

# LA CONCA SALINA DEL BAGES I LA QUALITAT DE L'AIGUA DEL LLOBREGAT

***Maria Rovira i Fernández***

Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa  
Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**2008**







Escola Politècnica Superior  
d'Enginyeria de Manresa

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TESI DOCTORAL

# LA CONCA SALINA DEL BAGES I LA QUALITAT DE L'AIGUA DEL LLOBREGAT

Memòria realitzada per Maria Rovira i Fernández per  
optar al grau de Doctora en Ciències Químiques

Directors: Dr. Josep M<sup>a</sup> Casas i Sabata (UPC)  
Dr. Albert Soler i Gil (UB)

*Programa de Doctorat: Recursos Naturals i Medi Ambient.  
Departament: Enginyeria Minera i Recursos Naturals.*

2008







## **AGRAÏMENTS**

Aquesta Tesi ha estat possible gràcies al finançament de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) dins el projecte SALLO basat en la *“Determinació salina superficial i dels aqüífers en la conca del riu Llobregat”*.

Agrair a Ercros Industrial S.A., la seva col·laboració per a la instal·lació del runam salí pilot i les facilitats donades per poder-hi treballar. També a agrair a Aigües de Barcelona (AGBAR) la possibilitat de rebre les dades sobre la pluviometria de Cardona indispensables per poder realitzar l'estudi del runam salí pilot, així com també dades sobre el col·lector de salmorres.

A nivell personal, vull agrair en primer lloc al meu director de Tesi, Dr. Josep M<sup>a</sup> Casas i Sabata, el seu constant suport al llarg de tots aquest anys. Agrair l'oportunitat que em va donar de poder realitzar aquest treball, així com també les facilitats que he tingut per poder compaginar la meua feina amb la realització d'aquesta Tesi. Sé que sense el seu entusiasme i la seva confiança hauria estat molt difícil de realitzar.

Vull agrair el suport rebut del meu codirector de Tesi, Dr. Albert Soler i Gil, que tot i la llunyania ha intentat facilitar-me la feina en el tema dels isòtops: en el treball de laboratori, l'anàlisi de les mostres i l'elaboració del capítol de la Tesi. Agrair el fet de poder-nos reunir fins i tot en períodes de vacances.

Voldria també donar les gràcies:



Al Josep Torras, de l'UPC i investigador del Centre Tecnològic de Manresa (CTM), per la seva ajuda en l'anàlisi de les mostres d'aigua, així com també la facilitat que em va donar en totes les ocasions adaptant-se al meu horari o als meus dies festius.

Al Jordi i a la Xesca dels laboratoris de Química de l'Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa (EPSEM), per deixar-me sempre a punt el material del treball de camp i els reactius i l'utilatge per la feina posterior al laboratori. I a la Llúcia, Secretària del Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals de l'UPC, que sempre ha estat al cas de qualsevol dubte administratiu que li he plantejat.

Als companys del Departament de Cristal·lografia, Minerologia i Dipòsits Minerals, de la Facultat de Geologia de l'UB, per l'ajuda rebuda i, en especial a la Neus Otero que m'ha facilitat sempre tota la informació que li he sol·licitat.

A la Xènia, ara ja titulada en Enginyeria, per l'ajuda rebuda en la realització del treball de camp de les dues primeres campanyes d'anàlisi, ja que sense la seva col·laboració hauria estat una feina difícil de realitzar sola.

Finalment, donar les gràcies al Fèlix que m'ha ajudat a tirar endavant aquesta Tesi, col·laborant si ha calgut en el treball de camp i de laboratori, i en els moments de desànim que hi han sigut. També per tots aquells dies festius que ens hem quedat a casa perquè jo pogués treballar tranquil·lament.





## **ÍNDEX**

<b>RESUM</b> .....	12
<b>RESUMEN</b> .....	16
<b>SUMMARY</b> .....	18

### **I. INTRODUCCIÓ I METODOLOGIA**

<b>1. INTRODUCCIÓ</b> .....	24
<b>2. OBJECTIUS DE LA TESI</b> .....	32
<b>3. DESCRIPCIÓ DE LA CONCA DEL RIU LLOBREGAT</b> .....	36
3.1 Descripció de la conca.....	38
3.1.1 El riu Llobregat.....	38
3.1.2 El riu Cardener.....	43
3.2 Característiques geològiques.....	45
3.2.1 El riu Llobregat.....	45
3.2.2 El riu Cardener.....	47
<b>4. ORIGENS DE LA SALINITZACIÓ DE LA CONCA LLOBREGAT</b> .....	50
4.1 Geologia del terreny.....	52
4.2 Influència antròpica.....	56
4.2.1 Antecedents.....	56
4.2.2 Metodologia d'extracció del mineral.....	59
4.2.3 Runams salins.....	64
4.2.4 Runams salins de cada explotació minera.....	67
4.3 Els runams salins recurs o residu.....	73
4.4 El col·lector de salmorres.....	75

<b>5. METODOLOGIA DE TREBALL I TÈCNiques ANALÍTIQUES.....</b>	<b>80</b>
5.1 Conductivitat.....	82
5.2 Acidesa (pH).....	84
5.3 Alcalinitat.....	85
5.4 Clorurs.....	88
5.5 Determinació de metalls. ICP-MS.....	90
5.6 Determinació de metalls. ICP- OES.....	92
5.7 Determinació d'anions. HPLC.....	94
5.8 Composició isotòpica. EA-IRMS.....	97

## **II. EXPERIMENTAL**

<b>6. SELECCIÓ DE LA ZONA D'ESTUDI.....</b>	<b>106</b>
6.1 Zona d'estudi.....	108
<b>7. DETERMINACIÓ DELS CATIONS MAJORITARIS, ANIONS I METALLS PESANTS.....</b>	<b>114</b>
7.1 Introducció.....	116
7.2 Metodologia analítica.....	117
7.3 Resultats i discussió.....	119
7.3.1 Cations i anions majoritaris.....	119
7.3.2 Metalls pesants.....	145
<b>8. BALANÇ DE SALINITAT DE LA CONCA DEL LLOBREGAT.....</b>	<b>156</b>
8.1 Introducció.....	158
8.2 Zona d'estudi.....	159
8.3 Metodologia analítica.....	161
8.4 Balanç de la salinitat i discussió dels resultats.....	161
8.5 Conclusions.....	166

<b>9. UTILITZACIÓ DE TRAÇADORS ISOTÒPICS.....</b>	<b>168</b>
9.1 Introducció.....	170
9.2 Antecedents.....	172
9.3 Zona en estudi.....	176
9.4 Metodologia i anàlisi.....	177
9.5 Resultats i discussió.....	178
9.7 Conclusions.....	199
<b>10. ESTUDI D'INFILTRACIÓ DE L'AIGUA EN UN RUNAM PILOT.....</b>	<b>202</b>
10.1 Runam pilot.....	204
10.2 Metodologia de treball.....	206
10.3 Discussió i interpretació dels resultats.....	210
<b>11. CONCLUSIONS DE LA TESI.....</b>	<b>218</b>
<b>12. FUTURES LÍNIES DE TREBALL.....</b>	<b>226</b>
<b>III. <u>BIBLIOGRAFIA I ANNEXOS</u></b>	
<b>13. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES I LEGISLACIÓ.....</b>	<b>234</b>
13.1 Referències bibliogràfiques.....	236
13.2 Normativa i legislació d'aigües.....	249
<b>14. ANNEXOS.....</b>	<b>252</b>
14.1 Fitxes inventari aigües superficials.....	254
14.2 Cations i anions majoritaris. Balanços iònics.....	278
14.3 Estudi previ. Punts de mostreig.....	284
14.4 Publicacions.....	292









## **RESUM**

La conca del riu Llobregat ha tingut greus problemes de contaminació com a conseqüència dels abocaments domèstics i industrials, dels residus ramaders i agrícoles, de les extraccions d'àrids i, principalment, per la salinitat de les seves aigües. És aquest darrer punt la base de tot l'estudi que es desenvolupa en aquesta Tesi Doctoral.

La conca potàssica catalana es troba situada a l'extrem de la Vall de l'Ebre, formant la Depressió Central, limitada pels Pirineus al nord, les muntanyes de Montserrat al sud, la plana de Vic a l'est, i el riu Segre a l'oest. Presenta dues peculiaritats: per una banda la formació salina té un aflorament a Cardona, on destaca el famós diapir de la muntanya de sal i, per l'altra, en algunes zones de la conca les capes de mineral salí es troben molt a prop de la superfície però sense aflorar. Per tant, la geologia del terreny pot influir directament en la salinitat de les aigües superficials i subterrànies de la zona, pel seu contacte directe amb els dipòsits salins.

L'activitat minaire de la comarca del Bages es desenvolupa a Cardona, Súria, Balsareny i Sallent. En els esmentats indrets, s'explota per mineria subterrània els materials salins de la denominada *formació Cardona* que conté halita, silvinita, i carnal-lita, que es troben acompanyades de guixos i anhidrita. L'explotació subterrània a la comarca s'inicia l'any 1926 a Súria, al 1930 a Cardona (explotació clausurada l'any 1990), al 1932 a Sallent i al 1948 a Balsareny. Actualment

queden en actiu l'aprofitament dels runams salins i una extracció subterrània de sal comú a Cardona, i les explotacions de potassa de Súria i Sallent.

Inicialment, el material de rebuig es deixava a l'interior de les mines ocupant les galeries en desús. A partir dels anys seixanta, l'augment de producció de mineral extret genera un considerable increment de material de rebuig, que es comença a abocar al costat de les mines sense cap impermeabilització prèvia dels terrenys, generant-se grans acumulacions salines anomenades **runams salins**. Són aquests runams salins una de les principals causes de la salinització de les aigües dels rius Cardener i Llobregat. Les sals solubles que els componen es dissolen fàcilment amb l'aigua de la pluja que discorre per la superfície del sòl fins arribar a una riera o bé directament al riu. També poden infiltrar-se en el terreny fins capes impermeables causant la salinitat de les aigües subterrànies de la zona.

Tot i que l'any 1990 es posa en funcionament un *col·lector de salmorres* amb la finalitat de recollir els lixiviats miners, la problemàtica de la salinitat de la conca del Llobregat no està totalment solucionada, ja que encara es troben punts de la xarxa hidrogràfica no abocats al col·lector i que presenten alts nivells de salinitat.

En aquest treball de recerca s'avaluen les aportacions salines a la xarxa hidrogràfica del riu Llobregat, procurant separar les d'origen natural i les de procedència antròpica mitjançant la composició isotòpica del sofre i de l'oxigen del sulfat dissolt en les aigües. Es quantifiquen els clorurs que s'aporten a la conca del Llobregat des de Cardona i des de Balsareny fins al mar Mediterrani, tenint en

compte els que flueixen pel riu i pel *col·lector de salmorres*. Finalment, es fa una avaluació del grau d'escolament i d'infiltració de l'aigua en els runams salins mitjançant un runam pilot.

## **RESUMEN**

La cuenca del río Llobregat ha tenido graves problemas de contaminación como consecuencia de vertidos domésticos y industriales, de residuos ganaderos y agrícolas, de las extracciones de áridos y, principalmente, por la salinidad de sus aguas. Este último punto, es la base de todo el estudio de esta Tesis Doctoral.

La cuenca potásica catalana se encuentra situada en el extremo del Valle del Ebro, formando la Depresión Central, limitada al Norte por los Pirineos, al Sur por las Montañas de Montserrat, al Este por la Plana de Vic, y al Oeste por el río Segre. Presenta dos peculiaridades: la formación salina tiene un afloramiento en Cardona, en donde se encuentra el famoso diapir de la montaña de sal; y en algunas zonas de la cuenca las capas de mineral se encuentran cerca de la superficie pero sin aflorar. Por tanto, la geología del terreno puede influir en la salinidad de las aguas superficiales y subterráneas de la cuenca, por su contacto directo con los materiales salinos.

La actividad minera de la Comarca del Bages tiene lugar en Cardona, Suria, Balsareny y Sallent. En esta zona se extrae por minería subterránea los materiales salinos de la llamada *formación Cardona*, que contiene halita, silvinita, y carnalita, acompañadas de yesos y anhidrita. La explotación subterránea se

inicia en el año 1926 en Suria, en el 1930 en Cardona (explotación cerrada en el año 1990), en el 1931 en Sallent, y en el 1948 en Balsareny. Actualmente quedan en activo las minas de potasa de Suria y Sallent, y el aprovechamiento de las escombreras salinas y la extracción subterránea de sal común en Cardona.

Inicialmente, los residuos de la extracción minera se dejaban en el interior de las minas ocupando las galerías en desuso. A partir de la década de los sesenta (1960-70), el aumento de la producción de mineral genera un considerable incremento de residuo, por lo que se extrae y se acumula en el exterior de las minas, en terrenos sin impermeabilizar, formándose grandes **escombreras salinas**. Son estas escombreras una de las principales causas de la salinización de las aguas de los ríos Cardener y Llobregat. Las sales solubles que componen las escombreras se disuelven fácilmente con el agua de la lluvia, y fluyen por la superficie del terreno hasta llegar a una riera o bien directamente al río. También pueden infiltrarse en el terreno hasta capas impermeables, causando la salinidad de las aguas subterráneas de la zona.

En el año 1990 se pone en funcionamiento un *colector de salmueras*, con la finalidad de recoger todos los lixiviados mineros. Pero la problemática de la cuenca del río Llobregat no está totalmente solucionada, pues es posible encontrar puntos con altos niveles de salinidad.

En este trabajo de investigación se evalúan las aportaciones salinas a la cuenca del río Llobregat, intentando separar las de origen natural y las de procedencia

antrópica mediante la composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato disuelto en las aguas. También se cuantifican los cloruros que se aportan a la cuenca del Llobregat desde Cardona y Balsareny hasta el Mar Mediterráneo, teniendo en cuenta los que fluyen por el río y por el *colector de salmueras*. Finalmente, se ha evaluado como fluye, diluye, y se infiltra, el agua de la lluvia en las escombreras salinas mediante el uso de una escombrera salina piloto.

## **SUMMARY**

The Llobregat basin has had serious problems due to industrial dumping, stockbreeding and agricultural waste, arid extraction and mainly the water salinity degree. The latter is the base of all the studies that are developed in this doctoral thesis. The Catalan potash basin is located at the end of the Ebro Valley forming the Central Depression bordering the Pyrenees in the north, the Montserrat Mountains in the south, the Plain of Vic in the east and Segre River in the west. It has two main traits: the saline formation has an outcrop in Cardona where there is the well-known Cardona salt diapir and on the other hand, in some areas of the basin, the layers of saline mineral are very close to the surface but do not crop out. Therefore, the geology of the area can influence directly on the salinity of the underground and surface waters by being in direct contact with the saline deposits.

Cardona, Suria, Balsareny and Sallent have been the centers of the mining activity in Bages. The evaporitic geological formations of Cardona which contain halite, sylvite and carnallite together with gypsum and anhydrite have been extracted by

underground mining. The underground exploitation started first in Suria in 1926, in Cardona in 1930 (closing down in 1990), in Sallent in 1932 and in Balsareny in 1948. Nowadays, only Suria and Sallent potash exploitations and Cardona's salt mine tailings and one underground halite extraction remain active.

Initially, the waste was left inside the galleries that were no longer used, but in the 1960s the increase in the extraction generated a rising in the amount of waste which started to be dumped next to the mines without previous waterproofing of the area where salt mine tailings have been accumulated. These are one of the main causes of the salinization of Cardener and Llobregat waters. The soluble salts the make up the saline tailings dissolve easily with the rainwater that flows on the land until it reaches a creek or the river. These salts can also filter in the soil until they reach impermeable layers causing salinity in the groundwater if the area. Although in 1990 a *brine collector* was installed in the area with the aim of collecting the mining lixiviates, the salinity problems in the Llobregat basin were not totally solved. There are still points in the hydrographic system that present high levels of salinity and do not flow into the brine collector.

This research evaluates the saline contributions to the Llobregat hydrographic system trying to separate the ones of natural origin from the anthropic ones using the sulfur and oxygen isotopic composition of the sulfates dissolved in the waters. Chlorides which are added to the Llobregat basin from Cardona and Balsareny to the Mediterranean Sea are assessed, taking into account the ones that flow in the

river and into the brine collector. Finally, an evaluation of the filtration degree in the salt mine tailings has been made using a pilot mine tailing.





# **I. INTRODUCCIÓ I METODOLOGIA**



## **1. INTRODUCCIÓ**

---



## **1. INTRODUCCIÓ**

L'aigua conté una gran quantitat d'impureses que cal eliminar depenent de l'ús que se li doni. El grau de qualitat que s'exigeix per l'aigua determina si la impuresa és un contaminant o no.

La procedència de l'aigua superficial ( rius, llacs i embassaments) pot ser molt diversa: la pluja que ha caigut sobre el terreny i discorre per la superfície fins arribar a la massa d'aigua; la precipitació directa; l'excés d'humitat del sòl que contínuament està drenant aigua; i la descàrrega de la capa freàtica dels aquífers.

L'aigua de la pluja cau a través de l'atmosfera i discorre per la superfície de la terra dissolent gasos i minerals de les roques i, en conseqüència, el seu contingut químic pot ser molt variat. Les *precipitacions* aporten a les aigües superficials matèria sòlida com pols, pol·len, cendres de volcans, bacteris, espores, etc.; també poden contenir sals dissoltes procedents de l'evaporació de l'aigua del mar: ions clorur, sodi, sulfat, magnesi, calci i potassi, principalment.

L'home, des de l'antiguitat, ha utilitzat l'aigua dels rius, llacs i fonts, i tot i contaminar-la tenia la capacitat d'autodepurar-se. Durant molts anys, però, l'autodepuració no ha estat possible ja que han anat a parar als rius grans quantitats de contaminants com a conseqüència de l'augment de la població i de la industrialització.

La manera com la societat humana es desenvolupa actualment, afecta l'estat de les aigües ja que en moltes ocasions les utilitza com a mitjà de transport de tota mena de residus. En alguns casos, aigües residuals industrials i domèstiques van a parar directament al riu, per la qual cosa es trenca l'equilibri natural d'aquest ecosistema. Però, a més a més, les emissions industrials i domèstiques a l'atmosfera incorporen substàncies als núvols que, posteriorment, retornen al terra en forma de precipitacions. Per altra banda, l'ús del sòl (urbanització i industrialització) i l'agricultura també afecten significativament la qualitat de l'aigua. Per tot això, els ecosistemes fluvials han patit una degradació important tan per la sobreexplotació dels recursos com pels usos que se'n fa de l'aigua. Per tant, cal tenir en compte que la qualitat de l'aigua superficial pot dependre del clima, de factors geològics (geologia de la zona de captació) i de factors antropogènics.

Si ens centrem en la conca del Llobregat, les seves aigües han tingut greus problemes de contaminació per abocaments domèstics i industrials, de residus ramaders i agrícoles, i per extraccions d'àrids. Però, el més preocupant problema de la conca ha estat i és la salinitat de les seves aigües degut a l'alta concentració d'ions clorurs, sulfats, sodi, potassi, etc. (Casas et al., 1999; Casas et al., 2000; Rosas, 2001; Badia, 2001; Godé, 2003)

La salinitat dels rius Cardener i Llobregat a partir de la comarca del Bages, no és un fet nou. Un dels principals recursos minerals de la comarca és la sal gema que

ha estat explotada des de l'antiguitat a Cardona, i la mineria de potassa iniciada a començament del segle XX a Cardona, Súria, Balsareny i Sallent.

Ja en el s.XVIII, es van començar a notar els efectes de la sal en la mortaldat de peixos en la zona de Manresa. També es coneixen referències de finals dels anys vint del segle passat en què s'observa l'augment de la salinitat dels pous d'abastament de Cornellà de Llobregat, difícils d'explicar per la intrusió de sal marina, i fet que ja es justifica per l'activitat minera de potassa de la Catalunya Central. (Godé, 2003).

Des de començaments del segle XX, es realitzen controls de la salinitat de la conca del Llobregat. En els seus inicis, els controls van ser puntuals, manuals i aleatoris. Posteriorment, els controls es sistematitzen realitzant-se mostreigs mensuals en cent punts problemàtics, i setmanals en cinc casetes situades en punts estratègics de la conca. Ja en la darrera dècada del segle passat, s'estableixen estacions de control automàtic. Actualment, es disposa d'una xarxa automàtica de control de qualitat de les aigües a temps real en nou estacions al llarg de la conca del riu Llobregat. (Godé, 2003).

Un dels principals objectius d'aquesta tesi ha estat indagar fins a quin punt la salinitat de la conca del riu Llobregat és deguda a les aportacions salines d'origen natural com a conseqüència de la geologia del terreny, o bé a les aportacions d'origen antropogènic (per la mineria de potassa, per l'ús de fertilitzants de les



zones de conreu, per l'activitat industrial, o bé per l'activitat domèstica). Així mateix, s'ha incidit en el balanç salí a les aigües del riu i al col·lector de salmorres.

Per poder iniciar aquest treball, en un primer moment, es va realitzar un examen exhaustiu de la conca del Llobregat, en la zona situada en la comarca del Bages (Catalunya Central). Es va resseguir minuciosament el riu Llobregat, el riu Cardener, rieres d'ambdós rius, i entorn dels runams salins generats per les mines de potassa de Cardona, Súria, Balsareny i Sallent.

Es van seleccionar més de cent punts de mostreig on es va determinar "in situ" el pH, la conductivitat, els ions clorur i el cabal de manera aproximada. Mitjançant els valors obtinguts en aquesta primera fase, es van fixar els punts amb nivells de salinitat més alts i, per tant, més problemàtics de la zona. Seguidament, es van seleccionar els punts de mostreig definitius prenent com a criteri bàsic els valors de la conductivitat obtinguts en el treball de camp inicial i, cercant aquells més representatius en l'estudi que es pretenia realitzar.

Pel que fa referència als paràmetres a determinar en cada punt de mostreig (cations i anions majoritaris i elements traça), es van seleccionar aquells relacionats de manera directa o indirecta amb les sals presents a la zona en estudi, o bé aquells que ja conté l'aigua en origen. Tots ells ens han donat uns resultats prou significatius per poder conèixer el grau de salinitat de les aigües analitzades, així com també comparar la seva evolució a partir de dades històriques.

Com ja s'ha indicat amb anterioritat, la concentració de clorurs en la conca del riu Llobregat és elevada i se li presta una especial atenció en aquest estudi. S'ha realitzat un seguiment de les principals aportacions en sals, principalment de clorur de sodi, de l'entorn dels runams salins de Cardona, Súria, Balsareny i Sallent, així com també de les principals surgències d'aigua salada que verteixen als rius Cardener, Llobregat i tributaris d'ambdós rius. Amb els resultats obtinguts s'ha pogut realitzar un balanç aproximat de salinitat al llarg de tota la conca del Llobregat.

Per discernir si les aportacions salines als rius Cardener i Llobregat són d'origen natural o antropogènic, s'ha determinat la composició isotòpica del sofre i de l'oxigen del sulfat dissolt en les aigües. Aquesta metodologia ens ha permès distingir entre les diferents aportacions salines antròpogèniques.

Tot i que la major part del treball s'ha centrat en l'anàlisi de la qualitat de les aigües superficials que discorren per la zona en estudi, també s'ha volgut conèixer com els runams salins, situats al costat de cada explotació minera de la comarca del Bages, influeixen en la salinització de la conca del Llobregat. Per aquest motiu, s'ha estudiat el comportament d'un runam salí pilot en èpoques de pluges: com l'aigua s'infiltra i s'escola posteriorment, el temps de retenció, grau de dissolució de les sals, etc. Tot i que s'ha intentat la realització d'un anàlisi comparatiu amb els runams de la zona, el fet de tenir cadascun característiques pròpies ha dificultat el poder extrapolar els resultats obtinguts.

Cal indicar que en l'annex 1, s'inclouen fitxes detallades de cadascun dels punts de mostreig on s'especifica la situació exacta de cada punt i l'analítica obtinguda en cadascuna de les campanyes realitzades (Estiu 2003, E03; Hivern 2003, H03; i Tardor 2004, T04). També s'inclouen les taules dels balanços iònics realitzats i els punts de mostreig previs a l'inici d'aquest treball.

Finalment indicar que en l'annex 2 s'inclouen les publicacions (articles i comunicacions) que es deriven de tot el treball realitzat. En primer lloc, l'article "*Balance salino en la cuenca del río Llobregat*" publicat per la revista *Afinidad* (2006), on es detalla el balanç de salinitat realitzat en la conca del riu Llobregat des de Balsareny fins la tributació del riu al mar Mediterrani. En segon lloc s'inclou la comunicació "*Otra minería y sus efectos: la potasa*" presentat en el "V Congreso Internacional Sobre Patrimonio Geológico y Minero. Defensa del Patrimonio y Desarrollo Regional" realitzat a Cercs (2004) i publicat per l'Instituto Geológico y Minero (2006). En tercer lloc, dues comunicacions en forma de pòster presentades a les 11<sup>es</sup> Jornadas de Análisis Instrumental (Expoquimia, 2005) que porten per títol: "*Salinidad y metales pesados en el entorno de las minas de potasa de la cuenca del río Llobregat*" i "*Balance de sales en la cuenca del río Llobregat*". Per acabar s'inclou l'article "*El papel de los aditivos de flotación en el impacto ambiental de la minería potásica en las aguas de la cuenca del río Llobregat (NE España)*" del 2006, que fa referència a l'impacte ambiental produït pels compostos orgànics emprats en el procés de flotació del mineral en la mineria de potassa, encara que cal indicar que els paràmetres orgànics de les aigües no s'han avaluat en aquesta Tesi.

## **2. OBJECTIUS DE LA TESI**

---



## **2. OBJECTIUS DE LA TESI**

L' objectiu principal d'aquest treball de Tesi Doctoral és l'estudi de l'àrea salina del Bages i la seva influència en la qualitat de l'aigua de la conca del riu Llobregat; que comprèn el riu Cardener, els escolaments relatius a les zones d'explotació minera i les aportacions finals al propi riu Llobregat. Els objectius secundaris són: fer un balanç de clorurs al llarg de tota la conca per tal d'avaluar la quantitat de sals aportades pel riu Llobregat a la Mediterrània, valorar el paper que juga el col·lector de salmorres en la millora de la qualitat de les aigües del riu, discriminar entre les diferents fonts de salinització de la conca, per tal de ponderar en el balanç de clorurs, i determinar el paper que juga l'activitat minera en la qualitat de les aigües de la conca.

Per tal d'assolir aquests objectiu s'han seguit tres línies de treball:

1. Preparació d'una estratègia de mostreig, controls periòdics i seguiment del grau de salinitat de les aigües del riu Llobregat i del riu Cardener a l'entorn de la mineria. Així mateix s'ha dut a terme un inventari de com la salinitat afecta a les aigües superficials de la zona, amb dades comparatives del passat i de l'estat actual, fent especial èmfasi a les aportacions del col·lector de salmorres.
2. Avaluació de les aportacions salines a la xarxa hidrogràfica del riu Llobregat, per identificar el possible origen natural i de procedència antropogènica com són les derivades de l'activitat minera a Cardona-Súria al riu Cardener i Balsareny-Sallent al riu Llobregat o bé les relacionades amb l'ús dels fertilitzants.

3. Avaluació del grau d'escolament i d'infiltració que presenta l'aigua en els runams salins en episodis de pluges.

En síntesi, la finalitat d'aquesta tesi ha estat comprovar com els factors d'origen natural, geològics, i antropogènics influeixen en la qualitat de les aigües del riu Llobregat al seu pas per la comarca del Bages.

Per aquest motiu, s'han analitzat les aigües del riu Llobregat, del riu Cardener i del conjunt de les seves rieres principals en aquesta zona d'estudi. També s'ha realitzat un seguiment molt detallat dels escolaments d'aigua procedents dels runams salins de la comarca.

### **3. DESCRIPCIÓ DE LA CONCA DEL RIU LLOBREGAT**

---





### **3. DESCRIPCIÓ DE LA CONCA DEL RIU LLOBREGAT**

#### **3.1 DESCRIPCIÓ DE LA CONCA**

Es descriu de forma genèrica la xarxa hidrogràfica del riu Cardener i del riu Llobregat des de la capçalera fins a la seva desembocadura. Es destaca de forma especial la zona més afectada per la mineria de la potassa, que es troba en el curs baix del riu Cardener on el riu ja ha perdut gran part del seu poder erosiu i de transport i, en el tram mitjà del riu Llobregat on ja ha perdut força i velocitat.

##### **3.1.2 El riu Llobregat**

El riu Llobregat neix a les Fonts del Llobregat a 1295 m d'altura, es troben situades a Castellar de N'Hug (comarca del Berguedà) i desguassa directament a la Mediterrània. Té una conca vessant de 5.110 km<sup>2</sup>, s'orienta de nord a sud (llevat del tram de la Pobla de Lillet a Guardiola de Berguedà que transcorre d'est a oest) i desemboca al Prat de Llobregat (al Baix Llobregat), a 5 km al sud de Barcelona.

En el seu traçat travessa el solc prepirinenc, l'encavalcament de l'alt Berguedà, el Vallès i la Serralada Litoral. Des del seu naixement fins la Pobla de Lillet segueix estrats secundaris i terciaris de nord a sud; s'orienta després d'est a oest al solc prepirinenc on recull el riu Arija per l'esquerra i el Bastareny per la dreta, i l'abandona a Guardiola de Berguedà, en travessar l'encavalcament calcari de l'Alt Berguedà per l'estret congost de Fígols (municipis de Cercs i la Nou), on rep encara la riera de Saldes, procedent del Pedraforca.

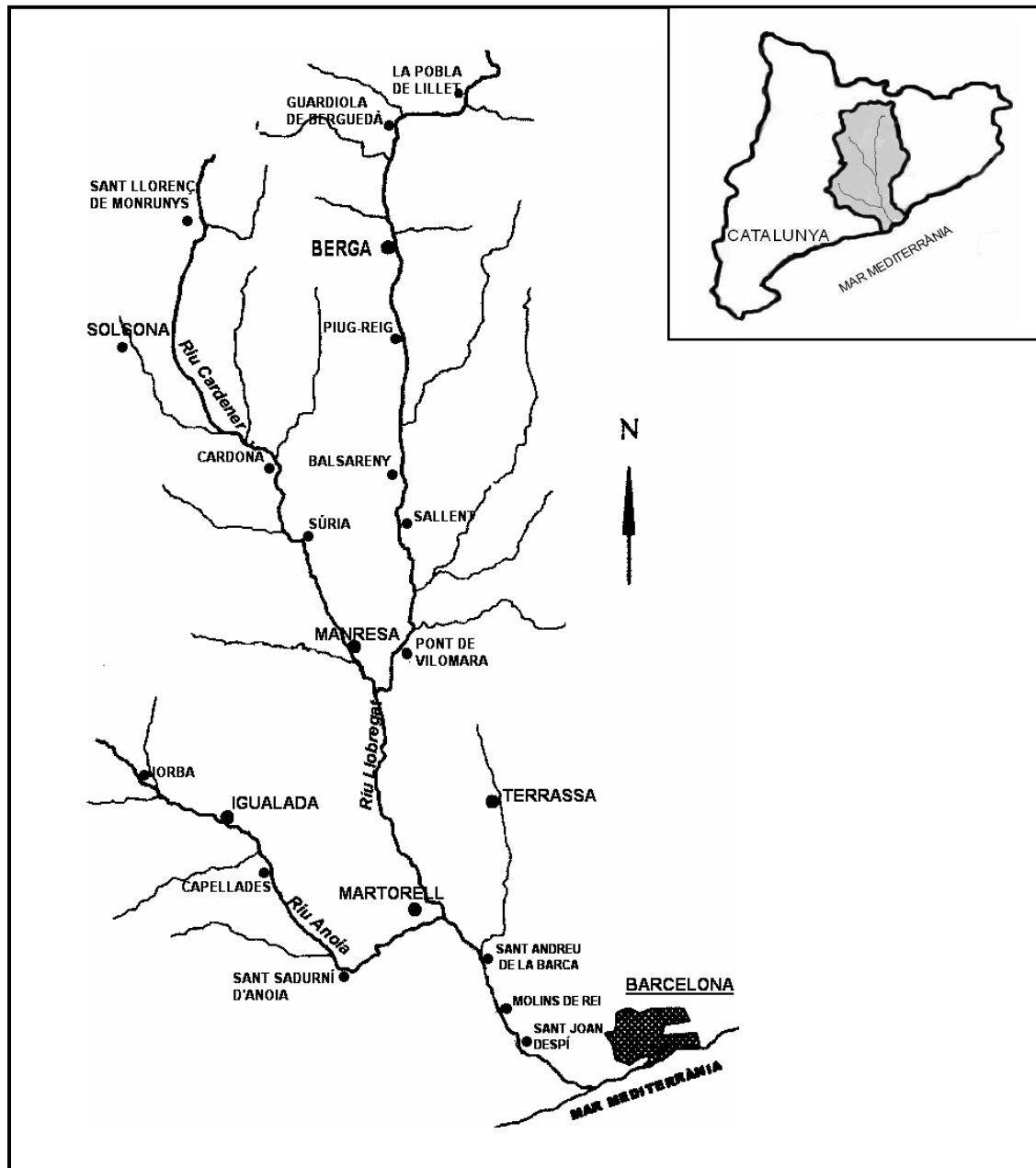


Figura 3.1. Conca hidrogràfica del riu Llobregat

En la Baells entra en la zona de la Depressió Central, on travessa un seguit de poblacions i colònies: Gironella, Puig-reig, Navas, Balsareny, Sallent (amb explotacions potàssiques), Navarcles, Pont de Vilomara, Sant Vicenç de Castellet Castellgalí (on rep el principal afluent, el riu Cardener) i Monistrol de Montserrat.

En aquest tram rep: el riu de Saldes, la riera de Merlès, la riera Gavarresa, la riera de Calders, la riera de Conangle, el torrent de Soldevila i el torrent Mas de les Coves.

A Monistrol de Montserrat inicia un enorme gorja per l'extrem oriental de Montserrat que acaba en la Puda i, seguidament entra en la depressió del Vallès i del Penedès passant per Olesa de Montserrat fins arribar a Martorell, on després d'haver rebut el **riu Anoia**, un dels més importants afluents, i la riera de Rubí s'eixampla i dona lloc a la plana del delta. Actualment, la desembocadura del riu s'ha canalitzat i s'ha desplaçat 2,5 km més al sud del seu punt natural per ampliar la seva capacitat de desguàs, i prevenir possibles riuades i inundacions de la zona. A més a més, facilitar també l'ampliació del port de Barcelona.

El seu cabal varia al llarg del recorregut i en els diversos períodes de l'any. Com a dades aproximades podem citar que a Guardiola de Berguedà porta un cabal d'uns 4 m<sup>3</sup>/s, i al pantà de La Baells el seu desguàs queda regulat per la sortida de l'embassament, que té una capacitat de 115 milions de metres cúbics. Al Pont de Vilomara és de 10,5 m<sup>3</sup>/s, a Castellbell és de 17m<sup>3</sup>/s després de rebre el Cardener (el qual li aporta 6,5 m<sup>3</sup>/s), i finalment a Martorell és de 22,5 m<sup>3</sup>/s.

Els cabals que formen el seu règim hidrològic presenten com tots els rius mediterranis una marcada estacionalitat (Figures 3.2 i 3.3).

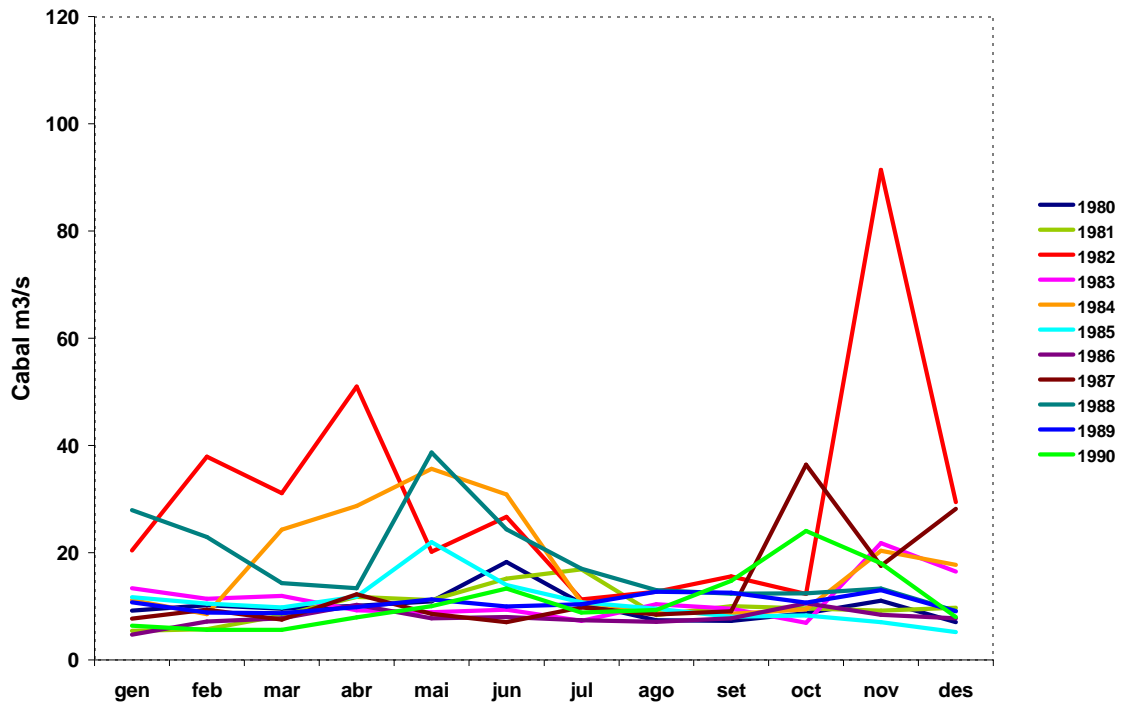


Figura 3.2. Evolució mensual del cabdal mitjà del riu Llobregat al seu pas per Castellbell i El Vilar des de l'any 1980 fins al 1990 (Dades: Agencia Catalana de l'Aigua, ACA).

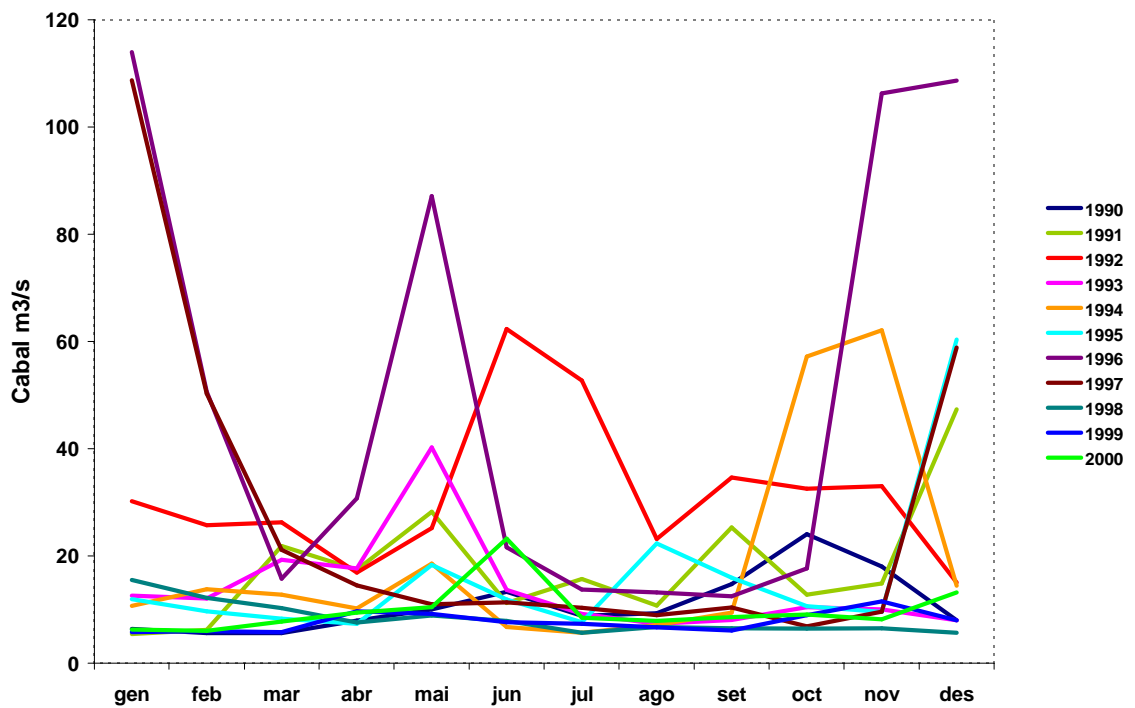


Figura 3.3. Evolució mensual del cabdal mitjà del riu Llobregat al seu pas per Castellbell i El Vilar des de l'any 1990 fins al 2000 (Dades: Agencia Catalana de l'Aigua, ACA).

Dacord amb el règim pluviomètric, el cabal presenta dos màxims anuals: a la primavera (maig), coincidint el període de desglaç amb el de les precipitacions fets que alimenten els aquífers i proporcionen al riu gran quantitat d'aigua; i a la tardor (octubre-novembre) coincidint amb l'època de precipitacions provocant en algunes ocasions riuades i inundacions d'importància. I dos mínims anuals: durant el mes de gener causat per la retenció de l'aigua en la capçalera del riu i, durant el mes d'agost com a conseqüència de l'eixut estiuec. Tot i que en els darrers anys s'ha observat un règim de pluges menor i més irregular que afecta directament al cabal del riu (Figura 3.4).

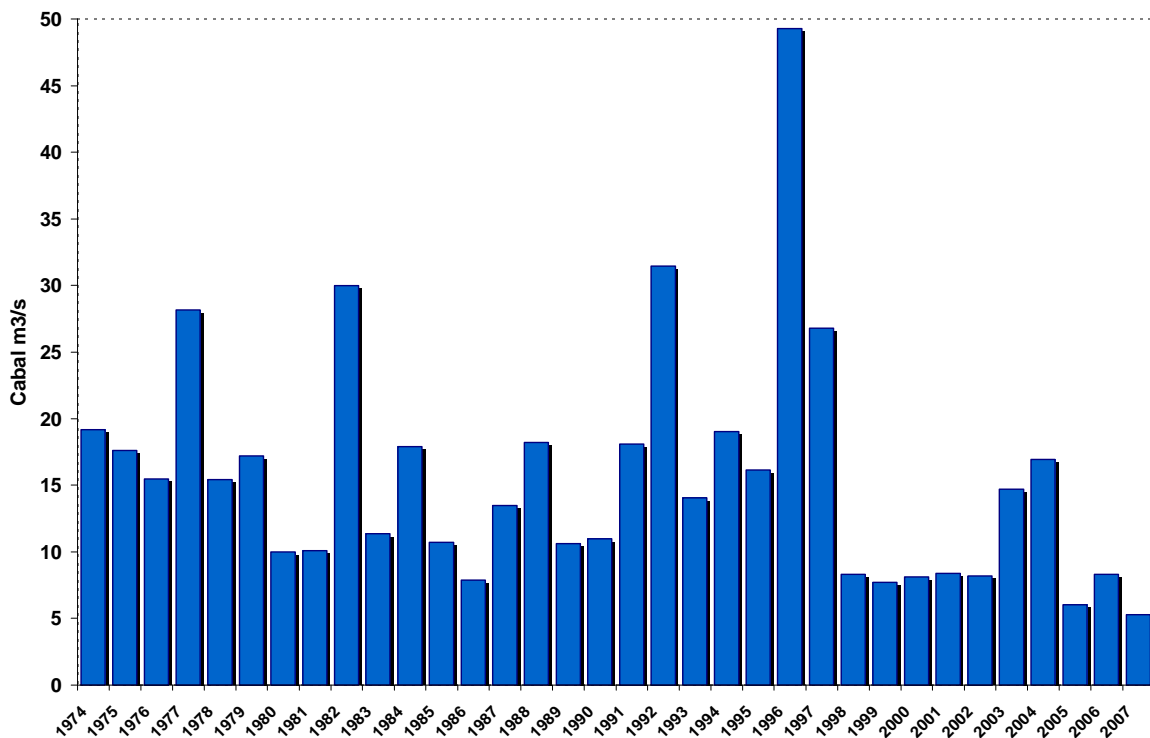


Figura 3.4. Evolució anual del cabal mitjà del riu Llobregat al seu pas per Castellbell i El Vilar des de l'any 1974 fins al 2007 (Dades: Agència Catalana de l'Aigua, ACA).

### 3.1.2 Riu Cardener

El riu Cardener, principal afluent del riu Llobregat, neix prop de la Coma (Solsonès), en les fonts del Cardener a 1050 m d'altitud, en una vall situada entre la serra del Port del Compte i del Verd. Té una longitud de 89 km i una superfície de conca de 1500 km<sup>2</sup> on s'inclou la meitat oriental del Solsonès i els sectors limítrofs del Berguedà, del Bages i, també de l'Anoia.

Passat Sant Llorenç de Morunys, rep l'aportació d'aigües de Valls (que neix a Gósol). De Sant Llorenç de Morunys a Olius travessa una massa de conglomerats que aigües avall són substituïts per sediments més fins amb la qual cosa la vall del riu s'eixampla. És en aquesta zona on es troba l'embassament de la Llosa de Cavall (comarca del Solsonès) amb una capacitat de 80 hm<sup>3</sup> i, entre Olius i Clariana trobem l'embassament de Sant Pons que té una cabuda de 25 hm<sup>3</sup>.

Aigües avall el riu Cardener rep, pel marge dret, el riu Negre i més endavant, pel marge esquerre i abans d'arribar a Cardona, el riu l'Aigua d'Ora (procedent de les serres d'Ensija i Rasos de Peguera). En el tram comprès entre Cardona i Súria rep l'aportació de les rieres de Navel i Salo i, passat Súria, les rieres d'Hortons i del Tordell (la major part de l'any seca). I segueix el seu curs passant per Sant Joan de Vilatorrada, Manresa i, finalment, conflueix amb el Llobregat a Castellgalí. El seu règim hidrològic presenta una marcada estacionalitat (Figures 3.5 i 3.6). El cabal presenta dos màxims anuals: a la primavera (maig) i a la tardor (octubre). Durant el mes agost com a conseqüència de l'eixut estiuenc presenta cabal mínim.

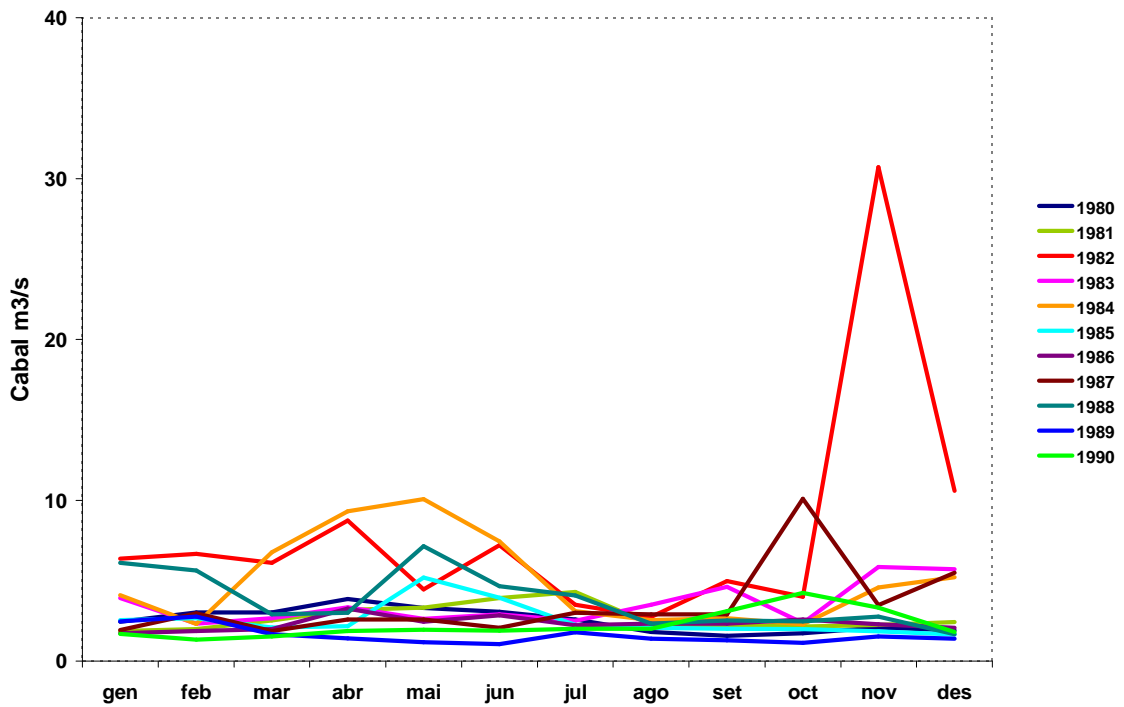


Figura 3.5. Evolució mensual del cabal mitjà del riu Cardener al seu pas per Súria des de l'any 1980 fins al 1990 (Dades: Agencia Catalana de l'Aigua, ACA).

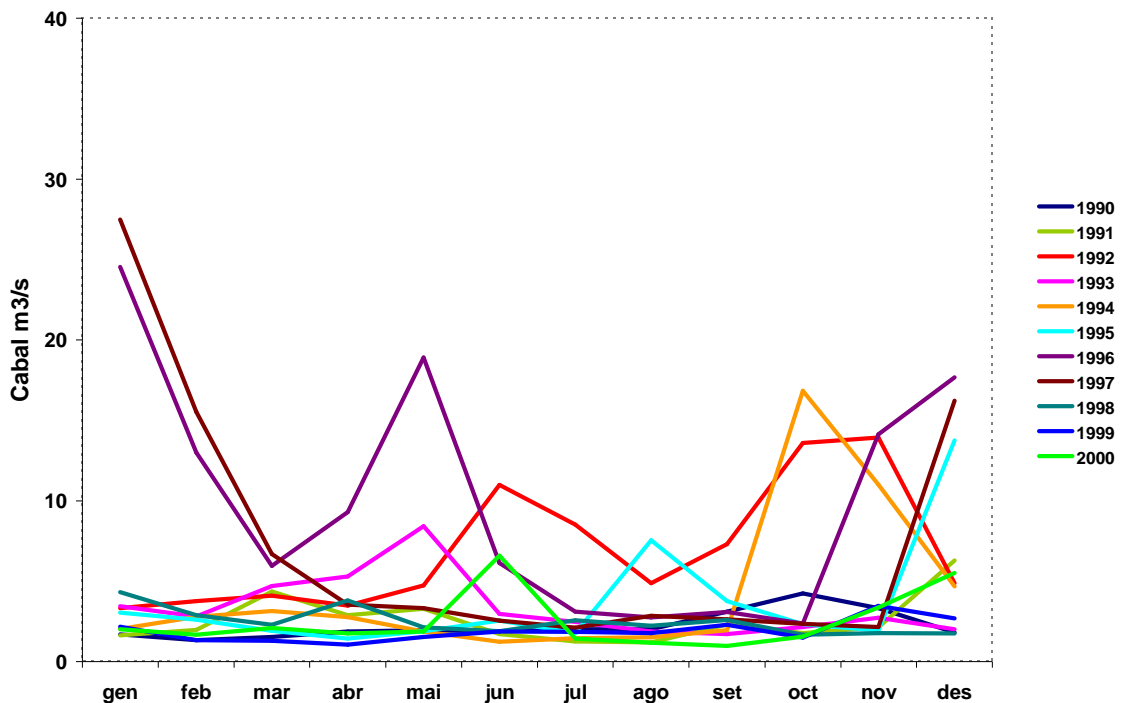


Figura 3.6. Evolució mensual del cabal mitjà del riu Cardener al seu pas per Súria des de l'any 1990 fins al 2000 (Dades: Agencia Catalana de l'Aigua, ACA).



## **3.2 CARACTERÍSTIQUES GEOLÒGIQUES**

### **3.2.1 El riu Llobregat**

El riu Llobregat flueix a través de diferents unitats geològiques des de les seves fonts fins a arribar al mar Mediterrani. Neix en el Prepirineu en una zona geològicament formada per roques volcàniques i material sedimentari del Paleozoic Superior i del Cenozoic (roques calcàries, conglomerats i evaporites). En el seu recorregut fins al pantà de la Baells transcorre sobre roques evaporítiques i calcàries mesozoiques i, al seu pas per Berga sobre materials de l'Oligocè (conglomerats i guixos). En entrar a la Depressió Central i fins a Navàs, flueix sobre materials sedimentaris de l'Oligocè (conglomerats, litites, arenites i roques calcàries), de Navàs fins a Sallent es mantenen els mateixos materials excepte els conglomerats, de Sallent fins a Navarcles circula sobre materials de l'Eocè com són graves, argiles, arenas i llims del quaternari i, de Navarcles fins a Pont de Vilomara transcorre sobre margues i arenites de l'Eocè. En aquest punt, deixa la Depressió Central i entra en la Serralada Prelitoral constituïda per pissarres Paleozoiques i una coberta Triàsica. I en el delta, els sediments són quaternaris del tipus conglomerats, sorres i margues (Figura 3.7).

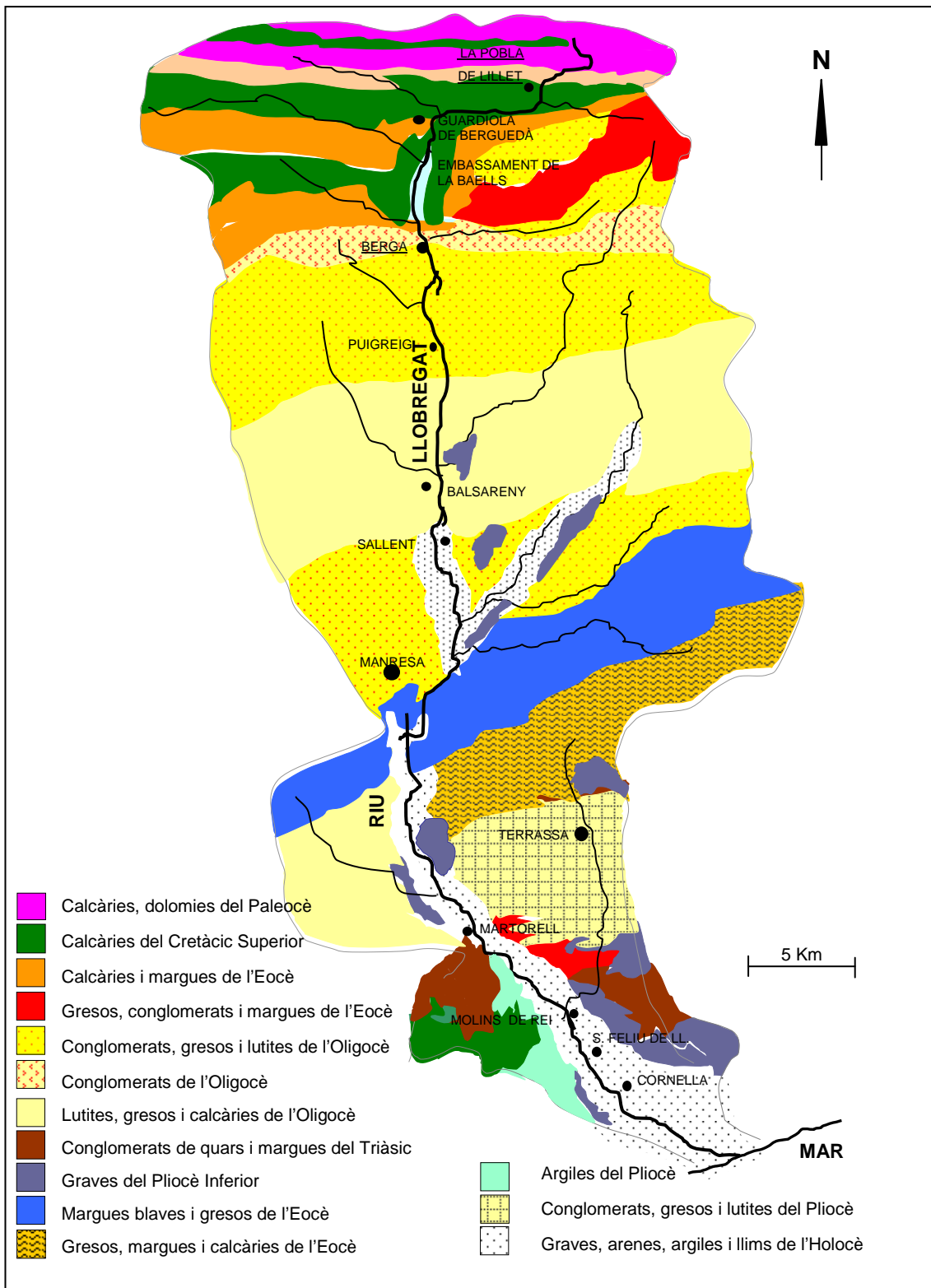


Figura 3.7. Mapa geològic de la conca del riu Llobregat (Rosas, H. 2001)

### **3.2.2 Riu Cardener**

El riu Cardener flueix sobre materials que pertanyen a l'Eocè i l'Oliocè superior, per tant, es possible trobar en la seva conca: conglomerats, arenites i margues així com també roques calcàries, guixos i sals. En la capçalera del riu hi ha materials sedimentaris de l'Eocè com conglomerats, roques calcàries, lignits i margues. En el seu recorregut fins Sant Llorenç de Morunys trobem predomini de roques calcàries, conglomerats i gresos que es manté fins arribar al terme municipal d'Olius. A partir d'aquest punt i fins Cardona, travessa materials de l'Oliocè constituïts principalment per conglomerats, sorres i lutites i en el pantà de Sant Pons es troben materials de l'Oliocè com lutites, margues i roques calcàries. Des de Súria fins la seva confluència amb el riu Llobregat els materials són de l'Eocè com graves, arenes argiles i llims (Figura 3.8).

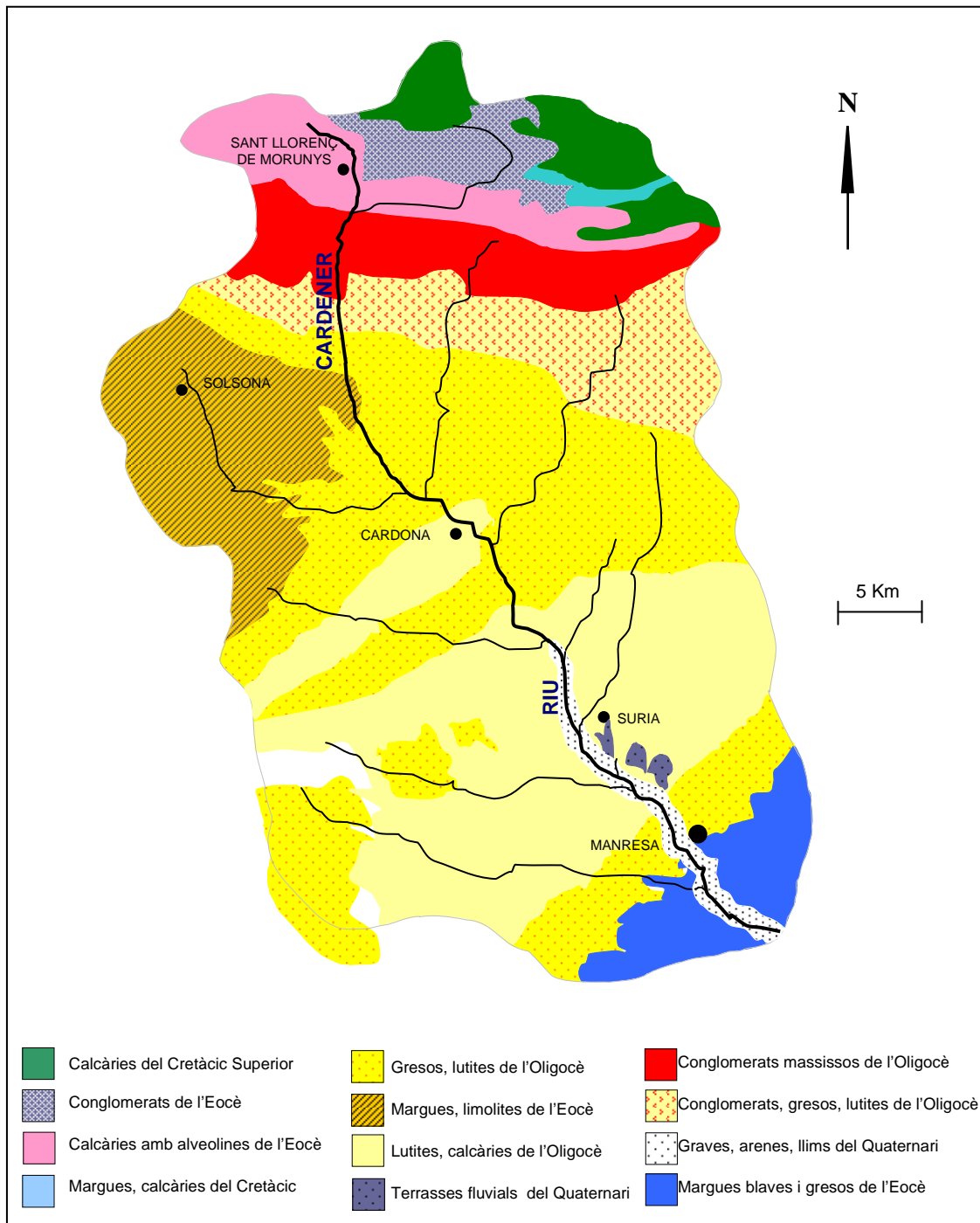


Figura 3.8. Mapa geològic de la conca del riu Cardener (Rosas, H. 2001)



#### **4. ORIGENS DE LA SALITZACIÓ DE LA CONCA DEL LLOBREGAT**

---



## **4. ORIGENS DE LA SALINITZACIÓ DE LA CONCA DEL LLOBREGAT**

La conca del riu Llobregat ha tingut greus problemes de contaminació com a conseqüència dels abocaments domèstics, industrials, dels residus ramaders i agrícoles, de les extraccions d'àrids i, principalment, per la salinitat de les seves aigües degut a l'alta concentració d'ions clorurs (Casas et al., 1995; Antich et al., 2001; Badia, 2001; Casas et al., 2001; Rosas, 2001; Otero, 2004).

Si busquem l'origen de la salinització d'aquesta conca cal centrar-se en dues línies principals de treball, per una banda la *contaminació natural* (geologia del terreny) i, per l'altra, la *contaminació antropogènica*.

### **4.1 GEOLOGIA DEL TERRENY**

La conca potàssica catalana es troba situada com hem dit, a l'extrem de la Vall de l'Ebre, formant la Depressió Central, limitada al nord pels Pirineus, les muntanyes de Montserrat al sud, la plana de Vic a l'est i el riu Segre a l'oest.

La formació de la conca salina es situa fa uns 40 milions d'anys, a l'Eocè Superior. Durant el Terciari, la paleogeografia de la Península era força diferent de l'actual, amb la presència d'un mar interior que comunicava amb l'Atlàntic pel golf de Biscaia (Figura 4.1). L'acostament de la microplaca Ibèrica amb la placa Euroasiàtica, comportà l'aixecament dels Pirineus i el tancament de la connexió amb l'Atlàntic. Aquest aïllament, junt amb el clima àrid amb baixos aportos d'aigua dels rius, comportà un canvi de condicions marines a continentals que donà lloc a l'evaporació de les aigües i la precipitació de les sals dissoltes. Aquestes



precipitaren segons el seu producte de solubilitat, és a dir, primer les menys solubles, i després les més solubles. L'existència de dues fosses de major profunditat a la conca Terciària, comportà l'acumulació de les sals principalment en aquest sector que actualment afloren a Navarra i Catalunya. Aquesta formació salina és posteriorment coberta per importants formacions sedimentaries continentals, formades pel desmantellament de les Serralades dels Pirineus i del Massís Català (Abadal, 1986; Ayora et al., 1995; Cardona et al., 2002; Cendon et al., 2003).

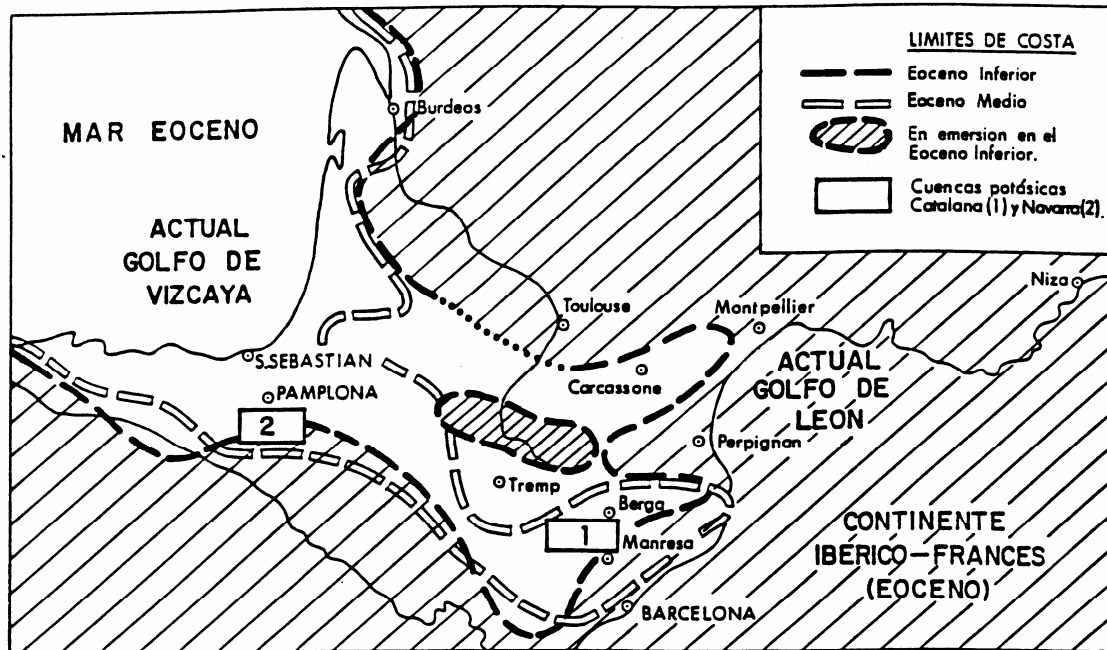
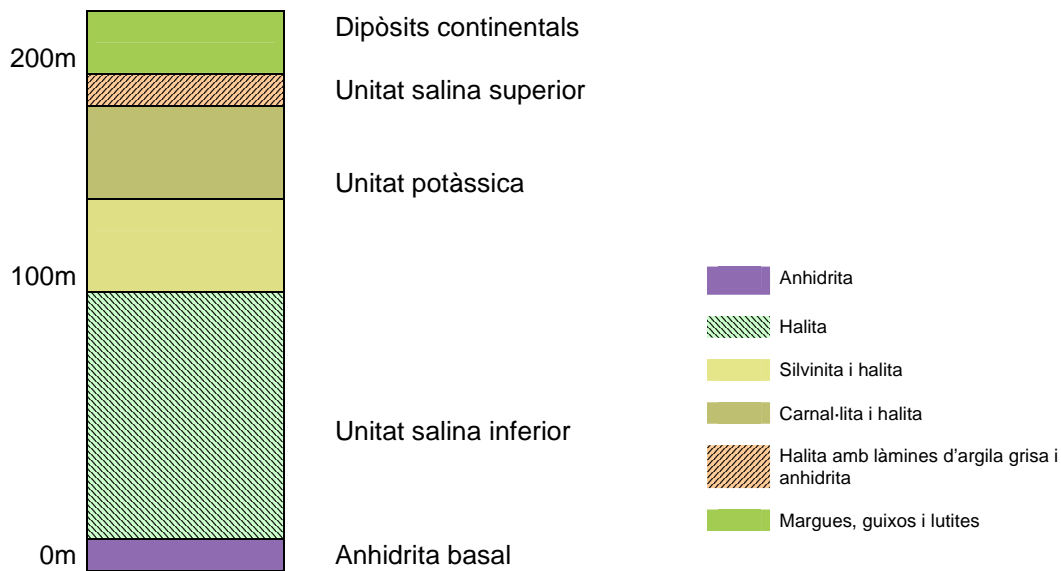


Figura 4.1. Esquema paleogeogràfic de la conca potàssica eocènica, on se situen les explotacions de Catalunya i Navarra (Ramos, 1990)

La deposició salina es produeix com a conseqüència de fenòmens que constitueixen el cicle geològic extern, substàncies que després de l'intemperisme han tingut un transport en dissolució fins a zones de deposició, la qual es produeix a partir de l'evaporació del dissolvent i passant per una fase de saturació de la

solució. Les substàncies dissoltes, per regla general, són sals molt solubles, cosa que succeeix amb una bona part de sals haloides (excepte la fluorita o la criolita) i amb sulfats, borats i nitrats.

L'ordre de disposició de les sals és funció del seu producte de solubilitat, de la temperatura ambiental i de la concentració dels diferents ions. Es poden distingir tres fases de deposició: de carbonats, de sulfats i de clorurs, en aquesta darrera fase primer es produeix la deposició del clorur de sodi, halita, i posteriorment la deposició dels clorurs de potassi, silvita, i de magnesi i potassi, carnal·lita, (Meléndez et al., 1994).



**Figura 4.2. Seqüència estratigràfica dels materials salins de la formació Cardona (Segons Pueyo, 1974).**

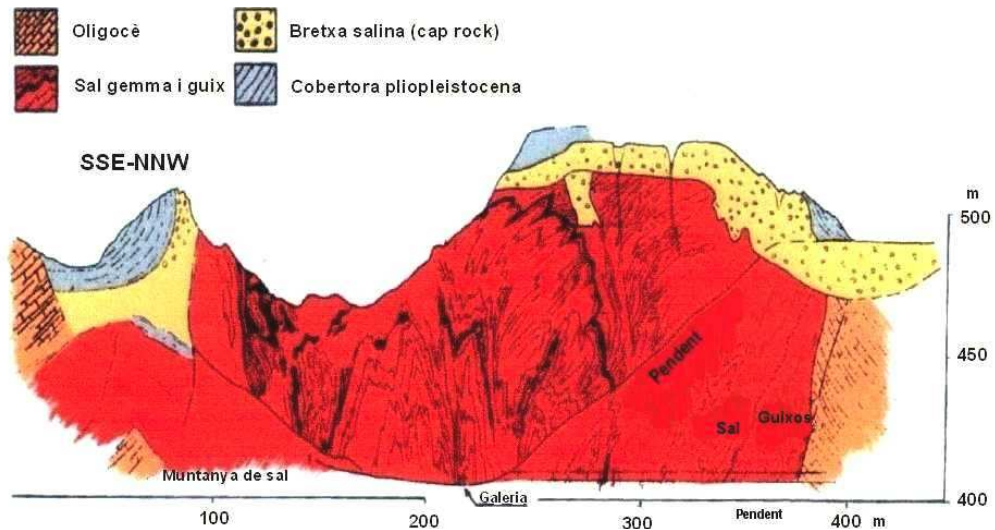
La seqüència estratigràfica dels materials salins en la zona d'estudi (Figura 4.2), mostra quatre unitats ben diferenciades que són de la base cap al sostre: 1. *unitat d'anhidrita basal* situada sobre margues d'origen marí, 2. *unitat salina inferior (Sal de Mur)* constituïda majoritàriament per halita, 3. *unitat potàssica* formada per silvita i halita en la seva base i carnalita i halita en el sostre, i 4. *unitat salina superior (Sal Nova)* constituïda per capes d'halita separades per làmines d'argila grisa i anhidrita. Tot aquest conjunt té per sostre marges, guixos i lutites de formacions d'origen continental (Pueyo, 1974).

Els dipòsits salins es conservaren ja que posteriorment a la seva formació, quedaren recoberts per materials argilosos impermeables que impediren la seva dissolució.

Com a conseqüència dels moviments tectònics generats per l'aixecament dels Pirineus durant l'orogenia Alpina, la capa salina dipositada es deforma, amb major o menor intensitat en funció de la seva situació respecte a l'orogen, generant-se anticlinals, sinclinals i falles. En la zona estudiada (comarca del Bages) es troben l'anticlinal de Cardona-Pinós, els sinclinals de Vilafruns i de Saló i la falla del Tordell a Súria.

Aquesta formació evaporítica Terciària, en general es situa a importants fondàries (>200 metres), i sols molt localment les capes de mineral salí afloren a la superfície, com és el cas del diapir de Cardona (Figura 4.3) i de Santa Maria d'Oló. En el cas concret del nivell corresponent a les sals potàssiques (silvita i

carnalita), l'únic aflorament en superfície és en el diapir de Cardona, si bé a Súria els nivells de carnalita es troben prop de la superfície però sense arribar a aflorar.



**Figura 4.3. Tall geològic del diapir de Cardona, on es pot veure la Muntanya de Sal i la Minilla. (Segons Wagner, 1971)**

En aquells casos en què les aigües superficials o subterrànies entrin en contacte amb la formació evaporítica, la interacció aigua-roca pot conferir un increment de salinitat natural de les aigües.

## **4.2 INFLUÈNCIA ANTRÒPICA**

### **4.2.1 Antecedents**

Des de les primeres dècades del segle XX, els dipòsits salins de la comarca del Bages són explotats de manera exhaustiva per a l'obtenció de la potassa. Amb anterioritat, van ser emprats per l'obtenció de la sal gemma. A tall d'exemple l'aprofitament de la sal a Cardona, data de temps prehistòrics tal i com ho

demostra la trobada, en zones properes a la Muntanya de Sal, d'estrís neolítics de pedra polida emprats per a la seva extracció. Durant molts segles, es treballà a cel obert utilitzant-se diferents tipus d'eines manuals i, a partir del segle XVIII, s'introdueix la pólvora. A Súria, és conegut des de l'Edat Mitjana un jaciment de halita en un indret anomenat el Salí, el qual durant el segle XIX es va intentar explotar sense èxit (Abadal, 1996; Badia, 1996; Cardona et al.; 2002; Godé, 2003; Galera, 2005, Fíguls et al., 2006).

### ***Inicis i primers canvis a la mineria del Bages***

Segons Galera (2005), l'any 1900 l'enginyer Emili Viader Solé entra com a administrador de les salines de Cardona, i introdueix reformes en els sistemes d'extracció de la sal. S'inicia per primera vegada l'explotació subterrània del mineral a partir d'un primer pou anomenat *Pou del Duc* (1903), que tenia 50m de fondària i que va ser operatiu fins l'any 1934 quan s'inundà.

L'any 1908, Viader constata mitjançant l'anàlisi de mostres recollides en la Muntanya de Sal i el seu entorn, l'existència de potassa en la zona. Davant la negativa que troba per a la seva explotació, busca d'altres indrets on sigui factible. L'any 1911, Viader constitueix amb René Macary (soci capitalista) la *Societat Macary i Viader* amb la finalitat d'explotar un indret conegut amb el nom del *Salí*, situat al terme de Súria. Entre els anys 1911 i 1912, realitzen treballs d'aprofundiment d'un pou mestre de 68m de profunditat amb una galeria horitzontal de 30m de longitud, on es troben les primeres evidències de sals potàssiques. Per altra banda, en aquest mateix període de temps, la "*Societat*

*Macary i Viader*” registra al Districte Miner de Barcelona un total d'onze concessions mineres, situades en els termes municipals de Súria, Cardona, i Balsareny, assegurant-se d'aquesta manera el dret a l'explotació de la conca potàssica. A finals del 1912 i començament del 1913, es produeix la primera visita dels enginyers César Rubio i Agustín Marín del “Instituto Geológico” que observaren els sis sondeigs realitzat fins llavors i, recolliren mostres de carnal·lita i silvinita localitzades en la galeria oberta al pou mestre. L'any 1913, Macary i Viader cedeixen els drets de les seves concessions mineres a la “*Societat Solvay*”. Durant l'any 1914 i posteriors, es realitzen sondeigs arribant a una profunditat de 680 m. Al gener del 1918, s'inicien els treballs d'aprofundiment del Pou I (situat a prop del pou obert per Viader i Macary en el Salí). L'any 1923, el Pou I de Súria ja tenia 300m de profunditat, i s'havien instal·lat dos nivells per a la seva explotació a 227 i 277 m. L'any 1926, es comença l'extracció de la potassa.

A Cardona, els estudis per a l'explotació de la potassa es reinicien l'any 1915. En un primer moment, es planteja la possibilitat d'iniciar l'explotació a través del Pou del Duc, per aquest motiu s'obriren dues galeries de 400 m de longitud a partir de la cambra d'explotació existent. Es va desistir en aquest projecte pel fet que el rierol salat podia provocar la inundació del jaciment i, a més, per la degradació que presentaven els nivells de carnal·lita per l'acció de l'aigua dolça. Entre els anys 1923 i 1926, la societat “*Unión Española de Explosivos*” realitza 16 sondeigs en la vall salina i projecta l'obertura d'una nova mina, la “*Mina Nieves*”, amb dos pous mestres situats al costat de la Muntanya de Sal i preservats de possibles inundacions. Al maig del 1926 s'inicien els treballs d'aprofundiment del primer dels

pous (Pou Alberto) i al 1928 del segon (Pou Maria Teresa). També es construeixen la fàbrica Manuela i els tallers de manteniment. L'any 1929 s'inicien els primers assaigs d'extracció del mineral i, l'any 1933 la nova mina es troba en total funcionament juntament amb la seva planta de transformació i producció de sals potàssiques. L'any 1990, l'explotació minera deixa de ser rendible i és clausurada. En el moment del tancament, la mina de Cardona havia assolit una fondària final de 1340 m.

Conegudes les grans possibilitats de tota la conca potàssica catalana, l'any 1929 es fan les primeres prospeccions a Sallent per part de "*Potasas Ibéricas*", entre els anys 1929 i 1932 es realitzen els treball per posar a punt l'explotació minera en aquesta població i, a partir de l'any 1932, es comença a extreure mineral. A Balsareny, les primeres prospeccions es fan entre els anys 1925 i 1930 per part de la companyia "*Explotaciones Potásicas*", però l'explotació no s'inicia fins l'any 1948 amb l'empresa "*Unión Española de Explosivos*".

#### **4.2.2 Metodologia d'extracció del mineral**

La forma d'extracció del mineral és diferent en cada explotació minera ja que es té en compte les peculiaritats geològiques del terreny, però coincideixen en el fet que són mines profundes i amb molta producció. Si s'analitzen les peculiaritats de cada mina, a Cardona s'explotava un anticlinal intensament diapiritzat (Figura 4.5), a Sallent-Balsareny s'explota un ampli sinclinal (Figura 4.4), les capes del qual són quasi horitzontals, i a la mina de Súria trobem un model geològic intermedi entre els dos anteriors (Figura 4.5).

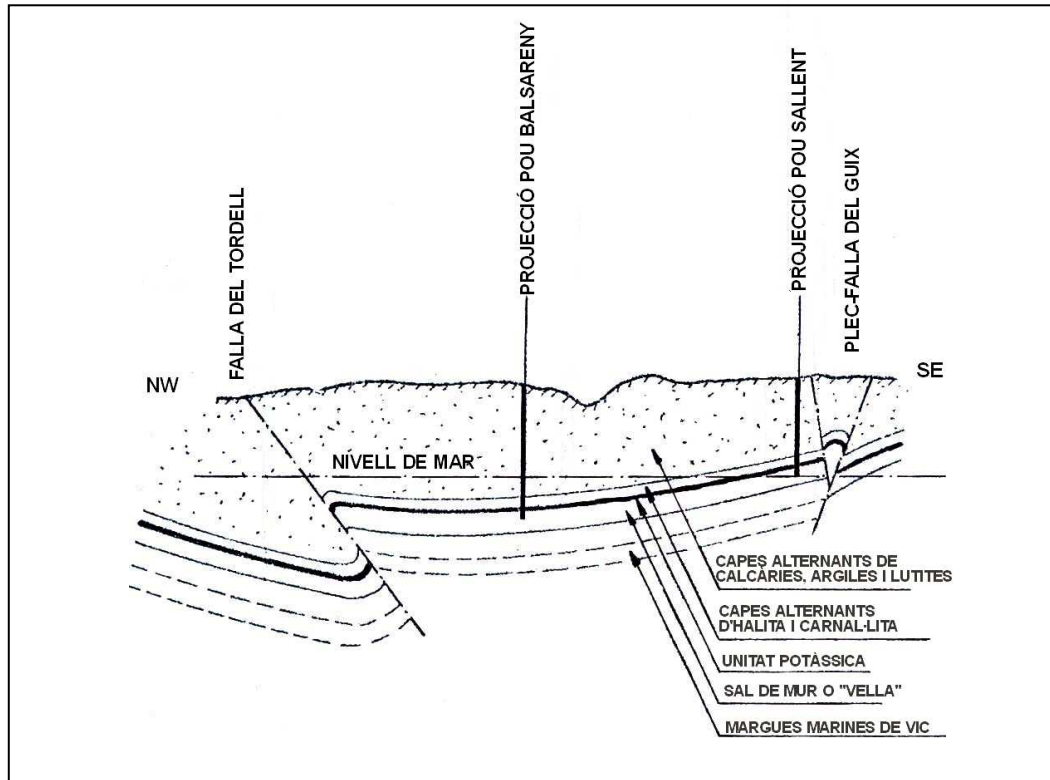


Figura 4.4. Tall geològic de la conca potàssica del Bages: Balsareny-Sallent ( Làmina n. S-1108 d'Unión Explosivos Rio Tinto, Potasas del Llobregat ,1978)

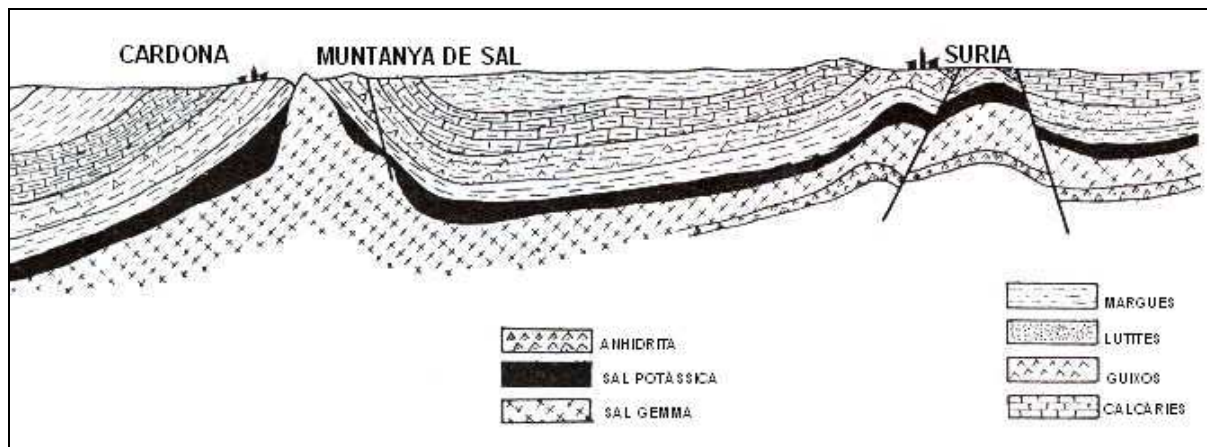


Figura 4.5. Tall geològic de la conca potàssica del Bages: Cardona-Súria (Marín, 1950. Modificat)



Aquestes diferències geològiques fan que el model d'extracció emprat en cadascuna de les mines de la conca potàssica del Bages sigui diferent, per tal d'assolir un major rendiment de l'explotació (Ayala et al., 1983; Abadal, 1986; Badia, 1996; Cardona et al., 2002).

A Cardona, per a l'extracció del mineral s'utilitzava el mètode d'explotació anomenat *explotació de grans cambres* (per nivells i embuts-tremuja). Amb aquest mètode d'extracció, primer cal adequar una determinada massa salina per poder extreure'n el mineral. Es perforen dues galeries (la superior i la de transport) separades uns 100 m en profunditat que es comuniquen mitjançant una rampa i un colador; les galeries solen tenir unes dimensions de 3,5 m d'alçada i 5 m d'amplada tot i que poden variar. Seguidament, sota la galeria superior es deixa un massís de protecció de 10 m de gruix i es van obrint subnivells cada 20 m paral·lels a la galeria superior, excepte el darrer d'uns 30 m. El gruix de mineral que queda entre els dos subnivells és el que s'explota (Figura 4.6).

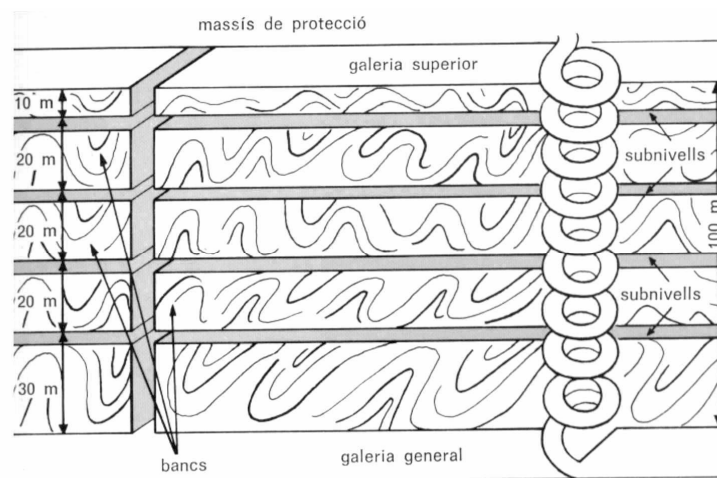
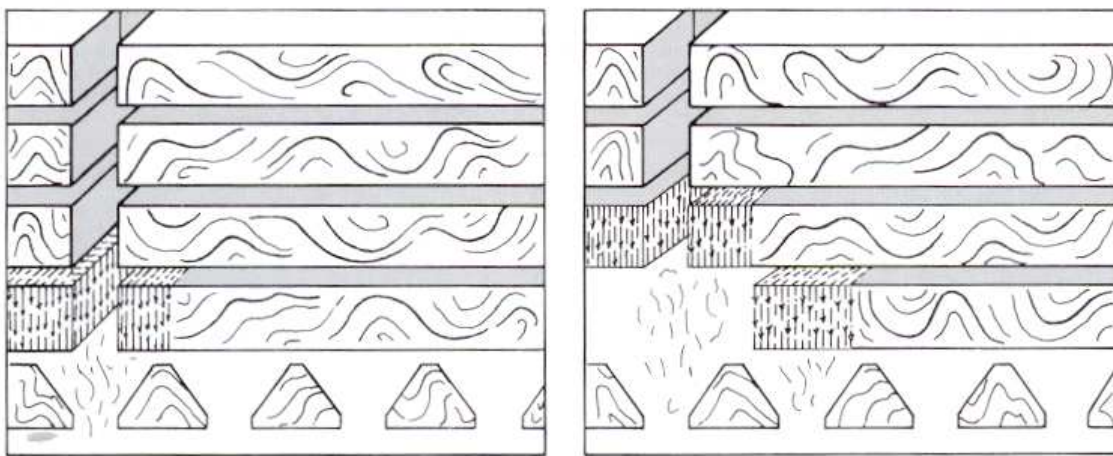


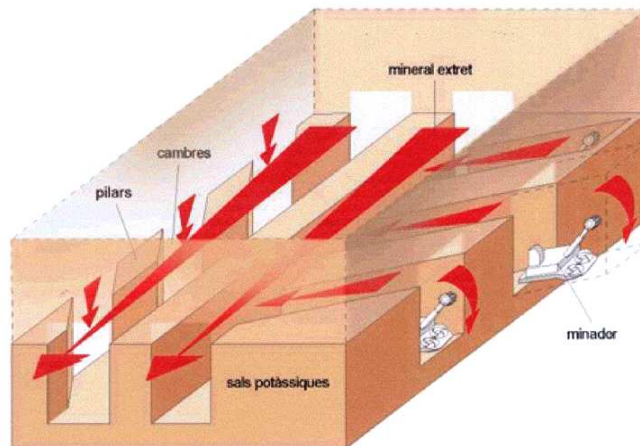
Figura 4.6. Cambra d'explotació amb subnivells en una mina de potassa (Ayala et al., 1983).

Per a facilitar el transport del mineral, es realitzen unes obertures en forma d'embuts-tremuja en el subnivell inferior, per tant, la cambra queda reduïda a tres subnivells. El mineral es comença a extreure al subnivell més proper als embuts. Per arrancar el mineral es realitzen voladures amb explosius col·locats als forats fets per màquines barrinadores anomenades jumbos (Figura 4.7).



**Figura 4.7. Sistema d'explotació dels subnivells de la cambra d'explotació en una mina de potassa (Ayala et al., 1983).**

A Súria i Sallent, el mètode d'extracció que s'utilitza és l'anomenat de *Cambres i Pilars* en què s'exploten cambres de mineral on es deixen zones sense explotar per formar pilars que serveixen de sosteniment del sostre. En aquest mètode d'extracció, primer s'obre una galeria central i, seguidament perpendicular a aquesta, galeries laterals d'on s'extreu el mineral amb minadors, que són màquines d'extracció (Figura 4.8).



**Figura 4.8. Explotació per cambres i pilars (Mineria a Catalunya. Departament de Treball, Indústria, Comerç i Turisme. Generalitat de Catalunya. 2003).**

El minador (Figura 4.10) arranca el mineral i el passa a la seva part posterior on és recollit per camions, aquests l'aboquen en un embut-tremuja que es comunica amb una cinta transportadora que trasllada el mineral fins una matxacadora on és reduït a la mida desitjada. Tot seguit mitjançant una cinta transportadora, s'extreu el mineral a l'exterior fins la factoria on es separa la silvinita de la resta de materials.



**Figura 4.9. Treball a l'interior de la mina de potassa de Súrria.**



**Figura 4.10. Minador emprat per arrancar el mineral en les mines de potassa que utilitzen el mètode anomenat de cambres i pilars.**

### **4.2.3 Runams salins**

Es coneixen com a runams salins o escombreres, els materials de rebuig procedents de la mineria potàssica que s'acumulen al costat de les explotacions mineres formant monticles.

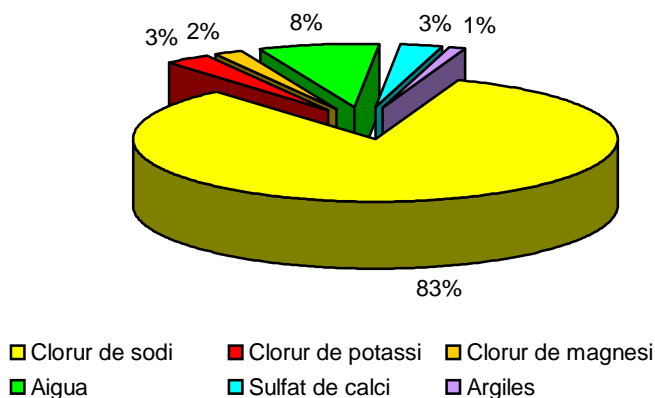
En les primeres dècades d'explotació, el material de rebuig es deixa a l'interior de la mina ocupant les galeries en desús. Entre els anys 1960 i 1970, es comencen a millorar notablement els sistemes d'extracció fet que contribueix a incrementar

l'exploració minera, augmentant la producció de mineral extret i generant un increment en els materials de rebuig que es començaran abocar al costat de les mines, formant grans escombreres salines anomenades *runams salins*. Aquests runams es dipositen sobre el terreny sense cap tipus de impermeabilització, ni de drenatge per evitar la seva interacció amb les aigües (Badia, 2001).

La influència antròpica en la salinitat de les aigües de la conca del Llobregat, es fa més evident a partir del moment en què els runams salins de la comarca del Bages creixen en extensió i en volum, sense cap tipus inicial d'impermeabilització del terreny on són situats.

La composició mitjana dels runams salins de la comarca del Bages pot variar d'un a l'altre però en termes generals contenen clorur de sodi, clorur de potassi, clorur de magnesi, sulfat de calci, argila i aigua. (Figura 4.11). A més en aquelles explotacions a les quals el mètode de concentració de la mena és per flotació mineral (actualment a totes les actives), aquests runams contenen una llarga llista de compostos orgànics entre els quals destaquem els alcohols terpènics entre altres, els quals provenen dels additius utilitzats en el procés de flotació mineral, oli de pi, oli d'antracè, oli neutre, Philplo, entre altres. (Soler et al., 2006)

Otero (2004) i Otero i Soler (2002) posen de manifest que les escombreres de mines en actiu presenten continguts més elevats en K i Mg que els runams vells, ja que en aquests runams el K i el Mg ha estat mobilitzat al llarg dels anys.



**Figura 4.11. Composició mitjana dels runams salins (Dades: Badia, 2001).**

El funcionament hidrogeològic dels runams no és ben conegut. Es suposa que, inicialment l'aigua de pluja dissol les sals solubles i amb el temps resta un material estèril de tipus argilós, formant una muntanya de crestes i xaragalls, de forta consistència i pendent acusat. Els continguts salins dissolts poden discorre per la superfície del sòl fins arribar a una riera o bé directament al riu; també poden filtrar-se en el terreny fins a capes impermeables causant la salinització de les aigües subterrànies. El caràcter dinàmic de la interacció aigua-runam queda palès amb la formació de sistemes kàrstics al seu interior, amb la formació de bòfies per l'entrada d'aigües (Figura 4.12).

Aquests fets es donen en la comarca del Bages on els runams salins no van ser impermeabilitzats en un primer moment. Per tant, les sals dissoltes per l'efecte de les pluges s'infiltra en el terreny, contribuint en la salinització de fonts situades al voltant dels runams, de rieres de l'entorn i, de manera indirecta, dels rius Cardener i Llobregat.



Figura 4.12. Bòfia sota el runam vell de Cardona.

#### 4.2.4 Runams salins de cada explotació minera

Cada explotació minera comporta disposar d'un o més runams salins. Taula 4.1.

Taula 4.1. Runams de la comarca del Bages (Montsalat, 2003).

RUNAM	Superfície (Ha)	Volum (Mm3)	Massa (MT)	Creixement anual (MT)	Estat
Cardona-runam vell	9,5	3	5	-0,03	Abandonat. Explotació sol·licitada per Ercros Industrial SA
Cardona-runam nou	12,5	0,5	1	-0,5	Aprofitament. Explotació sol·licitada per part d'Ercros Industrial SA.
Súria-Cabanasses	1	0,05	0,1	-0,0001	Clausurat. Propietat d'Iberpotash.
Súria-El Fustaret	27	15	22	1,2	Creixement. Propietat d'Iberpotash.
Balsareny-Vilaforns	6	1,7	3	-0,02	Abandonat. Propietat d'Iberpotash.
Sallent- El Cogulló	35	20	35	3	Creixement. Propietat d'Iberpotash.
Sallent- La Botjosa	13,5	2,3	4	-0,05	Abandonat. Propietat d'Iberpotash.
<b>TOTAL</b>	<b>104,5</b>	<b>42,5</b>	<b>70</b>	<b>3,5</b>	

A la taula 4.1, es mostren tots els runams de la comarca del Bages en creixement o bé abandonats. S'especifica la seva extensió, volum, massa i creixement anual, per tant, són valors que es van modificant amb el pas del temps. Segons

estimacions de l'any 2005, el runam del Cogulló a Sallent i el runam del Fustaret a Súria tenen un creixement anual de 2MT. ([www.lasequia.org/montsalat](http://www.lasequia.org/montsalat), 15-07-07)

En la conca del riu Cardener trobem els runams de les explotacions mineres de Cardona i de Súria:

- A **Cardona** hi ha dos runams salins: el nou i el vell. El *runam vell* va estar en funcionament des de l'any 1925 fins el 1971. Ocupa una extensió de 9,5 Ha, té un volum aproximat de 3 milions de m<sup>3</sup> i uns 5 milions de tones de residu acumulats. Conté sals i moltes impureses ja que en els primers anys de l'explotació subterrània de la mina, s'abocava en el runam tot tipus de residus (carbó, fustes, ferralla, etc.). Figura 4.13.



Figura 4.13. Runam vell de Cardona.



El *runam nou* es posa en funcionament l'any 1972 i va augmentant en superfície i volum fins l'any 1990 que és clausurada la mina. En la darrera dècada, l'empresa Salinera de Cardona S.L. del grup Ercros ha estat duent a terme l'explotació del *runam nou* aprofitant els seus components sòdics amb la qual cosa el seu volum s'ha anat reduint en els darrers anys, i actualment està pràcticament exhaurit (Figura 4.14).

Des de fa uns anys l'Ajuntament de Cardona intenta recuperar de manera definitiva la vall salina. En aquest sentit, el dia 3 de novembre del 2006 es va realitzar el primer pas, l'Ajuntament de Cardona va signar amb Ercros Industrial SA un conveni regulador per l'explotació de la terrera vella o *runam vell*, que s'inicià a mitjans de gener del 2008.



**Figura 4.14.** Runam nou de Cardona en explotació. S'indica la superfície que ocupava abans d'explotar-lo.

- **Súria** té dos dipòsits salins: el de Cabanasses i el del Fusteret. El de *Cabanasses* (Figura 4.15), en desús, ocupa una superfície aproximada d'una hectàrea, té un volum aproximat de 0,05 milions de m<sup>3</sup> i aproximadament 0,1 milions de tones de residu acumulats. És de destacar que el residu d'aquest dipòsit no prové de la explotació mineral de potassa, sinó de les sals extreïdes per a la realització dels pous d'accés, per tant conté materials de la part alta de la formació salina.



**Figura 4.15. Runam de Cabanasses de Súria.**

El runam del Fustaret, actual runam salí de l'explotació minera de Súria, ocupa una superfície aproximada de 27 Ha, té un volum aproximat de 15 milions de m<sup>3</sup> i una massa aproximada de residu acumulats de 22 milions de tones. Diàriament s'aporten al runam unes 5000 tones de residu, per tant, és un dipòsit en augment constant. Si bé com tots els runams, no presenta cap tipus de impermeabilització,

al llarg de l'any 2006 s'ha construït una rasa perimetral amb l'objectiu de recollir parcialment les aigües d'escolament superficial (Figura 4.16).



**Figura 4.16. Runam salí del Fustaret, Súria.**

En la conca del riu Llobregat trobem els runams de les explotacions mineres de Sallent i Balsareny:

- **Sallent** té dos runams salins: el de la *Botjosa* i el del *Cogulló*. El primer en desús, ocupa una superfície aproximada de 13,5 Ha amb un volum aproximat de 2,3 milions de m<sup>3</sup> i aproximadament 4 milions de tones de residus acumulats. El runam del *Cogulló* (runam en actiu) ocupa una superfície aproximada de 35 Ha, amb un volum aproximat de 20 milions de m<sup>3</sup> i uns 35 milions de tones de residu acumulats. Diàriament s'aporten unes 9000 tones de residu, per tant, és un dipòsit

en constant augment (Figura 4.17). Si bé com tots els runams, no presenta cap tipus de impermeabilització, al llarg de l'any 2006 s'ha construït una rasa perimetral amb l'objectiu de recollir parcialment les aigües d'escolament superficial.



**Figura 4.17. Runam del Cogulló de Sallent.**

- **Balsareny** té un runam salí en desús en la colònia minera de Vilafruns. La seva aparença externa difereix notablement de la resta de runams de la comarca ja que presenta un aspecte més terrós. Ocupa una superfície aproximada de 6 Ha, té un volum aproximat de 1,7 milions de m<sup>3</sup> i aproximadament 3 milions de tones de residu acumulats. És de destacar que aquest runam, prové del residu de la purificació de les sals potàssiques, però que en aquest cas el mètode que s'emprà no fou per flotació mineral, sinó que el material es separava per cristal·lització fraccionada (Figura 4.18).



**Figura 4.18. Runam salí de Vilaforns**

### **4.3 ELS RUNAMS SALINS RECURS O RESIDU**

Si analitzem el marc legislatiu, totes les extraccions mineres estan regides per la *Llei de Mines 22/1973*. Com a conseqüència del gran impacte que produeixen en el medi natural, ja sigui pels processos d'extracció o pels residus que generen, ha calgut establir noves lleis que regulin la protecció dels espais d'interès natural afectats per aquestes activitats. S'han establert mètodes per assegurar la futura restauració de les zones afectades, així com també la manera de portar a terme una bona gestió dels residus que es generen.

En el *Marc Legislatiu de Catalunya* les activitats extractives es regeixen per:

- La Llei 12/1981, de 24 de desembre, estableix normes addicionals de protecció dels espais d'especial interès natural afectats per activitats extractives i el decret de desplegament, Decret 343/1983, de 15 de juliol.
- El Decret 202/1994, de 14 de juny, i pel Decret legislatiu 14/1994, de 26 de juliol, que estableixen normes addicionals més adients al procés evolutiu que han experimentat la gestió i el control d'aquestes activitats des de 1983.

S'ha de remarcar i tenir en compte els requisits bàsics que imposa la Llei 12/1981 que són:

- a) la definició del programa de restauració de l'àrea afectada;
- b) el dipòsit d'una fiança per part de l'explotador;
- c) la fixació del període de garantia per assegurar l'efectivitat del compliment del programa de restauració.

Amb aquests requisits es pretén protegir tots aquells espais naturals que són afectats per les activitats extractives i perquè en un futur siguin restaurats. *Però que passa amb les explotacions extractives ja existents?*

En el *Marc Legislatiu Estatal* les activitats extractives es regeixen per:

- Llei 22/1973, de 21 de juliol, de mines, i el Reglament de mines, desenvolupat al Decret 2857/1978, de 25 d'agost.

La Llei de Mines 22/1973, estableix en la secció B els jaciments minerals i les estructures subterrànies (Art. 3). Es consideren jaciments inclosos en la secció B,

aquelles acumulacions constituïdes per residus d'activitats de la mineria i que resultin útils pel seu aprofitament d'algun o alguns dels seus components (Art. 23). Per tant, segons algunes interpretacions del dilema dels runams, recurs-residu, suggereixen que es pot considerar com a **recurs** quan una empresa minera sol·licita el seu aprofitament i presenta un pla d'explotació i comercialització raonat. En cas contrari, s'ha de considerar al runam com un **residu** i com a tal s'ha de gestionar.

Tot i que els runams salins de la comarca del Bages es poden considerar un recurs (en tenim un bon exemple en els runams nou i vell de Cardona), aquest hauria d'estar ben emmagatzemat i impermeabilitzat per no contaminar de manera directe o indirecte les aigües superficials i subterrànies de la zona.

#### **4.4 EL COL·LECTOR DE SALMORRES**

Des de l'inici de l'activitat minera es constata analíticament que les aigües dels rius Cardener i Llobregat augmenten en contingut de sals així com també algunes rieres, fonts i pous de la conca. Per aquest motiu, amb el temps es projecta la construcció d'un *Col·lector de Salmorres* que tindrà com a finalitat recollir les aigües amb alts continguts en clorurs procedents del rierol Salat (Cardona), de la riera de Conangle (Balsareny), de les escorrenties dels runams i de les aigües residuals procedents de les factories de les mines de potassa de Cardona, Súria, Balsareny i Sallent i, transportar-les sense tractament previ directament al mar (Figura 4.19).

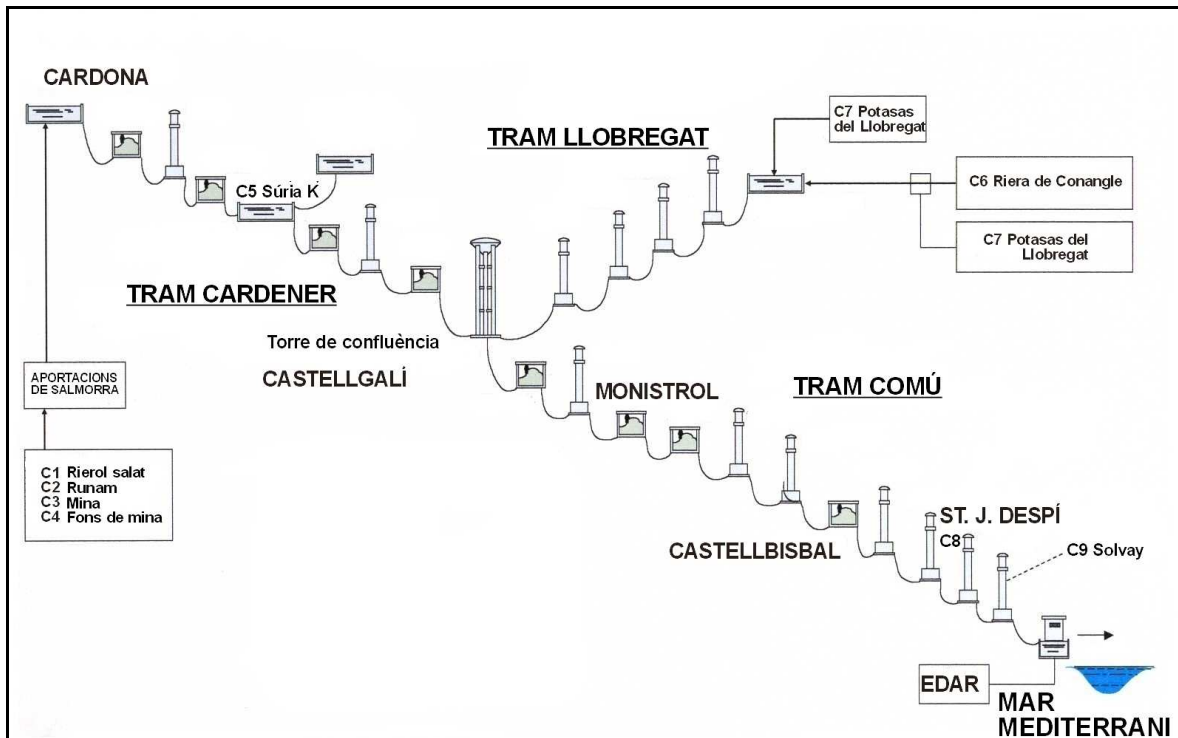


Figura 4.19. Esquema del col·lector de salmorres que recull les aportacions salines de la zona de Cardona i Súria pel tram del riu Cardener, i de la zona de Balsareny i Sallent pel tram del riu Llobregat, confluint els dos trams a Castellgalí. (Segons AGBAR 2005, modificat).

Els antecedents de construir un col·lector de salmorres a la conca del Llobregat es remunten a l'any 1932 quan la CESALL (Comissió de l'Estudi de la Salinitat del Llobregat), i com a conseqüència de la baixa qualitat de les aigües d'abastament a la ciutat de Barcelona procedents del riu Llobregat, proposa la construcció d'un col·lector des de la conca potàssica fins el mar. Una Ordre Ministerial del 27 de juliol del 1940 aprova inicialment la construcció del col·lector. Durant els anys 1940 i 1944 es realitzen diferents tràmits per la seva execució com el fet que va ser inclòs per Llei el 18 d'abril del 1941 en el "Pla d'Obres Públiques" i l'obra és classificada com a obra no començada però d'interès. L'any 1976 es realitza un nou intent de construcció del col·lector i la Direcció General d'Obres Públiques aprova un nou projecte que no es realitza per qüestions financeres. L'any 1982 la



Generalitat de Catalunya inclou el col·lector de salmorres dins del Pla d'Obres d'Urgència i l'any 1983 s'adjudiquen les obres. La seva construcció es realitza entre els anys 1983 i el 1989, i a començaments del 1990 entra en servei (Godé, 2003).

El col·lector de salmorres consta de dues conduccions situades al llarg de les conques del riu Cardener i Llobregat, en total uns 120 km de col·lector. La conducció de la conca del riu Cardener té una longitud de 38 km i capta les salmorres de Cardona i Súria. I la conducció de la conca del riu Llobregat té una longitud de 23 km i capta les de Balsareny i Sallent. Ambdues conduccions conflueixen a Castellgalí en una única canonada que les transporta fins Sant Boi de Llobregat i, des de l'any 2004, són reconduïdes fins l'EDAR del Prat de Llobregat d'on són transportades i bombejades al mar mitjançant un emissari submarí d'uns 3 km de longitud (Escriu, 1985; Martín, 1999; Alabern, 2001; Godé, 2003).

La posada en marxa del *Col·lector de Salmorres* ha suposat sens dubte una gran millora en la qualitat de l'aigua dels rius Cardener i Llobregat, reduint-se els nivells de salinitat. (Casas et al., 1995; Casas et al., 1999; Martín, 1999; Casas et al.; 2000; Badia, 2001; Godé, 2003).

Però la problemàtica de la salinitat de la conca del riu Llobregat no està totalment solucionada, ja que és possible trobar punts de la xarxa hidrogràfica del riu amb concentracions de clorurs per sobre dels permesos per a aigües superficials

destinades a la producció d'aigües potables (200 mg Cl<sup>-</sup> / L). Aquest fet posa de manifest que encara hi ha moltes escorrenties salines que no són captades pel col·lector i que desguassen directament als rius i rieres de la comarca i, com no, també es veuen afectades pel mateix fet les aigües subterrànies de la zona.



## **5. METODOLOGIA DE TREBALL I TÈCNIQUES ANALÍTIQUES**

---



## **5. METODOLOGIA DE TREBALL I TÈCNIQUES ANALÍTIQUES**

En aquest apartat s'inclouen les fitxes de treball que s'han emprat per realitzar l'anàlisi de les mostres d'aigua. La font bàsica de consulta utilitzada ha estat "*Métodos Normalizados para el análisis de las aguas potables i residuales*" (abreujat MN) de Díaz de Santos (1992) i se n'inclou la referència en cadascun dels apartats.

Per a l'elaboració de les fitxes de treball referents a la determinació de la composició isotòpica dels isòtops de sofre i d'oxigen del sulfat de les mostres, s'ha utilitzat com a font d'informació la tesi "*Dades isotòpiques i anàlisi estadística aplicades a l'estudi de la contaminació a les aigües superficials: el cas del riu Llobregat*" de Neus Otero Pérez (2004) referenciada en la bibliografia.

### **5.1 CONDUCTIVITAT**

Referència 2510-Conductivitat de MN.

#### **a) Fonament**

La conductivitat és una expressió numèrica de la capacitat d'una solució de transportar el corrent elèctric. Aquesta capacitat depèn de la presència d'ions, de la concentració total, mobilitat, valència i concentracions relatives que tenen i, de la temperatura. Les solucions d'àcids, bases i sals presenten coeficients de conductivitat remarcables. Les molècules de compostos orgànics que no es dissocien en solucions aquoses tenen una conductivitat escassa o bé nul·la.

La mesura es realitza mitjançant un pont de Wheastone i una cèl·lula de conductivitat apropiada. Es determina la conductivitat elèctrica per comparació, a

la mateixa temperatura de la mostra i d'una solució valorada de clorur de potassi i cercant el resultat a 20°C.

**b) Material i instruments**

- Conductímetre portàtil.
- Cèl·lula de conductivitat específica.
- Termòmetre de 0 a 50°C graduat en 0,1°C.
- Equipament termostàtic que pugui mantenir una temperatura de 20°C.

**c) Reactius**

Solució patró de clorur de potassi 0,01 M. Aquesta solució té una conductivitat de 1271 µS/cm a 20°C. De la següent taula poden escollir-se altres solucions patró:

CONCENTRACIÓ (M)	CONDUCTIVITAT ELECTRICA (µS/cm)
10 <sup>-4</sup>	13,44
5 · 10 <sup>-4</sup>	66,46
10 <sup>-3</sup>	132,20
5 · 10 <sup>-3</sup>	644,80
10 <sup>-2</sup>	1271,00
2 · 10 <sup>-2</sup>	2488,00
5 · 10 <sup>-2</sup>	5996,00
10 <sup>-1</sup>	11600,00
2 · 10 <sup>-1</sup>	22320,00

**d) Procediment**

- Verificar periòdicament la constant de la cèl·lula de mesura (calibrar), seguint les instruccions del fabricant i utilitzant els reactius indicats anteriorment.
- Mesurar la conductivitat de la mostra a 20°C + 1°.

**e) Càlculs i resultats**

La conductivitat s'expressa en µS/cm a 20°C.

## **5.2 ACIDESA (pH)**

Referència 4500-H<sup>+</sup> Valor de pH de MN.

### **a) Fonament**

Mesura del potencial elèctric que es crea en la membrana d'un elèctrode de vidre, que és funció de l'activitat dels ions hidrogen a ambdós costats de la membrana.

### **b) Material**

- pH-metre portàtil.
- Agitador.
- Material d'ús corrent en el laboratori.

### **c) Reactius**

- Solucions patró per calibrar el pH-metre.

### **d) Procediment**

*1d. Calibrar el pH-metre.*

Seguir les instruccions del fabricant.

*2d. Determinació.*

Mesurar el pH introduint el pH-metre en la mostra.

### **e) Expressió dels resultats**

En unitats de pH en precisió de 0,1 a la temperatura en què s'efectua la mesura.



### **5.3 ALCALINITAT**

Referència 2320-Alcalinitat de MN.

#### ***a) Fonament***

Es pot expressar l'alcalinitat de l'aigua com la capacitat que té per neutralitzar àcids. Depèn principalment del seu contingut en carbonats, hidrogencarbonat i hidròxids de metalls com el sodi, potassi, calci, i magnesi.

La mesura de l'alcalinitat pot realitzar-se utilitzant mètodes volumètrics. Es valora la mostra amb àcid clorhídric emprant com indicador la fenolftaleïna per conèixer el contingut parcial d'alcalí en l'aigua (carbonats i hidròxids). Per l'alcalinitat total s'utilitza com indicador el vermell de metil i el resultat indica el contingut d'hidròxids, carbonats i hidrogencarbonats que hi ha en la mostra.

#### ***b) Material***

- Material d'ús corrent en el laboratori.

#### ***c) Reactius***

- Àcid clorhídric (HCl) 0,1 M.

- Fenolftaleïna.

- Vermell de metil.

#### ***d) Procediment (Fig. 5.1)***

*1d) Preparar les solucions.*

*2d) Valoració.*

- Posem en un erlenmeyer 50 ml de la mostra problema i afegim 2 gotes de fenolftaleïna (si no apareix un color rosat no hi ha carbonats ni hidròxids).

- Valorem amb àcid clorhídric 0,1 M fins a decolorar-se ( $V_1$ ).

- Seguidament, afegim a la solució decolorada dos gotes de vermell de metil i seguim valorant fins aconseguir una coloració vermellosa ( $V_2$ ).

**c) Càlculs**

**\*Alcalinitat total ( $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ):**

$$\text{Alcalinitat total} = \frac{V_2 \times 0,1 \times 1000}{50 \text{ml} \cdot \text{aigua}} = V_2 \times 2 \text{ meq/litre}$$

Si els resultats s'expressen en pes s'obté:

$$* \text{mg CaCO}_3 / \text{litre} = \text{meq} / \text{litre} \times 50$$

$$* \text{mg Ca (HCO}_3)_2 / \text{litre} = \text{meq} / \text{litre} \times 81$$

**\*Alcalinitats parcials:** Es poden presentar tres casos:

**(1)  $V_1 < 1/2 V_2$**

$\text{OH}^-$  = menyspreable

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{2V_1 \times 0,1 \times 1000}{50} = 4 V_1 \text{ meq/litre}$$

$$\text{HCO}_3^- = \frac{(V_2 - 2V_1) \times 0,1 \times 1000}{50} = 2 (V_2 - 2V_1) \text{ meq/litre}$$

**(2)  $V_1 > 1/2 V_2$**

$$\text{OH}^- = \frac{(2V_1 - V_2) \times 0,1 \times 1000}{50} = 2 (2V_1 - V_2) \text{ meq/litre}$$

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{(2V_2 - 2V_1) \times 0,1 \times 1000}{50} = 2 (2V_2 - 2V_1) \text{ meq/litre} = 4 (V_2 - V_1) \text{ meq/litre}$$

$\text{HCO}_3^-$  = menyspreable

**(3)  $V_1 = 1/2 V_2$**

$\text{HCO}_3^- = \text{OH}^-$  = menyspreable

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{2V_1 \times 0,1 \times 1000}{50} = 4 V_1 \text{ meq/litre}$$

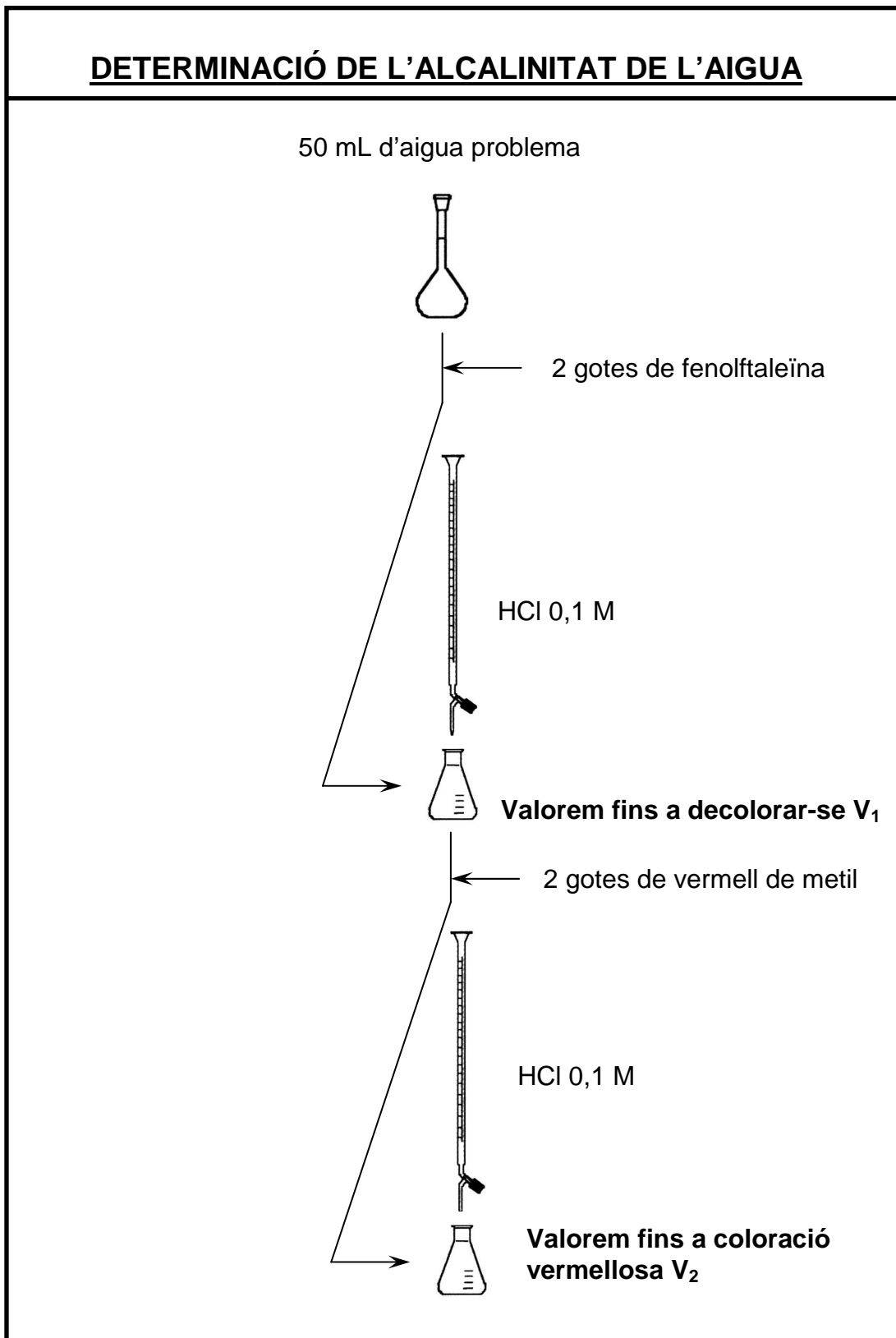


Figura 5.1. Esquema per determinar l'alcalinitat de l'aigua.

## **5.4 CLORURS**

Referència 4500-Cl<sup>-</sup> B. Clorurs de MN.

### **a) Fonament**

Els ions clorurs es precipiten per l'addició d'una solució de nitrat de plata utilitzant com indicador el cromat de potassi (Mètode Mohr). Els ions clorurs precipiten formant el clorur de plata (precipitat blanc); el final de la valoració es reconeix per l'inici de la formació d'un precipitat d'un color groc-rosat de cromat de plata.

### **b) Material**

Material d'ús corrent en el laboratori.

### **c) Reactius**

- Solució de nitrat de plata (AgNO<sub>3</sub>) amb una concentració de 0,01 N.
- Solució de cromat de potassi (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) al 5 %.
- Solució d'hidròxid de sodi (NaOH) amb concentració 1 N.
- Solució d'àcid sulfúric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) amb concentració 1 N.

### **d) Procediment (Fig. 5.2)**

1d) *Preparació de la mostra:* Utilitzar la mostra o una porció diluïda.

2d) *Valoració.*

- Ajustar el pH de la mostra entre 7 i 10 emprant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NaOH .
- Afegir 2 o 3 gotes de solució indicadora (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>).
- Valorar amb nitrat de plata fins que la solució adquireix un color groc-rosat.

### **e) Càlculs**

$$\text{mg Cl}^- / \text{L} = \frac{V(\text{AgNO}_3) \times 0,1\text{N} \times 35,5 \times 1000}{V(\text{mostra})}$$

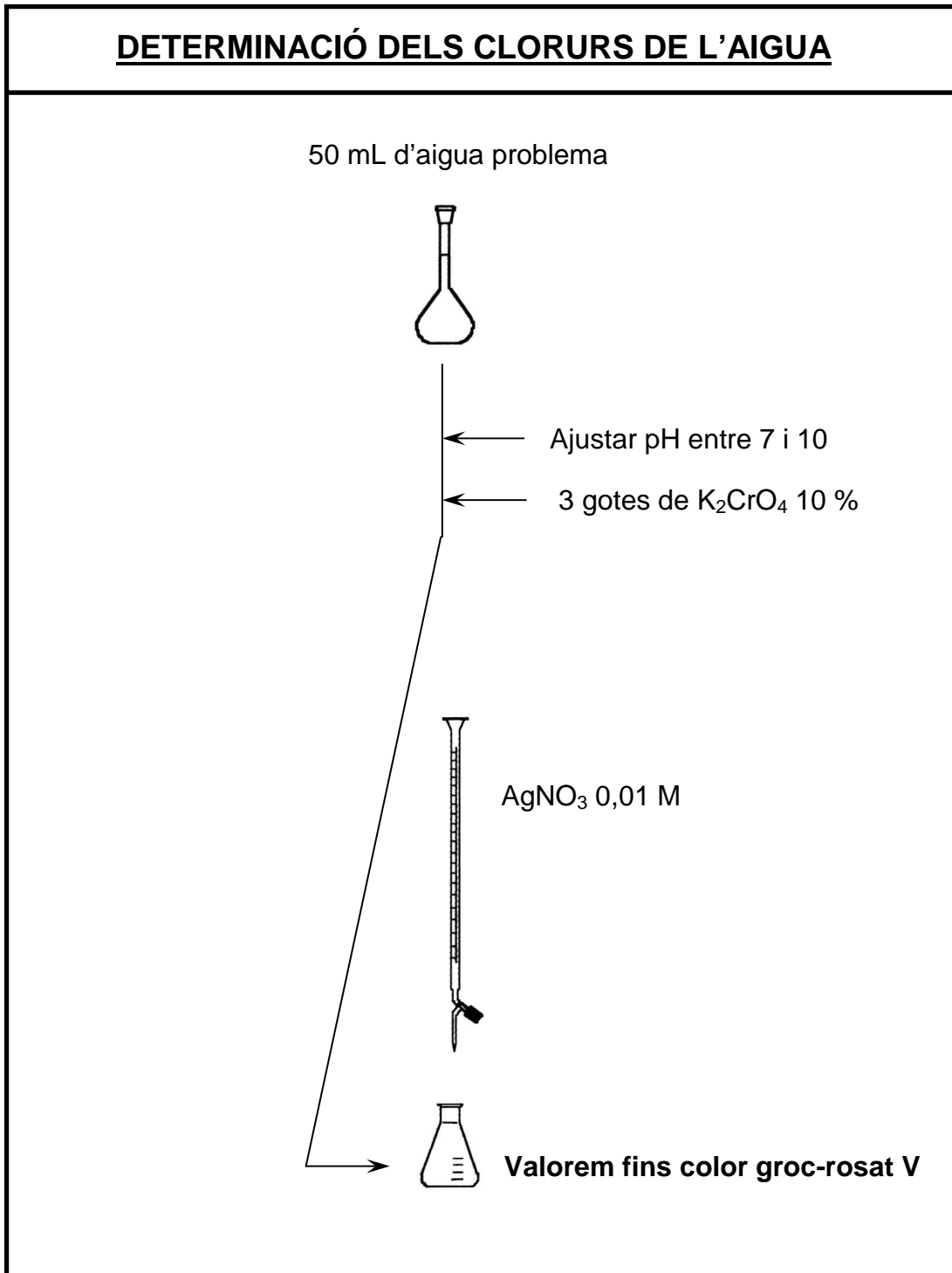


Figura 5.2. Esquema per determinar els clorurs de l'aigua.

## **5.5 DETERMINACIÓ DE METALLS. ICP-MS**

### ***a) Fonament***

L'espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament és una tècnica d'anàlisi inorgànic que permet determinar i quantificar la major part dels elements de la taula periòdica i, té uns límits de detecció de ppb-ppt. Les substàncies presents en una mostra són vaporitzades i ionitzades per un plasma d'argó generat a partir d'una font de radiofreqüència. Els ions formats es reconduïxen a un espectròmetre de masses on són separats per un analitzador i detectats.

### ***b) Material i instruments***

- Material d'ús corrent en el laboratori.
- Espectròmetre d'ICP-MS.

### ***c) Reactius***

- Solucions patró (Fe, Sr, Cr, Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Patró intern (Rh).
- Àcid nítric (HNO<sub>3</sub>).

### ***d) Procediment (Fig. 5.3)***

*1d) Funcionament de l'instrumental.* Ajustar i estabilitzar l'aparell.

*2d) Tractament de les mostres.*

Diluir les mostres problema amb àcid nítric i afegir patró intern de rodi.

*3d) Preparació de les dissolucions patró.*

Preparar les dissolucions patró i afegir patró intern.

*4d) Injecció de les mostres en l'aparell seguint les instruccions del fabricant.*

### ***e) Càlculs***

L'aparell elabora la corba de calibració amb les dissolucions patró i extrapola les concentracions de les mostres problema.

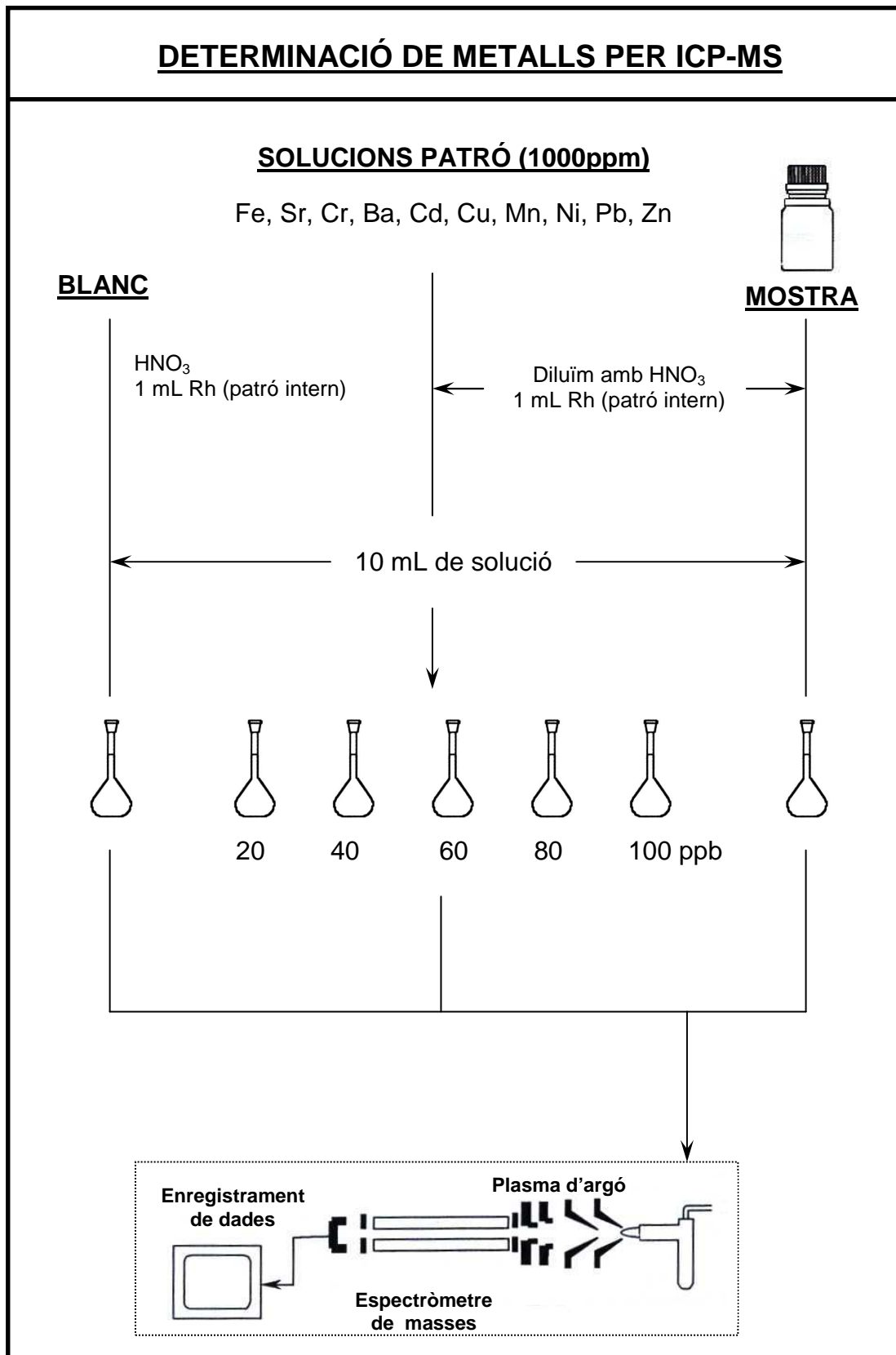


Figura 5.3. Esquema per determinar els metalls amb ICP-MS.

## **5.6 DETERMINACIÓ DE METALLS. ICP- OES**

Ref.3120-Determinació de metalls per espectroscopia d'emissió de plasma de MN

### ***a) Fonament***

L'espectroscopia d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament, és una tècnica d'anàlisi multielemental. La mostra problema s'introdueix en forma d'aerosol a l'interior d'un plasma d'argó on els diferents elements químics són vaporitzat, dissociats, ionitzats i excitats. Els àtoms neutres i ions excitats obtinguts, en tornar al seu estat fonamental, emeten radiacions electromagnètiques característiques de cada element, les quals es separen en funció de la seva longitud d'ona. La intensitat de la radiació és emprada per determinar la concentració dels ions analitzats.

### ***b) Material i instruments***

- Material d'ús corrent en el laboratori.
- Espectròmetre d'ICP-OES.

### ***c) Reactius***

- Dissolucions patró (Na, K, Ca, Mg).

### ***d) Procediment (Fig. 5.4)***

*1d) Funcionament de l'instrumental.* Ajustar i estabilitzar l'aparell.

*2d) Tractament de les mostres.* Diluir-les si cal.

*3d) Preparació de les dissolucions patró.*

*4d) Injecció de les mostres en l'aparell seguint les instruccions del fabricant.*

### ***e) Càlculs***

L'aparell elabora la corba de calibració amb les dissolucions patró i extrapola les concentracions de les mostres problema.



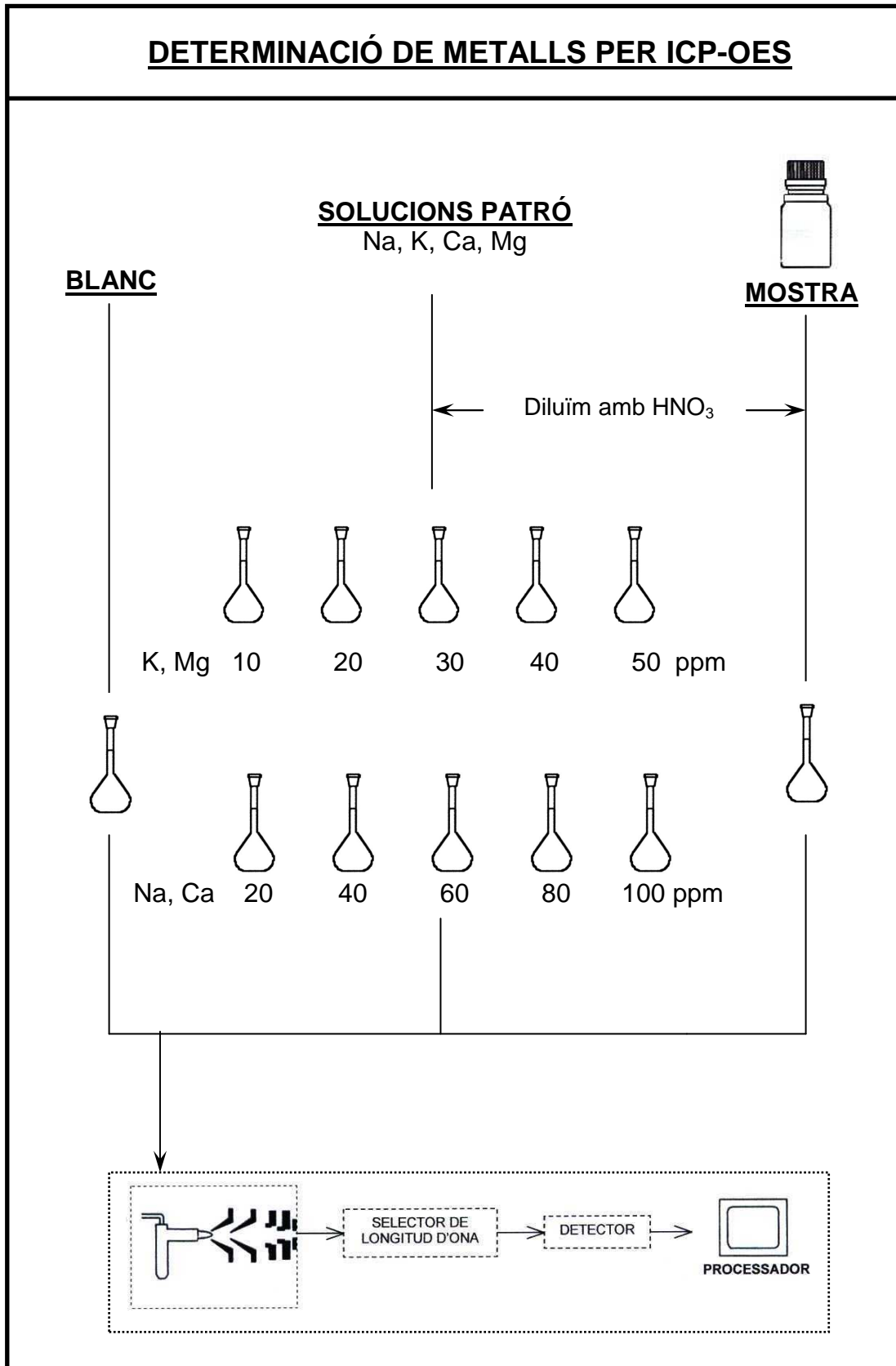


Figura 5.4. Esquema per determinar els metalls amb ICP-OES.

## **5.7 DETERMINACIÓ D'ANIONS. HPLC**

Referència 4110-Determinació d'anions mitjançant cromatografia d'ions de MN.

### ***a) Fonament***

La cromatografia líquida de bescanvi iònic és un tipus de cromatografia en columna que s'utilitza per separar els ions d'una mescla. S'aprofita el fet que cada espècie interacciona de manera diferent amb la fase estacionària (sòlida) i amb la fase mòbil (líquid) de la columna escollida.

La mostra líquida s'introdueix en petites quantitats en un cromatògraf i, els seus components interaccionen amb la fase estacionària a mesura que avancen per la columna. Es produeix la retenció de les diferents espècies com a conseqüència de l'atracció electrostàtica entre els ions de la mostra i les càrregues immobilitzades de la fase estacionària. El grau de retenció de les substàncies depèn de la seva naturalesa i, de la fase estacionària i de la fase mòbil de la columna emprada.

El temps que tarda una substància en ser eluida de la columna, es considera que és una propietat identificativa de la substància en una fase mòbil i estacionària determinada, fet que ens permet identificar-la i posteriorment quantificar-la.

### ***b) Material i instruments***

- Material d'ús corrent en el laboratori.
- Cromatògraf d'anàlisi d'ions (HPLC).

### ***c) Reactius***

- Dissolucions patrons (clorurs, bromurs, nitrits, nitrats, sulfats), en forma de sals sòdiques.

**d) Procediment (Fig. 5.5)**

1d) *Funcionament de l'instrumental.* Seguir les instruccions del fabricant. Ajustar-lo i estabilitzar-lo.

2d) *Tractament de les mostres.*

Preparar solucions diluïdes de les mostres (conductivitat entre 600 i 700  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) utilitzant com a dissolvent la fase mòbil que s'està emprant en el cromatògraf.

3d) *Preparació de les dissolucions patró.*

Preparar les dissolucions patró dels diferents ions que es pretenen determinar, utilitzant com a dissolvent la fase mòbil que s'està emprant en el cromatògraf.

4d) *Injecció.* Posar les solucions patró i les mostres problema en uns petits vials per poder ser injectades al cromatògraf (procés automatitzat).

**e) Càlculs**

- Preparar la corba de calibració amb les solucions patró.
- Calcular la concentració de les solucions diluïdes de les mostres per extrapolació en la corba de calibració elaborada a partir dels patrons. Seguidament, calcular el valor de les concentracions tenint en compte les dilucions realitzades en les mostres.

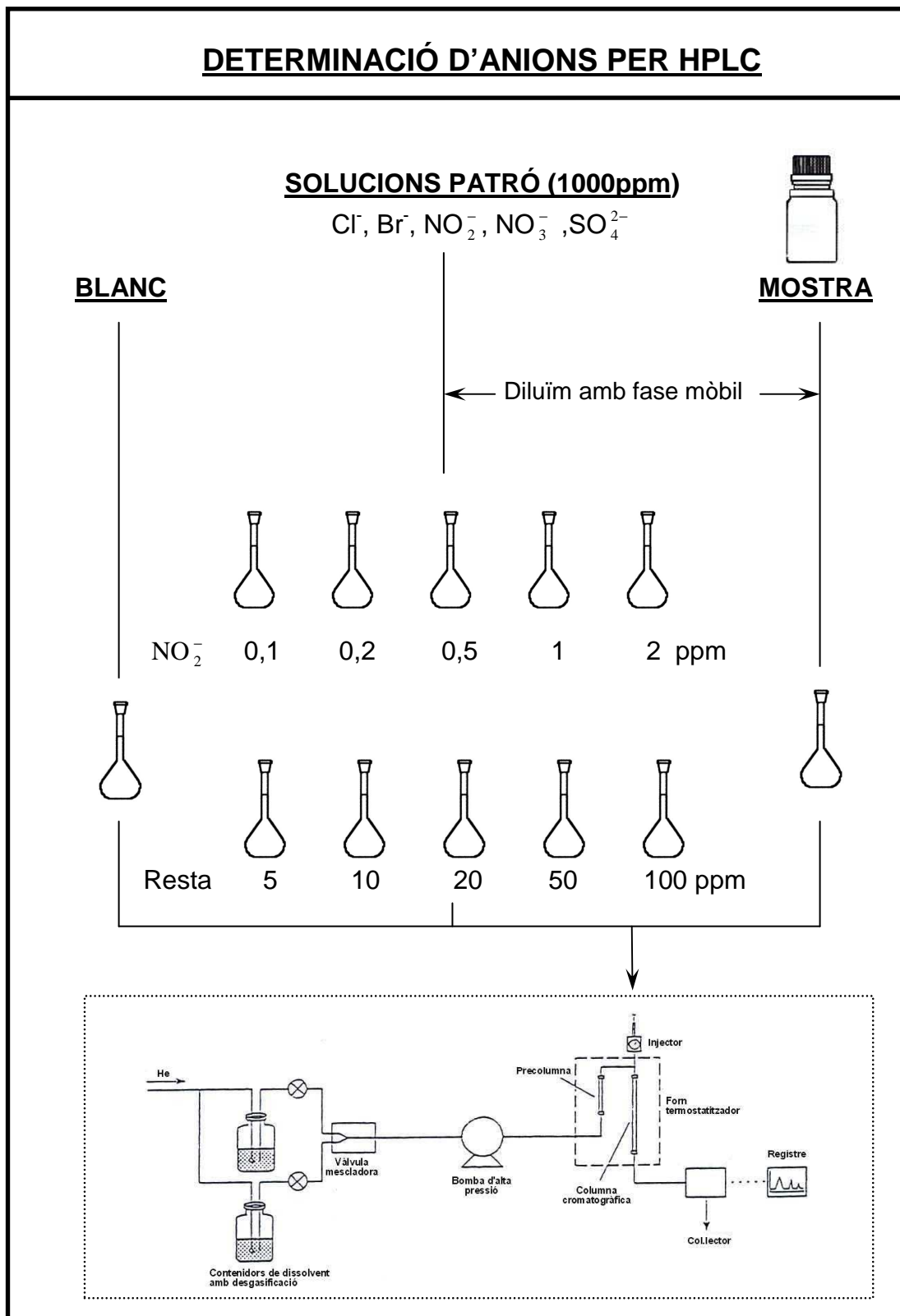


Figura 5.5. Esquema per determinar els anions amb HPLC.

## **5.8 COMPOSICIÓ ISOTÒPICA. EA-IRMS**

### **a) Fonament**

Els isòtops estables d'un element es mesuren tenint en compte la relació que hi ha entre els dos més abundants de la natura ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ , etc.). Aquesta relació es compara amb la d'un estàndard conegut i, s'expressa en forma de ‰ rebent el nom de *desviació isotòpica* ( $\delta$ ):

$$\delta (\text{‰}) = \left[ \frac{\left( \frac{{}^A\text{X}}{{}^{A'}\text{X}} \right)_{\text{mostra}} - \left( \frac{{}^A\text{X}}{{}^{A'}\text{X}} \right)_{\text{estàndard}}}{\left( \frac{{}^A\text{X}}{{}^{A'}\text{X}} \right)_{\text{estàndard}}} \right] \times 10^3$$

L'espectrometria de masses de relació isotòpica permet l'anàlisi dels isòtops estables d'elements lleugers com el carboni, l'hidrogen, el nitrogen, l'oxigen i el sofre. Mitjançant aquesta tècnica d'anàlisi instrumental és possible conèixer amb força exactitud la composició isotòpica d'una mostra problema, en forma de gas, comparant-la amb la d'un gas de referència de composició coneguda.

### **Composició isotòpica del sofre del sulfat ( $\delta^{34}\text{S}$ ).**

La composició isotòpica del sofre del sulfat es determina mitjançant un analitzador elemental acoblat a un espectròmetre de masses de relació isotòpica. Quan la mostra entra en el reactor de l'analitzador juntament amb oxigen es produeix una reacció de combustió. Els gasos que es generen són transportats mitjançant un flux d'heli a través del reactor, que consta d'una part oxidant de triòxid de tungstè i d'una part reductora de coure. El sofre inicial en forma de sulfat es redueix a diòxid de sofre. També es poden formar d'altres gasos com el nitrogen i el diòxid

de carboni procedents de compostos de nitrogen i carboni presents en la mostra inicial. Els gasos formats ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2$ ) passen a una trampa d'humitat de perclorat de magnesi i es separen mitjançant cromatografia de gasos. El diòxid de sofre és reconduït cap a espectròmetre de masses on es determina la seva composició isotòpica. Aquesta és determinada per comparació amb un  $\text{SO}_2$  gas de referència de composició isotòpica coneguda. La composició isotòpica obtinguda és corregida amb l'ús d'una sèrie de patrons internacionals i interns del laboratori.

#### ***Composició isotòpica de l'oxigen del sulfat ( $\delta^{18}\text{O}$ ).***

La composició isotòpica de l'oxigen del sulfat es determina mitjançant un analitzador elemental termoquímic acoblat a un espectròmetre de masses de relació isotòpica. La mostra juntament amb grafit entra en el reactor de l'analitzador i és sotmesa a altes temperatures ( $1450^\circ\text{C}$ ) formant-se, entre d'altres substàncies, monòxid de carboni per la reacció entre l'oxigen del sulfat i el grafit. El monòxid de carboni és transportat mitjançant un flux d'heli i separat per cromatografia de gasos. Finalment, és reconduït cap a l'espectròmetre de masses on es determina la seva composició isotòpica. Aquesta és determinada per comparació amb un  $\text{SO}_2$  gas de referència de composició isotòpica coneguda. La composició isotòpica obtinguda és corregida amb l'ús d'una sèrie de patrons internacionals i interns del laboratori.

**b) Material i instruments**

- Material d'ús corrent en el laboratori.
- Analitzador elemental acoblat a un espectròmetre de masses.
- Analitzador elemental termoquímic acoblat a un espectròmetre de masses.

**c) Reactius**

- Àcid clorhídric (conc.).
- Clorur de bari dihidratat (0,16 M).
- Patrons de referència: IAEA-S1, IAEA-S2 i IAEA-S3 (sulfurs de plata) i NBS 127 (sulfat de bari).
- Patró intern: YCEM (sulfat de bari).
- Grafit.

**d) Procediment**

*1d) Tractament de les mostres (Fig. 5.6).*

- Acidificar la mostra fins un pH inferior a 2 amb HCl (conc) i, portar-la a ebullició per eliminar els carbonats i bicarbonats existents en forma de diòxid de carboni.
- Afegir  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,16 M) en excés per precipitar el sulfat de la mostra en forma de  $\text{BaSO}_4$ .
- Deixar sedimentar el precipitat sòlid format.
- Filtrar amb filtre de 3  $\mu\text{m}$  de porositat amb bomba de buit i, netejar el precipitat amb aigua Milli-Q per eliminar els possibles clorurs que quedin en excés.
- Assecar el precipitat en una estufa durant 12 hores a 110°C per eliminar tota l'aigua existent.
- Reservar en un vial.

*2d) Determinació de la  $\delta^{34}\text{S}$  (Fig. 5.7).*

- Preparar amb el sulfat de bari precipitat de cadascuna de les mostres, els cubets amb càpsules d'estany. El pes aproximat de mostra oscil·la entre 0,600 i 0,800 mg depenent de les condicions de l'aparell de mesura.
- Preparar els cubets dels patrons: IAEA-S1, IAEA-S2, IAEA-S3, NBS-127 i YCEM.
- Situar les mostres en el mostrejador automàtic de l'analitzador elemental.
- Iniciar la determinació de la  $\delta^{34}\text{S}$  quan l'aparell estigui estable.

*3d) Determinació de la  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 5.8).*

- Amb el sulfat de bari precipitat, preparar per duplicat els cubets amb càpsules de plata on també cal incorporar-hi grafit. El pes aproximat de mostra oscil·la entre 0,250 i 0,280 mg depenent de les condicions de l'aparell de mesura.
- Preparar els cubets dels patrons (NBS 127,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i YCEM).
- Situar les mostres en el mostrejador automàtic de l'analitzador elemental.
- Iniciar la determinació quan l'aparell estigui estable.

**e) Càlculs**

Amb els valors obtinguts de les mostres i els patrons i el valor teòric dels patrons, cal recalculer de nou els valors de les composicions isotòpiques reals mitjançant rectes de calibratge.



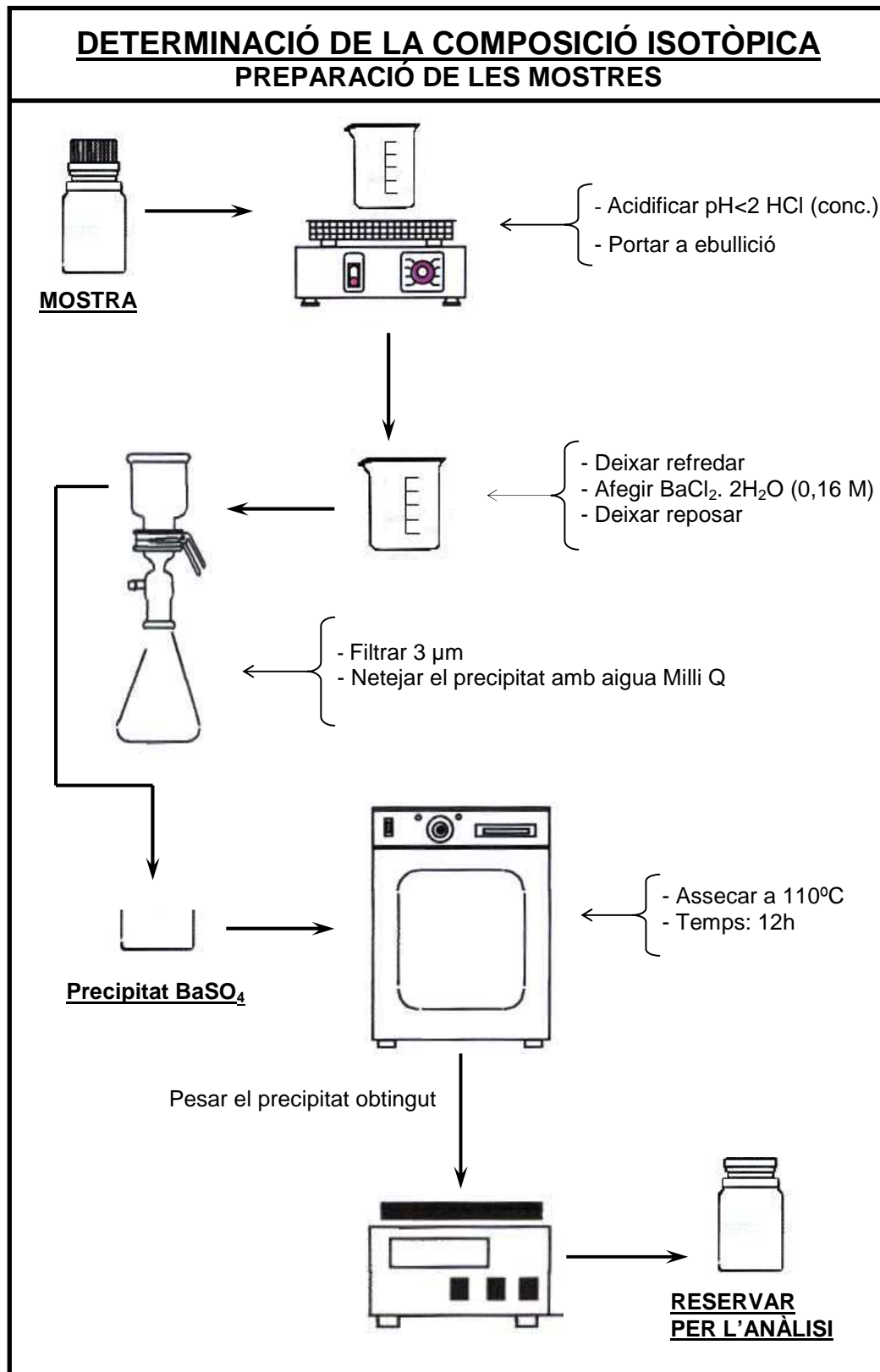


Figura 5.6. Esquema per a la preparació de les mostres.

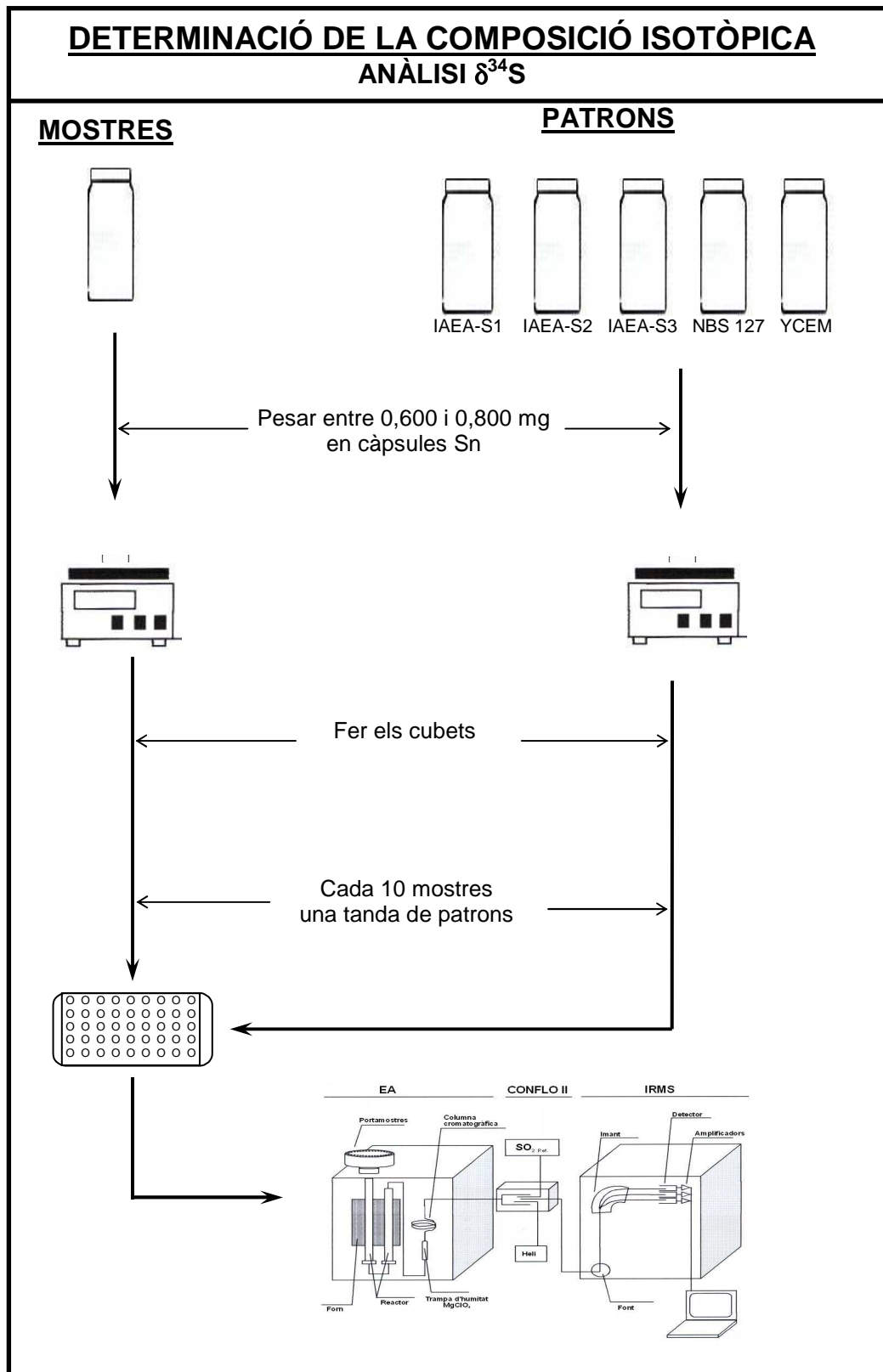


Figura 5.7. Esquema pràctic per determinar la composició isotòpica del sofre ( $\delta^{34}\text{S}$ ).

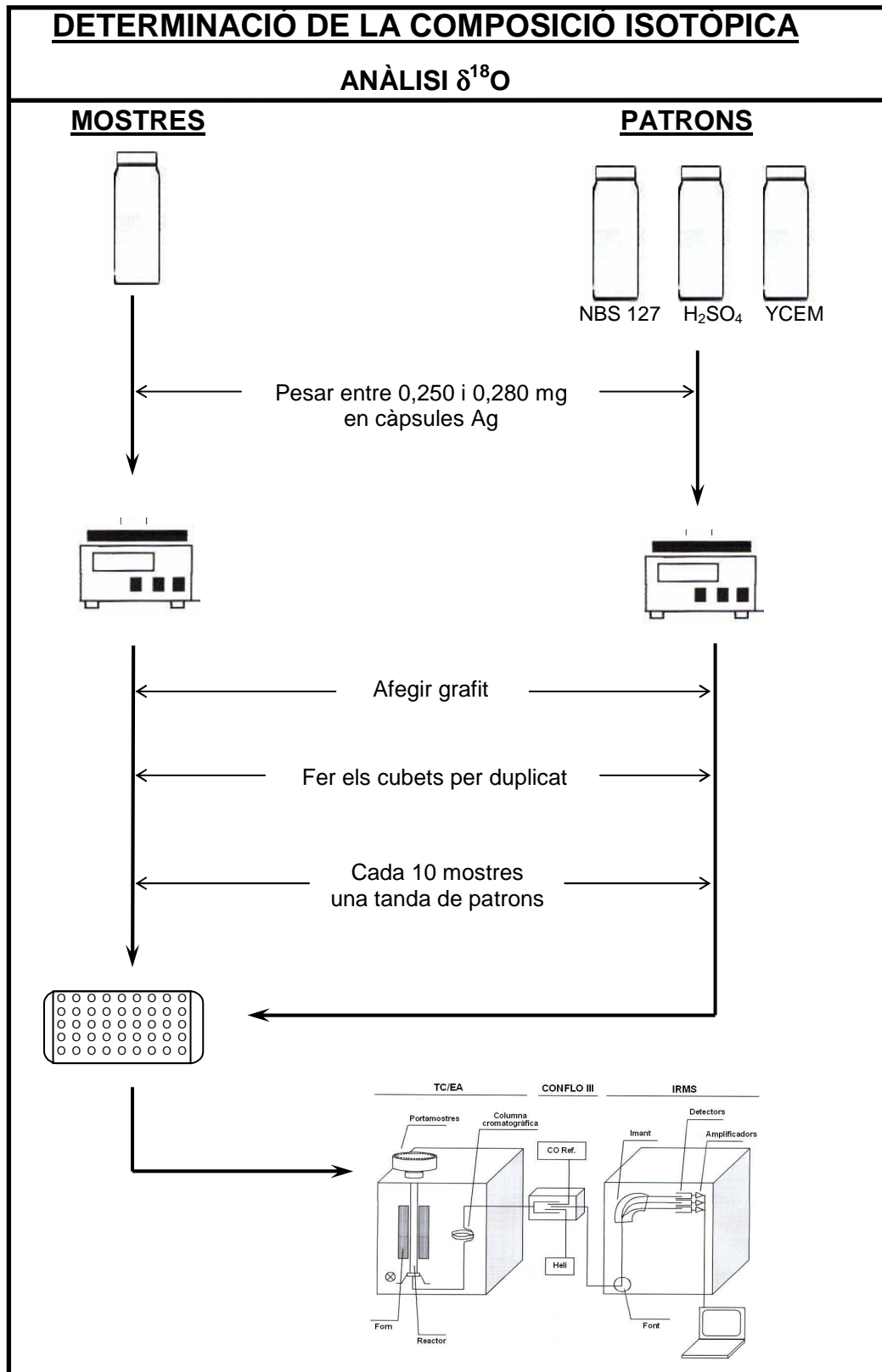


Figura 5.8. Esquema pràctic per determinar la composició isotòpica de l'oxigen ( $\delta^{18}\text{O}$ ).

## **II. EXPERIMENTAL**



## **6. SELECCIÓ DE LA ZONA D'ESTUDI**

---



## **6.1 ZONA D'ESTUDI**

Un dels objectius d'aquesta Tesi Doctoral era avaluar el grau de salinitat que presenten els rius Cardener i Llobregat i, determinar-ne la seva procedència *natural o antròpica*. Per aquest motiu, es va escollir com a zona d'estudi la comarca del Bages, on es troben les explotacions mineres de potassa de Cardona i Súria en la zona del riu Cardener i de Balsareny i Sallent en la zona del riu Llobregat ja que són els principals focus d'aportació salina als rius.

Durant el període comprès entre el setembre del 2002 i el febrer del 2003, es va realitzar un treball de camp molt exhaustiu per tal de cercar en quins punts els rius Cardener i Llobregat mostraven una salinitat més elevada. Es van buscar les possibles aportacions salines procedents de les rieres, dels torrents, de surgències i dels runams salins de la comarca. Per a la realització d'aquesta tasca es van escollir tres zones inicials d'estudi:

- Al riu Cardener des del seu desviament a Cardona fins a Valls de Torroella incloent les escorrenties dels voltants del runam vell de Cardona i, la llera del riu al seu pas per la Coromina (actualment assecada per evitar la interacció de les aigües del riu Cardener amb la formació salina després del enfonsament de la llera deguda a colapse del karst sali existent).
- Al riu Cardener al seu pas per Súria des de cal Jover fins Antius, incloent les rieres d'Hortons, del Tordell, la zona de la font de la Serra (Fustarets), canal de Súria, i les escorrenties del voltant del runams de Cabanasses i del Fustaret.



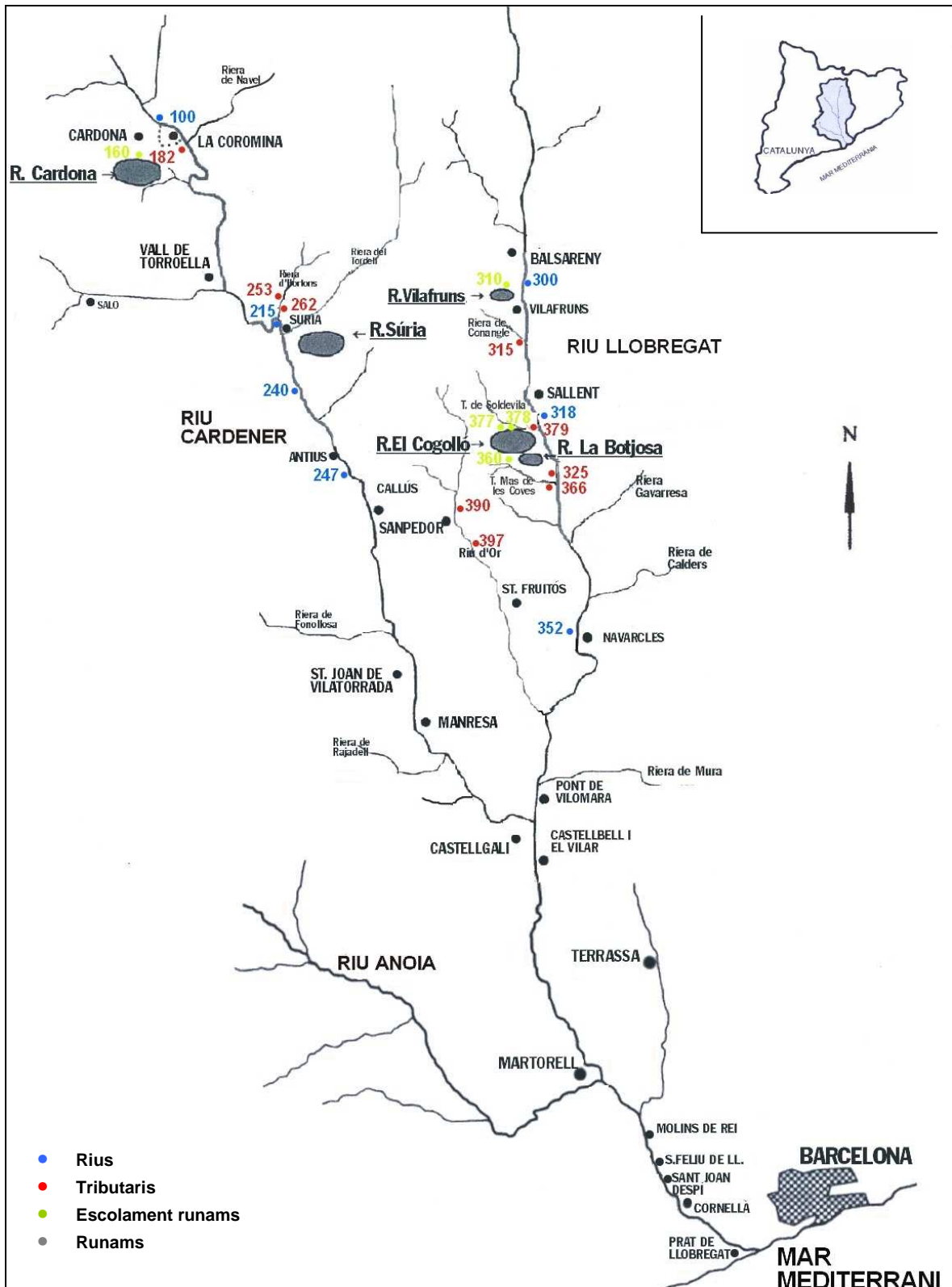


Figura 6.1. Mapa de la zona en estudi i punts de mostreig

- Al riu Llobregat des de Balsareny fins Navarcles incloent el torrent de Soldevila, el de Mas de les Coves, la riera de Conangle, el riu d'Or, i les escorrenties del voltant dels runams d'El Cogulló, de la Botjosa i de Vilaforns.

Es va determinar "in situ" la conductivitat de més de cent punts de mostreig (Annex 1) distribuïts per les zones indicades anteriorment, fet que va permetre detectar en un primer moment quins punts podien presentar una salinitat més elevada. Analitzats els resultats obtinguts, es va realitzar una selecció d'aquells punts de mostreig que podien donar uns resultats més significatius en posteriors anàlisis.

Tal i com s'observa en la taula 6.1, en la *zona de mostreig del riu Cardener* es van seleccionar vuit punts: quatre en el riu Cardener (100, 215, 240 i 247), dos en els tributaris al riu d'aquesta zona (182 i 262) i dos en escolaments de runams (160 i 253). En la *zona del riu Llobregat* es van seleccionar tretze punts de mostreig dels quals tres es troben en el riu Llobregat (300, 318 i 352), cinc en els tributaris al riu d'aquesta zona (315, 366, 379, 390 i 397), quatre en escolaments de runams (315, 360, 377 i 378) i un en una surgència d'aigua salada molt propera a la llera del riu Llobregat (325). Els punts 100 a la zona del riu Cardener i 300 a la zona del riu Llobregat són considerats com aportacions d'origen o blancs ja que no es veuen influïts per la mineria font principal de la salinitat antròpica.

Taula 6.1. Punts de mostreig de la zona dels rius Cardener i Llobregat

<b><u>PUNTS DE REFERÈNCIA</u></b>	<b>Punts mostreig</b>	<b>Terme municipal</b>	<b>Coordenades HTM</b>	
			<b>X</b>	<b>Y</b>
<b><u>ZONA RIU CARDENER</u></b>				
<b><i>Riu Cardener - Cardona</i></b>				
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	Cardona	391969	4641826
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	Cardona	391254	4640414
Sota depuradora Cardona	<b>182</b>	Cardona	392336	4641314
<b><i>Riu Cardener - Súria</i></b>				
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	Súria	396086	4632908
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	Súria	397328	4630028
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	Súria	397223	4629215
Baixada runam de Cabanasses	<b>253</b>	Súria	396167	4633155
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	Súria	396085	4632923
<b><u>ZONA RIU LLOBREGAT</u></b>				
<b><i>Riu Llobregat - Balsareny</i></b>				
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	Balsareny	407089	4631834
Escolament runam Vilafruns	<b>310</b>	Balsareny	406737	4633204
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	Balsareny	406594	4632318
<b><i>Riu Llobregat - Sallent</i></b>				
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	Sallent	408753	4630285
Surgència sota roques	<b>325</b>	Sallent	408813	4629679
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	Navarcles	408607	4622603
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	Sallent	407236	4628938
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	Sallent	408605	4628312
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	Sallent	407063	4630016
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	Sallent	407063	4630016
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	Sallent	409667	4630004
<b><i>Riu d'Or</i></b>				
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	Santpedor	404331	4629443
Riu d'Or-Poligon industrial Sanpedor	<b>397</b>	Santpedor	404999	4626071

Per a la realització d'aquest treball s'han realitzat tres campanyes de mostreig: a l'estiu del 2003 (E03), a l'hivern del 2003 (H03) i a la tardor del 2004 (T04). Alhora d'escollir els períodes de mostreig es va tenir en compte les possibles èpoques de pluja, i com aquestes podien afectar en la variabilitat analítica de les aigües dels rius Cardener i Llobregat.

De manera puntual i fora de campanya s'han mostrejat d'altres punts dels rius Cardener i Llobregat situats en la comarca del Bages. El riu Cardener al seu pas per Castellgalí i els seus tributaris: la riera de Fonollosa al municipi de Sant Joan de Vilatorrada, la riera de Rajadell passat Manresa, la riera de Cornet entre Manresa i Castellgalí. El riu Llobregat al seu pas per Pont de Vilomara i els seus tributaris: la riera Gavarresa al municipi d'Artés i la riera de Calders a Navarcles.

També s'han emprat valors de cabals i algunes dades analítiques de punts de mostreig facilitades per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) en la realització del balanç de clorurs que compren des del riu Llobregat al seu pas per la comarca del Bages fins a desguassar a mar Mediterrani.



## **7. DETERMINACIÓ DELS CATIONS, ANIONS I METALLS PESANTS**



## **7.1 INTRODUCCIÓ**

Les aigües superficials, al fluir sobre diferents tipus de materials, adquireixen ions en dissolució, la concentració d'aquests depèn de la tipologia del terreny i de la seva solubilitat. També poden contenir ions de procedència antròpica, ja sigui d'origen industrial, agrícola, ramader o domèstic.

Els rius Cardener i Llobregat, des de les seves fonts d'origen fins a la zona en estudi, flueixen sobre materials calcaris i guixos fet que influeix en les característiques de les seves aigües. D'altra banda, l'aportació antròpica també és ben evident si es té en compte l'activitat industrial, agrícola i ramadera que es desenvolupa a l'entorn d'ambdós rius i com a singular la mineria de la potassa.

Un dels objectius d'aquesta tesi ha estat cercar l'origen natural o antròpic de l'elevada salinitat dels rius Cardener i Llobregat. Alhora d'escollir els paràmetres a analitzar, s'ha tingut en compte la naturalesa de les aigües abans d'entrar en la zona d'afecció minera que ja contenen en dissolució majoritàriament els ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , i metalls i altres components traça en menor quantitat.

De forma estratègica s'han escollit uns punts de mostreig com a origen o blancs, un al riu Cardener (100) i un altre al Llobregat (300), per poder observar la variabilitat analítica d'ambdós rius al llarg de tota la zona estudiada i comparar-la amb la composició d'origen.



S'han realitzat tres companyes de mostreig a l'estiu del 2003 (E03), a l'hivern del 2003 (H03) i a la tardor del 2004 (T04) i els paràmetres que s'han analitzat en cadascuna són: el cabal, la conductivitat, el pH, cations majoritaris ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ), anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) i metalls pesants (Fe, Sr, Cr, Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn), designats així encara que el Sr i Ba no són metalls pesants. Durant aquest període de temps es realitzen d'altres mostreigs addicionals per determinar l'evolució dels clorurs i avaluar altres aportacions que rep el riu Llobregat dels seus tributaris. Així mateix, al juny del 2004 es fa un seguiment més acurat del contingut en clorurs i bromurs, i les relacions entre ells per disposar d'una avaluació orientativa de la influència del brom en la possible formació dels halometans.

## **7.2 METODOLOGIA ANALÍTICA**

El treball experimental s'inicia amb la presa de mostres en els punts de mostreig seleccionats. L'aigua es recull en envasos de plàstic prèviament netejats amb àcid nítric diluït i esbandits amb aigua destil·lada. Les mostres es reserven en el frigorífic a una temperatura de 4°C.

“In situ” es determina el pH amb un pH-metre HANNA instruments HI 8424, i la conductivitat amb un conductímetre HANNA instruments HI 9033. També es determina de forma aproximada el cabal, mesurant la secció transversal del riu, amplada i fondària, i la velocitat mitjana emprant un velocímetre Swoffer model 2100. En el laboratori es realitza l'anàlisi de clorurs i carbonats mitjançant tècniques volumètriques amb les mostres prèviament filtrades amb una

membrana de 0,45 µm de porositat. Seguidament, s'acidifiquen amb àcid nítric a pH inferior a 2 aquelles mostres que s'utilitzaran per a la determinació de cations majoritaris i metalls pesants. Totes les mostres es guarden a una temperatura 4°C en ampolla de vidre àmbar fins a la seva utilització.

Per a la determinació dels cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , s'utilitza com a tècnica instrumental l'Espectroscopia d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament. L'equipament emprat és un Espectròmetre d'ICP-OES Thermo Jarrell Ash. dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

La determinació dels anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , es realitza per Cromatografia de Líquids d'Alta Resolució (HPLC). L'aparell emprat és un Cromatògraf líquid amb una bomba WATERS 515 HPLC, una columna IC-PAC anions i un detector de conductivitat WESCAN dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

La determinació dels metalls Fe, Sr, Cr, Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn, s'empra l'Espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament (ICP-MS). L'aparell utilitzat és un Espectròmetre d'ICP-MS Perkin-Elmer, model ELAN 6000. idem del Centre Tecnològic de Manresa.

La metodologia emprada en les diferents tècniques instrumentals es troba detallada en el capítol 5.

## **7.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ**

### **7.3.1 Cations i anions majoritaris**

La salinitat dels rius Cardener i Llobregat augmenta significativament just passades les zones mineres de Cardona i Súria en la conca del riu Cardener i les de Balsareny i Sallent en la conca del riu Llobregat. S'observen increments notables respecte l'origen en els valors de la conductivitat a Antius (247) al riu Cardener i a Navarcles (352) al riu Llobregat passades les zones mineres fet que indica una gran aportació d'ions a ambdós rius en la zona d'estudi. L'origen miner d'aquestes aportacions sembla evident a partir dels resultats analítics obtinguts, però alhora de valorar en conjunt cal també tenir en compte la tipologia del terreny i les aportacions antròpiques d'origen industrial, agrícola, ramader o domèstic.

Els punts de mostreig s'han agrupat en dues zones d'estudi ben diferenciades: la conca del Cardener i la del Llobregat (Figura 7.1). Alhora d'analitzar i valorar els resultats obtinguts també es desenvolupa de manera independent. Inicialment, es presenten els resultats analítics conjunts en forma de taules, figures i gràfics i, s'analitzen globalment. Tot seguit, es valoren de manera independent els resultats obtinguts dels trams dels rius Cardener i Llobregat, del riu d'Or i de les escorrenties dels runams salins.

Els resultats obtinguts en les tres campanyes d'anàlisi (E03, H03 i T04) pels cations i anions majoritaris es troben recollits en les taules 7.1, 7.2 i 7.3, on també s'hi especifica la conductivitat, imprescindible en la determinació de la salinitat de les aigües, el pH i el cabal. A més a més en l'annex 1 d'aquesta tesi, també es pot

trobar una fitxa individualitzada amb els resultats analítics obtinguts per a cadascun dels punts de mostreig seleccionats, juntament amb les taules dels balanços iònics realitzats.

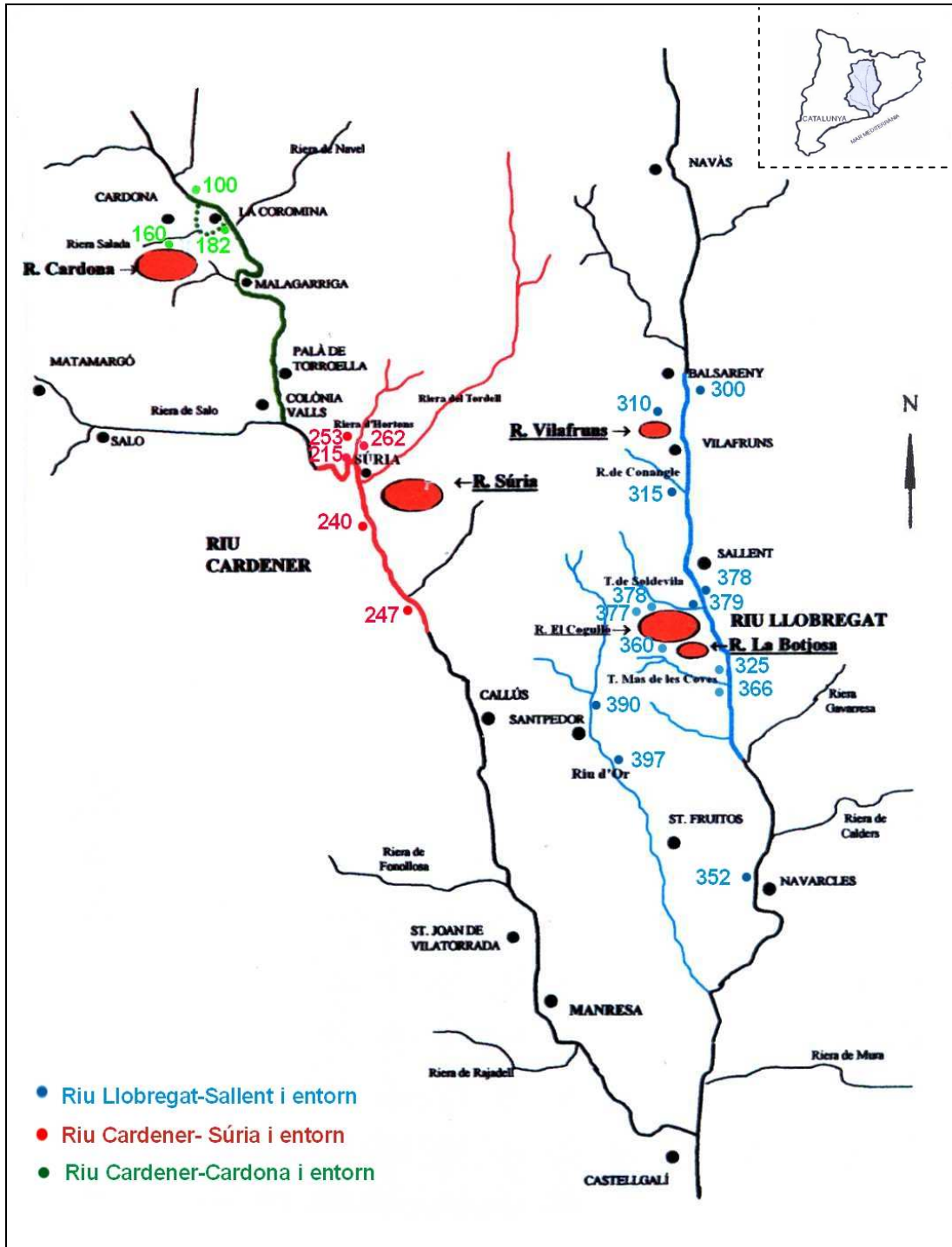


Figura 7.1. Mapa de la zona en estudi i punts de mostreig

Taula 7.1. Resultats de cations majoritaris i anions de la campanya d'estiu (E03)

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Punts de mostreig	Cabal L/s	Conduct. uS/cm	pH	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Cl ppm	SO4 ppm	HCO3 ppm	NO3 ppm	Br ppm
<b>ZONA RIU CARDENER</b>													
<b>Riu Cardener- Cardona</b>													
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	n.d.	560	8,4	17,9	1,5	83,0	13,2	40,8	53,3	199,3	< 10*	< 10*
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sota deputadora-CARDONA	<b>182</b>	40,0	13500	7,7	2684,0	415,0	203,4	137,9	4530,5	527,0	265,7	< 10*	< 10*
<b>Riu Cardener- Súria</b>													
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	200,0	932	8,9	56,0	7,6	78,5	17,2	101,3	60,9	199,3	< 10*	< 10*
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	1002,0	2830	8,3	386,3	102,1	121,5	70,3	821,5	137,3	249,1	< 10*	< 10*
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	432,0	1722	8,1	180,9	45,0	90,4	37,4	360,9	101,2	265,7	< 10*	< 10*
Baixada runam de Cabanasses.	<b>253</b>	n.d.	37600	7,6	6395,0	767,0	773,0	600,0	13826,0	707,6	232,5	< 10*	< 10*
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	3,0	6920	8,3	1126,0	100,7	180,8	109,3	2106,9	378,1	332,2	< 10*	< 10*
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>													
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>													
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	5500,0	563	8,8	25,5	1,6	81,2	9,3	41,7	44,6	199,3	< 10*	< 10*
Escolament runam Vilaforns	<b>310</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	0,5	28900	8,3	5245,0	624,5	408,0	233,5	10088,8	703,7	385,3	< 10*	< 10*
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>													
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	n.d.	1121	8,8	57,9	16,1	87,5	14,5	128,0	58,0	265,7	< 10*	< 10*
Surgència sota roques	<b>325</b>	0,3	97000	6,9	16668,0	7346,0	816,0	1712,0	40068,4	1793,3	398,6	36,53	< 10*
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	n.d.	1100	8,9	101,4	27,2	89,9	18,2	214,5	63,4	199,3	< 10*	< 10*
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	n.d.	194000	7,2	48855,0	7451,0	766,0	3588,0	93588,0	13534,0	332,2	< 10*	< 10*
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	1,5	16400	7,8	2838,0	398,2	336,9	139,8	5294,1	1108,2	398,6	17,5	< 10*
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	2,0	305400	6,7	53350,0	30350,0	2060,0	9960,0	141800,0	4481,8	425,1	< 10*	< 10*
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	6,0	846	8,9	91,5	35,0	88,5	22,6	128,1	165,5	199,3	5,37	< 10*
<b>Riu d'Or</b>													
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	0,3	1500	7,5	60,2	7,9	153,6	67,6	84,4	509,8	298,9	2,43	< 10*
Riu d'Or-Poligon industrial Sanpedor	<b>397</b>	n.d.	2570	7,7	169,1	38,0	263,7	73,9	441,9	391,7	332,2	< 10*	< 10*

\*Lindar límit

n.d. no determinat

Taula 7.2. Resultats de cations majoritaris i anions de la campanya d'hivern (H03)

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Punts de mostreig	Cabal L/s	Conduct. uS/cm	pH	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Cl ppm	SO4 ppm	HCO3 ppm	NO3 ppm	Br ppm
<b>ZONA RIU CARDENER</b>													
<b>Riu Cardener- Cardona</b>													
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	n.d.	555	8,2	14,8	2,3	84,9	16,6	33,3	80,5	207,4	13,5	< 0,1*
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	0,0	>200000	5,4	117030,5	380,5	1460,4	55,0	161415,7	2981,8	73,2	84,3	< 0,1*
Sota deputadora-CARDONA	<b>182</b>	56,0	14220	8,0	2419,6	426,5	173,2	119,8	4865,2	432,6	311,1	31,0	< 0,1*
<b>Riu Cardener- Súria</b>													
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	400,0	2000	8,7	257,6	27,6	138,2	59,3	537,0	142,7	329,4	56,9	< 0,1*
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	1080,0	1840	8,7	211,8	51,1	113,4	49,8	485,0	121,2	231,8	21,3	< 0,1*
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	2000,0	1717	8,7	186,8	53,6	107,1	44,2	418,2	116,2	231,8	20,3	< 0,1*
Baixada runam de Cabanasses.	<b>253</b>	n.d.	27700	8,1	2630,0	318,0	410,0	301,0	6274,7	335,6	329,4	44,7	< 0,1*
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	60,0	2360	8,7	279,3	30,0	146,4	64,3	552,0	136,3	335,5	56,9	< 0,1*
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>													
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>													
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	n.d.	646	8,8	28,4	3,1	94,7	13,5	55,9	98,4	219,6	12,0	< 0,1*
Escolament runam Vilaforns	<b>310</b>	0,0	>200000	7,3	115932,3	1308,6	1153,5	146,4	163931,0	5773,5	61,0	< 0,1*	< 0,1*
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	14,0	6550	8,4	1045,5	115,9	246,4	106,3	1910,7	917,1	329,4	< 0,1*	< 0,1*
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>													
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	n.d.	866	8,2	59,3	14,9	97,0	18,8	134,0	113,2	244,0	10,6	< 0,1*
Surgència sota roques	<b>325</b>	0,0	97000	7,3	13660,5	5579,6	562,6	1229,2	29958,0	1255,9	366,0	55,7	< 0,1*
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	n.d.	1190	8,7	87,5	20,5	103,3	25,5	180,6	122,4	244,0	13,0	< 0,1*
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	0,1	150000	7,8	41600,0	5660,0	1194,0	2140,0	68599,8	6700,8	329,4	62,9	< 0,1*
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	4,0	7200	8,7	990,4	136,5	370,1	113,4	1897,5	845,5	317,2	49,2	< 0,1*
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	n.d.	>200000	n.d.	59174,0	18519,2	893,1	4845,7	111552,1	5949,7	311,1	< 0,1*	< 0,1*
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	5,0	130000	7,3	26697,8	14639,4	1225,3	4773,7	68478,2	2085,4	317,2	57,6	< 0,1*
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	3,0	1100	9,0	43,3	10,3	94,5	16,1	91,8	104,1	207,4	10,6	< 0,1*
<b>Riu d'Or</b>													
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	34,0	1873	8,6	73,2	4,4	207,2	93,9	107,5	656,7	366,0	39,5	< 0,1*
Riu d'Or-Poligon industrial Sanpedor	<b>397</b>	67,0	20200	8,2	2925,5	1038,3	537,1	543,6	7386,9	876,2	366,0	113,7	< 0,1*

\*Llindar límit

n.d. no determinat

Taula 7.3. Resultats de cations majoritaris i anions de la campanya de tardor (T04)

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Punts de mostreig	Cabal L/s	Conduct. uS/cm	pH	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Cl ppm	SO4 ppm	HCO3 ppm	NO3 ppm	Br ppm
<b>ZONA RIU CARDENER</b>													
<b>Riu Cardener- Cardona</b>													
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	n.d.	621	8,7	24,00	2,05	75,00	11	22,4	77,8	183,0	3,68	< 0,1*
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	n.d.	>200000	n.d.	106850,00	936,00	1120,00	100	168120,2	4191,5	61,0	< 0,1*	< 0,1*
Sota deputadora-CARDONA	<b>182</b>	18,0	23700	7,5	4011,00	371,00	182,00	118	7335,1	328,8	183,0	< 0,1*	< 0,1*
<b>Riu Cardener- Súria</b>													
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	n.d.	2850	8,6	321,00	22,50	87,00	23	539,6	157,5	183,0	8,23	< 0,1*
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	4400,0	1830	8,4	200,00	33,40	83,00	26	391,8	115,6	183,0	3,68	< 0,1*
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	n.d.	2010	8,5	224,00	34,20	80,00	24	419,0	127,7	170,8	9,00	< 0,1*
Baixada runam de Cabanasses.	<b>253</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	8,0	8160	8,3	1120,50	119,00	194,00	120	2305,0	339,4	292,8	11,12	< 0,1*
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>													
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>													
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	n.d.	790	7,1	42,00	3,87	84,50	11	68,3	111,3	176,9	3,56	< 0,1*
Escolament runam Vilaforns	<b>310</b>	0,0	>200000	6,9	120800,00	1140,00	1015,00	215	185234,6	5320,1	54,9	< 0,1*	< 0,1*
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	2,7	38000	7,1	6605,00	756,50	499,50	333	11349,0	1997,5	286,7	< 0,1*	< 0,1*
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>													
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	n.d.	1500	6,6	83,00	22,00	92,00	19	166,7	172,3	170,8	3,22	< 0,1*
Surgència sota roques	<b>325</b>	n.d.	148000	5,9	23110,00	8515,00	1050,00	1767	41086,8	6895,6	335,5	< 0,1*	< 0,1*
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	n.d.	1333	9,2	90,50	20,00	90,00	23	158,4	181,3	207,4	18,81	< 0,1*
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	8,4	5160	6,7	9325,00	646,50	525,00	259	15335,5	2145,3	292,8	24,24	< 0,1*
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	0,1	>200000	6,5	84400,00	35115,00	775,00	8375	177659,7	7636,9	244,0	< 0,1*	< 0,1*
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	5,0	>200000	4,2	65050,00	40345,00	1805,00	10325	165016,5	4158,0	244,0	< 0,1*	< 0,1*
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	96,0	3160	n.d.	414,00	130,00	91,00	38	941,9	130,0	176,9	3,85	< 0,1
<b>Riu d'Or</b>													
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	2,1	2140	7,3	102,50	8,14	209,50	101	122,7	692,2	329,4	28,49	< 0,1*
Riu d'Or-Polígon industrial Sanpedor	<b>397</b>	3,0	11460	5,9	1534,00	447,00	370,00	315	3874,7	969,0	268,4	27,0	< 0,1*

\*Límit

n.d. no determinat

Pel que fa al contingut en clorurs i bromurs obtinguts en la campanya addicional del juny del 2004, els resultats analítics es recullen en la taula 7.4 juntament amb els valors de la conductivitat i el cabal.

**Taula 7.4. Resultats de clorurs i bromurs per a la campanya addicional del juny 2004**

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Punts de mostreig	Cabal L/s	Conduct. uS/cm	pH	Cl ppm	*Cl ppm	*Br ppb	Relació R
<b>ZONA RIU CARDENER</b>								
<b>Riu Cardener- Cardona</b>								
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	2500	641	8,7	38	32	35	2033
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sota diputadora-CARDONA	<b>182</b>	19,2	11940	8,4	3460,0	3314,6	8967,3	832
<b>Riu Cardener- Súria</b>								
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	144	1070	8,5	176	163	231	1586
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	2600	2550	8,5	534	514	1468	788
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	2600	2250	8,6	466	443	1315	758
Baixada runam de Cabanasses.	<b>253</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	5,6	9250	8,4	2481	2375	3780	1414
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>								
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>								
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	4280	808	8,8	45	46	36	2877
Escolament runam Vilafrens	<b>310</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	3	17500	8,1	4975	4183	6946	1355
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>								
R. Llobregat-Sota cinta, polígon IIIa	<b>318</b>	4280	1200	n.d.	198	n.d.	n.d.	n.d.
Surgència sota roques	<b>325</b>	0,1	103000	7,4	33828	35096	11979	6592
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	7550	1280	8,6	172	170	485	789
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	2,25	23000	8,0	6792	6594	6801	2181
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	35,7	1050	8,9	140	131	430	686
<b>Riu d'Or</b>								
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riu d'Or-Polígon industrial Sanpedor	<b>397</b>	56	20000	8,2	5537	5370	2541	4754

R = relació Cl/Br en concentracions molars

\*Anàlisi realitzat per Aigües Ter- Llobregat

n.d. no determinat



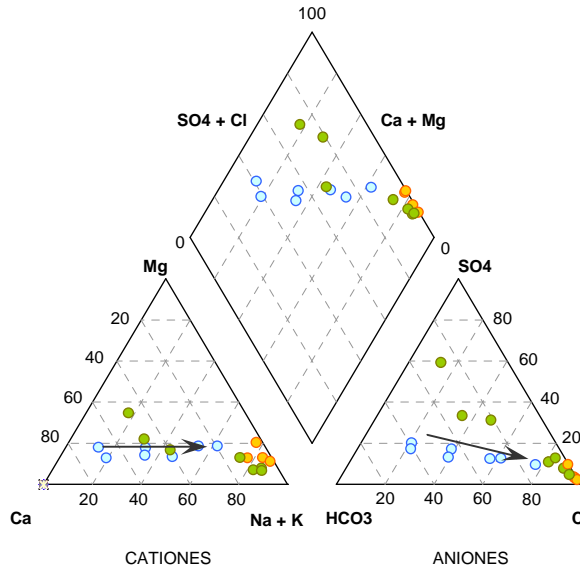
A la taula 7.5, es mostra l'increment dels paràmetres relacionats directament amb la salinitat de les aigües (conductivitat i ions majoritaris) des del punt d'origen fins al darrer punt de mostreig de cadascuna de les conques estudiades. Els valors donats per a la conductivitat, cations i anions majoritaris són valors promig de les tres campanyes d'anàlisi realitzades.

**Taula 7.5. Influència de la zona minera en la salinitat de les aigües.**

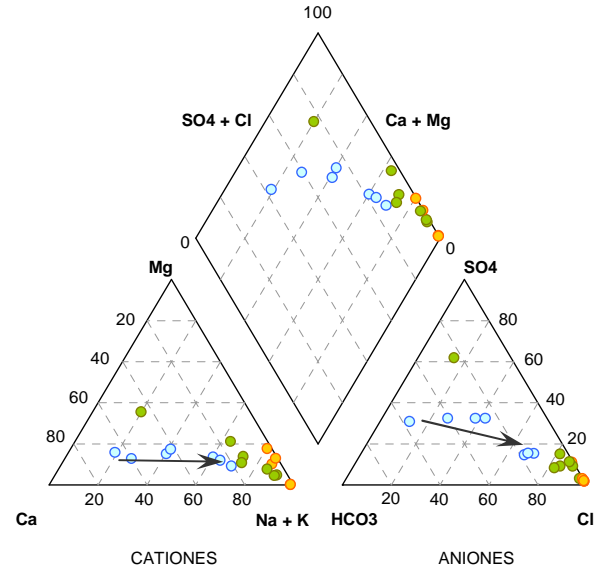
<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Conduct. uS/cm	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Cl ppm	SO4 ppm
<b>Real Decret 140/2003</b>	<b>2500</b>	<b>200</b>				<b>250</b>	<b>250</b>
<b>Riu Cardener</b>							
Riu Cardener punt de desviament	621	18,9	2,0	81,0	13,6	32,2	70,5
R. Cardener-Antius	2010	197,2	44,3	92,5	35,0	360,9	115,0
<b>Increment</b>	<b>3,2</b>	<b>10,4</b>	<b>22,6</b>	<b>1,1</b>	<b>2,6</b>	<b>11,2</b>	<b>1,6</b>
<b>Riu Llobregat</b>							
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	790	32,0	2,9	86,8	11,3	41,7	84,8
R. Llobregat-Navarcles	1333	93,1	22,6	94,4	22,1	214,5	181,3
<b>Increment</b>	<b>1,7</b>	<b>2,9</b>	<b>7,9</b>	<b>1,1</b>	<b>2,0</b>	<b>5,1</b>	<b>2,1</b>

Als diagrames Piper de la figura 7.2, es troben representats tots els punts de mostreig de rius, tributaris i escolaments de runams analitzats. Es pot observar l'evolució de les mostres dels rius Cardener i Llobregat, d'aigües bicarbonatades càlciques a l'origen (Cardona i Balsareny), cap a aigües amb predomini de clorurs i sodi-potassi al punt final d'estudi (Antius i Navarcles). Els escolaments i lixiviats miners es mantenen constants en les tres campanyes d'anàlisi, mantenint-se sempre alts els percentatges en sodi-potassi i clorurs.

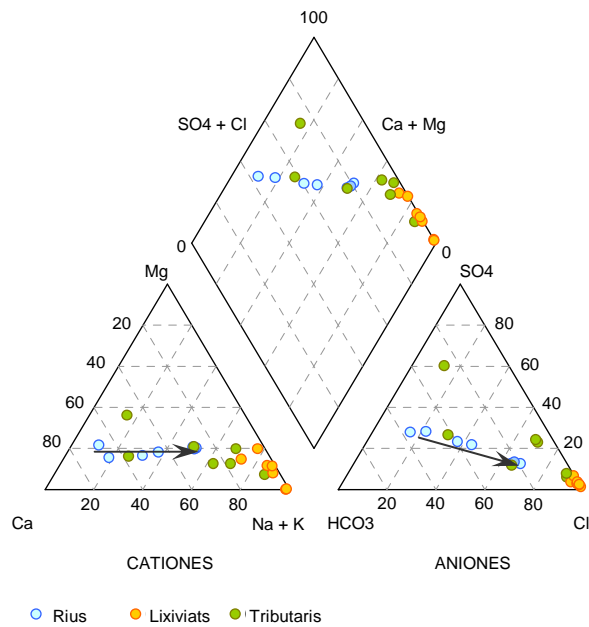
**Estiu 2003**



**Tardor 2004**



**Hivern 2003**



**Figura 7.2. Diagrames Piper de la zona de la conca del riu Llobregat estudiada. Es mostra l'evolució de les aigües dels rius Cardener i Llobregat de bicarbonatades càlciques, cap a aigües amb predomini de clorurs i sodi-potassi.**

A les figures 7.3 i 7.4 es representa la conductivitat en front dels clorurs. Es pot observar visualment una bona correlació, l'increment de clorurs comporta l'increment de la conductivitat (Figura 7.3). La correlació dels valors obtinguts als rius i als tributaris té un valor acceptable (Figura 7.4).

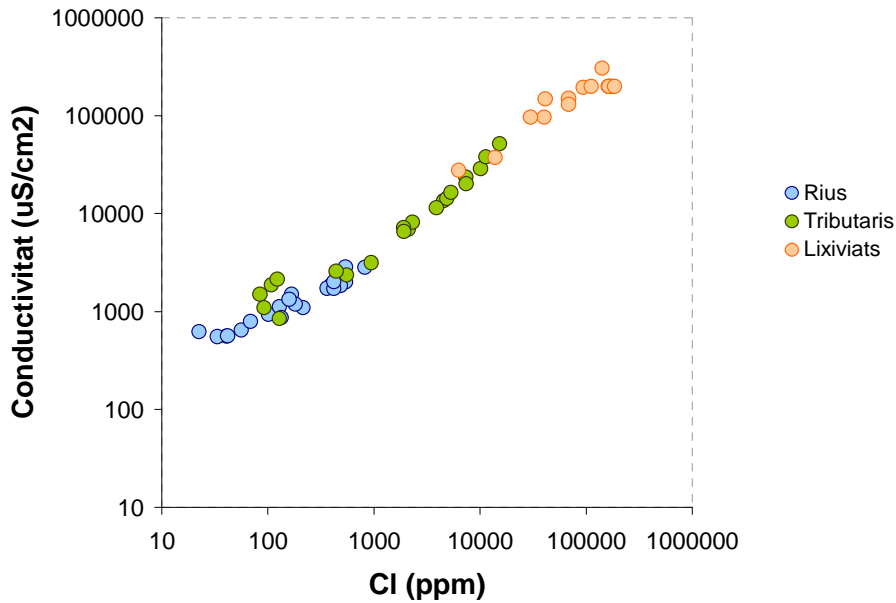


Figura 7.3. Representació de la conductivitat en front de l'ió clorur dels mostreigs realitzats als rius Cardener i Llobregat, tributaris d'ambdós rius, i llixiviats dels runams salins de la comarca del Bages.

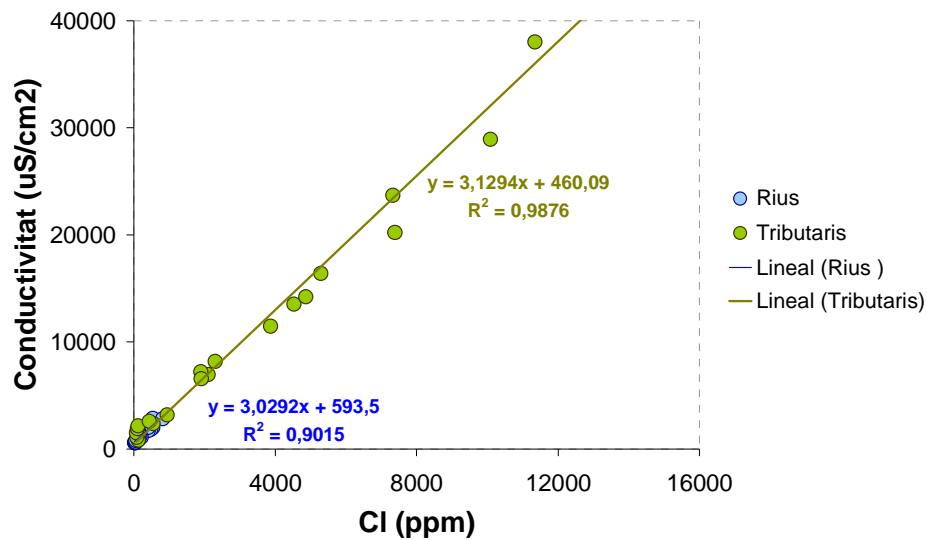
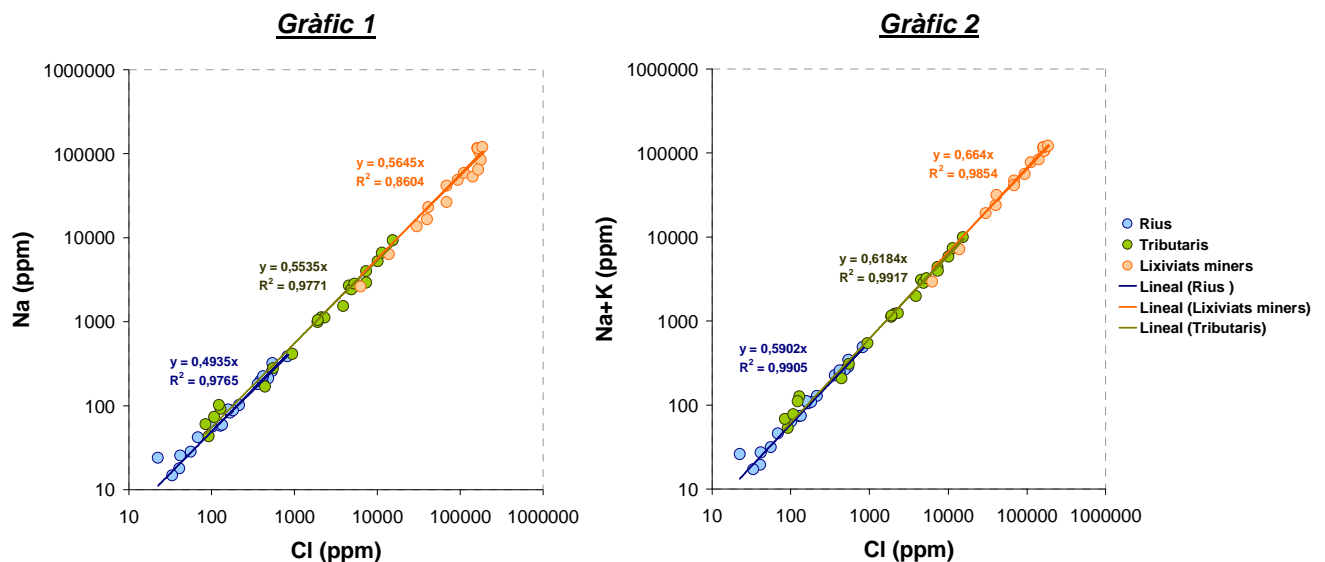


Figura 7.4. Representació de la conductivitat en front de l'ió clorur dels mostreigs realitzats als rius Cardener i Llobregat i tributaris d'ambdós rius.

Els clorurs també tenen una bona correlació amb els ions sodi, que es veu millorada al confrontar-los amb la suma dels ions sodi i potassi (Figures 7.5). Aquest fet pot indicar l'entrada conjunta d'aquests ions als rius Cardener i Llobregat i als tributaris d'ambdós rius. Per altra banda, els llixiviats miners també mostren una bona correlació entre aquests ions, com a conseqüència de la dissolució dels clorurs de sodi i de potassi presents en els runams salins.



**Figura 7.5.** Al gràfic 1 es representa l'ió sodi en front de l'ió clorur i al gràfic 2 es representen els ions sodi i potassi en front de l'ió clorur, dels mostreigs realitzats als rius Cardener i Llobregat, tributaris d'ambdós rius, i llixiviats dels runams salins de la comarca del Bages.

Tenint en compte els valors dels ions sodi, potassi i magnesi dels llixiviats miners analitzats, és possible reconèixer a tres bandes si un llixivat miner prové d'un runam en actiu o bé d'un runam en desús. Tal i com pot observar-se en els gràfics 1 i 2 de la figura 7.6, tots els llixiviats presenten altes concentracions en ió sodi, però els que provenen de runams en desús tenen concentracions menors d'ions potassi i magnesi, ja que els ions han estat mobilitzats al llarg del anys (Otero, 2004; Otero i Soler, 2002).

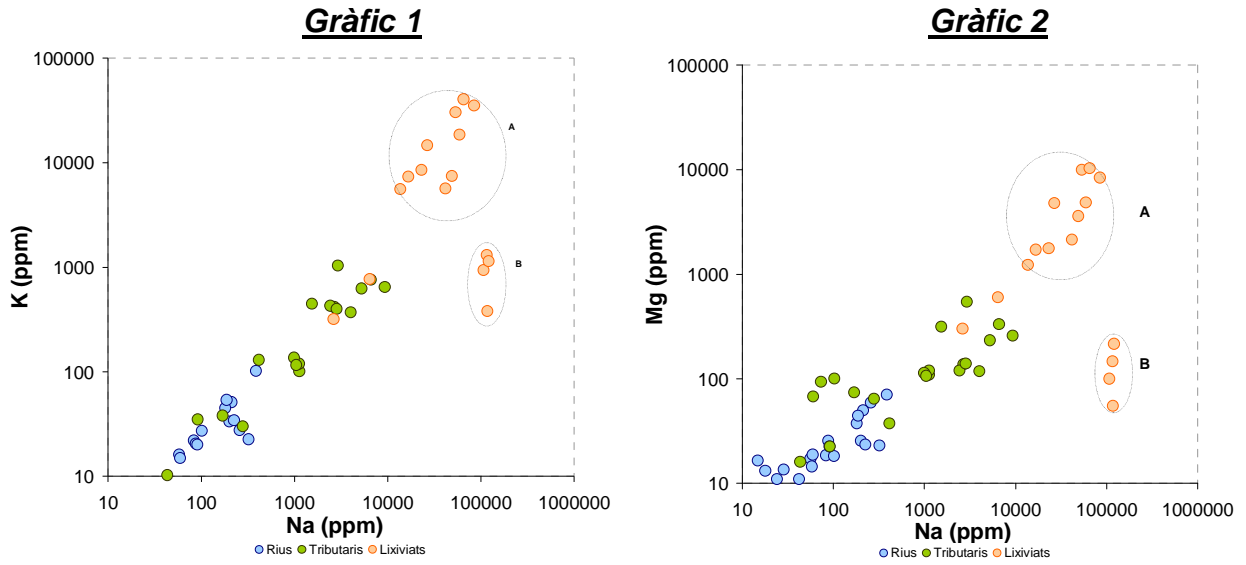


Figura 7.6. Al gràfic 1 es representa l'ió potassi en front de l'ió sodi. Al gràfic 2 es representa l'ió magnesi en front de l'ió sodi. A ambdós gràfics s'hi mostren dues agrupacions de punts: lixiviats procedents de runams en actiu (A) i lixiviats procedents de runams en desús (B).

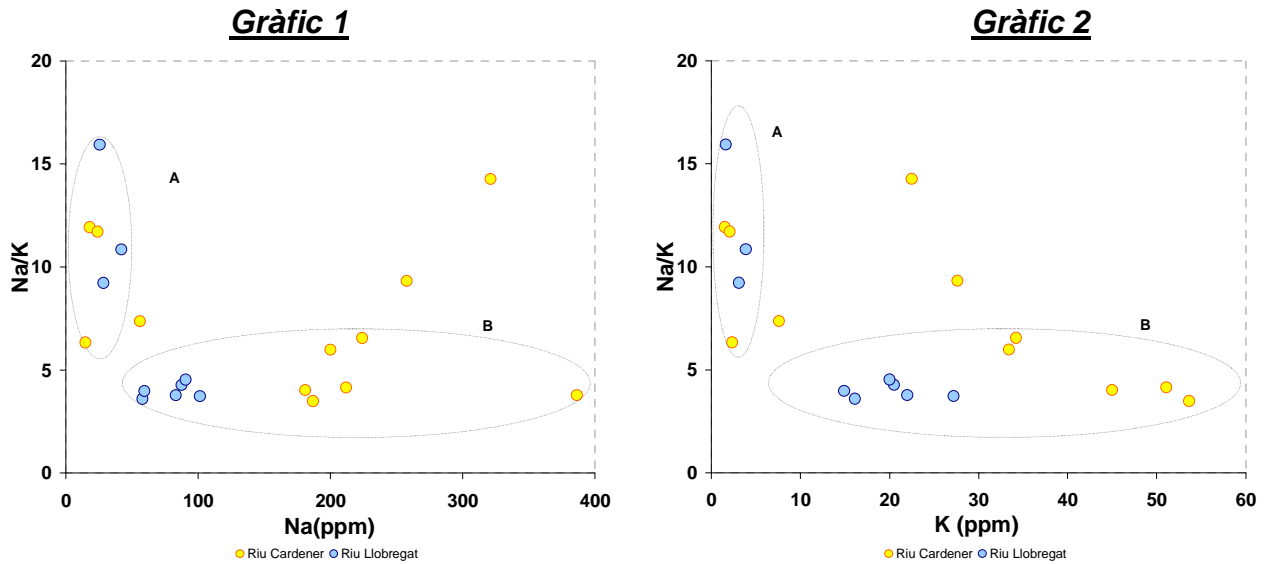
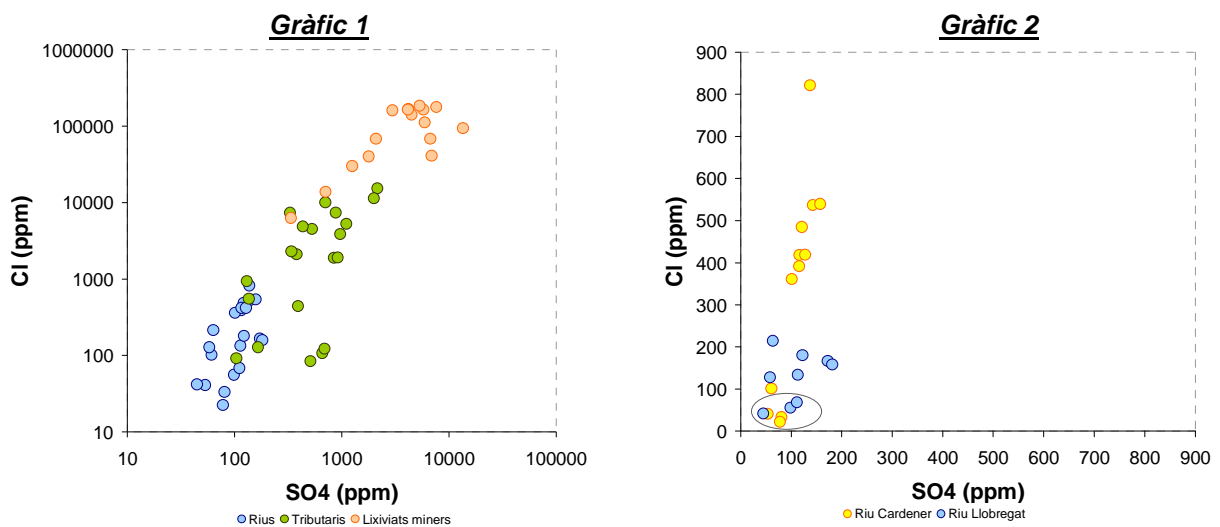


Figura 7.7. Al gràfic 1 es representa la relació Na/K en front de l'ió sodi, i al gràfic 2 es representa la relació Na/K en front de l'ió potassi. A ambdós gràfics s'hi mostren dues agrupacions de punts: origen (A) i aigües avall (B).

L'evolució dels ions sodi i potassi al llarg dels rius Cardener i Llobregat també és força significativa. S'observa un increment d'aquests ions des del punt d'origen d'ambdós rius (Cardona i Balsareny), fins el darrer punt mostrejat de cada tram (Antius i Navarcles). Alhora hi ha una disminució de la relació Na/K aigües avall, fet que ens indica una major entrada d'ió potassi que d'ió sodi a zona. (Figura 7.7)



**Figura 7.8.** Al gràfic 1 es representen els clorurs en front dels sulfats per a tots els punts analitzats: rius, tributaris i lixiviats miners. Al gràfic 2 es representen els clorurs en front dels sulfats dels punts dels rius, mostrant-se una agrupació de punts que corresponen a l'origen o blanc de cada riu.

A la figura 7.8, es representen els clorurs en front dels sulfats. Mentre que els valors dels tributaris són poc homogenis, s'observen mostres amb concentracions superiors de clorurs que de sulfats i viceversa, els escolaments i lixiviats miners presenten sempre concentracions molt més elevades en clorurs que en sulfats (Gràfic 1). A nivell de rius, s'observa una major concentració de clorurs que de sulfats, sent més significativa al riu Cardener tal i com es mostra al gràfic 2.

A partir d'aquesta primera valoració dels resultats obtinguts, es passa a analitzar de manera més detallada cadascuna de les zones estudiades.

#### **a) Zona d'estudi: el riu Cardener**

El riu Cardener, al seu pas per Cardona, presenta una conductivitat entre 560 i 621  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . En passar la zona minera de Cardona i de Súria, la conductivitat s'incrementa a valors compresos entre 1700 i 2800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Aquest fet indica una gran aportació d'ions en aquest tram de riu estudiat i un notable increment de la salinitat de les seves aigües.

Iniciarem l'anàlisi de resultats (cations majoritaris i anions) pels punts de mostreig situats al riu i, seguidament, passarem a descriure la influència de l'aportació dels tributaris d'aquesta zona del riu Cardener.

Dels resultats obtinguts pels cations majoritaris, s'observa que el riu Cardener en la zona de Súria (215, 240 i 247), augmenta de manera significativa la concentració dels ions sodi i potassi si es compara amb el valor d'origen (100). Tal i com es recull en la taula 7.5, des de Cardona (100) fins a Antius (247) el sodi presenta un factor d'increment del 10,4 i el potassi del 22,6. Si tenim en compte el tram de riu estudiat i les aportacions salines conegudes, cal buscar l'origen d'aquest increment en la mineria i en la possible aportació dels fertilitzants emprats en la zona.

El comportament dels anions analitzats ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) és variable, i en alguns casos fins i tot diferenciable d'una campanya d'anàlisi a l'altra. Tal i com

mostren els resultats el contingut en clorurs i sulfats al riu Cardener augmenta des de Cardona (100) fins a Antius (247) en les tres campanyes d'anàlisi. Cal remarcar que els ions clorur presenten un increment del 11,2 (Taula 7.5), que s'atribueix a l'activitat minera de la zona. Respecte als nitrats, cal incidir en el fet que fluctuen d'una campanya de mostreig a l'altra, mostrant valors més elevats en la d'hivern (H03), període en que té lloc la fertilització dels camps.

Pel que fa a la campanya addicional del juny 2004 (Taula 7.4), cal destacar que el riu Cardener passa de 35 µg Br/L a Cardona (100) a 1.315 µg Br/L a Antius (247), mostrant un increment alt (x 37,3). Si analitzem alhora la relació  $R = rCl/rBr$ , observem una disminució del seu valor entre els dos punts de mostreig, fet que indica un major increment en l'aport de bromurs que de clorurs. Segons Custodio et al. (2000), la dissolució d'halita, principal constituent dels runams salins de la zona estudiada, incrementa el valor de la relació  $rCl/rBr$ , però la dissolució d'altres sals com la carnal·lita associada a la producció de KCl, produeix salmorres riques en bromurs i amb valors baixos de  $R = rCl/rBr$ . Per tant, la contribució dels aports salins a les aigües del riu Cardener procedents de les plantes de tractament de les sals potàssiques, pot explicar l'increment de bromur i la disminució de  $R$  d'aquesta zona.

Si analitzem les possibles aportacions al riu Cardener en aquesta zona, observem que rep de manera directa les aigües procedents de sota la depuradora de Cardona (182) i les de la riera d'Hortons (262). Ambdues tributacions aporten aigües amb al contingut iònic que pot tenir diferents procedències i que pot incidir en l'increment de la salinitat del riu Cardener en aquesta zona.

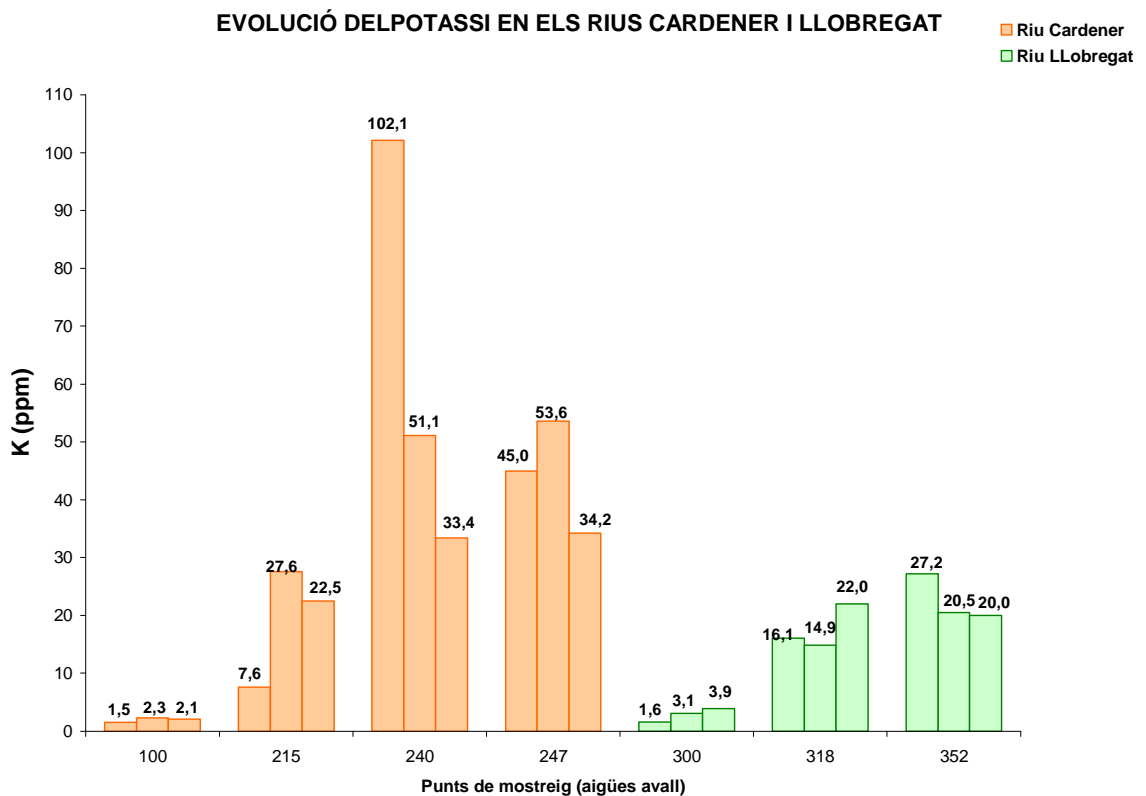
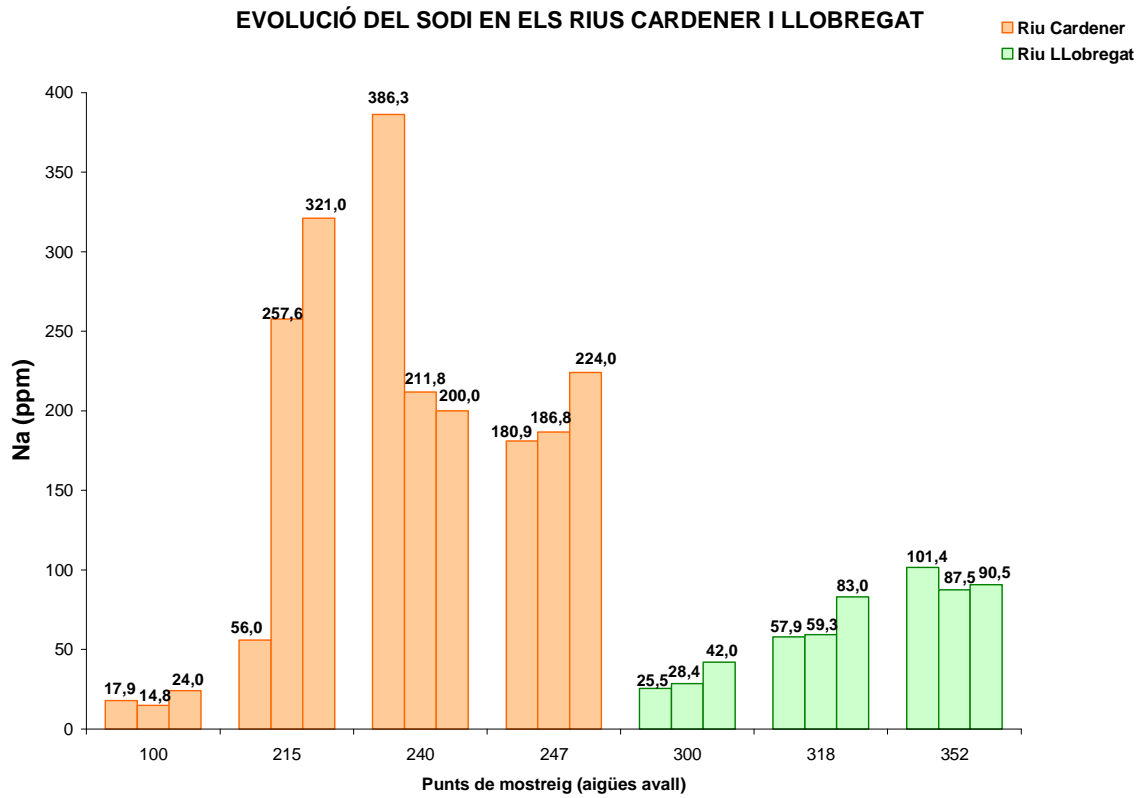




**Figura 7.9. Escolament del runam de Cabanasses cap a la riera d'Hortons on s'observa la precipitació principalment d'halita per evaporació.**

Pel que fa a la riera d'Hortons (262) rep l'aigua d'escorrentia dels horts que té a l'entorn i del runam de Cabanasses. Les mostres analitzades indiquen una gran salinitat amb alts continguts en clorurs, sulfats, sodi, potassi i una elevada presència de nitrats i sulfats encara que amb un cabal molt baix. L'origen de la salinitat en aquesta zona ha de ser mixta ja que per una banda recull l'aigua d'escorrentia del runam de Cabanasses (Figura 7.9) i per un altra banda l'alt contingut en nitrats apunta a un origen agrícola.

En els gràfics de la figura 7.10 i 7.11, es mostra l'evolució dels ions sodi, potassi, clorurs i sulfats en les zona d'estudi de les conques del Cardener i del Llobregat.



**Figura 7.10. Evolució dels ions sodi i potassi en els rius Cardener i Llobregat. Per a cada punt de mostreig es mostra els valors obtinguts en les tres campanyes d'anàlisi (E03, H03 i T04).**

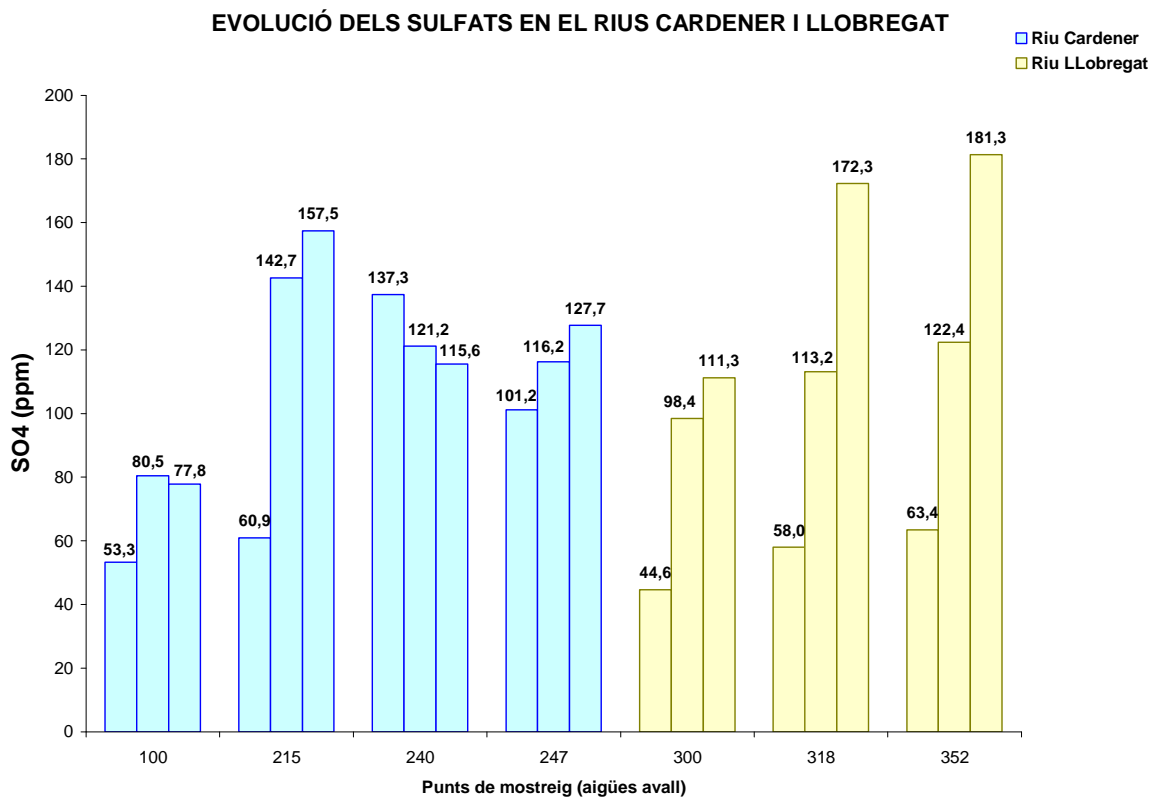
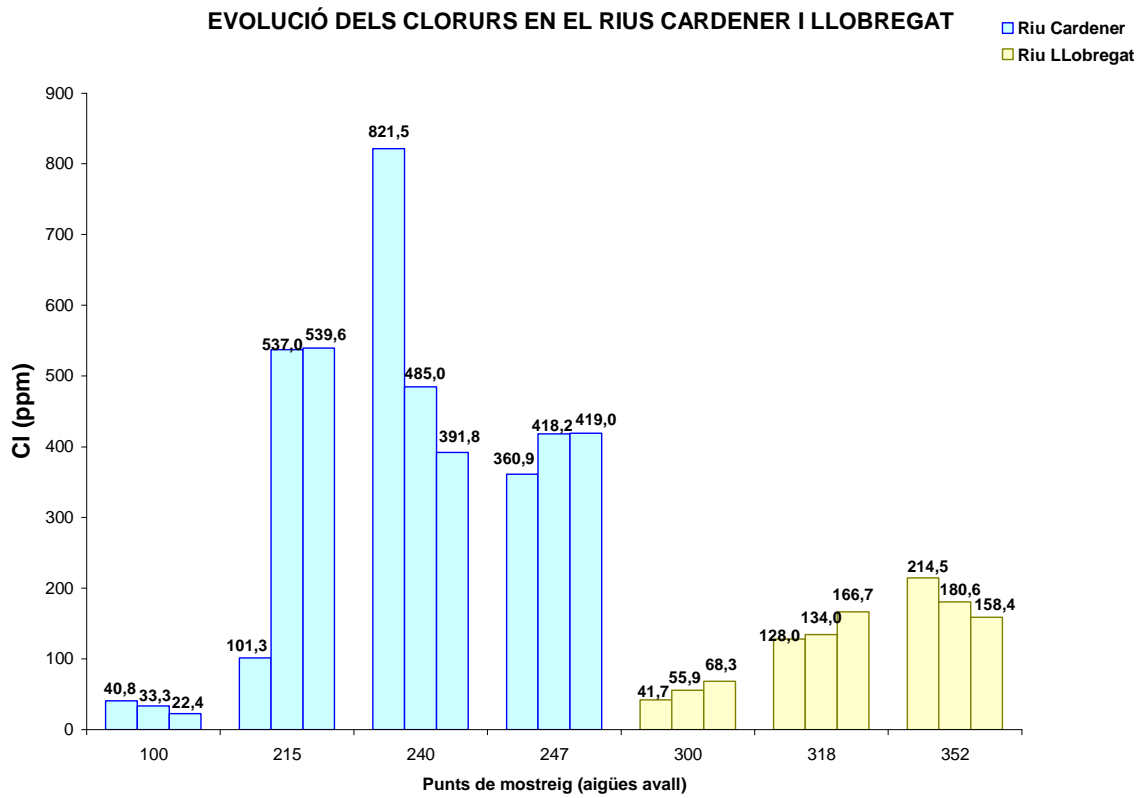


Figura 7.11. Evolució dels ions clorur i sulfat als rius Cardener i Llobregat. Per a cada punt de mostreig es mostra els valors obtinguts en les tres campanyes d'anàlisi (E03, H03 i T04).

Respecte al riu Cardener observem un increment considerable en tots els paràmetres representats a partir del primer punt de mostreig de la zona de Súria (215), on ja s'han rebut les aportacions salines de Cardona i de la riera d'Hortons. Cal tenir en compte que les aigües del riu Cardener abans d'entrar a Súria són en part reconduïdes per canals i emprades pel reg i la indústria de la població. Just en el punt de confluència de la riera d'Hortons al Cardener (215), el cabal del riu es redueix i l'aportació de la riera es fa evident tal i com pot observar-se en els gràfics. En el darrer punt de mostreig d'aquest tram de riu, a Antius (247), a més a més es capten les aportacions salines de la mina de Súria, les aigües residuals de la depuradora, les escorrenties dels horts situats a l'entorn de la llera del riu i les aigües residuals de les indústries no depurades. En aquesta zona també podria haver aportació salina d'origen natural tenint en compte que les capes de mineral salí es troben en aquest indret molt a prop de la superfície, però amb les dades analitzades fins ara no n'és possible la seva determinació.

L'aportació antròpica en aquest tram del riu Cardener estudiat és evident i en modifica notablement la naturalesa de les aigües del riu. A Cardona partim d'aigües on predominen els bicarbonats i l'ió calci i en arribar a Antius (punt final de la zona estudiada) les mostres presenten percentatges elevats en clorurs i sodi-potassi, tal i com mostra l'evolució de les aigües dels rius Cardener i Llobregat en els diagrames Piper de la figura 7.2.

Amb les dades analitzades fins ara, és evident l'aportació antròpica a la zona del riu Cardener estudiada, sent el seu origen probable **miner, agrícola, domèstic i**

**industrial.** Per determinar quina de les aportacions té més pes s'ha realitzat un estudi de la composició isotòpica del sulfat dissolt, el qual es valora en el capítol següent.

#### **b) Zona d'estudi: el riu Llobregat**

El riu Llobregat al seu pas per Balsareny, punt considerat com origen de l'estudi (300), presenta una conductivitat entre 560 i 790  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . En passar per la zona d'influència minera de Sallent (318), mostra un increment de la conductivitat fins a 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  que disminueix a valors compresos entre 1100 i 1300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a Navarcles (352), darrer punt de mostreig d'aquest tram de riu estudiat. Aquests valors indiquen un increment de la salinitat de les aigües del riu Llobregat en aquesta zona.

Iniciarem l'anàlisi dels resultats obtinguts pels punts mostreig situats al riu i, seguidament, valorarem l'aportació dels tributaris d'aquesta zona al Llobregat. Respecte als cations majoritaris s'observa un augment significatiu del potassi des del punt d'origen a Balsareny (300) fins a Navarcles (352) amb un increment del 7,9 (Taula 7.5). També s'observa un lleu increment de l'ió sodi amb un factor del 2,9.

El comportament dels anions analitzats ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ) és variable. Cal remarcar que en les campanyes d'hivern (H03) i de tardor (T04), s'observa una major concentració en sulfats que en clorurs a Balsareny (300) i que s'inverteix en arribar a Sallent (318). Aquest fet ens indica que l'entrada de clorurs és superior a la de sulfats en aquest tram de riu, fet evident si tenim en compte la incidència de la mineria potàssica d'aquesta zona. Tal i com es recull en la taula 7.5, s'observa un increment en

clorurs del 5,1 i de sulfats del 2,1, però en cap dels casos es supera els valors límits establerts per a l'aigua apta pel consum humà (Real Decret 140/2003).

Pel que fa a la campanya addicional del juny 2004 (Taula 7.4), cal destacar el fet que el riu Llobregat passa de 36 µg Br/L a Balsareny (300) a 485 µg Br/L a Navarcles (352), mostrant un increment alt (x 13,5). Si analitzem alhora la relació  $R = rCl/rBr$ , observem una disminució del seu valor entre els dos punts de mostreig, fet que indica un major increment en l'aport de bromurs que de clorurs. A l'igual que al riu Cardener, l'increment dels bromurs es pot atribuir a les aportacions salines procedents de les plantes de tractament de les sals potàssiques de la zona.

En aquest tram de riu, el Llobregat rep de manera directa les aigües procedents de la riera de Conangle (315), torrent de Soldevila (377, 378 i 379), torrent Mas de les Coves (360 i 366) i d'una surgència (325). Cadascuna d'aquestes aportacions s'analitzarà de manera individual.

La riera de Conangle (315) presenta una salinitat molt elevada, fins i tot amb l'observació del terreny en la zona de mostreig es pot veure sal precipitada, per tant, és ben evident que hi ha aportació salina a aquesta zona. Amb les dades obtingudes resulta difícil discernir quin és l'origen d'aquesta salinitat. A l'entorn de la zona de mostreig hi ha activitat agrícola però la seva incidència pel que fa a nitrats no s'observa. Dels resultats obtinguts en ions sodi, potassi, clorurs i sulfats denotaria més una aportació d'origen miner però té difícil explicació. En el mateix indret al punt de mostreig es troba una entrada al col·lector de salmorres que ha de recollir l'escorrentia del

runam de Vilaforns i podria ser una entrada indirecta de salinitat d'origen miner, encara que cau a certa distància. Si tenim en compte que la riera de Conangle té un cabal promig de 8,3 L/s i el riu Llobregat de 4734 L/s, la possible incidència d'aquesta riera en el riu queda molt diluïda. Un fet important a destacar és l'estratificació de les aigües en alguns trams de la riera, on es poden observar conductivitats a la part baixa superiors als 200.000 mS/cm, i conductivitats a la part alta de la làmina d'aigua inferiors als 20.000 mS/cm. Aquest fet dificulta la recollida de mostres representatives de la riera.

Els tres punts de mostreig del torrent de Soldevila (377, 378 i 379), presenten característiques analítiques diferents. Els punts d'aigües amunt (377 i 378) tenen una salinitat molt elevada tal i com s'observa en els resultats analítics obtinguts en les tres campanyes d'anàlisi. El possible origen d'aquesta salinitat és l'aportació de les escorrenties del runam del Cogulló situat a sobre mateix. En la zona de mostreig també s'observa activitat agrícola i ramadera que pot influir en la contaminació antròpica de les aigües del torrent, però l'aportació d'origen miner molt superior emmascara les altres aportacions. Aquestes aigües no arriben de manera directa al riu Llobregat ja que són reconduïdes cap el col·lector de salmorres. El torrent de Soldevila, en la seva part baixa (379) presenta una salinitat molt inferior ja que les seves aigües en poc cabal provenen de la fàbrica de la mina de Sallent. El contingut en cations i anions és molt inferior al dels altres punts estudiats, tot i que de manera puntual poden haver abocaments incontrolats incrementant-se la salinitat. El torrent de Soldevila presenta, per tant, l'aportació antròpica d'origen miner aigües amunt i d'origen domèstic i industrial en el punt de confluència al riu Llobregat. Malgrat tot, la recollida d'aigües cap al col·lector de salmorres es realitza a partir d'una petita represa que no calça en els

materials al·luvials del riu, per aquest motiu, no pot descartar-se un possible aport miner de les aigües subterrànies de l'al·luvial cap al riu Llobregat.

Els resultats obtinguts pel torrent Mas de les Coves (360 i 366) indiquen que la tipologia de les aigües analitzades és diferents d'un punt de mostreig a l'altre. Aigües amunt (360), els resultats ens mostren aigües molt salines amb alts continguts en cations majoritaris i anions. Si tenim en compte el punt geogràfic de la presa de mostra, la salinitat pot provenir de les aigües d'escorrentia del runam del Cogulló. Una recerca exhaustiva pel sector no ha mostrat cap aflorament de nivells salins natural, i únicament s'ha observat la presència de nòduls de sulfat intercalats a les lutites continentals terciàries. No s'observa de manera directa altres entrades d'aigua d'origen antròpic en aquesta zona. El torrent aigües avall (366), també presenta una salinitat elevada però inferior. Malgrat tot, la presència també de camps de conreu, i els continguts remarcables en nitrats a les aigües, porten a considerar a priori a les activitats mineres (escorrentia del Cogulló) i agrícoles com les possibles responsables de la salinització de les aigües d'aquesta riera.

Les aigües procedents de la surgència (325) situada al costat de la llera del riu Llobregat, sota el polígon de l'Illa de Sallent, tributen directament al riu. Els resultats analítics obtinguts mostren aigües amb alt contingut salí, amb concentracions molt elevades en cations, anions i elements traça, resultats molt semblants als obtinguts en escorrenties directes de runams, però també s'observa presència de nitrats. La salinitat de les mostres analitzades podria provenir d'aigües infiltrades en el terreny procedents dels runams de la Botjosa i del Cogulló, o bé podria tenir el seu origen en les aigües



expulsades de les instal·lacions ja abandonades de mina Enrique, mentre que la procedència dels nitrats de les mostres analitzades cal buscar-la en l'activitat agrícola que s'observa ambdós costats de la llera del riu Llobregat.



**Figura 7.12. Surgència sota el Polígon IIIa a Sallent. Tributa al riu Llobregat.**

Si analitzem ara els gràfics d'evolució de les figures 7.10 i 7.11 pel riu Llobregat, observem com tots els paràmetres representats augmenten des de l'origen a Balsareny (300) fins a Navarcles (352), per tant, l'aportació directe dels tributaris es fa evident. També s'observen canvis en la naturalesa de les aigües del riu Llobregat des de Balsareny fins a Navarcles. A Balsareny les aigües contenen un major percentatge en bicarbonats i ió calci, en canvi a Navarcles són superiors els percentatges en clorurs i ions sodi-potassi, tal i com mostra l'evolució de les aigües dels rius Cardener i Llobregat en els diagrames Piper de la figura 7.2.

L'origen de l'increment de salinitat en el tram de riu estudiat, cal buscar-lo principalment en l'activitat minera de la zona amb aportacions indirectes dels runams de la Botjosa, el Cogulló i Vilafruns, i de mina Enrique. Però cal tenir també en compte les possibles aportacions realitzades per l'activitat industrial de la zona, per l'activitat agrícola d'ambdós costats de la llera del riu Llobregat, juntament amb les aportacions dels tributaris analitzades anteriorment. Per determinar quina de les aportacions té més pes s'han emprat traçadors isotòpics el resultat dels quals es valora en el capítol següent.

### **c) Zona d'estudi: el riu d'Or**

El riu d'Or també tributa al riu Llobregat però passat Navarcles, per aquest motiu l'analitzem de manera independent ja que no ens afecta en l'evolució salina del tram de riu estudiat. El seu estudi és essencial per poder determinar si els estrats salins de la zona minera de Sallent influeix de manera indirecta en la naturalesa de les seves aigües. Els resultats analítics obtinguts denoten diferències substancials dels dos punts de mostreig escollits (390 i 397). En el punt 390, la salinitat és moderada predominant els ions calci, sulfats i nitrats. Si tenim en compte la situació geogràfica del punt mostreig, s'observa en el seu entorn activitat agrícola fet que concorda amb la presència de nitrats i sulfats en les mostres analitzades. Podem afirmar que la contaminació antròpica d'aquesta zona és deguda a l'activitat agrícola de l'entorn.

Aigües avall i abans d'arribar al següent punt de mostreig, trobem molta activitat agrícola i ramadera que pot influir alhora de valorar les dades analítiques obtingudes en el següent punt de mostreig (397), que es troba situat al pas del riu d'Or pel polígon industrial de Santa Anna a Santpedor. Les seves aigües tenen una major salinitat i les

mostres analitzades presenten respecte a l'altre punt una alta conductivitat, un augment substancial dels ions sodi i potassi i un increment notable dels clorurs. Si tenim en compte la situació d'aquest punt de mostreig i els resultats analítics obtinguts, podem constatar que la contaminació antròpica és d'origen agrícola i ramader que rep d'aigües amunt, i d'origen industrial pels possibles abocaments d'aigües residuals i industrials de la zona del polígon. Es de destacar que a la part alta del riu d'Or, i concretament en un aflorament de les calcàries del Cogulló, es pot observar una surgència salina, en la qual la salmorra circula a través d'un complex sistema fissural de fractures encaixat a les calcàries del Cogulló (Figura 7.13). Aquesta surgència és la responsable de la estratificació de les aigües en algunes basses del riu, en les quals s'han pogut mesurar conductivitats en fondària de 200 mS/cm, mentre que en superfície aquestes no superaven els 2 mS/cm.



**Figura 7.13** Detall de la surgència salina del riu d'Or, En assolir la superfície l'evaporació comporta la precipitació de sals a les fractures (color blanc a la fotografia). Amplada de la fotografia igual a 1 metre.

Amb les dades analitzades fins ara, la salinitat del riu d'Or l'hem d'atribuir a les activitats agrícoles, ramaderes i industrials de la zona. Caldrà veure en el capítol següent si mitjançant els traçadors isotòpics es pot determinar entrada indirecte a la zona de contaminació antròpica d'origen miner.

#### **d) Escorrenties dels runams**

Els resultats obtinguts de les escorrenties dels runams salins de la conca potàssica catalana són coherents si tenim en compte la seva composició: clorur de sodi (85%), clorur de potassi (3%), clorur de magnesi (2%), sulfat de calci (3%), argiles (1%) i aigua (8%), i la fàcil dissolució dels seus components.

Els punts de mostreig procedents de les escorrenties són: el 160 al runam vell de Cardona, el 253 al runam de Cabanasses de Súria, el 310 al runam de Vilafruns, el 360 (torrent Mas de les Coves), 377 i 378 (torrent de Soldevila) al runam del Cogulló de Sallent. Tal i com mostren els resultats recollits en les taules 7.1, 7.2 i 7.3 són aigües molt salines amb alta conductivitat (superior als 200.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  excepte en les escorrenties del runam de Cabanasses on s'obtenen valors compresos entre 27.700 i 37.600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , i amb concentracions molt elevades en tots els paràmetres determinats (cations majoritaris, anions i metalls pesants). Analitzant-los s'observen diferències substancials depenent de si les mostres provenen de runams en actiu (runam del Cogulló) o en desús (runam vell de Cardona i el de Vilafruns). Per a totes les escorrenties estudiades, la concentració en clorurs i sulfats és molt elevada. S'observen diferències remarcables respecte als ions sodi, potassi i magnesi amb concentracions més baixes per als ions potassi i magnesi en els runams en desús.

Com s'ha indicat un dels principals objectius d'aquesta tesi és avaluar l'impacte directe o indirecte que ocasiona la mineria potàssica del Bages en les aigües del riu Cardener i Llobregat. Si tenim en compte l'alt contingut iònic observat en les escorrenties dels runams salins i que aquests no estan impermeabilitzats, sembla clara la seva incidència en les aigües superficials i subterrànies de la comarca.

### **7.3.2 Metalls pesants**

Els metalls pesants determinats són Fe, \*Sr, Cr, \*Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn (els elements Sr i Ba encara que no són metalls pesants s'inclouen en aquest apartat), i els resultats obtinguts en les tres campanyes d'anàlisi (E03, H03 i T04) es troben recollits a les taules 7.6, 7.7 i 7.8. Els punts de mostreig s'han agrupat en les dues zones d'estudi ja indicades també en l'apartat anterior: la conca del Cardener i la del Llobregat.

A la taula 7.9 es mostra l'increment de cadascun dels metalls determinats des del punt d'origen fins al darrer punt de mostreig de cadascuna de les conques estudiades. Els valors donats són valors promig de les tres campanyes d'anàlisi realitzades. També s'inclou els límits establerts pel Real Decret 140/2003 en què s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà.

Taula 7.6. Concentracions dels metalls pesants en la campanya d'estiu (E03)

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Punts de mostreig	Fe ppm	Sr ppm	Cr ppb	Ba ppb	Cd ppb	Cu ppb	Mn ppb	Ni ppb	Pb ppb	Zn ppb
<b>ZONA RIU CARDENER</b>											
<b>Riu Cardener- Cardona</b>											
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	0,29	1,17	0,26	40,89	0,04	< 3,3*	3,13	< 2*	0,71	< 17*
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sota deputadora-CARDONA	<b>182</b>	0,78	3,54	2,56	54,59	0,10	12,64	57,44	5,64	2,18	30,05
<b>Riu Cardener- Súria</b>											
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	0,26	1,30	< 1,2*	43,79	0,07	< 3,3*	1,03	< 2*	2,08	< 17*
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	0,41	2,89	1,30	58,90	0,42	6,12	15,96	< 2*	9,28	< 17*
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	0,37	1,77	< 1,2*	49,85	0,14	5,30	7,89	< 2*	5,53	< 17*
Baixada runam de Cabanasses.	<b>253</b>	3,42	28,29	1,81	347,75	0,25	31,64	75,42	5,26	6,47	37,94
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	0,67	6,96	9,10	115,94	0,08	8,82	< 0,6	< 2	< 0,23	< 17*
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>											
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>											
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	0,26	0,97	< 1,2*	40,23	0,12	< 3,3*	5,35	< 2*	0,39	< 17*
Escolament runam Vilafruns	<b>310</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	1,59	12,01	3,53	36,07	0,47	53,34	19,87	4,75	83,45	138,18
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>											
R. Llobregat-Sota cinta, polígon IIIa	<b>318</b>	0,31	1,02	< 1,2*	45,86	0,11	3,36	11,57	3,48	13,24	< 17*
Surgència sota roques	<b>325</b>	4,42	17,70	5,68	260,75	5,51	95,20	115,44	14,42	22,12	136,12
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	0,32	1,12	1,27	47,64	0,27	10,23	11,61	6,22	18,01	34,26
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	12,71	59,57	9,84	228,89	2,28	732,35	1063,11	35,57	18,63	492,85
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	1,54	5,83	4,62	61,46	0,83	50,72	46,57	4,65	37,67	125,88
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	15,01	51,09	16,48	508,79	23,99	1763,28	8176,71	140,68	1367,86	1122,16
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	0,33	1,09	2,75	49,23	0,29	28,96	9,82	2,94	37,95	< 17*
<b>Riu d'Or</b>											
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	0,47	3,74	< 1,2*	88,67	0,96	23,16	1,83	3,60	2,25	46,67
Riu d'Or-Polígon industrial Sanpedor	<b>397</b>	0,78	5,21	2,77	76,42	2,46	34,82	6,37	6,52	7,63	72,27

\*Líndar límit

n.d. no determinat

Taula 7.7. Concentracions del metalls pesants en la campanya d'hivern (H03)

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Punts de mostreig	Fe ppm	Sr ppm	Cr ppb	Ba ppb	Cd ppb	Cu ppb	Mn ppb	Ni ppb	Pb ppb	Zn ppb
<b>ZONA RIU CARDENER</b>											
<b>Riu Cardener- Cardona</b>											
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	0,62	0,90	6,50	37,90	< 0,03*	3,10	1,70	12,24	3,22	8,97
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	11,07	35,19	32,20	82,42	< 0,03*	8163,89	305,90	268,28	81,68	111,61
Sota diputadora-CARDONA	<b>182</b>	1,82	2,52	16,04	29,15	< 0,03*	168,13	108,80	57,50	7,58	69,75
<b>Riu Cardener- Súria</b>											
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	1,01	2,40	14,32	76,05	< 0,03*	18,94	3,12	25,20	2,07	11,92
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	0,78	1,67	8,15	34,52	< 0,03*	13,60	7,15	35,25	4,44	8,19
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	0,67	1,40	15,30	33,37	< 0,03*	10,05	1,87	12,55	0,30	5,19
Baixada runam de Cabanasses.	<b>253</b>	1,28	4,62	9,04	79,67	< 0,03*	45,99	7,55	25,05	3,28	12,19
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	0,93	2,57	4,63	80,93	< 0,03*	18,15	3,40	24,21	3,64	15,64
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>											
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>											
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	0,63	0,84	5,04	24,17	< 0,03*	9,14	3,43	11,62	0,92	2,91
Escolament runam Vilaforns	<b>310</b>	14,31	35,78	29,40	34,09	< 0,03*	10059,04	96,56	346,38	137,41	186,45
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	2,41	5,27	2,08	20,98	< 0,03*	63,28	4,38	38,62	2,12	31,91
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>											
R. Llobregat-Sota cinta, polígon IIIa	<b>318</b>	0,59	0,91	3,98	22,92	< 0,03*	8,79	4,27	11,06	0,78	7,01
Surgència sota roques	<b>325</b>	4,37	9,44	12,84	61,24	2,62	738,77	8,88	90,44	11,93	210,84
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	0,67	1,11	4,13	30,98	< 0,03*	16,47	6,85	17,02	8,29	33,67
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	9,57	28,84	15,79	154,59	< 0,03*	2406,44	134,78	964,12	21,65	364,41
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	2,56	4,16	6,76	31,20	< 0,03*	52,41	26,31	45,64	1,85	63,55
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	10,04	21,81	13,87	239,09	6,84	1504,45	2683,52	253,72	607,22	1288,77
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	0,71	0,82	3,54	22,10	4,40	4,44	1,03	11,32	1,38	9,22
<b>Riu d'Or</b>											
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	1,70	4,27	2,91	23,53	< 0,03*	10,25	5,81	27,80	1,98	10,60
Riu d'Or-Polígon industrial Sanpedor	<b>397</b>	3,97	11,66	5,99	65,55	< 0,03*	143,93	12,54	90,39	5,44	106,07

\*Límit

n.d. no determinat

Taula 7.8. Concentracions dels metalls pesants en la campanya de tardor (T04)

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Punts de mostreig	Fe ppm	Sr ppm	Cr ppb	Ba ppb	Cd ppb	Cu ppb	Mn ppb	Ni ppb	Pb ppb	Zn ppb
<b>ZONA RIU CARDENER</b>											
<b>Riu Cardener- Cardona</b>											
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	0,37	0,60	5,74	14,59	1,76	2,96	5,01	4,10	2,46	15,15
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	6,89	17,24	31,67	90,45	0,19	1497,98	533,71	2917,90	7,30	189,59
Sota deputadora-CARDONA	<b>182</b>	0,78	1,76	22,37	68,90	< 0,1*	48,26	97,09	75,02	0,70	30,38
<b>Riu Cardener- Súria</b>											
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	0,46	0,90	14,80	63,91	< 0,1*	6,34	10,95	43,28	0,97	18,63
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	0,45	0,56	12,71	63,40	< 0,1*	5,12	27,74	44,03	3,54	16,74
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	0,42	0,50	14,20	60,37	< 0,1*	5,90	26,90	49,11	2,68	19,60
Baixada runam de Cabanasses.	<b>253</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	0,78	3,42	14,04	122,05	< 0,1*	15,15	34,87	52,55	1,99	26,79
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>											
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>											
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	0,46	0,40	13,38	57,39	< 0,1*	3,90	19,11	49,43	2,39	21,54
Escolament runam Vilaforns	<b>310</b>	6,30	18,20	25,32	29,58	0,49	1553,24	155,67	1437,02	57,00	1437,02
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	2,07	7,73	14,99	45,67	0,32	75,09	35,93	157,11	< 0,4*	57,87
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>											
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	0,46	0,46	14,05	56,76	1,45	4,26	17,35	48,30	1,26	11,60
Surgència sota roques	<b>325</b>	4,31	12,53	26,39	202,94	6,80	236,09	752,77	417,43	56,26	146,94
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	0,48	0,48	20,09	66,27	< 0,1*	4,57	17,51	2,15	0,64	12,61
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	2,12	4,96	23,27	95,17	1,44	98,63	14,74	16,05	< 0,4*	46,09
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	4,71	9,65	23,64	280,89	8,06	1183,75	14561,53	3640,82	345,44	890,98
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	8,68	22,65	29,56	411,88	22,86	676,45	11126,39	1979,70	882,33	161,24
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	0,54	0,46	16,57	60,68	< 0,1*	9,77	8,55	63,73	< 0,4*	16,28
<b>Riu d'Or</b>											
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	0,87	2,71	16,63	44,56	< 0,1*	5,59	11,58	52,74	0,47	24,35
Riu d'Or-Poligon industrial Sanpedor	<b>397</b>	1,57	5,65	15,00	95,41	< 0,1*	18,69	12,23	60,55	< 0,4*	38,40

\*Llindar límit

n.d. no determinat



Taula 7.9. Concentració dels metalls pesants a les aigües i factor d'increment.

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	Fe ppb	Sr ppb	Cr ppb	Ba ppb	Cd ppb	Cu ppb	Mn ppb	Ni ppb	Pb ppb	Zn ppb
<b>Real Decret 140/2003</b>	<b>200</b>		<b>50</b>		<b>5</b>	<b>2000</b>	<b>50</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	
<b>Riu Cardener</b>										
Riu Cardener punt de desviament	425,8	889,5	4,2	31,1	0,6	3,1	3,3	6,1	2,1	13,7
R. Cardener-Antius	488,1	1223,6	10,2	47,9	0,1	7,1	12,2	21,2	2,8	13,9
<b>Factor x</b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>2,5</b>	<b>1,5</b>	<b>0,1</b>	<b>2,3</b>	<b>3,7</b>	<b>3,5</b>	<b>1,3</b>	<b>1,0</b>
<b>Riu Llobregat</b>										
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	448,9	739,4	6,5	40,6	0,1	5,4	9,3	21,0	1,2	13,8
R. Llobregat-Navarcles	489,2	903,6	8,5	48,3	0,1	10,4	12,0	8,5	9,0	26,8
<b>Factor x</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>1,3</b>	<b>1,2</b>	<b>1,1</b>	<b>1,9</b>	<b>1,3</b>	<b>0,4</b>	<b>7,3</b>	<b>1,9</b>

**a) Zona d'estudi: el riu Cardener**

La concentració en metalls pesants en la zona del riu Cardener és baixa, excepte pel ferro i l'estronci tal i com pot observar-se a les taules 7.6, 7.7 i 7.8.

Si considerem els punts de mostreig del riu (215, 240 i 247 a Súria) i dels tributaris de la zona (el 182 sota la depuradora de Cardona i el 262 a la riera d'Hortons), els resultats mostren valors pel ferro que oscil·len entre 262,9 ppb i 1824,0 ppb i pel estronci entre 504,1 ppb i 6956,3 ppb, en canvi en la resta de metalls analitzats s'obtenen concentracions molt inferiors. És de destacar que tant Fe com Sr són dos elements presents a les formacions geològiques del sector.

Respecte al crom, plom, níquel i cadmi, no hi ha diferències significatives de resultats entre els punts de mostreig del riu i dels tributaris. Però pel coure i manganès s'observen valors superiors en el punt de mostreig de sota la depuradora de Cardona (182), i pel zinc i el bari els valors més elevats es troben en la riera d'Hortons.

Pel que fa l'evolució dels metalls pesants des de l'origen a Cardona (100) fins a Antius (darrer punt de mostreig d'aquest tram de riu), s'observa un major increment en el crom (x 2,5), en el manganès (x 3,7) i en el níquel (x 3,5). També cal destacar que el ferro i el níquel a Antius (247), superen els límits establerts pel Real Decret 140/2003, on es donen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà (Taula 7.9). Per tant, s'hauria de fer un seguiment en el temps per comprovar si els valors es mantenen al llarg de l'any.

Tot i l'aportació litogènica de metalls procedents de roques calcàries de la conca (Rosas, 2001), també hi influeix la concentració antropogènica com a conseqüència de les activitats industrials de la zona on s'inclou també la mineria.

#### **b) Zona d'estudi: el riu Llobregat**

La presència de metalls pesants en la zona estudiada del riu Llobregat és baixa si ens centrem en els punts de mostreig del riu, tal i com es mostra a les taules 7.6, 7.7 i 7.8. Hi ha poca variació en la major part dels paràmetres determinats des de l'origen a Balsareny (300) fins a Navarcles (352). Dels resultats s'observa que el ferro i l'estronci són els metalls que presenten una concentració més elevada, de l'ordre de ppm, en totes les mostres analitzades a l'igual que passa en el riu Cardener. Respecte a la resta de metalls analitzats (Cr, Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) s'obtenen concentracions menors, de l'ordre de ppb.

L'anàlisi dels metalls pesants als tributaris del riu Llobregat (a la riera de Conangle 315, al torrent Mas de les Coves 366, al torrent de Soldevila 379, i al riu d'Or 390 i 397), mostra que el torrent de Soldevila (379) conté una menor concentració en metalls pesants que la resta de punts analitzats, i que en el punt del riu d'Or a Santpedor (397) s'observa la major concentració en pràcticament tots els paràmetres determinats.

A la taula 7.9 es mostra l'evolució obtinguda pels metall pesants en aquest tram de riu estudiat, i s'observa que el plom té l'increment més elevat (x 7,3) però en cap cas es superen els límits establerts pel Real Decret 140/2003. El seu origen és majoritàriament

antròpic com a conseqüència de les aportacions que rep d'aigües residuals industrials i domèstiques de la zona (Rosas, 2001).

També cal destacar que la concentració de ferro a Navarcles (352) és superior als límits establerts pel Real Decret 140/2003 amb un factor d'increment de 2,4, fet que també es dóna al riu Cardener i que cal atribuir majoritàriament a l'activitat industrial de la zona.

### **c) Escorrenties dels runams**

En les mostres procedents de les escorrenties dels runams s'observa un elevat contingut en metalls pesants. A l'igual que passava en els punts de mostreig dels rius i tributaris estudiats, els metalls més abundants són el ferro i l'estronci. Els resultats obtinguts per a la resta (Cr, Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn), mostra una variabilitat notable en alguns dels paràmetres determinants per aquest motiu els analitzarem un a un. Respecte al crom s'obtenen valors oscil·len entre 1,8 i 32,2 ppb; pel que fa al bari entre 29,6 i 90,5 ppb a Cardona i Vilafruns, i per a la resta de punts els valors oscil·len entre 154,6 i 508,8 ppb; pel que fa al cadmi s'observen valors més alts en les escorrenties del runam del Cogulló amb valors compresos entre 6,8 i 24,0 ppb mentre que per a la resta de punts la concentració és troba sobre 0,3 ppb, podent arribar de manera puntual a 2,3 ppb; pel que fa al coure s'obtenen valors que oscil·len entre 31,6 i 46,0 ppb al runam de Cabanassas, i a la resta de punts entre els 676,5 i els 1763,3 ppb podent arribar de manera puntual als 8163,8 ppb. Respecte al manganès, níquel, plom i zinc els resultats obtinguts són molt variables d'un punt a un altre de mostreig: pel

manganès els valors oscil·len de 7,6 fins a 2683,5 ppb, pel níquel de 5,3 fins a 3640,8 ppb, pel plom de 6,5 fins a 1367,9 ppb i pel zinc entre 12,2 i 1437,0 ppb.

Cal remarcar que les mostres analitzades amb major concentració en metalls pesants són les procedents dels escolaments del runam salí del Cogulló al torrent de Soldevila (378) en les tres campanyes de mostreig realitzades.

Si es compara els resultats obtinguts en metalls pesants amb els límits establerts pel Real Decret 140/2003 (valors màxims per aigües destinades al consum humà), pràcticament totes les mostres analitzades dels escolaments dels runams salins superen els valors de referència en metalls pesants (excepte en el crom). Si es pren com a referència l'Ordre 11-05-1988, on s'indiquen les característiques bàsiques de qualitat de les aigües superficials destinades a la producció d'aigua potable, les mostres dels escolaments del Cogulló al torrent de Soldevila (377 i 378) superen els límits en ferro, cadmi, coure, manganès i plom; les mostres del torrent Mas de les Coves (360), de la surgència (325) i del runam vell de Cardona (160) superen en ferro, coure i manganès els valors de referència màxims; i les del runam de Vilaforns en ferro, coure, plom i manganès.

L'origen d'alguns metalls pesants que trobem en els lixiviats miners, com el ferro i el manganès, es poden atribuir a la pròpia composició litogènica dels materials extrets de la mina. Altres d'origen antropogènic, es deuen segurament als abocaments d'altres residus de fàbrica com ferralla (manganès, zinc, coure, plom i ferro), els quals també poden portar altres metalls traça associats (cadmi, coure, níquel i plom).

Si tenim en compte l'alt contingut en metalls pesants de totes les escorrenties dels runams salins analitzades, resulta evident que de manera directa o indirecta contribueixen en l'increment dels metalls pesants als rius Cardener i Llobregat.



## **8. BALANÇ DE SALINITAT DE LA CONCA DEL LLOBREGAT**

---





## **8. BALANÇ DE SALINITAT**

### **8.1 INTRODUCCIÓ**

L'exploració de les mines de potassa de la comarca del Bages (Barcelona) des de començament del segle XX, ha influït en la qualitat de les aigües dels rius Cardener i Llobregat. En les primeres dècades d'exploració, el residu salí quedava emmagatzemat a l'interior de les galeries en desús, i és a partir de la dècada dels seixanta que es comença a abocar a l'entorn de les mines, comportant la formació de muntanyes artificials de residus salins anomenades *escombreres salines* o *runams salins*. Des de la formació dels runams salins, s'ha observat un increment de la salinitat de les aigües dels rius Cardener i Llobregat, així com també de les fonts i pous d'algunes zones properes a les mines. Per solucionar aquest problema es projecta el *col·lector de salmorres* que es posa en funcionament l'any 1990 (en el capítol 4 se'n fa la descripció).

Tot i que el col·lector ha comportat una gran millora en la qualitat de les aigües dels rius Cardener i Llobregat, la problemàtica de la salinitat de la conca no està del tot solucionada. Es troben trams a ambdós rius on les concentracions en clorurs són molt elevades, amb valors superiors als 250 ppm (límit establert pel Real Decreto 140/2003, on s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà). Aquest fet posa de manifest que encara queden un gran nombre d'escolaments salins no captats pel col·lector, que tributen directament a rieres de l'entorn i finalment als rius Cardener i Llobregat.

Per poder quantificar i precisar les diferents aportacions salines que rep el riu Llobregat en el seu conjunt, s'ha portat a terme un treball d'investigació durant els anys 2003-2004 a l'entorn de les mines de Cardona, Súria i Sallent. S'ha realitzat un seguiment exhaustiu dels punts d'abocament de sals als rius així com també a rieres, surgències i fonts de l'entorn dels runams salins. Finalment, s'ha elaborat un balanç d'aportacions salines per poder quantificar de manera aproximada el pes en sal (clorur de sodi) que s'aboca al riu Llobregat i d'aquest al mar Mediterrani. Alhora també es quantifiquen les aportacions salines al mar procedents del *col·lector de salmorres*.

## **8.2 ZONA D'ESTUDI**

Alhora d'escollir els punts de mostreig per a la realització d'aquest estudi, es tenen en compte els punts seleccionats en les tres campanyes principals d'anàlisi (E03, H03 i T04) que conformen aquesta tesi. Es consideren també altres punts situats als rius Cardener i Llobregat, així com també aquelles aportacions que reben de manera directa de rieres i escorrenties, fins un total de 27 punts d'anàlisi (Figura 8.1). La zona estudiada compren:

- El *riu Cardener* des de Cardona fins a Castellsalí, on s'inclouen les aportacions de les rieres i dels torrents de l'entorn, juntament amb les escorrenties que poden provenir dels runams salins de Cardona i Súria.
- El *riu Llobregat* des de Balsareny fins a Castellsbell i Vilar, on s'inclouen les aportacions de les rieres i dels torrents de l'entorn, juntament amb les escorrenties dels runams salins de Vilafruns i Sallent. Tanmateix, es consideren les

aportacions al riu Llobregat del riu Cardener a Castellgalí i el riu Anoia a Martorell, per poder obtenir l'evolució global de totes les aportacions influents.

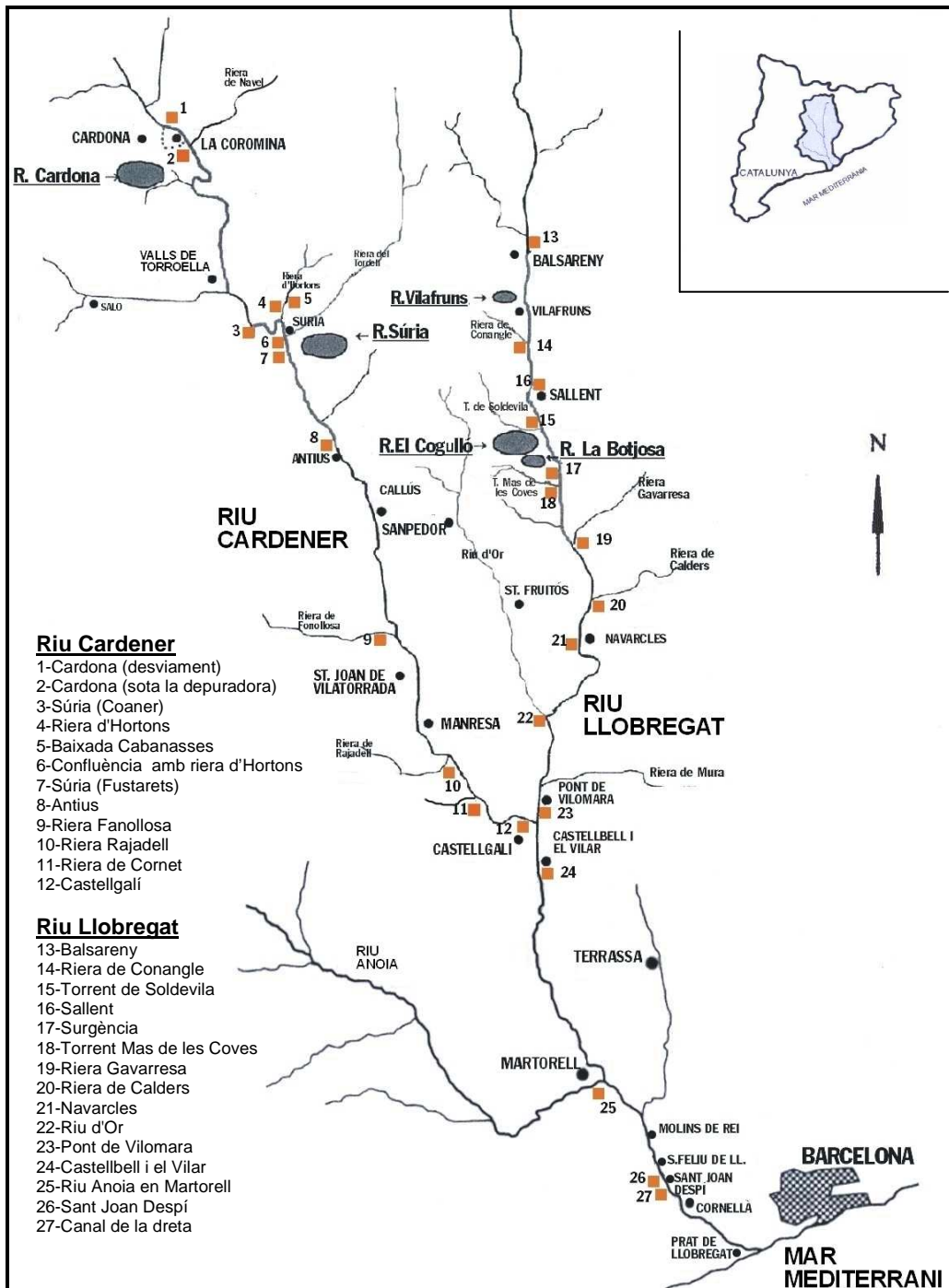


Figura 8.1. Mapa de la zona en estudi i punts de mostreig

### **8.3 METODOLOGIA ANALÍTICA**

El treball experimental s'inicia amb la presa de mostres en els punts de mostreig seleccionats. L'aigua es recull en envasos de plàstic prèviament netejats amb àcid nítric diluït i esbandits amb aigua destil·lada. Les mostres es reserven en el frigorífic a una temperatura de 4°C. "In situ" es determina el pH amb un pH-metre HANNA instruments HI 8424, i la conductivitat amb un conductímetre HANNA instruments HI 9033. També es determina de forma aproximada el cabal, mesurant la secció transversal del riu, amplada i fondària, i la velocitat mitjana emprant un velocímetre Swoffer model 2100. En el laboratori es realitza l'anàlisi de clorurs amb les mostres prèviament filtrades amb una membrana de 0,45 µm de porositat.

Per a la determinació dels clorurs s'empren tècniques volumètriques. El mètode es fonamenta en la precipitació dels ions clorurs per l'addició d'una solució valorada de nitrat de plata utilitzant com a indicador el cromat de potassi. Els resultats obtinguts es recullen en la taula 8.1.

### **8.4 BALANÇ DE LA SALINITAT I DISCUSSIÓ DELS RESULTATS**

A partir d'anàlisis propis i de dades facilitades per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) i Aigües de Barcelona (AGBAR) s'ha dut a terme un balanç de sals en la conca del Llobregat des de Balsareny fins al mar Mediterrani. S'ha determinat a partir del cabal i la concentració dels clorurs de cadascun dels punts de mostreig, el pes en sal (clorur de sodi) que flueix pel riu Llobregat i tributaris, així com també l'aportació final del riu al mar Mediterrani.

Taula 8.1. Paràmetres determinats “in situ” i avaluació del pes en sals (clorur de sodi).

PUNTS DE MOSTREIG	Campanya 2003				Campanya 2004				Promig 2003-04
	Cabal L/s	Conduc. µS/cm	Cl mg/L	NaCl kg/dia	Cabal L/s	Conduc. µS/cm	Cl mg/L	NaCl kg/dia	NaCl kg/dia
<b>Riu Cardener</b>									
1-Cardona, desviament.	2.500	560	31	11.016	2500	641	38	13.392	12.204
2-Cardona, sota la depuradora.	33	13500	5.728	26.930	19	11.940	3454	9.447	18.189
3-Suria-Coaner	1.615	852	128	29.303	825	887	87	10.180	19.742
4-Riera d'Hortons	27	6920	5.792	22.278	6	9.250	2476	1.975	12.127
5-Baixada de Cabanasses	0,05	>200000	212.700	1.515	0	0	0	0	758
6-Incorporació riera d'Hortons	2.000	932	309	8.810	144	1.070	176	3.607	6.209
7-Fusterets	2.514	2830	559	200.267	2600	2.550	533	197.510	198.889
8-Antius	3.334	1722	397	188.390	3080	2.250	465	172.305	180.348
9-Riera Fals	113	1600	113	1.826	76	1.811	111	1.202	1.514
10-Riera Rajadell	1.030	1080	60	8.810	168	1.615	120	2.881	5.846
11-Riera de Cornet	249	700	347	12.327	56	1.135	98	781	6.554
12-Castellgalí	3.542	1280	385	194.328	3600	1389	465	238.567	216.448
<b>Riu Llobregat</b>									
13-Balsareny	6.800	700	38	30.922	4280	808	46	27.682	29.302
14-Riera de Conangle	4,3	28900	4.800	2.940	3	17.500	4969	2.124	2.532
15-Torrente de Soldevila	104	850	117	1.725	36	1.050	140	709	1.217
16-Sallent	6.800	1121	125	121.029	4280	1.200	198	120.734	120.882
17-Surgència	0,25	97000	35.096	1.250	0,1	103.000	33771	481	866
18-Torrent Mas de les Coves	5	16400	3.708	2.642	2	23.000	6780	2.173	2.408
19-Riera Gavarresa	536	1970	610	46.512	920	1.949	315	41.254	43.883
20-Riera de Calders	488	730	29	2.024	318	793	32	1.457	1.741
21-Navarcles	7.200	1100	191	195.333	7550	1.280	172	184.606	189.970
22-Riu d'Or	105	2900	2.911	43.545	56	20.000	5529	44.096	43.821
23-Pont de Vilomara	8300	1200	225	265.700	8700	1.390	200	248.054	256.877
24-Castellbell i El Vilar	10.533	1274	272	408.613	10940	1228	300	468.298	438.456
25-Riu Anoia a Martorell	500	3020	445	31.700	500	2508	425	30.240	30.970
26-Sant Joan Despí	8.960	1005	275	351.461	9650	975	341	663.891	507.676
27-Canal de la dedreta	1.500	1005	275	58.838	1500	975	275	58.838	58.838
28-Riu Llobregat al mar Mediterrani				410.300				722.729	566.515

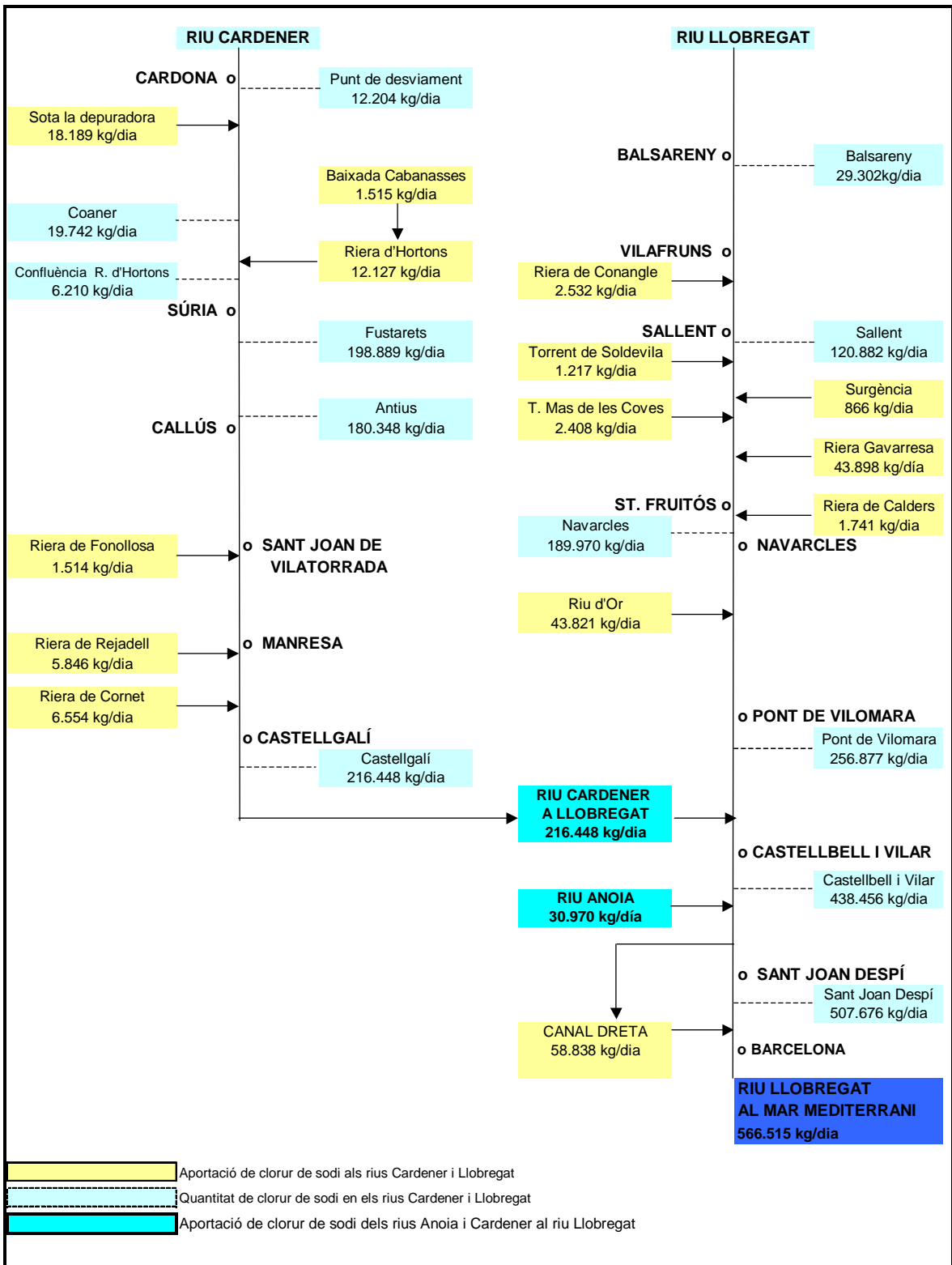


Figura 8.2. Balanç promig en sal (2003-04) als rius Cardener i Llobregat i aportació al Mar Mediterrani.

A la figura 8.2 es presenta un gràfic sobre l'evolució del contingut en sal (clorur de sodi) en els rius Cardener i Llobregat, les aportacions realitzades per rieres, torrents i surgències de l'entorn d'ambdós rius, i l'aportació final de sal del riu Llobregat al mar Mediterrani.

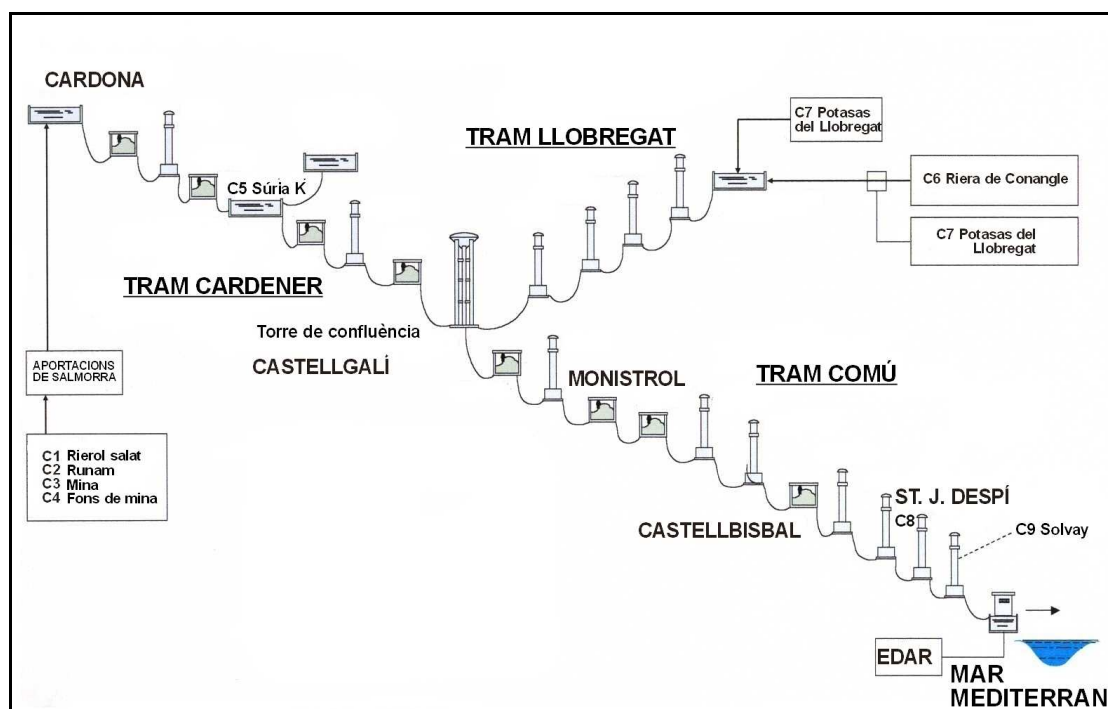


Figura 8.3. Esquema del col·lector de salmorres que recull les aportacions salines de la zona de Cardona i Súria pel tram del riu Cardener, i de la zona de Balsareny i Sallent pel tram del riu Llobregat, confluint els dos trams a Castellgalí. (Segons AGBAR 2005, modificat).

Tenint en compte que bona part de la sal que flueix per la conca del Llobregat són transportades pel *col·lector de salmorres*, s'ha avaluat el contingut en sal d'alguns punts del seu trajecte, així com també la seva aportació al mar Mediterrani. A la figura 8.3 s'indiquen els punts seleccionats: pel tram del riu Cardener les aportacions al col·lector provenen del rierol salat, el runam en actiu, la mina i el fons de mina de Cardona; i pel tram del riu Llobregat les aportacions provenen de



Potasses del Llobregat a Sallent i de la riera de Conangle. I a la taula 8.2, es mostra el contingut en sal (clorur de sodi) de cadascun dels punts seleccionats al col·lector.

**Taula 8.2. Aportació salina del col·lector de salmorres (Dades facilitades per AGBAR).**

<b>PUNTS D'APORTACIÓ AL COL·LECTOR</b>	<b>Campanya 2003 NaCl Tm/dia</b>	<b>Campanya 2004 NaCl Tm/dia</b>	<b>Promig 2003-04 NaCl Tm/dia</b>
<b>Conca del riu Cardener</b>			
C1-Rierol salat (Cardona)	78,0	29,2	53,6
C2-Runam en actiu (Cardona)	11,0	10,3	10,7
C3-Mina de Cardona	170,5	195,7	183,1
C4-Fons de mina (Cardona)	277,5	333,0	305,3
C5-Suria K	738,5	809,0	552,5
<b>Conca del riu Llobregat</b>			
C6-Riera de Conangle	15,5	13,0	14,3
C7-Potases del Llobregat	558,0	600,0	579,0
C8-Sant Joan Despí	1771,0	1930,0	<b>1850,5</b>
C9-Solvay	105,6	126,8	116,2

Tal i com s'observa a la figura 8.2, la concentració en clorurs dels rius Cardener i Llobregat experimenta un increment considerable passades les zones mineres de Cardona, Súria i Sallent, tot i el benefici que comporta la posada en funcionament del *col·lector de salmorres*. La major aportació de sal que rep el riu Llobregat prové del seu principal tributari el riu Cardener, tal i com mostren els resultats obtinguts abans i després de la seva confluència a Castellgalí. L'altra aportació significativa prové de la zona minera de Sallent. També s'observa a la taula 8.1 que el riu Llobregat al seu pas per Sant Despí supera la concentració límit de 250 mg Cl/L (Real Decreto 140/2003).

Si es prenen els valors promig de les campanyes realitzades durant els anys 2003 i 2004, els resultats obtinguts mostren que la conca del riu Llobregat aporta al mar Mediterrani un total en sal d'unes 2417 Tm NaCl/dia, distribuïdes de la següent manera: pel *col·lector de salmorres* flueixen aproximadament 1850,5 Tm NaCl/dia i pel riu Llobregat aproximadament 566,5 Tm NaCl/dia. Per tant, la proporció de sal que aporta el riu Llobregat al mar Mediterrani representa aproximadament el 23% del total que flueix per la conca del Llobregat, i la resta, el 77%, hi arriba a través del *col·lector de salmorres*.

## **8.5 CONCLUSIONS**

Del balanç de salinitat realitzat durant els anys 2003 i 2004 en la conca del riu Llobregat en podem extreure les següents conclusions:

1. La concentració de clorurs en la conca del Llobregat és alta, supera la concentració límit de 250 mg Cl/L (Real Decreto 140/2003) en el promig anual a Sant Joan Despí.
2. La concentració en clorurs dels rius Cardener i Llobregat experimenta un increment considerable passades les zones mineres de Cardona, Súria i Sallent, tot i el benefici que comporta la posada en funcionament del *col·lector de salmorres*. El promig en sal obtingut en aquests dos anys d'estudi mostra que aproximadament el col·lector aporta un 77% del contingut en sal de la conca al mar i la resta, el 23%, flueix pel riu Llobregat.

3. La major aportació de sal que rep el riu Llobregat prové del seu principal tributari el riu Cardener, tal i com mostren els resultats obtinguts abans i després de la seva confluència a Castellgalí. L'altra aportació significativa prové de la zona minera de Sallent.

4. Els resultats obtinguts mostren que la conca del riu Llobregat aporta al mar Mediterrani un total en sal d'unes 2417 Tm NaCl/dia, distribuïdes de la següent manera: pel col·lector flueixen aproximadament 1850,5 Tm NaCl/dia i pel riu Llobregat aproximadament 566,5 Tm NaCl/dia.

## **9. UTILITZACIÓ DE TRAÇADORS ISOTÒPICS**

---



## **9.1 INTRODUCCIÓ**

La geoquímica isotòpica és una eina útil en estudis ambientals ja que la composició isotòpica de la majoria de compostos, entre ells el sofre (S), l'oxigen (O) i el deuteri(D), no està afectada pels processos de dilució, absorció, adsorció, dispersió per transport, etc. Per aquest motiu, en múltiples ocasions els isòtops estables són uns excel·lents traçadors de l'origen de l'aigua i dels soluts, permeten diferenciar entre orígens naturals i antròpics, i fins i tot entre diferents orígens antròpics. A més, els isòtops radioactius com el triti i el  $^{14}\text{C}$ , entre altres, són una potent eina geocronològica.

L'ús de la geoquímica isotòpica en hidrogeologia subterrània i superficial, no és recent, ja que s'ha usat al llarg de dècades la composició de la molècula de l'aigua per tal de conèixer la font de recarrega, les taxes d'evaporació, entre altres (Custodio i Llamas, 1981; Clark i Fritz, 1997). En els darrers anys, ha augmentat el desenvolupament de les tècniques d'anàlisi isotòpic amb noves metodologies basades en tècniques de flux continu que han permès la realització d'anàlisis isotòpics de  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ,  $^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ,  $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ ,  $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ ,  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , etc. de manera rutinària. Aquest fet, ha comportat l'increment de la seva utilització en estudis ambientals sobre l'origen de la contaminació, i sobre els processos d'atenuació natural i induïda de la contaminació (Wiendemeier et al., 1998; Wiendemeier et al., 1999; Vitòria et al., 2003).

La composició isotòpica d'un determinat element es mesura mitjançant la relació ( $^{\text{A}}\text{X} / ^{\text{A}'}\text{X}$ ) que hi ha entre l'isòtop menys abundant ( $^{\text{A}}\text{X}$ ) i el més abundant ( $^{\text{A}'}\text{X}$ )

d'aquest element comparada amb un estàndard de referència, que en el cas del sofre és el VCDT (Vienna Canyon Diablo Triolite) que té una relació de  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  de  $4,5005 \times 10^{-2}$  considerant l'abundància terrestre (Faure, 1986). La composició isotòpica es coneix com a desviació isotòpica i s'expressa en forma de  $\delta$ , la qual es mesura en ‰:

$$\delta (\text{‰}) = \left[ \frac{\left( \frac{^A X}{^A' X} \right)_{\text{mostra}} - \left( \frac{^A X}{^A' X} \right)_{\text{estàndard}}}{\left( \frac{^A X}{^A' X} \right)_{\text{estàndard}}} \right] \times 10^3$$

De tal manera que els valors positius indiquen que la mostra està enriquida en l'isòtop menys abundant, i si el valor és negatiu està empobrida en aquest, sempre respecte a l'estàndard de referència.

El sulfat dissolt a les aigües pot tenir diferents orígens: 1. per la dissolució de sulfats o sulfurs presents en el substrat geològic de la conca; 2. per contribució meteòrica ja sigui com a deposició seca o dissolta a l'aigua de pluja de sulfat procedent de l'aerosol marí o sulfat secundari procedent de l'oxidació del  $\text{SO}_2$  atmosfèric; i 3. per fonts antropogèniques de sofre com poden ser els fertilitzants agrícoles, lixiviats industrials (centrals tèrmiques, mineria, ...), etc.

La composició isotòpica del sulfat dissolt a les aigües, ha permès determinar en alguns casos que el sulfat procedeix de la interacció de les aigües amb les roques regionals (Longinelli i Cortecci, 1970; Hitchon i Krouse, 1972; Ivanov, 1983; Longinelli i Edmond, 1983; Cameron et al., 1995). En els anys 70, es va iniciar

l'estudi conjunt dels isòtops de la molècula del sulfat dissolt (S i O), ja que al tractar-se d'una molècula bi-isotòpica, l'ús conjunt dels dos isòtops permet una millor caracterització de les fonts del sulfat dissolt a les aigües (Grasby et al., 1997).

Diversos autors han observat que la composició isotòpica del sofre i de l'oxigen del sulfat dissolt en les aigües poden actuar com a traçadors per determinar l'origen natural o antròpic de la seva salinitat (Hitchon i Krouse, 1972; Ivanov, 1983; Longinelli i Edmond, 1983; Cameron et al., 1995; Otero, 2004; Otero et al., 2007). Altres autors han utilitzat la composició isotòpica del sulfat per identificar fonts antropogèniques (Williams et al., 1995; de Caritat et al., 1997; Fitzhugh et al., 2001; Otero i Soler, 2002; Otero, 2004; Puig et al., 2008) o per cercar fonts de contaminació (Yang et al., 1996; Ardoni-Braccessi et al., 1998; Cortecci et al., 2002; Otero et al., 2007). També el fet que els processos de sulfato reducció donin lloc a un important fraccionament isotòpic del sofre i de l'oxigen del sulfat, ha permès a altres autors utilitzar la composició isotòpica del sulfat per determinar l'existència d'aquests processos en aigües subterrànies (Ingri et al., 1997; Soler et al., 1998; Mörth et al., 1999).

En aquest treball s'aplica aquesta metodologia a la conca del riu Llobregat, a fi d'esbrinar l'origen de la salinitat de les seves aigües, i en concret la procedència dels clorurs. Per assolir aquest objectiu, es determina l'origen del sulfat a partir de la composició isotòpica del sulfat i, posteriorment de manera indirecta mitjançant la relació  $Cl/SO_4$ , s'aproximen les fonts de procedència dels clorurs dissolts.



## 9.2 ANTECEDENTS

Geològicament la zona estudiada és constituïda per materials sedimentaris de l'Eocè superior, sedimentats en ambients marins i continentals amb una formació evaporítica transicional entre els dos ambients. La sèrie estratigràfica, és representada, de base a sostre, per un primer tram d'anhidrita basal situat sobre margues marines, sobre el que descansa un tram d'halita anomenada “sal de mur”, un tram de sals potàssiques (zona beneficiada per la mineria) i, finalment, la sèrie acaba amb un tram d'halita anomenada “sal de sostre”, sobre el qual es dipositen els materials de l'Oligocè constituïts per alternances de materials silícic - clàstics i guixos (Pueyo, 1974).

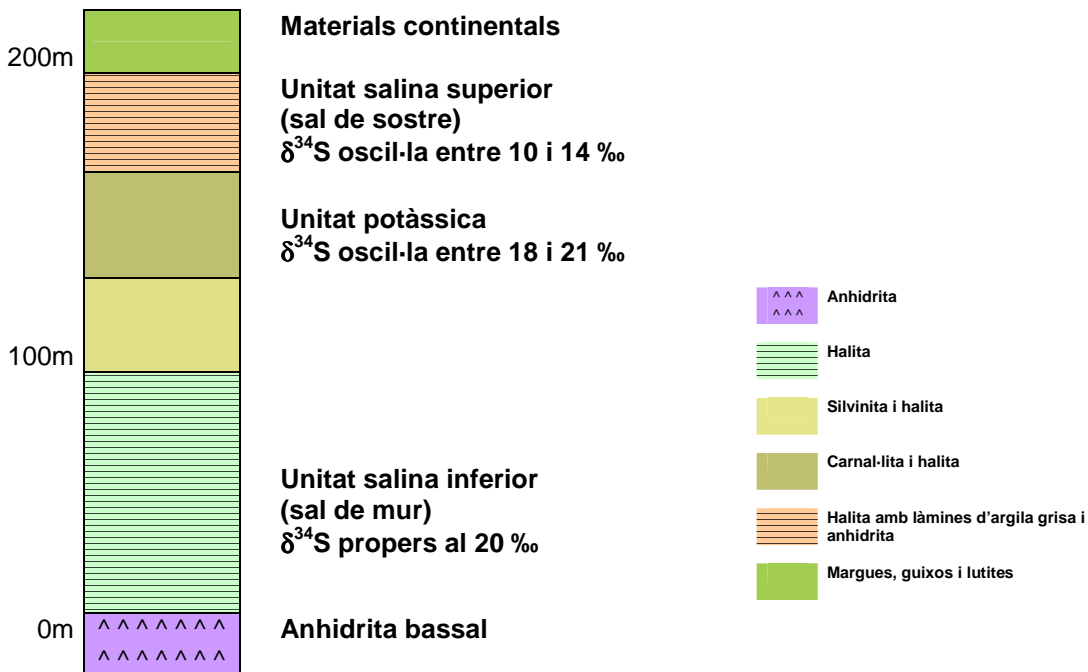


Figura 9.1. Columna estratigràfica sintètica sobre la que s'indica la composició isotòpica dels sulfats de la formació evaporítica de l'Eocè superior de la zona estudiada (Dades de Taberner et al., 2000).

La composició isotòpica dels sulfats (guix i anhidrita) de la formació evaporítica de l'Eocè superior (Taberner et al., 2000), mostra una variació de la  $\delta^{34}\text{S}$  des de valors propers al 20‰ a la *sal de mur* fins valors de 10-14 ‰ a la *sal de sostre*. La variació és deguda a la progressiva restricció de la conca Terciària, que comportà un progressiu control del sulfat de la conca per les aportacions d'aigües continentals amb sulfat provinent de l'erosió dels sulfats triàsics aflorants a les terres emergides en aquells temps geològics (Ayora et al., 1995; Cendon, 1999; Taberner et al., 2000). Així, la composició isotòpica dels sulfats del tram de les sals potàssiques oscil·la al voltant del valor del mar Terciari, entre 18 i 21‰, mentre que els sulfats associats a la part alta de la sal de sostre, corresponents al reciclatge dels afloraments de guixos Triàsics, presenten valors compresos entre 10 i 14‰ (Figura 9.1).

La caracterització i modelació de l'evolució geològica de la conca potàssica, realitzada per Ayora et al. (1995) i Cendón (1999), demostra que la composició isotòpica del sulfat del nivell de potasses (nivell explotat per les empreses mineres,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = +20$  ‰ i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = +9$  ‰) és clarament diferent de la dels nivells superiors de la sèrie ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = +12,7$ ‰ i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = +15,5$ ‰). Basant-se en aquesta diferent composició isotòpica del sulfat, Otero i Soler (2002, 2003), demostren que, a partir de la composició isotòpica del sulfat dissolt a les aigües de fonts i surgències salines de la conca del riu Llobregat, es pot discriminar l'origen del sulfat entre aquell que prové de la interacció natural, lixiviats miners i fertilitzants agrícoles. En aquest sentit, aquests autors realitzen un estudi de la composició química i isotòpica dels lixiviats miners i de fonts salines d'origen natural,

determinant que els lixiviats dels runams miners presenten valors isotòpics coherents amb els valors del nivell de potasses indicats per Ayora et al. (1995) i Cendón (1999). Otero i Soler (2002, 2003), també determinen que la salinitat d'algunes de les surgències salines de la conca son clarament mineres, i confirmen la utilitat dels isòtops de sofre i oxigen del sulfat dissolt per determinar l'origen natural o antròpic de les aigües superficials i subterrànies de la Conca Potàssica Catalana. Aquests mateixos autors indiquen que aquesta metodologia pot ser utilitzada a tota la conca, amb l'excepció de les rodalies de Cardona, ja que en el diapir de Cardona és l'únic indret on aflora el nivell potàssic en superfície, per tant, els valors isotòpics dels runams salins i de les sals aflorants són coincidents en aquest indret. De la mateixa manera a Súrria a l'entorn del runam de Cabanasses, com que aquest està format per materials extrets de les capes superiors de la unitat evaporítica (sal de sostre), els valors isotòpics dels lixiviats d'aquest runam són coincidents amb els valors isotòpics naturals. Soler et al. (2006), de manera indirecta a partir dels compostos orgànics (alcohols terpènics, entre altres) utilitzats en el procés de flotació mineral i presents als runams salins, realitzen un seguiment de les diferents surgències salines a la conca potàssica Catalana, observant la presència d'alguns d'aquests compostos a les aigües, confirmant l'origen miner de diverses surgències salines, algunes coincidents amb les estudiades per Otero i Soler (2002, 2003).

Otero (2004) i Otero et al. (2007), realitzen un estudi general de tota la conca del riu Llobregat al llarg de dos anys hídrics, a partir de dades químiques i isotòpiques, posant de manifest que el sulfat dissolt a les aigües de la conca té el

seu origen principal en la interacció natural amb les evaporites aflorants, en els aportats antròpics dels runams miners i en les aigües de retorn agrícoles. Antich et al. (2002), a partir de la relació isotòpica de l'estrónci ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) dissolt a les aigües del riu Cardener, posen en evidència el paper que juguen els fertilitzants agrícoles en el quimisme de les aigües, així com l'evolució estacional dels fertilitzants a les aigües superficials de la conca. Aquesta influència estacional dels fertilitzants també ha estat observada a partir de la composició isotòpica del sulfat per Otero, 2004 i Otero et al. 2007.

### **9.3 ZONA EN ESTUDI**

Tal i com es descriu en el capítol 6, la zona estudiada comprèn:

- Al *riu Cardener* des de Cardona fins Antius, on s'inclouen també les aportacions de rieres i torrents de l'entorn, juntament amb els lixiviats procedents dels runams salins de les mines de Cardona i Súria. Els punts de mostreigs realitzats al riu Cardener són: 100 (Cardona), 215 (Confluència amb la riera d'Hortons), 240 (Fustarets), 247 (Antius). Els punts de mostreigs d'afluents i altres aportacions al riu Cardener són: 182 (Sota la depuradora de Cardona), 253 (Baixada de Cabanassas) i 262 (Riera d'Hortons). I un punt de mostreig en el runam vell de Cardona, 160.

- Al *riu Llobregat* des de Balsareny fins Navarcles, on s'inclouen les aportacions de rieres i torrents de l'entorn, juntament amb els lixiviats dels runams salins de les mines de Sallent. Els punts de mostreig realitzats directament al riu Llobregat són: 300 (Balsareny), 318 (Sallent) i 352 (Navarcles). Els punts de mostreig

d'afluents al riu Llobregat són: 315 (Riera de Conangle), 366 (torrent Mas de les Coves), 379 (torrent de Soldevila) i 397 (Riu d'Or). Els punts de mostreig corresponents a les escorrenties dels runams salins són: 310 (runam de Vilafruns) i 360, 377 i 378 (runam del Cogulló). També s'ha considerat adient prendre mostres d'una surgència situada sota el runam de la Botjosa i molt a prop del riu Llobregat (325).

Les campanyes de mostreig realitzades es troben detallades al capítol n. 6, així com també la localització dels punts de mostreig recollida en la taula 6.1 del mateix capítol.

#### **9.4 METODOLOGIA I ANÀLISI**

El treball experimental s'inicia amb la presa de mostres en els punts de mostreig prèviament seleccionats. L'aigua s'ha recollit en envasos de plàstic netejats amb àcid nítric suprapur diluït i esbandits amb aigua destil·lada. Els paràmetres de pH, conductivitat i el cabal han estat determinats "in situ". Un cop al laboratori, les mostres s'han filtrat amb una membrana de 0,45 µm de porositat i s'han emmagatzemat al frigorífic a una temperatura de 4°C. Posteriorment, les mostres s'han acidificat a pH inferior a 2, s'han portat a ebullició per eliminar els carbonats i bicarbonats existents en forma de diòxid de carboni i, seguidament, s'ha afegit BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0,16 M) en excés per precipitar el sulfat dissolt en forma de BaSO<sub>4</sub> el qual s'ha deixat decantar. Tot seguit, s'ha filtrat amb membrana de 3 µm de porositat en una rampa de buit i, s'ha netejat el BaSO<sub>4</sub> precipitat amb aigua Milli-Q per eliminar els ions clorur que queden en excés. El precipitat s'ha assecat en una

estufa a 110°C durant 12 hores per eliminar tota l'aigua existent i, s'ha reservat en un vial fins a la realització de l'anàlisi. El procés d'extracció del sulfat dissolt s'ha realitzat als laboratoris del Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient de la Universitat de Barcelona (U.B.). La determinació de la composició isotòpica del sofre i de l'oxigen del sulfat s'ha realitzat per espectrometria de masses de relació isotòpica. En concret, la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  s'ha determinat mitjançant anàlisi elemental acoblada a un espectròmetre de masses de relació isotòpica (EA-IRMS), en un analitzador elemental Carlo Erba 1108 acoblat a un espectròmetre de masses de relació isotòpica Delta C Finnigan MAT, dels Serveis Científic Tècnics de la Universitat de Barcelona (U.B.). La  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  s'ha determinat mitjançant un analitzador elemental termoquímic (piròlisis) Thermo Quest Finnigan acoblat a un espectròmetre de masses de relació isotòpica Delta C Finnigan MAT (TC/EA-IRMS), dels Serveis Científic Tècnics de la U.B.

La metodologia emprada per determinar la composició isotòpica del sofre i de l'oxigen del sulfat dissolt en l'aigua es recull de manera detallada en el capítol 5.

## **9.5 RESULTATS I DISCUSSIÓ**

Els resultats obtinguts de la composició isotòpica del sofre i de l'oxigen del sulfat dissolt en l'aigua de les mostres analitzades, es recullen en la taula 9.1. En aquest apartat, mitjançant aquests valors, es pretén discernir fins a quin punt l'aportació antròpica és la principal causa de la salinitat de la conca del Llobregat.

**Taula 9.1. Valors obtinguts de la  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfat dissolt. (Campanyes E03, H03 i T04).**

PUNTS DE REFERÈNCIA	Punts de mostreig	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$			$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$		
		E03	H03	T04	E03	H03	T04
<b>ZONA RIU CARDENER</b>							
<b>Riu Cardener- Cardona</b>							
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	11,13	10,40	14,10	10,94	9,86	11,67
Sota runam vell de Cardona	<b>160</b>	nd.	20,40	20,28	n.d.	10,99	12,85
Sota diputadora-CARDONA	<b>182</b>	15,56	15,50	17,45	8,5	8,63	9,31
<b>Riu Cardener- Súria</b>							
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	10,44	4,20	11,31	12,19	8,85	13,07
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	11,26	8,50	11,71	11,4	10,20	8,48
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	11,14	9,10	12,16	12,08	9,29	14,76
Baixada runam de Cabanasses.	<b>253</b>	12,90	10,60	n.d.	9,9	9,00	n.d.
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	8,03	4,30	7,58	12,55	8,26	13,33
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>							
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>							
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	7,48	6,10	7,26	10,4	9,32	10,58
Escolament runam Vilaforns	<b>310</b>	n.d.	19,40	19,02	n.d.	9,55	10,79
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	9,23	5,80	9,39	12,34	13,42	9,09
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>							
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	8,09	6,20	7,75	10,7	9,49	11,51
Surgència sota roques	<b>325</b>	17,19	17,30	17,48	10,5	10,00	8,94
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	7,71	5,80	6,25	9,41	10,19	10,38
T. Mas de les Coves-Aigües amunt	<b>360</b>	18,07	18,30	n.d.	8,37	9,29	
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	13,32	12,10	14,27	12,47	12,46	10,85
T de Soldevila-Sota runam d'El Cogulló	<b>377</b>	n.d.	18,60	18,41	n.d.	9,24	10,27
T de Soldevila-Passat Valldòria	<b>378</b>	17,82	15,20	17,89	8,99	9,07	10,56
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	7,35	6,00	9,42	9,72	9,01	12,83
<b>Riu d'Or</b>							
Riu d'Or-Casa Burgaroles	<b>390</b>	7,57	6,00	6,22	13,5	12,35	12,23
Riu d'Or-Poligon industrial Sanpedor	<b>397</b>	12,27	9,40	9,26	12,48	12,00	11,20

n.d. no determinat

Per començar, es compara la coherència de resultats amb els obtinguts per altres autors (Otero, 2004; Otero et al., 2007) en la mateixa zona d'estudi, tot seguit s'avaluen les possibles variacions estacionals de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  i, finalment, s'interpreta l'origen de la salinitat de les aigües dels rius Cardener i Llobregat, en el tram estudiat.

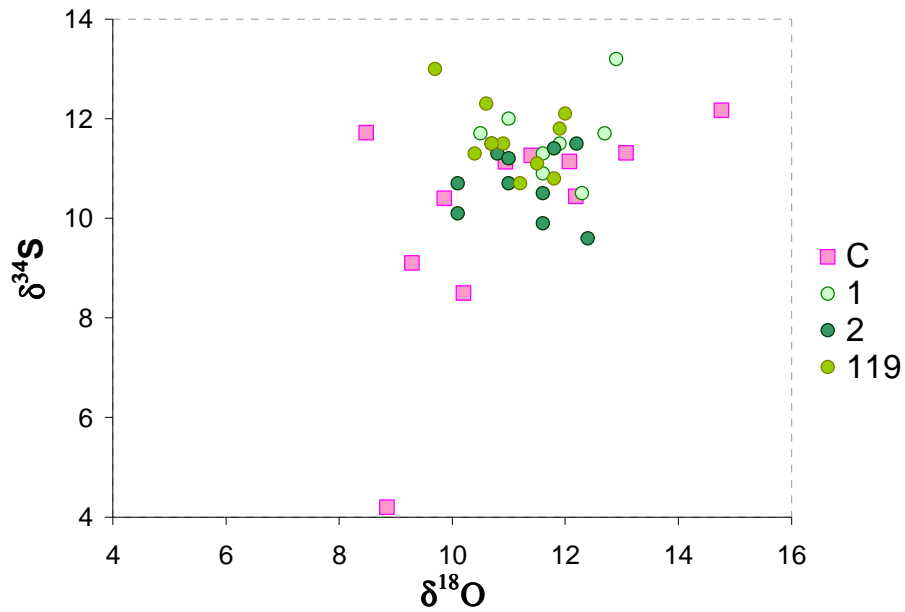


Figura 9.2. Valors de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  respecte de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  del sulfat dissolt. Es representen els valors obtinguts en la zona del riu Cardener (C) i els punts de mostreig 1 (Cardona), 2 (Castellgalí) i 119 (Antius) d'Otero (2004) corresponents al mateix tram de riu estudiat.

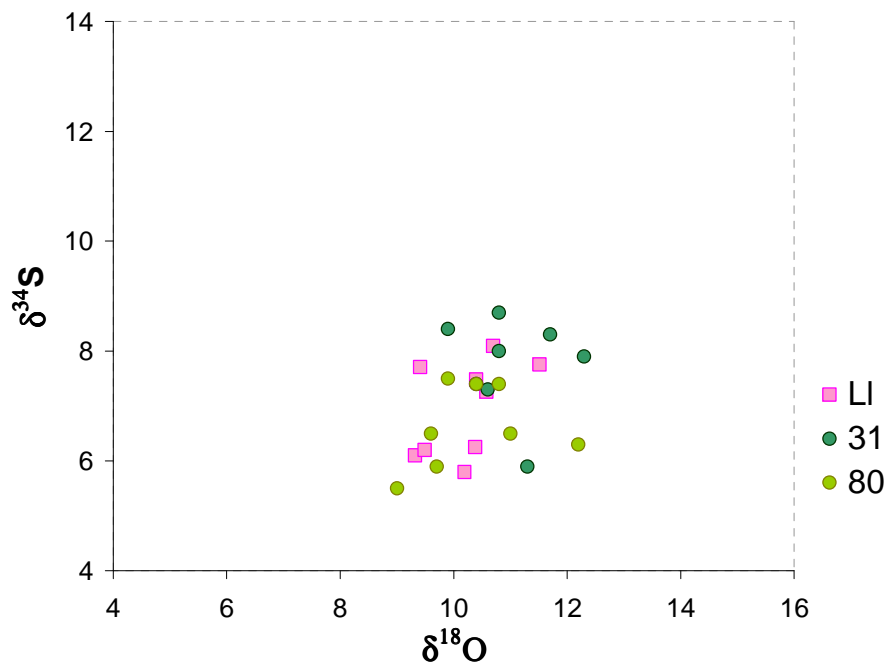


Figura 9.3. Valors de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  respecte de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  del sulfat dissolt. Es representen els valors obtinguts al tram del riu Llobregat (LI) i els punts de mostreig 31 (Balsareny) i 80 (Pont de Vilomara) d'Otero (2004).



La  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  del sulfat dissolt a les aigües del riu Cardener oscil·len entre  $10,5\pm 2,4$  i  $11,1\pm 1,8$ , respectivament. Exceptuant els resultats obtinguts en la campanya d'hivern (Taula 9.1) en què s'obtenen valors de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  baixos, la resta són coherents amb els trobats per Otero (2004) que oscil·len entre  $11,3\pm 0,8$  i  $11,3\pm 0,8$  respectivament, tal i com pot observar-se a la figura 9.2. De manera similar, el sulfat dissolt a les aigües del riu Llobregat presenta una composició isotòpica coherent, dins els rangs d'error, amb els trobats per Otero (2004) i Otero et al. (2007), tal i com pot observar-se a la figura 9.3. En aquest cas, els valors obtinguts de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  en el tram de riu estudiat oscil·len entre  $7,0\pm 0,9$  i  $10,2\pm 0,7$  respectivament, que concorden amb els d'Otero (2004) i Otero et al. (2007) que oscil·len entre  $7,2\pm 1,0$  i  $10,7\pm 0,9$ .

A les figures 9.4 i 9.5, es mostra l'evolució de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ , aigües avall als rius Cardener i Llobregat, així com també les entrades dels tributaris en ambdós rius. L'evolució de la composició de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  aigües avall del riu Llobregat no mostra canvis significatius, malgrat les entrades de sulfat amb composicions isotòpiques molt diferents (punts 325 i 366). El cabal i la concentració en sulfats que aporten les aigües del torrent Mas de les Coves (366) i de la surgència (325) al riu Llobregat, en cap de les tres campanyes realitzades representa un increment superior al 1% en massa del sulfat. Aquests aports al riu de una massa de sulfat poc significativa respecte a la massa de sulfat del riu Llobregat, permet explicar que la composició isotòpica d'aquest presenti canvis molt petits o insignificants.

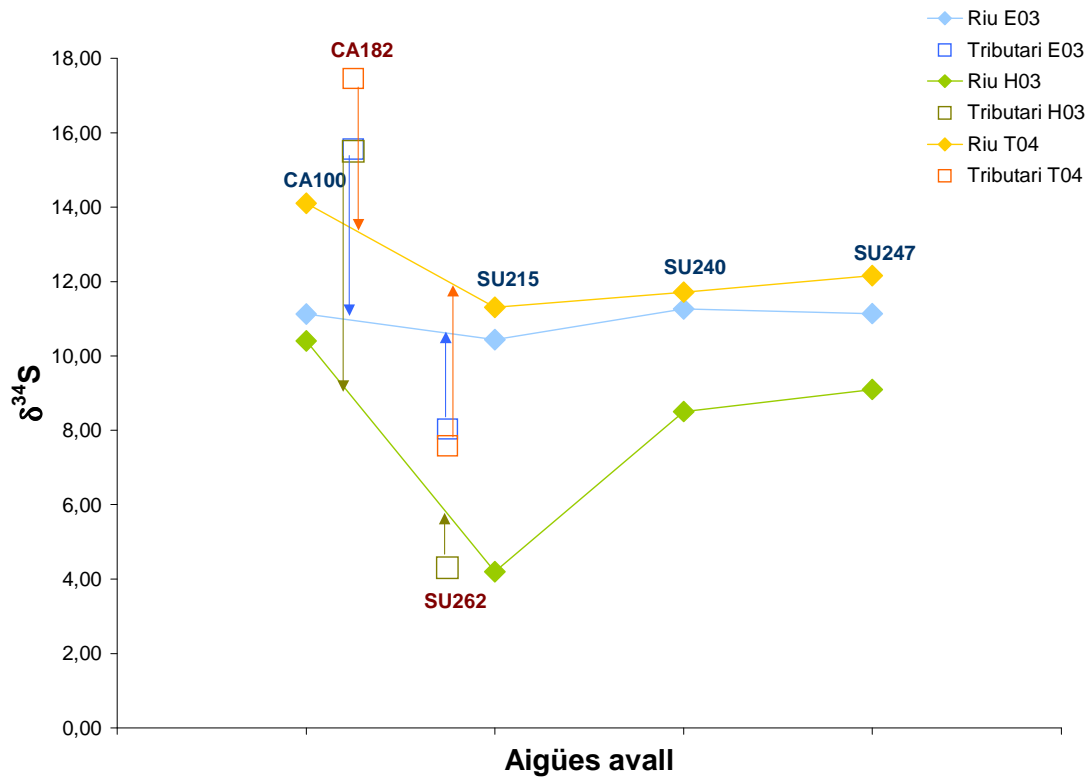


Figura 9.4. Evolució de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  al riu Cardener aigües avall.

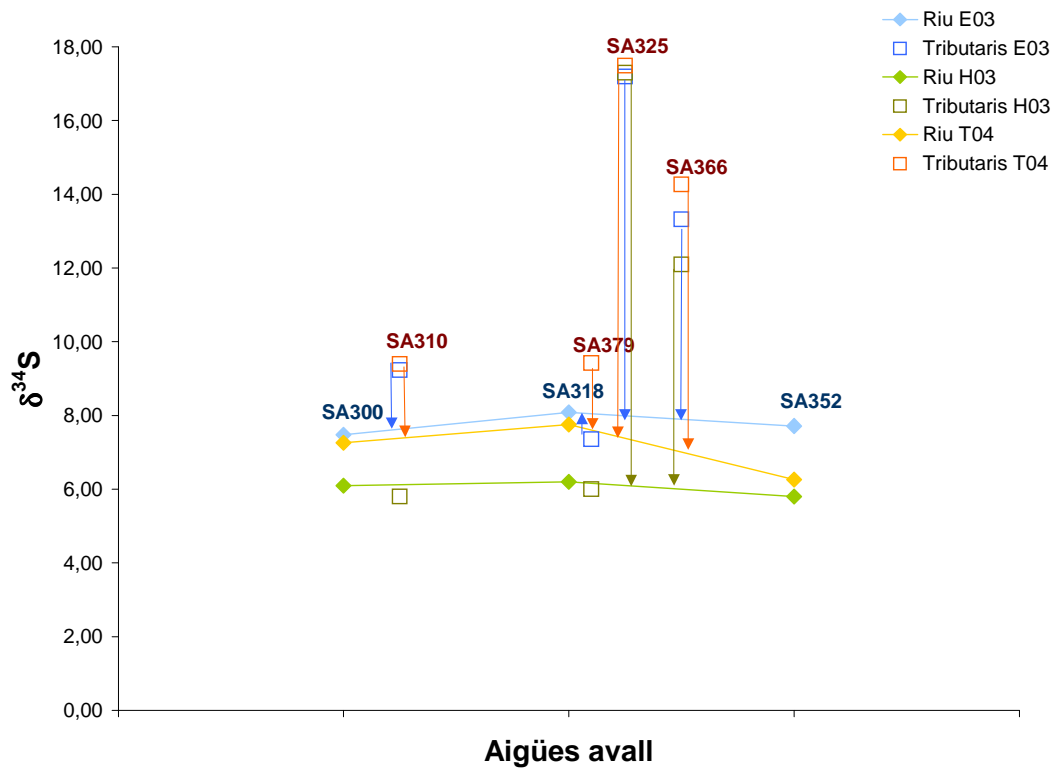


Figura 9.5. Evolució de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  al riu Llobregat aigües avall.

En el cas del riu Cardener, aquest presenta una evolució aigües avall cap a valors menors, excepte la campanya d'estiu (E03). Tot i que s'observa una davallada del valor de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  a partir de la incorporació de la riera d'Hortons (262) al riu, no queda justificada per la contribució del sulfat que aporta aquesta riera, ja que representa un increment del  $12\pm 4\%$  en massa de sulfat.

També es pot observar que la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  varia d'una campanya de mostreig a l'altra, mostrant un comportament estacional similar al descrit per Otero (2004) per a tota la conca del Llobregat. Els valors de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  més baixos s'obtenen en la campanya d'hivern a tots els punts de mostreig amb l'excepció del punt 325 (surgència) que mostra un valor estable al llarg de tot l'any. Segons Otero (2004) i Otero et al. (2007), la davallada de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  en els períodes d'hivern, és deguda a l'entrada al riu de sulfat de composició isotòpica més lleugera procedent del sulfat present als fertilitzants. Malgrat que el sulfat no és un component essencial dels fertilitzants agroquímics, cal remarcar que alguns dels utilitzats són sulfats (amònics, potàssics, etc) amb prop d'un 50% atòmic de sulfat (Otero et al., 2005). El fet que a la zona d'estudi normalment es fertilitzen els camps en el període comprès entre octubre i març, en funció de les pluges, permet explicar la davallada de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  de manera estacional deguda a la influència dels fertilitzants.

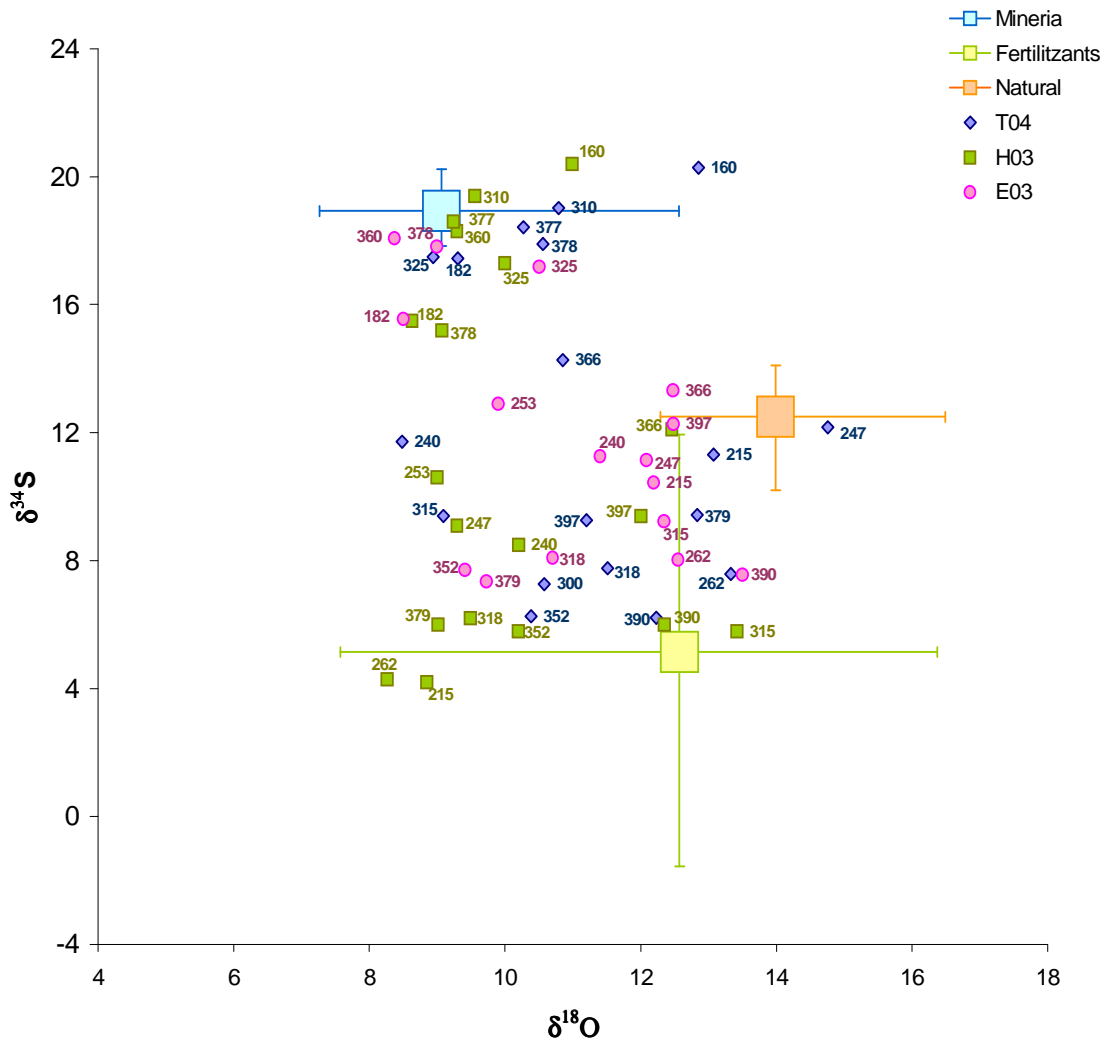


Figura 9.6. Valors de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  amb tres focus possibles de salinització de les aigües: mineria, fertilitzants i salinitat d'origen natural. Termes extrems segons Otero i Soler (2002, 2003), Vitòria et al. (2004) i valors propis.

A la figura 9.6, es representa la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  en front de la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  de les mostres analitzades, juntament amb els valors dels tres focus principals de salinització de les aigües a la conca del riu Llobregat d'acord amb Otero (2004): la mineria amb un valor promig de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}= 18,9\text{‰}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}= 9,1\text{‰}$ , els fertilitzants amb una composició promig de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}= 5,1\text{‰}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}= 12,6\text{‰}$ , i la salinitat natural amb

valors de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = 12,5\text{‰}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = 13,9\text{‰}$  (Taberner et al. 2000; Otero i Soler, 2002, 2003; Vitoria et al. 2004; i valors propis). També es representen els valors màxim i mínim per a cada focus de salinització. Com pot observar-se la totalitat de les mostres estudiades pot ser explicada a partir de la barreja dels tres termes extrems considerats (sulfat d'origen miner, natural i procedent dels fertilitzants), fet que permet definir un model conceptual en el qual el sulfat de les aigües estudiades procedeix principalment dels fertilitzants agrícoles, dels lixiviats miners i de la interacció natural amb el substrat geològic.

Tal i com pot observar-se en la figura 9.6, les mostres amb sulfat majoritàriament procedent dels fertilitzants presenten valors de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  compresos entre 8 i 11‰, valors lleugerament inferiors al valor teòric promig considerat de la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  per als fertilitzants (12,6‰) per Vitòria et al. (2004). Aquest fet pot ser explicat per l'ús en el sector estudiat de fertilitzants específics, com alguns sulfats amònics o alguns fertilitzants NPK en concret (Vitòria et al., 2004).

Si bé la composició isotòpica de sofre del sulfat dissolt d'origen natural (interacció aigua roca) presenta valors intermedis entre els valors del sulfat d'origen miner i agrícola, la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  dels valors naturals mostra valors més elevats que els miners i que els fertilitzants. Per tant, utilitzant juntament els isòtops del sulfat (sofre i oxigen), s'ha de poder diferenciar aquell sulfat procedent de la barreja entre sulfat agrícola i miner, d'aquell d'origen natural.

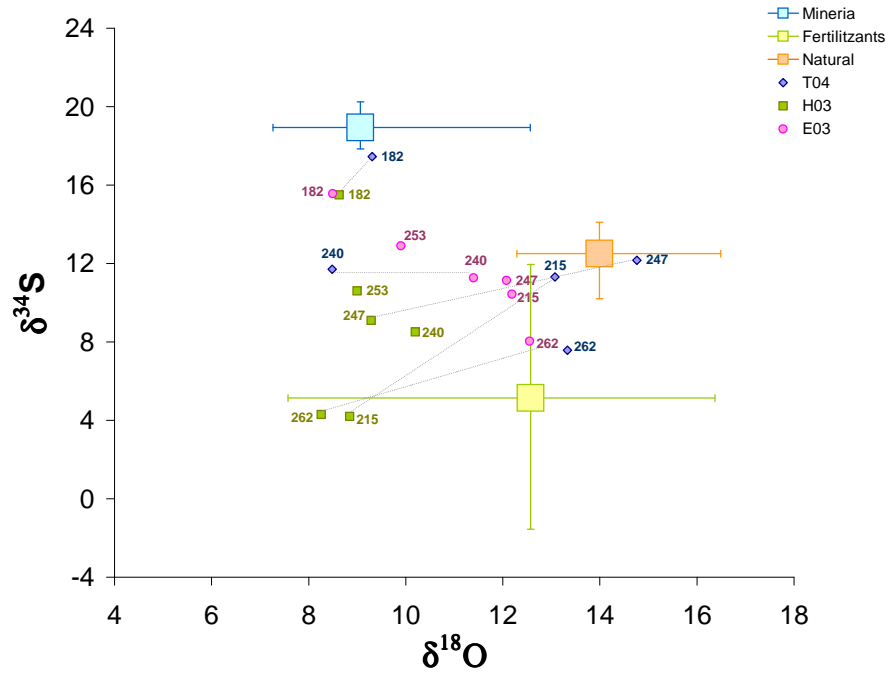


Figura 9.7. Valors de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  dels punts de la zona riu Cardener, juntament amb tres focus possibles de salinització de les aigües: mineria, fertilitzants i salinitat d'origen natural, on es representa l'evolució estacional d'algunes de les mostres.

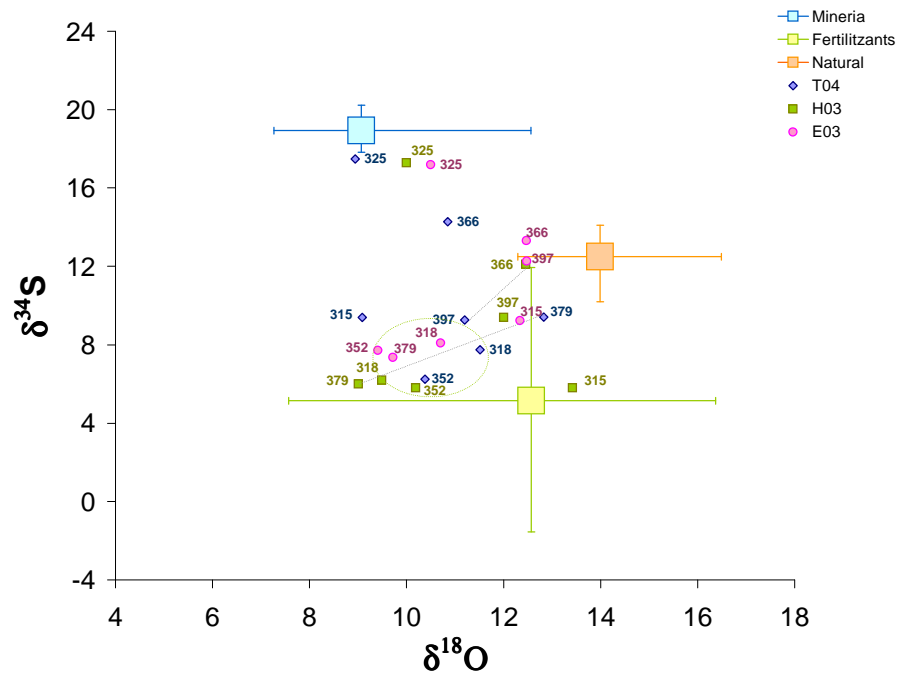


Figura 9.8. Valors de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  dels punts de la zona riu Llobregat, juntament amb tres focus possibles de salinització de les aigües: mineria, fertilitzants i salinitat d'origen natural, on es representa l'evolució estacional d'algunes de les mostres.

A la figura 9.7 es representa l'evolució estacional de les mostres de la zona del riu Cardener. A la riera d'Hortons (262), s'observa en la campanya d'hivern predomini de sulfats procedents dels fertilitzants, i en les campanyes d'estiu i tardor l'increment de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i de la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  indica entrada de sulfats d'origen natural. En aquest punt de mostreig, l'origen del sulfat dissolt prové majoritàriament dels fertilitzants agrícoles i del sulfat natural. En la mateixa línia trobem les mostres del punt 215 al riu Cardener. Pel que fa a la resta de punts estudiats al riu, a Antius (240) i a Fustarets (247), s'observa que a la campanya d'hivern el sulfat prové d'una barreja de sulfats procedents dels fertilitzants i d'origen miner, mentre que estacionalment es pot veure la participació de sulfat natural procedent de la interacció aigua roca.

A la figura 9.8 es representen les mostres de la zona del riu Llobregat. S'observa que els punts 318 (Sallent) i 352 (Navarcles) tenen participació majoritària de sulfats procedents dels fertilitzants. Pel que fa als tributaris al riu Llobregat, el torrent de Soldevila (379) presenta predomini de sulfats procedents dels fertilitzants en les campanyes d'hivern i estiu, i evoluciona en la campanya de tardor cap a sulfats d'origen natural. Així mateix, al riu d'Or (397) s'observa en la campanya d'estiu un increment de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i de la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  que evidencia una evolució cap a sulfats d'origen natural. Si bé el sulfat d'aquest tributari pot ser explicat per una barreja simple entre sulfat de fertilitzants i natural, no pot descartar-se la participació de sulfat d'origen miner. En el cas del torrent de Mas de les Coves (366), es pot observar com el sulfat dissolt a les aigües té un origen mixte a partir de sulfat natural i de lixiviats miners, en concret a la campanya de

tardor es pot observar de manera clara la influència minera. Les mostres de la riera de Conangle (315), si bé les corresponents a les campanyes d'estiu i hivern mostren majoritàriament sulfat d'origen natural i agrícola, en el cas de la mostra de la campanya de tardor, presenta clarament la influència de l'activitat minera.

Seguidament, es fa una aproximació quantitativa als aports relatius de sulfats a la conca a partir del model conceptual prèviament definit. Així la contribució antròpica dels fertilitzants i de la mineria, s'aproxima a partir de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ , per aquelles mostres amb valors de la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  compresos entre 8 i 11‰, mitjançant l'expressió:

$$\delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}_M \cdot f + \delta^{34}\text{S}_F \cdot (1 - f)$$

on la  $\delta^{34}\text{S}$  correspon a la composició isotòpica de la mostra, la  $\delta^{34}\text{S}_M$  correspon al terme extrem de la mineria (18,9‰), i la  $\delta^{34}\text{S}_F$  correspon al terme extrem per als fertilitzants (5,1‰). I  $f$  és la proporció en tant per ú de mescla.

La contribució natural s'aproxima a les mostres amb la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  superior a 11‰, a partir de l'expressió:

$$\delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{M+F} \cdot f + \delta^{18}\text{O}_N \cdot (1 - f)$$

on la  $\delta^{18}\text{O}$  correspon a la composició isotòpica de la mostra, la  $\delta^{18}\text{O}_{M+F}$  correspon al terme extrem per a la mineria i fertilitzants (extrapolat per a cada mostra), i la  $\delta^{18}\text{O}_N$  correspon al terme extrem natural (13,9‰). I  $f$  és la proporció en tant per ú de mescla.



**Taula 9.2. Resultat en percentatge dels sulfats procedents de la mineria (M), natural (N) i dels fertilitzants (F) als rius Cardener, Llobregat i tributaris d'ambdós (Campanyes E03, H03 i T04).**

PUNTS DE REFERÈNCIA	Punts de mostreig	δ34S E03				SO4 (%)				δ34S H03				SO4 (%)				δ34S T04				SO4 (%)			
		M	F	N	N	M	F	N	N	M	F	N	N	M	F	N	N	M	F	N	N				
<b><u>ZONA RIU CARDENER</u></b>																									
<b>Riu Cardener- Cardona</b>																									
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	11,1	0			10,4	0			14,1	0														
Sota deputadora-CARDONA	<b>182</b>	15,6	76	24	n.d.	15,5	75	25	n.d.	17,4	89	11	n.d.												
<b>Riu Cardener- Súria</b>																									
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	10,4	14	23	63	4,2	n.d.	100	n.d.	11,3	7	9	84												
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	11,3	25	30	45	8,5	21	61	18	11,7	48	52	n.d.												
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	11,1	17	22	61	9,1	29	71	n.d.	12,2	n.d.	26	74												
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	8,0	0	69	31	4,3	0	100	n.d.	7,6	n.d.	74	26												
<b><u>ZONA RIU LLOBREGAT</u></b>																									
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>																									
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	7,5	0			6,1	0			7,3	0														
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	9,2	10	23	67	5,8	n.d.	93	7	9,4	31	69	n.d.												
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>																									
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	8,1	15	55	30	6,2	8	92	n.d.	7,8	9	43	48												
Surgència sota roques	<b>325</b>	17,2	87	13	n.d.	17,3	88	12	n.d.	17,5	89	11	n.d.												
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	7,7	19	81	n.d.	5,8	6	76	18	6,3	6	72	22												
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	13,3	18	12	70	12,1	17	16	67	14,3	48	24	28												
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	7,4	15	78	7	6,0	7	93	n.d.	9,4	7	15	78												
Riu d'Or-Polígon industrial Sanpedor	<b>397</b>	12,3	16	14	70	9,4	12	29	59	9,3	18	41	41												

\*No detectat

A la taula 9.2 es recull el resultat en percentatge dels sulfats d'origen miner (M), natural (N) i dels fertilitzants (F) als rius Cardener, Llobregat i tributaris. Com es pot observar, la contribució del sulfat d'origen natural i el procedent dels fertilitzants és majoritària per a un gran nombre de les mostres analitzades, en són excepció les de sota la depuradora de Cardona (182) i les de la surgència salina (325) situada sota el polígon de l'Illa, on s'observa una clara contribució de la mineria. En aquesta taula també es pot observar l'increment del sulfat procedent dels fertilitzants durant la campanya d'hivern, corresponent a l'època de fertilització a la zona d'estudi.

Tot i que la major part de mostres poden interpretar-se com la barreja de sulfats de les tres fonts considerades, cal tenir en compte tres casos especials: sota la depuradora de Cardona (182), la riera d'Hortons (262) i el torrent de Soldevila (379). L'aigua de sota la depuradora de Cardona (182), mostra valors alts de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  en les tres campanyes d'anàlisi realitzades (Fig. 9.7), fet que indica una possible aportació salina procedent de la mineria, o bé dels afloraments naturals del sector, ja que aquest és l'únic indret de tota la conca on el nivell de potasses aflora en superfície i, per tant, els valors isotòpics de l'aflorament natural (diapir de Cardona) i les escombreres és coincident. Tot i que abans del punt de mostreig hi ha una gran zona de camps de conreu, la utilització de fertilitzants és emmascarada pels lixiviats miners i els aports procedents de la interacció natural amb el diapir de Cardona. Pel que fa a la riera d'Hortons (262), s'observa una evolució estacional de sulfats procedents dels fertilitzants cap a sulfats d'origen natural (Fig. 9.7). En aquest punt cal remarcar la possible influència del runam de

Cabanasses que, tal i com ja s'ha esmentat anteriorment, està constituït per materials corresponents al tram alt de la sèrie evaporítica i, per tant, amb un valor de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  igual al natural. En aquesta zona, la composició isotòpica del sulfat dissolt no ens permet discriminar entre salinitat d'origen natural o antròpica procedent del runam. En el cas del torrent de Soldevila (379), s'observa una tendència de les mostres cap a aportes de sulfats d'origen natural i de fertilitzants (Fig 9.8). Tot i que aigües amunt rep els lixiviats del runam del Cogulló, posteriorment aquests són captats per la indústria minera i enviats al col·lector de salmorres, mentre que s'incorpora aigua de procedència incerta al torrent que seria l'analitzada en aquest punt. Per tant, es pot descartar una influència remarcable de la mineria, amb l'excepció d'aquells casos en què accidentalment la captació pel col·lector no sigui completa.

Si bé les dades de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i de la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  indiquen que els fertilitzants són una de les fonts principals de l'origen del sulfat a la conca del riu Llobregat, en cap cas pot explicar l'elevat contingut en clorurs de les seves aigües, ja que els fertilitzants contenen clorurs en percentatges baixos que oscil·len entre un 0,2 i un 16% (Otero et al., 2005), amb un valor mig al voltant del 4%.

S'ha aproximat la font del clorur dissolt a les aigües estudiades, a partir de la proporció de sulfat de cada font i de la relació  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  de les diverses fonts potencials de contaminació o d'aport natural. Segons Otero et al. (2005) la relació  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  dels fertilitzants més emprats a Catalunya és de  $0,33 \pm 0,08$ . Per tal d'aproximar més la relació  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  als valors de la zona de la conca del Llobregat

estudiada, s'han exclòs els fertilitzants propis de la zona del Maresme destinats a la floricultura (Otero et al., 2005), activitat no desenvolupada a la zona d'estudi, obtenint-se una relació de  $0,35\pm 0,17$ . Aquest valor es coincideix, dins els rangs d'error, amb l'obtingut de manera experimental per Otero (2004) en el seu punt d'anàlisi 95 ( $0,40\pm 0,1$ ) de la capçalera del riu Anoia el qual mostra una clara influència agrícola. Amb les proporcions de sulfat obtingudes a partir de les dades isotòpiques i mitjançant la relació  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  dels fertilitzants ( $0,35\pm 0,17$ ), s'ha calculat la quantitat de clorurs que aporten els fertilitzants, i s'ha considerat la resta d'origen natural o bé procedents de la mineria. La proporció de clorurs entre aquestes dues fonts ha estat aproximada amb el percentatge obtingut a partir de la composició isotòpica del sulfat i sabent que la relació  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  per aquestes dues fonts és la mateixa. Els resultats obtinguts es recullen en les taules 9.3, 9.4 i 9.5. A la taula 9.6 es mostra, per a la campanya d'estiu, els aportes de clorurs calculats per als valors màxim, mínim i la mitjana de la relació  $\text{Cl}/\text{SO}_4$ , on poden observar-se que les variacions de la contribució de clorurs d'origen miner son mínimes. Sols s'observen variacions importants al torrent de Soldevila (379), al riu Llobregat a Sallent (318) i a Navarcles (352) entre l'aportació de clorurs procedents dels fertilitzants i d'origen natural.

**Taula 9.3. Resultat aproximat en percentatges dels clorurs procedents dels fertilitzants, de la mineria i d'origen natural als rius Cardener, Llobregat i tributaris d'ambdós (Campanya E03).**

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	<b>Punts de mostreig</b>	<b>SO4 ppm</b>	<b>SO4 kg/dia</b>	<b>Cl ppm</b>	<b>Cl kg/dia</b>	<b>Cl (F) kg/dia</b>	<b>Cl(M) kg/dia</b>	<b>Cl(N) kg/dia</b>	<b>Cl (F) %</b>	<b>Cl(M) %</b>	<b>Cl(N) %</b>
<b><u>ZONA RIU CARDENER</u></b>											
<b>Riu Cardener- Cardona</b>											
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	53	20058	41	171360					<b>0</b>	
Sota diputadora-CARDONA	<b>182</b>	527	1889	4531	16237	186	16052	0	<b>1</b>	<b>99</b>	n.d.
<b>Riu Cardener- Súria</b>											
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	61	1091	101	1815	98	317	1400	<b>6</b>	<b>17</b>	<b>77</b>
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	137	12302	822	73606	1495	25155	46956	<b>3</b>	<b>34</b>	<b>63</b>
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	101	3917	361	13969	341	3035	10593	<b>2</b>	<b>22</b>	<b>76</b>
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	378	102	2107	566	28	0	538	<b>5</b>	<b>0</b>	<b>95</b>
<b><u>ZONA RIU LLOBREGAT</u></b>											
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>											
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	45	21979	42	20550					<b>0</b>	
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	704	32	10089	452	3	59	390	<b>1</b>	<b>13</b>	<b>86</b>
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>											
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	58	28582	128	63078	6367	19179	37533	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>60</b>
Surgència sota roques	<b>325</b>	1793	48	40068	1077	2	1075	0	<b>0</b>	<b>100</b>	n.d.
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	63	40901	215	138378	13354	125024	0	<b>10</b>	<b>90</b>	n.d.
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	1108	149	5294	712	7	148	556	<b>1</b>	<b>21</b>	<b>78</b>
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	166	89	128	69	28	28	13	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>20</b>
Riu d'Or-Poligon industrial Sanpedor	<b>397</b>	392	2217	442	2217	129	379	1709	<b>6</b>	<b>17</b>	<b>77</b>
n.d. no detectat											

Taula 9.4. Resultat aproximat en percentatges dels clorurs procedents dels fertilitzants, de la mineria i d'origen natural als rius Cardener, Llobregat i tributaris d'ambdós (Campanya H03).

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	<b>Punts de mostreig</b>	<b>SO4 ppm</b>	<b>SO4 kg/dia</b>	<b>Cl ppm</b>	<b>Cl kg/dia</b>	<b>Cl (F) kg/dia</b>	<b>Cl(M) kg/dia</b>	<b>Cl(N) kg/dia</b>	<b>Cl (F) %</b>	<b>Cl(M) %</b>	<b>Cl(N) %</b>
<b>ZONA RIU CARDENER</b>											
<b>Riu Cardener- Cardona</b>											
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	80	22346	33	103227					<b>0</b>	
Sota diputadora-CARDONA	<b>182</b>	433	2170	4865	24412	217	24195	0	<b>1</b>	<b>99</b>	<b>n.d.</b>
<b>Riu Cardener- Súria</b>											
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	143	5114	537	19246	2058	0	17188	<b>11</b>	<b>n.d.</b>	<b>89</b>
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	121	10859	485	43457	2649	21960	18847	<b>6</b>	<b>51</b>	<b>43</b>
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	116	20826	418	74933	5958	68975	0	<b>8</b>	<b>92</b>	<b>n.d.</b>
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	136	623	552	2522	250	0	2272	<b>10</b>	<b>n.d.</b>	<b>90</b>
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>											
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>											
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	98	44096	56	25043					<b>0</b>	
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	917	1150	1911	2397	430	0	19667	<b>18</b>	<b>n.d.</b>	<b>82</b>
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>											
R. Llobregat-Sota cinta, polígon IIIa	<b>318</b>	113	50706	134	60036	18782	41254	0	<b>31</b>	<b>69</b>	<b>n.d.</b>
Surgència sota roques	<b>325</b>	1256	56	29958	1342	3	1339	0	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>n.d.</b>
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	122	54856	181	80922	16816	15775	48331	<b>21</b>	<b>19</b>	<b>60</b>
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	845	303	1897	680	19	133	528	<b>3</b>	<b>19</b>	<b>78</b>
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	104	28	92	25	10	15	0	<b>43</b>	<b>57</b>	<b>n.d.</b>
Riu d'Or-Polígon industrial Sanpedor	<b>397</b>	876	5260	7387	44345	603	7597	36146	<b>1</b>	<b>17</b>	<b>82</b>
n.d. no detectat											

Taula 9.5. Resultat aproximat en percentatges dels clorurs procedents dels fertilitzants, de la mineria i d'origen natural als rius Cardener, Llobregat i tributaris d'ambdós (Campanya T04).

<b>PUNTS DE REFERÈNCIA</b>	<b>Punts de mostreig</b>	<b>SO4 ppm</b>	<b>SO4 kg/dia</b>	<b>Cl ppm</b>	<b>Cl kg/dia</b>	<b>Cl (F) kg/dia</b>	<b>Cl(M) kg/dia</b>	<b>Cl(N) kg/dia</b>	<b>Cl (F) %</b>	<b>Cl(M) %</b>	<b>Cl(N) %</b>
<b><u>ZONA RIU CARDENER</u></b>											
<b>Riu Cardener- Cardona</b>											
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>	78	24388	22	78565					<b>0</b>	
Sota diputadora-CARDONA	<b>182</b>	329	1399	7335	31218	61	31157		<b>0</b>	<b>100</b>	<b>n.d.</b>
<b>Riu Cardener- Súria</b>											
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	157	5644	540	19338	207	1549	17583	<b>1</b>	<b>8</b>	<b>91</b>
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	116	10360	392	35107	2177	32930	0	<b>6</b>	<b>94</b>	<b>n.d.</b>
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	128	22884	419	75083	2394	0	72688	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>97</b>
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	339	912	2305	6196	271	0	5924	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>96</b>
<b><u>ZONA RIU LLOBREGAT</u></b>											
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>											
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>	111	36898	68	22643					<b>0</b>	
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	1997	1879	11349	10677	522	10155	0	<b>5</b>	<b>95</b>	<b>n.d.</b>
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>											
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	172	57114	167	55279	9810	7361	38108	<b>18</b>	<b>13</b>	<b>69</b>
Surgència sota roques	<b>325</b>	6896	494	41087	2945	21	2924	0	<b>1</b>	<b>99</b>	<b>n.d.</b>
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	181	60113	158	52518	17453	6989	28076	<b>34</b>	<b>13</b>	<b>53</b>
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	2145	538	15335	3847	53	2386	1408	<b>1</b>	<b>62</b>	<b>37</b>
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	130	47	942	338	3	26	308	<b>1</b>	<b>8</b>	<b>91</b>
Riu d'Or-Poligon industrial Sanpedor	<b>397</b>	45	177	3875	15276	29	4648	10599	<b>0</b>	<b>31</b>	<b>69</b>
n.d. no detectat											

**Taula 9.6. Resultat dels clorurs procedents dels fertilitzants, de la mineria i d'origen natural als rius Cardener, Llobregat i tributaris d'ambdós tenint en compte el valor mínim i màxim de la relació Cl/SO<sub>4</sub> (Campanya E03).**

PUNTS DE REFERÈNCIA	Punts de mostreig	Cl(M) %			Cl (F) %			Cl (N) %		
		r=0,26	r=0,40	r=0,54	r=0,26	r=0,40	r=0,54	r=0,26	r=0,40	r=0,54
<b>ZONA RIU CARDENER</b>										
<b>Riu Cardener- Cardona</b>										
Riu Cardener punt de desviament	<b>100</b>									
Sota deputadora-CARDONA	<b>182</b>	99	99	99	1	1	2	0	0	0
<b>Riu Cardener- Súria</b>										
R. Cardener-Confluència riera d'Hortons	<b>215</b>	18	17	17	4	5	7	79	77	76
R. Cardener-El Fustaret	<b>240</b>	35	35	35	1	2	3	64	63	63
R. Cardener-Antius	<b>247</b>	22	22	22	2	2	3	76	76	75
Riera d'Hortons abans del Cardener	<b>262</b>	0	0	0	3	5	7	97	95	93
<b>ZONA RIU LLOBREGAT</b>										
<b>Riu Llobregat-Balsareny</b>										
R. Llobregat-Sota castell de Balsareny	<b>300</b>									
Riera Conangle-Carretera de la Fodina	<b>315</b>	13	13	13	0	1	1	87	86	86
<b>Riu Llobregat-Sallent</b>										
R. Llobregat-Sota cinta, polígon Illa	<b>318</b>	32	30	29	7	10	14	62	60	57
Sugència sota roques	<b>325</b>	100	100	100	0	0	0	0	0	0
R. Llobregat-Navarcles	<b>352</b>	94	90	87	6	10	13	0	0	0
T. Mas de les Coves-Sota pont C-1411	<b>366</b>	21	21	21	1	1	1	78	78	78
T de Soldevila-Abans Llobregat	<b>379</b>	49	40	31	26	40	55	24	20	15
Riu d'Or-Polígon industrial Sanpedor	<b>397</b>	17	17	17	4	6	8	79	77	75

L'aportació de clorurs al riu Cardener procedents de sota la depuradora de Cardona (punt 182) és constant en les tres campanyes d'anàlisi. Malgrat que la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  indica una procedència del sulfat principalment a partir de la mineria, tal i com ja s'ha comentat amb anterioritat, aquest és l'únic indret de tota la conca on el nivell de potasses aflora en superfície i, per tant, els valors isotòpics de l'aflorament natural (diapir de Cardona) i dels runams són coincidents. Per tant, en aquest cas no és possible discernir entre la salinitat d'origen natural o d'origen



miner. La textura, amb una mida de gra molt més petita i una porositat més elevada als runams respecte als afloraments naturals, fa preveure una dissolució més ràpida dels runams miners que dels afloraments naturals, si bé aquest aspecte no s'ha pogut posar de manifest amb aquest estudi.

Al riu Cardener al seu pas per Súria (punts 215, 240 i 247) i a la riera d'Hortons (262), s'observa una variació estacional de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ , fet que comporta una procedència dels clorurs variable, amb un major aport de clorurs d'origen natural i una contribució notable d'origen miner. En el cas de la riera d'Hortons, l'origen dels clorurs obtingut és majoritàriament natural, però com ja s'ha comentat amb anterioritat, el runam de Cabanasses està constituït per materials corresponents al tram alt de la sèrie evaporítica i no és possible discernir entre salinitat natural o salinitat d'origen antròpic a partir dels lixiviats del runam.

El riu Llobregat, en la zona de Sallent, rep l'aportació de la riera de Conangle (315), del torrent Mas de les Coves (366), del torrent de Soldevila (379) i la surgència de sota el polígon de l'Illa (325). En la campanya d'hivern, els valors de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  de la riera de Conangle i del torrent Mas de les Coves disminueixen indicant una major entrada de sulfats procedents dels fertilitzants, fet que també comporta un increment en el percentatge de clorurs aportat per aquests. La contribució de la surgència (325) al riu en les tres campanyes és constant, i mostra una clara influència de la mineria tenint la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  sobre  $17,3 \pm 0,1$ . Aquests aportats, bé poden procedir dels runams del Cogulló o de la Botjosa, bé de les aigües expulsades de les instal·lacions de Mina Enrique degut a la convergència

del terreny en aquest sector (barri de l'estació de Sallent). Totes aquestes fonts són mineres amb unes característiques químiques similars i, per tant, difícils de diferenciar entre elles.

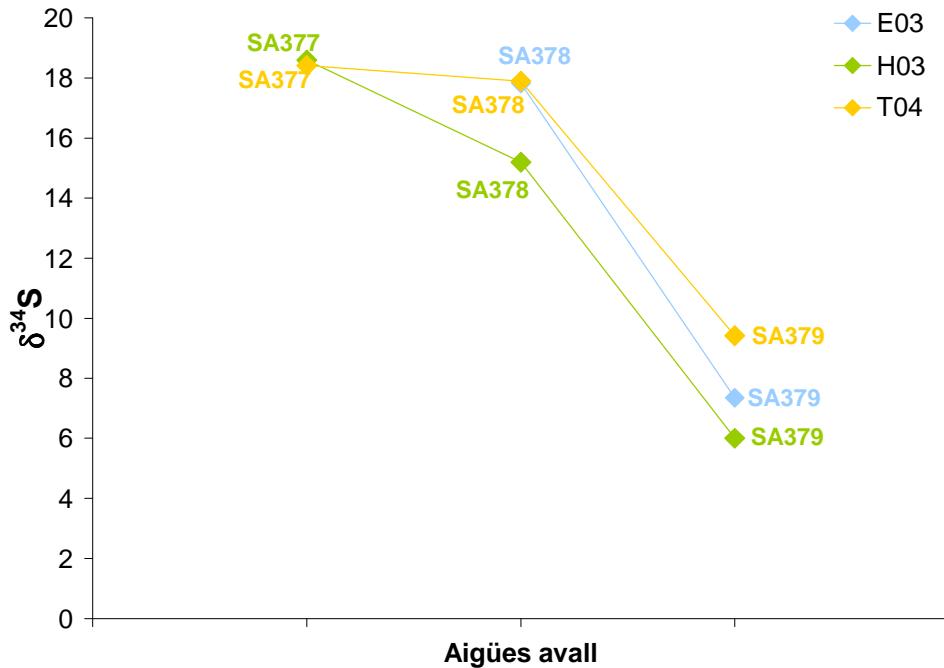


Figura 9.6. Evolució de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  al torrent de Soldevila aigües avall.

Els resultats obtinguts pel torrent de Soldevila (379) són força incerts ja que aigües amunt del punt de mostreig, com ja s'ha comentat amb anterioritat, les aigües són captades per l'empresa minera i enviades al col·lector de salmorres, mentre que s'aboca aigües d'origen incert al torrent que són les analitzades en aquest treball. Tal i com pot observar-se en la figura 9.6, dels tres punts de mostreig (377, 378 i 379) escollits en la zona del torrent de Soldevila, els punts aigües amunt presenten valors elevats de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ , mentre que en el darrer punt de mostreig disminueix indicant poca aportació de sulfats d'origen miner (Taula

9.2). Malgrat tot la contribució de clorurs d'origen miner és important, excepte en la darrera campanya. Aquesta contribució pot estar relacionada amb el fet que la captació de les aigües del torrent Soldevila és superficial, i en cap cas recull les aigües freàtiques, les quals són donants al riu al tram baix de la conca.

Les aigües del riu Llobregat, i en concret en els punts de mostreig 318 i 352, presenten un comportament variable oscil·lant els percentatge de clorurs d'origen miner entre un 13 i un 90% depenent de la campanya de mostreig.

## **9.7 CONCLUSIONS**

El principal objectiu de la utilització dels traçadors isotòpics en aquesta tesi era poder discernir l'origen de la salinitat dels rius Cardener, Llobregat i tributaris d'ambdós rius. Es pretenia poder separar les entrades salines d'origen natural i d'origen antropogènic i diferenciar els diferents tipus d'aportacions d'origen antropogènic. Amb l'estudi realitzat s'arriba a les següents conclusions:

1. És possible discernir l'origen de la salinitat dels rius Cardener i Llobregat mitjançant la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  del sulfat dissolt en les aigües. Considerant com a principals focus de salinització: la mineria, els fertilitzants i la salinitat natural, la totalitat de les mostres estudiades pot ser explicada a partir de la barreja dels tres termes extrems considerats.

2. L'ús de la composició isotòpica del sulfat dissolts a les aigües, ha permès aproximar els percentatges relatius de les tres fonts de sulfat (sulfat d'origen miner, natural i procedent dels fertilitzants) presents de forma majoritària a la zona d'estudi.

3. D'acord amb la composició isotòpica del sulfat dissolt, una de les principals contribucions de sulfat a la conca prové dels fertilitzants. Aquests mostren una influència estacional sobre les aigües de la conca, amb aports més elevats a la tardor i a la primavera, durant el període de fertilització.

4. Si bé les dades de la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i de la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  indiquen que els fertilitzants són la principal font de sulfat de les aigües de la conca del Llobregat, el baix contingut en clorurs dels fertilitzants no permet explicar l'elevat contingut en clorurs de les aigües de la conca.

5. L'aproximació dels aports relatius de clorur a les aigües a partir dels fertilitzants, lixiviats miners i aports naturals, ha permès posar de manifest que la mineria és una de les fonts principals de contaminació en clorurs. Aquest fet pot ser explicat pels baixos continguts de clor dels fertilitzants i els elevats continguts dels aports naturals i miners.

6. La coincidència composicional entre els valors isotòpics naturals i miners a la vall salina i a la riera d'Hortons, no permet discriminar en aquests punts els aports naturals dels miners.



## **10. ESTUDI D'INFILTRACIÓ DE L'AIGUA EN UN RUNAM PILOT**

---



## **10. ESTUDI D'INFILTRACIÓ DE L'AIGUA EN UN RUNAM SALÍ PILOT**

Durant l'estudi de la contaminació salina de la conca del Llobregat, s'ha vist la necessitat de conèixer amb detall la interacció de l'aigua de pluja amb els runams, de determinar si es tracta d'una interacció exclusivament superficial i puntual durant l'episodi de pluja, o bé en el cas de que hi hagi infiltració quina és la dinàmica de la interacció aigua - runam al llarg del temps. En un primer moment, es planteja la possibilitat de poder disposar d'una zona limitada del runam vell de Cardona per poder estudiar com es comporta en èpoques de pluja: infiltracions d'aigua, escolament superficial, salinitat de l'aigua de sortida, etc. Sobre el terreny i amb experts de la pròpia mina de Cardona, es comprova que és molt poc viable de dur a terme, ja que l'adequació de la zona comportaria molta feina de maquinària per posar-ho apunt, equips de sondeig i meteorològics, i recursos que aconsellen ajornar-ho o cercar d'altres solucions.

A fi de dur a terme un treball tipus planta pilot, es proposa a l'empresa Salinera de Cardona S.L. del grup Ercros d'instal·lar un reduït *runam pilot* al costat de la fàbrica en el qual es pretén estudiar el seu comportament al llarg del temps, el seu enduriment, l'escolament i infiltració de l'aigua quan plou, la salinitat de les mostres preses i les corbes d'escolament.

### **10.1 RUNAM PILOT**

El juliol de l'any 2004 es va preparar un *runam pilot* amb material de l'escombrera nova de Cardona abans de processar. El seu emplaçament és just davant de la fàbrica de la mina i al costat de l'antiga llera del riu Cardener abans del seu desviament. S'adequa una zona d'uns 12 m<sup>2</sup> impermeabilitzada amb una làmina



de polietilè i, amb pendent per facilitar l'escolament de l'aigua del runam. Es connecta a una canal en forma de baixador que comunica el runam amb un dipòsit de 600 litres de capacitat que té com a finalitat recollir l'aigua escorrentia. Per tal de construir el runam pilot s'utilitzaren 3.275 kg de material salí residual, amb una superfície aproximada de 9 m<sup>2</sup>. En un primer moment el runam pilot és recobert amb un plàstic per a la seva compactació (Figura 10.1).



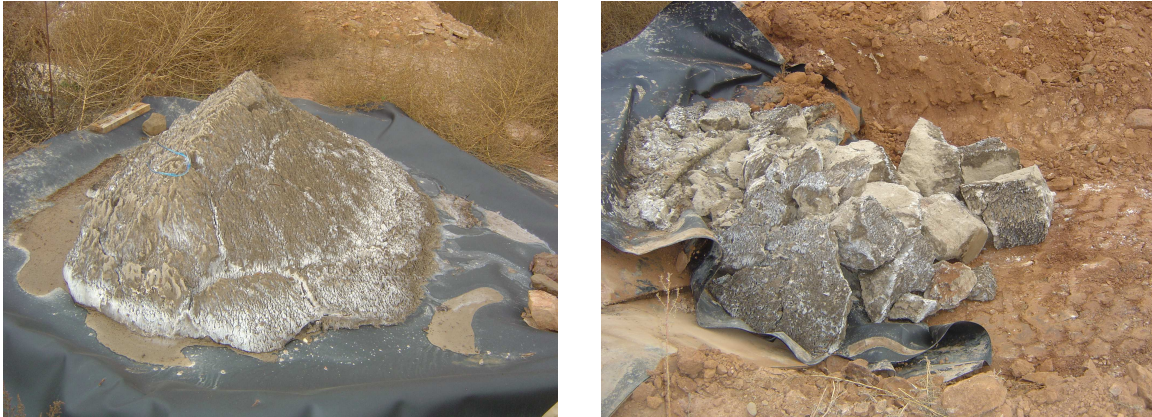
**Figura 10.1.** Imatges del runam pilot en el seu estat inicial (26 juliol 2004) i cobert durant l'estiu 2004.

Als dos mesos es retira el plàstic protector i s'observa com el runam pilot ha adquirit ja l'aparença pròpia dels runams salins estabilitzats. A partir d'aquest moment es comença a treballar en cada període de pluges (Figura 10.2).



**Figura 10.2.** Estat del material del runam pilot després de 6 mesos (febrer 2005)

L'octubre del 2006 es finalitza el treball de camp amb la retirada del runam pilot del seu lloc d'emplaçament. S'observa com el material salí extret ha quedat totalment petrificat durant el període d'exposició (Figura 10.3).



**Figura 10.3.** Imatges del runam pilot en el moment en què va ser retirat.

La massa final del runam pilot és de 2400 kg, per tant, hi ha hagut una pèrdua de 875 kg de material salí durant el període d'estudi (26 mesos).

## **10.2 METODOLOGIA DE TREBALL**

Del setembre del 2004 al mes d'abril del 2006 es realitza la recollida de mostres del lixiviat. Les primeres es prenen el desembre del 2004 (presa de prova). Segueix un període amb poques pluges fet que en dificulta l'estudi. Del març fins al juny del 2005 s'aprofiten tots els períodes de pluja que es produeixen per recollir mostres, cal remarcar que la pluja caiguda és poca. Els mesos d'octubre i novembre del 2005, són molt plujosos fet que permet observar un comportament variant del runam. La darrera presa de mostres es realitza a l'abril del 2006.

S'analitzen un total de deu episodis de pluges. En cada episodi es recull una primera mostra del lixiviat en acabar de ploure, i sempre que ha estat possible de dos a tres mostres per dia fins que no goteja aigua del runam o bé fins que torna a ploure. En cada mostreig s'avalua el cabal d'escorrentia i es determina la concentració en clorurs de la mostra.

Per a la determinació dels clorurs, s'empren tècniques volumètriques. El mètode es fonamenta en la precipitació dels ions clorurs per l'addició d'una solució valorada de nitrat de plata emprant com indicador cromat de potassi.

A la taula 10.1, es presenten els diferents episodis de pluja estudiats des de l'any 2004 fins el 2006. Es recull el temps d'escolament per a cada episodi, el cabal observat en cada presa de mostra i la concentració en clorurs obtinguda.

A les taules 10.2, 10.3 i 10.4, es recullen els registres pluviomètrics a Cardona durant els anys 2004, 2005 i 2006 (fins el dia 7 de novembre). Com es pot observar la pluja caiguda durant el període d'estudi és de 534,8 L/m<sup>2</sup> aproximadament.

**Taula 10.1. Resultats obtinguts de la presa de mostres realitzada en el runam pilot del desembre del 2004 fins l'abril del 2006**

Episodis	Data	Hora	Temps escol. (h)	Cabal mL/min	Clorurs ppm	OBSERVACIONS
1	02/12/04	9:00 h	0	15	122248	*Plou el dia 1-12-04
	02/12/04	16:00 h	7	14	191990	
	03/12/04	17:00 h	25	6	209	
2	05/12/04	12:00 h	0	19	187528	*Plou el 4-12-04
	05/12/04	16:30 h	5	24	208970	*El dia 7-12-04 comença a ploure
	06/12/04	10:00 h	19	9	196363	
	06/12/04	17:00 h	26	10	218705	
	07/12/04	21:00 h	42	26	76447	
3	09/12/04	9:00 h	0	50	138012	*Plou el 8-12-04
	09/12/04	16:30 h	8	24	185296	
	10/12/04	16:00 h	32	11	164086	
	11/12/04	9:00 h	49	10	134660	
	11/12/04	16:00 h	56	6	185480	
	12/12/04	16:00 h	80	10	136850	
4	23/03/05	13:00 h	0	31	283600	*Plou el dia 23-03-05
	23/03/05	16:30 h	5	5	248150	
	24/03/05	9:00 h	20	3	319050	
	24/03/05	16:00 h	27	0		
5	17/05/05	16:00 h	0	23	283600	*Plou el dia 17 al matí i al migdia
	17/05/05	17:30 h	2	19	319050	*Els dies 18,19,20,21 assoleiats
	17/05/05	19:00 h	3	17	212700	
	17/05/05	20:45 h	5	15	283600	
	18/05/05	21:00 h	29	8	319050	
	19/05/05	8:30 h	40	7	248150	
	19/05/05	20:30 h	52	5	212700	
	20/05/05	21:00 h	64	3	141800	
	21/05/05	21:00 h	87	1	248150	
6	14/06/05	21:00 h	0	13	230425	*Plou el dia 14 de les 1:0 fins les 18:45
	15/06/05	16:30 h	8	3	248150	*Els dies 15 i 16 calurosos i assoleiats
	15/06/05	21:00 h	12	3	248150	
	16/06/05	8:30 h	24	3	248150	
	16/06/05	16:30 h	32	2	336775	
	16/06/05	21:00 h	37	1	283600	
7	16/10/05	11:00 h	0	14	212700	*Plou els dies 12,13,14 i 15 d'octubre
	16/10/05	14:00 h	3	11	241060	*La tarda del dia 15 plou molt
	16/10/05	16:30 h	6	9	230425	
	16/10/05	19:00 h	8	11	216245	
	17/10/05	19:00 h	32	5	219790	
8	15/11/05	18:00 h	0	24	205610	*Plou els dies 11,12,13,14 i 15 de novembre
	16/11/05	1:00 h	17	12	216245	*Del 16 al 20 dies assoleiats i freds
	16/11/05	17:00 h	23	9	177250	*Runam molt moll
	18/11/05	17:00 h	71	3	159525	
	19/11/05	16:00 h	94	1	170160	
	20/11/05	17:00 h	119	1	152435	
9	19/03/06	9:00 h	0	6,0	177250	*Plou el 18 de març (tarda i vespre)
	19/03/06	13:00 h	28	4,8	196748	*Plou el 20 de març una mica al migdia, comprovem com afecta en el cabal.
	19/03/06	16:30 h	31	3,8	202065	
	20/03/06	10:00 h	49	3,6	180795	*S'obté un major cabal al capvespre que al migdia o a la tarda ja que l'aigua escolada s'evapora abans d'arribar al final del baixador, tot i observar el runam molt humit
	20/03/06	18:00h	57	5,6	166615	
	20/03/06	20:00 h	59	5,8	166615	
	21/03/06	7:00 h	70	5,4	145345	
	21/03/06	13:00 h	76	1,8	170160	
	21/03/06	21:00 h	84	2,6	170160	
	22/03/06	21:00 h	108	2,7	237515	
10	23/03/06	18:00h	129	5got/min		
	27/03/06	10:00 h	217	3got/min		
10	07/04/06	20:00 h	0	58,2	173705	*Plou el dia 6 d'abril al vespre
	08/04/06	8:00 h	12	13,6	166615	*Plou el 7 d'abril de 2a 8 de la tarda
	08/04/06	12:00 h	16	4,0	170160	*El primer mostreig mostra una gran concentració de clorurs causada per la pols salina superficial del runam que s'arrossega en els primers escolaments.
	08/04/06	15:00 h	19	1,9	173705	
	08/04/06	18:00h	21	4,4	173705	
	09/04/06	10:00 h	37	3,4	194975	
	10/04/06	11:00 h	62	1,3	159525	

Taula 10.2. Registre pluviomètric de Cardona 2004.

Dia	Gener	Febrer	Marcç	Abril	Maig	Juny	Juliol	Agost	Setembre	Octubre	Novembre	Desembre
1	0,0	0,0	0,6	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	2,4	0,0	0,5	9,6
2	0,0	0,0	0,0	3,2	1,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
3	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1	0,0	0,0	1,7	0,0	3,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	9,1
5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5
6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
7	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3
8	0,0	0,0	0,0	15,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7
9	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	2,5
10	0,0	0,0	0,0	0,2	2,0	0,0	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,4	7,6	17,2	8,6	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
12	0,0	0,0	0,0	0,4	22,0	14,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
13	0,0	0,0	2,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
14	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	1,9	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	3,4	0,1	0,0	4,4	0,0	0,0	0,0
16	0,0	10,1	0,0	8,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17	0,2	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,7	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0
20	0,0	16,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
21	0,0	0,2	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0
22	0,0	0,0	0,0	13,9	8,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
23	0,0	0,0	0,0	0,1	3,8	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
24	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
25	0,0	5,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,9
26	0,3	15,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3	0,0	0,0
27	0,2	0,0	10,2	0,9	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	0,0	0,0
28	0,1	0,0	1,3	3,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
29	0,0	0,2	10,1	8,5	0,0	0,0	13,2	20,3	0,0	0,3	0,9	0,0
30	0,0		20,0	0,4	0,4	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0
31	0,0		0,6		0,0		0,0	1,6		0,2		0,0
<b>Tot.</b>	<b>1,9</b>	<b>51,4</b>	<b>45,1</b>	<b>60,3</b>	<b>63,5</b>	<b>42,8</b>	<b>33,7</b>	<b>30,0</b>	<b>9,0</b>	<b>17,7</b>	<b>1,5</b>	<b>33,6</b>

Pluviometria total de l'any 2004: 390,5L/m<sup>2</sup>

Taula 10.3. Registre pluviomètric de Cardona 2005.

Dia	Gener	Febrer	Marcç	Abril	Maig	Juny	Juliol	Agost	Setembre	Octubre	Novembre	Desembre
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,6	0,0	0,0	0,1	0,0
2	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,9	11,1
3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	22,2	0,3	0,0	0,0
7	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,1	1,0	0,0	0,0
8	0,0	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,8	0,1	0,0	0,0
9	0,0	1,4	0,0	0,0	0,9	0,0	7,2	2,4	0,0	0,0	8,2	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0	0,0	1,5	0,0	0,1	0,2	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	3,3	0,0	2,8	0,0	0,3	3,3	0,0
12	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,1	23,6	11,0	0,5	0,0
13	0,0	0,0	0,0	0,0	13,5	2,1	0,0	0,0	1,6	24,7	5,7	0,0
14	0,0	0,1	0,0	0,7	0,2	3,9	0,0	0,0	0,0	2,5	18,6	0,0
15	0,0	0,0	0,0	1,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	15,6	2,8	0,0
16	0,0	0,0	0,0	0,7	4,5	0,0	0,0	0,5	5,6	0,0	0,0	0,0
17	0,0	0,0	0,0	0,0	7,6	0,0	0,0	0,1	1,2	0,1	0,0	0,0
18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	11,0	0,0	8,6	0,0	0,0
19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	4,4	0,0	0,0	0,0	0,0
21	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
22	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,9	0,0	0,0
24	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,7	0,0	0,0	9,4	0,1	0,0	0,0
25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,5	0,0	0,0	0,0
26	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
27	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,4	0,0	0,0	0,0
28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
29	0,0		7,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
30	0,0		0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
31	0,0		0,0		0,0		0,0			1,4		0,0
<b>Tot.</b>	<b>0,0</b>	<b>5,8</b>	<b>7,6</b>	<b>4,2</b>	<b>31,4</b>	<b>11,1</b>	<b>14,7</b>	<b>29,5</b>	<b>92,6</b>	<b>79,2</b>	<b>50,3</b>	<b>11,2</b>

Pluviometria total de l'any 2005: 337,6L/m<sup>2</sup>

Taula 10.4. Registre pluviomètric de Cardona 2006.

Dia	Gener	Febrer	Març	Abril	Maig	Juny	Juliol	Agost	Setembre	Octubre	Novembre	Desembre
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	0,2	0,0	0,7	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6	0,3	0,0	0,0	8,9	0,0	0,0	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7	9,6	0,0	0,0	11,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	4,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0
12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	2,4	0,0	0,0
13	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6	0,0	26,2	0,0	32,4	0,1	0,0	0,0
14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0
15	1,6	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	38,1	30,9	0,1	0,0	0,0	0,0
16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
17	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	5,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18	0,0	0,0	9,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	0,0	0,0
19	0,0	1,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
20	0,0	0,0	2,3	9,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
21	0,0	0,6	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
22	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0
23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	17,2	0,7	0,0	0,0
24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0
25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
26	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
27	5,3	0,0	0,0	16,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
28	0,2	0,0	0,1	1,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
29	30,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	14,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
31	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tot.	66,2	5,8	12,7	50,7	5,1	0,8	75,5	40,9	62,8	10,3	0,0	0,0

Pluviometria de l'any 2006: **330,8L/m<sup>2</sup>**

### **10.3 DISCUSSIÓ I INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS**

S'ha observat que el comportament del runam pilot és variable d'uns mesos a uns altres. Els primers assaigs s'inicien el desembre del 2004, de març a juny del 2005, que coincideix amb un període general de secada, s'observa com el runam deixa de gotejar a les poques hores d'haver plogut, tot i mostrar una aparença humida. La pluja caiguda sobre el runam el mulla superficialment i les infiltracions són minses, per tant, les mostres recollides poden considerar-se més d'escolament superficial que d'aigua d'infiltració.

En els mesos d'octubre i de novembre del 2005 plou força i de manera abundant. El runam pilot queda totalment xop i gotega durant més temps passat l'episodi de pluja. Les mostres recollides es poden atribuir a l'aigua d'escolament superficial en les fases inicials i a l'aigua d'infiltració al runam en les darreres preses. De març a abril del 2006, s'observa com la temperatura ambiental influeix en el grau d'escolament del runam. En hores diürnes el cabal d'escolament és menor, ja que l'aigua superficial s'evapora amb facilitat i goteja únicament l'aigua infiltrada al runam. Altres fets observats durant l'estudi són que les primeres mostres recollides en cada episodi són molt terroses, per tant, majoritàriament és aigua d'escolament superficial ja que arrossega la matèria en suspensió i el material argilós de la superfície del runam. En les preses posteriors, l'aigua recollida és transparent i neta. També s'ha observat com el baixador queda totalment salinitzat i degota aigua en el dipòsit de recollida que baixa per sota dels cristalls d'halita, sent aigua saturada en clorur sòdic.

En els gràfics d'escolament de la figura 10.4, es pot observar quina ha estat l'evolució del cabal d'alguns dels episodis de pluja estudiats. L'aigua de pluja dissol les sals solubles del runam tot i estar molt ben compactat, de manera que la concentració en clorurs de les mostres és molt elevada, fins i tot en les primeres preses de cadascun dels episodis de pluja. No s'observa un increment notable de la concentració de clorurs en disminuir el cabal d'escolament, i les mostres amb menor concentració en clorurs són les obtingudes en els períodes més plujosos en què el runam conté una major quantitat d'aigua retinguda i les mostres estan més diluïdes.

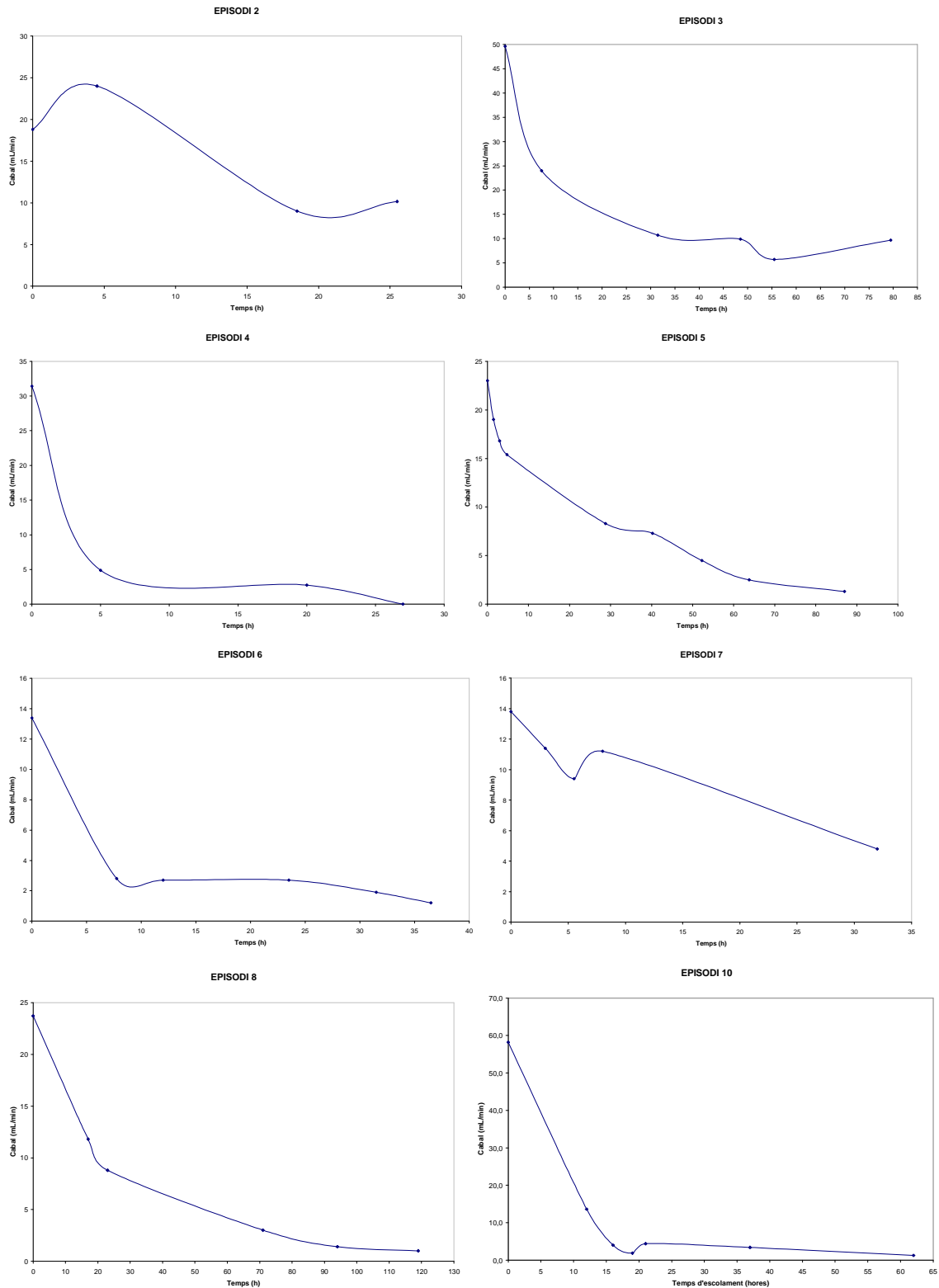


Figura 10.4. Representació del cabal de goteig del runam pilot respecte el temps d'escolament d'alguns dels episodis de pluja estudiats.



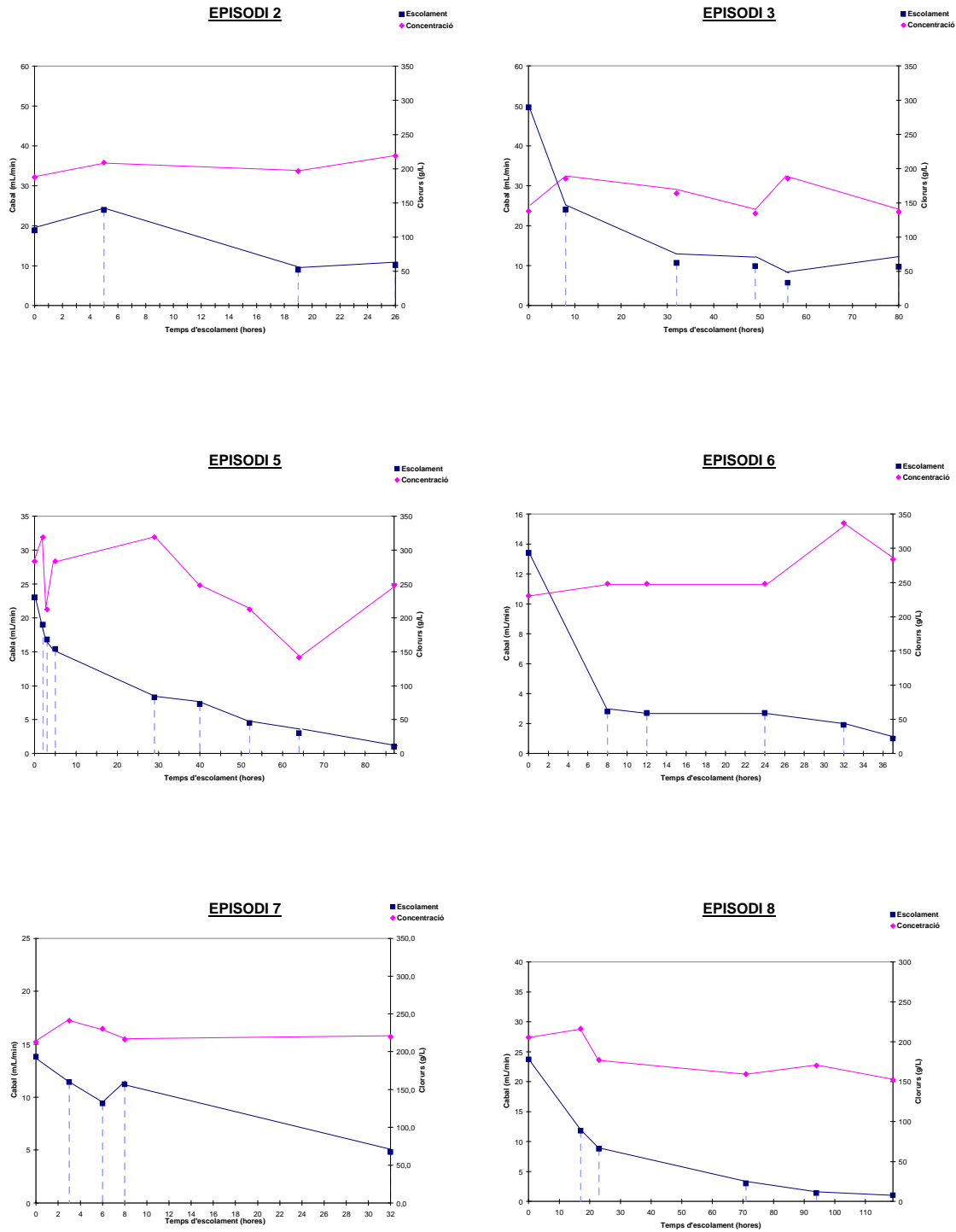


Figura 10.5. Representació del cabal de goteig del runam pilot i la concentració en clorurs dels lixiviats obtinguts respecte del temps d'escolament, d'alguns dels episodis de pluja estudiats.

En els gràfics d'escolament-concentració de la figura 10.5, es pot observar l'evolució del cabal (grau d'escolament) i de la concentració en clorurs de les mostres en alguns dels episodis de pluges estudiats. Respecte la concentració en clorurs de les mostres la franja obtinguda oscil·la entre els 125 i 350 g Cl/L.

Fins aquí podem concloure que el runam pilot no es comporta sempre de la mateixa forma però sí que s'observen alguns fets que ens permeten fer algunes prediccions de comportament. El període d'escolament del runam depèn de diversos factors com són la quantitat de pluja caiguda, l'estat del runam en el moment de ploure (humit o sec) i de la temperatura ambiental. En èpoques poc plujoses, l'aigua d'escolament és pràcticament aigua d'escorrentia superficial ja que l'aigua infiltrada al runam s'evapora abans d'arribar a capes inferiors i, si alhora la temperatura ambiental és alta, l'aigua s'evapora amb més rapidesa fet que ocasiona un període d'escolament curt. Pel contrari en períodes de pluja continuada, el runam queda completament xop fet que pot ocasionar un increment del cabal d'escolament en hores posteriors a la pluja ja que s'uneixen l'escorrentia superficial i l'aigua d'infiltració. Per tant, alhora de fer valoracions cal tenir en compte que l'aigua de la pluja es pot escolar superficialment pel runam, es pot infiltrar, o bé es pot evaporar si les condicions meteorològiques són favorables. En l'esquema del runam pilot de la figura 10.6, es mostren els processos d'escolament (E), infiltració (I) i evaporació ( $E_{eva}$ ) imprescindibles alhora de determinar el comportament hidrològic d'un runam salí. Realitzant un balanç màssic senzill obtindríem que:

$$\text{Precipitació (P)} = \text{Escolament (E)} + \text{Infiltració (I)} + \text{Evaporació (E}_v\text{)}$$

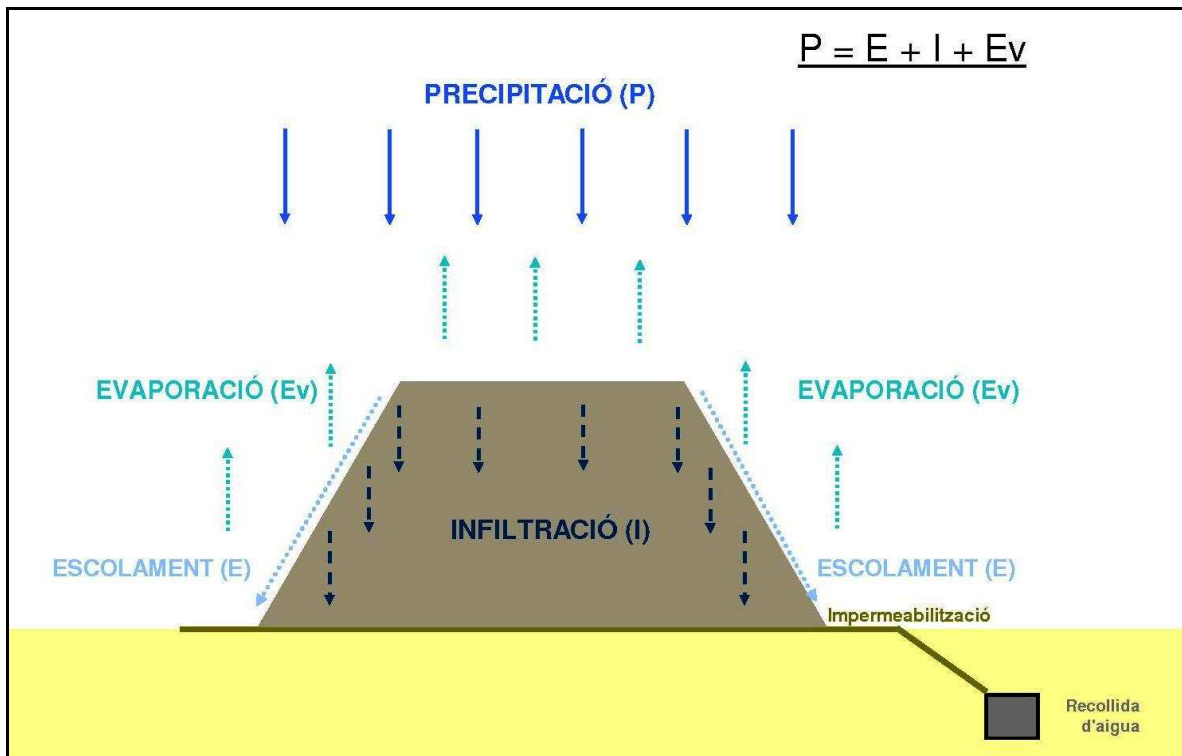


Figura 10.6. Esquema que simula el runam salí pilot. Es mostren els diferents processos que es poden produir quan l'aigua de la pluja cau sobre un runam: escolament, infiltració i evaporació.

Com ja es comenta amb anterioritat, l'aigua de la pluja donà lloc a un procés de dissolució del runam salí. Considerant que la massa inicial del runam pilot és de 3.275 kg i la massa final de 2.400 kg aproximadament, la pèrdua de material salí durant el període en estudi per l'acció de l'aigua de la pluja (un total de 730,3L/m<sup>2</sup>) és de 875 kg aproximadament. Si es té en compte la composició mitjana dels runams salins de la zona, el seu component majoritari és el clorur de sodi amb 83% del total, fet que representa una pèrdua aproximada de 726 kg en clorur de sodi durant els 26 mesos que va estar a la intempèrie, valor que representa 931 g de clorur de sodi al dia.

En una primera aproximació s'extrapolen les dades obtingudes del runam pilot a la resta de runams en actiu de la comarca del Bages (al del Cogulló de Sallent amb 35 Ha i 35 MT i al del Fustaret de Súria amb 27 Ha i 22 MT), per bé que es tracta sols d'una aproximació ja que factors com el grau de compactació, la existència de sistemes karstics interns, i la quantitat de fracció argilosa existent poden fer variar els valors trobats. Considerant que tota la comarca del Bages té una pluviometria similar, s'obté una pèrdua diària aproximada de 36 tones de clorur de sodi pel runam del Cogulló de Sallent i de 28 tones diàries pel runam del Fustaret de Súria, sal que s'incorpora a les aigües superficials i subterrànies de l'entorn dels runams, incrementant finalment la salinitat dels rius Cardener i Llobregat.

En aquest estudi inicial, queda palès l'efecte de la pluja en la dissolució dels runams salins amb una considerable pèrdua salina, per tant, és important reconduir les aigües infiltrades i escolades dels runams abans de que flueixin als rius, i alhora una bona impermeabilització i drenatge a la part inferior. En aquells casos en què els runams ja existeixen i per tant no és viable la impermeabilització de la seva base, cal buscar tecnologies que permetin la seva impermeabilització superficial. Considerant la dinàmica dels runams, cal cercar un tipus d'impermeabilització que permeti un cert moviment del runam (plaques de geotèxtil, etc.).



## **11. CONCLUSIONS DE LA TESI**

---



## **11. CONCLUSIONS**

El desenvolupament d'aquesta Tesi ha tingut per missió estudiar l'àrea salina del Bages i la seva influència en la qualitat del riu Llobregat, ja sigui per les aportacions de sals d'origen natural o antropogènic. Des d'un primer moment s'ha considerat la mineria de potassa de la zona com el factor determinant de l'elevada salinitat del riu Llobregat, per l'aportació al riu de manera directa o indirecta dels lixiviats salins procedents dels runams de la comarca del Bages (de Cardona, de Súria, de Vilafruns i de Sallent). Però també s'ha indagat fins a quin punt l'aportació de sals d'origen natural (com a conseqüència de la geologia del terreny) i d'altres aportacions antròpiques (principalment dels fertilitzants), han pogut influir més o menys de manera significativa en l'increment de la salinitat del riu. Igualment s'ha determinat el contingut en sals que aporta el riu Llobregat al mar Mediterrani, i el total de sals que flueixen per la conca del Llobregat tenint en compte les aportades pel *col·lector de salmorres*. S'ha emprat l'anàlisi isotòpica per poder distingir les diferents fonts de contaminació salina de la conca, com són els aports de la mineria, els de materials evaporítics superficials (salinitat natural), i els de fertilitzants emprats en les zones de conreu situades a l'entorn dels rius Cardener i Llobregat, així com també de tributaris d'ambdós rius. Durant aquest període també s'ha pogut estudiar la transformació i el comportament d'un runam salí pilot en diferents períodes de pluges, avaluant el seu grau de dissolució amb el temps, el contingut salí dels seus lixiviats, i el procés d'infiltració, d'evaporació i d'escolament de l'aigua de la pluja en caure sobre el runam.



A la finalització d'aquest treball s'arriba a les següents conclusions:

1.- A partir de les dades històriques i dels resultats aportats per aquesta Tesi, es pot concloure que la conca del Llobregat a partir de les explotacions mineres de Cardona-Súria pel riu Cardener i de Sallent-Balsareny pel riu Llobregat, incrementa la salinitat de forma acusada. La detecció d'aigua salada en zones allunyades dels runams salins, s'interpreta per la seva circulació a través de vetes de materials calcaris o en aqüífers de terrasses fluvials.

2.- L'origen de l'aport natural als rius Cardener i Llobregat cal atribuir-lo a la dissolució de materials evaporítics superficials. Al diapiir de Cardona afloren les sals potàssiques i, a la zona de Súria, les sals es troben prop de la superfície però sense arribar a aflorar a la zona dels horts del Pla de Reguant, també l'anticlinal de Súria i la falla del Tordell, que cabussa en direcció al riu Cardener, poden contribuir a aquesta aportació. Per altra banda, la riera Gavarresa tributa al riu Llobregat aigües amb alt contingut salí natural, procedents de les aportacions de la font Salada d'Oló i del torrent salat d'Horta d'Avinyó; tot i que aquesta riera no ha estat avaluada de manera exhaustiva al llarg d'aquest estudi, si s'ha tingut en compte en la realització del balanç de clorurs de la conca .

3.- El riu Cardener al seu pas per Súria incrementa notablement el seu contingut salí, fet que s'atribueix a la dissolució de sals naturals que es troben prop de la superfície al Pla de Reguant, a la sal lixiviada pel runam del Fusteret, i als diferents aportos d'origen agrícola (fertilitzants) dels horts de l'entorn.

4.- El riu Llobregat al seu pas per la zona minera de Sallent experimenta un increment significatiu en la salinitat de les seves aigües, fet que s'atribueix als lixiviats dels runams salins de la zona: el de Vilafruns i el de la Botjosa en desús i el del Cogulló en actiu; a les aportacions salines dels seus tributaris (la riera de Conangle, el torrent de Soldevila i el torrent Mas de les Coves, majoritàriament); i també als aportos agrícoles procedents dels horts situats a l'entorn de la zona en estudi.

5.- La influència antròpica en la salinitat de les aigües de la conca del Llobregat es fa evident a partir del moment en què els runams salins de la comarca del Bages creixen en extensió i en volum, sense cap impermeabilització inicial del terreny on són situats. Tot i la posada en marxa del *col·lector de salmorres* l'any 1990, la problemàtica de la salinitat de la conca del riu Llobregat no està totalment solucionada, ja que durant aquest estudi s'han pogut trobar punts de la xarxa hidrogràfica amb alts nivells de salinitat. Aquest fet posa de manifest que encara hi ha moltes escorrenties salines que no són captades pel col·lector i que desguassen directament als rius i rieres de la comarca, afectant al mateix temps les aigües subterrànies de la zona.

6.- Determinar la procedència natural o antròpica de les aportacions salines a la conca del Llobregat, és factible coneixent la composició isotòpica de les seves aigües. Amb la  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  i la  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  del sulfat dissolt, és possible discernir l'origen de la salinitat dels rius Cardener i Llobregat, considerant com a principals focus de salinització la mineria, els fertilitzants i la salinitat natural.

D'acord amb la composició isotòpica del sulfat dissolt, una de les principals contribucions antròpiques en la zona estudiada són els fertilitzants. Aquest fet no explica l'elevada concentració de clorurs de les seves aigües, ja que els fertilitzants n'aporten pocs. L'aproximació dels aportats relatius de clorur a partir dels fertilitzants, lixiviats miners i aportats naturals, permet constatar que la mineria és una de les fonts principals de contaminació en clorurs de les aigües de la conca del riu Llobregat. Aquest fet pot ser explicat pels baixos continguts de clor dels fertilitzants, i els elevats continguts dels aportats naturals i miners.

La coincidència composicional entre els valors isotòpics naturals i miners a la vall salina de Cardona i a la riera d'Hortons de Súria, no permet discriminar en aquests punts els aportats naturals, dels miners.

7.- Tenint en compte els valors promig de les campanyes realitzades durant els anys 2003 i 2004, la conca del riu Llobregat aporta al mar Mediterrani un total en sal d'unes 2417 Tm NaCl/dia, de les quals flueixen pel *col·lector de salmorres* unes 1850,5 Tm NaCl/dia, i pel riu Llobregat unes 566,5 Tm NaCl/dia. Per tant, la proporció de sal que aporta el riu Llobregat al mar Mediterrani representa aproximadament el 23% del total que flueix per la conca del Llobregat, i la resta, el 77%, hi arriba a través del *col·lector de Imorres*.

8.- Es pot constatar amb l'estudi realitzat que hi ha molts punts de la conca del riu Llobregat que normalment superen els límits en continguts de clorurs establerts pel Reial Decret 140/2003 (vigent per aigües potables de consum humà, amb un

límit de clorurs de 250 mg Cl/L) i l'Ordre 11/05/1998 (sobre la qualitat dels corrents d'aigua superficials per produir aigua potable, amb un límit de clorurs de 200 mg Cl/L), com passa a Antius al riu Cardener i a Sant Joan Despí al riu Llobregat.

9.- Els lixiviats dels runams salins de la comarca del Bages presenten continguts elevats en alguns metalls pesants. L'origen d'aquests metalls es pot atribuir a la pròpia composició litogènica dels materials extrets de les mines (el ferro i el manganès), i d'altres són d'origen antropogènic (el cadmi, el coure, el níquel i el plom) que s'atribueixen als abocaments dels llots del procés de fabricació i d'altres residus de la fàbrica, així com també de ferralla (el manganès, el zinc, el coure, el plom i el ferro).

A la vista del contingut en sals i metalls pesants dels lixiviats dels runams analitzats, i tenint en compte que no són del tot reconduïts cap al *col·lector de salmorres*, resulta evident que de manera directa o indirecta contribueixen en l'increment dels metalls pesants als rius Cardener i Llobregat, sobretot passades les mines de Súria i Sallent.

10.- De l'estudi realitzat amb el runam salí pilot es constata que la pluja dissol amb molta facilitat els runams salins amb una considerable pèrdua de massa salina, tot i portar molt temps exposat a la intempèrie i tenir un aspecte compacte. Per tant, fent la transposició als runams en actiu, fa evident la necessitat de reconduir les aigües que s'escolen al seu entorn a fi d'evitar que tributin a aigües

superficials i subterrànies de la zona. Per altra banda, és necessària una bona impermeabilització de la zona de localització per evitar les possibles infiltracions d'aigua en el terreny.

## **12. FUTURES LÍNIES DE TREBALL**

---



## **12. FUTURES LÍNIES DE TREBALL**

Com ja s'ha exposat en les conclusions d'aquesta tesi, la problemàtica de la salinitat de les aigües de la conca del Llobregat no està solucionada, per aquest motiu es proposen algunes de les possibles línies de treball que permetin seguir la feina realitzada fins ara i es millori la qualitat de les aigües.

1. Seguiment periòdic de les aportacions realitzades pels tributaris a la conca del Llobregat i avaluats en aquesta tesi: les aigües procedents de sota la depuradora de Cardona (182) i la riera d'Hortons al riu Cardener; la riera de Conangle (310), el torrent de Soldevila (377, 378 i 379), el torrent Mas de les Coves (360 i 366) i el riu d'Or (390 i 397) al riu Llobregat. Tot i que tenen un cabal baix durant pràcticament tot l'any, cal tenir en compte que presenten un alt contingut salí que s'ha de controlar.

2. En la campanya addicional realitzada el juny del 2004, es realitza un primer estudi del contingut en bromurs i de la relació clor/brom als rius Cardener i Llobregat i a tributaris de la zona. S'obtenen un resultats força significatius ja que mostren un increment considerable dels bromurs de Cardona a Súria i de Balsareny fins a Navarcles. Ja que es disposa de poques dades, seria convenient fer un seguiment en el temps per comprovar si els valors es mantenen al llarg de l'any, per cercar els possibles focus de contaminació i, finalment, valorar la seva possible incidència en la formació de bromats que juntament amb la matèria orgànica present en el riu poden formar halometans.



3. Recerca de possibles línies de treball per poder impermeabilitzar els runams existents en la comarca del Bages, o bé poder reconduir cap el Col·lector de Salmorres tots els lixiviats salins que procedeixen dels runams, i que encara escolen i circulen lliurement salinitzant aigües superficials i subterrànies de la zona. La situació més problemàtica la trobem al runam del Cogulló a Sallent i al runam del Fustaret a Súria ja que són els dos runams en actiu i amb major volum de material residual que hi ha actualment a la comarca, tot i que també cal tenir en compte el runam de la Botjosa en desús. Respecte als altres runams dir que hi ha un projecte recent per a la impermeabilització superficial del runam de Vilafruns, que el runam nou de Cardona està casi exhaurit ja que l'empresa Ercros ha estat duent a terme la seva explotació aprofitant els seus components sòdics, i que l'Ajuntament de Cardona ja ha signat amb Ercros Industrial SA un conveni regulador per a l'explotació del runam vell que ja s'està duent a terme.

4. Recerca de noves metodologies per detectar la presència de lixiviats miners. En aquesta tesi s'ha emprat la composició isotòpica del sofre i de l'oxigen de la molècula dels sulfats dissolts en les aigües, tot i que aquesta tècnica ens apermès distingir els diferents orígens de la salinització de la zona, cal indicar que és molt més eficient la seva utilització en fonts o surgències més controlades que no pas a nivell de riu.

5. Una de les possibles línies de treball a seguir és la utilització dels compostos orgànics emprats en el procés de flotació del mineral com a indicadors de la presència de lixiviats miners. Aquesta metodologia ja s'ha començat a emprar tal i

com es recull en l'article "*El papel de los aditivos de flotación en el impacto ambiental de la minería potásica en las aguas de la cuenca del río Llobregat (NE España)*" de Soler et al. (2007), on es detalla la presència de compostos orgànics procedents dels additius de flotació en els lixiviats dels runams salins de Sallent (el del Cogulló) i de Súria (el del Fustaret), i alhora es detecten diferències significatives entre els lixiviats d'ambdós runams que podria permetre distingir si la font de salinització de les aigües prové d'un o de l'altre. Tot i que com ja s'indica en el mateix article els compostos orgànics dels additius de flotació poden ser uns bons indicadors de contaminació d'origen miner, cal tenir en compte però que la seva concentració és molt baixa i els diferents processos de dilució abans no arriben al riu, pot ocasionar que la seva concentració es trobi per sota dels límits de detecció. Per aquest motiu es recomana emprar aquests additius de flotació com a indicadors únicament en fonts i petits rierols on els processos de dilució són menors.

