world from the Pacific Coast of North America (latitude 31° - 41° N) to parts of West and South Australia (latitude 32° - 35° S), the central Chilean coast (latitude 32° - 41° S) or South Africa (latitude 33° - 35° S) (Gasith and Resh 1999). All these regions embrace a wide range of annual precipitation regimes from arid (annual precipitation < 250 mm) to humid ones (annual precipitation > 1000 mm) (Strahler and Strahler 1989). Nonetheless, the common factor is a marked seasonality and typically, large differences in the amount of precipitation between years.

Usually, annual potential evapotranspiration in semiarid or subhumid Mediterranean regions (250 mm < annual precipitation < 1000 mm, Strahler and Strahler 1989) is large and greater than precipitation (Piñol et al. 1991). This fact leads to a significant soil moisture deficit for long spans of time. Yet, evapotranspiration in Mediterranean zones can account for more than 80 % of annual precipitation (e.g., Ceballos and Schnabel 1998), which contrasts enormously with more temperate regions where evapotranspiration accounts for 30 to 60 % of annual precipitation (e.g., Neal and Kirchner 2000; Wade et al. 2002). Furthermore, the variability in the amount and distribution of precipitation is high among years, and so is the variability in the annual water balance (Piñol et al. 1991; Ceballos and Schnabel 1998).

The high variability in the precipitation regime results in complex stream hydrology, with high inter-annual variability and a characteristic seasonal pattern in the hydrological behaviour. This seasonal pattern mainly consists of a long summer dry period that lasts until the first rains in autumn, when the water table recovers, and is followed by a wet period that extends through the autumn and winter months (e.g., Gallart et al. 2002). Although hydrologic stream responses are highly variable, a gradual change from dry to wet periods can be established, from flashy to more

damped hydrographs with relevant recession limbs, and from low to high runoff coefficients (Àvila et al. 2002; Gallart et al. 2002). Another characteristic of Mediterranean zones is the occurrence of intense precipitation events, which can result in a significant overland flow leading to extreme flood events when rainfall exceeds the soil infiltration rate (Castillo et al. 2003).

The Mediterranean climate imposes an environmental template to ecosystems where the key factor is water availability. For example, soil processes in Mediterranean regions are not limited by low temperatures, as usually occurs in humid regions, but by soil moisture. In that sense, Rey et al. (2002) reported that whenever soil moisture had a limiting effect on soil respiration (i.e., volumetric content below 20 %), soil respiration responded quickly and sharply to each rain event reaching the highest values of the year and then decreasing to pre-rain values. In general, studies performed in Mediterranean regions coincided that the alternating dry and humid conditions stimulate microbial activity (e.g., Terrades 1996). Nonetheless, it takes a period of days to weeks for biota to deplete the nutrient pool because microbial community takes a few days to grow and new roots start growing after few days or even weeks after rain nutrient pulses (Cui and Caldwell 1997). In the case of nitrate, this temporal decoupling between nitrogen availability and nitrogen uptake by plants in Mediterranean catchments, leads to significant pulses of this nutrient following precipitation events (Holloway and Dahlgren 2001; Meixner and Fenn 2004). Accordingly, Vitousek and Field (2001) pointed out that a highly variable precipitation regime, which is one of the main characteristics of Mediterranean regions, enhances the loss of inorganic nitrogen thereby limiting substantially production and biomass in terrestrial ecosystems.

Mediterranean experimental catchments in Spain

Traditionally, the scientific community has been devoted mainly to the study of hydrobiogeochemical processes occurring at temperate and tropical regions and, unfortunately, little attention has been paid to Mediterranean catchments. Most of the studies in Mediterranean catchments have been performed in the South of France and in the East of Spain. Scenarios of global change in Europe predict a general increase in temperature and a decrease in precipitation in the South of Europe (Schröter et al. 2005). In particular, Mediterranean regions are expected to be especially vulnerable to global change during the XXI century due to a decline in water availability and a higher risk of forest fires (Schröter et al. 2005). Maybe because of the concern of the scientific community on global change and on the fragility of Mediterranean regions, the number of annual publications focused on Mediterranean catchments has increased from 10 to 30 in the last 5 years. However,

the record is not long enough to highlight whether such an increase is spurious or a consistent trend.

The monitoring of experimental catchments in Spain started in 1981 by Escarré and collaborators at the Avic catchment (55 ha) in the Prades Mountains (Tarragona, Catalonia, NE Spain). Mean annual precipitation in Prades is about 650 mm and evapotranspiration is the major driver of the water annual budget (Piñol et al. 1991). The Avic catchment underlain mainly by schists and covered by evergreen-oak forests, was the first of a set of experimental catchments continuously monitored at Prades. The studies at Prades focused on water and solute budgets (e.g., Piñol et al. 1991), and ecology and biogeochemistry of evergreen-oak forests (Àvila et al. 1995; Sabaté et al. 1995).

One year later, in 1982, Rodà and collaborators started the monitoring at the Calma catchment (6.5 ha) in the Castanya valley, an area underlain by schists in the Montseny Mountains (Barcelona, Catalonia, NE Spain). This Mediterranean region is wetter than Prades (annual precipitation exceeds 900 mm). The studies at the Calma catchment were focused on water and solute budgets (Àvila and Rodà 1988). Special attention was paid to the environmental factors influencing hydrochemical responses during storm events (Àvila et al. 1992). Simultaneously, other studies on biogeochemical processes in forest ecosystems were ongoing (Bonilla and Rodà 1989), which provided a significant amount of complementary knowledge helping to discuss streamwater chemistry and water and solute budgets at the Calma catchment. Hydrobiogeochemical processes occurring at Prades and the Montseny Mountains were compared in a set of papers (Neal et al. 1992; Piñol and Àvila 1992; Piñol et al. 1992;); see also Rodà et al. (1999) for a thorough review.

Later on, in 1989, Gallart and collaborators began to monitor the Vallcebre catchments, a set of small catchments (from 14 to 400 ha) in the southern margin of the Pyrenees (Catalonia, NE Spain). Mean annual precipitation at Vallcebre is about 850 mm. Studies in Vallcebre have focused on investigating the role of land use changes in the hydrology and the transport of sediments (e.g., Llorens and Gallart 1992, Gallart et al. 1997). Rainfall interception and soil water content have also been intensively studied (e.g., Llorens et al. 1997).

The research performed in the Prades Mountains, the Montseny Mountains and the Vallcebre catchments have been a reference point against which our results have been compared. The findings by researchers working at these experimental sites have been a starting point of this thesis, and the information extracted from their research has been useful many times.

Objectives and structure of the present thesis

The main goal of the present thesis was to study the variability of nutrient dynamics, in particular nitrogen, during stormflow in relation to baseflow conditions in Fuirosos, an intermittent stream in a small Mediterranean catchment (10.5 km²). In several occasions, the comparison of nitrogen responses against those of dissolved organic carbon (DOC) was used as a tool to gain a better understanding on hydrobiogeochemical processes involved in nitrogen variability.

As a secondary objective, solute dynamics at the Fuirosos stream were compared with those measured at one of its main tributaries, the Grimola stream that drained 3.5 km². Although granitoid rocks mainly underlain both catchments, biotitic granodiorite was an important fraction of the Fuirosos catchment, whereas the Grimola catchment was underlain mainly by leucogranite. Further, the Fuirosos stream had an alluvial zone and it was flanked by a well developed riparian forest, whereas the Grimola stream had not a significant alluvial zone, neither a well developed riparian area. Thereby, the effect of (i) catchment size, (ii) lithology and (iii) the presence of an alluvial-riparian zone on stream hydrogeochemistry were assessed by comparing the Fuirosos and Grimola streams.

The thesis is divided in two parts (Part I and Part II) corresponding to each of the two objectives mentioned above. The chapters contained in each Part are written as independent publications and focused on different topics, all of them related to the objectives drawn above. The chapters are organized following a logical order rather than a chronological order.

The Part I is articulated in four chapters (from Chapter 1 to Chapter 4) with the following objectives:

- **Chapter 1.** This chapter focused on the seasonal variations of dissolved inorganic and organic nitrogen (DIN and DON) and DOC:DON ratios in the Fuirosos stream. The main objectives were (i) to determine the seasonal patterns of DIN (NO₃-N and NH₄-N), DON and DOC concentrations, and (ii) to infer the quality of organic matter by means of DOC:DON ratios in order to identify the possible sources of dissolved organic matter throughout the year. Further, the importance of DON vs DIN in the annual total nitrogen export in a Mediterranean intermittent stream was established by the first time.
- **Chapter 2.** This chapter deal with the variability of nitrate (NO₃-N) responses during storms in the Fuirosos stream. Nitrate storm responses were compared against dissolved organic carbon (DOC) variability during storms.

Factorial Analysis was used to identify the most relevant factors controlling the hydrological responses during storms and to find general links between those factors and changes on $\text{NO}_3\text{-N}$ and DOC streamwater concentrations during storm events.

- **Chapter 3.** The purpose of this chapter was to infer the $\text{NO}_3\text{-N}$ sources in the Fuirosos stream from the water flowpaths in the catchment, which were estimated through End Member Mixing Analysis (EMMA). The first objective was to identify the potential end members contributing to runoff and to quantify the relative contribution of each end member to stormflow. The second step was to identify the sources of stream water $\text{NO}_3\text{-N}$ by comparing the temporal evolution of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations measured in the stream with the temporal evolution of stormflow coming from each runoff source during different storms throughout the year. Finally, $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations measured in the stream were compared to $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations predicted by EMMA (that assumes conservative mixing of the different water sources) to infer the possible effects that riparian and in-stream processes may have on $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration arriving from the catchment to the stream.

- **Chapter 4.** The aim of this chapter was to test the ability of the INCA model (Wade et al. 2002) to simulate streamflow and streamwater nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$) and ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) dynamics and loads in the Fuirosos catchment, and thereby to test whether the model structure was an appropriate representation of the hydrologic and nutrient dynamics. Because stream hydrology in Fuirosos showed a high inter-annual variability, the model was calibrated for two years with contrasting precipitation regimes. This calibration process was an essential step before using the INCA model to investigate climate, deposition or land-use change scenarios in Mediterranean catchments.

Two more chapters (Chapter 5 and Chapter 6) compose the Part II of the thesis with the following objectives:

- **Chapter 5.** In this chapter we investigated whether hydrology and geochemical processes regulating solute concentrations in the Fuirosos Stream Watershed were affected by differences in bedrock lithology, catchment size, and/or by the presence of a well developed alluvial and riparian zones. To do so, hydrology and streamwater chemistry at the Fuirosos and Grimola streams were compared. The specific objectives of this chapter were to elucidate (i) whether hydrological responses during storms were similar in both catchments

and (ii) whether solute concentrations, seasonal dynamics and streamwater stoichiometry were similar between the Fuirosos and the Grimola streams.

- **Chapter 6.** The purpose of this chapter was to gain new insights on hydrobiogeochemical processes in Mediterranean catchments from the spectral analysis of discharge and chemical time series. The particular objectives of this chapter were to investigate whether rainfall and streamflow showed a similar spectral signal for water fluxes and solute concentrations and to explore differences between the spectral signal exhibited by passive tracers (chloride and sulfate) and by a highly reactive tracer as nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$), during both baseflow and stormflow conditions. The spectra obtained at Fuirosos were compared to those measured at the Grimola stream and the differences observed were discussed in terms of (i) differences in bedrock lithology and catchment size, and (ii) the presence of a well developed alluvial and riparian zone only at the Fuirosos catchment.

Study site

Study site

The Fuirosos Stream Watershed

The Fuirosos Stream Watershed (15.2 km²) is located in the northern slopes of the Catalan Littoral Range (latitude 41° 42' N, longitude 2° 34') at about 60 km from the Barcelona city and nearby the Mediterranean Sea (< 10 km) (Figure 2). The Fuirosos Stream Watershed is a tributary of the Tordera River and forms part of the Montnegre-Corredor Natural Park that was founded in 1989. The altitude at the Fuirosos Stream Watershed ranges between 95 – 773 m a.s.l. The Turó Gros is the highest mountain (773.3 m), followed by the Turó de la Grimola (648 m) and the Turó de Canyadell (551 m). The head slopes range from 800 m to 1000 m in length and from 27° to 29° in inclination, whereas the valley slopes range from 300 to 500 m and from 23° to 25° in inclination.

The climate at the Fuirosos Stream Watershed is typically Mediterranean, with temperatures ranging from a monthly mean of 5 °C in January to 24 °C in August. Winter air temperatures below 0 °C are infrequent. Average annual precipitation is 750 mm (Ninyerola et al. 2000) and thus, this Mediterranean region may be considered as subhumid (Strahler and Strahler 1989). Nonetheless, the number of days with rain does not usually exceeds 70 per year, an indication that the main part of the annual precipitation occurs in a few days (and sometimes, in a few hours). Annual precipitation is fairly variable from year to year and sometimes is even lower than 500 mm, an amount more typical of semiarid than of subhumid regions (Figure 3).

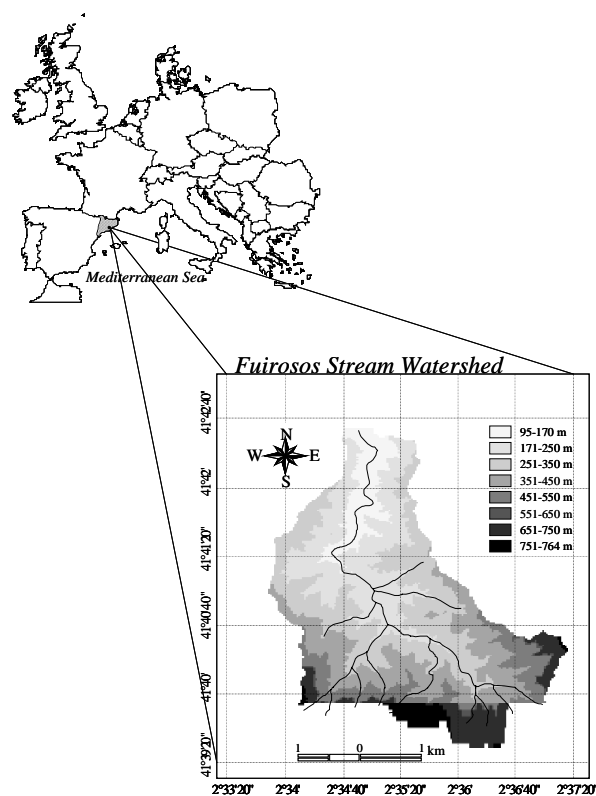


Figure 2. Geographical location of the Fuirosos Stream Watershed (Catalonia, NE Spain). Ranges of altitude (from 95 to 773 m a.s.l.) are shown in different shadings.

The Fuirosos Stream Watershed is mainly underlain by granitic bedrock. Leucogranite is the dominant rock in the area, followed by granodiorite plus biotitic granodiorite (IGME 1983) (Figure 4). At the top of the ridge there is a monotone formation of sericitic schists composed mainly by muscovite and biotite (IGME 1983; Carmona et al. 1996). At the valley bottom there is an identifiable alluvial zone characterized mainly by gravel (IGME 1983) and a well developed riparian area 10 to 20 m in width that flanks the Fuirosos stream channel (3-5 m width).

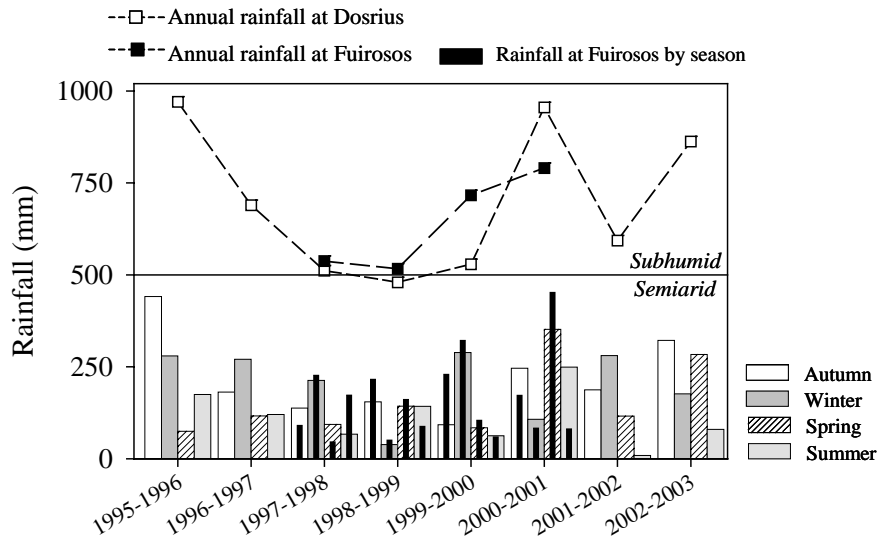


Figure 3. Rainfall (mm) by season during an eight-year period registered by the Meteorological Station commissioned by the Generalitat de Catalunya at Dosrius (5 km away from the Fuirosos study site). Black bars indicate amount of rainfall (mm) by season during a four-year period registered by the Meteorological Station commissioned at the Fuirosos Stream Watershed. Bars show that distribution of rainfall through the year is highly variable from year to year. Squares with dashed lines indicate total annual precipitation (mm) at Dosrius (white squares) and at Fuirosos (black squares). Total precipitation ranged between 1000 and 500 mm, which is the threshold amount to classify a precipitation regime as subhumid or semiarid (*sensu* Strahler and Strahler 1989).

Mean soil temperature in the Fuirosos Stream Watershed ranges between 8 and 15 °C. Soil characteristics are different depending on the parent material, either granitoid rocks or sericitic schists. In the granitic area, soils are mainly constituted by sand and gravels, which have a low ability to retain water. In particular, in the granodioritic area soils are dominated by sand (46 %) and fine sand (24 %), with smaller amounts of silt and clay (15 % each, Sala 1983). Because of the high percentage

of sand and gravels, soil humidity is lower in the granitic area than in the sericitic area, especially in summer (Bech and Garrigó 1996). The soils are poorly developed, with a pH slightly acidic (usually lower than 5.5). The organic matter content is low, and ranges from 4 % at the soil surface to 2 % at 10 cm below ground (Bech et al. 2001). Soils contain little or no lime and show a scarce anthropogenic effect (Bech et al. 2001).

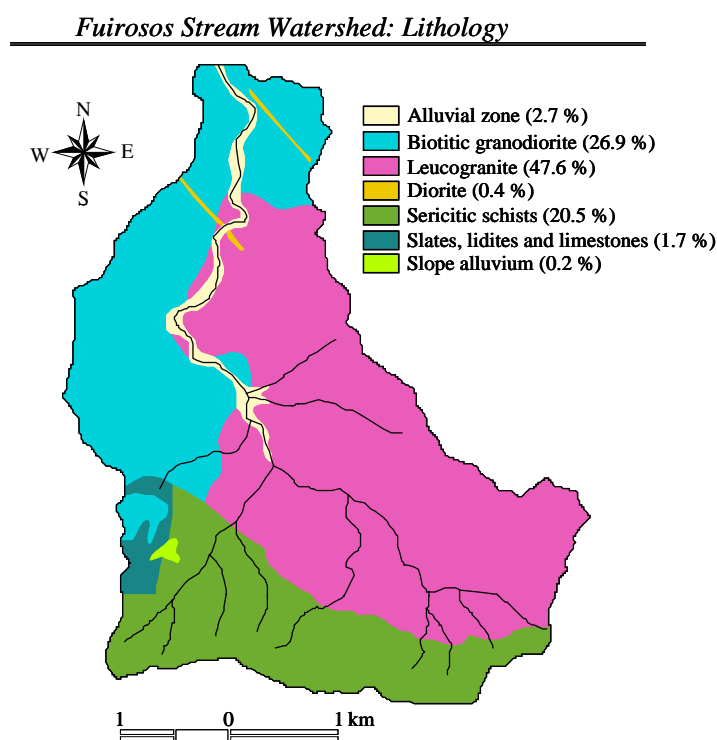


Figure 4. Lithological units in the Fuirosos Stream Watershed (Catalonia, NE Spain) are shown in different colours (*sensu* IGME 1983). The area underlined by each rock type is shown in parentheses. Granitoid rocks (leucogranite and biotitic granodiorite) mainly underlay the catchment. At the top of the ridge there is a monotone formation of sericitic schists that finishes at its West part with a mineral assemblage composed by slates, lidites and limestones. At the valley bottom there is an identifiable alluvial zone.

The catchment is mainly forested, covered by perennial cork oak (*Quercus suber*), evergreen oak (*Quercus ilex* ssp. *ilex*), strawberry tree (*Arbutus unedo*) and *Phillyrea angustifolia* (Panareda et al. 2001). Several species of pine tree are frequent: Italian stone pine (*Pinus pinea*), maritime pine (*Pinus pinaster*) and Aleppo pine (*Pinus halepensis*). In the valley head there is mixed deciduous woodland of chestnut (*Castanea sativa*), hazel (*Corylus avellana*), and oak (*Quercus pubescens*). There are

many shrubs and lianas at the Fuirosos Stream Watershed such as briar root (*Erica arborea*), heath (*Calluna vulgaris* and *Erica scoparia*), English ivy (*Hedera helix*) and salvia cistus (*Cistus salviifolius*) (Panareda et al. 2001). Laurustimus (*Viburnum tinus*), French lavender (*Lavandula stoechas*), madder (*Rubia peregrina*), evergreen clematis (*Clematis vitalba*), honeysuckle (*Lonicera periclymenum* and *Lonicera implexa*) or greenbrier (*Smilax aspera*) are also some of the species easily visualized when taking a walk in the Fuirosos basin, an activity highly recommendable because of the beauty of the landscape. Alders (*Alnus glutinosa*) and sycamores (*Platanus hispanica*), an exotic species, dominate at the riparian zone. Agricultural fields, grasslands and urban areas occupy less than 5 % of the area (Figure 5).

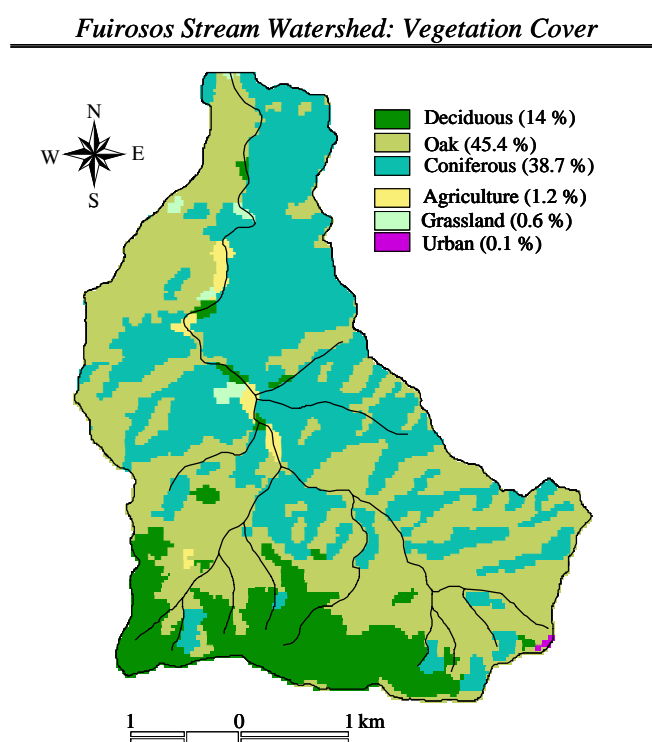


Figure 5. Main forest types (deciduous forest, oak forest, coniferous forest) and land uses (agricultural fields, grasslands and urban areas) in the Fuirosos Stream Watershed (Catalonia, NE Spain) are shown in different colours. The area occupied by each class is shown in parentheses.

Previous studies at the Fuirosos stream

Many local researchers on natural sciences have worked or have on going projects at the Fuirosos Stream Watershed. Some of them are already published on international scientific journals. Since 1996, the Network of Natural Parks of the Diputació of Barcelona have organized biannual workshop with the purpose of establishing linkages among different researchers working at the Natural Park. Much information of these scientific forums can be downloaded from the web of the Natural Park (<http://www.diba.es/parcsn>).

Research at the Fuirosos stream started in 1998 by F. Sabater, S. Sabater and collaborators from the Department of Ecology of the University of Barcelona. Their main motivation at that moment was to study whether the Fuirosos riparian zone was efficient in reducing groundwater nitrate concentrations and which mechanisms were involved in such depletion. The Fuirosos stream was the only Mediterranean case study included in a broad pan-European project, named NICOLAS (Nitrogen Control by Landscapes, ENV4-CT97-0395), which was coordinated by Gilles Pinay from the University of Rennes (France). From 1998 to 2000, there was an intensive field work in a riparian reach of 20 x 50 m located near Can Torres, in order to figure out fluxes of nitrate in the riparian system, input-output budget of nitrogen and effectiveness of the riparian zone on depleting entering nitrate concentrations. The scientific findings achieved during the development of the NICOLAS project were compiled in a set of papers: Nin (2000), Bernal (2000), Sabater et al. (2001), Butturini et al. (2002) Butturini et al. (2003) and Bernal et al. (2003).

Hydrological features of the Fuirosos stream

The intensive study done in Fuirosos during the period 1998-2000 allowed a well characterization of the stream hydrology and a detailed study of the hydrological interaction between streamwater and the surrounding riparian groundwater through the year (Butturini et al. 2002; Butturini et al. 2003). The Fuirosos stream discharge shows a marked seasonal pattern characterized by a long dry period from June until late September-October (Butturini et al. 2002), when first storms occur. Average water discharge during the wet period ranges from less than 7 l s^{-1} in spring to 20 l s^{-1} in winter. The highest runoff coefficients occur in autumn and winter (about the 10 %), while the lowest occur from June to September (even $< 0.1 \%$ in some cases) (Butturini et al. 2002). Such low runoff coefficients during the dry period are due to the rapid stream water infiltration in the surrounding groundwater riparian compartment (i.e., reverse fluxes), which is favoured by high hydraulic conductivities (from 4 to 19 m day^{-1} , Butturini et al. 2003). Yet, at the beginning of the hydrological year (i.e., September), stream water infiltrates into the riparian zone to a maximum distance

of 10 m due to high conductivity sediments in the stream edge zone (Butturini et al. 2003).

Overall, streamflow at Fuirosos and its effluents is intermittent. Only occasionally, during the wettest years (annual precipitation > 800 mm) such as the hydrological year 2002-2003, streams at the Fuirosos Watershed do not dry in summer.

Fuirosos stream ecology

Since the year 2000, several studies have been performed at the Fuirosos stream in order to elucidate its ecological functioning. Broadly, these studies show that Fuirosos is a highly heterotrophic system, mainly because of the large amount of allochthonous material that receives from the riparian forest (Acuña et al. 2004). Accordingly, the food web is dominated by detritivores (Sabater et al. 2004). Significant primary production only occurs for a short period in spring (Acuña et al. 2004). Romaní and collaborators have studied the structure and heterotrophic metabolism of stream biofilms under different substrata (Romaní et al. 2004) and the role of fungi on the decomposition of organic matter in the stream (Artigas et al. 2004).

Acknowledgements

Thanks are due to Juan Lluís Riera for providing the maps of the Fuirosos Stream Watershed.

Experimental setting

Experimental setting and sampling strategy

The instrumentation at the Fuirosos Stream Watershed and the field work involved in the present thesis were the result of the partnership of the Dept. of Ecology (University of Barcelona) in two European projects: the NICOLAS project (ENV4-CT97-0395) (from 1998 to 2001), which was already introduced in the last chapter, and the INCA project (Integrated Nitrogen in Catchments, EVK1-1999-00011) (from 2000 to 2003). Paul Whitehead from the University of Reading (UK) orchestrated the INCA project. The goal on the INCA project was to test the ability of the INCA model to simulate daily inorganic nitrogen concentrations and annual loads in catchments under different climate and land uses. Briefly, the INCA model is a process-based model of the nitrogen cycle in the plant/soil and in-stream systems (more information about the model can be found in Wade et al. 2002). The Fuirosos catchment was the site representing the most arid conditions in the selected European gradient (from Norway to North Spain).

The experimental setting at the Fuirosos Stream Watershed began in 1998 and was designed to accomplish the goals drawn by the NICOLAS project (Nitrogen Control by Landscapes, ENV4-CT97-0395). At that time, the following instruments were installed in the field (its location is indicated in Figure 6):

- A bulk deposition collector was installed in an open area close to Fuirosos stream. The collector was a plastic funnel attached to 2 l glass bottle with 2 cm diameter plastic tubing. Samples were collected after each rainfall event, except in some cases (Figure 6, ❶).
- A set of 24 (6 x 4) piezometers was perforated in a riparian area (20 m X 50 m) at about 1 m, 5 m, 12 m and 20 m from the Fuirosos stream channel. Wells were made by installing PVC tubes (15 cm) uniformly perforated along their entire length to depths of about 5 m or until the parent material was found. From 1998 to 2000 water samples were collected every ten days from each piezometer. Afterwards, samples were collected occasionally. Since May 1998, the riparian groundwater level was continuously recorded every 30 min using a water pressure sensor connected to a data logger (Campbell[®] CR10X) in one of the wells (Butturini et al. 2003) (Figure 6, ❷).
- Basal streamwater samples were collected at least once every ten days starting in September 1998. In addition, a field station for continuous discharge and streamwater monitoring was installed in the Fuirosos stream channel, which consisted in a water pressure sensor connected to an automatic sampler with 24 plastic bottles (Sigma[®] 900 Max). The automatic sampler was programmed to start sampling at an increment in streamwater level of 2-3 cm. In this way, water samples were taken during the rising and the recession limb of the hydrograph. The drainage area at the Fuirosos field station was 10.5 km² (Figure 6, ❸).
- A meteorological station was commissioned in April 1999 in an open area located at the valley of the Fuirosos Stream Watershed; close to the Fuirosos stream field station. The meteorological station recorded air temperature, relative humidity, precipitation, global solar radiation, horizontal and global wind speed, and wind direction. Values were recorded at 15 min intervals and stored by a data logger (Campbell[®] CR10X). The Catalan Meteorological Service provided meteorological data before that time from the Dosrius meteorological station

located at 5 km from the study site. Data from the Dosrius station was also used to fill gaps whenever the Fuirosos station failed (Figure 6, ③).

- Soil moisture content in the catchment area was monitored continuously at 30 min intervals from December 1998 to June 2001 by using time domain reflectometry (TDR). Two probes (Campbell[®] CS615) were placed below the soil surface, one just below the organic horizon (i.e., 5-cm depth) and the other at 15 cm depth (Figure 6, ④).

All this instrumentation was kept during the following years and was used for developing the present thesis. The partnership of F. Sabater and collaborators on the INCA project (Integrated Nitrogen in Catchments, EVK1-1999-00011) resulted in the installation of new instrumentation at the Fuirosos Stream Watershed. Starting in August 2000, the following instruments were installed in the field in order to achieve the main objectives of this thesis (the location of the instruments and field stations is indicated in Figure 6):

- In December 2000 a collector was installed in an area covered by vegetation (throughfall collector). The collector was a plastic funnel attached to 5 l glass bottle with 2 cm diameter plastic tubing. Samples were collected after each rainfall event, except in some cases (Figure 6, ⑤).
- Since December 2000 overland flow from a trench of 20 m² was collected using a 5 m long plastic pipe installed at a depth of 5 cm that drained to a 25 l carboy. Soil samples were collected after each rainfall event, except in some cases (Figure 6, ⑥).
- A metallic V-notch connected to a 200 l plastic carboy was installed in two microcatchments at the top of the ridge (ca. 3 ha) (the first was installed in August 2000 and the second in August 2001). This water was meant to be subsurface soil water, which has infiltrated roughly 75 cm through the soil profile. Samples from both sites were collected whenever there was water in the carboy (that usually occurred under wet conditions i.e., precipitation of high magnitude or during sequential storms) (Figure 6, ⑦ and ⑧).

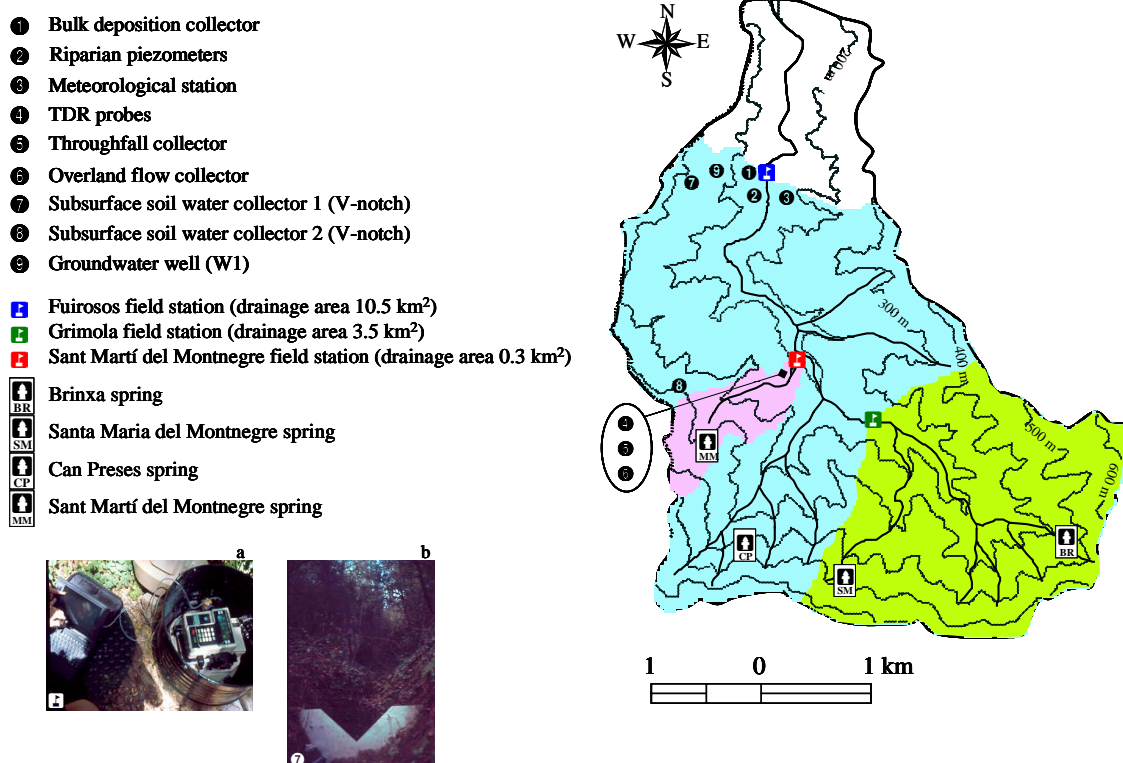
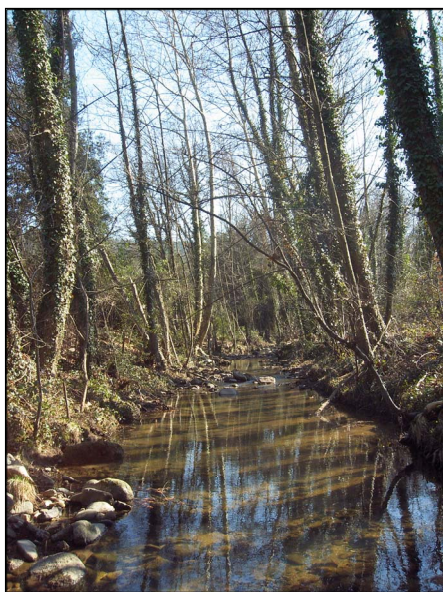


Figure 6. Instrumentation and sampling sites at the Fuirosos Stream Watershed (see text for details). (a) Automatic sampler (Sigma[®] 900 Max) at the Fuirosos field station connected to a laptop, and (b) metallic V-notch installed at location ⑦.

- In August 2000, two field stations for continuous discharge and streamwater monitoring were installed in two tributaries of the Fuirosos stream. The Grimola stream (named like its highest mountain) was draining 3.5 km² and the Sant Martí del Montnegre stream drained 0.3 km² (Figure 6, ■) (Figure 7). The field station at Grimola consisted in a water pressure sensor connected to an automatic sampler with 24 plastic bottles (Sigma[®] 900 Max). Similarly to Fuirosos, the automatic sampler was programmed to start sampling at an increment in streamwater level of 2-3 cm. Water samples were taken during the rising and the recession limb of the hydrograph. The field station at the Sant Martí del Montnegre stream consisted in a water pressure sensor connected to a data logger (Campbell[®] CR10X) and an automatic sampler (Sigma[®] 900). The Sigma[®] 900 model is simpler than the Sigma[®] 900 Max and does not include any mechanism to start collecting samples

upon a threshold given by the user. After some unsuccessful attempts to undergo this limitation, the automatic sampler was programmed to collect samples every 6 hours. Anyway, basal streamwater samples were collected at Grimola and at Sant Martí del Montnegre streams at least once every ten days starting in September 2000. Finally, data from Sant Martí del Montnegre stream was not included in the present thesis.

Fuirosos stream



Grimola stream

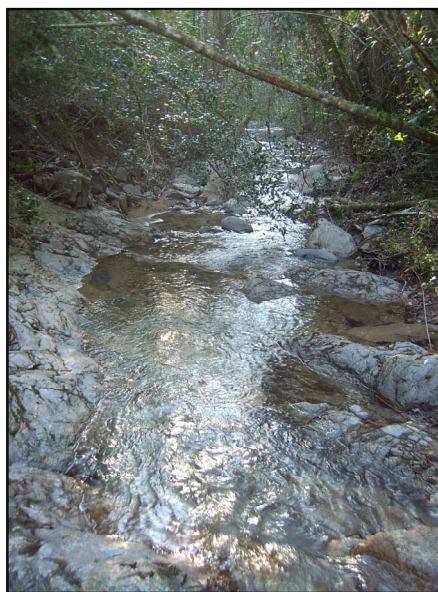



Figure 7. Fuirosos stream (left panel) has a well developed alluvial zone and is flanked by a riparian forest composed of Sycamore and Alder trees. Grimola stream (right panel) has not a significant alluvial zone and the bedrock (leucogranite) is easily visualized.

- From November 2003 to January 2005, springwater samples were collected at the point of discharge from the ground whenever possible (9 times) at several points close to Can Preses. Springwater samples were also collected at the Brinx spring (4 times), Sant Martí del Montnegre spring (4 times) and Santa Maria del Montnegre spring (3 times). All these springs were located almost at the top of the rich, roughly in the geological boundary between sericitic schists and granitoid rocks (500-600 m a.s.l.) (Figure 6, )

- From October 2003 to January 2004 hillslope groundwater was sampled 5 times from a well located at 250 m from the Fuirosos stream channel. The water from this well was meant to be hillslope groundwater not affected by processes in the riparian and alluvial zone (Figure 6, ⑨).

Part I

