

#### 4.2.6.4 Cobre

##### Río Cardener

Las concentraciones de cobre en los sedimentos del río Cardener se representan en la **figura 38**. En ella se puede observar que en Olius y Aigua d'Ora los valores de cobre son relativamente bajos, mientras que en los puntos siguientes (Súria, Castellgalí) aumentan significativamente. Como era de previsible, los niveles mínimos de cobre se hallan en Olius (12.5  $\mu\text{g/g}$ ), y los máximos en Castellgalí (39.4  $\mu\text{g/g}$ ). Las elevadas concentraciones de este metal en numerosos trabajos de investigación en diferentes sistemas fluviales, generalmente, coinciden con núcleos densamente poblados y áreas altamente industrializadas (Bubb y Lester, 1994; Fuchs *et al.*, 1997; Vink *et al.*, 1999). El cobre en los sedimentos del río Cardener se hace importante desde Súria, a ello deben contribuir las aguas residuales domésticas de Cardona-Súria y por otro lado, los desechos líquidos de las explotaciones mineras de éstas dos poblaciones. Las aguas saturadas de sal procedentes de las minas potásicas concentran 2090.0  $\mu\text{g/l}$  de cobre (apartado 3.2.4, tabla 3.8), valor significativo desde el punto de vista de la contaminación ambiental, ya que repercuten directamente en la calidad de los sedimentos. Como es de esperar, la acumulación de cobre en sedimentos se ve favorecida cuando el caudal es pequeño, este fenómeno se ha comprobado en los estudios realizados por Hall *et al.*, (1976) y por Geesey *et al.*, (1984), y la concentración de cobre desciende cuando aumenta este parámetro, posiblemente los lodos anóxicos entran en contacto con una zona más rica en oxígeno que origina la liberación de los metales pesados precipitados (Holmes *et al.*, 1974; Bindra y Hall, 1975; Chapman *et al.*, 1979; McLaren y Little, 1987; Calmano *et al.*, 1988b; Theis *et al.*, 1988; Förstner *et al.*, 1990). El cobre está significativamente correlacionado con la materia orgánica ( $r=0.594$ ,  $p<0.01$ ), esta materia tiene una elevada capacidad de retención de Cu por adsorción y por formación de compuestos quelatantes (Leoni y Sartori, 1997). Cabe destacar que los valores de cobre en Castellgalí superan los valores límites de referencia (35  $\mu\text{g/g}$ ). La concentración media es de 25.5  $\mu\text{g/g}$  y fluctúa entre 18.7-32.2  $\mu\text{g/g}$ , con un nivel de significación de  $p<0.05$ .

##### Río Llobregat

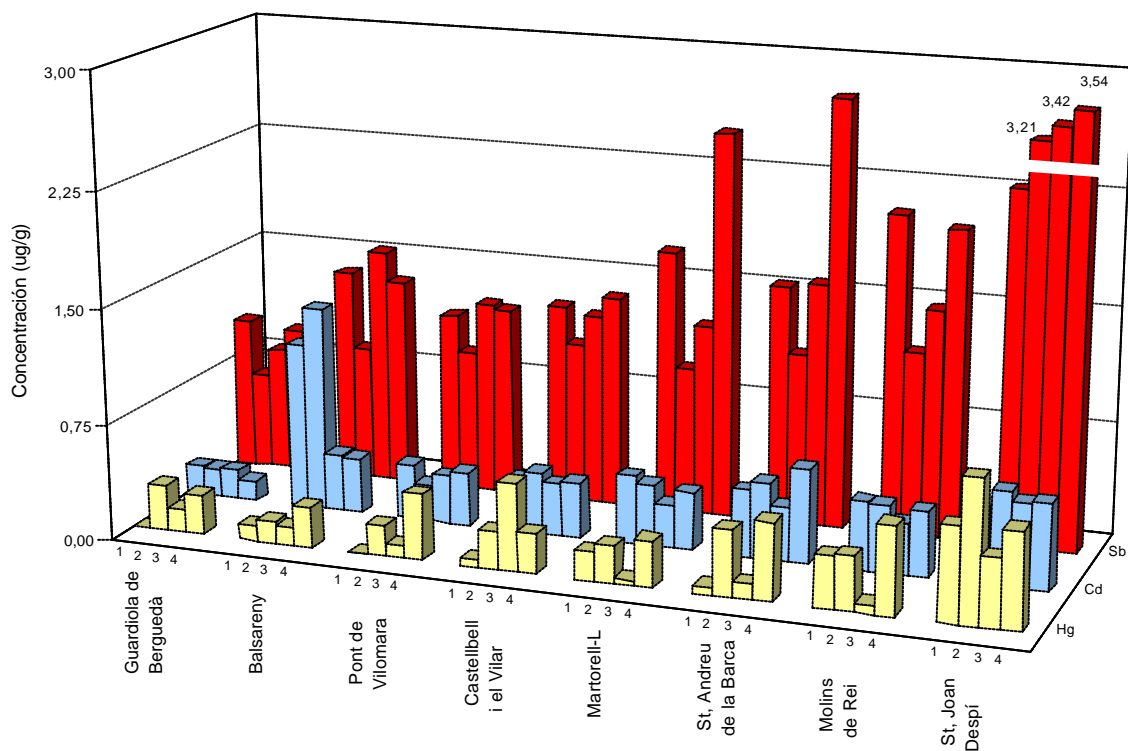
Los resultados cobre para el río Llobregat se recogen en la **figura 41**. Las concentraciones más altas de cobre se obtienen en Martorell-L y Sant Andreu de la Barca en la cuarta campaña (invierno). Estas zonas presentan sedimentos con una granulometría más fina de tipo Limo-arenoso (**tabla 4.6**), esta podría ser una de las causas de los elevados niveles de Cu, puesto que las partículas finas juegan un papel importante en la retención de metales en sedimentos debido a la elevada superficie específica (Grant y Middleton, 1990; Vaithyanathan *et al.*, 1993; Fuchs *et al.*, 1997; Facetti *et al.*, 1998; Ouboter *et al.*, 1998; Grousset *et al.*, 1999). El cobre está significativamente correlacionado con la materia orgánica ( $r=0.602$ ,  $p<0.01$ ), esto sugiere la existencia de formas metálicas adheridas o complejadas a esta sustancia húmica. En numerosos trabajos se describen que los sedimentos con elevado contenido en materia orgánica presentan concentraciones mayores de metales, ello se atribuye a la capacidad de complejación (Tessier *et al.*, 1984; Couillard *et al.*, 1993; Kanata-Pendías, 1993; Gaiero *et al.*, 1997; Bilos *et al.*, 1998). Las concentraciones de cobre en el río Llobregat pasan de 23.0  $\mu\text{g/g}$  en Guardiola de Berguedà a 109.0  $\mu\text{g/g}$  en Sant Joan Despí, lo que representa un aumento de cinco veces, evidenciando claramente la contaminación debida a las actividades antropogénicas. Los sedimentos que están ligeramente contaminados por este metal se presentan a partir de Martorell-L hasta Sant Joan Despí, ya que las concentraciones superan el límite admisible (35  $\mu\text{g/g}$ ). La concentración media es de 47.1  $\mu\text{g/g}$  y oscila entre 34.8-59.3  $\mu\text{g/g}$  ( $p<0.05$ ).

### **Río Anoia**

En la **figura 44** quedan reflejados los valores de cobre en el río Anoia. Los niveles mínimos de este metal se dan en Jorba (26.3  $\mu\text{g/g}$ ) y los máximos en Martorell-A (60.9  $\mu\text{g/g}$ ). La contaminación de origen antropogénico se hace patente, ya que los valores de cobre se duplican entre el final y la cabecera del río. Las concentraciones de cobre en Jorba, posiblemente son debidas a los efluentes urbanos que vierten sin depurar de ésta población. Por otro lado, también podría estar influenciadas por la actividad agrícola que se desarrolla en la cabecera del río, donde los pesticidas y herbicidas contienen sales de cobre (Manly y George, 1977; Bilos *et al.*, 1998). En Vilanova del Camí también se hallan valores importantes de cobre, ésta zona recibe vertidos de más de 50 industrias del curtido de pieles de la ciudad de Igualada. Según Klein *et al.*, (1974) efluentes de este tipo contienen aproximadamente 7040  $\mu\text{g/l}$  de

cobre, pudiendo ser una de las causas de los elevados niveles de este elemento. En Martorell-A los niveles máximos de cobre probablemente son debidos a las aguas residuales domésticas vertidas directamente al río sin depurar de Capellades, La Poble de Claramunt, Gélida, entre otras. Estos efluentes líquidos presentan concentraciones importantes de este elemento (Parson, 1997; Förstner y Wittmann, 1983; Fuge y Perkins, 1991; Usero *et al.*, 1997; Thuy *et al.*, 2000). Cabe destacar, que los sedimentos del río Anoia, pueden considerarse contaminados por cobre, ya que superan el valor establecido por la normativa (35  $\mu\text{g/g}$ ) en gran parte de los puntos de muestreo. La concentración media es de 40.8  $\mu\text{g/g}$  que fluctúa entre 33.2-48.4  $\mu\text{g/g}$ , con un nivel de significación de  $p < 0.05$ .

A partir de los resultados obtenidos del análisis de la varianza se observa que las concentraciones de cobre del río Llobregat son significativamente superiores a los ríos Cardener y Anoia ( $p < 0.05$ ), en ello debe influir a que el río Llobregat está sensiblemente más industrializada.



**Figura 40:** Evolución espacial y temporal de Hg, Cd y Sb en sedimentos del río Llobregat

#### 4.2.6.5 Plomo

##### Río Cardener

Las concentraciones de plomo para el río Cardener se representan en la **figura 38**. En ésta se observan oscilaciones sensibles de una campaña a otra y dos zonas bien diferenciadas, la primera zona: Olius y Aigua d'Ora (poco contaminada) y la segunda: Súria y Castellgalí (con cierto grado de contaminación). En Olius los valores de plomo son bajos (12.3  $\mu\text{g/g}$ ), este punto de muestreo con ausencia de vertidos industriales, lo que hace pensar que los contenidos de este elemento son de carácter litogénico. Esto se puede corroborar con el análisis de especiación en ésta zona que presenta la fase residual es del 81.5% de la concentración total por tanto, este valor es eminentemente de origen litogénico (apartado 5.3.2.7, figura 53). Las concentraciones máximas de plomo se dan en Súria (54.2  $\mu\text{g/g}$ ) tras la influencia de las explotaciones mineras de Cardona-Súria, éstas posiblemente son debidas a los desechos líquidos que concentran 893.7  $\mu\text{g/l}$  de plomo (apartado 3.2.4, tabla 3.8), valor importante que puede influir en la calidad de los sedimentos. Por otro lado, el plomo en los sistemas fluviales también se debe a las aguas residuales domésticas y a la combustión de combustibles fósiles que, transportado por la atmósfera, se deposita en los cursos de agua y posteriormente pasa a los sedimentos, ya sea por precipitación o por fenómenos de adsorción a la materia particulada (Lewin *et al.*, 1977; Nriagu, 1979; Stocker y Seagers, 1981; Usero *et al.*, 1997). El plomo está significativamente correlacionado con el Cu y el Hg ( $r=0.843$  y  $r=0.624$ ,  $p<0.01$ , respectivamente). Los niveles de plomo en los sedimentos del río Cardener, en ninguno de los puntos de muestreo superan los valores máximos (530  $\mu\text{g/g}$ ). La concentración media es de 31.6  $\mu\text{g/g}$  y oscila entre 21.2-42.0  $\mu\text{g/g}$ , con un nivel de significación de  $p<0.05$ .

##### Río Llobregat

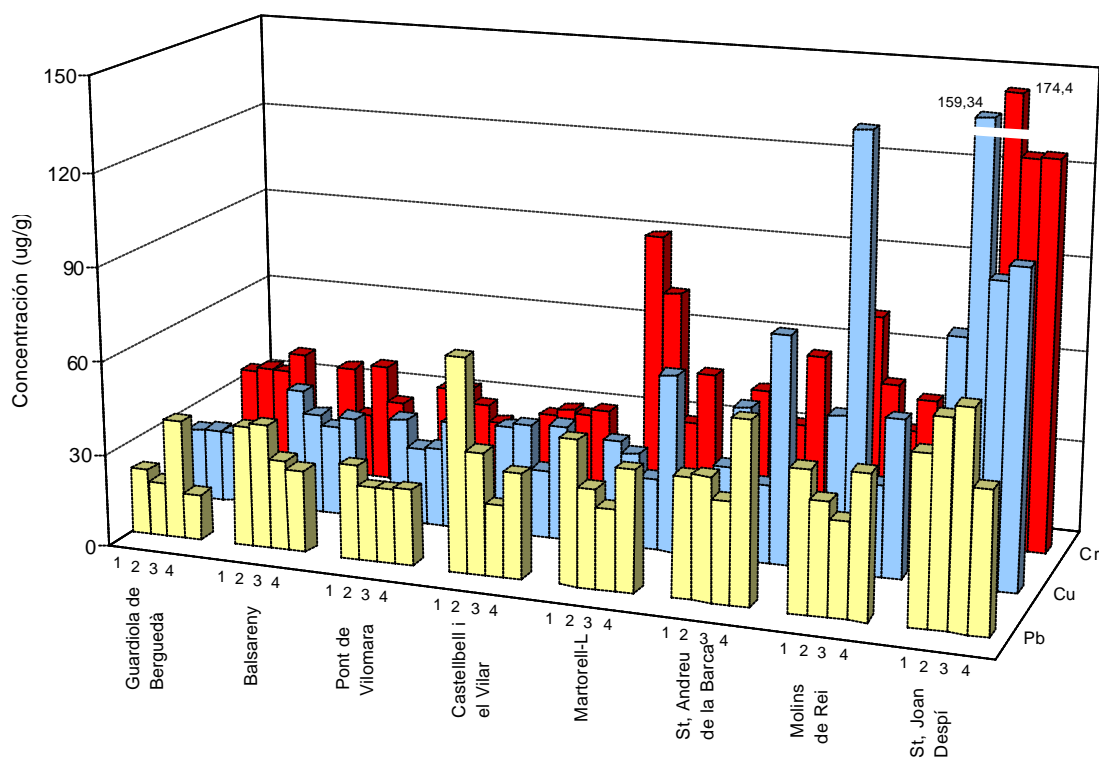
En la **figura 41** se recogen las concentraciones de plomo en los sedimentos del río Llobregat. Los niveles más bajos de este elemento se obtienen en Guardiola de Berguedà (22.9  $\mu\text{g/g}$ ), y los más elevados en Sant Joan Despí (58.5  $\mu\text{g/g}$ ), que representan un valor de enriquecimiento de tres veces, entre el último punto y la

cabecera del río. Las concentraciones de plomo a partir de Castellbell i el Vilar río abajo aumentan sensiblemente, debido al incremento de vertidos que recibe el río procedente de los núcleos industriales. El plomo se correlaciona con los elementos Cu, Cr y Zn ( $r=0.617$ ,  $r=0.632$  y  $r=0.682$ ,  $p<0.01$ , respectivamente), esta correlación sugiere que tienen el mismo origen de contaminación. Los valores de plomo en el río Llobregat se sitúan muy por debajo de los límites tolerables ( $530 \text{ ? g/g}$ ), incluso la concentración más elevada que se halla en Sant Joan Despí sólo representa el 10% a lo estipulado por la legislación. El valor medio es de  $37.4 \text{ ? g/g}$  y fluctúa entre  $32.3\text{-}42.5 \text{ ? g/g}$  ( $p<0.05$ ).

### **Río Anoia**

Las concentraciones de plomo para el río Anoia quedan reflejadas en la **figura 44**. Los niveles mínimos de plomo se presentan en Jorba ( $18.0 \text{ ? g/g}$ ) y los máximos en Vilanova del Camí ( $44.2 \text{ ? g/g}$ ), aguas abajo de este punto las concentraciones de este metal se reducen sensiblemente y siguen la misma línea de variación a la materia orgánica. Además estos parámetros están positivamente correlacionados ( $r=0.532$ ,  $p<0.05$ ). Los niveles de plomo en los sedimentos del río Anoia, se encuentran muy por debajo del valor máximo de referencia ( $530 \text{ ? g/g}$ ). La concentración media es de  $31.3 \text{ ? g/g}$  y oscila entre  $26.2\text{-}36.5 \text{ ? g/g}$ , con un nivel de significación de  $p<0.05$ .

El análisis de la varianza de muestra que no se hallan diferencias significativas entre los tres ríos para las concentraciones medias del plomo (**tabla 4.10**).



**Figura 41:** Evolución espacial y temporal de Pb, Cu y Cr en sedimentos del río Llobregat

#### 4.2.6.6 Níquel

##### Río Cardener

Las concentraciones de níquel en los sedimentos del río Cardener se muestran en la **figura 38**, en ella se puede apreciar que los valores de este metal experimentan variaciones de una campaña a otra. Estas podrían ser explicadas por las oscilaciones del caudal que puede provocar la resolubilización del níquel de los sedimentos hacia la columna del agua (Salomons *et al.*, 1987; Garban *et al.*, 1996). Los valores de níquel pasan de un 41.9  $\mu\text{g/g}$  en Olius a un 64.3  $\mu\text{g/g}$  en Aigua d’Ora, ambas zonas ubicadas en la parte alta del río (primero y segundo punto de muestreo del río Cardener). Como puede observarse (**figura 38**) las concentraciones de níquel a medida que baja el río se mantienen similares, lo cual puede ser atribuido que el principal origen es litogénico. Esto se puede corroborar con el estudio de la especiación que indica que la fracción residual (f-4) representa el 85% de la concentración total de este metal (apartado 5.3.2.6, figura 52). En la segunda campaña (verano) se han hallado concentraciones

máximas a lo largo de todo el río, como es conocido el níquel es un elemento que está asociado, generalmente, a las partículas finas (arcillas) la acumulación de este material se ve favorecida por el descenso del caudal, siendo menor el arrastre de sedimentos finos (Hall *et al.*, 1976; Geesey *et al.*, 1984; Elsokkary y Müller, 1990). En este sentido el níquel está positivamente correlacionado con los silicatos ( $r=0.528$ ,  $p<0.05$ ). Según los resultados obtenidos de níquel en sedimentos del río Cardener se encuentran sensiblemente contaminados, superando ampliamente los valores aconsejados ( $35 \text{ ? g/g}$ ). La concentración media es de  $54.3 \text{ ? g/g}$  y oscila entre  $45.7\text{-}62.9 \text{ ? g/g}$  ( $p<0.05$ ).

### **Río Llobregat**

El contenido de níquel en los sedimentos del río Llobregat se recoge en la **figura 42**. Como puede apreciarse las concentraciones de este metal ya desde Guardiola de Berguedà ( $58.3 \text{ ? g/g}$ ) son superiores a los valores límites ( $35 \text{ ? g/g}$ ), aunque sin gran variación a lo largo del río. A partir de Balsareny hasta Sant Andreu de la Barca, los valores medios son inferiores a las concentraciones encontradas en el primer punto de muestreo. Existe por tanto una dilución con relación a Guardiola de Berguedà, este hecho que pone de manifiesto que parte de los valores del níquel, se deben a fuentes naturales. La única zona de estudio que presenta una concentración con clara evidencia de contaminación antropogénica es Sant Joan Despí ( $91.1 \text{ ? g/g}$ ), este incremento puede asociarse al efecto colector (apartado 3.2.4, tabla 3.8). El níquel está significativamente correlacionado con los elementos Sb, Cu, Cr y Hg ( $p<0.01$ ) y con la materia orgánica ( $r=0.423$ ,  $p<0.05$ ), como ya ha sido comentado en otras ocasiones a lo largo de la presente memoria, la materia orgánica en los sedimentos juega un papel importante en la acumulación de metales, esto se ve corroborado con las correlaciones que se presentan con la mayoría de los metales que se estudian. Los niveles obtenidos de níquel a lo largo del río superan ligeramente los valores máximos estipulados por la normativa ( $35 \text{ ? g/g}$ ). El valor medio es de  $62.3 \text{ ? g/g}$  y fluctúa entre  $55.3\text{-}69.4 \text{ ? g/g}$ , con una significación de  $p<0.05$ .