



Contaminación por Arsénico en Acuíferos de Catalunya (España)

René Ventura Houle

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Universitat
de Barcelona

Memoria de Tesis

Para optar al grado de **Doctor en**
Ciencias y Tecnologías del Medio Ambiente

CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO EN ACUÍFEROS DE CATALUNYA (ESPAÑA)

Autor:

RENÉ VENTURA HOULE

Director de Tesis:

Dr. Xavier Font Cisteró

Facultad de Geología

Profesor Titular del Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección
Geológica

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para cursar los estudios de doctorado.

A mi Director de Tesis, Xavier Font y a la Comisión de Seguimiento, Dra. Josefina Tapias, Dr. Lluís Riveró y Dr. Jordi Lavanda por las atenciones prestadas, lo mismo que a la Universitat de Barcelona.

A la Universidad Autónoma de Tamaulipas, a José Suarez Fernández, Teresa Guzmán Acuña. De la Facultad de Ingeniería y Ciencias a Froylan Lucero Magaña, Lorenzo Heyer Rodríguez, Hugo Silva Espinosa.

A mi padre, Feliciano a mi madre Celestina y mi hermana Dánae.

A Francesc López y Elisa Rodríguez.

A todos mis amigos

Doctorado cursado mediante la financiación una beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México.



Para Eli y Fidel

Resumen

El arsénico (As) es una de las 10 sustancias químicas que la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera más preocupantes para la salud pública y además es uno de los elementos más tóxicos que pueden ser encontrados en el medio ambiente, es carcinogénico, genera alteraciones en el sistema digestivo e inmunológico, entre otras afecciones.

Debido a los procesos naturales de interacción en la geoquímica de las aguas subterráneas, estas son proclives a presentar concentraciones de As de forma natural, siendo una de las causas mas comunes y que generan mas problemas de gestión, aun por encima de los episodios de contaminación antropogénica. En una revisión previa de datos de calidad del agua en las masas de agua de Cataluña, se identificó que existían acuíferos con concentraciones de As fuera de norma, los cuales carecían de estudios profundos de investigación. De dicho análisis se eligieron cuatro emplazamientos:

Acuífero del Delta Llobregat; municipios de Gavá y Viladecans,

Acuífero del Baix Ter: municipio de Fontanilles

Acuífero de la cuenca alta del Ter (Vall de Ribes): municipios de Ribes de Fresser

En dichos sitios se llevaron a cabo trabajos de prospección hidrogeoquímica con el objetivo de caracterizar las implicaciones ambientales de la contaminación por As.

Los resultados obtenidos demuestran 3 episodios donde el As superaba los límites de concentración impuestos por la OMS para consumo humano de $10 \mu\text{gL}^{-1}$, donde el origen del As dependía de 3 factores: El sustrato del acuífero, el estado de oxidación-reducción y el flujo de agua en el acuífero.

Las muestras de agua analizadas demostraron que minerales de óxidos y hidróxidos de As se disolvían en la zona saturada y que el origen de estos podían ser tanto de origen natural (en el emplazamiento del Baix Ter), de origen antropogénico (en el Delta de Llobregat) y una combinación de ambos procesos (en el Alt Ter).

La alteración en los flujos de agua del acuífero, causado por la sequía en Cataluña en los años de 2007 y 2008, arrojaron evidencia de la influencia de este fenómeno climático no solo en el caso particular del As, si no de la geoquímica en general de los acuíferos.

Efectos de concentración por reducción de volumen, en el caso del acuífero del Baix Ter y el fenómeno de lavado piezométrico en el Delta de Llobregat, generaron que las concentraciones de As se elevaran como causa de dicho fenómeno climático.

Pese a las evidencias recabadas, el As no compromete grandes masas de agua en Cataluña, dichos episodios presentan una incidencia puntual y no hay población afectada. Sin embargo es importante mantener un control sobre los sitios que presentaron concentraciones de As, ya que los efectos de los periodos de sequía y las fluctuaciones en los niveles piezométricos, pueden influir tanto en la dispersión, como en la concentraciones de As.

Summary

Arsenic is one of 10 chemicals that the World Health Organization (WHO) considers most concern to public health and is also one of the most toxic elements that can be found in the environment, carcinogenic, generates changes in the digestive and immune systems, among other conditions.

Due to the natural processes of interaction in groundwater geochemistry, these are likely to have concentrations of As naturally, one of the most common causes and generating more management problems, even over pollution episodes anthropogenic. In a previous review of water quality data in the water bodies of Catalonia, it was identified that there aquifers with concentrations of As non-standard, which lacked depth research studies. From this analysis four sites were chosen:

Delta Llobregat Aquifer; Gava municipalities and Vilamoura,

Aquifer Baix Ter: Township Fontanilles

Aquifer High River Ter (Vall de Ribes): municipalities of Ribes de Fresser

In such sites were conducted hydrogeochemical prospecting work in order to characterize the environmental implications of pollution As.

The results show 3 episodes where As concentrations exceeded imposed by WHO for human consumption $10 \mu\text{gL}^{-1}$, where the origin of As depends on 3 factors: The substrate of the aquifer, the state of oxidation-reduction and flow water in the aquifer.

Water samples analyzed showed that mineral oxides and hidroxidos of As dissolved in the saturated zone and the origin of these, they could be both naturally occurring (on the site of Baix Ter) of anthropogenic origin (in the Delta of Llobregat and a combination of both (in the Alt Ter).

The alteration in the flow of water from the aquifer, caused by drought in Catalonia in the years 2008 and 2009, evidence of the influence boldness of this climatic phenomenon not only in the particular case of As, if not generally geochemistry aquifers.

Effects of concentration by volume reduction, in the case of Baix Ter aquifer and piezometric phenomenon wash on Delta de Llobregat, generated concentrations of As were raised as a cause of this climatic phenomenon. Despite the evidence gathered, the Ace undertakes no large bodies of water in Catalonia, these episodes have a timely impact and no affected population. However it is important to maintain control over the sites had concentrations of As, since the effects of periods of drought and fluctuations in groundwater levels may influence both the dispersion and the concentrations of As.

INDICE GENERAL

Capítulo I.- Introducción	7
I.1 El agua subterránea como recurso estratégico	7
I.1.1 La contaminación de acuíferos	7
I.2 La contaminación por arsénico (As) de las aguas naturales	9
1.2.1 Efectos del arsénico en la salud humana	9
I.2.2 Abundancia y distribución de As	9
I.2.2.1 Atmosfera	10
I.2.2.2 Aguas superficiales	10
I.2.2.3 Aguas subterráneas	11
I.2.3 Especiación de As en aguas naturales	11
I.2.4 Fuentes de arsénico	13
I.2.4.1 Arsénico en minerales	13
I.2.4.2 Arsénico en rocas ígneas	13
I.2.4.3 Rocas sedimentarias	14
I.2.5 Relación entre los minerales, arsénico y el agua.	15
Controles geoquímicos del movimiento del arsénico en aguas subterráneas	15
I.2.5.1 Oxidación de sulfuros	15
I.2.5.2 Disolución de óxidos de Fe y Mn en condiciones ácidas	15
I.2.5.3 Desorción en condiciones oxidantes a pH alto	16
I.2.5.4 Desorción y disolución de óxidos y oxihidróxidos relacionados con cambios a condiciones reductoras	16
I.2.6 La distribución de acuíferos con problemas por contaminación de arsénico en el mundo	16
I.2.6.1 Casos en ambientes reductores	17
I.2.6.2 Casos en ambientes oxidantes	18
I.2.6.3 Geotermia	18
I.2.6.4 Minerales sulfatados	19
I.2.7 Problemas de contaminación por As en España	19
I.2.7.1 As en aguas subterráneas de Catalunya	20
I.3 Localización, definición, situación y descripción de las zonas de estudio	20
I.3.1 Delta de Llobregat: Municipios de Gavà y Viladecans	21
I.3.2 Baix Ter: Municipio de Fontanilles	22
I.3.3 Municipio de Ribes de Freser: Vall de Ribes	22
I.4 La sequía en Catalunya	23
I.4.1 La sequía	24
I.4.2 La sequía en Catalunya	25
I.5 Objetivos	27
Capítulo 2 . Metodología	29
II.1 Fuentes de Información	29
II.1.1 Cartografía	30
II.1.2 Bases de Datos	30
II.2 Fase prospectiva	31
II.2.1 Materiales, métodos de muestreo	31
II.2.1.1 Espectroscopia Plasma-Masas (ICP-MS)	32
II.2.1.2 Espectroscopia de Plasma (ICP-OES)	33
II.2.2 Calculo de error por balance iónico	33

II.2.3 Estadística descriptiva _____	35
II.2.3.1 Análisis de Componentes Principales (ACP) _____	36
II.2.4 Análisis hidrogeoquímico _____	37
II.2.4.1 Aquachem™ _____	37
II.2.4.2 Surfer™ _____	38
II.2.4.2.1 Interpolación geográfica de datos _____	39
II.2.4.3 PHREEQC _____	39
II.2.4.3.1 Modelos utilizados _____	40
II.2.4.3.2 Especiación de los elementos traza en el agua _____	40
II.2.4.4 Diagramas Eh-pH _____	41
II.2.4.5 Método de Tomografía Eléctrica _____	42
Capítulo III.- Delta de Llobregat: Municipios de Gavà y Viladecans _____	45
III.1 Introducción _____	45
III.2 Marco Geográfico _____	45
III.2.1 Descripción de la zona de estudio _____	46
III.3 Geología y geomorfología _____	47
III.4 Características climatológicas _____	48
III.4.1 Situación de la sequía en el periodo 2006-2009 _____	49
III.5 Hidrogeología _____	50
III.5.1 Acuífero Superficial CDS _____	51
III.5.2 Acuífero Profundo CDI _____	51
III.5.3 Funcionamiento hidráulico _____	52
III.5.3.1 Relación con aguas superficiales _____	52
III.5.3.2 Piezometría del acuífero CDS _____	53
III.6 Campañas de muestreo _____	54
III.6.1 Inventario de sitios de muestreo de agua _____	55
III.6.2 Perfiles de tomografía eléctrica _____	56
III.7 Hidrogeoquímica del acuífero superficial (CDS) _____	58
III.7.1 Características hidrogeoquímicas. Componentes mayoritarios _____	58
III.7.1.1 Conductividad Eléctrica _____	58
III.7.1.2 Estado de Oxidación-Reducción (Eh) _____	60
III.7.1.3 Bicarbonato _____	61
III.7.1.4 Cloruro _____	62
III.7.1.5 Nitrato _____	63
III.7.1.6 Sulfatos _____	63
III.7.1.7 Sodio _____	64
III.7.1.8 Calcio y Magnesio _____	66
III.7.1.9 Clasificación de las aguas según sus componentes mayoritarios _____	68
III.7.2 Características hidrogeoquímicas. Elementos traza _____	71
III.7.2.1 Arsénico _____	72
III.7.2.2 Aluminio _____	74
III.7.2.3 Bario _____	75
III.7.2.4 Cobre _____	76
III.7.2.5 Hierro _____	77
III.7.2.6 Manganeso _____	77
III.7.2.7 Níquel _____	78
III.7.2.8 Plomo _____	80
III.7.3 Análisis de componentes principales en las aguas muestreadas _____	81
III.7.4 Resultados del análisis de evolución espacial de la contaminación _____	83
III.7.4.1 Muestreo de junio 2007 _____	84

III.7.4.2 Muestreo de mayo 2008	86
III.7.4.3 Muestreo de Julio 2008	86
III.7.4.4 Muestreo de Junio 2009	90
III.7.5 Conformación y distribución de los vertidos en la zona de estudio	91
III.7.5.2 Perfiles de tomografía eléctrica	95
III.7.5.3 Análisis de los sedimentos extraídos en el testigo de los sondeos piezométricos	97
III.8 La contaminación por arsénico (As) en el acuífero superficial (CDS) en el Delta del Río Llobregat	99
III.9 Discusión	102
Capítulo IV. BAIX TER: MUNICIPIO DE FONTANILLES	105
IV. 1 Marco Geográfico	105
IV.2 Geología y geomorfología	106
IV. 2.1 Depósitos cuaternarios del Baix Ter	107
IV.3 Hidrogeología	110
IV.3.1 Masa de agua del fluviodeltaico del Baix Ter	110
IV.3.1.1 Unidades del acuífero del Baix Ter	111
IV.3.2 Funcionamiento hidráulico	113
IV.3.2.1 Piezometría.	113
IV.3.2.2 Uso del agua subterránea en el Baix Ter	113
IV.4 Hidrogeoquímica	114
IV.4.1 Inventario de sitios de muestreo	115
IV.4.1.1 Campañas de muestreo	115
IV.4.2 Clasificación de las aguas según sus componentes mayoritarios	117
IV.5 Resultados del análisis de las variables hidrogeoquímicas	121
IV.5.1 Conductividad Eléctrica	121
IV.5.2 Estado de Oxidación-Reducción	123
IV.5.3 Bicarbonato	123
IV.5.4 Cloruro	125
IV.5.5 Sulfatos	126
IV.5.6 Sodio	127
IV.5.7 Calcio (Ca ²⁺) y Magnesio	127
IV.6 Elementos Traza	128
IV.6.1 Arsénico	129
IV.6.2 Hierro	131
IV.6.3 Manganeso	132
IV.7 Análisis del modelo de especiación del arsénico en zona de Baix Ter	134
IV.7.1 arsénico y su relación con el acuífero multicapa.	136
IV.7.2 Especiación del arsénico	137
IV.8 Intrusión marina	139
IV.9 Discusión	141
Capítulo V.- RIBES DE FRESER (VALL DE RIBES)	145
V. 1 Marco Geográfico	145
V.2 Geología y geomorfología	146
V.2.1 Marco metalogenético	149
V.3 Hidrogeología	151
V.3.1 Masa de agua de la Cuenca Alta del Ter y Freser	151
V.3.1.1 Acuífero fisurado	151

V.3.1.2 Acuífero aluvial _____	152
V.3.2 Áreas de recarga y descarga _____	152
V.4 Hidrogeoquímica _____	152
V.4.1 Inventario de sitios de muestreo _____	152
V.4.2 Clasificación de las aguas según sus componentes mayoritarios _____	153
V.5 Resultados del análisis las variables hidrogeoquímicas _____	157
V.5.1 Conductividad Eléctrica _____	157
V.5.2 Estado Oxidación – Reducción y pH _____	157
V.5.3 Bicarbonato _____	158
V.5.4 Cloruro _____	158
V.5.5 Sulfatos _____	160
V.5.6 Sodio _____	160
V.5.7 Calcio y Magnesio _____	160
V.6 Elementos Traza _____	161
V.6.1 Arsénico _____	162
V.6.2 Aluminio _____	162
IV.6.3 Bario _____	164
IV.6.4 Bromo _____	164
V.6.5 Cobre _____	165
V.6.6 Uranio _____	166
V.6.7 Zinc _____	167
V.7 Análisis del modelo de especiación del arsénico en zona de Ribes _____	167
V.7.1 Influencia del Eh y pH _____	170
V.7.2 Relación del As con componentes traza _____	171
V.7.2.1 Relaciones del arsénico con Ba-Br-Cu en la zona de Ventolà _____	172
V.7.2.2 Relaciones del As con Al y U en la zona de Queralbs _____	172
V.7.3 Análisis de componentes principales (ACP) _____	173
V.8 Discusión _____	177
Capítulo VI. CONCLUSIONES _____	181
Bibliografía _____	i

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Puntos en Europa con un incremento en la presión sobre sus sistemas acuíferos por sobreexplotación o degradación de la calidad (Hiscock <i>et al.</i> , 2002).....	8
Figura 1.2: Influencia del pH y el estado de oxidación-reducción en especies de arsénico presentes en el agua	12
Figura 1.3: Distribución de acuíferos con problemas de As en el mundo (Smedley & Kinniburgh, 2001).....	17
Figura 1.4: Concentración de As en agua fluvial y sedimento fluvial (Bundschuh <i>et al.</i> , 2008)	19
Figura 1.5: Ortofotomapa de la zona del Delta de Llobregat (Ajuntament de Viladecans).....	21
Figura 1.6: Ortofotomapa de la zona del Delta del Baix Empordà	22
Figura 1.7: Ortofotomapa de la zona Ribes de Freser	23
Figura 1.9: Comportamiento de la lluvia acumulada durante el periodo 1940-2006 en Catalunya (ACA, 2009).....	25
Figura 1.10: El periodo de sequía 2005 (ACA, 2010).....	26
Figura 2.1: Diagrama de Piper para la representación de fases hidroquímicas (Diagramees 6.0)	38
Figura 2.2: Diagrama pH-Eh, de representación de estado de reducción-oxidación del agua	41
Figura 2.3: Equipo SYSCAL	43
Figura 3.1: Imagen topográfica del Delta de Llobregat (Gencat, 2010).....	46
Figura 3.2: Delimitación de zona de estudio.....	47
Figura 3.3. Geología de delta del Río Llobregat (Alcalá-García <i>et al.</i> , 2003).....	48
Figura 3.4: Diagrama de Walter-Gaussen para la zona de estudio.....	49
Figura 3.5: Seguimiento pluviométrico en el periodo 1998 – 2013 en la zona de estudio con la información de las estaciones meteorológicas más próximas	50
Figura 3.6: Perfil geológico de sistema acuífero del Delta del Río Llobregat (modificado MOP 1966).....	51
Figura 3.7: Perfil geológico de sistema acuífero del Delta del Río Llobregat (Gamez <i>et al.</i> , 2005)	52
Figura 3.8: Comparación de piezometría en la zona de estudio	54
Figura 3.9: Situación de los sitios de muestreo sobre el mapa topográfico del municipio de Viladecans y Gavà (Delta de Llobregat)	55
Figura 3.10: Ubicación de las líneas de perfiles tomográfico (UAB-UB, 2009)	57
Figura 3.11: Ubicación de los sondeos de piezómetros, con recuperación de testigo	58
Figura 3.12: Comportamiento de la conductividad durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009)	59
Figura 3.13: Condiciones REDOX (V) en la zona de estudio durante el periodo seco y húmedo... ..	61

Figura 3.14: Comportamiento de HCO_3^- durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).....	62
Figura 3.15: Comportamiento de Cl^- durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).....	63
Figura 3.16: Comportamiento de SO_4^{2-} durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).....	65
Figura 3.17: Comportamiento de Na^+ durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).....	66
Figura 3.18: Comportamiento de Ca^{2+} durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).....	67
Figura 3.19: Diagrama de Piper-Hill-Langelier de las muestras de todas las campañas	68
Figura 3.20 Diagramas de Stiff del muestreo efectuado en junio 2007	69
Figura 3.21: Diagramas de Stiff sobre un mapa de la zona de estudio del muestreo efectuado en mayo 2008	70
Figura 3.22: Diagramas de Stiff sobre un mapa de la zona de estudio del muestreo efectuado en julio 2008	71
Figura 3.23: Diagramas de Stiff sobre un mapa de la zona de estudio del muestreo efectuado en junio 2009	72
Figura 3.24: Comportamiento de As durante los muestreos en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009)	73
Figura 3.25: Diagrama de Eh-pH para las especies de Al.....	75
Figura 3.26: Comportamiento de Bario en comparación los meses de sequía (junio 2007) y los meses húmedos de (julio 2008).....	75
Figura 3.27: Comportamiento de Cu durante los muestreos en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).	76
Figura 3.28: Diagrama de Eh-pH para las especies de Fe.....	77
Figura 3.29: Diagrama de Eh-pH para las especies de Mn.....	78
Figura 3.30: Comportamiento de Mn durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).....	79
Figura 3.31: Diagrama de Eh-pH para las especies de Ni	79
Figura 3.32: Comportamiento de Pb durante los muestreos en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009)	80
Figura 3.33: Representación gráfica del Componente 1	82
Figura 3.34: Representación gráfica del Componente 2	83
Figura 3.35: Representación gráfica del Componente 3	84
Figura 3.36 Situación de los perfiles analizados en el muestreo realizado en Junio de 2007,	85
Figura 3.37: Perfiles A y B de la campaña Junio 2007.....	86

Figura 3.38: Situación de los perfiles analizados en el muestreo realizado en Mayo de 2008	87
Figura 3.39: Perfiles A y B de la campaña Mayo 2008.....	87
Figura 3.40: Situación de los perfiles analizados en el muestreo realizado en julio de 2008.....	89
Figura 3.41: Perfiles A y B de la campaña Julio 2008	89
Figura 3.42: Distribución de perfiles analizados en el muestreo realizado en Junio de 2009	90
Figura 3.43: Perfiles A de la campaña Junio 2009	91
Figura 3.44: Niveles sedimentarios del material obtenido en el sondeo S-2.....	93
Figura 3.45: Columnas estratigráficas correspondientes a los sondeos S-1, S-3, S-4, S- 5 i S-6. (de izquierda a derecha)	94
Figura 3.46: Ubicación de sondeos de recuperación de testigo y perfiles de tomografía	98
Figura 3.47: Resultados de los perfiles tomográficos, en las proximidades del foco de contaminación por As	98
Figura 3.48: Diagrama de Eh-pH para las especies de As	100
Figura 3.49: Concentración de As en suelos/sedimentos extraídos en el testigo de la construcción de sondeos piezométricos	101
Figura 4.1: Topográfico de la Zona del Baix Ter	105
Figura 4.2: Geología del Baix Empordà (Roque et al., 2001).....	108
Figura 4.3: Esquema de las principales unidades morfosedimentarias cuaternarias de la llanura del Baix Ter (Roque <i>et al.</i> , 2001).....	109
Figura 4.4: Corte Geológico del acuífero del Delta del Baix Ter (Montaner <i>et al.</i> , 2008).....	112
Figura 4.5: Inventario de puntos en el acuífero del Baix Ter (Municipios de Fontanilles y Gualta)	115
Figura 4.6: Perfil de zonas de extracción, sobre la base modelo del perfil longitudinal (Montaner <i>et al.</i> , 2008).....	117
Figura 4.7: Diagrama de Piper-Hill-Langelier para los 3 periodos climáticos establecidos	118
Figura 4.8: Evolución espacial de elementos mayoritarios en el periodo de antes de la sequía (2002 – 2005)	119
Figura 4.9: Evolución espacial de elementos mayoritarios en el periodo de sequía (2007- 2008)	120
Figura 4.10: Evolución espacial de elementos mayoritarios en el periodo posterior a la sequía (2010 – 2011)	120
Figura 4.11: Distribución geográfica de la conductividad durante los periodos de estudio	121
Figura 4.12: Distribución geográfica de los valores medios del potencial REDOX, durante el periodo de estudio (2000 – 2011).....	123
Figura 4.13: Distribución geográfica del HCO_3^- durante los periodos anteriores a la sequía, durante la sequía y posteriores a la sequía.	123

Figura 4.14: Distribución geográfica del Cl^- durante los periodos anteriores a la sequía, durante la sequía y posteriores a la sequía	125
Figura 4.15: Distribución geográfica del SO_4^{+2} durante los periodos anteriores a la sequía, durante la sequía y posteriores a la sequía	125
Figura 4.16: Distribución geográfica del Na^+ promedio en el periodo 2000 – 2011	125
Figura 4.17: Distribución geográfica del Ca^- durante los periodos anteriores a la sequía, durante la sequía y posteriores a la sequía	127
Figura 4.18: Distribución geográfica del promedio de As en periodo 2000–2010 en el Baix Ter .	127
Figura 4.19: Distribución geográfica de As durante el periodo que va de 2002 a 2011 ($\mu\text{g L}^{-1}$)....	131
Figura 4.20: Distribución geográfica del Fe en el Baix Ter	133
Figura 4.21: Distribución geográfica de Mn el Baix Ter	133
Figura 4.22: Diagrama de Eh-pH para Fe y Mn	135
Figura 4.23: Diagrama de Eh – pH del bario y aluminio en la zona de estudio	135
Figura 4.24: Diagrama de Eh-pH para As	138
Figura 5.1: Topográfico de la Zona del Cuenca Alta del Freser y Ter (Ribes)	148
Figura 5.2: Geología del área de la Cuenca Alta del Freser y Ter (Ribes).....	148
Figura 5.3: Serie estratigráfica del área de estudio (Ayora, 1986)	148
Figura 5.4: Localización de evidencias de mineralizaciones según (Ayora y Casas, 1986; IGME, 1972; Mata, 1981).....	150
Figura 5.5: Sitios de muestreo en la zona de Ribes de Freser	154
Figura 5.6: Diagrama de Piper Hill Langelier para las aguas muestreadas	155
Figura 5.7: Diagramas de Stiff muestran la evolución de las aguas muestreadas	156
Figura 5.8: Distribución geográfica de la conductividad de las aguas.....	158
Figura 5.9: Distribución geográfica del estado REDOX (Eh) en las aguas analizadas	159
Figura 5.10: Distribución geográfica del HCO_3^- de las aguas muestreadas	159
Figura 5.11: Distribución geográfica del SO_4^{2-} de las aguas muestreadas	160
Figura 5.12: Distribución geográfica del Ca^{2+} de las aguas	161
Figura 5.13: Distribución geográfica del As en las aguas muestreadas	163
Figura 5.14: Distribución geográfica del Al en las aguas muestreadas	163
Figura 5.15: Distribución geográfica del Ba en las aguas muestreadas.....	164
Figura 5.16: Distribución geográfica del Br en las aguas muestreadas	165
Figura 5.17: Distribución geográfica del Cu en las aguas muestreadas	166
Figura 5.18: Distribución geográfica del U en las aguas muestreadas	166

Figura 5.19: Distribución geográfica de Zn en las aguas muestreadas	167
Figura 5.20: Diagrama Eh-pH del arsénico	167
Figura 5.21: Diagrama Eh-pH del bario y cobre	172
Figura 5.22: Diagrama Eh-pH del aluminio y uranio	173
Figura 5.23: Representación gráfica del componente 1	174
Figura 5.24: Representación gráfica del componente 2	174
Figura 5.25: Minas en el área de Ribes de Freser (Vall de Ribes) sobre las áreas con contaminación de As en el acuífero. Áreas rojas >100 $\mu\text{g L}^{-1}$	175

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Principales minerales con As en la naturaleza (Smedley & Kinniburgh, 2001)	13
Tabla 1.2: Concentración de As en rocas-minerales más comunes (Smedley & Kinniburgh, 2001) .	14
Tabla 2.1: Límites de detección para elementos analizados por ACLABS y SCTUB.....	34
Tabla 3.1: Sitios de muestreo en la zona de caso Viladecans y Gavà	56
Tabla 3.2: Valores medios máximos y mínimos en las fechas de muestreo en ppm, (*) $\mu\text{g L}^{-1}$	59
Tabla 3.3: Numero de componentes y sus varianzas.....	81
Tabla 3.4: Minerales con índice de saturación positivos	88
Tabla 3.5: Concentraciones de elementos correspondientes a los sondeos S-1, S-3, S-4, S-5 y S-6 (de izquierda a derecha).....	92
Tabla 3.6: Límites máximos permisibles según las legislaciones indicadas para suelos	98
Tabla 3.7: Modelo hidrogeoquímico del As en las aguas analizadas	100
Tabla 4.1: Asignación de extracciones de agua subterránea en los acuíferos del Baix Ter según los diversos usos (Montaner, 2009).....	114
Tabla 4.2: Nombre y sitios de muestreo en el estudio	116
Tabla 4.3: Valores en las diferentes fechas de muestreo para componentes mayoritarios mg L^{-1} , y traza (*) $\mu\text{g L}^{-1}$	122
Tabla 4.4: Índices de saturación de las aguas del acuífero del sitio de muestreo con valores más elevados de As, sitios 17	130
Tabla 4.5: Modelo hidrogeoquímico del As en las aguas analizadas Baix Ter ^f	137
Tabla 5.1: Coordenadas UTM de los sitios de muestreo ¹	154

Tabla 5.2: Valores para los componentes mayoritarios en Ribes de Freser (Vall de Ribes) ¹	157
Tabla 5.3: Valores para los componentes traza en Ribes de Freser (Vall de Ribes).	162
Tabla 5.4: Índices de saturación de las aguas del acuífero en Ribes de Freser (Vall de Ribes) respecto los principales minerales	169
Tabla 5.5: Modelo hidrogeoquímico del As en las aguas analizadas en Ribes de Freser (Vall de Ribes).	170

Capítulo I.- Introducción

I.1 El agua subterránea como recurso estratégico

Por lo menos 2 billones de personas alrededor del mundo dependen del agua subterránea para el abastecimiento diario de las redes de uso doméstico, y posiblemente un mayor número de habitantes en amplias regiones del mundo, están sujetos a la disponibilidad de fuentes de agua subterráneas para regar sus campos de cultivo y desarrollar sus actividades productivas, especialmente en economías subdesarrolladas y emergentes que están basadas en la agricultura, como en el Norte de China, el Sur de Asia, Norte de África y Medio Oriente (UNESCO, 2004).

Es esencial para el desarrollo regional comprender el rol que tienen las fuentes subterráneas de agua y los impactos negativos que de manera directa o indirecta, causan las actividades antropogénicas sobre éstas. De aquí se deduce la necesidad de comprender que el valor de los acuíferos no sólo se restringe al volumen que puede ser extraído para ser utilizado, sino que la calidad fisicoquímica es igualmente importante, ya que de nada sirve tener gran cantidad de agua disponible en un acuífero, si su calidad la inhabilita para sus usos potenciales (World Bank, 1999; Hiscock *et al.*, 2002).

Comprender la importancia de los recursos acuíferos es esencial para el desarrollo de la sociedad, debido a la cantidad de población que depende de dichas fuentes de agua subterránea. Administrar las unidades acuíferas como uno más de los recursos no renovables de la humanidad, es un capítulo social todavía pendiente.

Especialmente en países desarrollados donde el aumento de la población y los avances en la calidad de vida de ésta, genera una demanda exponencialmente ascendente, junto a un aumento en la vulnerabilidad de los sistemas naturales, lo cual origina múltiples casos de sobreexplotación además de contaminación por actividades antropogénicas (Fig. 1.1) (Hiscock *et al.*, 2002).

I.1.1 La contaminación de acuíferos

La calidad del agua es un término que obedece a las características del uso potencial en el cual se desea utilizar, generalmente se asocia con aspectos de seguridad o pureza y, por supuesto, contaminación. Se debe tomar en cuenta, que la calidad del agua de los sistemas naturales depende de una multitud de factores intrínsecos y extrínsecos. De forma natural, tanto en la superficie como en el subsuelo, el agua está en contacto con un medio cambiante que evoluciona y transfiere características al agua y, de igual forma, modifica su composición (Domenico y Schwartz, 1990).

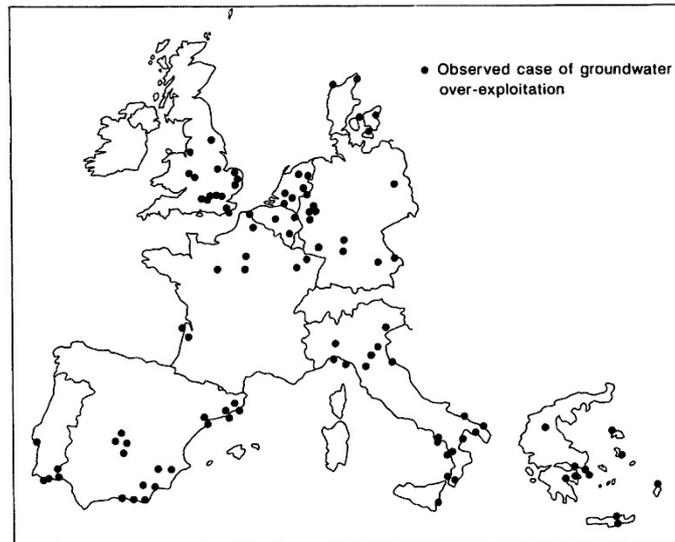


Figura 1.1: Puntos de Europa con un incremento en la presión sobre sus sistemas acuíferos por sobreexplotación o degradación de la calidad de las aguas subterráneas (Hiscock et al., 2002).

La acumulación natural de elementos químicos, en el agua subterránea, depende de mecanismos hidrogeológicos, producto de la interacción agua-roca, influidos directamente por la acción de masas y su capacidad de reaccionar entre sí en el sistema acuífero. Estos procesos proveen una carga natural de elementos que se rigen por mecanismos termodinámicos, por reacciones influenciadas por la permeabilidad de las rocas, o diluyendo componentes dependiendo de las características petroquímicas que conforman el sustrato del acuífero, que en conjunción con la temperatura y la presión definen las características básicas del sistema y su capacidad de disolver minerales y pasar los elementos a la fase líquida (UNESCO, 2004; Pérez-Carrera et al., 2011; Ryzhenko et al., 2009).

Así el agua puede contener por su misma naturaleza y características, la presencia de elementos considerados nocivos para una gran cantidad de usos potenciales. Es común encontrar zonas de la Tierra con acuíferos que presentan concentraciones importantes de flúor, selenio, uranio, hierro, plomo, manganeso o arsénico, de forma natural. Dichos elementos, que dependiendo de la concentración se consideran tóxicos, inutilizan el agua para casi todos los posibles usuarios (Domenico y Schwartz, 1990; World Bank, 1999). Aunque la denominada contaminación natural suele ser un problema importante para los organismos gestores del agua, también es cierto que gran parte de las situaciones de alerta por contaminación en aguas subterráneas las genera la propia actividad humana (Custodio y Llamas, 1983). Ya sea por descuido o acción deliberada, contaminantes como los NAPLs (Nonaqueous Phase Liquids), DNAPLs (dense non-aqueous phase liquids), los metales pesados, la carga orgánica y/o los vertidos de desechos de diferentes actividades, generan episodios de contaminación que llegan a inutilizar los acuíferos. Este es un grave problema sobre todo en zonas con altas probabilidades de presentar espacios temporales con déficit hídrico, lo cual compromete las reservas de agua y limita el potencial de desarrollo de dichos territorios (Custodio y Llamas, 1983).

1.2 La contaminación por arsénico (As) de las aguas naturales

1.2.1 Efectos del arsénico en la salud humana

El arsénico es uno de los elementos más tóxicos que se pueden encontrar en el medio ambiente. La exposición prolongada al arsénico inorgánico causa diversos efectos sobre la salud: irritación del estómago e intestinos, disminución en la producción de glóbulos rojos y blancos, cambios en la piel, e irritación de los pulmones. Incrementa las posibilidades de desarrollar cáncer, especialmente el de piel, pulmón, hígado, linfa.

A exposiciones muy altas, el arsénico inorgánico puede causar infertilidad y abortos en las mujeres, pérdida de la resistencia a infecciones, perturbación en el corazón, daños en el cerebro y alteraciones en el ADN.

La exposición a altos niveles de arsénico inorgánico puede deberse a diversas causas, como el consumo de agua o alimentos contaminados, su uso para la preparación de comidas, el riego de cultivos alimentarios, procesos industriales, y el consumo de tabaco.

El arsénico es una de las 10 sustancias químicas que la OMS considera más preocupantes para la salud pública. Los esfuerzos de esta organización para reducir la exposición al arsénico incluyen el establecimiento de valores guía. La OMS ha definido un valor guía para el arsénico en sus guías para la calidad del agua potable, cuya finalidad es servir de base en el mundo entero para las tareas de reglamentación y normalización.

En estos momentos, el límite recomendado de concentración de arsénico en el agua potable es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, aunque este valor de referencia se considera provisional, dadas las dificultades de medición y de las prácticas relacionadas con la eliminación del arsénico del agua de bebida. De todos modos, se pueden producir problemas para respetar el valor guía, ya que los estados miembros de la OMS pueden establecer límites más elevados, teniendo en cuenta sus circunstancias locales.

1.2.2 Abundancia y distribución de As

El arsénico es un elemento común en las aguas naturales, cuya concentración depende directamente de la fuente de As y de las condiciones hidrogeoquímicas ambientales. De forma natural, existen amplios rangos de concentraciones de arsénico en aguas naturales, pero sobre todo, este problema se acentúa en las aguas subterráneas, donde existe cierta tendencia a presentar condiciones que favorecen la movilidad del As en el agua, causando concentraciones que pueden ser un peligro para el desarrollo de la salud humana y ambiental.

1.2.2.1 Atmosfera

En la atmosfera, la gran mayoría de las fuentes de As se encuentran asociadas a la dispersión de los sedimentos por acción del viento, emisiones volcánicas, la volatilización de suelos en bajas temperaturas, aerosoles marinos y por contaminación de origen antropogénico.

Cuando se habla de contaminación atmosférica por causas humanas, generalmente éstas están asociadas al uso de combustibles fósiles, el cual se distribuye como material particulado, como la especie $\text{As(III)}_2\text{O}_3$ (Moore *et al.*, 1998).

En relación al origen de la contaminación por As atmosférico en el agua, la lluvia y la nieve, suelen presentar concentraciones inferiores a $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$, pero en algunas zonas de alta actividad urbana, con industria metalúrgica, combustión de carbón mineral o zonas afectadas por erupciones volcánicas, las concentraciones de As pueden llegar hasta valores de $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Situaciones todas ellas por las que se puede deducir, que las contribuciones de As al agua de lluvia por fuentes de origen atmosférico, es ínfima y no representativa (Cullen & Reimer, 1989).

1.2.2.2 Aguas superficiales

La presencia de As en aguas superficiales está en un rango de $0.28 - 1.8 \mu\text{g L}^{-1}$, comparativamente baja en relación con las aguas subterráneas. En los escorrentías superficiales dicha concentración suele depender en gran medida de la litología, pese a que es común encontrar microconcentraciones ($<0.25 \mu\text{g L}^{-1}$) de As, incluso en ríos que circulan a través de materiales pobres en dicho elemento (Smedley & Kinniburgh, 2001).

Las concentraciones más altas de As en aguas superficiales se encuentran asociadas a zonas con actividad geotermal, introduciendo altas concentraciones en ríos que reciben aportes por surgencias geotérmicas. En este tipo de escorrentías las concentraciones en algunos estudios han llegado a estar de entre $10 - 70 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta $370 \mu\text{g L}^{-1}$. De igual forma, las zonas áridas tienen el potencial de presentar altas concentraciones de As en corrientes superficiales, con valores de hasta de 21mg L^{-1} , asociadas con un aumento en la salinidad, pH y valores de alcalinidad elevados, básicamente atribuibles a los efectos de litologías evaporíticas (Smedley & Kinniburgh, 2001).

En las corrientes superficiales, los factores que controlan la movilidad del As son la temperatura y la actividad microbiana reductora, tanto de las especies As (V) como de As (III) (McLaren & Kim, 1995).

En sistemas lacustres, el As suele estar en concentraciones iguales o inferiores a las presentes en escorrentías superficiales. En este tipo de sistemas, la ralentización del movimiento de la masa de agua suele influir y mantener las concentraciones medias de As por debajo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, con la

excepción de zonas con actividad geotermal, donde al igual que en los ríos, las concentraciones pueden elevarse hasta valores entre 100 – 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Smedley & Kinniburgh, 2001).

El agua de mar y en zonas de estuarios, la concentración de As suele estar en los 1.5 – 4.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ en promedio, debido principalmente a las características de los sedimentos marinos. Dicho rango, puede variar, debido a la entrada de sedimentos continentales, procesos REDOX y la temperatura del agua. La geoquímica del arsenato (As^{+5}) comparte muchas características en su comportamiento con el fosfato y los óxidos presentes en sedimentos de estuarios y marinos, por lo cual es común encontrar la presencia de dicha especie de As en sedimentos marinos.

Procesos relacionados con la fotosíntesis, controlan los procesos de reducción de óxidos, disminuyendo la movilidad del As en aguas marinas, generalmente precipitando en forma de minerales de hierro (Fe) y óxidos de distintas especies (Cullen & Reimer, 1989).

1.2.2.3 Aguas subterráneas

En la mayoría de los acuíferos, las concentraciones de As no llegan a los 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, pese a que en algunos casos, los cuerpos de agua subterráneos pueden llegar a tener concentraciones naturales de hasta 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Dichos casos, que incluyen diferentes tipos de ambientes, se producen procesos de disolución de As, en condiciones oxidantes (con pH alto), sobretodo en zonas con actividad geotermal o actividades de minería o industriales (Fig. 1.2) (Smedley & Kinniburgh, 2001).

Los efectos de las fluctuaciones del nivel freático también pueden ser un desencadenante del aumento de las concentraciones de As, pese a que se puede considerar que en la mayoría de los casos de contaminación de As se debe a mecanismos naturales. Los procesos de sobreexplotación y abatimiento de los niveles freáticos, causados por las actividades antropogénicas, tienden a ser responsables de que este tipo de situaciones naturales se acentúen y generen problemas para los usuarios (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.3 Especiación de As en aguas naturales

En el agua de lluvia, el As está presente en diferentes estados de oxidación que pueden variar dependiendo de la fuente de emisión. Las especies de $\text{As(III)}_2\text{O}_3$ suelen dominar en zonas afectadas por la contaminación atmosférica causada por industrias de fundición, combustión de carbón y/o la actividad volcánica. De igual forma, se pueden encontrar formas orgánicas de $\text{As(-III)}\text{H}_3$ en el aire, debido a la volatilización de partículas de suelo, derivadas de zonas de vertido o del aerosol marino.

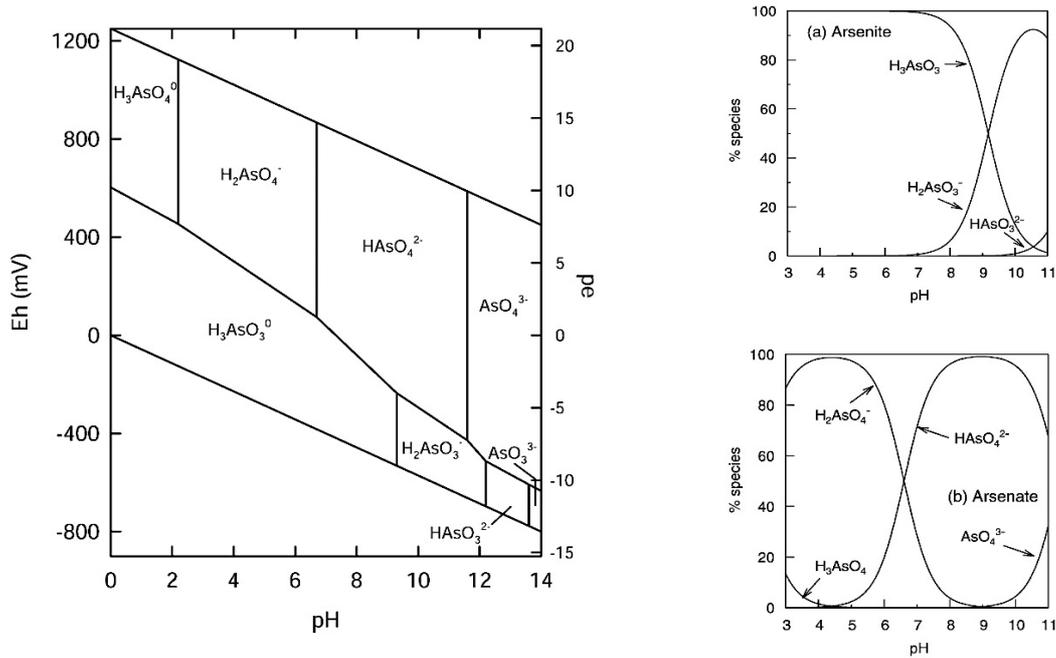


Figura 1.2: Influencia del pH y el estado de oxidación-reducción en especies de arsénico presentes en el agua (Smedley & Kinniburgh, 2001).

En aguas saladas de océanos y salobres de estuarios, en condiciones oxidantes, generalmente existe un dominio de la presencia de As (V) en el agua, mientras que el As(III) está más asociado a ambientes reductores en las profundidades de este tipo de cuerpos de agua. El As (V) se encuentra asociado en formas oxidadas HAsO_4^{2-} y H_2AsO_4^- , regulado por pH básico, al contrario del As III, que se encuentra en especies de H_2AsO_3^- más o menos en una proporción de 100-10 respectivamente.

La presencia de condiciones oxidantes de As (i.e., H_2AsO_3^-), suele estar asociada a zonas más próximas a la superficie de los cuerpos de agua, zonas de producción primaria donde los procesos de metilación forman compuestos orgánicos (Cullen & Reimer, 1989; Smedley & Kinniburgh, 2001). En aguas dulces, el As (V) es también una de las especies dominantes, sólo que en este tipo de ambientes, las variaciones estacionales suelen influir en mayor intensidad que los ambientes marinos, básicamente por el estado de oxidación - reducción, las condiciones de temperatura y pH que actúan directamente en la actividad biológica, lo cual determina la actividad de As (V) y As (III), y por consiguiente sus presencias relativas.

La presencia en aguas dulces de As (III), continúa igual que en los casos anteriormente descritos, formando parte de ambientes oxidantes, aunado a procesos de reducción de As (V) por actividad biológica. El As (III) está continuamente asociado a formas minerales de hierro y manganeso: arsenita y arsenato.

Además, su presencia es comúnmente asociada a zonas próximas a la superficie de lagos, mientras que la relación con el manganeso es menos evidente, sin que deje de ser un indicador de este tipo de situaciones geoquímicas (Tabla 1.1) (Cullen & Reimer, 1989; Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.4 Fuentes de arsénico

1.2.4.1 Arsénico en minerales

Las especies más comunes de arsénico en el medio ambiente son los arseniatos (As^{+5}), arsenidos (As^{+4}), y arsenitos (As^{+3}), los cuales forman minerales de base sulfatada y óxidos de arsénico. Aun y cuando dichos minerales son relativamente raros de forma natural, las concentraciones más importantes de arsénico se presentan en asociación con formaciones minerales de metales de transición como hierro, cadmio, plomo, plata, oro, molibdeno entre otros, siendo el mineral más abundante la arsenopirita (FeAsS) (Tabla 1.2) (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.4.2 Arsénico en rocas ígneas

Las rocas de origen ígneo suelen presentar concentraciones medias de As, para los distintos tipos de rocas de unos 1.5 mgKg^{-1} . De este tipo de rocas, se puede destacar, que la sílice y los vidrios volcánicos suelen ser los materiales litológicos que presentan concentraciones más altas, hasta ($5,4 \text{ mgKg}^{-1}$) (Smedley & Kinniburgh, 2001).

Mineral	Composition	Occurrence
Native arsenic	As	Hydrothermal veins
Niccolite	NiAs	Vein deposits and norites
Realgar	AsS	Vein deposits, often associated with orpiment, clays and limestones, also deposits from hot springs
Orpiment	As ₂ S ₃	Hydrothermal veins, hot springs, volcanic sublimation products
Cobaltite	CoAsS	High-temperature deposits, metamorphic rocks
Arsenopyrite	FeAsS	The most abundant As mineral, dominantly in mineral veins
Tennantite	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Hydrothermal veins
Enargite	Cu ₃ AsS ₄	Hydrothermal veins
Arsenolite	As ₂ O ₃	Secondary mineral formed by oxidation of arsenopyrite, native arsenic and other As minerals
Claudetite	As ₂ O ₃	Secondary mineral formed by oxidation of realgar, arsenopyrite and other As minerals
Scorodite	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	Secondary mineral
Annabergite	(Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Secondary mineral
Hoernesite	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Secondary mineral, smelter wastes
Haematolite	(Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈	
Conichalcite	CaCu(AsO ₄)(OH)	Secondary mineral
Pharmacosiderite	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ ·5H ₂ O	Oxidation product of arsenopyrite and other As minerals

Tabla 1.1: Principales minerales de As en la Naturaleza (Smedley & Kinniburgh, 2001).

Mineral	As concentration range (mg kg ⁻¹)	References
<i>Sulphide minerals:</i>		
Pyrite	100–77,000	Baur and Onishi (1969); Archart et al. (1993); Fleet and Mumin (1997)
Pyrrhotite	5–100	Boyle and Jonasson (1973);
Marcasite	20–126,000	Dudas (1984); Fleet and Mumin (1997)
Galena	5–10,000	Baur and Onishi (1969)
Sphalerite	5–17,000	Baur and Onishi (1969)
Chalcopyrite	10–5000	Baur and Onishi (1969)
<i>Oxide minerals</i>		
Haematite	up to 160	Baur and Onishi (1969)
Fe oxide (undifferentiated)	up to 2000	Boyle and Jonasson (1973)
Fe(III) oxyhydroxide	up to 76,000	Pichler et al. (1999)
Magnetite	2.7–41	Baur and Onishi (1969)
Ilmenite	<1	Baur and Onishi (1969)
<i>Silicate minerals</i>		
Quartz	0.4–1.3	Baur and Onishi (1969)
Feldspar	<0.1–2.1	Baur and Onishi (1969)
Biotite	1.4	Baur and Onishi (1969)
Amphibole	1.1–2.3	Baur and Onishi (1969)
Olivine	0.08–0.17	Baur and Onishi (1969)
Pyroxene	0.05–0.8	Baur and Onishi (1969)
<i>Carbonate minerals</i>		
Calcite	1–8	Boyle and Jonasson (1973)
Dolomite	<3	Boyle and Jonasson (1973)
Siderite	<3	Boyle and Jonasson (1973)
<i>Sulphate minerals</i>		
Gypsum/anhydrite	<1–6	Boyle and Jonasson (1973)
Barite	<1–12	Boyle and Jonasson (1973)
Jarosite	34–1000	Boyle and Jonasson (1973)
<i>Other minerals</i>		
Apatite	<1–1000	Baur and Onishi (1969), Boyle and Jonasson (1973)
Halite	<3–30	Stewart (1963)
Fluorite	<2	Boyle and Jonasson (1973)

Tabla 1.2: Concentración de As en rocas-minerales más comunes (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.4.3 Rocas sedimentarias

El porcentaje de As en rocas sedimentarias se localiza generalmente en el rango entre 5 – 10 mg Kg⁻¹. El enriquecimiento de As en rocas sedimentarias generalmente se asocia a actividad volcánica indirecta, ya que las cenizas provenientes de exhalaciones volcánicas suele tener concentraciones considerables de As.

En algunos depósitos arcillosos el rango de concentraciones promedio llega a los 13 mg Kg⁻¹, sobre todo si la zona tiene depósitos con altas concentraciones de minerales sulfatados, óxidos metálicos y materia orgánica.

Los sedimentos de origen marino tienden a presentar altas concentraciones de As, debido principalmente a las asociaciones sulfatadas, por la entrada de sedimentos de origen continental que se depositan en los océanos, en concentraciones de 174 mg Kg⁻¹ de promedio (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.5 Relación entre los minerales, arsénico y el agua.

Controles geoquímicos del movimiento del arsénico en aguas subterráneas

Aun y cuando los materiales de la geosfera no presentan grandes concentraciones de As en su fase sólida, la desorción y la disolución pueden elevar las concentraciones de As en los acuíferos. Los mecanismos que controlan la relación sólido-líquido (pH, REDOX) del arsénico, ligados al contacto con materiales que contienen dicho elemento en los espacios intersticiales de la zona saturada, son situaciones que le confieren una mayor probabilidad de presentar altas concentraciones de As, en comparación con otro tipo de cuerpos de agua (Smedley & Kinniburgh, 2001).

El estado de oxidación-reducción es uno de los factores que más inciden en los mecanismos de disolución de As en aguas naturales, controlando la adsorción y desorción de minerales oxidados, desencadenando el paso a fase acuosa de las especies As(III) y As(V).

Dichas características, suelen ser desencadenadas por las alteraciones en el estado REDOX del medio, influidos por la actividad microbiana, producto de un exceso de materia orgánica (Cullen & Reimer, 1989).

Frecuentemente, el As suele estar asociado a concentraciones de Fe, Mn, Al, y otros metales, sin que esto llegue a tener una relación estadística directa. Esto se debe a que los mismos mecanismos de descomposición de materia orgánica y variaciones REDOX, provocan que se diluya al As y actúan sobre los metales antes mencionados (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.5.1 Oxidación de sulfuros

Este mecanismo solo se presenta en áreas mineras con abundancia de sulfuros y zonas con pirita antigénica en sucesiones sedimentarias, donde la oxidación de sulfuros tiene lugar en medios con condiciones oxidantes. El hierro disuelto tiende a precipitar en forma de sulfato de Fe (jarosita), óxidos y oxihidróxidos de Fe, con reabsorción y coprecipitación de arsénico (Moore *et al.*, 1988).

Debido a dichos fenómenos de reabsorción de arsénico en el óxido (puede llegar al 90% en el arsénico co-disuelto de la pirita), este mecanismo no es considerado como el más eficiente en cuanto a movilización de As en el agua (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.5.2 Disolución de óxidos de Fe y Mn en condiciones ácidas

Los óxidos y oxihidróxidos se disuelven en condiciones fuertemente ácidas, donde el As presente es adsorbido y coprecipitado. Dicha movilización es común en redes de drenaje de aguas ácidas de minas, donde la movilización de arsénico no lábil es más eficaz (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.5.3 Desorción en condiciones oxidantes a pH alto

En condiciones de pH superior a (> 8.5), generalmente causado por procesos de meteorización e intercambio iónico, combinado con los efectos de un incremento en la salinidad, son características consideradas como uno de los mecanismos más efectivos en cuanto a la movilización de As, que en condiciones alcalinas y oxidantes tiende a dar una correlación positiva entre la concentración de As y el pH (Smedley & Kinniburgh, 2001).

Los procesos de desorción además liberan una amplia gama de oxianiones como vanadatos, fosfatos, uranilos y molibdatos. Dichos mecanismos, a menudo, se desarrollan en aguas ricas en concentraciones de carbono orgánico (CO) disuelto, como ácidos fulvicos y húmicos. Además, aunque todavía no se ha podido establecer una relación directa causal con el CO disuelto, sí existe relación entre estas manifestaciones de materia orgánica y aguas con altos contenidos de As (Moore *et al.*, 1988).

La presencia de cationes como Ca y Mg pueden facilitar la adsorción, sobretodo de especies de As(V). Efectos similares son causados por el Al y el Fe (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.5.4 Desorción y disolución de óxidos y oxihidróxidos relacionados con cambios a condiciones reductoras

Este mecanismo también tiene una estrecha relación con la presencia de materia orgánica en el acuífero, la cual determina la intensidad de las condiciones reductoras aunado a condiciones anaerobias. Una de las primeras reacciones es el paso del arsenato As(V) adsorbido en condiciones oxidantes a arsenito As(III), que se asocia muy débilmente a la superficie de óxidos y oxihidroxidos de Fe y Mn.

Dichos minerales se disuelven en condiciones reductoras, generando una asociación no estadística entre el As, Fe y Mn, por lo que es común encontrar grandes concentraciones de Fe y Mn en acuíferos afectados por concentraciones de As, situación que se da en ambientes con pH próximos a valores neutros, donde no parece que las condiciones de pH influyan en el proceso de desorción de As antes descrito (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.6 La distribución de acuíferos con problemas por contaminación de arsénico en el mundo

Países como Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwán, Vietnam y EUA, están en la lista de regiones que presentan notables casos de acuíferos con problemas de concentraciones altas de As. La mayoría de dichos casos han sido ampliamente documentados y existe un seguimiento sobre la evolución de dichos episodios de contaminación (Fig. 1.3).

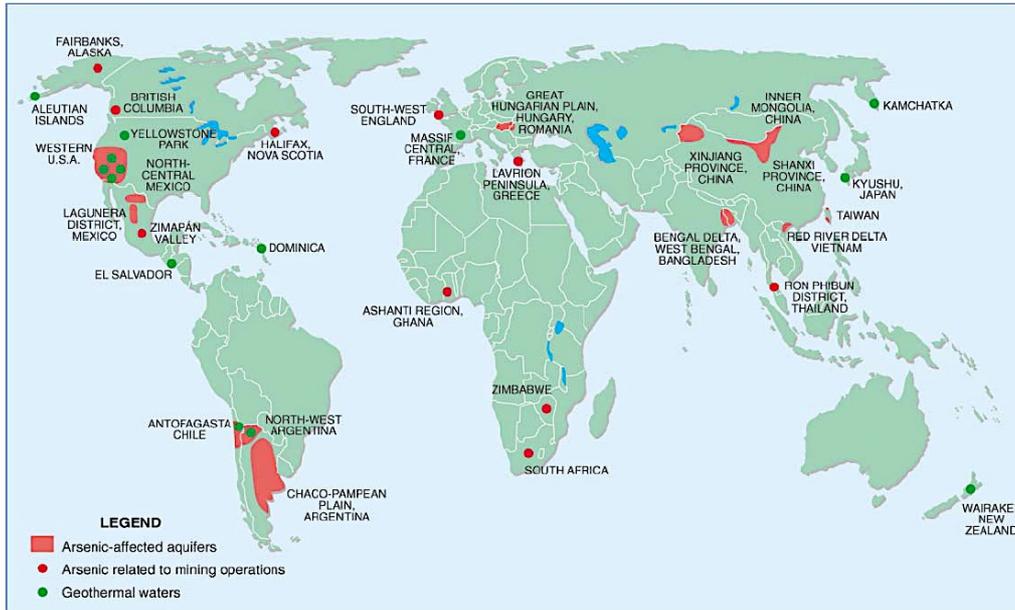


Figura 1.3: Distribución de acuíferos con problemas de As en el mundo (Smedley & Kinniburgh, 2001).

Los países anteriormente descritos, no son una serie de situaciones restringidas a sus regiones, simplemente estos países cuentan con la infraestructura y los instrumentos de gestión necesarios para descubrir este tipo de problemáticas. Algunos otros casos han aparecido en países con economías emergentes como Nepal, Myanmar y Camboya, los cuales han encontrado concentraciones de As en aguas que superan los $10 \mu\text{gL}^{-1}$, consideradas como nocivas para la salud humana según la OMS. No obstante, estos últimos casos, al no contar con el seguimiento adecuado, es más difícil de disponer de mayor información (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.6.1 Casos en ambientes reductores

El episodio más comúnmente descrito, cuando se refiere a problemas de las aguas subterráneas contaminadas por As, es el caso que se localiza en el oeste de Bengala en la India, el cual representa uno de los más emblemáticos en este tipo de situaciones. Identificado globalmente como uno de los que más población expuesta presenta, se mueve en un rango de concentraciones de < 0.5 hasta $3200 \mu\text{gL}^{-1}$ (Smedley & Kinniburgh, 2001).

El área afectada tiene pozos de extracción de entre 100 – 150 m de profundidad, con sedimentos del Holoceno, donde arenas, limos y arcillas han sido depositadas por los ríos Ganges, Brahmaputra y Meghna. Dichos sedimentos provienen de lo alto de las cuencas, zonas de captación que se localizan en la cordillera del Himalaya. Los pozos más profundos de estas zonas, no presentan concentraciones superiores a $5 \mu\text{gL}^{-1}$ de As, por lo que existe una relación directa con los sedimentos del Holoceno y las concentraciones de As.

La movilización del As se atribuye a una compleja combinación de cambios en el estado REDOX, ocasionado por una combinación de sedimentos aluviales y deltaicos, ricos en óxidos metálicos de Fe, donde el As(III) se solubiliza en una solución reductora mediante un mecanismo de desorción.

Las características químicas del agua con altos contenidos de As, coinciden con concentración importantes de Fe ($> 0.3 \text{ mgL}^{-1}$), Mn ($> 0.5 \text{ mgL}^{-1}$), HCO_3^- ($> 500 \text{ mgL}^{-1}$), P ($> 0.5 \text{ mgL}^{-1}$) y bajas concentraciones de Cl^- ($< 60 \text{ mgL}^{-1}$), SO_4^- ($< 1 \text{ mgL}^{-1}$), NO_3 y F ($< 1 \text{ mgL}^{-1}$), además de presentar pH próximo a 7. Taiwan presenta un caso similar, pues las altas concentraciones de As son atribuidas a sedimentos que incluyen arenas finas, lodos y esquistos. En el SO de Taiwán, las concentraciones están entre los $10 - 1800 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, donde el As(III) es disuelto en el agua por un fuerte estado de reducción (Smedley & Kinniburg, 2001).

1.2.6.2 Casos en ambientes oxidantes

Este tipo de casos se presentan en ambientes generalmente oxidantes y con pH de neutro a algo básicos. En regiones áridas de México, Chile y Argentina, la movilización de As se debe principalmente a la solubilización de As(V), normalmente acompañadas de valores elevados de salinidad y altas correlaciones con flúor y boro.

Las zonas del mundo que se caracterizan por este tipo de condiciones geoquímicas se encuentran, en México, en la región conocida como La Laguna, en el centro norte del país que presenta concentraciones promedio de As entre $8 - 624 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, donde gran parte de los pozos de extracción muestreados presentan más $50 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$.

En Antofagasta, en Chile, las concentraciones de As están presentes tanto en las aguas superficiales como subterráneas, donde los rangos se encuentran entre los $10 - 1.000 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ en ambientes altamente oxidantes y una alta salinidad. El área central de Argentina en el valle de Chaco, en la Pampa, presenta rangos de concentraciones de As de $6 - 11.500 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, en estas mismas condiciones (Smedley & Kinniburg, 2001).

1.2.6.3 Geotermia

Existen concentraciones de As asociadas a actividad geotermal en casi todo el mundo, siendo los países, donde este fenómeno ha sido más estudiado, en EUA, Japón, Chile e Islandia.

Generalmente las concentraciones de As se encuentran en un rango de $50 - 50.000 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, asociado a altas concentraciones de Na-Cl, es decir agua con altos contenidos de salinidad (Smedley & Kinniburg, 2001).

1.2.6.4 Minerales sulfatados

El caso de la contaminación de As por mineralización, presenta particularidades donde la actividad minera puede ser el principal origen o un factor que aumenta o incentiva la solubilización de As en los acuíferos. Tal es el caso de las minas de estaño en Tailandia, donde las concentraciones de As llegan a los $5000 \mu\text{g L}^{-1}$. Esto sucede en un acuífero aluvial de edad cuaternaria que fue excesivamente dragado, generando la oxidación de arsenopirita. De igual forma sucede en la minería del Oro en Ghana, donde las concentraciones llegan hasta los $64 \mu\text{g L}^{-1}$. Este tipo de casos están ampliamente estudiados en EUA, en la minería de Pb, Zn, Ag y Pb donde los lixiviados y el dragado del producto de la extracción de dichos minerales, genera la oxidación de minerales ferrosos que contienen As, solubilizándolo en el acuífero y generando problemas de contaminación (Smedley & Kinniburgh, 2001).

1.2.7 Problemas de contaminación por As en España

Los patrones geoquímicos de la Península Ibérica, publicados por el IGCP (International Geochemical Mapping), determinaron que el valor de fondo de As en los suelos de España era de 11 mg Kg^{-1} , lo cual se considera un poco más alto que otros valores usuales en la literatura. La distribución de As se concentra principalmente en la zona central de la península, relacionado principalmente con la actividad minera (Fig 1.4) (Bundschuh *et al.*, 2008). Esta distribución de As en la Península Ibérica va estrechamente ligada a la movilización de materiales en zonas próximas a minas, ya sean abandonadas o activas.

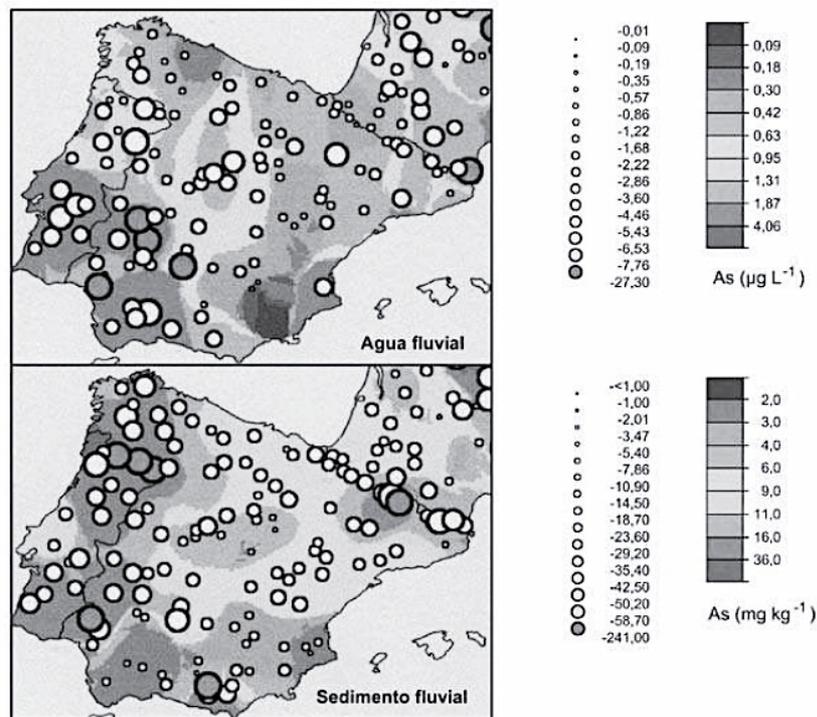


Figura 1.4: Concentración de As en agua fluvial y sedimento fluvial (Bundschuh *et al.*, 2008).

Las altas concentraciones de arsénico en suelos, aguas superficiales y/o subterráneas, suelen estar relacionadas con explotaciones mineras de metales, con presencia de sulfuros metálicos en las paragénesis, en la mayoría de los casos en Portugal y en zonas mineras del estado Español. Al contrario a lo que pasa en la cuenca del Duero y en el acuífero del Terciario de Madrid, donde se ha detectado la presencia de As en el agua subterránea por causas naturales producidas por la geología del sitio (Bundschuh *et al.*, 2008).

Los problemas más graves de contaminación de As en aguas subterráneas se dan en regiones muy localizadas, en la cuenca cenozoica del Duero, donde la concentración promedio se encuentra en los $40 \mu\text{gL}^{-1}$, y se considera que es de origen natural.

El contenido de As en las fuentes de abastecimiento de las ciudades de Valladolid, Segovia y Ávila, así como en otras poblaciones de la provincia de Salamanca, se detectó con niveles superiores a $50 \mu\text{gL}^{-1}$. Estos altos valores fueron generados principalmente por las actividades mineras, que produjeron, durante décadas, residuos compuestos por arsenopiritas, piritas y pirrotinas de grano fino, donde el mecanismo principal de liberación de As es a través de la descomposición de la arsenopirita (Bundschuh *et al.*, 2008).

El acuífero detrítico del terciario de Madrid, presenta concentraciones importantes de arsénico en un 18% del total de los aprovechamientos registrados, donde se exceden los $50 \mu\text{gL}^{-1}$, llegando puntualmente a valores de hasta $90 \mu\text{gL}^{-1}$. En este acuífero el origen del As se debe a actividad de origen geogénico, durante el proceso de recarga controlado por procesos de intercambio iónico (Cama *et al.*, 2008).

1.2.7.1 As en aguas subterráneas de Catalunya

Las concentraciones de arsénico más elevadas registradas en Catalunya en agua de consumo humano, han sido recientemente detectadas en la zona de Caldes de Malavella (provincia de Girona), con valores de hasta $135 \mu\text{g L}^{-1}$. En algunos pozos que han sido utilizados para el abastecimiento de agua, se han detectado concentraciones de hasta $200 \mu\text{gL}^{-1}$ (Agencia Catalana del Agua, 2004).

Esta contaminación de arsénico parece ser geográficamente puntual. Es importante destacar que en esta localidad existe un campo geotermal de baja entalpía (hasta unos $60-70 \text{ }^\circ\text{C}$ en las surgencias), que tradicionalmente ha sido explotado en balnearios y en la comercialización de aguas carbónicas.

1.3 Localización, definición, situación y descripción de las zonas de estudio

La selección de los emplazamientos donde se desarrolló el presente trabajo de investigación, se determinaron con la finalidad de seleccionar una serie de focos de contaminación de arsénico (As) en

aguas subterráneas con orígenes distintos. Se analizaron tres focos de contaminación de As en Catalunya, los cuales presentan características diferenciadas entre sí, tanto en el origen teórico de las concentraciones de As, como en las características geológicas, ecológicas y socioeconómicas:

1.3.1 Delta de Llobregat: Municipios de Gavà y Viladecans

El acuífero superficial del Delta de Llobregat ha sido sometido durante décadas a profundos efectos degradantes, causados por actividades antropogénicas, que se han desarrollado en el área a lo largo de la historia (Custodio *et al.*, 1976). Localizado geográficamente en un área alto interés industrial y urbano, alberga gran parte de las actividades industriales de la ciudad de Barcelona, además de tener un historial muy bien documentado sobre su evolución, de terrenos de labor agrícola, a sus usos actuales, donde conviven espacios dedicados a la agricultura e infraestructuras urbanas, como un puerto de gran calado y el aeropuerto internacional del Prat del Llobregat (Fig. 1.5).

Específicamente, la zona de estudio se concentró en una serie de parcelas en las cuales durante los años 70 se desarrollaron actividades de extracción de áridos. Una vez que el recurso mineral se terminó de explotar quedaron inmensas excavaciones, las cuales fueron destinadas a confinar residuos de origen industrial y los desechos de centros urbanos más próximos, particularmente del área metropolitana de Barcelona, que por esa época había clausurado el histórico vertedero de Montjuic (Subirana, 1983).



Figura 1.5: Ortofotomapa de la zona del delta de Llobregat (Ajuntament de Viladecans).

Este tipo de ambientes seriamente degradados, permiten analizar el comportamiento geoquímico del As, teniendo como fuente residuos indefinidos con distintos contaminantes potenciales. Estudios anteriores, como los de Noguera (2002), realizaron un completo trabajo descriptivo sobre la presencia de elementos en concentraciones traza, estando el As presente de forma constante, por ello se consideró que el emplazamiento era de interés científico para ser estudiado en el marco de este trabajo de investigación.

I.3.2 Baix Ter: Municipio de Fontanilles

El acuífero del Baix Ter se caracteriza por una moderada urbanización y donde en gran parte de la zona se desarrollan actividades agrícolas y la mayoría de las infraestructuras existentes obedecen a actividades estacionales de tipo turístico. El agua subterránea en esta zona presenta elevadas concentraciones de arsénico, y no existen evidencias de fuentes externas de contaminación de dicho elemento. Las características geomorfológicas permiten deducir de forma teórica que la contaminación en dicho acuífero obedece a mecanismos hidrogeoquímicos naturales, los cuales solubilizan As en cantidades variables al agua subterránea de la zona (Fig 1.6).

De igual forma el acuífero presenta altas concentraciones de hierro, manganeso y otros metales, lo cual refuerza la teoría del origen natural As. Es por ello que este emplazamiento se eligió como un ejemplo de estudio de contaminación natural de As y otros metales.

I.3.3 Municipio de Ribes de Freser: Vall de Ribes

La Vall de Ribes se encuentra en la cuenca alta del río Ter, situado en la cordillera pirenaica catalana, en la frontera con Francia, donde nace el sistema hidrológico del río Ter, que discurre a través de todo el norte de Catalunya para desembocar en el mar Mediterráneo (Fig 1.7).



Figura 1.6: Ortofotomapa de la zona del Delta del Baix Empordà.



Figura 1.7: Ortofotomapa de la zona Ribes de Freser.

La zona se caracteriza por elementos paisajísticos de montaña que van desde los 700 m hasta superar los 2.000 m.s.n.m., y sus pendientes diversas dan lugar a coberturas forestales de distintos tipos. La distribución topográfica da lugar a pequeños valles donde se localiza la mayor actividad antropogénica, como son los característicos cultivos de secano y una limitada actividad ganadera, que se dedica principalmente al turismo rural estacional.

Históricamente la región ha evolucionado en sus actividades productivas, ya que la actividad minera ocupó un lugar importante en la economía local, sobre todo a finales y principios del siglo XX, lo cual detonó la revolución industrial en la zona, que pasó a producir electricidad gracias a sus elevadas pendientes en una multitud de centrales hidroeléctricas que sostenían el desarrollo de la postguerra civil de España y la instalación de las empresas textiles cuenca abajo. Es debido a esta extinta actividad minera de la zona, por la cual presenta un interés científico el desarrollo de este trabajo, ya que las antiguas explotaciones de filones de galena, esfalerita, plata y otros minerales como la piritita y la arsenopiritita, generan la posibilidad de presentar altas concentraciones de As, tanto es sus aguas subterráneas como superficiales.

I.4 La sequía en Catalunya

Debido a su importancia en el contexto de la gestión de recursos hídricos, en el presente capítulo se abordará el tema de la sequía en Catalunya, especialmente la sucedida en los años 2007 - 2008.

Este trabajo plantea el estudio de la evolución temporal de acuíferos contaminados por As, a los cuales se agrega el fenómeno de la esta fuerte sequía, para así evaluar cómo han incidido directamente en los fenómenos hidrogeoquímicos estudiados.

1.4.1 La sequía

La sequía es una anomalía climática transitoria, que se caracteriza por una disminución de las precipitaciones pluviales, hasta valores por debajo del promedio normal en un área geográfica determinada. El problema de dichos eventos climáticos, radica en la intensidad y el número de integrantes del ecosistema, que no alcanzan a cubrir sus necesidades hídricas debido al déficit de humedad (Beran & Rodier, 1985).

Las condiciones ambientales en donde la atmósfera tiene muy poca humedad, dan lugar a la ausencia de nubes y lluvias. Dependiendo de la intensidad y prolongación en el tiempo, el tipo y la clasificación de la sequía suele ser evolutivo. En primer lugar se presenta la sequía meteorológica, donde no llueve en cantidades consideradas normales por la estadística regional. A continuación y como resultado de la anterior se presenta la sequía agrícola, cuando el suelo no tiene humedad suficiente comprometiendo cultivos. Al mismo tiempo comienza el fenómeno de sequía hidrológica, situación en la cual se presenta un déficit en la escurrentía disminuyendo el volumen en embalses y acuíferos (NOAA, 2011).

Es común que este tipo eventos climáticos se sucedan en el tiempo, con períodos de retorno más o menos regulares que adquirirán significancia dependiendo de los estragos e inconvenientes que pueda generar para un área. Aún y cuando ninguna región del planeta está exenta de este tipo de sucesos, existen regiones climáticas que son más susceptibles a presentar periodos graves de sequía, con períodos de retorno relativamente cortos, como las regiones subtropicales (Campbell, 1968).

Los problemas que la sequía genera en el medio ambiente son evidentes, cuando los organismos no pueden satisfacer sus necesidades elementales de agua, ya que entran en procesos de degradación, letargia o desaparecen. Los seres humanos son dependientes de la lluvia para mantener los acuíferos y corrientes superficiales, fuentes de acceso al agua, además de la implícita importancia en la producción de alimentos (Van Bavel, 1956; Nagarajan, 2010). El sistema socioeconómico actual se ve igualmente afectado por las sequías, y por ello, el hombre ha creado fuentes de almacenamiento de agua, como los embalses, cuya idea primordial desde un principio ha sido paliar los problemas de los periodos secos.

Generalmente, las acciones de gestión para dichas anomalías climáticas, se disponen cuando el sector socioeconómico se ve afectado, lo cual generalmente coincide con el período de sequía hidrológica.

1.4.2 La sequía en Catalunya

En Catalunya, el régimen pluviométrico se caracteriza por una gran irregularidad general y por una variabilidad interanual elevada, fruto del clima mediterráneo, lo que contribuye que esta región sea especialmente vulnerable a sufrir este tipo de eventos climáticos (Fig 1.9). Catalunya ha sufrido a lo largo de la historia reciente, distintos episodios de sequías entre moderadas y rigurosas. Uno de los más importantes es la que afectó al país y al conjunto de la Península Ibérica entre 1944 y 1950, que motivó las restricciones en el suministro de agua en distintas poblaciones y durante diferentes períodos.

En 1953 sólo llovió la mitad de lo que era normal y las restricciones en el servicio llegaron a Barcelona, donde a mediados de mayo se iniciaron cortes en el suministro de agua en las viviendas durante un 30 % de las horas del día. Durante los años 1973, 1985 y 1988 Catalunya también sufrió distintos episodios de sequía rigurosa que provocaron restricciones importantes en el suministro, y los cortes estuvieron a punto de afectar a la Ciudad Condal (Fig. 1.9).

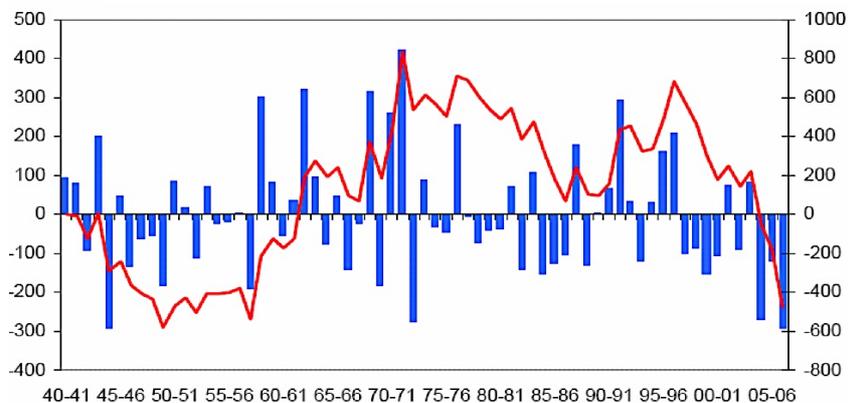


Figura 1.9: Comportamiento de la lluvia acumulada durante el período 1940-2006 en Catalunya (ACA, 2009).

En la sequía más reciente que ha afectado a Catalunya gestionada directamente por la Agencia Catalana del Agua (ACA), las alertas comenzaron en el periodo de Enero – Febrero del año 2005 cuando se aprobó un comité permanente de gestión y seguimiento de sequía, el cual tomó como primera acción informar a la sociedad sobre el estado preocupante de las reservas en los sistemas Ter-Llobregat (Fig 1.10)

En abril del 2007, se aprueba el decreto de sequía (84/2007) por el gobierno de la Generalitat de Catalunya, el cual comienza con las medidas de gestión para hacer frente a la contingencia, con subvenciones orientadas hacia diferentes tipos de uso del agua, principalmente el uso doméstico.

La cuenca de Llobregat entra en nivel de excepcionalidad 1 en una escala de 1 a 3, en los meses posteriores, de mayo – agosto de 2007, comienzan las restricciones para riego agrícola. En septiembre de 2007 se presenta un déficit pluviométrico acumulado del 40% y la cuenca del Ter es declarada en fase de excepcionalidad 1, junto a la del Llobregat (Altava – Ortiz et al, 2007)

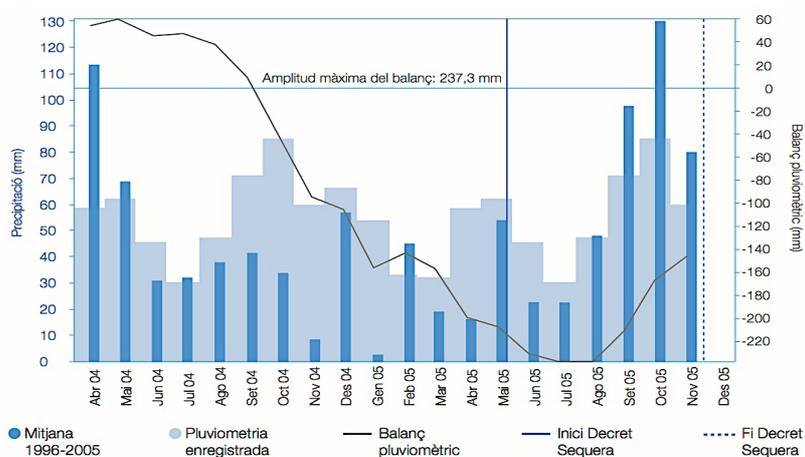


Figura 1.10: El período de sequía 2005 (ACA, 2010).

A partir de este período comienzan las acciones de recuperaciones de pozos y captaciones en desuso, además de la realización de obras de emergencia.

En febrero de 2008, continua sin llover, las cuencas del Ter – Llobregat están en fase de excepcionalidad 2, a un punto de entrar en emergencia, se aprueba el uso de aguas regeneradas introducidas en el río Llobregat para ser captadas y potabilizadas, con el propósito de evitar cortes al suministro en la ciudad de Barcelona. En Mayo de 2008 la situación ya es de emergencia, y comienzan a llegar barcos con agua para garantizar el suministro público de Barcelona (ACA, 2008).

En Junio de 2008, comienza a llover y de manera paulatina las reservas se estabilizan en niveles que sitúan fuera de la emergencia las cuencas Ter y Llobregat. En los meses siguientes, seguiría lloviendo, de manera que el Decreto de Sequía (84/2007) fue derogado en Enero de 2009, dando fin al período de emergencia administrativa en la región de Catalunya.

I.5 Objetivos

1. Desarrollar un inventario de los sitios de extracción de agua subterránea con concentraciones de arsénico en los acuíferos de estudio: superficial del Delta de Llobregat (solares de los municipios de Gavà y Viladecans), el Baix Ter (municipio de Fontanilles) y el de Ribes de Freser (Vall de Ribes).
2. Caracterizar la magnitud de la contaminación por As con base a la legislación local e internacional para distintos usos de agua.
3. Utilizar modelos de especiación hidrogeoquímica para determinar el comportamiento, los mecanismos de solubilización e identificar la fuente de contaminación por arsénico.
4. Generar y diseñar los modelos geográficos de dispersión de arsénico y otros contaminantes en los acuíferos de estudio para definir la relación con el modelo hidrogeológico conceptual. Dando un énfasis especial en la síntesis geológica e hidrogeológica del mismo, su caracterización hidrogeoquímica y el análisis específico de la contaminación por arsénico en el agua subterránea.
5. Definir los mecanismos hidrogeoquímicos que desencadenan la disolución de As en los sistemas de acuíferos, así como definir las causas de su origen.
6. Describir y analizar la inferencia de los episodios climáticos extremos de sequía en el periodo 2007 – 2008 en Catalunya, dando énfasis en el comportamiento del As y otros contaminantes en el agua subterránea.
7. Definir propuestas de control y vigilancia en los episodios de concentraciones de arsénico en aguas subterráneas que signifiquen un problema para salud pública y el medio ambiente.
8. Establecer propuestas, recomendaciones para la elaboración de medidas de gestión para episodios de acuíferos con problemas de contaminación de arsénico.

Capítulo 2 . Metodología

Un ambiente hidrogeológico es un modelo conceptual que incluye parámetros morfológicos, geológicos y climáticos que determinan los atributos principales de un régimen de agua subterránea en un área determinada. Derivado del análisis de dichos factores, los cuales se manifiestan en las características fisicoquímicas del agua subterránea, se pueden determinar las causas que condicionan la presencia de compuestos o elementos específicos de interés sanitario como el arsénico.

En el estudio y la prospección hidrogeoquímica de un acuífero contaminado por As o cualquier otro componente, el objetivo inicial es contar la mayor cantidad de información disponible, que ayude a que el proceso de análisis sea lo más estricto posible y defina fielmente las condiciones específicas del modelo hidrogeológico estudiado, además de las condiciones y causas específicas de la contaminación.

II.1 Fuentes de Información

De acuerdo con los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo, se ha recurrido a consultar fuentes de información oficial, generada por organismos de administración ambiental gubernamental en Catalunya. La recopilación de dicha información básica, es una herramienta fundamental que permite la caracterización de los aspectos generales, hidrogeológicos, físicos y sociales en un área de estudio.

Paralelamente se diseñaron y realizaron campañas de muestreo propias, cuyo objetivo fue generar información para complementar los datos oficiales recabados y ampliar la cantidad de parámetros analizados.

Con la información obtenida, se elaboraron inventarios de sitios de muestreo, básicamente pozos de extracción de agua subterránea, para llevar a cabo la caracterización hidrogeoquímica del acuífero de las zonas de estudio.

La interpretación, análisis y discusión de la información, se realizó mediante la elaboración de mapas de isocontenidos, gráficos, clasificación de las aguas en función del contenido de iones principales en diagramas hidroquímicos, componentes mayoritarios y traza.

De esta misma forma, se recopiló información bibliográfica de trabajos o estudios similares a los casos investigados, basándose en la revisión, selección y discusión de la información recabada en instituciones tanto, públicas como privadas.

II.1.1 Cartografía

La cartografía geológica consultada en este trabajo, fue la serie publicada por el Instituto Cartográfico de Cataluña (ICC). También se utilizaron las cartografías y series geológicas, contenidas en las hojas MAGNA, publicadas por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) sobre la BC-50M, adaptando los contactos geológicos a la topografía. Se utilizó una leyenda única para todas las hojas, incluyendo la litología, la estratigrafía y los elementos estructurales.

Se usaron imágenes topográficas y ortofotos publicadas en la página oficial del ICC. La nomenclatura y las toponímias utilizadas se dispusieron en el idioma oficial de la Comunidad Autónoma de Catalunya, utilizando el idioma Catalán por efectos de localización y regionalización de los conceptos geográficos de referencia.

En todos los mapas de información geográfica, se usaron las escalas 1:50.000 y 1:25.000, según la disponibilidad. En el desarrollo de este trabajo todos los mapas están representados en el Sistema de Coordenadas Universal Transversal de Mercator (UTM), con la proyección en sistema WGS84.

La información se gestionó y administró mediante Sistemas de Información Geográfica, ArcGIS™ y Global Mapper™, los cuales sólo se utilizaron como editores de mapas y representaciones gráficas, sin que los contenidos oficiales de la información cartográfica obtenida fuese modificada.

II.1.2 Bases de Datos

Como en la gran mayoría de estudios que intentan reconstruir o analizar la progresión temporal de un entorno natural, un acuífero en este caso, el punto de partida es buscar datos de calidad que puedan ser comparables entre sí, que cuenten con una fidelidad y seguridad de que se está ante información de calidad.

Los datos recolectados, los cuales provenían de distintas fuentes, fueron seleccionados y ordenados en función de los objetivos de este trabajo.

Dichos datos fueron administrados en hojas de cálculo del software Excel, donde se uniformizaron criterios de nomenclatura y formato para una administración más eficiente.

En el caso estudiado del acuífero de Baix Llobregat, se ha recabado la información generada a partir de la caracterización del acuífero superficial, en solares de los municipios de Gavà y Viladecans, como parte del proyecto de desarrollo del Parc Agrari del Baix Llobregat.

En el mencionado proyecto, se tenía como objetivo caracterizar el acuífero superficial de la zona, mediante 4 muestreos: junio de 2007, junio y mayo de 2008 y junio de 2009. En estos muestreos se recolectaron 58 muestras, en las que se les realizaron análisis para 45 componentes, en laboratorios certificados.

Paralelamente se realizaron 6 sondeos con recuperación de testigo, en los que se analizaron los niveles de suelo correspondiente, para componentes a profundidades 0.2, 0.8, 1.6, 2.2, 4.8 metros de profundidad. Los análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

En el caso de Baix Ter, la información para el área de los municipios de Fontanilles y Gualta, partió de los datos de la Agencia Catalana del Agua (ACA), la cual proporcionó la información del periodo 2000 al 2009, dicha información forma parte del programa de exploración y caracterización de las masas de agua de Catalunya. En este mismo contexto, en Febrero de 2010, se realizó una campaña de muestreo en la zona de Fontanilles, con el objetivo de complementar las bases de datos facilitadas por la ACA.

En el Alt Ter, en la zona de Ribes de Freser la información recabada es producto de muestreos propios realizados en el año de 2011, en fuentes de agua natural y tomas de agua doméstica de la red rural en la zona de estudio.

II.2 Fase prospectiva

Como se describe en el apartado anterior, se utilizaron bases de datos de diferentes fuentes, de la misma forma y como parte del proceso de este trabajo de Tesis se realizaron campañas de muestreos donde se colectaron muestras y se analizaron en laboratorios certificados.

El objetivo principal era ampliar la gama de elementos analizados además de contrastar los resultados con las bases de datos existentes. Los muestreos se llevaron a cabo siguiendo la metodología estándar específica del *Standard Methods of the American Public Health Association* (APHA), *American Water Works Association* (AWWA), y *The Water Environment Federation* (WEF).

II.2.1 Materiales, métodos de muestreo

Los sitios de muestreo consistían en pozos de extracción en 2 modalidades: pozos de acuífero libre, con acceso mediante pozo artesiano. En otros casos el acceso al agua

subterránea, fue mediante infraestructura de extracción, por sondeo con bomba electromecánica, donde el agua se tomó directamente del sistema de conducción de agua.

En los pozos de acceso libre, sin mecanismos de bombeo instalados, el agua se extraía mediante una bomba eléctrica portátil, se realizaba el protocolo de dejar pasar el agua por el tubo de extracción, durante un tiempo aproximado de 5 minutos, para no generar interferencias por agua acumulada.

En los pozos equipados con bomba, el agua se colectaba directamente de la salida del tubo, siguiendo el mismo protocolo de dejar pasar los primeros 5 minutos, para evitar tomar agua estancada en el sistema de conducción (Brassington, 1999; APHA, 2010; Jameel *et al.*, 2006).

Otra modalidad de muestreo fue directamente de fuentes naturales de acceso público, de las cuales se colectó el agua siguiendo los mismos protocolos, de toma de muestra directa.

Para la toma de muestras, se utilizaron envases de polietileno de 50 ml, en los cuales se recogía el agua, después se filtraba mediante un filtro Millipore™ de 40µm. Las muestras fueron preparadas en el laboratorio del Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica de la Facultat de Geologia (UB) de acuerdo con lo especificado en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* y lo recomendado por la empresa ACTLABS™, para ser enviadas a los laboratorios de esta empresa en Canadá o a los laboratorios de los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona (SCTUB) para ser determinadas por métodos de ICP-MS y ICP-OES.

Las muestras se recogían por duplicado, para determinar aniones y cationes, esta última submuestra se acidificaba para su conservación con ácido nítrico (HNO₃) de calidad analítica (1N). Posteriormente, las muestras se almacenaron a una temperatura de 4⁰ C hasta ser enviadas al laboratorio (Tabla 2.1).

II.2.1.1 Espectroscopia Plasma-Masas (ICP-MS)

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas.

Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, permitiendo el análisis simultáneo de una gran mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica.

Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos etc. Además, desde los últimos años la utilización del LASER acoplado al ICP-MS, permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales, semiconductores, etc, en un área de muestra de hasta 50 μm .

La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental.

II.2.1.2 Espectroscopia de Plasma (ICP-OES)

La técnica de espectroscopia de plasma de emisión atómica (en inglés: plasma atomic emission spectroscopy ICP-AES), también conocido como (ICP-OES), es una técnica analítica utilizada para la detección de trazas de metales.

Las aplicaciones de ICP-OES incluye la determinación de metales en el vino, el arsénico en los alimentos, y oligoelementos unidos a proteínas, se usa a menudo para el análisis de elementos traza en el suelo.

II.2.2 Calculo de error por balance iónico

Este cálculo refleja los errores sistemáticos generados por procedimientos inadecuados o interferencias en el análisis de fisicoquímicos. Se calcula mediante el principio de electroneutralidad (EN), el cual, establece que la suma de cationes y aniones expresada en meq L^{-1} , reflejan el grado de mineralización del agua expresada en unidades de porcentaje, comprobándose mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Electroneutralidad (\%)} = (\Sigma\text{cat} - \Sigma\text{an} / \Sigma\text{cat} + \Sigma\text{an}) 100$$

Si el resultado supera un 5 % se puede interpretar como errores de medición, error en la toma de muestra o la presencia de un elemento no contemplado en el análisis, generalmente se usan como cationes: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} ; y aniones Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Parámetro	Método	Límite de Detección	Unidad
Carbonato	TITR	1	mg/L
Bicarbonato	TITR	1	mg/L
Sulfato	IC	0.03	mg/L
Cloro	IC	0.03	mg/L
Nitrato	IC	0.01	mg/L
Nitrito	IC	0.01	mg/L
Fosfato	IC	0.02	mg/L
Alcalinidad	TITR	2	mg/L CaCO ₃
Flúor	IC	0.01	mg/L
Bromo	IC	0.03	mg/L
Magnesio	ICP-OES	0.1	mg/L
Calcio	ICP-OES	0.1	mg/L
Estroncio	ICP-OES	10	µg/L
Zinc	ICP-OES	5	µg/L
Sodio	ICP-MS	5	µg/L
Litio	ICP-MS	1	µg/L
Berilio	ICP-MS	0.1	µg/L
Magnesio	ICP-MS	1	µg/L
Aluminio	ICP-MS	2	µg/L
Silicio	ICP-MS	200	µg/L
Potasio	ICP-MS	30	µg/L
Calcio	ICP-MS	700	µg/L
Escandio	ICP-MS	1	µg/L
Titanio	ICP-MS	0.1	µg/L
Vanadio	ICP-MS	0.1	µg/L
Cromo	ICP-MS	0.5	µg/L
Manganeso	ICP-MS	0.1	µg/L
Hierro	ICP-MS	10	µg/L
Cobalto	ICP-MS	0.005	µg/L
Níquel	ICP-MS	0.3	µg/L
Cobre	ICP-MS	0.2	µg/L
Zinc	ICP-MS	0.5	µg/L
Galio	ICP-MS	0.01	µg/L
Germanio	ICP-MS	0.01	µg/L
Arsénico	ICP-MS	0.03	µg/L
Selenio	ICP-MS	0.2	µg/L
Bromo	ICP-MS	3	µg/L
Rubidio	ICP-MS	0.005	µg/L
Estroncio	ICP-MS	0.04	µg/L
Iridio	ICP-MS	0.003	µg/L
Zirconio	ICP-MS	0.01	µg/L
Niobio	ICP-MS	0.005	µg/L
Molibdeno	ICP-MS	0.1	µg/L
Rutilio	ICP-MS	0.01	µg/L
Paladio	ICP-MS	0.01	µg/L
Plata	ICP-MS	0.2	µg/L
Cadmio	ICP-MS	0.01	µg/L
Indio	ICP-MS	0.001	µg/L
Estaño	ICP-MS	0.1	µg/L

Tabla 2.1: Límites de detección para elementos analizados por ACLABS y SCTUB.

Parámetro	Método	Límite de Detección	Unidad
Antimonio	ICP-MS	0.01	µg/L
Teluro	ICP-MS	0.1	µg/L
Yodo	ICP-MS	1	µg/L
Cesio	ICP-MS	0.001	µg/L
Bario	ICP-MS	0.1	µg/L
Lutecio	ICP-MS	0.001	µg/L
Cerio	ICP-MS	0.001	µg/L
Praseodimio	ICP-MS	0.001	µg/L
Neodimio	ICP-MS	0.001	µg/L
Samario	ICP-MS	0.001	µg/L
Europio	ICP-MS	0.001	µg/L
Gadolinio	ICP-MS	0.001	µg/L
Terbio	ICP-MS	0.001	µg/L
Disprobio	ICP-MS	0.001	µg/L
Holmio	ICP-MS	0.001	µg/L
Erbio	ICP-MS	0.001	µg/L
Tulio	ICP-MS	0.001	µg/L
Iterbio	ICP-MS	0.001	µg/L
Hafnio	ICP-MS	0.001	µg/L
Tantalio	ICP-MS	0.001	µg/L
Wolframio	ICP-MS	0.02	µg/L
Renio	ICP-MS	0.001	µg/L
Osmio	ICP-MS	0.002	µg/L
Platino	ICP-MS	0.3	µg/L
Plata	ICP-MS	0.002	µg/L
Mercurio	ICP-MS	0.2	µg/L
Talio	ICP-MS	0.001	µg/L
Plomo	ICP-MS	0.01	µg/L
Bismuto	ICP-MS	0.3	µg/L
Torio	ICP-MS	0.001	µg/L

Tabla 2.1: Límites de detección para elementos analizados por ACLABS y SCTUB.

II.2.3 Estadística descriptiva

Una vez calculado el error de los datos y comprobada su utilidad, se procedió a realizar la estadística descriptiva básica, calculando la media, máximo, mínimo y desviación estándar. Otros tratamientos estadísticos que se realizaron a los datos fueron correlaciones simples y análisis de componentes principales

Como parte del proceso de análisis se establecieron diferentes períodos climáticos basados en el periodo de sequía descrito en el Capítulo 1. Así mismo y dependiente de la cantidad específica de datos para cada uno de los casos analizados, se establecieron estos períodos:

Período antes de la sequía: Antes del periodo de abril del 2007.

Período de sequía: En el periodo entre abril 2007 a junio de 2008.

Período posterior a la sequía: Después de junio de 2008.

El objetivo del establecimiento de estos períodos es el análisis de las incidencias en los casos en los cuales se cuente con información temporal continua sobre los parámetros analizados, en cada uno de los casos se especificara la clasificación de acuerdo con la información disponible.

II.2.3.1 Análisis de Componentes Principales (ACP)

El Análisis de Componentes Principales es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión (número de variables). Es decir, ante un conjunto de datos con muchas variables, el objetivo será reducirlas a un menor número perdiendo la menor cantidad de información posible. Supongamos que existe una muestra con n individuos para cada uno de los cuales se han medido m variables (aleatorias) F_j . El ACP permite encontrar un número de factores subyacentes $p < m$ que explican aproximadamente el valor de las m variables para cada individuo. El hecho de que existan estos p factores subyacentes puede interpretarse como una reducción de la dimensionalidad de los datos: donde antes necesitábamos m valores para caracterizar a cada individuo ahora nos bastan p valores. Cada uno de los p encontrados se llama **componente principal**, de ahí el nombre del método.

Existen dos formas básicas de aplicar el ACP:

1. Método basado en la matriz de correlación, cuando los datos no son dimensionalmente homogéneos o el orden de magnitud de las variables aleatorias medidas no es el mismo.
2. Método basado en la matriz de covarianzas, que se usa cuando los datos son dimensionalmente homogéneos y presentan valores medios similares.

El método parte de la matriz de correlaciones, consideremos el valor de cada una de las m variables aleatorias F_j . Para cada uno de los n individuos tomemos el valor de estas variables y escribamos el conjunto de datos en forma de matriz:

$$\left(F_j^\beta \right)_{\substack{\beta=1,\dots,n \\ j=1,\dots,m}}$$

Obsérvese que cada conjunto

f

Puede considerarse una muestra aleatoria para la variable F_j . A partir de los $m \times n$ datos correspondientes a las m variables aleatorias, puede construirse la matriz de correlación muestral, que viene definida por:

$$\mathbf{R} = [r_{ij}] \in M_{m \times m} \quad \text{donde} \quad r_{ij} = \frac{\text{cov}(F_i, F_j)}{\sqrt{\text{var}(F_i)\text{var}(F_j)}}$$

Puesto que la matriz de correlaciones es simétrica, entonces resulta:

$$\sum_{i=1}^m \lambda_i = 1$$

Debido a la propiedad anterior estos m valores propios reciben el nombre de pesos de cada uno de los m componentes principales. Los **factores principales** identificados matemáticamente se representan por la base de vectores propios de la matriz \mathbf{R} . Está claro que cada una de las variables puede ser expresada como combinación lineal de los vectores propios o componentes principales.

II.2.4 Análisis hidrogeoquímico

En el análisis de específico de la información fisicoquímica de las aguas se utilizan una serie de programas de software específicos que son de gran utilidad en el manejo de la información, además de en la modelización hidrogeoquímica, tanto a nivel hidroquímico como a nivel estructural del acuífero.

II.2.4.1 *Aquachem*TM

El *Aquachem*TM 4.0 es un sistema informático orientado hacia el manejo y administración de datos del quimismo de las aguas. A partir de los datos almacenados, por ejemplo en forma de hojas de cálculo convencionales, es una herramienta que permite facilitar el análisis de la información, evaluar la calidad de los datos introducidos, además de generar gráficos específicos que permiten representar de una manera sencilla, la geoquímica de las aguas subterráneas analizadas.

En particular, el análisis geoquímico de este trabajo utiliza el *Aquachem*TM, para conocer la clasificación del agua, establecer los balances iónicos correspondientes, crear los gráficos representativos de Piper (Fig. 2.1) y Stiff. Dichos diagramas representan de forma gráfica la composición química de un agua respecto a sus iones mayoritarios, lo cual permite visualizar las diferentes facies de aguas y su grado de mineralización.

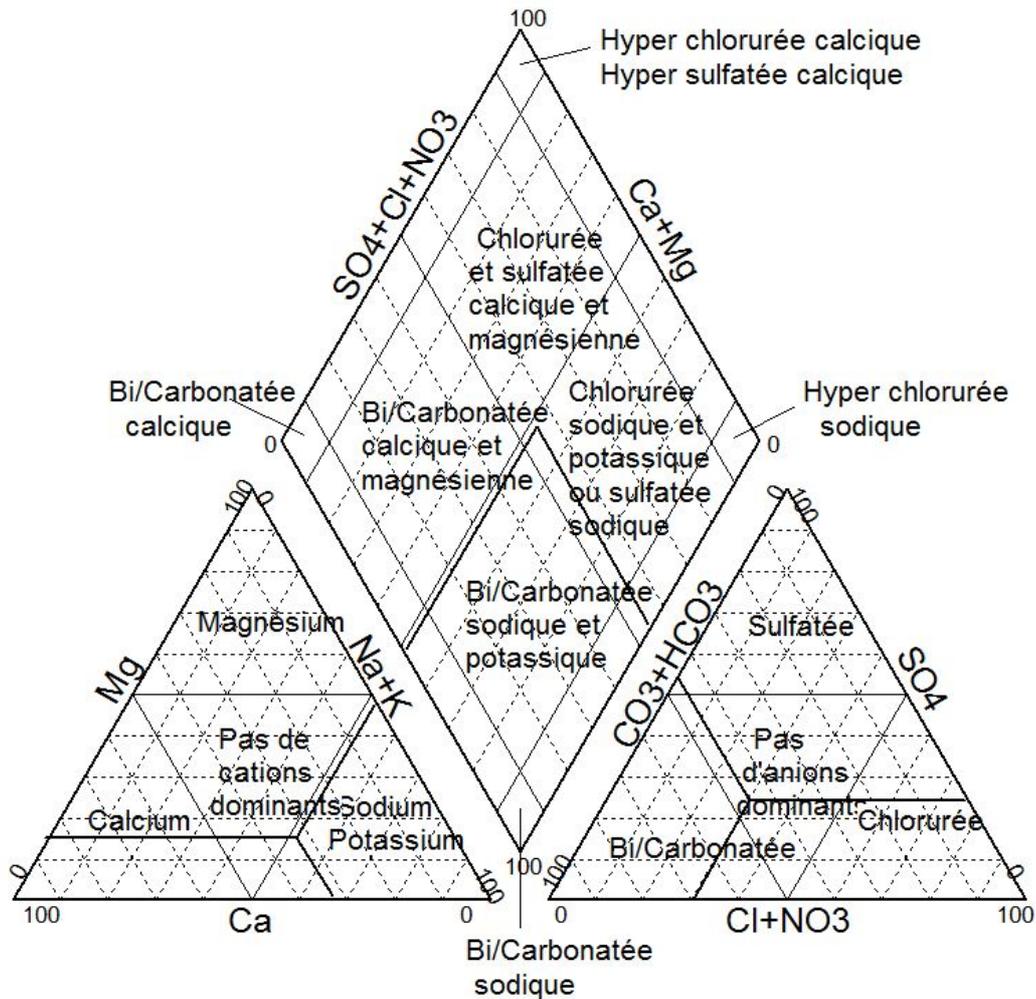


Figura 2.1: Diagrama de Piper para la representación de fases hidroquímicas (Diagramees 6.0).

II.2.4.2 Surfer™

El Surfer™ 9.0 es un software informático concebido para la representación de diversos tipos de gráficos, como mapas de vectores, contornos o mapas de superficies bidimensionales y tridimensionales. El funcionamiento del Surfer™ se basa en la interpolación de datos con tres ejes (X,Y,Z), generando una cuadrícula de datos con distribución regular que puede ser representada mediante el tipo de mapa más adecuado.

Para este trabajo se asignaron los valores geográficos de (X, Y) mediante unidades UTM, atribuidas a la localización de los sitios de muestreo (pozos de extracción), donde la variable (Z) se ha asignado a la concentración de iones y elementos traza. De esta manera, se han generado diferentes mapas de isolíneas representando las concentraciones de los componentes químicos, sobre el terreno en 2 dimensiones, permitiendo observar la evolución espacial de los elementos específicos de estudio.

II.2.4.2.1 Interpolación geográfica de datos

La interpolación es un proceso mediante el cual se calculan valores desconocidos de sitios en un plano cartesiano, a partir de una serie de conjuntos de sitios cuyos valores son conocidos. Este proceso se lleva a cabo mediante diferentes fórmulas y sistemas dependiendo de la calidad y el número de datos disponibles que se posean.

El Kriging es un método geoestadístico, que calcula datos mediante un variograma que se basa en la evolución lineal continua de datos desconocidos, a partir de datos conocidos. Esto quiere decir que los valores más próximos a nuestros datos conocidos, guardan una correlación que permite inferir el dato desconocido.

Los algoritmos se basan en la proximidad y las varianzas, donde f es la función en el punto x^* que es donde se requiere la estimación en función de otros sitios conocidos (x_1, \dots, x_n):

$$\hat{f}(x^*) = \sum_{i=1}^n \lambda_i(x^*) f(x_i).$$

El valor de λ_i es el resultado de la ecuación lineal correspondiente ha minimizando el error mediante la ecuación:

$$\varepsilon(x) = F(x) - \sum_{i=1}^n \lambda_i(x) F(x_i)$$

El principio de este método de interpolación, se basa en la simetría de medias con varianzas limitadas que los fenómenos de dispersión ambiental presentan, por lo que ha demostrado su utilidad sobretodo en casos medioambientales, en determinación de concentraciones de contaminantes en zonas de vertido, análisis de lixiviados.

II.2.4.3 PHREEQC

El programa informático PHREEQC, desarrollado por Parkhurst en 1980, ha resultado ser un programa con una utilidad afianzada con los años y adecuaciones posteriores desde sus primeras versiones. Distribuido de manera gratuita por el Servicio Geológico de EUA (USGS), permite un libre acceso en su forma básica en su última versión (Ver 3.0).

Dicho software, utiliza algoritmos programados en lenguaje C, mediante los cuales modela los fenómenos geoquímicos asociados a la dinámica de las aguas subterráneas, tomando en cuenta: factores termodinámicos, minimizando la energía libre de Gibbs, aplicando

teoremas donde la ley de masas y los principios de equilibrio químico, dictan la actividad iónica, la fortaleza de las asociaciones químicas, la disolución y la precipitación de minerales, en la geoquímica del acuífero.

Mediante este análisis, se pueden describir procesos de interacción entre las fases líquidas y sólidas del acuífero, afectadas directamente por los procesos de oxidación-reducción (REDOX) y la cinética de masas. El software genera resultados en los cuales describe, los procesos de especiación mineral, la actividad química de las especies iónicas de los elementos además de la precipitación y disolución consecuente de los minerales presentes en los sistemas acuíferos.

Como base, el PHREEQC utiliza datos calculados en condiciones ideales, con los que el sistema parte para realizar los análisis correspondientes, conforme han pasado los años, dichas bases de datos se han ido mejorando y aumentando las capacidades de análisis.

II.2.4.3.1 Modelos utilizados

El modelo empleado en la especiación, fue el modelo simple de especiación directa en cada sitio de muestreo, del cual se extraía información sobre la concentración molar total y parcial de cada uno de los elementos y sus especies correspondientes.

La selección de los sitios de estudio se hacía siguiendo el flujo piezométrico, en los sitios que presentaban valores de As u otros elementos en cantidades traza, que por su potencial contaminante, pudieran ser de interés para el presente trabajo. Debido a la gran cantidad de elementos que se tienen que analizar, se han elegido las más reciente adecuaciones a dichas bases de datos, creada en 2003 denominada MINTEQA2, resultado de gran ayuda para la amplia gama de elementos analizados.

II.2.4.3.2 Especiación de los elementos traza en el agua

El término especiación se refiere a la característica forma física o química en que se presenta un elemento. Hasta hace poco las investigaciones en Geoquímica Ambiental se basaban en valores de concentración total de los elementos traza, últimamente se ha visto que el efecto ambiental de una especie particular de un elemento traza puede ser más importante que el contenido total del mismo.

Las principales especies que se pueden encontrar en solución son: 1) Iones libres o combinados con agua, 2) Complejos iónicos, 3) Complejos y parejas de iones inorgánicos, 4) Quelados, compuestos y complejos orgánicos, 5) Metales adsorbidos a compuestos

orgánicos, 6) Coloides altamente dispersados, 7) Metales adsorbidos en los coloides, 8) Partículas minerales y precipitados, y 9) Metales adsorbidos en organismos.

II.2.4.4 Diagramas Eh-pH

El diagrama de Eh-pH, también denominado diagrama de Pourbaix, llamado así en honor a su creador el químico ruso Marcel Pourbaix. Distribuye las fases de un sistema electroquímico acuoso, con la localización de las especies iónicas de los elementos. Esta localización se lleva a cabo en un diagrama con dos ejes: en las ordenadas, los valores de Eh, potencial en volts con respecto al electrodo estándar de hidrógeno calculado por la ecuación de Nernst; en las abscisas, los de valores de pH medidos con un electrodo convencional (Fig. 2.2).

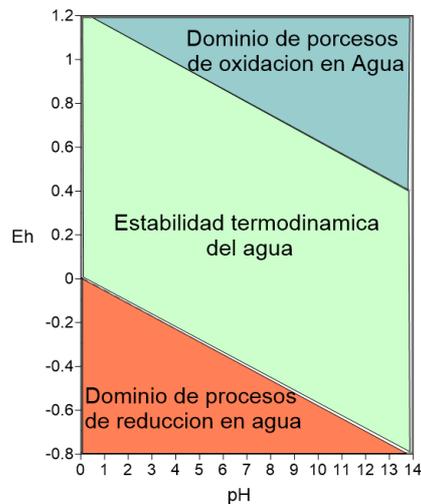


Figura 2.2: Diagrama pH - Eh, de representación del estado de reducción - oxidación del agua.

El diagrama Eh-pH tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define la estabilidad para un elemento y sus compuestos o fases relacionados. Este diagrama indica las zonas donde se presenta la estabilidad termodinámica en el sistema acuoso, las zonas donde los procesos de oxidación dominan el sistema, así como las zonas de dominio del estado reductor.

De esta manera se puede conocer la actividad de iones de elementos específicos, mediante gráficos diseñados de forma teórico-experimental a partir de bases de datos establecidas. Para ello se utilizaron las bases de datos desarrolladas por el software comercial de GWB (Geochemist's Workbench), mediante la base de datos "thermo.dat" la cual se basa en LLNL (Lawrence Livermore National Lab.).

Una vez construido el diagrama genérico para un elemento determinado se han representado los valores de Eh y pH de las muestras de los acuíferos estudiados.

II.2.4.5 Método de Tomografía Eléctrica

El método de prospección mediante tomografía eléctrica, también llamado 'Automated Array Scanning', es una ampliación del método de Sondeos Eléctricos Verticales (SEV), de forma que se efectúan de manera automatizada múltiples sevs por varias configuraciones de los electrodos. Por ello, se dispone de un conjunto de electrodos (varillas de acero inoxidable clavadas en el suelo) unidos a un ordenador mediante un cable multifilamento del tipo utilizado en sísmica. Un programa de control provoca que la unidad central vaya tomando medidas de resistividad aparente por pares de electrodos consecutivos, de forma que al terminar la toma de datos, se hayan realizado todas las combinaciones de parejas posibles.

De la misma forma como se hace en los sondeos eléctricos verticales, las disposiciones posibles de electrodos son múltiples: Wenner (en la que se mantiene fija la distancia 'a' de separación inter - electrodica), Schlumberger (en que se van separando los electrodos de corriente de los de potencial), dipolo - dipolo (en el que el par de electrodos de corriente se encuentran separados de los de potencial una distancia mayor que su separación), y otras combinaciones de los anteriores como el Wenner - Schlumberger, elegido en los trabajos hechos hasta hoy.

El modo de operación es el siguiente: se efectúa una medida de resistividad aparente entre los 48 electrodos 1-48-24-25, 1-46-23-24, ..., 1-4-2-3, después la siguiente empezando con los electrodos 2-47-24-25, 2-45-23-24, ..., 2-5-3-4, y así hasta llegar al último que es el 45-48- 46-47. Al aumentar la distancia entre los electrodos de corriente y los de potencial, se llega a diferentes niveles de profundidad, obteniendo la resistividad aparente en el punto medio de cada conjunto de electrodos. Uniendo los datos de los diferentes niveles, se obtiene la llamada 'pseudosección eléctrica', que indica las variaciones de resistividad tanto vertical como lateral

El equipo de adquisición de datos es un resistivímetro SYSCAL SWITCH, de la empresa IRIS INSTRUMENTOS (Orleans, Francia) compuesto una unidad central, 48 electrodos, cable RS-232 de conexión al ordenador y cable de conexión a electrodos de tipo sísmico (Fig. 2.3). Los datos se obtienen mediante ordenador a través de los programas ELECTRE II (para la creación de la secuencia de toma de datos), y SYSCAL, para la descarga de la información. Este equipo permite realizar dos tipos de medidas diferentes: resistividad eléctrica (ρ) y polarización eléctrica ($\rho - IP$) . En el primer caso se obtiene el valor de la resistividad aparente (ρ) a partir de pulsos de energía cuadrados, utilizando el pulso de signo contrario para eliminar el efecto de la polarización espontánea del electrodo y el terreno (ANEXO 2). En el modo $\rho - IP$, aprovecha la inyección del pulso de signo negativo para medir la polarización inducida al terreno.

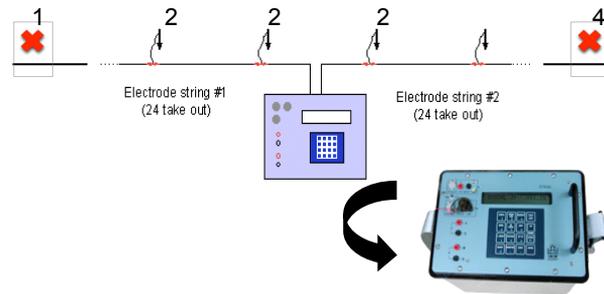


Figura 2.3: Equipo SYSCAL.

Una vez cortada la inyección de corriente en el terreno, se miden cuatro intervalos de potencial a fin de calcular la curva de descenso de la polarización. El parámetro medido mediante la tomografía eléctrica es la resistividad aparente del terreno. Dado que esta resistividad es función del espesor de las capas y de su resistividad real, se hace necesario efectuar un procesamiento de los datos de campo a fin de obtener la resistividad real, a través de utilizar un programa que ajusta un modelo basándose en un algoritmo de elementos finitos o diferencias finitas. Este proceso se realiza mediante un procedimiento de inversión en el que, de forma iterativa, ajustamos un modelo teórico y calculamos su resistividad aparente en el RES2DINV (GEOTOMO SOFTWARE) programa de cálculo automatizado de modelos bidimensionales (2- D) de resistividad del terreno a partir de datos tomados por equipos de tomografía eléctrica. Si este valor se aparta de la curva de campo por encima de un error estimado, calculamos el modelo con nuevos parámetros, hasta que el modelo teórico ajuste, el nivel de error predeterminado.

Capítulo III.- Delta de Llobregat: Municipios de Gavà y Viladecans

III.1 Introducción

Los efectos que los vertederos incontrolados generan en los acuíferos están dentro de los episodios de contaminación ambiental que presentan una mayor dificultad de gestión, además de incidir directamente en la disponibilidad y el manejo de los recursos hídricos de las zonas afectadas. El potencial de contaminación tanto de los vertidos, como de los lixiviados que estos producen, son muy difíciles de remediar y en un gran número de casos resulta incosteable asumir la restauración de los acuíferos afectados, inutilizando el agua subterránea para cualquier uso potencial.

Las alteraciones a la evolución hidrogeoquímica de las masas de agua afectadas por residuos, generalmente se manifiestan por la introducción de agentes contaminantes como la materia orgánica, así como de elementos metálicos y metaloides producto de la interacción de la zona saturada con el lixiviado, o bien por el contacto directo con los vertidos.

Dentro del grupo de metaloides se encuentra el arsénico (As) como el elemento con mayor importancia sanitaria en el agua subterránea, como se describe en el Capítulo I.2. El As presenta una gran variedad de mecanismos de solubilización en los sistemas acuíferos. Es por esto que en el presente Capítulo, se han analizado los mecanismos implicados en el comportamiento geoquímico del As, en las aguas subterráneas afectadas por residuos en zonas de vertidos incontrolados en el emplazamiento de estudio, los municipios de Viladecans y Gavà en el Delta del río Llobregat.

III.2 Marco Geográfico

El delta del río Llobregat, se encuentra al suroeste de la ciudad de Barcelona (España), en los municipios de L'Hospitalet de Llobregat, Gavà, Viladecans, El Prat de Llobregat, Cornellà y Castelldefels (Fig. 3.1). El río Llobregat nace en la cordillera prepirineica catalana y tiene una cuenca de 4948 km² y una longitud de 170 km, en los que presenta un gran número de aprovechamientos industriales y agrícolas hasta su desembocadura en el Mar Mediterráneo, donde forma un delta de aproximadamente 97 km² con un alto grado de presión antrópica.

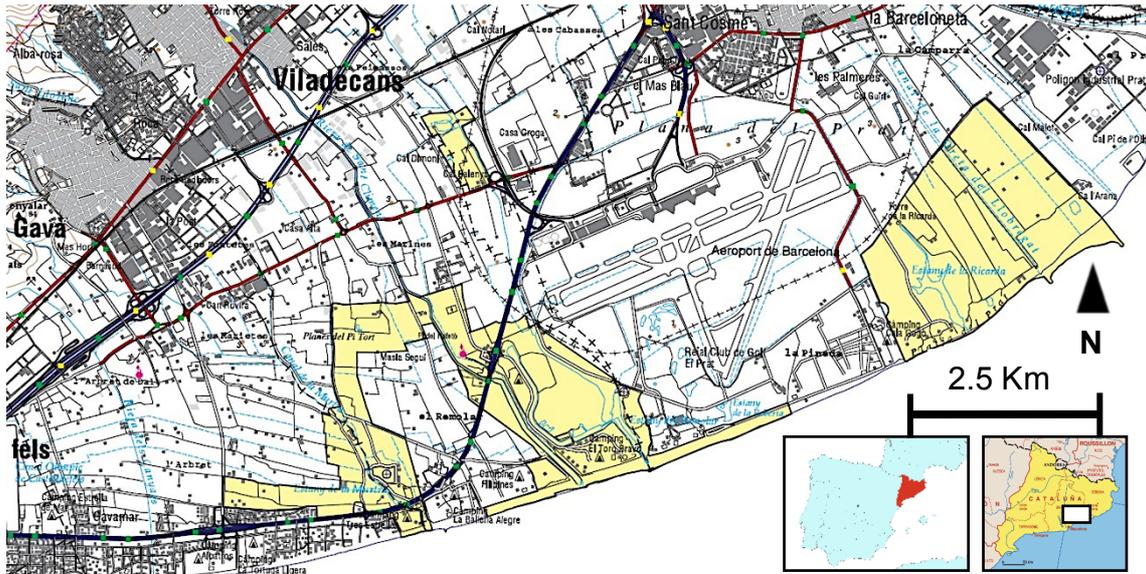


Figura 3.1: Imagen topográfica del delta de Llobregat (Gencat, 2010).

El delta alberga una de las zonas industriales más importantes de Catalunya y España, que además presenta un gran potencial de desarrollo económico debido a su estratégica posición, muy cerca del puerto de Barcelona.

A lo largo de su historia, el delta del Llobregat ha pasado por los más variados y distintos usos de suelo, albergando grandes extensiones agrícolas hasta mediados del siglo XX, cuando debido a su proximidad con Barcelona y al auge industrial que ésta experimentó en la época, comenzaron los primeros grandes procesos degradantes en la zona.

Siendo uno de los más relevantes la extracción de áridos y su posterior relleno incontrolado con residuos urbanos e industriales, lo cual dejó afectaciones sobre todo en el subsuelo y al acuífero superficial del delta (Márquez, 1984).

III.2.1 Descripción de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra en los municipios de Gavà y Viladecans (Fig. 3.2), dispuesta a ambos lados de la carretera Barcelona-Valencia (B-204 y B-210). El área tiene aproximadamente 10 Km², está compuesta por solares en los cuales se localizan antiguas zonas de extracción de áridos que posteriormente fueron rellenadas con vertidos urbanos e industriales durante la década de los 70.

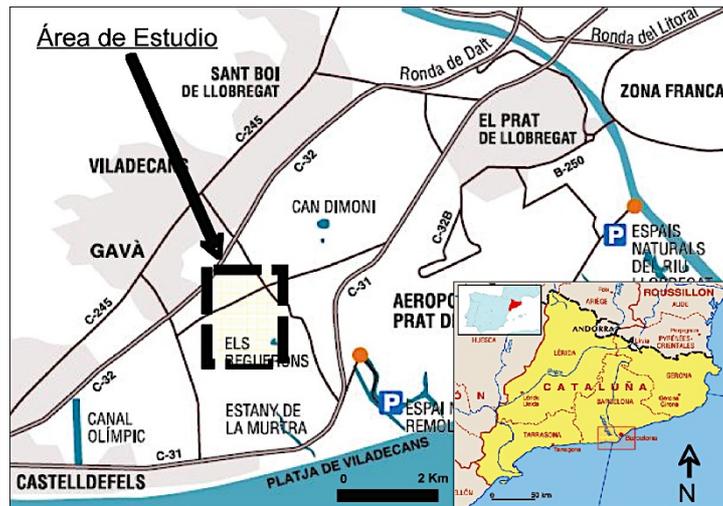


Figura 3.2: Delimitación de zona de estudio.

En los últimos años la zona ha tenido dos usos de suelo principales: la agricultura, que aún continúa ocupando grandes extensiones de superficie y áreas de tratamiento y reciclado de metales al aire libre (chatarreras y desguace de automóviles). Así como infraestructuras en uso y abandonadas de distintos tipos: naves, industrias, almacenes, entre otras edificaciones, las cuales en su mayoría se encuentran sobre las zonas de vertido, ya que después fueron cubiertas. El estudio se realizó en el acuífero superficial del Delta del Llobregat, el cual es el más afectado por los vertidos incontrolados y cuyas alteraciones han sido ampliamente documentadas por diversos autores (Custodio y Galofre, 1979; Custodio *et al.*, 1982; Subirana, 1983; Noguera *et al.*, 2002).

III.3 Geología y geomorfología

El Delta del río Llobregat se localiza al pie de la vertiente mediterránea de la Cordillera Litoral Catalana, que forma parte del conjunto de los Catalánides de orientación NE-SO. Este conjunto está constituido por tres grandes unidades morfoestructurales: Cordillera Prelitoral, Depresión Prelitoral y Cordillera Litoral.

Al pie de la Serralada Litoral Catalana, el delta forma una llanura litoral encajada en depósitos heterogéneos, es un ejemplo clásico de génesis geológica basada en procesos fluviales y costeros. El delta tiene una superficie de aproximadamente 97 km², es producto del aporte de materiales de los macizos montañosos del Collserola al NW, Montjuic al N y Garraf al SE, que dan lugar a un sistema sedimentario de tipo redondeado con forma de embudo que se abre hacia el mar Mediterráneo, con una pendiente promedio de alrededor de 0,1 %, interrumpida sólo por cadenas de dunas costeras (Fig. 3.3).

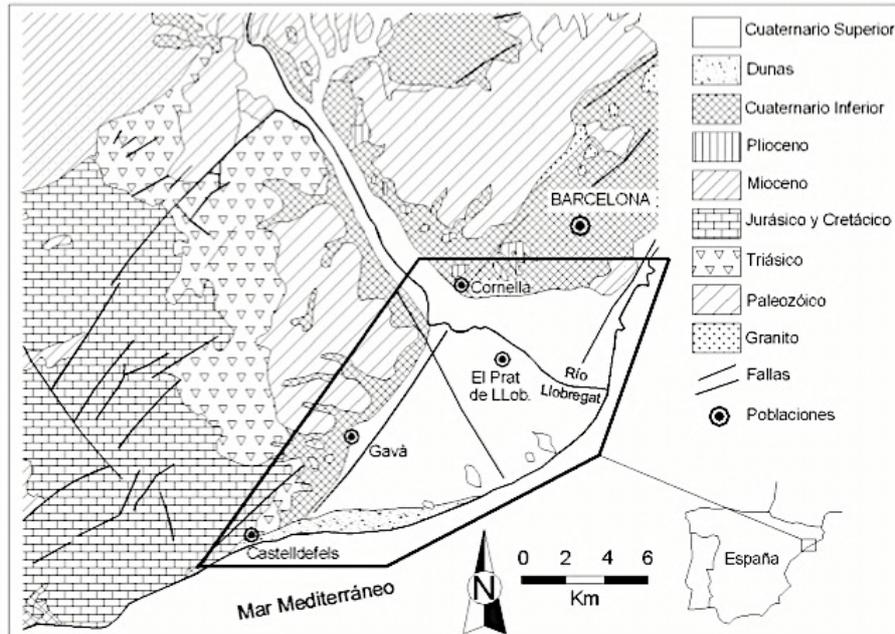


Figura 3.3. Geología de delta del río Llobregat (Alcalá-García et al., 2003).

Los depósitos sedimentarios presentes en el Delta del Llobregat están constituidos por una serie de materiales marinos y fluviales cuaternarios depositados en discordancia sobre materiales pliocenos (basamento). El Cuaternario del delta está dividido en dos grandes conjuntos: Complejo Detrítico Inferior (Pleistoceno superior) y Complejo Deltáico (Holoceno) según Marqués (1984). El límite entre ambos es un nivel de gravas que recibe la denominación de gravas fluviales de relleno glaciar, dichos conjuntos dan lugar a dos diferentes unidades acuíferas, cuyas características son abordadas con mayor detalle posteriormente en este capítulo.

Basado en la revisión de los datos del MOP se han identificado tres unidades litoestratigráficas granodecreciente con bases erosivas rellenas de conglomerados y gravas que pasan hacia techo a arcillas, algunas con fauna salobre y marina, con niveles de arenas y conglomerados (Alcala-Garcia et al., 2003).

III.4 Características climatológicas

Las características climáticas de la zona de estudio se han analizado para conocer el marco termopluiométrico y la situación climática durante las campañas de recogida de muestras. Se han utilizado datos del INM "Instituto Nacional de Meteorología" (actualmente AEMET, 'Agencia Estatal de Meteorología de España) y el Servei Meteorològic de Catalunya (MeteoCat). Las estaciones meteorológicas seleccionadas son: UG Viladecans, D3 Vallrana, PN el Garraf debido a su proximidad a la zona del estudio y por disponer de una cantidad significativa de datos

De acuerdo al método de clasificación bioclimática diseñado por Gaussen, que establece que la distribución de la temperatura y la precipitación durante el curso del año, tiene mayor importancia que sus medias anuales. Esta clasificación se basa en el variación de la temperatura y precipitación en el curso del año. Mediante este método se considera un mes ecológicamente seco, cuando la precipitación total mensual, expresada en milímetros es igual o inferior, a dos veces el valor de la temperatura promedio mensual expresado en grados centígrados, es decir $P \leq 2T$ (Fig. 3.4):

- La distribución anual de temperaturas tiene un régimen característico de las zonas templadas en la costa mediterránea. Las precipitaciones mínimas se presentan en los meses de junio a agosto, cuando la curva térmica supera a la ómbrica. Por lo que año hidrológico para la zona comienza en septiembre y termina en agosto.

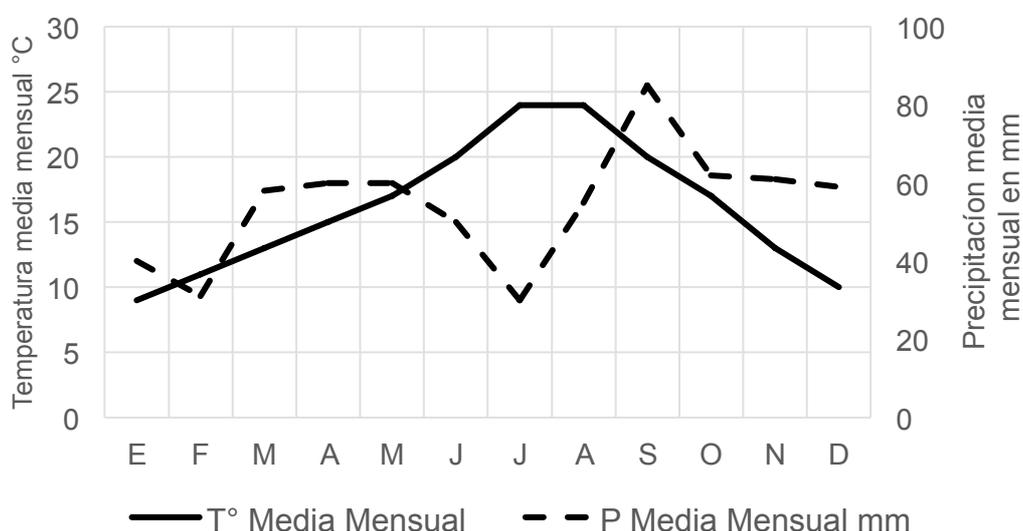
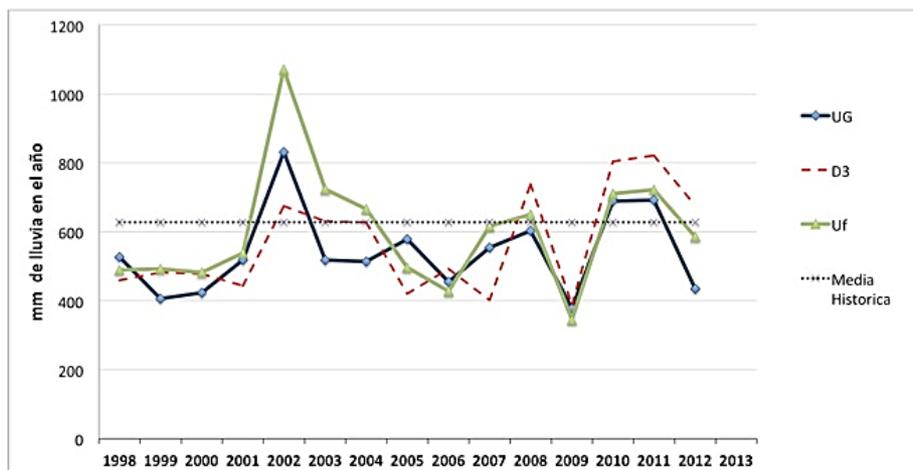


Figura 3.4: Diagrama de Walter-Gaussen para la zona de estudio.

- Los periodos de mayor humedad comienzan en septiembre y finalizan en mayo, presentando veranos muy secos con escasas lluvias.

III.4.1 Situación de la sequía en el periodo 2006-2009

Las sequías en Catalunya son uno de los fenómenos característicos del área mediterránea, ya que se presentan episodios con una cierta regularidad y una variabilidad interanual elevada. La variación interanual de lluvias en los años de 2005 a 2008, como se puede observar en la figura 3.5, generaron la declaratoria de sequía del año 2007, debido a que en este período periodo el déficit pluviométrico alcanzó el 60%, respecto a los valores históricos (ACA, 2010).



Estación	X	Y
Estació: UG Viladecans	419544	4572631
Estació: D3 Vallirana	411098	4581911
Estació: UF Begues - PN del Garraf	408635	4571543

Figura 3.5: Seguimiento pluviométrico en el periodo 1998 – 2013 en la zona de estudio con la información de las estaciones meteorológicas más próximas.

Esta situación generó medidas de gestión de agua extraordinarias, declarando la parte baja del Delta de Llobregat en excepcionalidad por sequía de un nivel 2 en una escala de 3, lo cual generó medidas restrictivas de uso de agua y de reuso de aguas residuales entre otras medidas de ahorro de agua.

Las lluvias se presentaron en la segunda mitad del 2008 y continuaron durante el 2009, lo que normalizó parcialmente la situación pluviométrica, permitiendo la recuperación de las reservas de agua y derogando el Decreto de sequía en enero de 2009.

III.5 Hidrogeología

El Delta de Llobregat es un sistema sedimentario formado por el depósito de materiales arrastrados a lo largo y ancho de la cuenca del río Llobregat, que en su parte final da lugar al mencionado delta, una planicie con alta presión antropogénica. El sistema deltaico da lugar a 2 acuíferos separados por una cuña de limos impermeables, los cuales son tratados como unidades geológicas diferentes con una conexión muy poco estudiada (Gamez *et al.*, 2005).

Las unidades hidrogeológicas que dan lugar a los acuíferos mencionados dan lugar a cuatro unidades deltaicas (de la Q1 a la Q4):

- Las unidades Q1, Q2 y Q3, son de edad Pleistocena a Holocena que constituyen el Complejo Detrítico Inferior (CDI)(Fig. 3.6).
- Mientras la unidad denominada Q4, se corresponde con el Complejo Detrítico Superior (CDS) y es el resultado de la última transgresión Holocena (Fig. 3.6).

La unidad CDS es la más estudiada debido a las actividades y la infraestructura que se han realizado sobre ésta, y a los problemas de calidad del agua que ha presentado históricamente (Gamez *et al.*, 2005).

III.5.1 Acuífero Superficial CDS

El CDS se extiende a lo largo y ancho de todo el delta, formado por sedimentos arenosos gruesos en los bordes, algo más finos hacia la zona central del delta y gravas en zonas muy localizadas. Tiene una potencia promedio que no supera los 20 m y hacia el SW presenta una ligera capa de limos rojos que lo confinan (Fig. 3.6). Los valores de transmisividad rondan los 500 m³/día, pero presentan un amplio rango de valores, ya que se pueden encontrar hasta tres diferentes niveles de transmisividad.

III.5.2 Acuífero Profundo CDI

Se sitúa entre 50 y 70 m por debajo de nivel del mar y tiene una potencia aproximada de 40 m. Está formado por una sucesión de materiales que dan lugar a paquetes de sedimentos superpuestos, con secciones de granulometría gruesa que forman paleocanales.

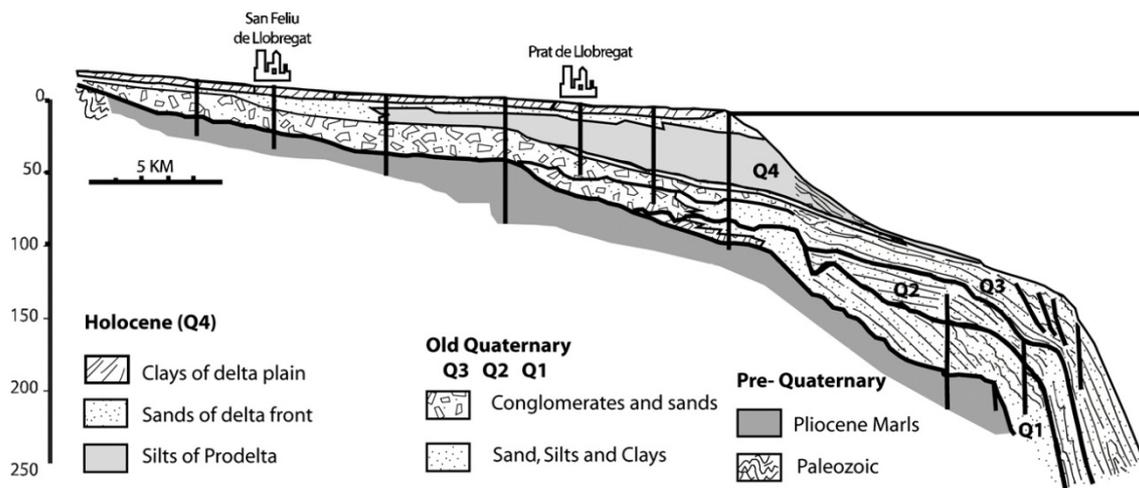


Figura 3.6: Perfil geológico de sistema acuífero del delta del río Llobregat (MOP, 1966).

Los paleocanales del CDI están constituidos por materiales muy transmisivos y en disposición perpendicular a la costa, parecen estar desconectados tanto vertical como lateralmente, lo cual se interpreta como un sistema de canales fluviales anastomosados que se dirigen hacia el mar (Gamez *et al.*, 2005) (Fig. 3.7).

III.5.3 Funcionamiento hidráulico

El acuífero se recarga principalmente por agua de lluvia, excedentes de riego, pérdidas en canales y otras conducciones de agua construidas sobre el delta. La descarga la realiza hacia el río Llobregat y hacia el mar, aunque los bombeos realizados para riego no son tomados en cuenta, pueden llegar a influir en la piezometría de puntos muy localizados (MOP, 1966). En el único lugar donde los acuíferos CDI y CDS, se conectan y forman uno solo, es en el estrecho de Cornellà, Conforme avanza el delta hacia el mar, la cuña de limos los separa y los convierte en unidades acuíferas diferenciadas (Custodio *et al.*, 1992).

III.5.3.1 Relación con aguas superficiales

El río Llobregat es la corriente superficial más importante en el delta, el cual recarga el acuífero en la zona de Cornellà, mientras que drena a éste a partir del Prat de Llobregat, y hasta la desembocadura al Mar Mediterráneo. Los sistemas de riego producen infiltración directa o por excedentes, mediante un sistema de drenaje que sirve para evacuar los excesos y para regar las partes más bajas del delta. En el área existen zanjas de drenaje, las cuales poseen una gran importancia, ya que mantienen el nivel del acuífero constante en su zona más próxima, pudiendo recargarlo o drenarlo en función del nivel freático.

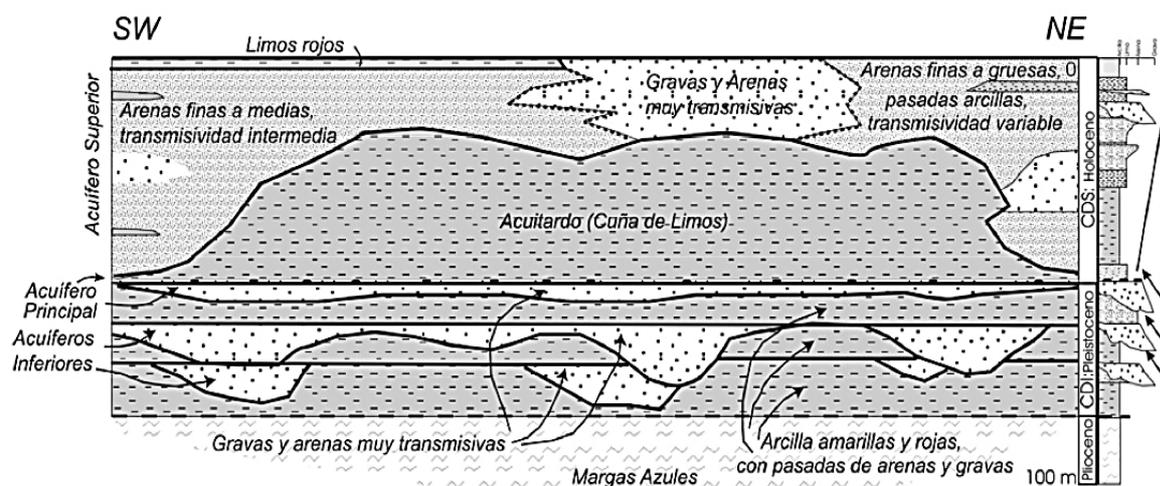


Figura 3.7: Perfil geológico de sistema acuífero del delta del río Llobregat (Gamez *et al.*, 2005).

El más importante es el canal de riego de La Infanta, que tiene su toma en el Papiol, distribuye agua a todo el margen izquierdo del valle del delta. Lleva aproximadamente un 64% de agua de la riera del Rubí y un 36% de agua del río Anoia (CIHS, 1991).

Las escorrentías superficiales, son captadas por un sistema de zanjas entre los núcleos urbanos de Gavà, Viladecans y Castelldefels, que cumplen la función de drenaje y contribuyen igualmente a la infiltración en el acuífero.

Actualmente el uso está cambiando en dichas zanjas de drenaje, ya que se están convirtiendo en el punto de destino de las aguas residuales de núcleos urbanos. Tanto las conducciones de abastecimiento, como las de aguas residuales pueden tener pérdidas, infiltrando sus aguas en el acuífero.

En relación con influencia del mar, los niveles piezométricos del acuífero están por arriba del nivel del mar, en un promedio de 0.5 msnm, con respecto al lugar de descarga del acuífero en el mar en las zona más próximas a la costa (MOP, 1966; Custodio *et al.*, 1971; Custodio *et al.*, 1992).

III.5.3.2 Piezometría del acuífero CDS

Los niveles piezométricos en los sitios de muestreo en el CDS, han evidenciado los efectos de la variación interanual del volumen de agua contenido en el acuífero de estudio (CDS).

Debido a que durante el periodo en el cual se desarrolló este trabajo, se presentó una sequía pluviométrica que ha activado diferentes niveles de alerta en las cuencas internas de Catalunya, se dio especial énfasis a las variaciones del nivel piezométrico y la relación con la pluviometría.

En los meses de junio de 2007 y mayo de 2008, la piezometría mostraba sus valores mínimos para el área de estudio, representados con los colores rojos en la figura 3.8.

Debido a que en este período (entre los años 2007 y 2008) la ausencia de lluvias generaba un déficit pluviométrico del 60% respecto a los valores históricos, (ACA, 2010). En la campaña de muestreo realizada en junio de 2007, los valores piezométricos resultaron ser comparativamente los más bajos y extendidos, y se recuperaron relativamente en el mes de mayo de 2008.

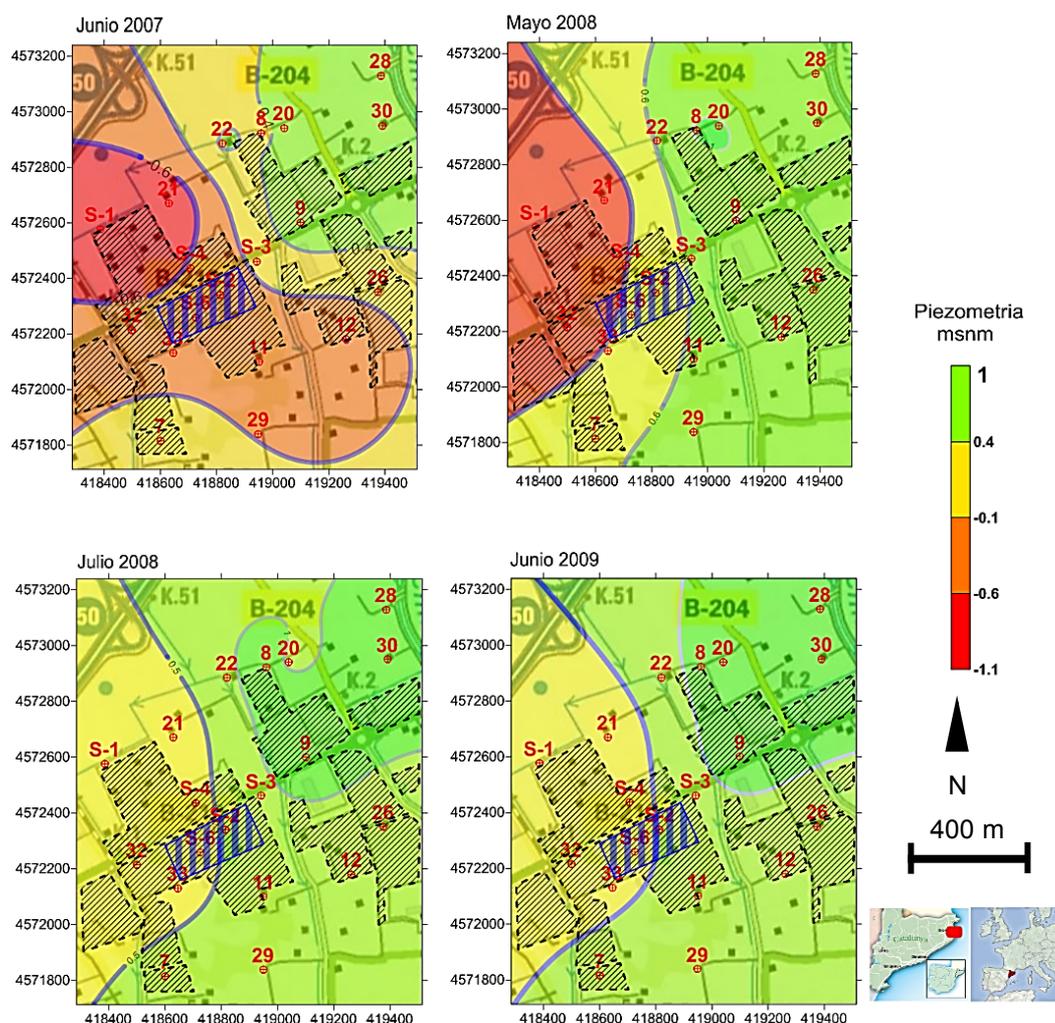


Figura 3.8: Comparación de piezometría en la zona de estudio.

Posterior a este episodio de sequía, en los muestreos de julio de 2008 y junio de 2009, los efectos del déficit pluviométrico ya no son evidentes, puesto que se produce una recuperación de los niveles piezométricos que se corresponde con el regreso de un régimen de lluvias, y por tanto una recarga más regular para la zona de estudio.

Se han elegido como referencia dos periodos climáticos distintos, que son: el período de sequía (junio 2007 y mayo de 2008) y el período posterior (post-sequía) que corresponde a los muestreos de julio de 2008 y junio de 2009.

III.6 Campañas de muestreo

Como parte del trabajo de análisis y prospección hidrogeoquímica se desarrollaron 4 muestreos, los cuales se llevaron a cabo en junio de 2007, mayo de 2008, julio de 2008 y junio de 2009. En este capítulo se han logrado documentar las incidencias causadas por la variabilidad climática en el cual se abordan las situaciones que la variación piezométrica genera en el funcionamiento hidrogeoquímico del acuífero, especialmente centrada en los focos de contaminación por vertidos.

Se han elegido como referencia 2 periodos que son: el período de sequía (junio 2007 y mayo de 2008) y el período posterior (post-sequía) que corresponde a los muestreos de julio de 2008 y junio de 2009.

III.6.1 Inventario de sitios de muestreo de agua

Se muestrearon un total de 19 sitios en el CDS, de los cuales 14 se corresponden a pozos de gran diámetro cuyo uso original es agrícola. La mayoría de estos actualmente no presenta un uso notorio, ya que estaban parcial o completamente abandonados.

Los sitios 7, 8, 9, 11, 12, 20, 21, 22, 26, 28, 29, 30, 32 y 33 se muestrearon en campañas consecutivas durante 3 años (Junio de 2007, Mayo 2008, Julio 2008 y Junio de 2009). Algunos de ellos no aparecen consecutivamente, durante los diferentes muestreos, debido a dificultades logísticas de acceso o seguridad del personal que participaba en las campañas de muestreo (Fig. 3.9) (Tabla 3.1). En la última campaña de muestreo de junio de 2009 se contó con 5 sondeos piezométricos de exploración, construidos durante el 2008 con la finalidad de establecer una red de monitoreo en la zona del CDS, por parte del municipio de Gavà, en un proyecto de recuperación ambiental del área de estudio.

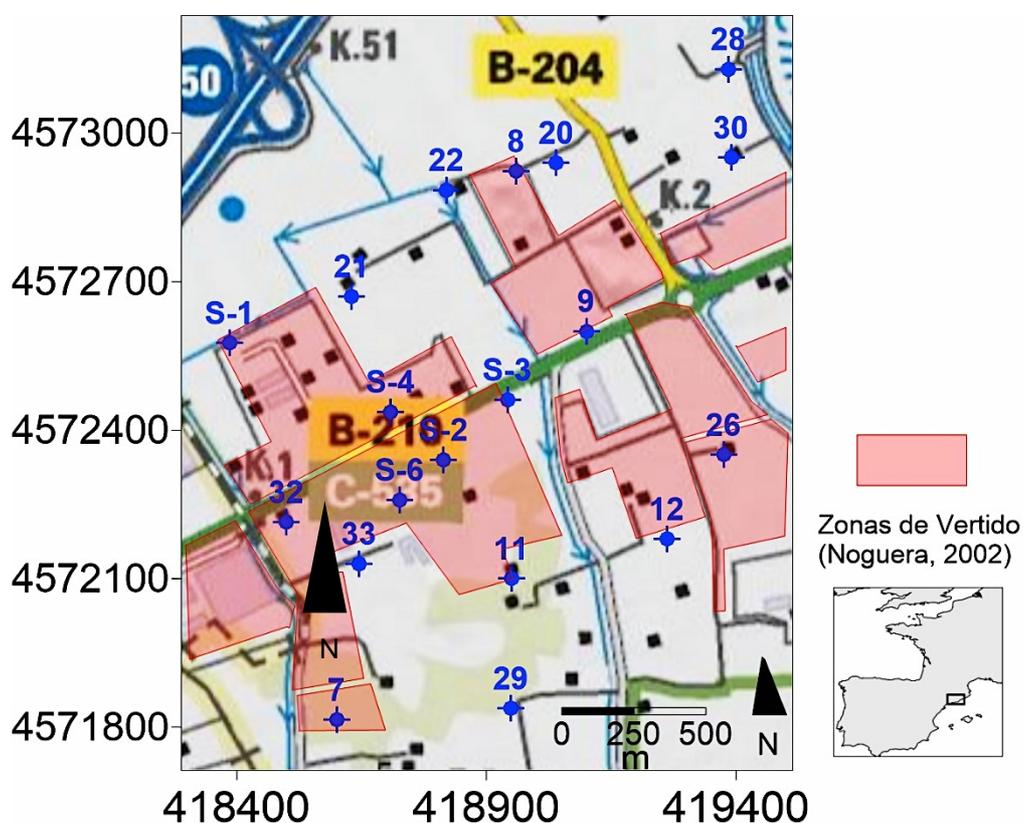


Figura 3.9: Situación de los sitios de muestreo sobre el mapa topográfico del municipio de Viladecans y Gavà (Delta de Llobregat).

Sitio	X UTM	Y UTM
7	418600	4571815
8	419030	4572925
9	419100	4572600
11	418950	4572100
12	419250	4572150
20	419040	4572940
21	418630	4572670
22	418820	4572885
26	419375	4572350
28	419410	4573140
29	419010	4571850
30	419390	4572950
32	418551	4572268
33	418645	4572130
S-1	418386	4572576
S-2	418814	4572340
S-3	418942	4572461
S-4	418708	4572437
S-6	418726	4572259

Tabla 3.1: Sitios de muestreo en la zona de caso Viladecans y Gavà.

Los sondeos son: S1, S2, S3, S4 y S6, originalmente se construyeron 6, pero durante el muestreo de junio de 2009 en el sondeo S5, se comprobó que había sido destruido e inutilizado para su muestreo.

III.6.2 Perfiles de tomografía eléctrica

Con el objetivo de identificar y dimensionar las zonas de vertido, se realizaron perfiles de tomografía eléctrica en las áreas próximas a los piezómetros de exploración construidos: S1, S2, S3, S4, S5 y S6. En la figura 3.10 se describe la posición de los perfiles tomográficos, los cuales se usaron de manera conjunta con el testigo extraído de las perforaciones mecánicas de los sondeos piezométricos.

Una vez identificados los tipos de materiales involucrados en la zona mediante el testigo recuperado de los sondeos piezométricos, se realizaron campañas de perfiles bi-dimensionales. La separación ideal entre electrodos se consideró que era de 2 m, resultando perfiles de tomografía de casi 100 m de largo, con una penetración en el terreno de hasta 15 m.



Figura 3.10: Ubicación de las líneas de perfiles tomográfico (UAB-UB, 2009).

III.6.3 Inventario de sitios de sondeo piezométricos de exploración y muestreo de suelos

Se realizaron 22 perfiles de tomografía tomando en cuenta los estratos analizados, los límites de las fincas y las características del material superficial del suelo, ya que existían áreas de aislamiento eléctrico, como zonas asfaltadas o con pisos de concreto que impedían el funcionamiento adecuado del resistivímetro.

Durante el estudio del acuífero en el Delta de Llobregat, en el área de Gavà y Viladecans, se construyeron una serie de piezómetros de exploración, de los cuales se recuperó sustrato del testigo de la columna de perforación para su posterior análisis. La localización de los sondeos se ubicó en el área de mayor densidad de zonas de vertidos según Noguera, (2003), a ambos lados de la antigua carretera a Valencia B – 210 (Figura 3.11).

Al sustrato del testigo recuperado se le analizó mediante pruebas de laboratorio para determinar la presencia de metales. En los 6 sondeos la perforación llegó hasta los 5m de profundidad aproximadamente, de donde se seleccionó material para su análisis a profundidades de 0.2, 0.8, 1.9, 2.2 y 4.5 metros.

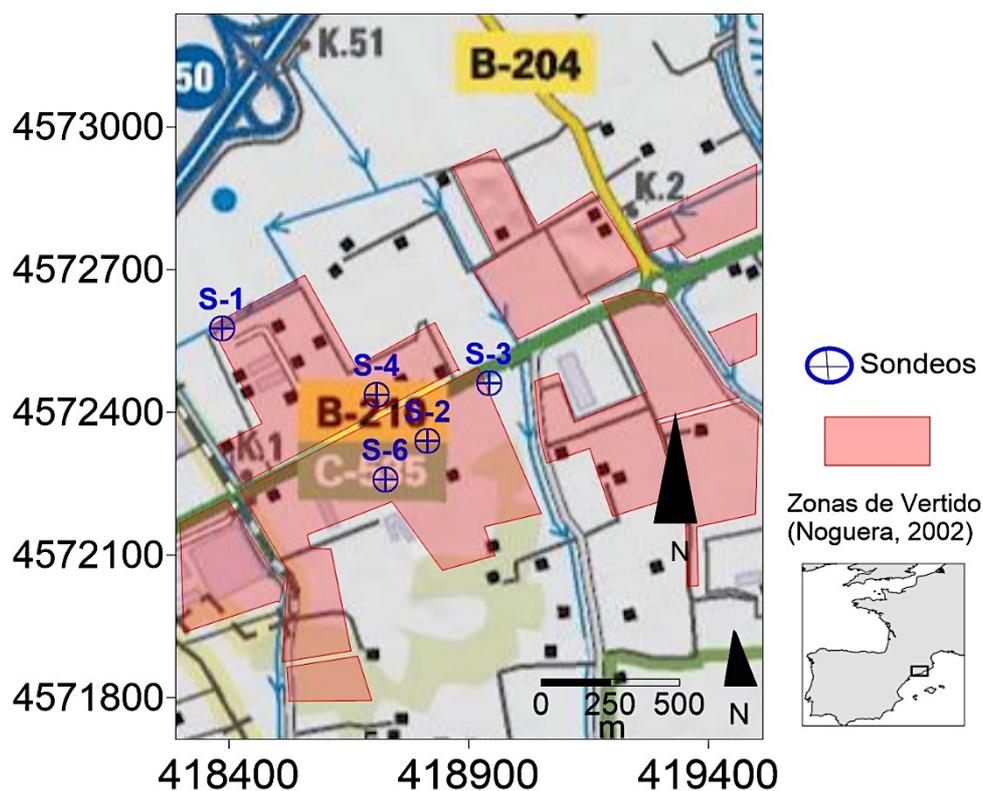


Figura 3.11: Ubicación de los sondeos de piezómetros, con recuperación de testigo.

III.7 Hidrogeoquímica del acuífero superficial (CDS)

III.7.1 Características hidrogeoquímicas. Componentes mayoritarios

III.7.1.1 Conductividad Eléctrica

Este parámetro se utiliza como indicador de la cantidad de iones en el agua del acuífero, la conductividad eléctrica (CE) presenta valores medios de $3000 \mu\text{S}/\text{cm}$, superando los límites establecidos para consumo humano y para gran cantidad de usos agrícolas. Los altos valores de conductividad son atribuibles a los lixiviados generados por las zonas de vertido en el CDS. En los muestreos de 2007 y 2009 las concentraciones tienden a aumentar en zonas específicas, mientras en 2008 son más homogéneas en toda la zona de estudio (Tabla 3.2) (Fig. 3.12). Los análisis de correlación simple, muestran que el Na^+ y el Cl^- tienen una relación del 70% con la CE en el análisis general, por lo que se puede atribuir a estos iones la mayor parte de la CE presente. Durante los años húmedos, la conductividad muestra una correlación positiva, con un gran número de elementos en cantidades traza (Zn, Ba, Pb, Ni y Co), mientras que años secos dicha correlación no se presentó (Anexo 1).

	General N=62			Periodo de sequia N=27			Periodo posterior a la sequia N=24		
	Media	Minimo	Max	Media	Minimo	Max	Media	Minimo	Max
CE $\mu\text{S/cm}$	3274.9	760.0	9380.0	3021.3	760.0	7020.0	3572.6	1640.0	9380.0
pH	7.2	N.D.	8.8	7.3	N.D.	8.8	7.0	6.5	7.8
Eh V	-0.007	-0.364	0.154	0.021	-0.208	0.154	-0.075	-0.364	0.105
HCO ₃ ppm	383.10	93.00	2560.00	332.78	129.00	599.00	442.17	93.00	2560.00
SO ₄ ppm	876.51	1.23	1649.93	878.82	160.00	1649.93	873.81	1.23	1620.00
Cl ppm	398.09	42.80	1320.00	381.60	109.00	692.00	417.45	42.80	1320.00
NO ₃ ppm	62.43	<0.03	290.00	65.62	0.50	290.00	58.97	<0.03	261.29
Ca ppm	1506.36	41.20	60500.00	294.40	67.09	545.81	2929.10	41.20	60500.00
Mg ppm	79.28	9.90	139.27	84.25	16.76	139.27	73.44	9.90	126.00
Na ppm	331.62	43.90	1400.00	328.58	74.54	589.17	335.18	43.90	1400.00
K ppm	64.38	15.00	225.00	56.59	18.15	168.63	73.52	15.00	225.00
Si ppm	7.68	0.23	28.90	5.66	0.23	17.83	10.04	1.80	28.90
Fe ppb	0.49	0.01	6.42	0.35	0.01	1.05	0.65	0.01	6.42
Zn ppb	8.75	0.05	35.80	3.75	0.05	18.40	14.62	3.60	35.80
Sr ppb	2.56	0.00	5.98	2.67	0.66	5.70	2.44	0.00	5.98
Mn ppb	249.49	0.99	2060.00	125.48	0.99	655.40	395.07	1.00	2060.00
Ba ppb	99.14	22.28	1520.00	58.23	22.28	155.18	147.17	28.00	1520.00
Cu ppb	8.90	<0.02	51.30	7.39	1.40	27.50	10.68	<0.02	51.30
Li ppb	79.04	8.00	798.00	59.71	12.23	94.14	101.74	8.00	798.00
Al ppb	10.27	< 2	277.00	1.01	< 2	11.28	21.13	< 2	277.00
Pb ppb	0.76	< 0.01	17.90	0.31	< 0.01	2.59	1.29	< 0.01	17.90
Ni ppb	4.67	< 0.03	40.50	1.10	< 0.03	29.80	8.85	< 0.03	40.50
As ppb	5.24	< 0.03	69.10	2.41	< 0.03	21.87	8.56	< 0.03	69.10
Co ppb	0.59	< 0.005	5.76	0.18	< 0.005	2.47	1.08	< 0.005	5.76
Cd ppb	0.02	<0.01	0.11	0.01	<0.01	0.11	0.02	<0.01	0.08

Tabla 3.2: Valores medios máximos y mínimos en las fechas de muestreo ppm, (*) $\mu\text{g L}^{-1}$.

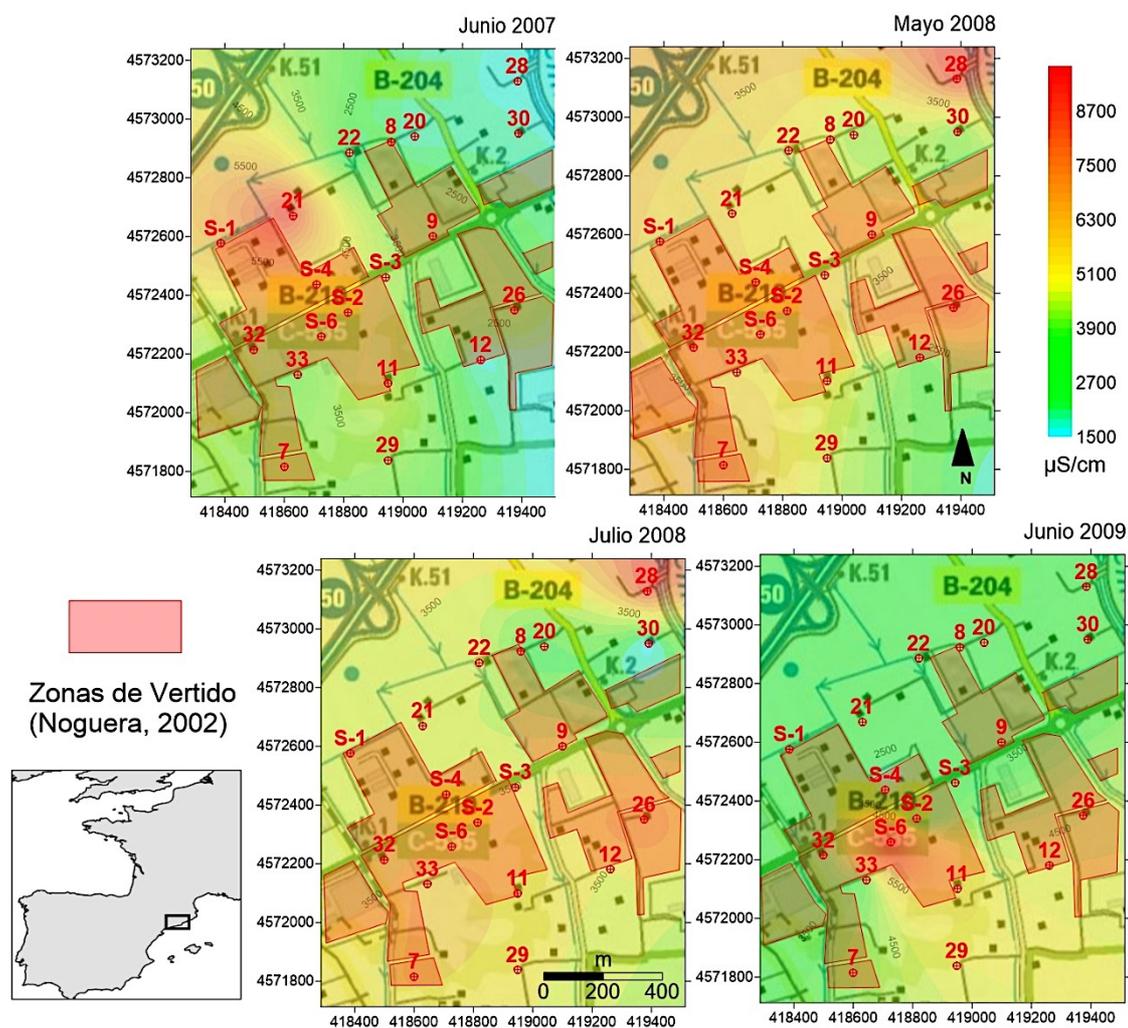


Figura 3.12: Comportamiento de la conductividad durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

Esto contrasta con resultados obtenidos por otras investigaciones similares, donde ha sido el efecto contrario, pues en acuíferos afectados por vertidos, las correlaciones positivas con algunos elementos en cantidades traza, estaban presentes en las época secas (Ettler *et al.*, 2008,).

Este comportamiento es atribuible a la heterogeneidad de los contaminantes de las zonas de vertido (Ettler *et al.*, 2008), ya que no solo se tienen residuos municipales, sino también de origen industrial. La conductividad aumenta en el periodo húmedo, lo que puede ser debido a que en la época de sequía, el deceso de los niveles freáticos mantenía el agua fuera del contacto directo con los contaminantes del vertido.

Dichos vertidos al subir los niveles piezométricos, ponen en contacto el agua subterránea con la masa contaminante o su lixiviado, generando un proceso de lavado piezométrico. Dando como resultado el aumento de la conductividad en la época húmeda.

III.7.1.2 Estado de Oxidación-Reducción (Eh)

Las reacciones oxidación-reducción (REDOX) juegan un importante papel en las interacciones de los procesos geoquímicos de las aguas subterráneas, y aún más importante en acuíferos cuyas condiciones están seriamente afectadas por contaminantes (Mor *et al.*, 2006), como es el caso del emplazamiento de estudio.

Las variaciones en el ambiente REDOX ejercen influencia en el control y atenuación de los lixiviados provenientes de vertidos (Merkel *et al.*, 2005), existen especies minerales bastante sensitivas a cambios en los valores de Eh, las cuales se disuelven o precipitan según dicha característica química. Los valores de Eh indican la evolución de aguas, en el acuífero de estudio, entre los periodos climáticos estudiados:

En la época de sequía las aguas presentaron un estado de reducción generalizado en torno a los -0.3 V (Fig. 3.13), aguas con poca incidencia de la atmósfera sobre ellas y dominio de los procesos de reducción en el acuífero. En 2009 se presentó con un cambio el debido al regreso de la humedad normal, los valores se ampliaron a un rango de entre los 0.12 y -0.38 V, con los valores más reductores localizados sobre el área centro-este de la zona de estudio y un dominio de un estado termodinámico más estable que son las zonas en color verde en la figura 3.13 (Tabla 3.1).

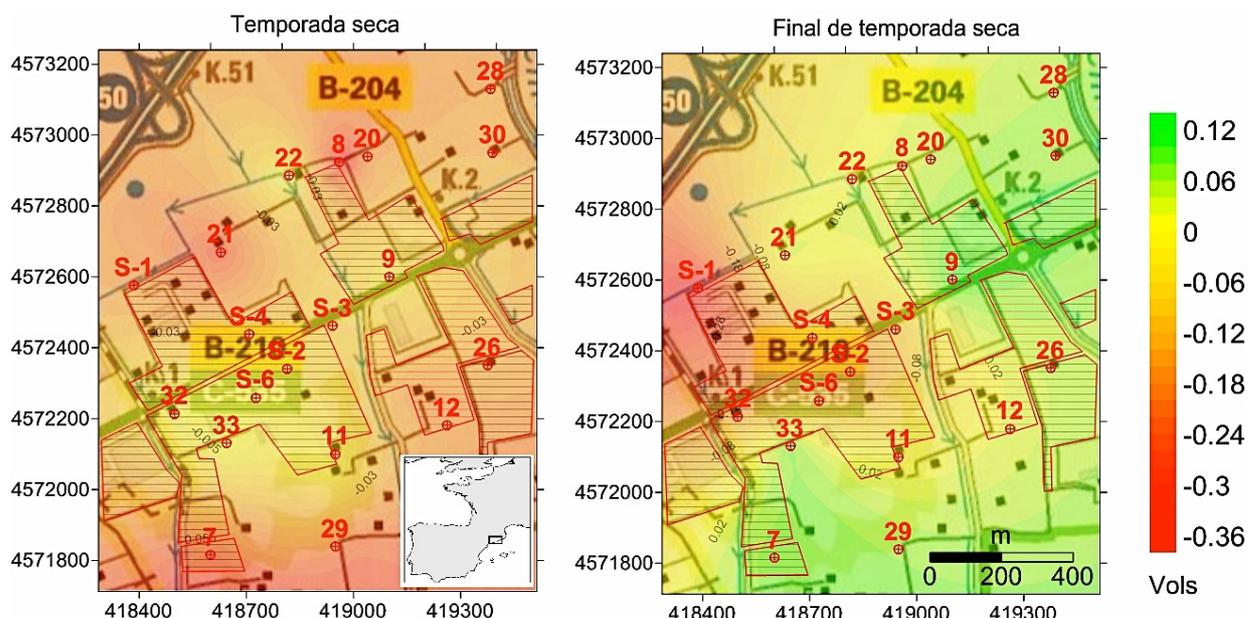
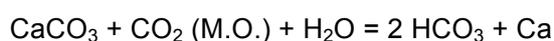


Figura 3.13: Condiciones REDOX (V) en la zona de estudio durante el periodo seco y húmedo.

III.7.1.3 Bicarbonato

El ion HCO_3^- presenta una distribución que aumenta en el periodo más húmedo, ya que en el periodo de sequía, la media de 330 mg L^{-1} estaba distribuida de forma homogénea en la zona de estudio. Mientras que en la época posterior a la sequía, el ion HCO_3^- aumentó por secciones, asociadas sobre todo a las zonas de vertido (Fig. 3.14). En el caso particular del aumento de iones HCO_3^- en acuíferos afectados por residuos, este se presenta debido a la disolución de calcita por actividad de la descomposición de la materia orgánica. El sistema carbonato está ligado a la producción de CO_2 , el cual se genera en los procesos de la descomposición de la materia orgánica en la zona de vertido (Basberg *et al.*, 1998) como se detalla en reacción:



Generando el aumento de la concentración en fase acuosa de bicarbonato e ion calcio, situación presente en la zona de estudio (Fig. 3.14).

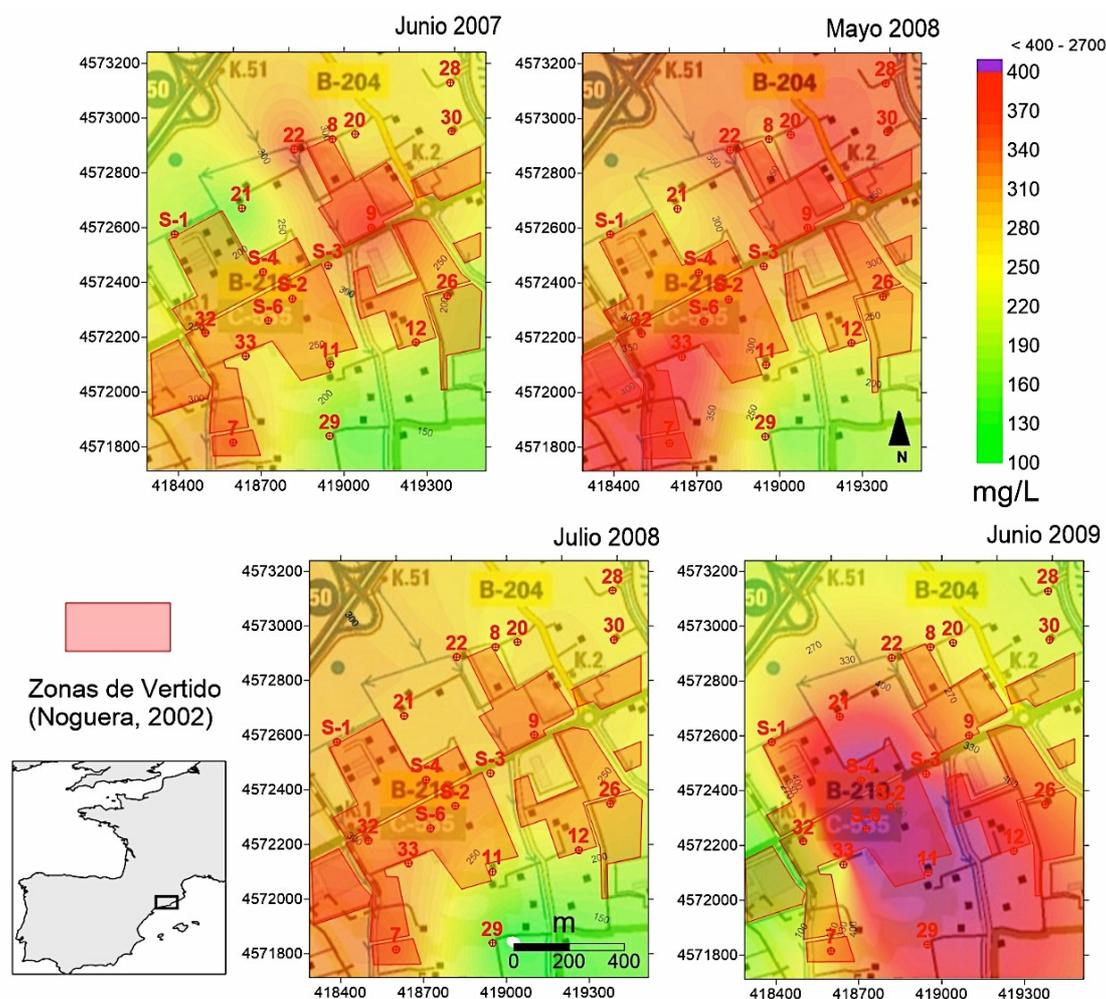


Figura 3.14: Comportamiento del HCO_3^- durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

III.7.1.4 Cloruro

El ion cloruro suele ser utilizado como indicador de presencia de residuos debido a su alta solubilidad y su poca disposición de reaccionar en estados minerales en el agua subterránea (Basberg *et al.*, 1998). En el área de estudio no se presentan variaciones de ion Cl^- comparativamente entre los periodos de muestreo, siguiendo con una media constante de alrededor de los 400 mgL^{-1} como se puede observar en la figura 3.15 tanto en el periodo de sequía y la posterior etapa de precipitaciones regulares.

Existe un aumento de las concentraciones medias de Cl^- en el periodo posterior a la sequía, situación que igualmente se explica por los efectos del lavado por infiltraciones o piezométrico, que el aumento del volumen de agua genera por a causa de las lluvias.

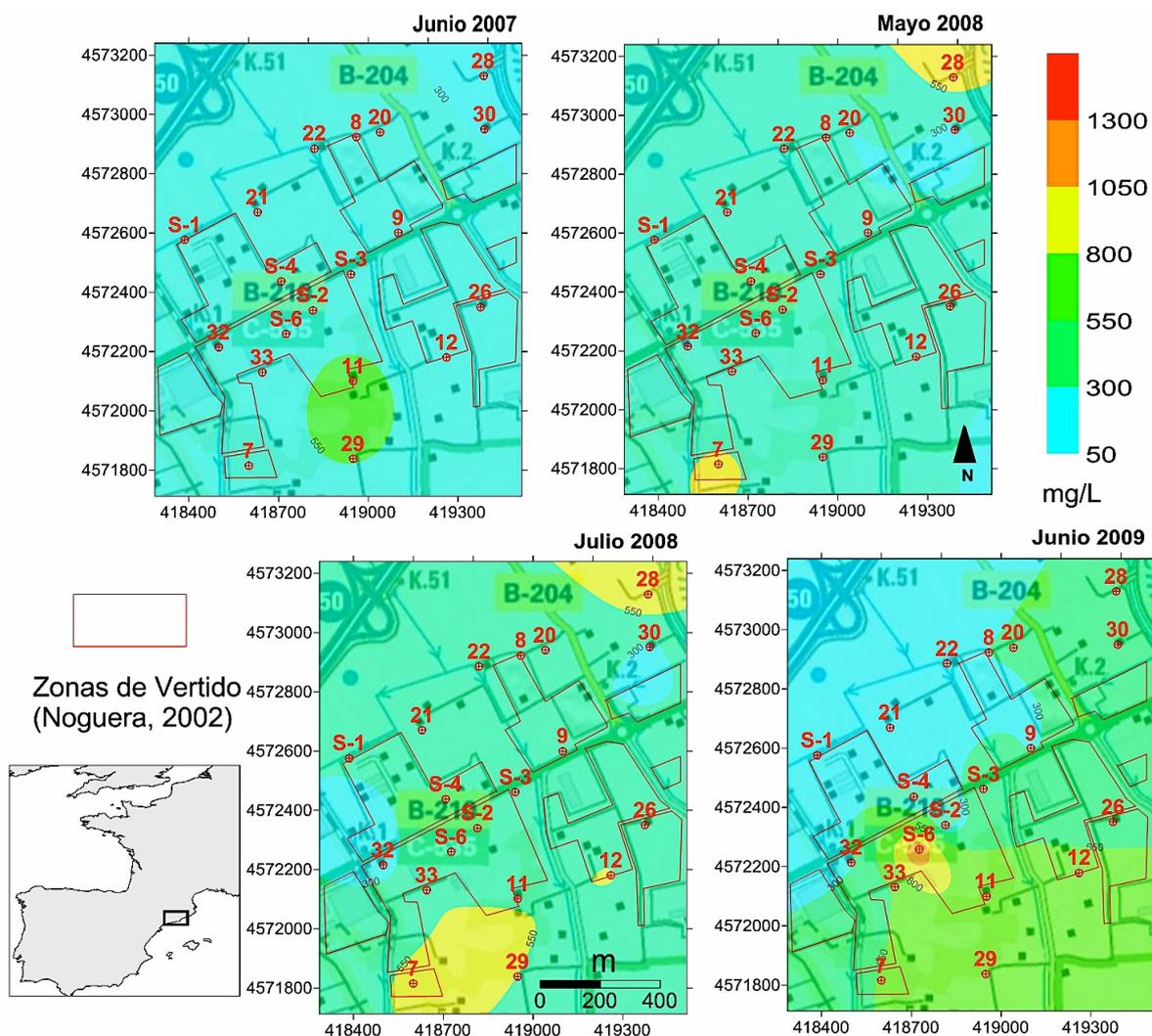


Figura 3.15: Comportamiento del Cf durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

III.7.1.5 Nitrato

Indicador de la contaminación por agentes orgánicos, es un derivado de la oxidación de las diferentes formas del ciclo de nitrógeno en el medio ambiente. Existen concentraciones alrededor de los límites impuestos para el consumo humano (50 mg/L).

Dichas concentraciones se encuentran localizadas en sitios donde la actividad agrícola intensiva, tiene más presencia en los límites sur de la zona de estudio. En el resto del área de estudio, se presenta en concentraciones cercanas al límite mínimo de detección.

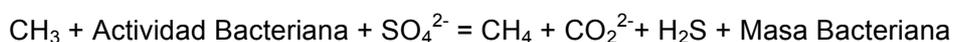
III.7.1.6 Sulfatos

La media de sulfatos presenta una concentración estable en los períodos de muestreo, sin embargo los valores máximos y mínimos sí que son destacables, ya que durante el

periodo de sequía los valores se presentaron en un intervalo de 160 a 1600 mg L⁻¹, mientras que en el período posterior a la sequía el valores máximos se mantuvieron, pero el valor mínimo descendió hasta los 3.75 mg L⁻¹ (Tabla 3.1). Los mínimos de sulfato están influidos por la actividad reductora, principalmente atribuida a las bacterias sulfato-reductoras (Merkel *et al.*, 2005).

Como se puede observar en la figura 3.16, el sitio de muestreo S-6 muestreado en junio del 2009, presenta la disminución de SO₄²⁻ y a su vez aumento en la concentración de iones Ca²⁺. Fenómeno atribuido a la disolución de CaCO₃ en iones de calcio y bicarbonato por la generación de CO₂ al oxidar materia orgánica (Gomez *et al.*, 2009).

Al subir los niveles piezométricos, la descomposición de materia orgánica en algunos sitios de la zona de estudio, particularmente en el mencionado S-6, se intensifica la reducción de sulfatos, mediante el proceso descrito en la reacción:



Este comportamiento está posiblemente ligado al movimiento de los lixiviados, generado por el aumento del flujo piezométrico y los procesos de lavado en zonas de vertido (Navarro *et al.*, 2008; Basberg *et al.*, 1998).

III.7.1.7 Sodio

El ión sodio presenta una evolución temporal muy ligada a las fluctuaciones de las precipitaciones generadas por la sequía generó, ya que en las 3 primeras campañas de muestreo los valores mantenían cierta estabilidad y los valores más altos no sobrepasaban los 400 mgL⁻¹ (Fig. 3.17).

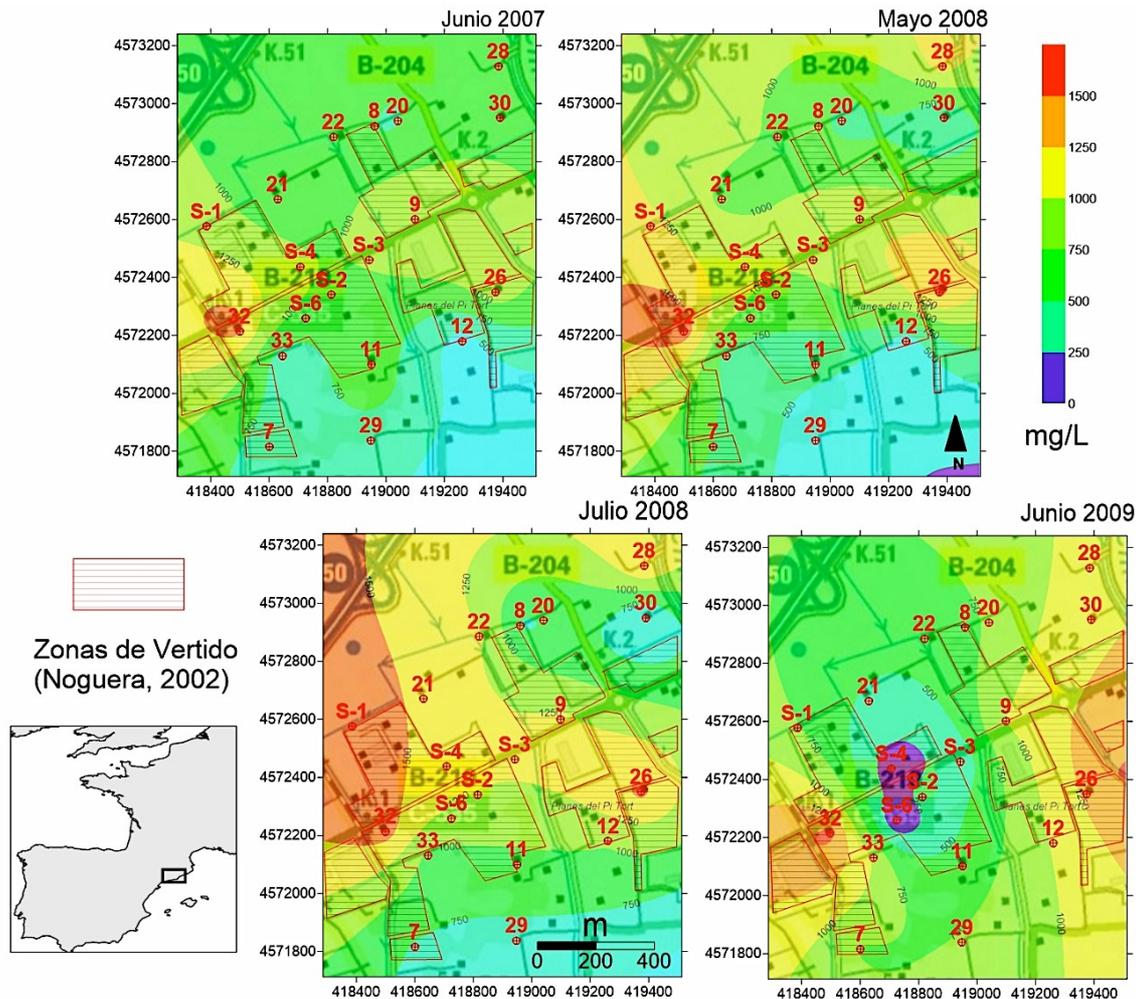


Figura 3.16: Comportamiento del SO_4^{2-} durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

Incluso en el muestreo de julio de 2008, cuando representa que la sequía había terminado, los valores se mantenían estables, hasta el muestreo de junio de 2008, cuando los valores de Na^+ se elevan hasta los 1400 mgL^{-1} .

Dicho comportamiento se debe al efecto y/o la combinación de 2 procesos hidrogeoquímicos: el lavado piezométrico asociado a las zonas de vertido y a una prolongación de los efectos de los tiempos de residencia en el agua subterránea, situación por la cual, dichos efectos fueron efectivos en el primer mes después de las primeras lluvias que finalizaron el periodo de sequía, en julio de 2008 (Fig. 3.17).

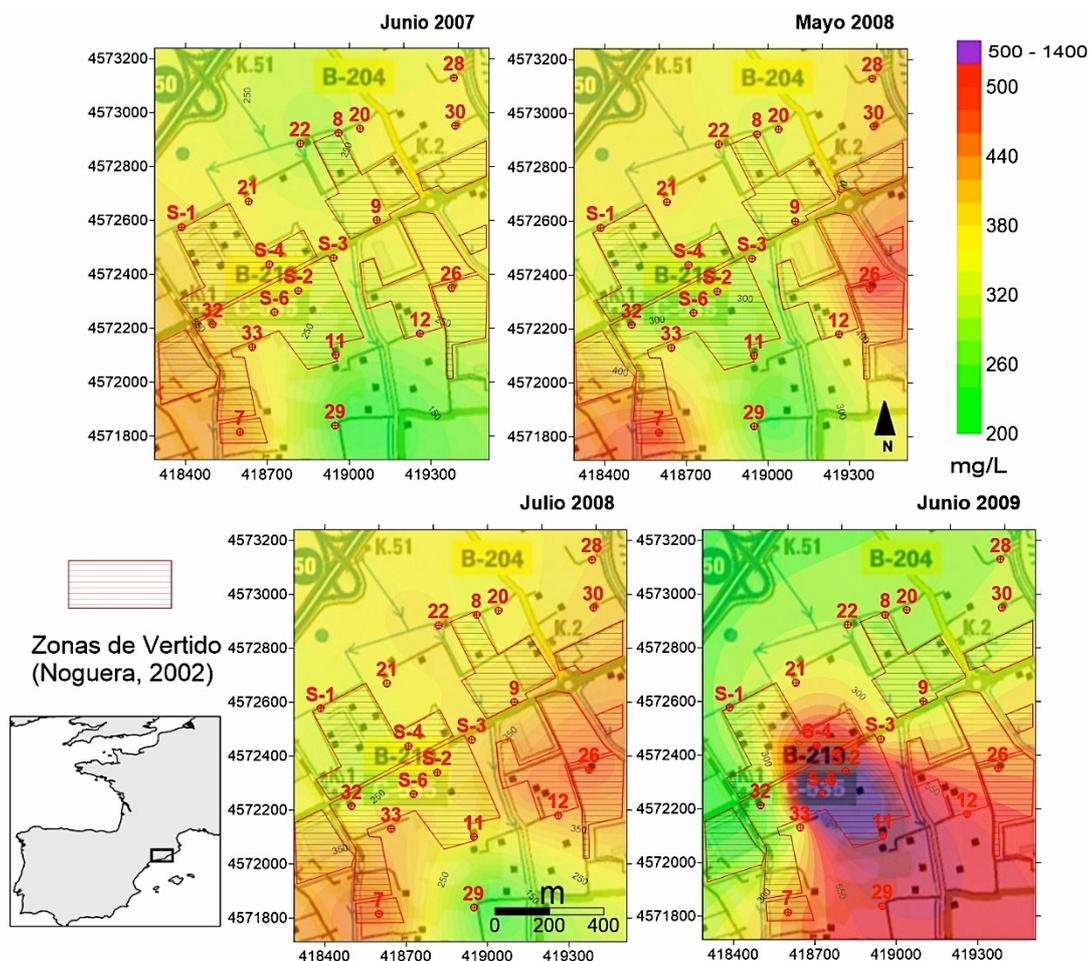


Figura 3.17: Comportamiento del Na^+ durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

III.7.1.8 Calcio y Magnesio

El calcio y el magnesio son iones cuyo origen se encuentra básicamente como resultado de la interacción con el medio acuifero, particularmente el ión Ca^{2+} , el cual está presente en las aguas subterráneas del sistema Llobregat debido a los sedimentos calcáreos (Custodio, 1982), que confieren de manera natural muy altas concentraciones de Ca^{2+} a el agua subterránea (Fig 3.18).

Con una concentración media de alrededor de 300 mg/L^{-1} , el Ca tiende a aumentar su presencia en el período después de la sequía (Tabla 3.1), sobre todo en el área identificada por Noguera, en el 2002, como zona de vertido, donde los valores de Ca, llegan a los 2500 mg L^{-1} como se puede ver en la figura 3.18.

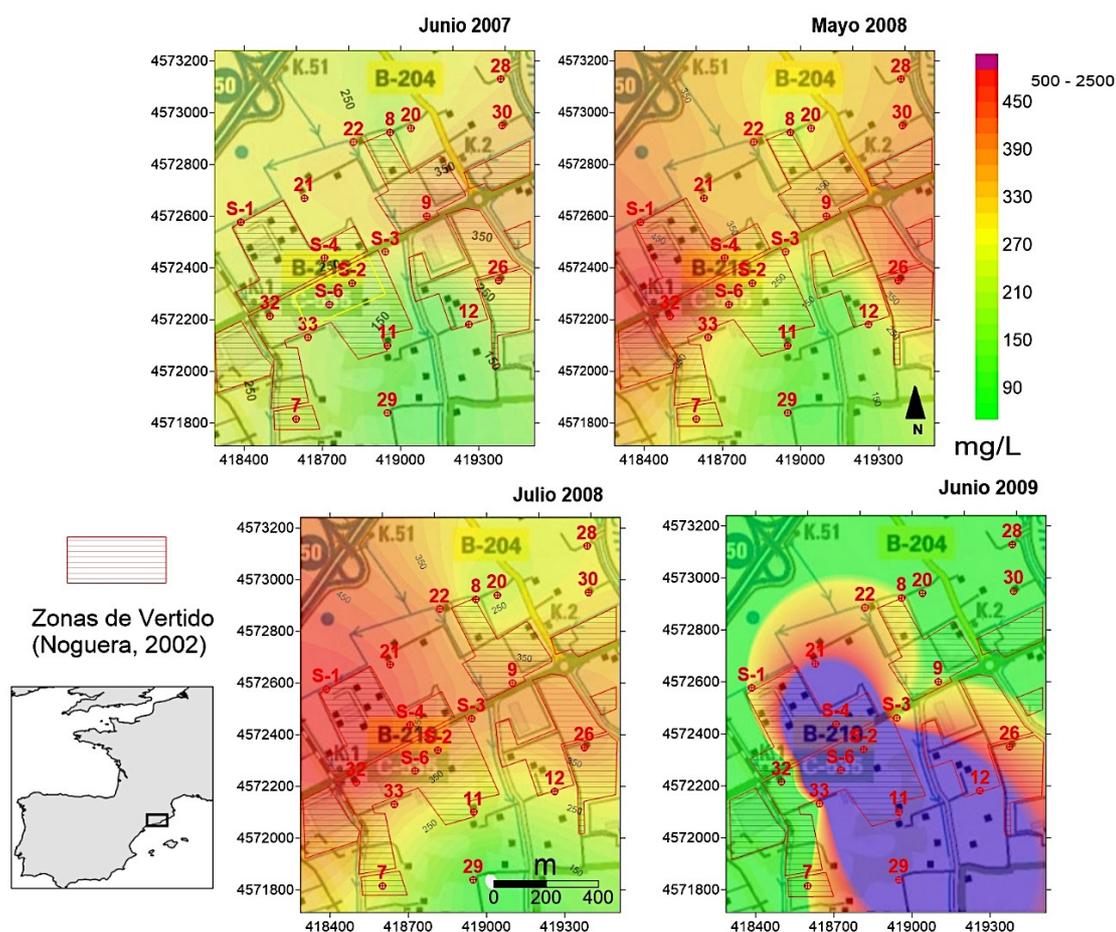


Figura 3.18: Comportamiento del Ca^{2+} durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

Los aumentos abruptos de Ca, se deben a una combinación de procesos hidroquímicos, relacionados con el movimiento de las aguas subterráneas y el lavado piezométrico resultado del final de sequía y la recuperación de niveles freáticos. En el sistema acuífero, básicamente en el área del sitio S-6, se presenta la disolución de calcita CaCO_3 , debido a procesos de un aumento en la disponibilidad de CO_2 , generados por la descomposición de materia orgánica.

En este proceso, el Ca queda en su forma soluble, aumentando de forma exponencial, como lo explica la reacción con la que Basberg *et al.*, en el 1998, detalla el proceso de disolución de CaCO_3 en el apartado III.7.1.3. Éste proceso es común en acuíferos afectados por vertederos urbanos abandonados (Gomez *et al.*, 2009), donde los vertidos y los lixiviados, están compuestos por materia orgánica compleja, en contacto directo con la zona saturada (Basberg *et al.*, 1998).

Mediante los resultados obtenidos en las diferentes campañas de muestreo, se ha realizado una clasificación hidrogeoquímica de las aguas con base a sus componentes mayoritarios. Con el objetivo de analizar las características de un medio seriamente degradado por la contaminación de residuos enterrados cuya composición exacta es desconocida.

III.7.1.9 Clasificación de las aguas según sus componentes mayoritarios

Se han construido los diagramas de Piper-Hill-Langelier, a través de los cuales se puede observar la evolución geoquímica del agua. Existe una dominancia de la facies sulfatadas – sódicas con una evolución hacia sulfatadas – cloruradas y cloruradas - cálcicas. De igual forma se presentan una minoría de muestras que presentan facies bicarbonatadas-cálcicas (Fig. 3.19).

El dominio de facies SO_4^{2-} y Cl^- es causado por los residuos dispersos en la zona de estudio, las cuales han modificado las características originales del acuífero, aguas bicarbonatadas cálcicas ($\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^+$) (Noguera, 2002).

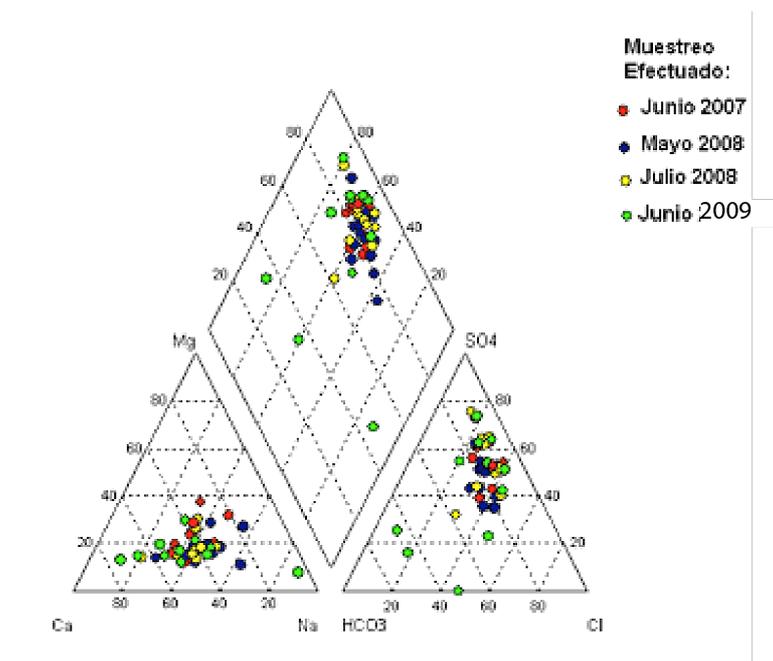


Figura 3.19: Diagrama de Piper-Hill-Langelier de las muestras de todas las campañas.

Debido a la gran cantidad de facies presentes en la zona, las cuales no presentan patrones geográficos definidos, se ha realizado un análisis sobre las variaciones temporales en las diferentes campañas de muestreo.

III.7.1.9.1 Muestreo de junio de 2007

Durante el periodo de sequía, las aguas mostraron un dominio de la facies sulfatado - sódico con una tendencia hacia el ion cloruro (Fig. 3.20). La amplia distribución de la tendencia sulfatada - sódica hacia clorurada, no presenta un patrón geográfico definido en la zona de estudio, ya que los resultados comparativos entre los sitios de muestreo, se manifiestan de forma aleatoria. Este comportamiento es probable que se deba a las variaciones generadas por la disposición de los residuos y a los efectos generados por procesos de lavado piezométrico (Fig. 3.20).

III.7.1.9.2 Muestreo de mayo de 2008

En mayo de 2008 la evolución de la facies sulfatada-sódica hacia clorurada cálcica, se hace más evidente, sobre todo en la parte sur de la zona de estudio, dichas condiciones están ligadas de igual forma que en el caso anterior, a las zonas de vertido (Fig. 3.21). Este comportamiento es posible que sea influenciado por una ligera actividad reductora de los vertidos en el área, que reduce los iones SO_4^{2-} dando paso al dominio del ion Cl^- .

En este muestreo sobresalen los datos en el sitio 29, en la zona denominada como Els Nogueras, en la cual la carga componentes mayoritarios presenta una disminución de la carga iónica de la muestra, en comparación con los pozos circundantes.

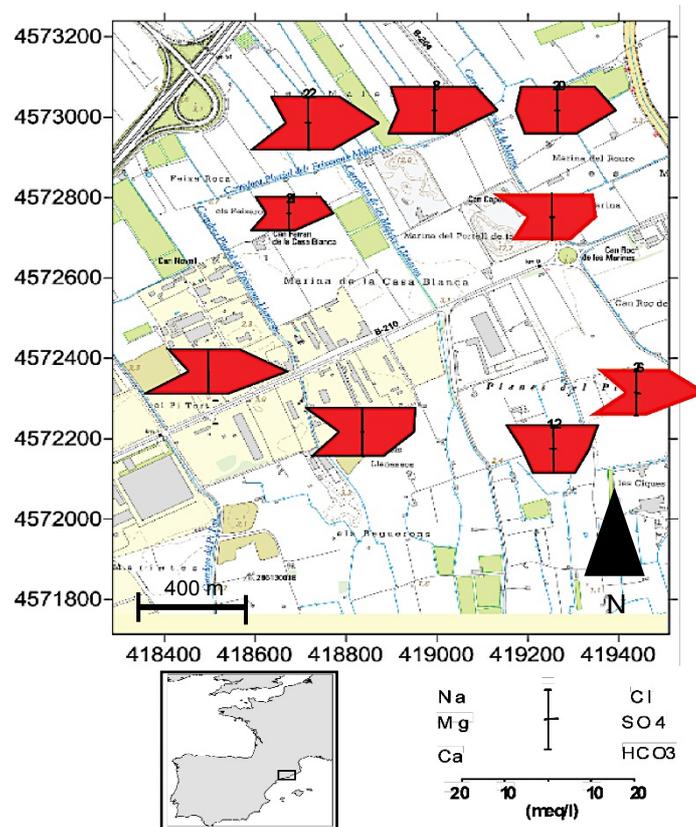


Figura 3.20: Diagramas de Stiff del muestreo efectuado en junio 2007.

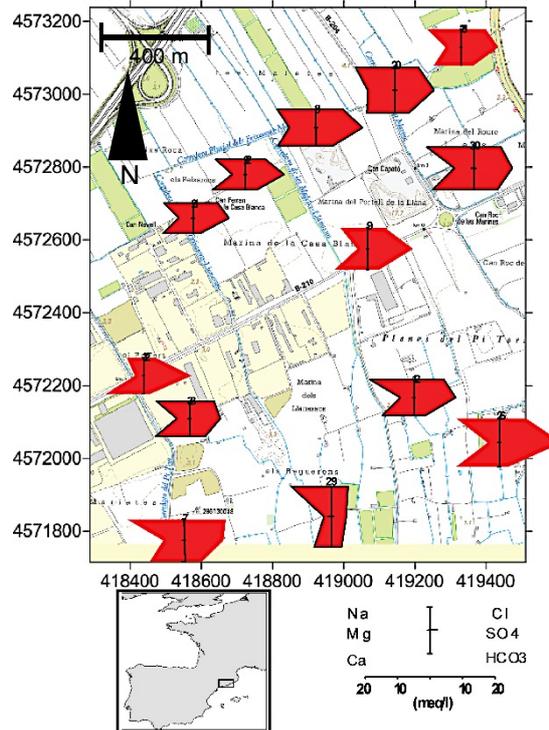


Figura 3.21: Diagramas de Stiff sobre un mapa de la zona de estudio del muestreo efectuado en mayo 2008.

Dicha anomalía solo puede ser explicada por la entrada de un flujo de agua de menor carga iónica no identificado y muy probablemente de origen superficial. (Fig. 3.21).

III.7.1.9.3 Muestreo de julio de 2008

En la parte norte de la zona de estudio, las aguas dominantes son sulfatadas - sódicas con tendencia hacia facies cálcicas, mientras que el sur se definió solo por la dominancia de las facies sódico – cálcicas (Fig. 3.22). Este comportamiento en los componentes mayoritarios, es probable que se deba al regreso de lluvias regulares, después de un prolongado periodo de sequía, donde las aguas meteóricas generaron un cambio de facies hacia aguas de tendencia cálcica.

Al sur de la zona de estudio, el sitio de muestreo 29, se continuó presentando una carga iónica inferior a la que presentan la generalidad de los sitios de muestreo (Fig. 3.16), este mismo comportamiento ya se presentaba en el muestreo realizado en mayo de 2008.

III.7.1.9.4 Muestreo de Junio de 2009

En el muestreo efectuado en julio del 2009, en la parte centro de la zona de estudio, donde existe una mayor densidad de zonas de vertido, se presenta un descenso abrupto en las concentraciones de SO_4^{2-} .

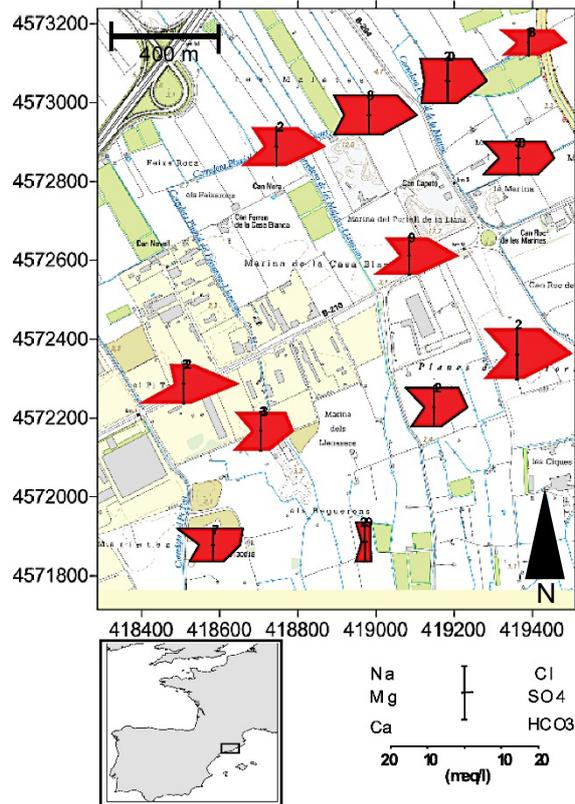


Figura 3.22: Diagramas de Stiff sobre un mapa de la zona de estudio del muestreo efectuado en julio 2008.

Dicha variación es significativa, ya que el sulfato deja de dominar en la zonas de vertido, para dar paso a una tendencia hacia la facies bicarbonatada cálcica ($\text{HCO}_3^- - \text{Ca}$), lo que en el proceso de evolución del acuífero se podría considerar como una anomalía (Fig. 3.23).

Es probable que en el sistema acuífero se lleve a cabo la reducción del ión sulfato por las condiciones reductoras en el acuífero, generadas por el lavado piezométrico en los vertidos (Merkel *et al.*, 2005), en su mayoría materia orgánica compleja en descomposición anaerobia por bacterias sulfato-reductoras. Este comportamiento es común en zonas de vertido y acuíferos afectados por lixiviados, donde la reducción de sulfatos se activa con la subida de niveles piezométricos (Jameel *et al.*, 2006).

III.7.2 Características hidrogeoquímicas. Elementos traza

Como parte del análisis en la zona de estudio, se tomaron en cuenta los elementos presentes en concentraciones traza en el CDS, con la finalidad de observar su comportamiento a lo largo del periodo de tiempo muestreado.

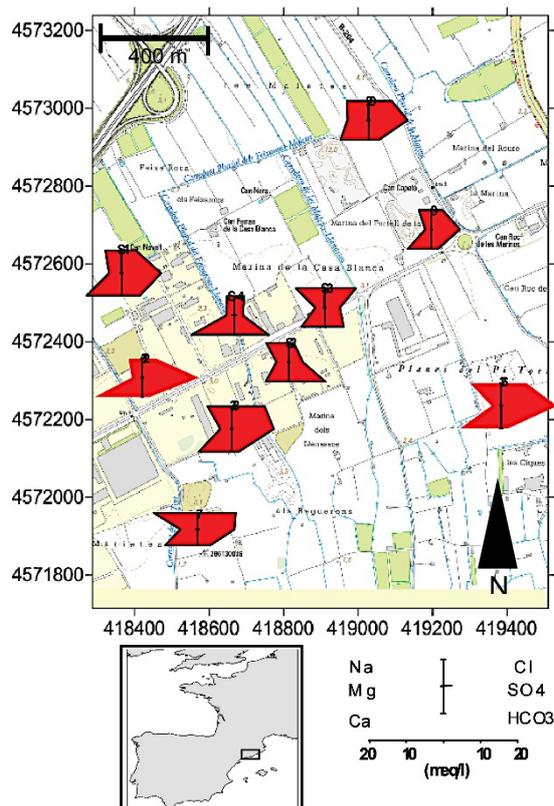


Figura 3.23: Diagramas de Stiff sobre un mapa de la zona de estudio del muestreo efectuado en junio 2009.

La importancia radica en que se carece de información sobre el origen de los desechos depositados en la zona. Así es, que el análisis de los elementos traza permitirá analizar el comportamiento de una amplia gama de contaminantes detectados, en su mayoría metales y metaloides como: Al, As, Ba, Br, Cd, Fe, Mn, Ni y Pb (Tabla 3.1).

En el caso particular de este estudio, el cual se centra en el análisis del As, se han realizado el modelado de especiación geoquímica, en los sitios de muestreo en los cuales el As presenta unas concentraciones más elevadas, para conocer los procesos que solubilizan As en áreas afectadas por vertidos abandonados. De igual forma, se ha desarrollado un modelo de especiación mineral en sitios de muestreo seleccionados, los cuales forman parte del análisis de perfiles hidrogeoquímicos, los cuales se diseñaron en función del flujo piezométrico natural y cruzando las zonas de vertido.

III.7.2.1 Arsénico

La importancia sanitaria del arsénico lo hace uno de los contaminantes prioritarios para la OMS, generalmente asociado a la disolución de minerales como la arsenopirita y óxidos de arsénico, las concentraciones de As en la zona de estudio tienen una dispersión muy

limitada, localizada en la zona con una alta densidad de vertidos abandonados (Noguera, 2002).

En la tabla 3.2 se pueden observar como las concentraciones medias no sobrepasan los $2.41 \mu\text{g L}^{-1}$, donde los valores máximos que llegan a casi $70 \mu\text{g L}^{-1}$, los cuales se localizan en la parte en color rojo de la figura 3.24, en el muestreo efectuado en junio de 2008.

Dicha área concuerda con las zonas de vertido delimitadas por Noguera en 2002 y también concuerda con los emplazamientos donde se establece a partir de los componentes mayoritarios, que existe un efecto de lavado piezométrico afectando la hidrogeoquímica en general de toda el área de estudio.

El comportamiento del As en el análisis temporal, señala que en el periodo de ausencia de lluvias regulares para la zona de estudio, en los años 2007 y mayo de 2008, las concentraciones de As más altas apenas alcanzaron los $25 \mu\text{g L}^{-1}$

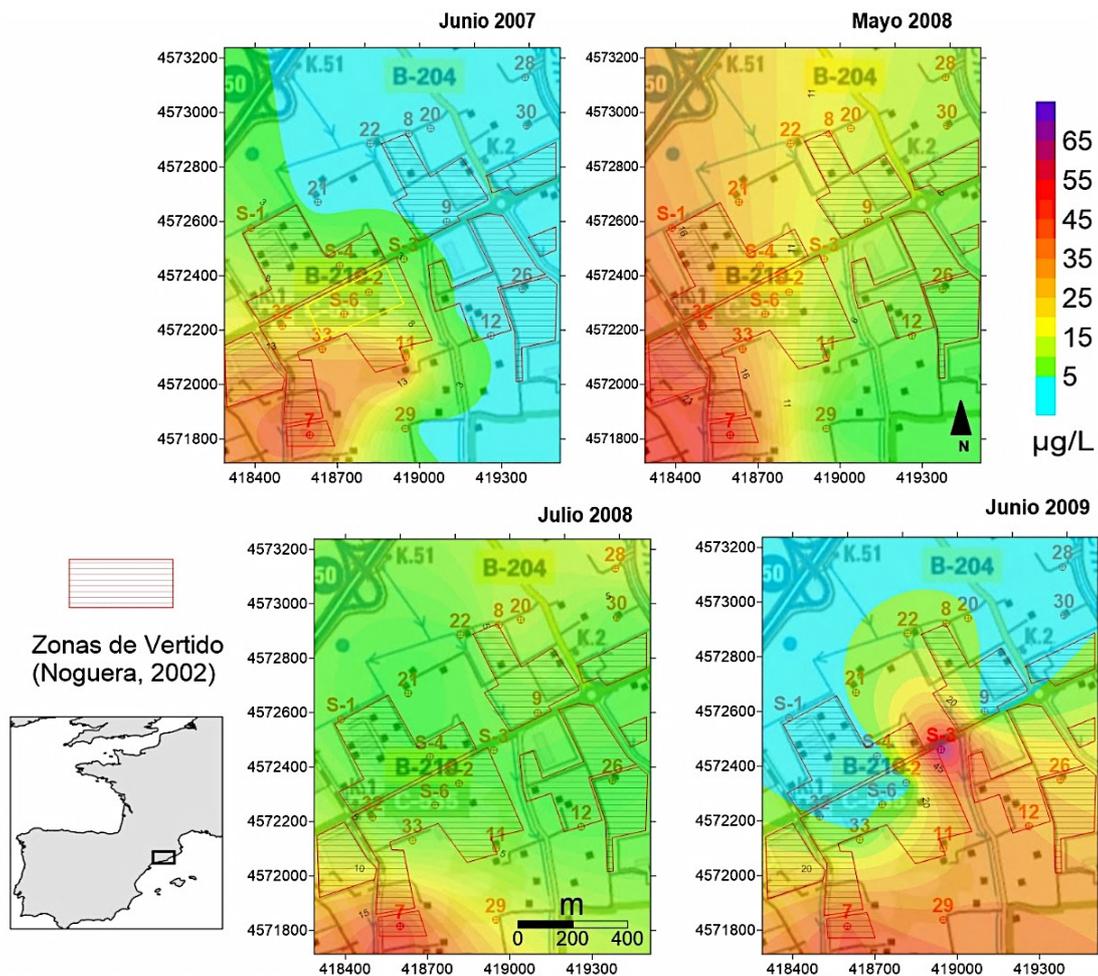


Figura 3.24: Comportamiento del As durante los muestreos en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

Mientras en el periodo posterior a la sequía en julio de 2009, las concentraciones medias de As se elevaron a $8.8 \mu\text{g L}^{-1}$, con valores máximos de $70 \mu\text{g L}^{-1}$, lo cual comprueba que en el periodo húmedo, la recuperación de niveles piezómetros generaron un aumento en la presencia del As.

Esto es evidencia del anteriormente expuesto, el As en la zona de estudio es producto del lavado de materiales de vertido, los cuales entran en contacto específicamente hacia la zona del sondeo S-3.

III.7.2.2 Aluminio

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la Tierra. Se halla ampliamente distribuido en las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que contienen aluminio en forma de minerales de alúmino-silicato. Es común encontrar Al en aguas naturales, y según las condiciones químicas, es posible encontrarlo en forma de arcillas minerales, hidróxidos de aluminio (el más soluble) o ambos.

Las concentraciones de aluminio son heterogéneas, no se presenta una serie de más de 2 sitios en los que sea detectable, por lo cual no es posible su representación en isolíneas mediante un krigging. Solo en uno de los muestreos dicha concentración sobrepasa el límite máximo indicado por el RD 140/2003 de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para agua de consumo humano, durante el periodo posterior a la sequía, en julio de 2009.

Las características de pH y Eh, posicionan al sistema con capacidad de contener Al(OH)_4 y Al(OH)_3 en las muestras analizadas y en menor medida de Al(OH)_2 , especie a la cual se le atribuye una mayor toxicidad que las anteriores (Fig. 3.25) (Edet *et al.*, 2003).

La diferencia más clara se encuentra en las concentraciones de hidróxidos de aluminio (Al(OH)_x), ya que en el muestreo de junio del 2008, época en la que empezaron las lluvias, disminuyen dando lugar a la formación de complejos que posiblemente estén ligados a la presencia de aluminio en formas orgánicas (Merkel *et al.*, 2005).

En cuanto a los minerales, se disuelven: diáspora (AlO(OH)), gibbsita Al(OH)_3 , alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y boemita AlO(OH) , sobretodo en el período de aumento de nivel piezométrico, cuando la cantidad de especies minerales subsaturadas aumenta de manera considerable (Anexo 1).

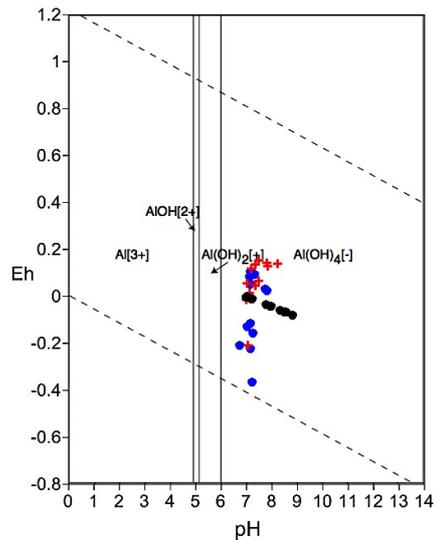


Figura 3.25: Diagrama de Eh-pH para las especies de Al.

III.7.2.3 Bario

El bario está presente en concentraciones que se encuentran distribuidas en todo el acuífero, pero particularmente en el sitio 33, donde su fuente puede ser algún vertido de la industria del vidrio, de la alfarería, la fabricación de blanqueadores, venenos, desecadores, reactivos químicos, metalurgia etc, (Custodio y Galofre, 1979). El bario se encuentra en concentraciones similares en las 4 campañas de muestreo. Esto se debe a la solubilidad de algunos subproductos industriales con contenido de Ba, donde domina su especie iónica Ba^{2+} , situación por la cual presenta una capacidad de migración elevada, sin interactuar mucho con el medio (Fig. 3.26) (Mor *et al.*, 2006).

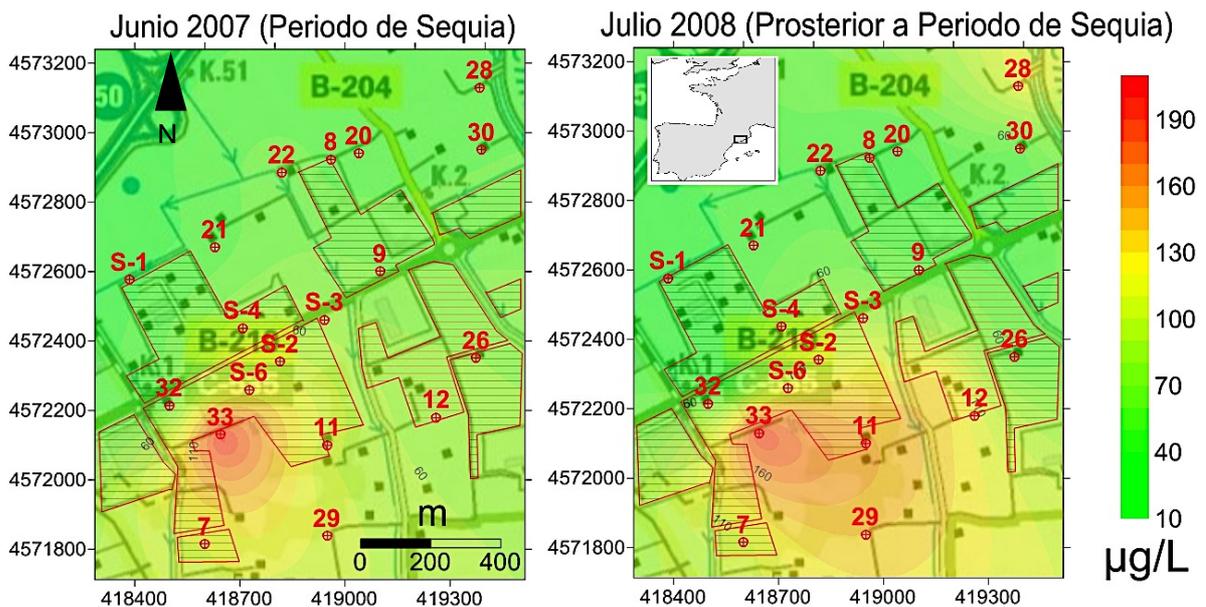


Figura 3.26: Comportamiento del Bario en comparación los meses de sequía (junio 2007) y los meses húmedos de (julio 2008).

III.7.2.4 Cobre

La mayor parte del Cu que hay en la tierra se localiza en sulfuros y minerales oxidados, de los cuales es común que se extraiga para ser utilizado en múltiples procesos industriales y metalúrgicos. Las principales aplicaciones de los compuestos de cobre las encontramos en la agricultura, en especial como fungicidas e insecticidas; como pigmentos; en soluciones galvanoplásticas; en celdas primarias; como mordentes en teñido, y catalizadores. Son los residuos de todas estas actividades, las que suelen generar contaminación en las aguas subterráneas afectadas por vertidos industriales. Las concentraciones más altas de Cu, se encuentran asociadas a las zonas de vertido (Fig. 3.27), en torno a los $40 \mu\text{g L}^{-1}$, cuyas concentraciones aumentan sobre todo en la última campaña de muestreo, donde las concentraciones se dispersan abarcando un área más grande. Las especies iónicas del cobre, Cu^+ y el Cu^{2+} están controladas por la interacción con especies cloruradas y carbonatadas respectivamente, donde el Cu^{2+} se encuentra en una proporción media de 8 a 2 respecto a su especie monovalente (Ettler *et al.*, 2008).

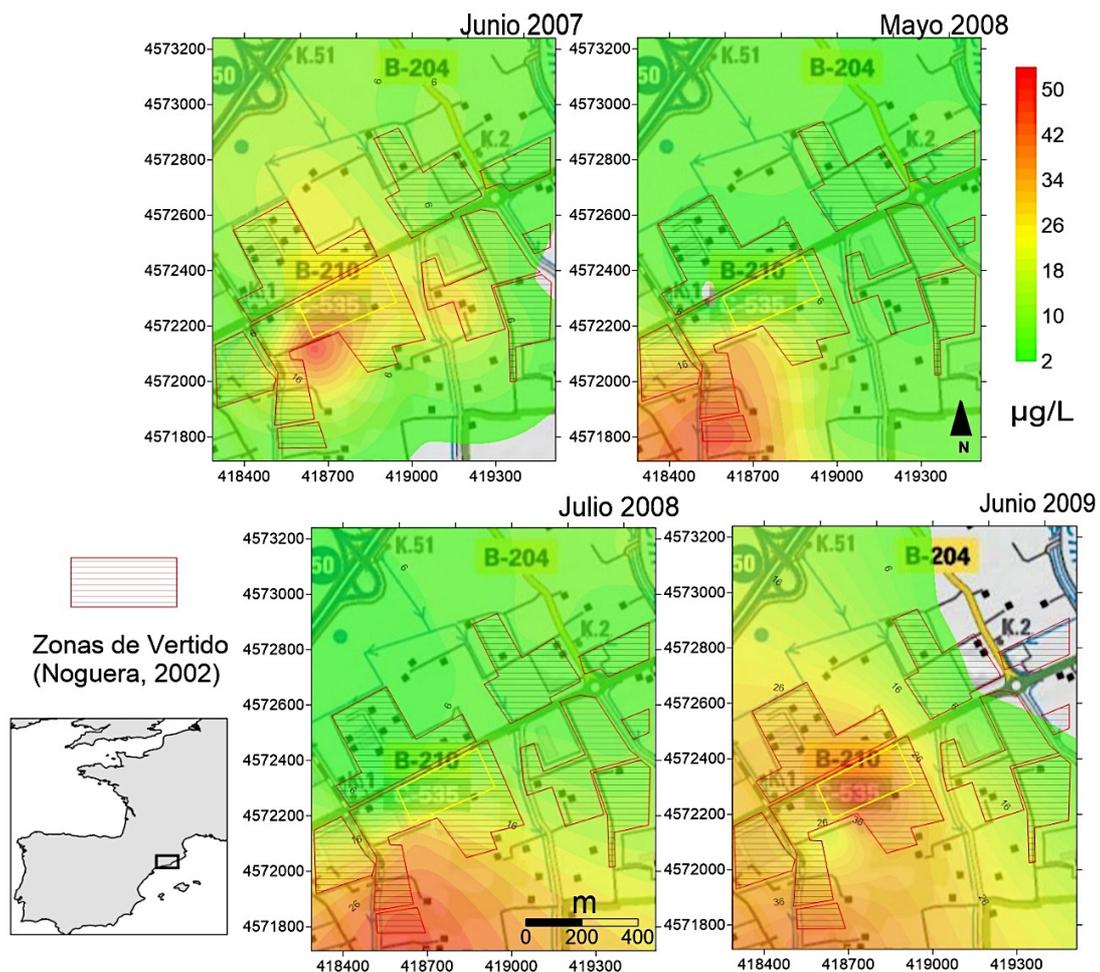


Figura 3.27: Comportamiento del Cu durante los muestreos en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

III.7.2.5 Hierro

Los resultados de las campañas de muestreo en el emplazamiento de estudio en los municipios de Gavà y Viladecans, muestran la presencia de concentraciones medias de hierro inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, limitado principalmente por la precipitación de minerales como la ferrita cúprica, goethita, hematites, magnetita entre otras especies minerales de hierro (Anexo 1).

Las condiciones de Eh-pH del acuífero señalan cierta inmovilidad de la especie en su forma de óxido Fe_2O_3 , dicha especie es la más abundante y tiende a precipitar en las formas minerales antes mencionadas (Fig.3.28). Esto, posiblemente se debe a la neutralidad del pH y a la gran cantidad de ión HCO_3^- , que actúa como donador de electrones, limitando el movimiento del hierro (Fig.3.28) (Merkel *et al.*, 2005).

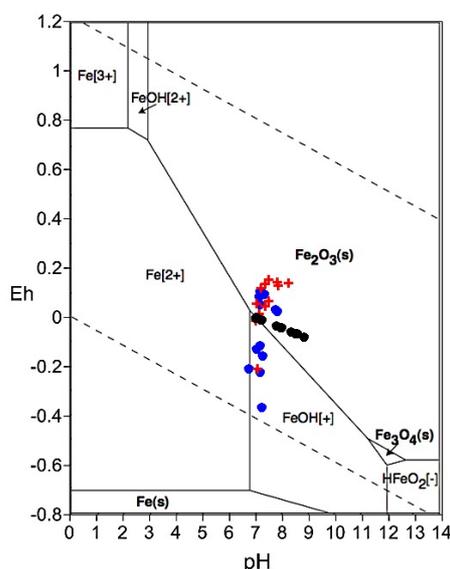


Figura 3.28: Diagrama de Eh-pH para las especies de hierro.

III.7.3.6 Manganeso

El Manganeso es un compuesto muy común que puede ser encontrado en todas partes en la tierra. Es uno de los tres elementos trazas tóxicos esenciales, lo cual significa que no es sólo necesario para la supervivencia de los humanos, pero que es también tóxico cuando está presente en elevadas concentraciones en los humanos. Los compuestos de manganeso el dióxido de manganeso se usan como un agente desecante o catalizador, en la fabricación de vidrio y en pilas secas. El manganeso se presenta en altas concentraciones en algunos sitios de muestreo, en amplios intervalos que llegan a bajar hasta los límites mínimos de detección (Fig. 3.28). La mayor parte del manganeso está en su forma iónica de $\text{Mn} (2+)$, la cual no es tóxica (Fig. 3.29).

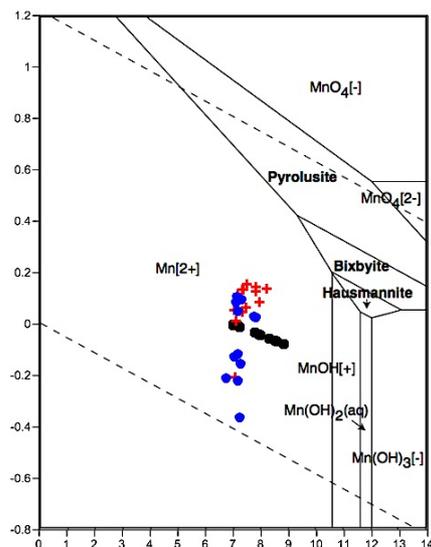


Figura 3.29: Diagrama de Eh-pH para las especies de Mn.

Los aumentos de contenido manganeso, llegan hasta $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 3.30) podrían estar ligados a la presencia de zonas de vertido con elevadas proporciones de materia orgánica en combinación con residuos de origen industrial (Edet *et al.*, 2003). Este comportamiento se presenta sobretodo en la época de posterior a la sequía, donde los contenidos en Mn se presentan de formas dispersas, pero menos elevadas, en torno a los $260 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 3.30). Las concentraciones de Mn se producen por una disolución de óxidos de manganeso en todo el acuífero y, durante todo el período muestreado, se dan las condiciones para la precipitación rodocrosita (MnCO_3) en el año de 2007 (Anexo 1). No obstante, este proceso no se repite en ninguno de los muestreos posteriores.

III.7.2.7 Níquel

El níquel es un elemento bastante abundante y constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas. Entre sus principales usos, se encuentra la metalurgia al formar parte de un gran número de aleaciones comerciales que generan gran cantidad de residuos (Basberg *et al.*, 1998). Las concentraciones de Ni son muy dispersas y puntuales, lo que no permite su modelado espacial, presentan una media de $8,25 \mu\text{g L}^{-1}$, donde los valores más elevados se presentan en la época de sequía (Tabla 3.2). La especiación del níquel genera como resultado un dominio de la especie Ni^{2+} , cuyos compuestos no son tóxicos y en las condiciones presentes de Eh-pH (Fig. 3.31), presentan poca movilidad, básicamente influenciado por el pH, ya que el Ni no se ve influido por las condiciones de oxidación-reducción (Merkel *et al.*, 2005). Presenta una tendencia a formar minerales bicarbonatados, carbonatados y sulfatados, estos últimos se encuentran asociados con las zonas de vertido (Ettler *et al.*, 2008).

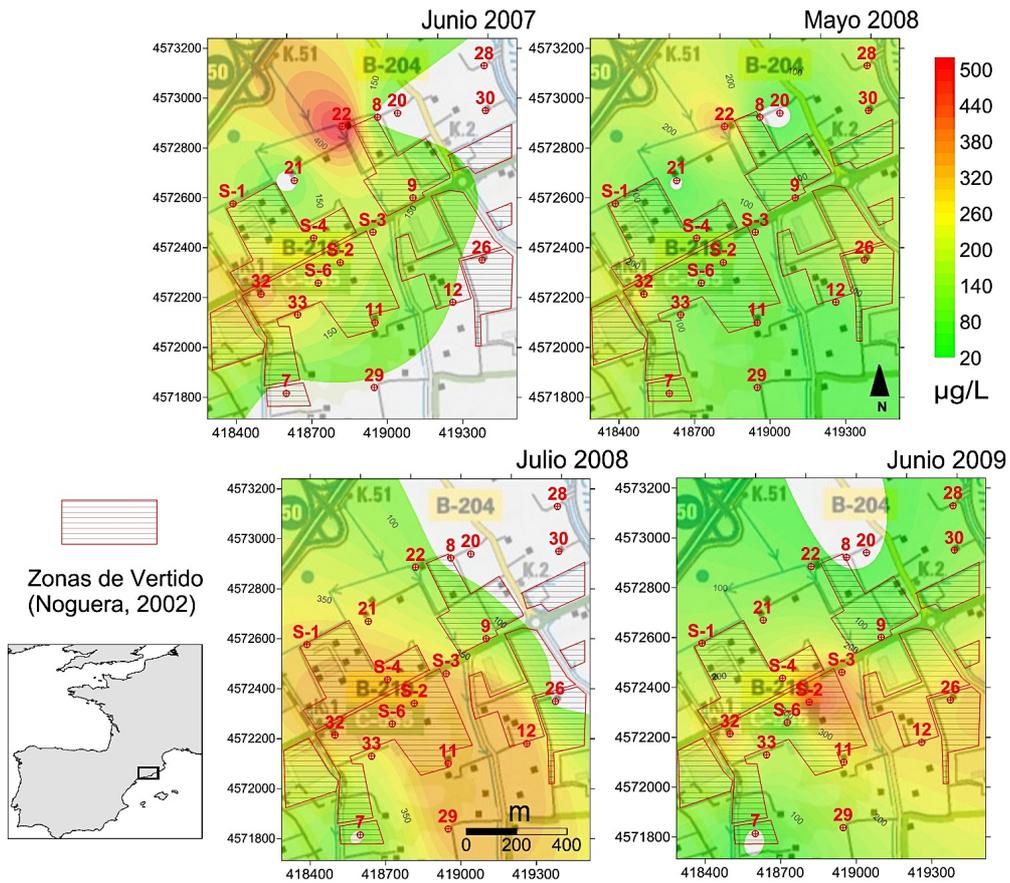


Figura 3.30: Comportamiento del Mn durante los muestreos efectuados en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009).

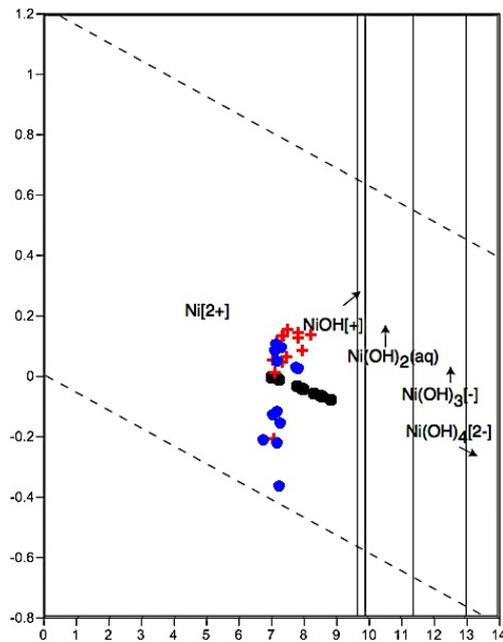


Figura 3.31: Diagrama de Eh-pH para las especies de Ni.

III.7.2.8 Plomo

El Plomo ocurre de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones, encontradas en el ambiente, son el resultado de las actividades humanas. De forma natural, se encuentra en minerales sulfurosos y carbonatados. Mayoritariamente, se usa en una amplia gama de actividades industriales como la metalurgia, en la fabricación de acumuladores, plásticos, elementos de construcción, pigmentos, soldadura suave y municiones.

El plomo elemental no se disuelve en agua en condiciones normales (20°C y presión de 1 bar). Sin embargo cuando está disuelto en agua en las formas de $PbCO_3$ o $Pb(CO_3)_2^{2-}$, se une frecuentemente al azufre en forma de sulfuro (S^{2-}), o al fósforo en forma de fosfato (PO_4^{3-}). En estas formas, el plomo es extremadamente insoluble, y se presenta formando compuestos inmóviles en el medio ambiente. Los compuestos de plomo son generalmente solubles en agua blanda y levemente ácida

El plomo se encuentra en su forma mineral carbonatado ($PbCO_3$), de manera consistente durante el período de muestreo, en intervalos heterogéneos donde los sitios con concentraciones más altas, presentan una influencia directa de zonas de vertido. Aun y cuando el plomo es producto de la disolución de una gran variedad de minerales en el acuífero (Merkel *et al.*, 2005), las presentes condiciones de Eh-pH del mismo, restringen la movilidad del plomo, por lo cual no está especialmente presente en concentraciones altas como se puede ver en la figura 3.32, ya que en ninguno de los casos sobrepasa los $20 \mu g L^{-1}$ (Anexo 1).

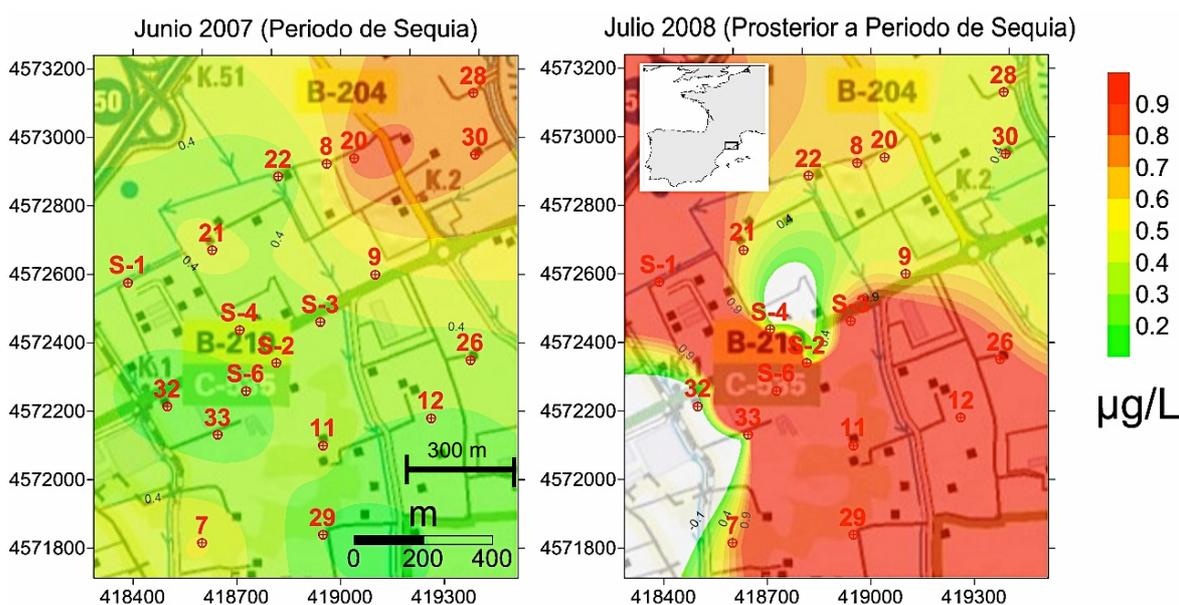


Figura 3.32: Comportamiento de Pb durante los muestreos en los meses de sequía (julio 2007 y mayo 2008) y los meses de fin de temporada seca (julio 2008 y junio 2009)

III.7.3 Análisis de componentes principales en las aguas muestreadas

Se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP), el cual es un tratamiento estadístico multivariante de los datos analíticos, que pone de manifiesto asociaciones de elementos (representadas por los denominados componentes) que pueden reflejar procesos de tipo geológico o hidrogeológico, al mismo tiempo que posibilita la reducción del volumen de datos con vistas a su representación gráfica o cartográfica.

En este estudio el ACP ha permitido poner de manifiesto:

- Las variaciones hidrogeoquímicas que existían entre muestras individuales, que dada la gran cantidad de componentes en las aguas y asociar con los resultados las diferentes fechas en que fueron realizados los muestreos.
- Analizar la evolución hidrogeoquímica experimentada por las aguas de esta zona.
- Establecer grupos o facies hidroquímicas dentro del conjunto de aguas analizadas.

Se realizó el ACP de 48 muestras, y se seleccionaron 18 variables: los iones mayoritarios (HCO_3 , SO_4 , Cl , Ca , Mg , K , NO_3 Si), los elementos traza (Sr , Fe , Cu Pb , Zn , Ba , Cu , Li , Mn), conductividad eléctrica y pH. Además, se añadió una última variable aleatoria para establecer el límite de componentes a seleccionar (se trata de un artificio de cálculo).

De las 16 componentes del ACP realizado, se seleccionaron 3 componentes principales que explican el 63.94% de la varianza acumulada (ver en Tabla 3.3).

Número	Varianza	% de varianza acumulado
1	37.597	37.597
2	14.047	51.644
3	12.302	63.946

Tabla 3.3: Numero de componentes y sus varianzas.

Como se puede ver en la Figura 3.33 el componente 1 agrupa con tendencias negativas al HCO_3 , Ca , Na , Ba y Pb . Este componente asocia a elementos que aumentan sus concentraciones en los muestreos efectuados en el periodo posterior a la sequía. Por lo que este componente se puede asociar a los efectos del aumento de los niveles freáticos y al lavado de zonas de vertido. Lo cual genera un descenso en el dominio de las facies del

ion sulfato, debido a su reducción en la descomposición bacteriana de materia orgánica compleja.

ACP Componente 1

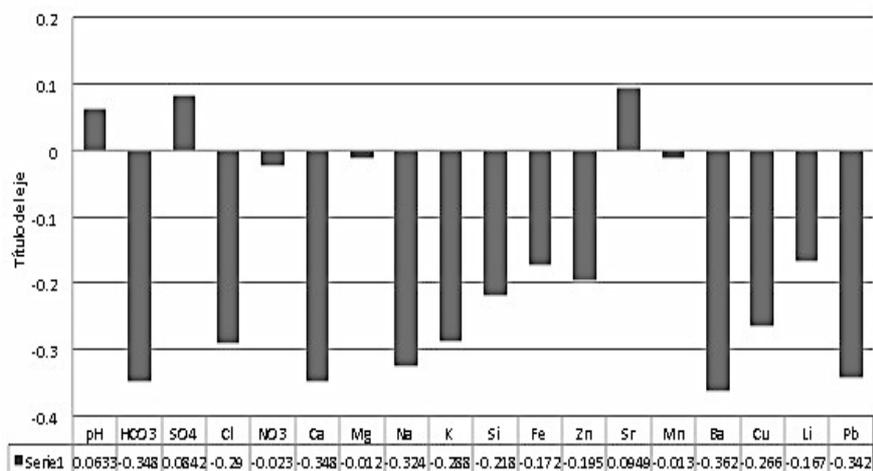


Figura 3.33: Representación gráfica del Componente 1.

Procesos mediante el cual una gran cantidad de iones HCO₃ y Ca son disueltos por la acción de la saturación con CO₂ del sistema. Este proceso es muy común en acuíferos afectados por zonas vertidos antiguas, con procesos de reducción de materia orgánica compleja en sistemas calcáreos (Billitewski *et al.*, 1997), como el Delta del Llobregat.

El componente 2 incluye los elementos asociados a la presencia de zonas de vertidos SO₄ y Mn, además del Sr. Éstos componentes se asocian al periodo de sequía, cuando las aguas presentaban periodos de residencia más prolongados y donde el contacto con los residuos era estable. Como se puede observar en la figura 3.34, existe una relación negativa de ese componente con el pH, lo que de igual es probable que se deba a potenciales bajos en relación con los iones que conforman el componente 2.

ACP Componente 2

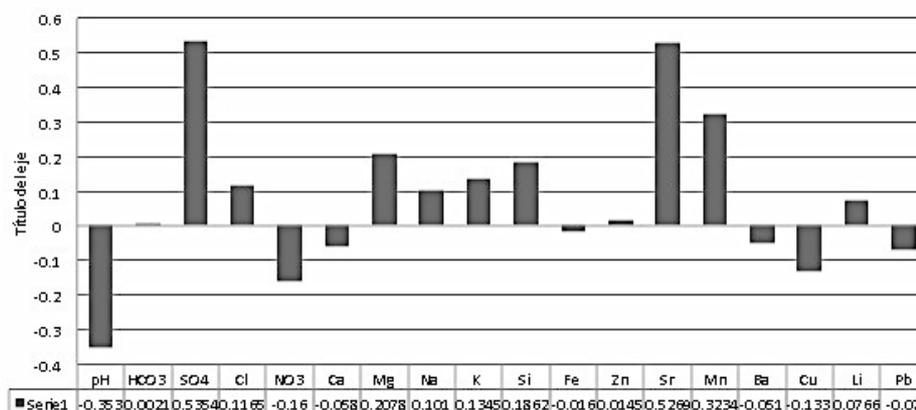


Figura 3.34: Representación gráfica del Componente 2.

El componente 3 está formado por los iones Cl, NO₃, Mg y el elemento Cu. Todos los elementos descritos presentan poca influencia de los periodos climáticos analizados, son elementos con características más conservativas y no son afectados por las variaciones en los niveles piezométricos o la entrada de aguas meteóricas. Por cual se puede afirmar que dichos componentes están presentes de forma estable en el acuífero de estudio durante los periodos de monitoreo efectuados para este estudio.

De forma general, el análisis de ACP en las aguas muestreadas en los municipios de Gavà y Viladecans, agrupa los 3 componentes principales y su relación con el periodo de sequía 2007 – 2008. El componente 2 se relaciona con los muestreos efectuados en junio de 2007 y mayo de 2008, mientras el componente 1 con los de julio de 2008 y junio de 2009. Mientras, el componente 3 (Fig. 3.35) agrupa a los iones y elementos que no presentan influencia o variaciones debidas a las diferentes fechas de muestreo.

III.7.4 Resultados del análisis de evolución espacial de la contaminación

El análisis espacial de la evolución de los componentes mayoritarios y traza, se desarrolló mediante la construcción de 7 perfiles hidrogeoquímicos, los cuales siguen el sentido de las líneas de flujo, perpendiculares a las isopiezas y siguiendo la orientación de los sitios de muestreo en el CDS. La distribución de las concentraciones para la mayoría de los componentes, tanto mayoritarios como traza, se presenta en forma heterogénea, con picos de concentraciones puntuales, que dificultaban su modelado espacial, es por esto que aquí se incluyen algunos componentes traza que no se describen en el anterior apartado.

ACP Componente 3

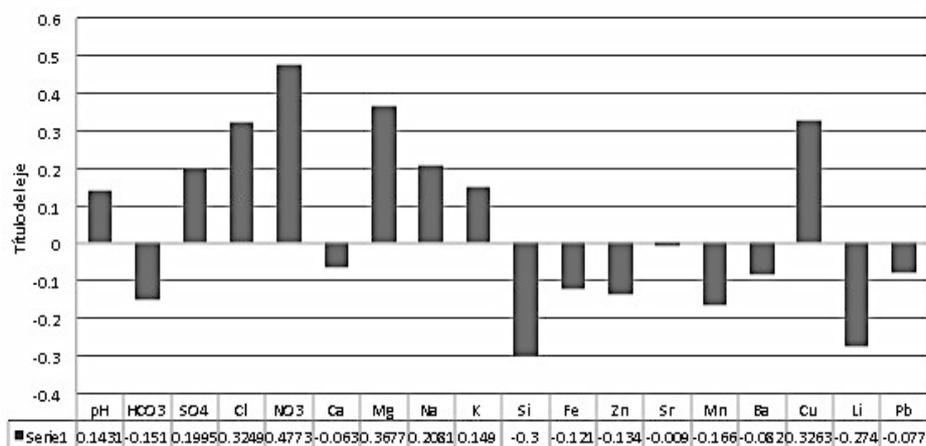


Figura 3.35: Representación gráfica del Componente 3.

Utilizando la localización de dichas zonas de vertido, realizada por Noguera, en el 2003, se encuentran una gran cantidad de emplazamientos con rellenos de materiales contaminantes indeterminados, zonas reactivas que inciden en el comportamiento hidrogeoquímico del acuífero. Las variaciones de los componentes mayoritarios y traza, muestran una tendencia a presentar incrementos de concentraciones en zonas de coincidencia con áreas rellenas con residuos (Edet *et al.*, 2004).

Los mecanismos que dan lugar a este comportamiento son las condiciones REDOX, ya que el pH cuenta con poca influencia debido a neutralidad de las aguas muestreadas (Gomez *et al.*, 2009). Las condiciones REDOX están bajo la influencia de la descomposición de la materia orgánica en el acuífero, proceso que genera ambientes reductores por consumo de oxígeno de la actividad bacteriana (Ettler *et al.*, 2008).

III.7.4.1 Muestreo de junio 2007

La evolución de la composición de las aguas siguiendo la línea de flujo a través del **perfil A y B** (Figs 3.36 y 3.37), se ve influida directamente por las zonas de vertido. El SO_4^{2-} disminuye ligeramente sus concentraciones en algunas zonas de vertido, mientras en otras aumenta. Esto se debe a los procesos de descomposición de materia orgánica presentes en cada zona de vertido en particular, la metanogénesis actúa en la materia orgánica simple, sin reducir sulfatos. Mientras los procesos de sulfato-reducción descomponen materia orgánica compleja, simultáneamente que reduce los sulfatos, por tanto éstos disminuyen su concentración en el agua (Billitewski *et al.*, 1997).

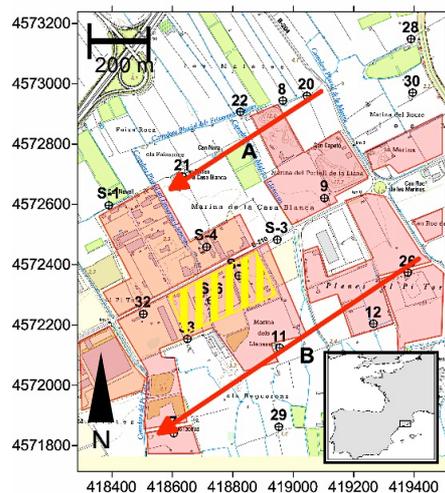


Figura 3.36: Situación de los perfiles analizados en el muestreo realizado en Junio de 2007.

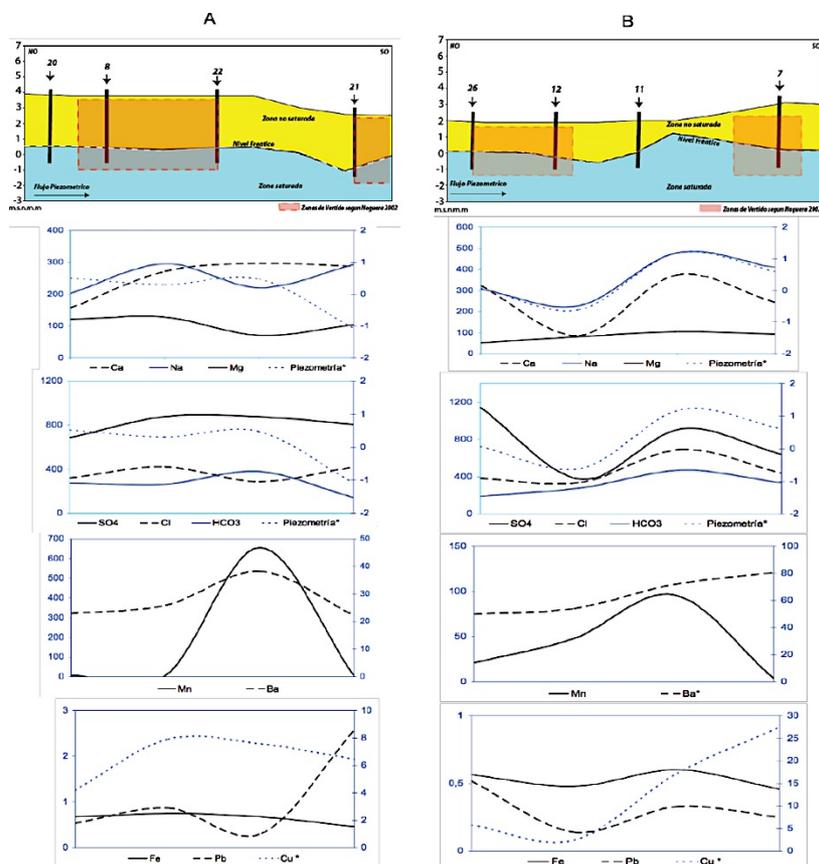


Figura 3.37: Perfiles A y B de la campaña Junio 2007.

La tendencia de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^{2+} , muestra homogeneidad de comportamiento en su reacción a la presencia de las zonas de vertido, ya que las secciones del **perfil A y B** tienden a descender en los intervalos en los cuales no hay registros de vertido.

Las concentraciones de Mn y Ba, presentan picos de concentración en las mismas zonas de los **perfiles A y B**. Esto se debe a que ambos son sensibles a las condiciones

reductoras generadas por la descomposición de materia orgánica, muy probablemente por un dominio procesos de metanogénesis, ya que los SO_4^{2-} tienen una presencia constante en ambos perfiles.

El sistema presenta capacidad para precipitar minerales como la aragonita, calcita, dolomita y múltiples especies de Fe (Tabla 3.4), como resultado de las variaciones generadas por los vertidos, sobre todo en el sistema $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}$, el cual ha sido ampliamente descrito en los apartados anteriores y como la descomposición de materia orgánica genera que dichos iones se disuelvan, saturando el sistema hidrogeoquímico.

III.7.4.2 Muestreo de mayo 2008

El **perfil A** (Figs. 3.38 y 3.39) continúa una tendencia de fluctuaciones entre los sitios de muestreo, presenta un comportamiento paralelo de SO_4^{2-} y Ca^{2+} , aumentando en zonas de vertido, lo que genera que el sistema tenga la capacidad de precipitar minerales como la barita, calcita y aragonita (Tabla 3.4).

En el mismo perfil se presenta una disminución de concentraciones de mayoritarios en una zona donde no existen evidencias de vertidos. En el **perfil B** se presenta una disminución en paralelo de las concentraciones de todos los iones mayoritarios, con excepción de HCO_3^- (9 y 33)(Fig. 3.39).

El perfil parece estar bajo la influencia de un flujo de agua de entrada con poca mineralización, ya que en el área mencionada, entre los puntos (9 y 33) existe una subida del nivel piezométrico (Fig. 3.39). El comportamiento piezómetro es probable que esté influenciado por alguna zona de regadío, la cual extrae agua del acuífero inferior, agua de mejor calidad que se infiltra generando una entrada de agua.

III.7.4.3 Muestreo de Julio 2008

El comportamiento en paralelo de los iones SO_4^{2-} y Ca^{2+} en el **perfil A** (Figs. 3.40 y 3.41), indica actividad de descomposición de materia orgánica lábil, en condiciones anaerobias (Basberg *et al.*, 1998). En este periodo, el sistema comienza a tener capacidad de disolver calcita como la dolomía (Tabla 3.4), posiblemente por la recuperación de niveles piezométricos con agua meteórica. El Mn y el Ba presentan fluctuaciones en paralelo en el **perfil A**, asociado al movimiento de lixiviados en el acuífero, las concentraciones de Mn en el agua se deben bajos índices de O_2 ya que en condiciones aerobias tiende a precipitar (Panagopoulos *et al.*, 2004). En el **perfil A y B** el As fluctúa en concentraciones de hasta de $18 \mu\text{g L}^{-1}$, lo cual significa un problema de contaminación (OMS, 2006). El As no se había presentado en concentraciones detectables las campañas anteriores.

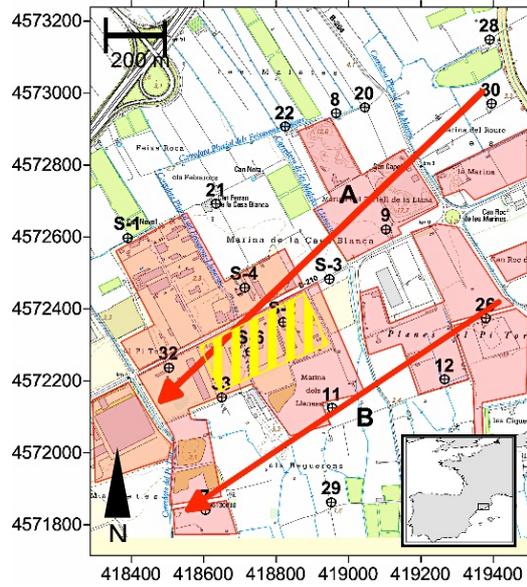


Figura 3.38: Situación de los perfiles analizados en el muestreo realizado en Mayo de 2008.

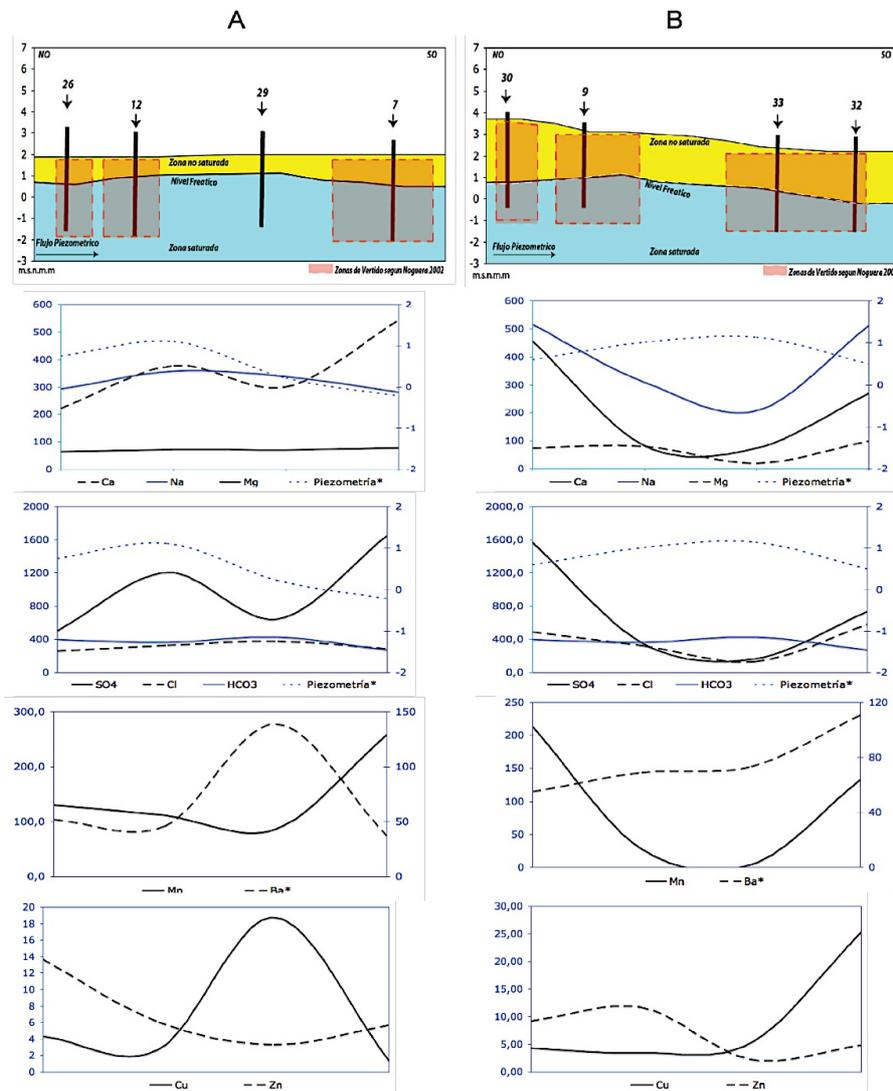


Figura 3.39: Perfiles A y B de la campaña Mayo 2008.

Muestra	Periodo de sequia															
	Perfil A				Perfil B				Perfil A				Perfil B			
	20	8	22	21	26	12	12	11	7	26	12	29	7	30	9	33
	IS															
	2007								2008							
Fase mineral																
Argonita	-4.82	0.84	-4.82	1.13	-4.82	0.83	0.38	1.14	0.21	0.25	0.34	0.28	0.016	0.05	0.13	0.03
Barrita	-1.88	0.25	-1.88	0.17	-1.88	0.38	0.69	0.63	1.04	0.56	0.81	1.07	0.99	1.01	1.13	0.87
Calcita	-4.47	0.99	-4.47	1.28	-4.47	0.98	0.52	1.28	0.42	0.43	0.54	0.46	0.1	0.13	0.33	0.23
Ferrita Cuprica	9.74	10.02	9.74	9.66	9.74	9.1	6.6	10.16	10.39	11.25	9.9	10	8.2	9.03	8.85	8.01
Diáspora		1.34														
Dolomita		1.93		2.4		1.81	0.76	2.46	0.29	1.21	0.63	0.72	0.34	0.44	0.27	
Fe(OH)2/7Cl.3	3.74	4.99	3.74	4.6	3.74	4.8	3.9	4.63	5.96	5.43	5.73	5.53	5.01	5.23	5.09	5.12
Fe(OH)3(e)		0.03							2.09	2.17	1.99	1.62	1.34	1.66	1.22	1.31
Gibbsite		0.14														
Goethita		5.63		5.51		5.63	5.54	5.49								
Hemattita	13.24	13.43	13.24	13.24	13.24	13.06	10.54	12.97	4.87	4.87	4.75	4.4	4.5	4.75	3.99	4.07
Magnesita		3.46		3.04		3.13	0.69	2.87	12.09	12.15	11.86	11.16	10.14	10.8	10.33	10.51
MpCO3	3.32		3.32	0.55	3.32	0.27		0.6	5.05	4.34	4.66	4.12	4.14	6.86	3.21	3.31
MpCO3	10.41	11.57	10.41	10.37	10.41	11.05	8.07	10.66				13.88				2.63
ZnSiO3		0.86							15.24	13.92	14.72			12.34	12.76	12.88

Muestra	Periodo despues de sequia															
	Perfil A								Perfil B							
	30	9	33	32	28	26	12	20	29	20	s3	s6	7			
	IS															
	2008								2009							
Fase mineral																
Argonita	-0.54	-0.21	-0.44	-0.47	-0.14	-0.23	-0.21	-1.44	0.38	0.25	0.35	0.18				
Barrita	0.57	0.95	1.36	0.83	1.23	0.98	0.98	0.09	0.51	0.53						
Calcita	-0.35	-0.01	-0.24	-0.28	0.05	-0.04	-0.01	-1.24	0.57	0.45	0.54	0.37				
Ferrita Cuprica	5.06	4.45	6.79	6.79	10.46	6.82	6.69	7.66	12.37	3.77	14.07	9.02				
Diáspora	1.97	2.28		2.62	2.63	2.35		2.72		2.83						
Dolomita																
Fe(OH)2/7Cl.3	3.54	3.34		4.7	6.24	4.16	4.17	4.77	6.44	7.6	4.57	0.9				
Ferrhidrita				0.86	2.41	0.35	0.22	1.19	2.86	3.85						
Fe(OH)3(e)																
Gibbsite																
Goethita	0.57	0.89	1.15	1.22	1.23	0.96	1.07	1.33			1.42					
Hemattita	2.49	2.18		3.6	5.13	3.1	2.99	3.93	5.62	6.51	6.58	3.64				
Magnesita	7.37	6.74		9.58	12.65	8.57	8.34	10.24	13.6	8.07	15.55	9.65				
MpCO3				2.21	5.09	1.2	1.24	6.36	20.04	8.01		2.19				
MpCO3					16.1		0.41									
Magnesita				11.92		9.95	9.85		16.86		18.91	11.11				
MpCO3	8.36	7.61														
ZnSiO3																

Tabla 3.4: Minerales con índice de saturación positivos.

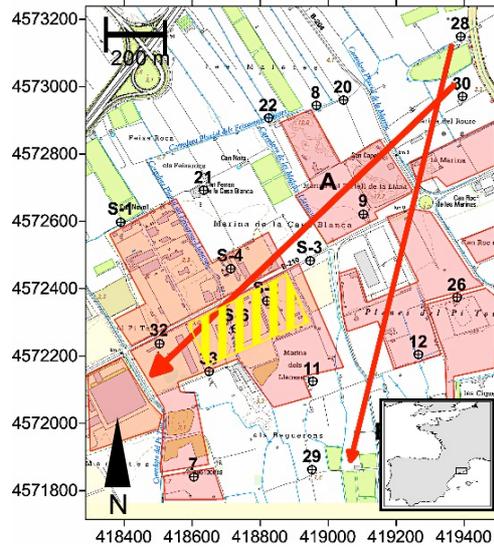


Figura 3.40: Situación de los perfiles analizados en el muestreo realizado en julio de 2008.

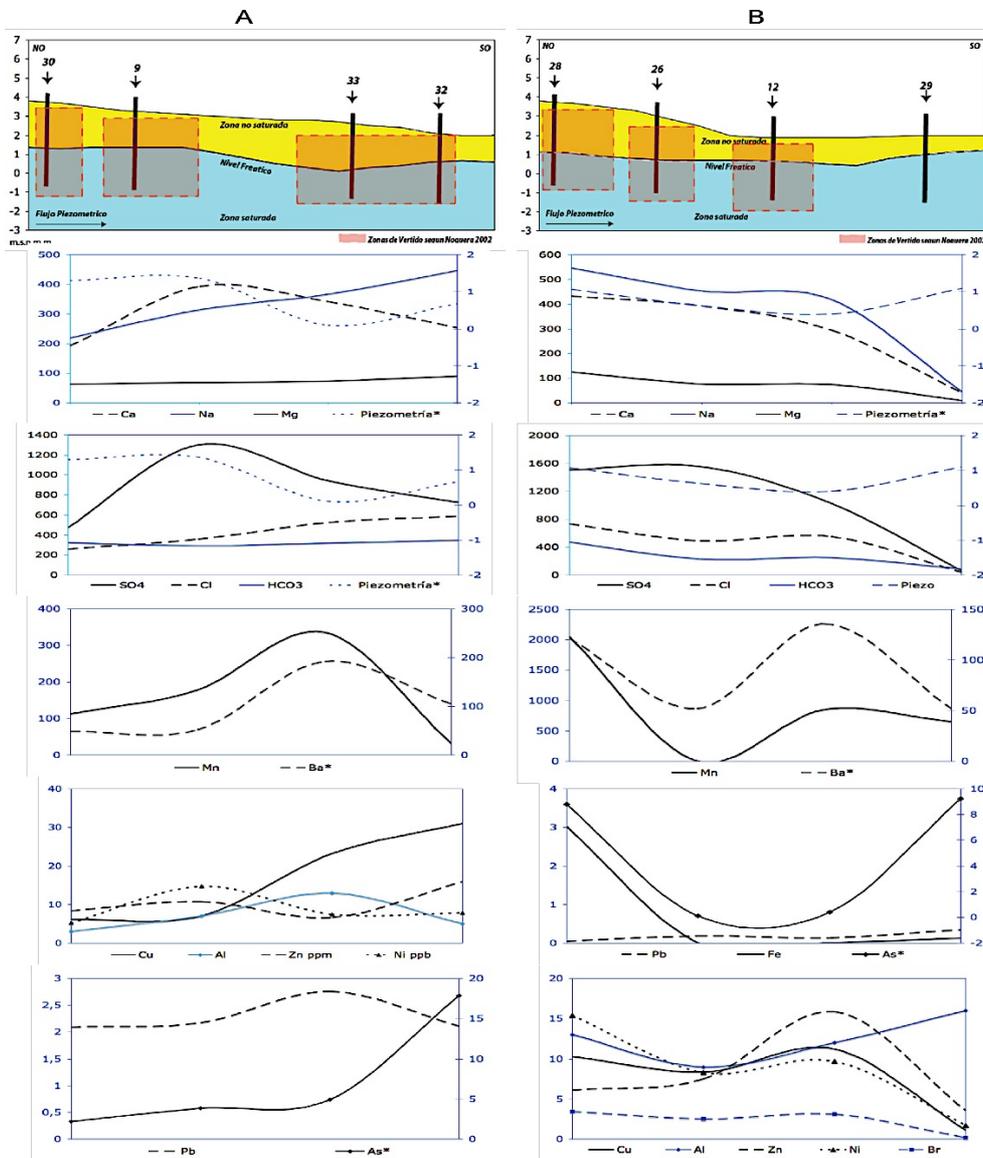


Figura 3.41: Perfiles A y B de la campaña Julio 2008.

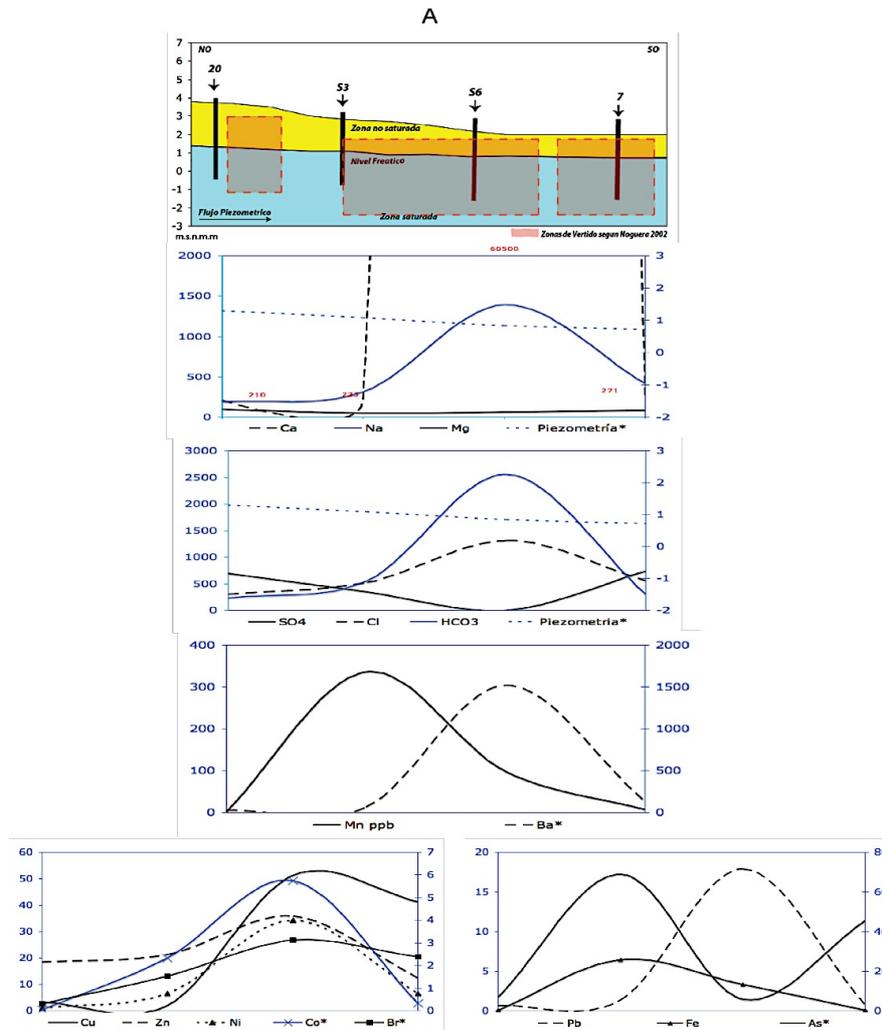


Figura 3.43: Perfiles A de la campaña Junio 2009.

III.7.5 Conformación y distribución de los vertidos en la zona de estudio

III.7.5.1 Análisis del sustrato extraído en el testigo de los sondeos piezométricos de exploración

A partir de los 6 sondeos realizados en la zona de estudio en julio de 2008, en los cuales se recolectó testigo continuo de la columna de perforación, se identificaron tres unidades en estratos bastante bien diferenciados. Paralelamente se llevaron a cabo campañas de perfiles de tomografía eléctrica, con la finalidad de analizar la posición de las distintas capas de sustrato identificadas. Los resultados obtenidos han permitido diferenciar 3 unidades litológicas: una formada por sedimentos autóctonos, otra formada por vertidos y la más superficial, la cual probablemente sea material de relleno o cobertura de los vertidos depositados. El sedimento extraído se analizó en distintas profundidades (Tabla 3.5), donde se presentan las concentraciones de Hg, Pb, Ni, As, Ba, Co y Cr.

Sondeo	Profundidad (m)	Hg	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn	As	Ba	Br	Co	Cr	Mn
		mg/kg											
Sond 1	0.2	143	87	0.5	71	21	291	11	290	5	16	42	265
	0.8	181	90	1.9	84	30	282	25	500	8	14	86	449
	1.6	262	80	1.6	67	39	160	31	590	8	16	79	627
	2.2	131	53	1.2	54	33	128	30	900	4	14	75	597
Sond 2	4.8	48	26	0.7	29	23	66	28	500	3	176	68	600
	0.2	239	300	4.6	716	32	572	16	500	16	14	68	329
	0.8	297	561	3.3	491	174	2790	32	980	25	95	274	951
	1.6	1280	1290	3.7	490	67	924	52	1440	10	113	240	585
Sond 3	8.4	40	13	<0.3	14	15	50	6	410	<0.5	5	33	344
	2.2	80	25	0.3	16	13	49	24	400	4	6	29	359
	4.8	37	19	<0.3	12	11	39	14	410	<0.5	5	23	287
	0.2	439	160	2.1	401	28	383	14	540	6	8	54	338
Sond 4	0.8	506	205	0.3	68	16	162	8	170	3	3	37	216
	1.6	16900	297	0.9	185	110	366	45	430	<0.5	23	116	570
	2.2	2830	87	0.8	42	64	130	50	460	5	20	88	344
	4.8	28	12	<0.3	10	10	28	11	300	3	4	22	287
Sond 5	8.4	41	10	<0.3	11	13	37	16	340	3	6	26	329
	12.1	17	7	<0.3	11	11	30	9	280	3	5	25	311
	1.4	95	12	<0.3	13	17	42	16	340	3	6	34	421
	0.2	188	62	0.8	106	22	156	14	400	5	9	49	308
Sond 6	0.8	263	91	0.8	75	43	162	35	710	10	14	88	687
	1.2	248	55	0.6	73	31	119	25	540	6	14	60	594
	1.6	324	43	0.3	124	31	182	41	690	4	17	51	1010
	2.2	848	32	0.9	248	32	774	28	1530	4	16	70	585
Sond 6	3.1	127	28	0.4	15	40	84	31	720	<0.5	22	96	336
	4.8	187	18	<0.3	8	25	47	20	470	6	15	66	376
	0.2	2260	441	2.7	491	49	1630	28	940	8	14	399	1510
	0.8	1240	6360	3.5	599	63	18100	24	570	9	9	177	736
Sond 6	1.6	506	120	0.5	45	11	446	13	560	4	7	32	420
	2.2	973	800	1.4	180	31	2910	12	410	4	9	114	642
	4.8	1530	773	9.6	415	64	1300	52	1480	8	19	182	598

Tabla 3.5: Concentraciones de elementos correspondientes a los sondeos S-1, S-3, S-4, S-5 y S-6. (de izquierda a derecha).

Tanto el As, como el Fe, muestran evidencias de presentar una relación constante con la descomposición de materia orgánica lábil, aun y cuando es más probable esto se deba a la presencia de residuos específicos con cargas de óxidos de arsénico.

A partir de las descripciones de los materiales detectados en los seis sondeos realizados, se establecieron las columnas litológicas de cada uno de los sondeos. Como se puede observar en la Figura 3.44 a partir de estas descripciones se caracterizaron tres unidades:

- Unidad A: Suelo antrópico de relleno.
- Unidad B: Residuos y material de relleno.
- Unidad C: Arenas.

La unidad A corresponde a un suelo antrópico de relleno y que se detectó superficialmente en los seis sondeos realizados. Presenta una coloración marrón y está formado por niveles de limos y arcillas con gravas poligénicas con pases de niveles más arenosos que también contienen gravas poligénicas.

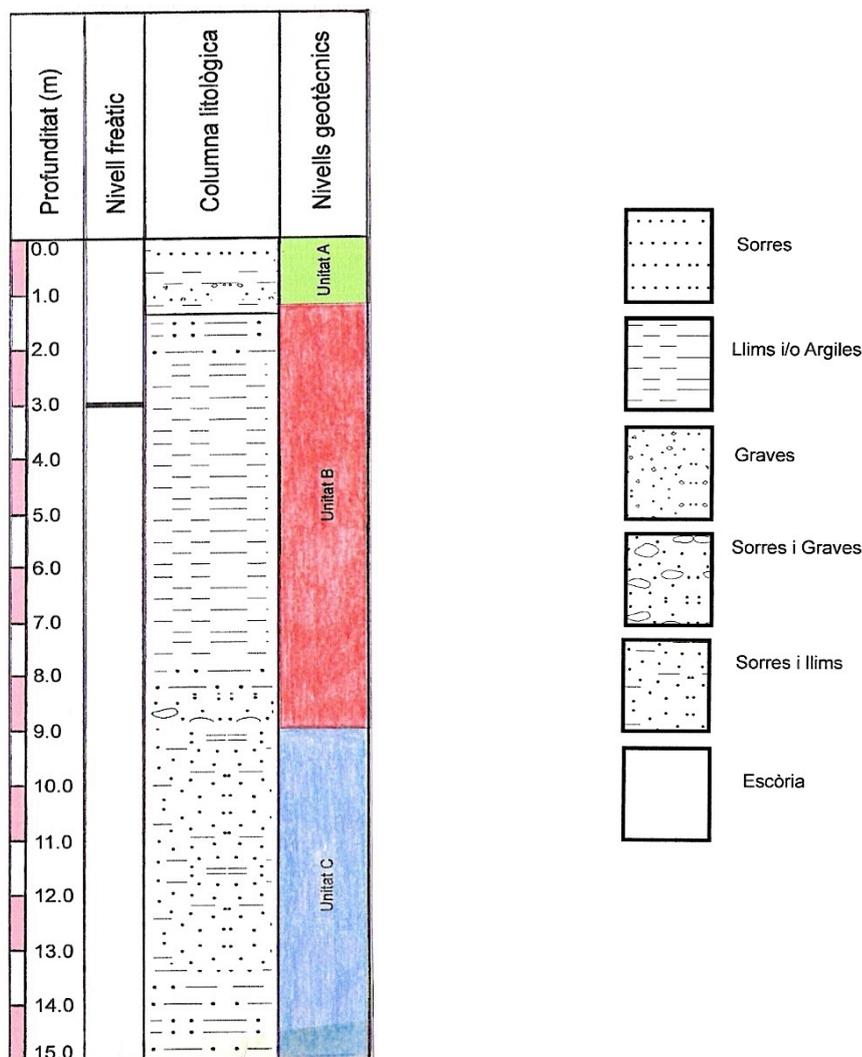


Figura 3.44: Niveles sedimentarios del material obtenido en el sondeo S-2.

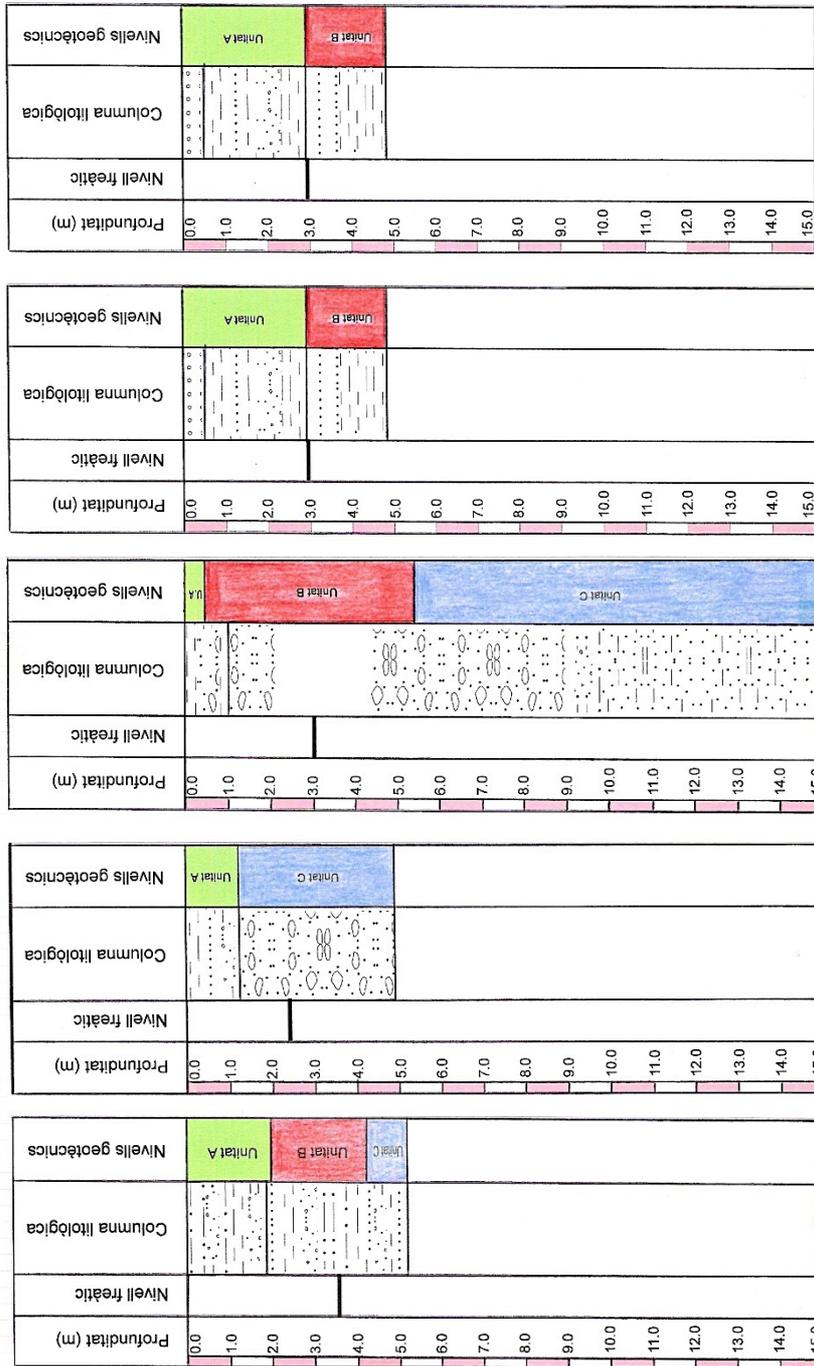


Figura 3.45: Columnas estratigráficas correspondientes a los sondeos S-1, S-3, S-4, S-5, S-6. (de izquierda a derecha).

En ambos casos las gravas presentan el orden de centímetros, no superando los 10 cm de diámetro máximo. En el primer metro del tercer sondeo aparecen signos de carbonatación. A nivel superficial esta unidad presenta restos de chatarra, aceites y asfaltos. También cabe destacar un nivel diferente a los ya explicados, que se encuentra en el sondeo S- 4 y corresponde a un material negro que se ha clasificado como escoria, de unos 2 m de potencia (Fig. 3.45). Las coloraciones de toda esta unidad de relleno varían de tonos marrones a negros pasando por algunas zonas más grisáceas.

La unidad B se detectó bajo la unidad A, en cuatro de los sondeos realizados, a excepción del S -3 y S -5 (Fig. 3.45). Esta unidad corresponde a los niveles de residuos enterrados y el material de relleno de origen diverso.

Residuos urbanos, inertes o residuos industriales. Los residuos de esta unidad que se han encontrado en los sondeos son mayoritariamente de materia orgánica, plásticos, ladrillos, madera, hormigón, ropa y vidrio. La matriz en la que encontramos estos restos varía de arcillosa - limosa a arenosa.

III.7.5.2 Perfiles de tomografía eléctrica

Los perfiles de tomografía eléctrica, representan lo observado en el análisis del testigo de los sondeos piezométricos. En la figura 3.46 se localizan las líneas de toma de datos, las cuales se ubicaban en las proximidades del foco de contaminación de As, los sondeos S-3.

Los límites entre las unidades de relleno (unidades A + B) y el autóctono (unidad C) está en una zona de importante gradiente en la resistividad próxima a un valor de 20-25 Ω .m (ohm por metro) como se puede apreciar en la figura 3.47.

El relleno existente tanto en la unidad A, como la B tienen una resistividad más elevada que las arenas finas que constituyen la unidad inferior o unidad C. En la mayoría de los perfiles de tomografía realizados se diferencia de forma bastante clara el nivel C o autóctono local (Análisis completo en el Anexo 1).

En el perfil de la figura 3.45, la cual es un ejemplo perfiles de tomografía, se marca este nivel como " contacto" entre el conjunto de unidades A + B y la unidad C. En promedio el límite de la zona de disturbio se encuentra a los 5 metros de profundidad, aun y cuando las unidades A + B se presentan a una profundidad máxima de 9 metros aproximadamente en puntos específicos, variando dependiendo de la posición del sondeo.

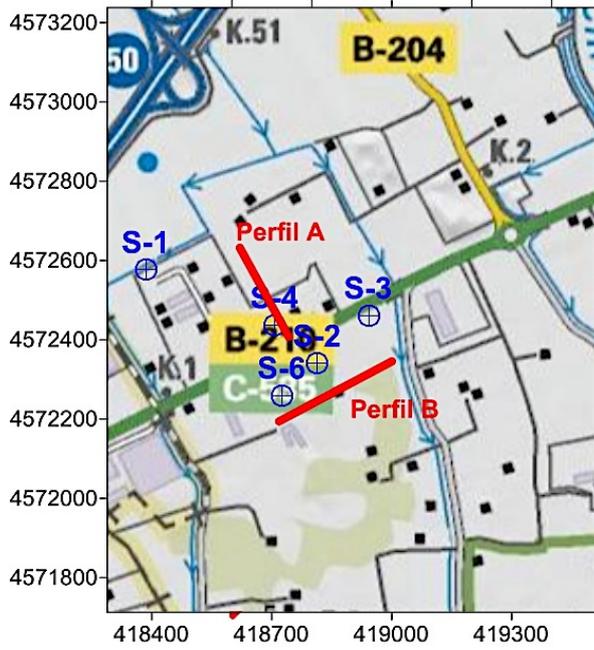
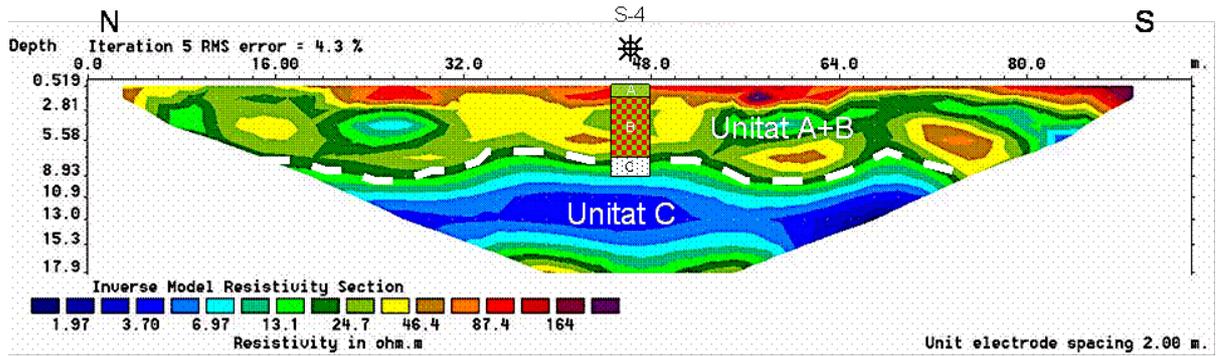


Figura 3.46: Ubicaci3n de sondeos de recuperaci3n de testigo y perfiles de tomograf3a.

Perfil Tomogr3fico A



Perfil Tomogr3fico B

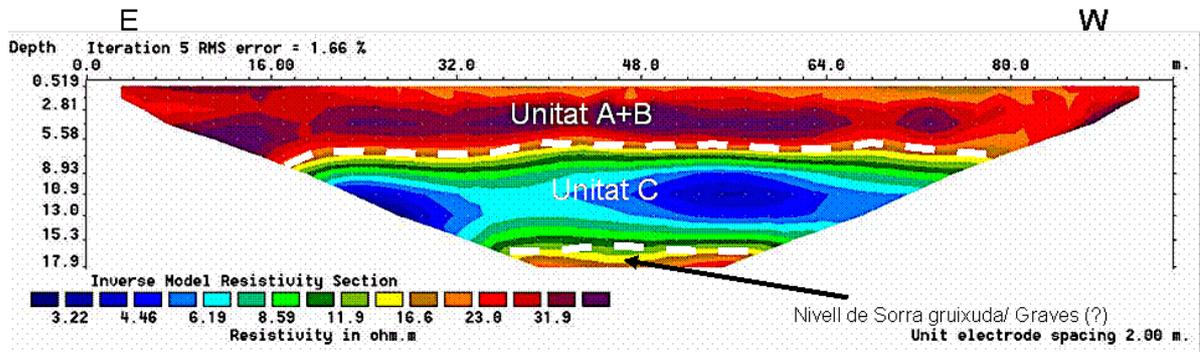


Figura 3.47: Resultados de los perfiles tomogr3ficos, en las proximidades del foco de contaminaci3n por As.

Del análisis de los perfiles de tomografía presentados y de su correlación con los sondeos realizados se obtienen las siguientes conclusiones:

- Existe un nivel bastante continuo del largo de la zona de relleno antrópico, lo que se ha denominado unidad A + B. El primer nivel de este relleno está fundamentalmente constituido por material de escombros y tierra, el segundo nivel presenta contenidos de materia orgánica y residuos industriales muy elevados.
- En algunos de los perfiles se ha podido diferenciar el nivel A del nivel B pero en otros hemos podido solos diferenciar el conjunto A + B del nivel C o material autóctono.
- En los alrededores del sondeo 2 (S-2 y S3) se ha detectado un comportamiento de los niveles geoelectricos diferente, detectando un nivel muy conductor, que coincide con una zona muy contaminada, tal como se ha visto en los datos del propio sondeo y en los análisis químicos realizados donde de igual forma coincide con la zona de altos valores específicos de As.
- Tomando en cuenta que el nivel freático se encuentra en promedio entre los 2 y 3 metros de profundidad, dependiendo de la época del muestreo, en toda la área de estudio la zona saturada se encuentra en convivencia con los materiales de relleno A + B, los cuales son sólidos clasificados como vertidos.

III.7.5.3 Análisis de los sedimentos extraídos en el testigo de los sondeos piezométricos

III.7.5.3.1 Sondeo 1 (S-1)

El Hg se encuentra ampliamente distribuido por toda la columna, con un aumento a 1.6 metros de profundidad, toda la zona incumple las normativas vigentes y representan un sitio contaminado (Tablas 3.5 y 3.6). El Cu, el Pb y el Ni tienen sus valores más altos en la parte más superficial del acuífero y disminuyen conforme aumenta la profundidad (Tabla 3.5). El Cd se localiza a niveles medios de profundidad, entre los 0.8 y 1.6 m de igual forma que As y Ba. La presencia de Co y Cr se encuentran puntualmente en altas concentraciones a 4.8 y 0.8 m respectivamente (Tabla 3.5).

III.7.5.3.2 Sondeo 2 (S-2)

En el sondeo 2, la localización de las concentraciones más altas de elementos contaminantes, se encuentra en los 3 primeros niveles de profundidad (0.2 m–1.6 m). El

Hg, As, Cd, Pb y Co se encuentran a 1.6 m de profundidad, mientras el Cr se presenta a 0.8 m y 1.6 m.

Elemento	Media (mg/kg)	Máximo (mg/kg)	Mínimo (mg/kg)	Límites máximos legislados		
				NRGCat (mg/kg)	Es (mg/kg)	USEPA (kg/ha/año)
Hg	913,78	16900	17	2	1 – 1,5	15
Cu	344,83	6360	7	90	50 – 210	75
Cd	1,59	9,6	0,3	2,5	1 – 30	1,9
Pb	155,08	716	8	60	50 – 300	21
Ni	35,22	174	10	45	30 – 112	0,90
Zn	916,97	18100	28	170	n.d.	n.d.
Al	4,57	9,27	2,03	n.d.	n.d.	n.d.
As	23,83	52	6	30	n.d.	2
Ba	623,61	1790	170	500	n.d.	n.d.
Br	6,45	25	3	n.d.	n.d.	n.d.
Co	21,03	176	3	25	n.d.	n.d.
					100 –	
Cr	84,14	399	22	n.d.	150	150
Fe	2,96	8,28	1,2	n.d.	n.d.	n.d.

Tabla 3.6: Límites máximos permisibles según las legislaciones indicadas para suelos.

III.7.5.3.3 Sondeo 3 (S-3)

El Hg, Cu, Pb, Ni, Zn, Ba, y Cr presentan sus concentraciones más altas en los 1.6 m. con una tendencia generalizada a disminuir los valores a partir de los de dicha profundidad. Con excepción del As, el cual aumenta puntualmente a 2.2 m de profundidad.

III.7.5.3.4 Sondeo 4 (S-4)

En el sondeo se arribó a mayor profundidad que en los anteriores, sin embargo tenemos que las concentraciones más altas de elementos contaminantes se siguen presentando a profundidades de entre 0.8 y 1.6 m.

El As, presenta sus valores más altos a 1.6 y 2.0 m de profundidad, tendencia que comparte con el Pb y el Hg. Los elementos analizados restantes, tienen concentraciones que tienen una proporcionalidad inversa a la profundidad (Tabla 3.5).

III.7.5.3.5 Sondeo 5 (S-5)

Las concentraciones de elementos en el sondeo 5, presentan sus concentraciones a bajas profundidades de 1.6 a 4.8 m, El Co, Cr y el As, elevan sus valores en profundidades medias hacia bajas, mientras los demás elementos se dispersan heterogéneamente en la columna (Tabla 3.5).

III.7.5.3.6 Sondeo 6 (S-6)

Este sondeo es el más afectado por las actividades de vertido, presenta concentraciones altas muy generalizadas en las profundidades de 0.2 a 4.8 m en Hg, Pb, Ni, Ba, Cr, Cd y As (Tabla 3.5).

III.8 La contaminación por arsénico (As) en el acuífero superficial (CDS) en el Delta del Río Llobregat

La contaminación de As en el acuífero del CDS del delta del río Llobregat está presente tanto en el agua, como en los sedimentos (o residuos de vertidos). Los mecanismos mediante los cuales el As pasa a forma soluble son atribuibles al contacto de la zona saturada con el área afectada por paquetes de vertidos, a un promedio de entre 1.5 y 3 metros de profundidad, donde tanto los lixiviados de los residuos como el contacto directo con los mismos, genera el episodio de contaminación por As.

El sistema se encuentra dominado por especies de As V, el cual forma óxidos y oxihidroxidos concentrados en ciertas zonas de los sitios de muestreo 11, 7, 20 28 y S3, producto del contacto específico con los lixiviados de los residuos dispuestos en esa área en particular, donde los minerales de As, particularmente en las formas de HAsO_4 y $\text{As}(\text{OH})_3$, se disuelven por efectos del estado reductor (Tabla 3.47), particularmente en su forma de oxihidroxido, la cual tiene un alto potencial de solubilidad.

En la figura 3.48, se puede observar el agua en el acuífero en la zona de estudio, presenta potentes valores de reducción. Este mecanismo es causado por la materia orgánica contenida en los lixiviados del vertido, que al descomponerse, genera ambientes de reductores, lo cual le proporciona al As movilidad en fase líquida.

Resultados analíticos				Especies calculadas					
Sitio	Fecha	ppb As	molalidad x 10 ⁻⁷	As (5) x 10 ⁻⁷	As (3) x 10 ^{-x}				
				HAsO ₄ ⁻²	H ₃ AsO ₃	H ₂ AsO ₃ ⁻	HAsO ₃ ⁻²	H ₄ AsO ₃ ⁺	AsO ₃ ⁻³
11	jun-07	15.6	2.09	1.27	4.56E-15	3.88E-17	1.34E-24		7.46E-33
7	jun-07	17.1	2.4	2.36	6.8E-22	1.6E-22	1.1E-25	5.3E-30	1.2E-30
20	may-08	10.2	1.37	1.28	3.9E-19	1.6E-20	1.9E-24	3.9E-27	1.5E-29
7	may-08	21.8	2.92	2.44	6.41E-14	6.30E-16	1.77E-20	1.94E-21	3.91E-26
7	jul-08	17.9	2.39	1.41	4.04E-13	1.31E-15		4.22E-20	8.62E-27
28	jul-08	8.8	1.18	0.676	4.16E-14	1.27E-16	1.26E-21	5.75E-21	1.01E-27
7	jun-09	45.4	6.07	5.01	1.4E-16	1.9E-18	7.4E-23	4.6E-24	2E-28
S-3	jun-09	69.1	9.24	6.96	6.52E-14	4.81E-16	9.59E-21	2.80E-21	1.35E-26

Tabla 3.7: Modelo hidrogeoquímico del As en las aguas analizadas.

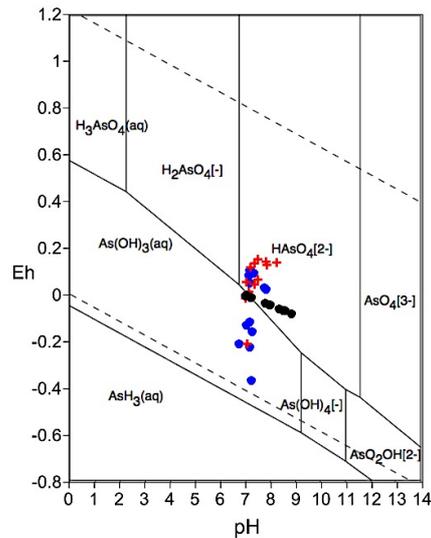


Figura 3.48: Diagrama de Eh-pH para las especies de As.

Los procesos REDOX en acuíferos afectados por vertidos suelen ser más potentes en residuos antiguos, con presencia de materia orgánica compleja, ejemplos documentados por Ettler *et al.*, en el 2008, y Bilitewski *et al.*, en el 1997, asocian estos procesos sobre todo a desechos de origen municipal y que ya tienen tiempo abandonados, donde la materia orgánica lábil ha sido reducida y solo quedan compuestos orgánicos complejos, dando lugar a procesos de sulfato-reducción.

Las fuentes probables de arsénico están en residuos de As₂O₅ de procesos de vitrificación, sulfuros de arsénico en pigmentos, conservadores de madera, subproductos de actividades metalúrgicas (Custodio *et al.*, 1982) ya que todas estas actividades han desarrollado en el Delta del Llobregat. Estos han sido ubicados a una profundidad de 1.6 y 2.2 metros, en la figura 3.49 se puede observar como los sedimentos analizados, producto de la extracción del testigo en la construcción de los sondeos piezométricos

Es probable que el As contenido el sedimento en los sitios S-3 y S-4 sean componentes fijados en fases arcillosas las cuales son menos solubles incluso en condiciones

reductoras (Delgado *et al.*, 2009, Galeano, 2011)). Esto generaría que los valores de As sean especialmente altos en estos puntos en el análisis de sedimentos, mientras que las concentraciones de As en agua no sean muy elevadas en dichos sitios de muestreo.

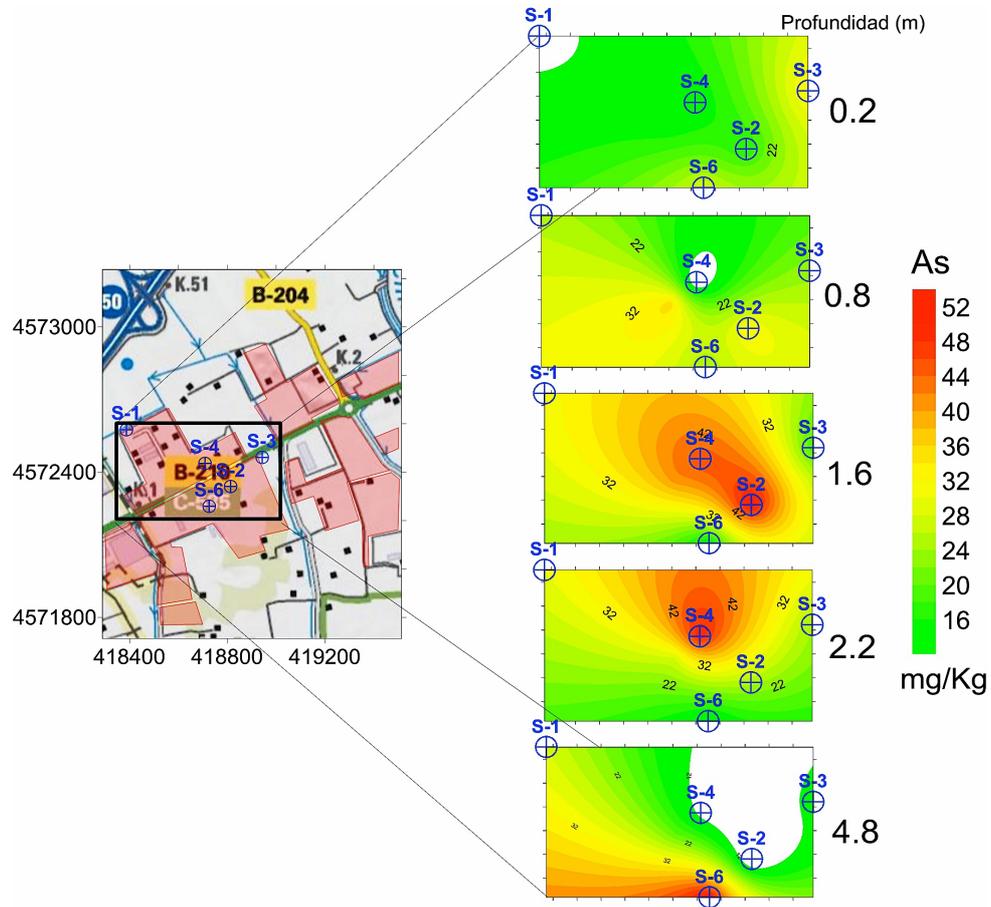


Figura 3.49: Distribución geográfica del As en suelos/sedimentos extraídos en el testigo de la construcción de sondeos piezométricos.

III.9 Discusión

El acuífero superficial del Delta del Llobregat (CDS) se encuentra bajo la influencia de vertidos correspondientes a residuos no clasificados, depositados hace unos 30 años en socavones producto de la extracción de áridos. Estos residuos generan las siguientes características en el quimismo de las aguas subterráneas:

- Altos valores de conductividad, alrededor de $3000 \mu\text{S}/\text{cm}^3$ de media. pH en el intervalo entre 6.5 – 8.0.
 - Valores de potencial de oxidación-reducción muy variables, de ligeramente oxidantes hasta elevados valores de reducción en las áreas más cercanas a las zonas de vertido.
 - El sistema presenta un dominio de la facies sulfatada-sódica con tendencia hacia clorurada.
 - La facies sulfatado-sódica está asociada a la época de bajos niveles piezométricos, generados por la sequía en el periodo entre junio 2007 - mayo 2008. Mientras que al regresar las lluvias en julio 2008 – junio 2009, se generó un cambio en las facies dominantes, dando paso al ion Cl^- en el dominio de la hidrogeoquímica del sistema.
 - Las aguas del CDS en la zona del estudio, no son útiles para cualquier uso potencial, debido que incumplen las recomendaciones internacionales (OMS, FAO), además de reglamentos de la legislación Española y Europea (RD 240/2003, DMA/2000).
 - Las concentraciones de los elementos traza en el agua subterránea: As, Ba, Cd, Fe, Mn, Mo y Pb, superan los valores máximos permitidos para usos del riego y el consumo humano (OMS, FAO, RD 240/2003, DMA/2000).
 - El contenido de As en el agua subterránea llega de forma puntual hasta $70 \mu\text{g L}^{-1}$, en los sitios S-3, S-4 y 7, y presenta las características propias de una contaminación generada por alguno de los residuos depositados en las antiguas extracciones de áridos, del cual no se tienen referencias en cuanto a origen o composición:
- Las mayores concentraciones de As, se encuentran localizadas en los solares ubicados en los alrededores de la antigua carretera Barcelona – Valencia (B-204 y B-210), área que coincide con la mayor densidad de zonas de vertido.
- A partir del modelo de especiación aplicado se ha determinado que el As presente en las aguas muestreadas está en la forma de As III, formando H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- y de As V el cual domina en forma de HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , AsO_4^{3-} . De tal manera que las concentraciones de As en el agua subterránea, son resultado de procesos de la desorción-disolución de óxidos y oxihidroxidos de As, básicamente por la influencia de condiciones reductoras generadas por la presencia de materia orgánica en descomposición (lixiviados). La modelización geoquímica ha permitido detectar la

presencia de los minerales derivados de óxidos de As: claudelita As_2O_3^- y AsO_3 , en forma subsaturada, por tanto con capacidad de disolver sus componentes en el agua subterránea.

Del análisis de los sedimentos analizados mediante el testigo recuperado en los sondeos mecánicos perforados y los perfiles de tomografía eléctrica, se presentan las siguientes conclusiones:

- Se definen 3 unidades de sedimentos A, B y C, donde las unidades A y C están formados por materiales autóctonos propios de una zona fluvio-deltaica. La unidad B, se identifica como la capa formada por los residuos acumulados en las zonas de relleno que van desde 1 m hasta 8 m de potencia.
- En promedio la unidad B se encuentra a partir de profundidades de entre 1 a 3 metros, conviviendo con el nivel piezométrico a una profundidad de 2.5 metros en promedio.
- La posición de los residuos favorece procesos de lavado piezométrico, lo cual contribuye a la variabilidad en las concentraciones, tanto de componentes mayoritarios como traza en el agua subterránea.
- En los alrededores del sitio de muestreo de agua S-3 y S-4, se encontró que a profundidades de 1.6 – 2.2 m las concentraciones de As en el sedimento del acuífero son superiores 40 mg/kg. Dicho sedimento es la fuente de la contaminación de As en el agua del CDS en la zona de estudio. El As se encuentra en forma de óxidos y oxihidroxidos, producidos posiblemente por residuos de la industria del vidrio y lixiviados del tratamiento de madera.

De la influencia del episodio climático de sequía sobre las aguas del CDS, se concluye que:

- Las fluctuaciones de la piezometría en el agua subterránea en contacto con materia orgánica en descomposición y ambientes reductores, favorece la disolución de metales sensibles a condiciones reductoras. Contribuyendo a que elementos como el As, junto con Pb, Ni, Co y Br aumenten sus concentraciones en el periodo en el cual las lluvias se regularizaron por efecto del lavado piezométrico.
- El lavado piezométrico se genera cuando el agua subterránea sube de nivel con el regreso de las lluvias, al recuperarse el volumen del acuífero y entrar en contacto con sedimentos (en este caso vertidos) con presencia de As (óxidos y oxihidroxidos de As). El aumento de As en el agua subterránea se debe a procesos de desorción-disolución en condiciones reductoras, a partir de materia orgánica en descomposición.

Capítulo IV. BAIX TER: MUNICIPIO DE FONTANILLES

IV. 1 Marco Geográfico

La zona de estudio se localiza en la provincia de *Girona*, en la comarca del Baix Empordà, en los términos municipales parciales o totales de Fontanilles, Gualta, Torroella de Montgrí, Palau-Sator y Ullastret, al noreste de la Comunidad Autónoma de Catalunya en España (Fig. 4.1). Las actividades económicas de la zona son predominantemente rurales, donde la agricultura abarca grandes extensiones de terreno, seguida de la actividad turística estacional, la cual se ha desarrollado ampliamente en los últimos 50 años. Un gran número de poblaciones se asientan en el área, con numerosas infraestructuras públicas en un entorno completamente urbanizado. La zona tiene una amplia red de carreteras locales que por lo general se conectan con las vías C-252 y C-66, que comunican todo el litoral Mediterráneo.

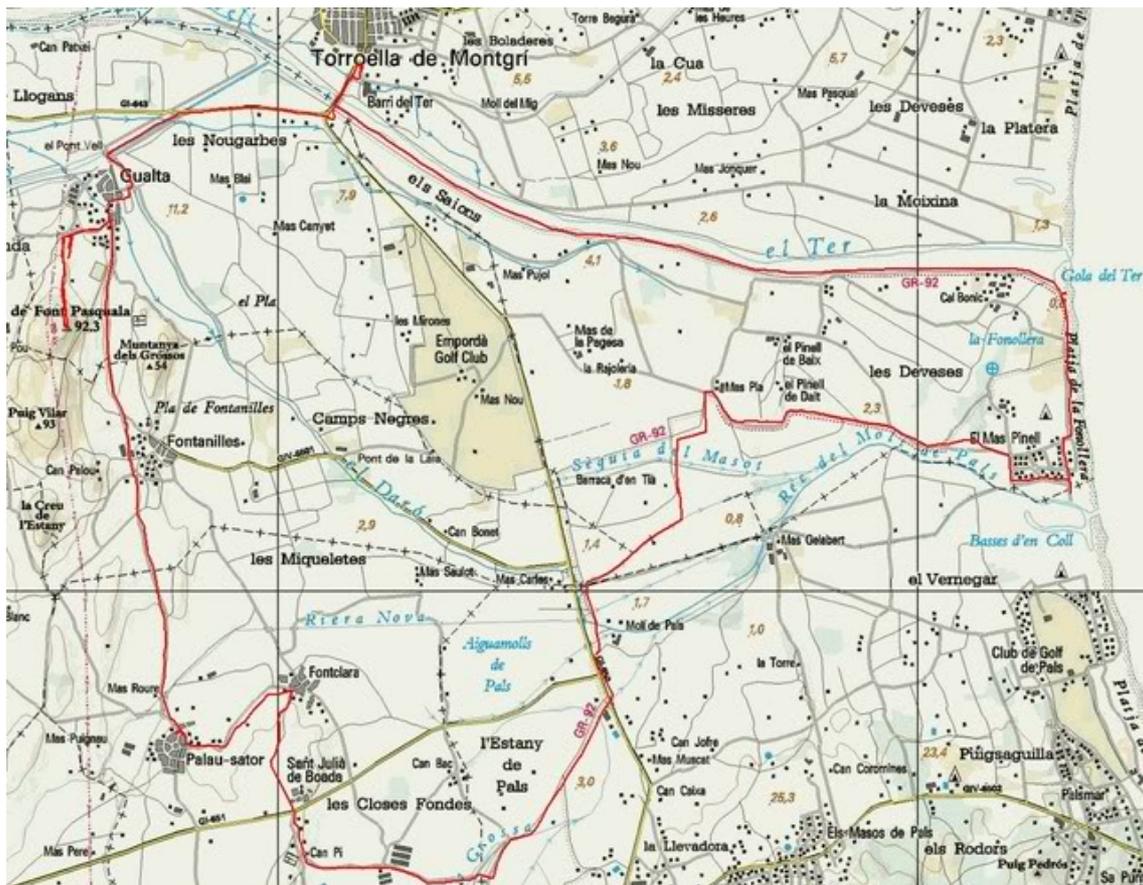


Figura 4.1: Topográfico de la zona del Baix Ter.

La actividad humana en el área data de la época romana, sin embargo, el desarrollo socioeconómico de la zona, como actualmente se conoce, no se produce hasta el periodo que comprende la segunda mitad del siglo XX. El establecimiento de la agricultura extensiva y las infraestructuras relacionadas con el turismo, corresponden a situaciones que han generado un aumento de la presión sobre el sistema hidrológico y los recursos naturales existentes.

El medio natural se caracteriza por una vegetación de zona con influencia marina directa, principalmente plantas halófilas, psammófilas, algunas especies forestales y medios agrícolas.

El área del Baix Ter es una llanura aluvial formada por la acción del tránsito del sistema fluvial del río Ter y su afluente más grande en la zona, el río Daró. Dando lugar a un delta de abanico con proyección hacia el mar Mediterráneo, en el que se forma un entorno hidrogeológico de marismas, generado por la convivencia de aguas continentales y marinas.

Debido a su alto interés ecológico, la zona cuenta con un área de protección y conservación ambiental en las zonas de marismas, cuyo objetivo es la conservación de las áreas para la preservación de las especies vegetales y animales de dichos ecosistemas de transición, que corresponden a la intersección entre el sistema marino y peninsular (Montaner, 2009).

IV.2 Geología y geomorfología

La zona estudiada se localiza en el extremo nordeste de Catalunya, más concretamente en la llanura del Empordà. Esta es una depresión tectónica abierta al mar por el lado este, la cual queda delimitada, al norte, por los relieves montañosos de la Cadena pirenaica, constituidos esencialmente por metasedimentos y rocas ígneas del Paleozoico; al oeste, por la Cordillera Transversal, en la que afloran sedimentos del Paleógeno; y al sur, por los macizos litorales del extremo septentrional de la Cadena Costero Catalana, formados por rocas metamórficas e ígneas del Paleozoico.

En medio de la planicie sobresale el macizo de calizas mesozoicas del Montgrí, el cual forma parte de una escama de cabalgamiento deslizada desde el Pirineo hacia el sur por efecto de la tectónica compresiva alpina. Por su ubicación, este macizo divide la llanura en dos comarcas geográficas naturales: el Alt y el Baix Empordà. El hundimiento de la fosa ampurdanesa se produjo como consecuencia de la fase de tectónica extensiva, que afectó el margen mediterráneo peninsular durante el Neógeno y el Cuaternario.

El relleno sedimentario se inició en el Neógeno mediante un conjunto de abanicos aluviales adosados a los relieves circundantes, los cuales llegaron a interdigitarse con sedimentos marinos en la parte oriental de la fosa, originando abanicos deltaicos.

El relleno de la fosa ha continuado activo durante el Cuaternario. Los cambios climáticos y las oscilaciones eustáticas derivadas de las glaciaciones más recientes, han comportado una fuerte erosión de los sedimentos acumulados durante el Pleistoceno, de manera que estos aparecen sólo de forma muy localizada en las zonas marginales de la depresión. La mayoría de las unidades morfosedimentarias visibles en superficie están ligadas a la progradación holocena de los sistemas fluviodeltaicos de los Ríos Muga y Fluvià, en el Alt Empordà, y del Ter y Daró, en el Baix Empordà (Roque *et al.*, 2001).

IV. 2.1 Depósitos cuaternarios del Baix Ter

La llanura litoral del río Ter, también conocida como Baix Ter, se extiende desde la falda meridional del Montgrí, al norte, hasta los macizos litorales de Les Gavarres y de Begur, al sur. Una pequeña fosa tectónica alargada de norte a sur, el corredor de Palafrugell, separa estos dos macizos. Entre Les Gavarres y la depresión ampurdanesa se sitúan las denominadas Pregavarres, un conjunto de colinas de materiales paleógenos, relacionados estratigráfica y tectónicamente con la Cordillera Transversal catalana (Fig. 4.2).

De hecho, sólo la última fase de sedimentación es conocida con cierto grado de detalle (Roque *et al.*, 2001). Esta última fase sedimentaria se inicia a partir de la estabilización del nivel del mar que siguió al máximo transgresivo del presente interglacial (alrededor de ca. 5000 a. BP), y se caracteriza por el desarrollo de un sistema fluviodeltaico progradante dominado por la acción del oleaje, el cual se ha construido, fundamentalmente, a partir de los aportes sedimentarios del río Ter y de los materiales acarreados por los torrentes que drenan la parte septentrional del macizo de Les Gavarres (río Daró y arroyo de Peratallada, entre otros) y el corredor de Palafrugell (riera Grossa).

En esta última etapa evolutiva se han depositado la mayor parte de las unidades morfosedimentarias cuaternarias identificables en superficie: llanuras aluviales concentradas alrededor de los cursos de los ríos antes mencionados; playas, cordones litorales y marismas en la franja costera; amplias zonas pantanosas en la mitad meridional de la llanura, generadas como consecuencia del avance de los lóbulos aluviales del Ter; depósitos eólicos continentales que se adentran en el macizo de Begur y coluviones que recubren las vertientes de los macizos circundantes.

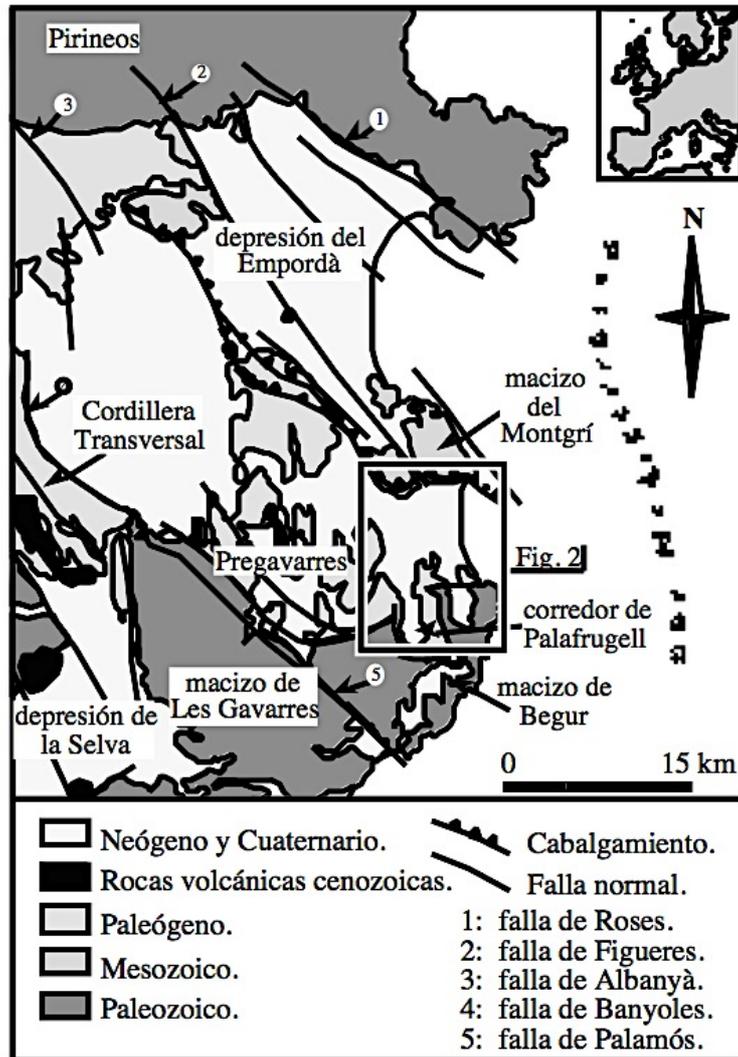


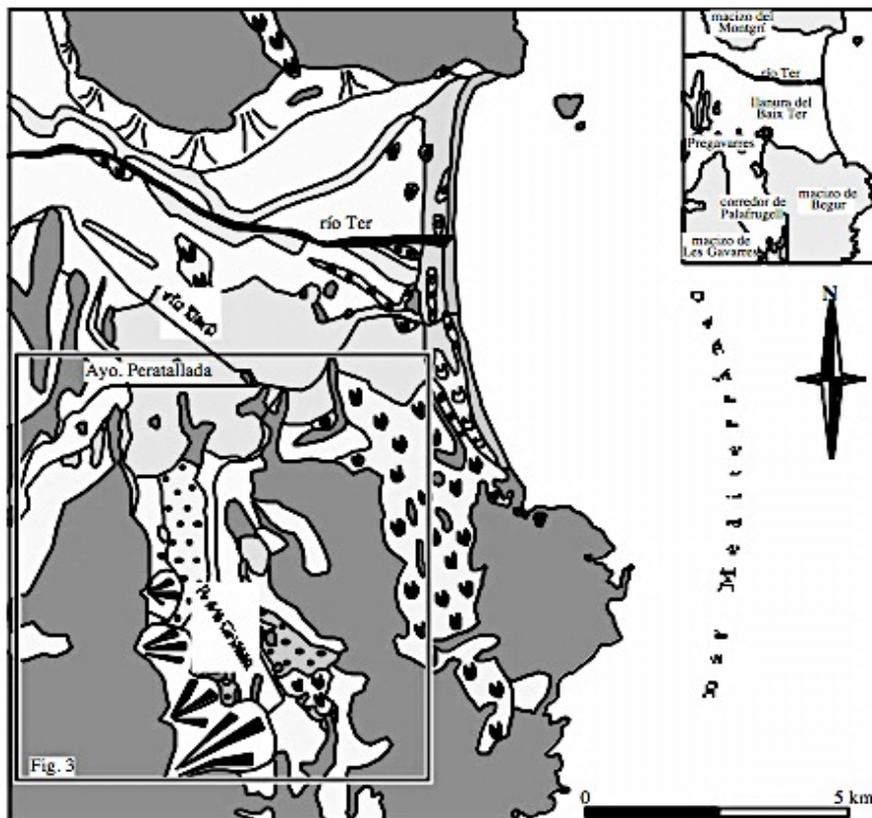
Figura 4.2: Geología del Baix Empordà (Roque *et al.*, 2001).

Los depósitos cuaternarios de la llanura del Baix Ter rellenan un paleovalle excavado en los materiales paleógenos, cuyo eje se sitúa grosso modo coincidiendo con el trazado actual del río Ter. La profundidad máxima del paleovalle es de unos 60 m por debajo del nivel del mar. Su relleno sedimentario es una sucesión y alternancia de 2 fases sedimentarias (Montaner *et al.*, 1995) o tres (Solà *et al.*, 1996), limitadas por discordancias erosivas que han sido correlacionadas con mínimos eustáticos y cuya datación es controvertida.

En los márgenes de la fosa y en el interior del corredor de Palafrugell, existen depósitos cuaternarios anteriores a esta última fase de relleno, los cuales se han atribuido de forma imprecisa al Pleistoceno superior y/o al Holoceno (Fig. 4.3) (Roque *et al.*, 2001). Desde un punto de vista genético en estos depósitos pueden diferenciarse cuatro conjuntos de materiales:

a) depósitos de piedemonte acumulados en la falda meridional del Montgrí,

- b) conos de deyección instalados en la vertiente oeste del corredor de Palafrugell, los cuales aparecen fuertemente disectados por la red de drenaje actual,
- c) depósitos aluviales localizados en el interior del corredor de Palafrugell, que se distribuyen de forma discontinua en su vertiente este, entre 8 y 12 m por encima de la llanura aluvial actual, mientras que en la vertiente oeste forman una terraza situada entre 5 y 8 m por encima del cauce de la Riera Grossa ,
- d) depósitos palustres y travertínicos ubicados en la zona de contacto entre el corredor de Palafrugell y la llanura del Baix Ter, los cuales son el objeto específico de estudio de este trabajo.



Holoceno superior	Holoceno - Pleistoceno superior ?
Playas y cordones de dunas litorales.	Depósitos palustres y travertínicos.
Dunas continentales fijadas.	Terrazas aluviales +5 m a +8 m.
Cordones de dunas litorales inactivos.	Depósitos aluviales +8 m a +12 m.
Marismas.	Depósitos de piedemonte.
Zonas palustres continentales.	Conos de deyección.
Llanuras aluviales.	Precuaternalio indiferenciado.
Cursos fluviales actuales.	
Cursos fluviales abandonados.	
Coluviones.	

Fig. 4.3: Esquema de las principales unidades morfosedimentarias cuaternarias de la llanura del Baix Ter (Roque et al., 2001).

IV.3 Hidrogeología

La zona de estudio forma parte del delta de la cuenca baja de los ríos Ter y Daró, donde se forma una compleja red de sistemas de drenaje por medio de afluentes, arroyos y cauces secos la mayor parte del año, así como una red de canales de distribución de agua para riego agrícola (Montaner, 2009).

El río Ter es de carácter mediterráneo, nace en los Pirineos formando una cuenca de aproximadamente 3010 Km² y 208 km de recorrido, desembocando en el mar. Presenta un caudal medio de 40 m³/s de agua.

En la desembocadura, se desarrolla un sistema lagunar de transición entre la parte continental y marina de la cuenca, dicho sistema forma parte de una serie de hábitats protegidos por su gran interés ecológico.

En su parte baja, en la zona del delta, el cauce se encuentra modificado principalmente por infraestructuras de retención fluvial, para prevenir avenidas e inundaciones, ya que la zona es propensa a sufrir este tipo de eventos hidrometeorológicos.

IV.3.1 Masa de agua del fluviodeltaico del Baix Ter

La formación de la llanura del delta Baix Ter, da lugar a un acuífero cuya formación se debe a procesos de sucesión y alternancia de diversas fases sedimentarias, las cuales son producto de la acreción fluvial del río Ter y la transgresión-progradación de los medios litorales.

La acumulación resultante de los materiales aluviales y litorales, refleja una estructura estratigráficamente ordenada, en la que se establecen hasta 8 unidades de permeabilidad distintas (Fig. 4.4); éstas pueden estar hidráulicamente conectadas entre sí, de manera que espacialmente se relacionan formando dos ámbitos o dominios principales de comportamiento hidráulico diferente: un ámbito de tipología libre y otro de semiconfinado, ambos tienen una potencia promedio de 20 m.

Al igual que en otras áreas hidrogeológicas similares, en el acuífero del Baix Ter, los dominios hidráulicos aparecen separados por unidades de baja permeabilidad o acuitardos (unidades 3 y 6 de la Figura 4.4). El conjunto aluvial yace sobre un sustrato de materiales consolidados y semiconsolidados de edades que van del Paleógeno al Neógeno. Localmente aparecen también zonas de sustrato con calizas mesozoicas, que constituyen la prolongación subterránea de los relieves del Massís del Montgrí (Fig. 4.4)(Montaner, 2009).

IV.3.1.1 Unidades del acuífero del Baix Ter

Las secuencia de los depósitos sedimentarios que forman el acuífero Baix Ter, dan lugar a un acuífero fluviodeltaico, en el cual presentan una serie de transiciones en evolución vertical, formadas por sedimentos gruesos (gravas y gravas con arena) en la base, hacia sedimentos finos (arenas, limos y fangos) en su parte más superficial. La nomenclatura de las unidades de permeabilidad, incorporan información sobre la edad de la unidad cronoestratigráfica (T2, T1 o PROG) y sobre el mayor o menor rango de permeabilidad (K1 o K2, y K0 por las unidades de baja permeabilidad) (Montaner *et al*, 2008). A efectos de simplificar el análisis hidrogeológico, las unidades de permeabilidad se reclasificaron en función de su edad cronoestratigráfica: así T2K1 (1) y T2K2 (2) en la Figura 4.4, se trató como unidad T2K1K2. La unidad T1K1 se corresponde con las unidades T1K1 (4) y T1K2 (5) (Fig. 4.4), simplificada a T1K1K2.

IV.3.1.1.1 Unidad T2K1K2 (1 y 2)

Estratigráficamente, la unidad T2K1K2 representa los depósitos detríticos que están bajo el nivel del mar, los materiales que la conforman son depósitos de gravas y arenas de diversos tamaños. Estos depósitos detríticos están asociados a facies fluviales que dan lugar a una zona del acuífero de ámbito confinado en las unidades simplificadas 1 y 2 (Figura 4.4).

IV.3.1.1.2 Unidad T2K0 (3)

La litología de la unidad T2K0, representa depósitos de limos arcillosos de la secuencia transgresiva, formada por fracciones limo-arenosas con niveles de arenas de grano fino, correspondientes a facies de inundación fluvial, hasta limos arcillosos y lodos de ambientes marismas y palustres. Los valores de permeabilidad son bajos, de forma que esta unidad actúa como un acuífero confinado en la unidad 3 (Figura 4.4).

IV.3.1.1.3 Unidad T1K1K2 (4 y 5)

La descripción general de esta unidad de permeabilidad es muy similar a la T2K1K2, estos depósitos detríticos se asocian a facies fluviales casi en todos los sectores, exceptuando la parte próximas al mar, donde podrían corresponder a sedimentos de playas transgresivas. Su distribución espacial corresponde básicamente al área de comportamiento de acuífero libre, representados en la Figura 4.4 como las unidades simplificadas 4 y 5.

IV.3.1.1.4 Unidad T1K0 (6)

La estratigrafía representa depósitos transgresivos, de la secuencia por deposición en facies sedimentarias de marismas (Fig 4.4), con alternancias de influencia fluvial y marina.

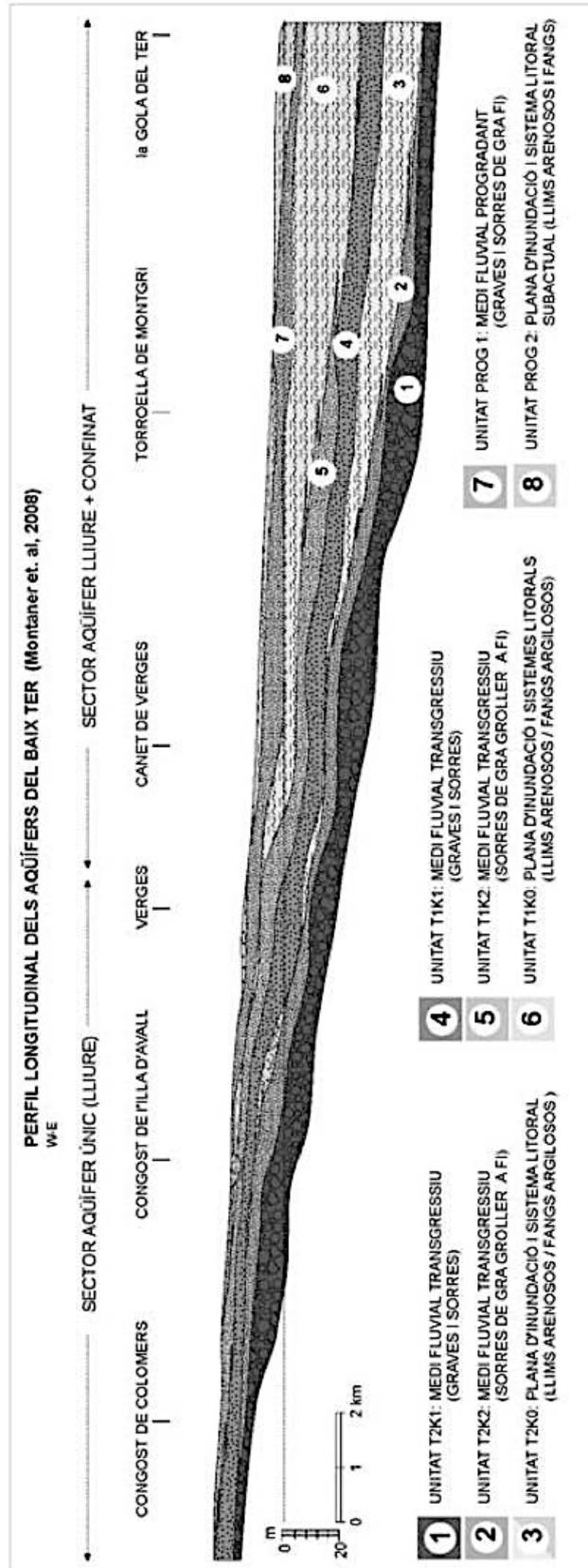


Figura 4.4: Corte geológico del acuífero del Baix Ter (Montaner et al., 2008).

Esta unidad está formada por limos arcillosos y lodos limosos de una limitada permeabilidad, correspondiente a los ambientes de marismas.

IV.3.1.1.5 PROG K1 y PROG K2 (7 y 8)

Reciben el nombre de PROG, debido a que son producto de la progradación del delta en la desembocadura del Ter (Fig 4.4). Son las unidades de formación más reciente, corresponden a la parte superficial del acuífero, formado por la alternancia de facies fluviales y materiales depositados por acción de la erosión eólica e hídrica, en la confluencia de la llanura de inundación y el sistema litoral.

IV.3.2 Funcionamiento hidráulico

La recarga natural de este acuífero se produce por infiltración directa del agua de lluvia y por los aportes de los ríos Ter y Daró, además de la recarga que proviene de los acuíferos en los travertinos del Pla de Mata, acuíferos aluviales del Terri y de los detríticos del Bartonense superior.

- Zona de recarga: La recarga se produce principalmente en todas la zona de afloramiento del acuífero superficial, a través del cauce de los ríos Ter y Daró
- Zonas de descarga: el acuífero descarga principalmente en zonas de río Ter y hacia el mar Mediterráneo.

IV.3.2.1 Piezometría.

A nivel regional se observa un flujo general de Oeste a Este, según la orientación del curso del Ter y de Sur a Norte según la orientación del Daró. La zona saturada se encuentra a profundidades que oscilan entre los 5 hasta los 14 metros, dependiendo de la unidad acuífera de análisis. En la sección del acuitardo multicapa (unidades 1, 2, 3, 4, 5 y 6 de la Figura 4.4), la profundidad de la zona saturada, se encuentra entre los 15 y 20 metros. Mientras en las unidades más superficiales (7 y 8 de la Figura 4.4) y cercanas al mar, la profundidad del nivel freático de agua se encuentra a 5 m en promedio. El acuífero presenta una permeabilidad promedio en un intervalo que va de los 100 a 1000 m/d, dependiendo de la unidad de análisis, un coeficiente de almacenamiento de un 20% en promedio y una transmisividad de 2500 – 11000 m²/día (ACA, 2006).

IV.3.2.2 Uso del agua subterránea en el Baix Ter

El volumen de materiales aluviales que forman las distintas unidades de permeabilidad del Baix Ter, suman un total de 2772 Hm³. Tomando como referencia un escenario hidrometeorológico de moderadamente húmedo a húmedo, que podría corresponder a una pluviometría de aproximadamente unos 740 mm/año.

El volumen de agua almacenada en el conjunto de las unidades de permeabilidad del Baix Ter, se situaría en un rango comprendido entre 350 y 500 Hm³. Una parte del total de agua almacenada es agua salina, entre unos 90 y 130 Hm³, con lo cual, el volumen potencial de agua almacenada quedaría en un rango de valores comprendidos entre 260 y 370 Hm³ (Montaner, 2009; ACA, 2009).

La zona cuenta con 9000 Ha de regadío, las cuales están constituidas en unidades de regantes que extraen 11.6 Hm³/año de agua de fuentes subterráneas, un 42.4 % de las extracciones totales en el acuífero del Baix Ter.

USOS	EXTRACCIONES (m3/año)	(%)
Abastecimientos domésticos diversos	352.470	1,24
Abastecimiento municipal	13.872.726	48,86
Riego hortícola	421.281	1,48
Industrial	1.578.333	5,56
Riego agrícola	11.672.840	41,11
Ganadero	497.384	1,75
TOTAL	28.395.034	100

Tabla 4.1: Asignación de extracciones de agua subterránea en los acuíferos del Baix Ter según los diversos usos (Montaner, 2009).

Otros usos asociados al volumen de extracción de agua subterránea, son el abastecimiento urbano (50,1 %) , industrial (5.5 %) y ganadero (1.7 %), que en conjunto extraen unos 28.4 Hm³/año (Tabla 4.1). En esta valoración no se incluyen los consumos directos del acuífero por parte de las plantaciones de freatófitas (1.386 Ha.), de manera que fácilmente podría considerarse que el volumen de extracciones totales del acuífero del Baix Ter, se situaría actualmente en los 30 Hm³/año.

IV.4 Hidrogeoquímica

En el análisis del quimismo en las aguas del acuífero del Baix Ter, existen circunstancias climáticas y morfológicas, que influyen en el comportamiento y evolución del sistema hidrogeológico. En los años de 2006, 2007 y 2008, se registró un período de sequía pluviométrica generalizado en la región de Catalunya, causando un déficit hidrológico sobre todo en los años de 2007 y 2008, cuando las reservas de agua en la cuenca del río Ter, se ubicaron en mínimos históricos (ACA, 2009).

Evidentemente esto generó una influencia en toda la cuenca, siendo declarada en fase de excepcionalidad 2 por sequía en febrero del 2008 (ACA, 2009). En el análisis del quimismo, el periodo de sequía (2007-2008) se tomó como referencia para identificar y describir los cambios en la hidrogeoquímica del Baix Ter. Mientras que entre los años 2002 y 2005, se tomó como el período que antecedió a la sequía y entre los años 2010 – 2011 como el período posterior de la sequía.

IV.4.1 Inventario de sitios de muestreo

En el estudio de las características de la hidrogeoquímica del acuífero del Baix Ter, se utilizó un inventario de sitios de muestreo (Fig. 4.5; Tabla 4.2), coincidente con el utilizado por el ACA en su programa de inspección y vigilancia de las masas de agua subterránea de Catalunya.

IV.4.1.1 Campañas de muestreo

Como parte de este trabajo se realizó una campaña de muestreo a 5 sitios de extracción en el año de 2011. Tomando como referencia los sitios donde se presentaban altas concentraciones de As, se muestrearon los sitios 1, 4, 17, 20 y 21, los cuales se analizaron por ICP-MS de alta resolución, con el objetivo de ampliar al máximo posible, la gama de elementos en concentraciones traza a determinar. El trabajo de campo se realizó de forma paralela con la empresa Geoserveis S.L., la cual es la que lleva la recolecta de muestras para la ACA en la región del Baix Ter y la cual ayudo en la localización de los pozos a muestrear. De forma paralela se empleó la información, contenida en los datos de las campañas de muestreo anuales durante el periodo de 2000 – 2010 desarrolladas por la Agencia Catalana del Agua.

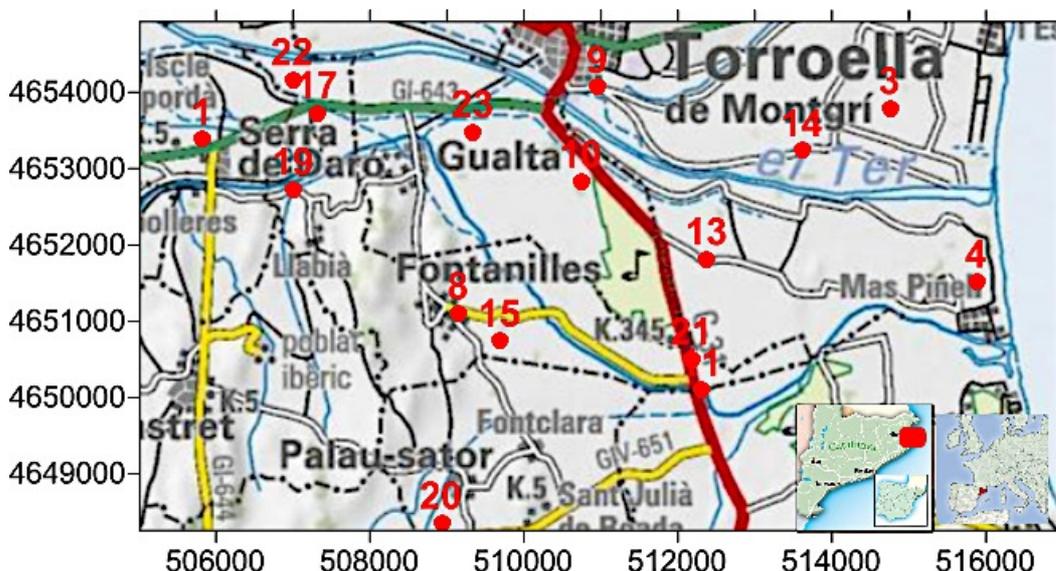


Figura 4.5: Inventario de puntos en el acuífero del Baix Ter (Municipios de Fontanilles y Gualta).

Sitio	Municipio	X	UTM Y	UTM	Unidad de permeabilidad	Tipología hidráulica
1	Serra del Daró	505825	4653381		N.E	N.E
3	Torroella de Mongri	514754	4653793		N.E.	N.E.
4	Torroella de Mongri	515880	4651517		T1K0	Libre
8	Fontanilles	509152	4651097		T_2K1K2	semiconfinado
9	Torroella de Mongri	510961	4654068		N.E.	N.E.
10	Gualta	510745	4652830		T_2K1K2	semiconfinado
11	Pals	512305	4650095		T_2K1K2	semiconfinado
13	Torroella de Mongri	512379	4651813		T_2K1K2	semiconfinado
14	Torroella de Mongri	513615	4653236		N.E.	N.E.
15	Fontanilles	509690	4650740		T_2K1K2	semiconfinado
17	Fontanilles	507320	4653731		T_2K1K2	semiconfinado
19	Serra del Daró	507010	4652730		T_2K1K2	Libre
20	Palau-Sator	508933	4648348		N.E.	N.E.
21	Fontanilles	512180	4650500		T_2K1K2	semiconfinado
22	Gualta	507000	4654167		T_2K1K2	semiconfinado
23	Gual	509344	4653482		T_2K1K2	semiconfinado

Información de Geoseveis, 2008
(N.E.) No especificado

Tabla 4.2: Nombre y sitios de muestreo en el estudio.

La totalidad de los sitios de muestreo (16), son sondeos de extracción y pozos con sistema de bombeo electromecánico, los cuales se ubican en la margen derecha del río Ter:

- Los sitios 3, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 17 y 23 son pozos de extracción dedicados al regadío o a para satisfacer la demanda de granjas agrícolas o ganaderas.
- Mientras que los pozos 1, 4, 8, 19, 20, 21 y 22, se extrae agua para consumo humano, previo tratamiento.

Cabe mencionar que el agua destinada al consumo humano en los municipios de Fontanilles y áreas urbanas circundantes, recibe un tratamiento por ultrafiltración, después de ser extraída (sitio de muestreo 22).

En el caso del sitio 4, es un pozo propiedad del Camping Delfín Verde, el cual tiene una planta de osmosis inversa que potabiliza el agua que extrae. En ambos casos el agua fue muestreada antes de los mencionados sistemas de potabilización.

En la figura 4.6, se representa la información de profundidades de los pozos, unidades de extracción y tipología hidráulica con base en la información recabada durante la campaña de muestreo realizada en 2011 y anteriores realizadas por el ACA, en la cual se corrobora lo resumido en la tabla 4.2, para los sitios 22, 17, 23 y 4.

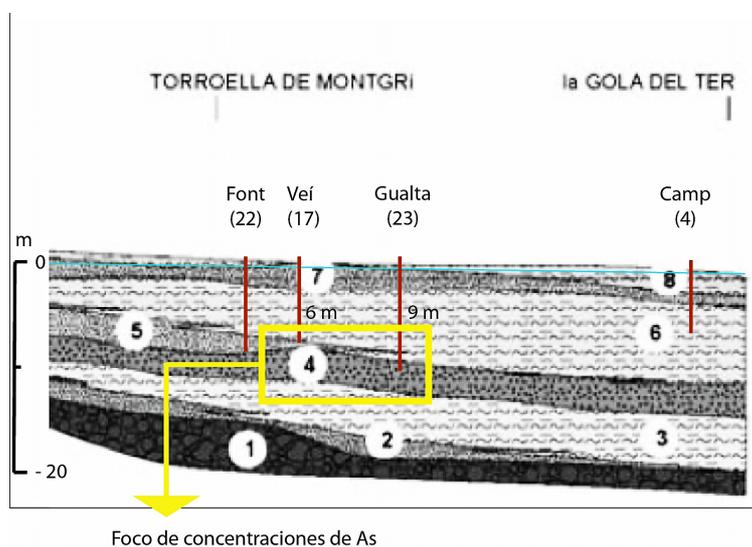


Figura 4.6: Perfil de zonas de extracción, sobre la base modelo del perfil longitudinal (Montaner et al., 2008).

IV.4.2 Clasificación de las aguas según sus componentes mayoritarios

Las aguas del acuífero del Baix Ter, corresponden a aguas de carácter neutro con una ligera tendencia alcalina (pH entre 7.1 – 8.2). El quimismo de las aguas está seriamente influenciado por proximidad del litoral Mediterráneo, donde los intervalos de valores de conductividad son bastante amplios (500 – 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$), siendo más elevados en las muestras más cercanas a la línea de costa, afectados por la intrusión marina.

Mediante la representación en el diagrama de Piper-Hill-Langelier, en un análisis de los componentes mayoritarios, se han determinado las siguientes facies hidroquímicas: bicarbonatadas-cálcicas ($\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$), bicarbonatadas-magnésico-sódicas ($\text{HCO}_3^- - \text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+$) y cloruradas-sódicas ($\text{Cl}^- - \text{Na}^+$)(Fig. 4.7).

A) Facies bicarbonatada cálcica ($\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$)

El 90 % de las aguas muestreadas, corresponden a la facies bicarbonatada-cálcica ($\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$)(Fig. 4.7), esto se debe a la disolución de carbonatos de calcio que hay en la zona de estudio, cuya geología está compuesta mayoritariamente por calizas y dolomías de origen sedimentario que conforman las características naturales del acuífero del Baix Ter.

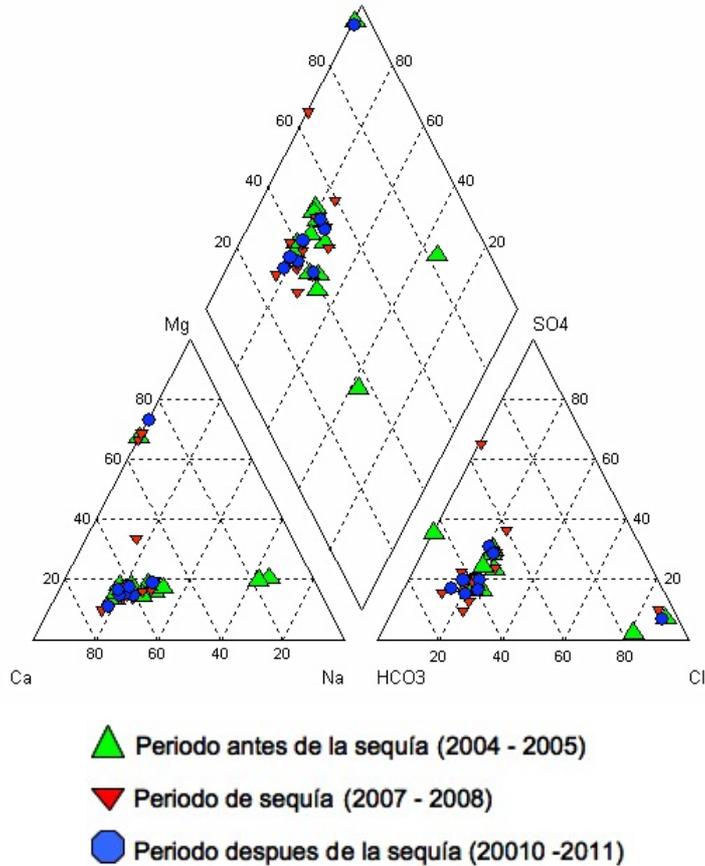


Figura 4.7: Diagrama de Piper-Hill-Langelier para los 3 periodos climáticos establecidos.

Las muestras correspondientes a este facie son: 1, 8, 9, 10, 15, 17, 19, 20, 22 y 23.

El restante 10% de las aguas analizadas presentan facies hidrogeoquímicas bicarbonatadas-magnésico-sódicas (HCO_3^- - Mg^{2+} - Na^+) y cloruradas sódicas (Cl^- - Na^+) (Fig. 4.7).

A.1) Facies bicarbonatada-magnésico-sódica (HCO_3^- - Mg^{2+} - Na^+)

Esta facies se corresponde a zonas de transición e influencia de la intrusión marina, es por esto que el agua presenta una evolución (HCO_3^- - Mg^{2+} - Na^+) es los sitios: 11, 13, 14 y 21.

A.2) Facies clorurada-sódica (Cl^- - Na^+)

Estas aguas se corresponden las zonas de intrusión marina en el acuífero de Baix Ter, aproximadamente a partir de 2 Km respecto a la línea de costa en los sitios de muestreo 3 y 4.

La distribución espacial de las facies hidroquímicas en la zona de estudio, está influenciada por las áreas afectadas por la intrusión marina, ya que en las Figuras 4.8, 4.9, 4.10, se puede observar como a partir en las áreas más cercanas a el litoral, comienzan la influencia de las aguas marinas aumentando la proporción de miliequivalentes y dominando la facies ($\text{Cl}^- \text{Na}^+$).

En dicha zona, las concentraciones en miliequivalentes se multiplican por 10, con respecto al resto de la zona de estudio, presentándose una evolución de las aguas de ($\text{HCO}_3^- \text{Ca}$) a ($\text{HCO}_3^- \text{Mg-Na}$) en las zonas de transición y (Cl-Na) en zonas de intrusión marina. A partir de las facies hidrogeoquímicas, se puede observar la evolución del quimismo de las aguas como resultado de las variaciones en el régimen de lluvias. Ya que tomando en cuenta los periodos de sequía de 2007 – 2008 (Fig. 4.9), el sistema no mostró variaciones como influencia de los distintos períodos climáticos.

En las Figuras 4.8 y 4.10, que corresponden a los períodos que no estaban bajo la influencia de sequía, las facies no se alteraron y se mantuvieron en una evolución de aguas ($\text{HCO}_3^- \text{Ca}$) hacia (Cl-Na). La única diferencia notable fue un aumento general de los componentes mayoritarios en los meses de sequía, situación normal debido a los efectos de concentración causado por la ralentización del flujo piezométrico, situación ampliamente estudiada en múltiples trabajos en acuíferos con intrusión marina (Custodio y Llamas, 1999).

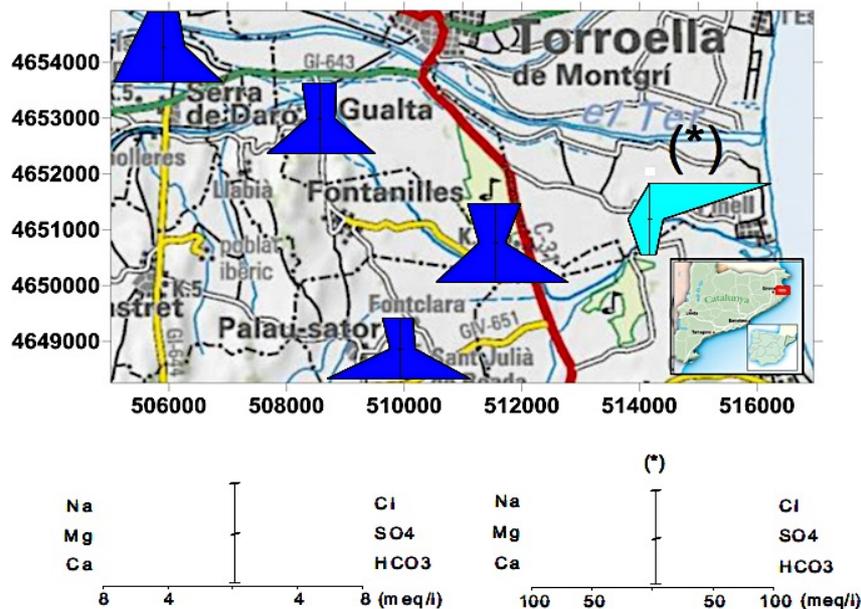


Figura 4.8: Evolución espacial de elementos mayoritarios en el periodo de antes de la sequía (2002 – 2005).

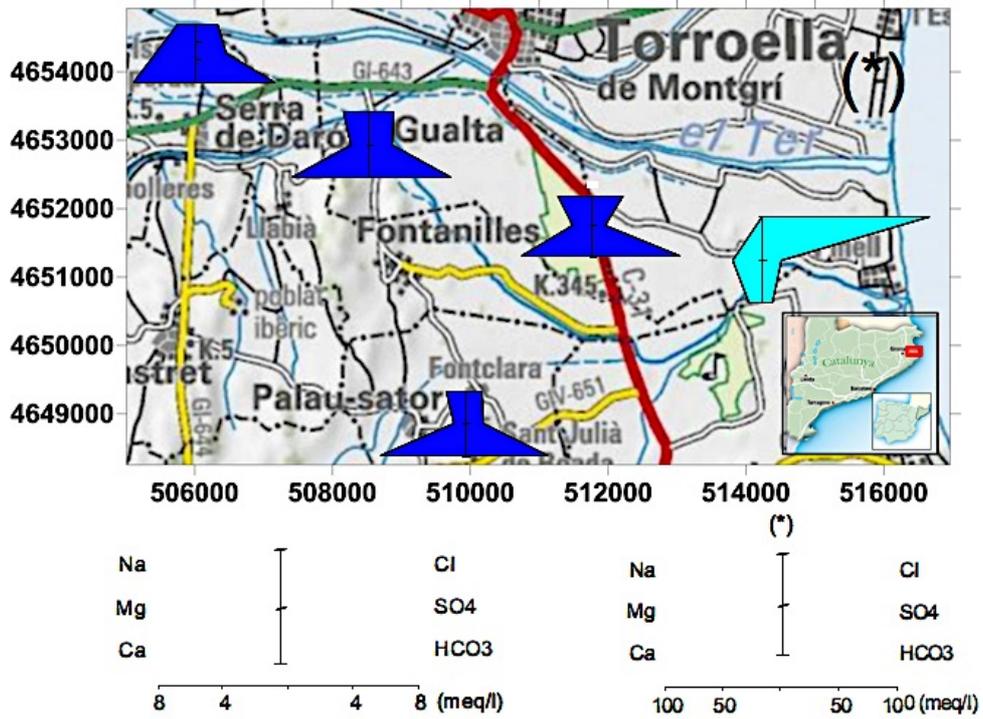


Figura 4.9: Evolución espacial de elementos mayoritarios en el periodo de sequía (2007-2008).

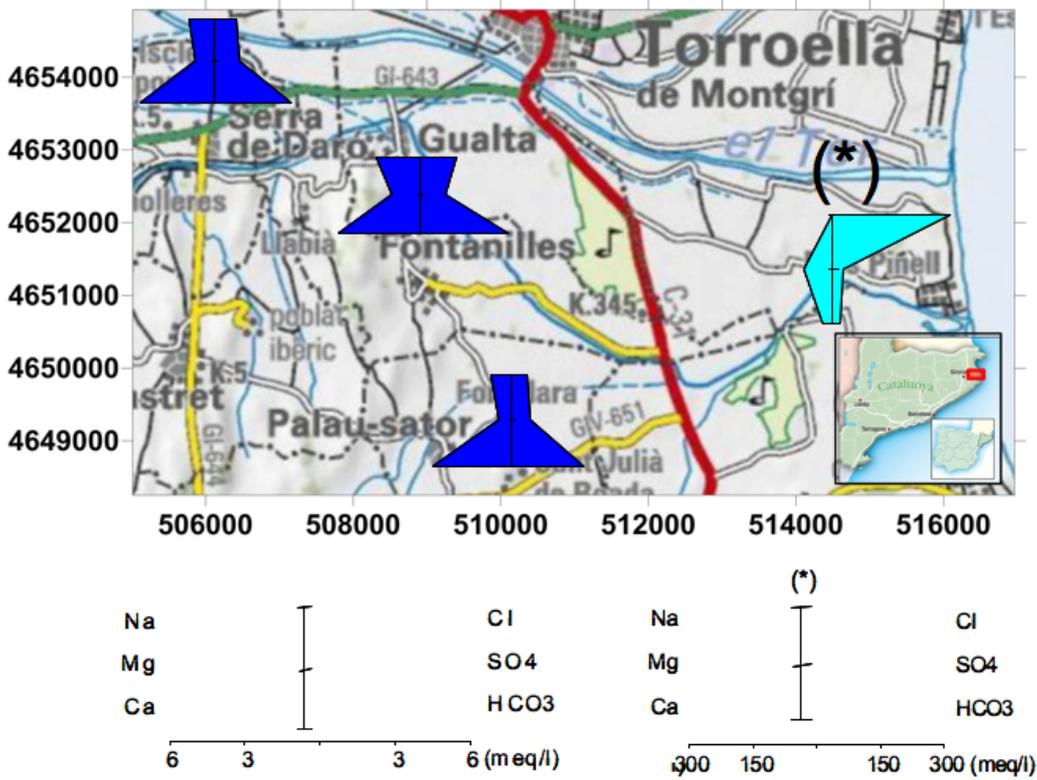


Figura 4.10: Evolución espacial de elementos mayoritarios en el periodo posterior a la sequía (2010 – 2011).

IV.5 Resultados del análisis de las variables hidrogeoquímicas

IV.5.1 Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica se observa notablemente afectada por la proximidad del mar, por lo cual los valores medios para esta zona presentan una amplia variación entre valores máximos y mínimos (Tabla 4.3). Se observa en los mapas de isovalores de conductividad de la figura 4.11, la evolución de las facies hidrogeoquímicas con influencia de la intrusión marina, que se localizan hasta 2 km tierra adentro con respecto a la línea litoral.

La conductividad en el agua subterránea del Baix Ter, avanza a partir del año 2005, hasta alcanzar una mayor penetración en la zona continental en el 2008 y 2010 debido a los efectos de la sequía. El 2010 ya no se considera un año bajo la influencia del período seco, por lo cual el comportamiento espacial de la conductividad se atribuye a los efectos residuales de dicha eventualidad climática (Fig. 4.11).

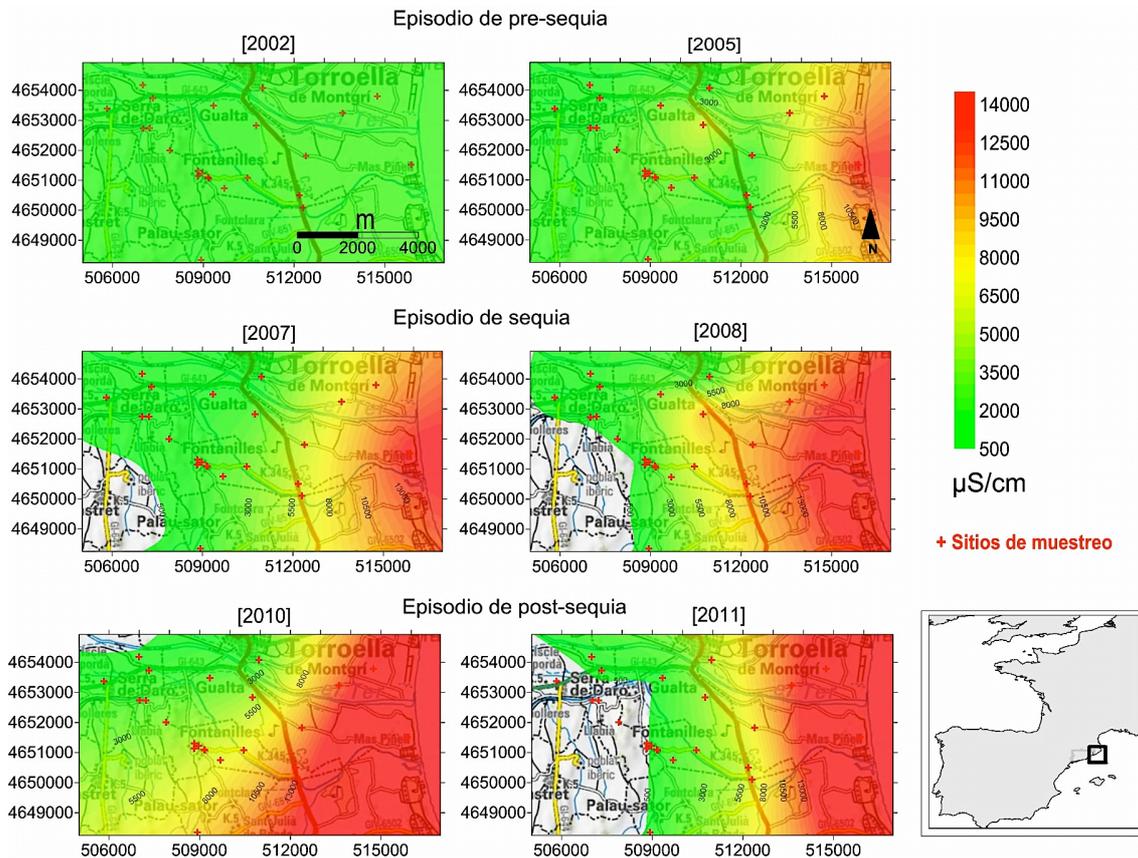


Figura 4.11: Distribución geográfica de la conductividad durante los períodos de estudio.

Sitio	Año	CE	HCO3	SO4	Cl	Ca	Mg	Na	Al*	As*	Ba*	Co*	Cu*	Cr*	Fe*	Mn*	Mo*	Ni*	Pb*
23	2000	2327	500	128	594	152	67	324	n.d.	21	401	n.d.	8.3	n.d.	2370	390	n.d.	n.d.	n.d.
17	2000	n.d.	249	104	88	91	12	65	n.d.	32	82	n.d.	1.8	n.d.	772	488	n.d.	n.d.	n.d.
14	2000	1074	473	213	102	178	30	68	n.d.	n.d.	97	n.d.	15.1	n.d.	1109	443	n.d.	6.0	11.0
4	2000	n.d.	566	375	3484	265	236	1657	n.d.	n.d.	126	n.d.	n.d.	n.d.	4660	3271	n.d.	n.d.	11.0
9	2000	1084	419	243	104	178	27	76	n.d.	n.d.	71	n.d.	25.3	n.d.	202	171	n.d.	5.0	n.d.
3	2000	847	319	146	77	127	19	46	n.d.	n.d.	87	n.d.	16.5	n.d.	238	706	n.d.	n.d.	n.d.
13	2000	n.d.	686	254	267	229	47	156	n.d.	n.d.	96	n.d.	n.d.	n.d.	5656	1051	n.d.	n.d.	n.d.
1	2000	827	380	89	77	133	18	42	n.d.	n.d.	132	n.d.	8.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	2001	n.d.	581	586	5888	409	384	2768	n.d.	5	354	3.4	18.6	5.0	2193	4399	3.0	8.9	n.d.
14	2001	n.d.	451	196	109	180	31	58	93.5	8	91	18.9	24.8	21.5	1045	376	7.6	7.8	n.d.
23	2001	n.d.	458	127	300	280	215	1348	n.d.	21	571	n.d.	16.7	n.d.	6201	723	n.d.	n.d.	n.d.
17	2001	n.d.	274	80	69	105	14	41	n.d.	25	91	n.d.	15.6	n.d.	293	580	n.d.	2.1	n.d.
9	2001	n.d.	339	97	86	113	17	50	n.d.	n.d.	43	n.d.	n.d.	n.d.	164	152	n.d.	n.d.	n.d.
13	2001	n.d.	619	180	174	168	42	113	49.7	n.d.	86	2.4	11.2	2.9	2022	1077	n.d.	4.8	n.d.
1	2001	n.d.	384	87	77	134	18	37	n.d.	n.d.	137	n.d.	33.8	5.3	24	13	3.2	6.7	n.d.
17	2002	1032	319	158	99	135	19	64	80.0	16	145	2.0	4.0	n.d.	2013	831	1.0	n.d.	n.d.
14	2002	1519	452	216	131	183	32	63	72	n.d.	93	1	8	n.d.	1495	576	n.d.	n.d.	n.d.
4	2002	18	624	593	6804	407	421	3495	n.d.	n.d.	234	3.0	14.0	n.d.	1105	2931	2.0	n.d.	n.d.
9	2002	1536	652	128	170	172	37	98	62.0	n.d.	166	3.0	n.d.	n.d.	2091	945	n.d.	n.d.	13.0
3	2002	n.d.	354	175	112	160	27	55	n.d.	n.d.	122	n.d.	n.d.	n.d.	178	941	n.d.	n.d.	n.d.
13	2002	1666	588	167	178	181	35	115	61.0	n.d.	82	3.0	n.d.	n.d.	4400	1211	n.d.	n.d.	n.d.
17	2003	n.d.	314	72	60	114	14	38	n.d.	38	108	n.d.	7.0	n.d.	330	700	1.0	n.d.	n.d.
14	2003	1276	464	218	125	202	33	82	n.d.	n.d.	100	n.d.	25	n.d.	172	197	n.d.	n.d.	n.d.
4	2003	11470	523	525	4018	212	290	2007	n.d.	n.d.	107	n.d.	26.0	4.0	33970	1875	2.0	111.0	13.0
9	2003	1249	547	121	141	163	30	108	n.d.	n.d.	85	n.d.	5.0	n.d.	1283	384	n.d.	n.d.	n.d.
23	2003	7770	536	55	1512	150	129	779	n.d.	n.d.	925	n.d.	26.0	n.d.	6003	451	n.d.	n.d.	6.0
13	2003	1230	565	124	119	155	33	117	n.d.	n.d.	61	2.0	6.0	n.d.	872	1217	2.0	n.d.	n.d.
14	2004	2390	902	431	243	395	63	131	0.0	0	215	3.0	22.0	0.0	1525	822	0.0	0.0	0.0
4	2004	13850	503	693	6508	358	452	3508	n.d.	4	253	3.0	6.0	n.d.	8576	3691	1.0	7.0	95.0
13	2004	1238	238	87	71	86	13	47	103.0	5	29	n.d.	23.0	n.d.	394	160	3.0	n.d.	5.0
9	2004	1330	280	64	58	62	13	36	98.0	9	37	2.0	16.0	n.d.	144	31	2.0	n.d.	n.d.
23	2004	5780	432	189	1557	202	136	810	n.d.	21	370	1.0	213.0	n.d.	7241	623	1.0	5.0	13.0
17	2004	715	349	125	83	127	19	50	n.d.	37	124	n.d.	5.0	n.d.	218	914	2.0	6.0	n.d.
1	2004	920	383	92	83	151	19	47	n.d.	n.d.	154	n.d.	18.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	2005	873	369	106	79	121	23	47	n.d.	6	239	n.d.	86.0	n.d.	1562	312	n.d.	43.0	n.d.
17	2005	768	359	56	76	106	15	44	n.d.	88	106	n.d.	n.d.	n.d.	354	1172	n.d.	n.d.	n.d.
14	2005	n.d.	448	208	124	186	30	70	n.d.	n.d.	98	n.d.	n.d.	n.d.	361	703	n.d.	n.d.	n.d.
4	2005	18250	568	855	7243	421	514	4199	n.d.	n.d.	207	n.d.	19.0	n.d.	11250	4921	n.d.	n.d.	11.0
9	2005	n.d.	554	207	166	181	33	112	n.d.	n.d.	123	n.d.	n.d.	n.d.	889	941	n.d.	n.d.	n.d.
13	2005	n.d.	535	134	109	141	32	91	n.d.	n.d.	67	n.d.	n.d.	n.d.	223	1268	n.d.	n.d.	n.d.
1	2005	878	378	84	90	135	18	51	n.d.	n.d.	153	n.d.	n.d.	n.d.	831	408	n.d.	n.d.	n.d.
17	2007	n.d.	441	98	77	138	20	54	n.d.	72	189	n.d.	n.d.	n.d.	1410	1485	n.d.	n.d.	n.d.
14	2007	n.d.	345	223	110	162	24	73	n.d.	n.d.	109	n.d.	n.d.	n.d.	1485	601	n.d.	n.d.	n.d.
4	2007	n.d.	593	957	6194	281	376	3888	n.d.	n.d.	130	n.d.	n.d.	n.d.	4734	3968	n.d.	n.d.	n.d.
9	2007	n.d.	510	56	101	137	24	74	n.d.	n.d.	48	n.d.	n.d.	n.d.	262	888	n.d.	n.d.	n.d.
22	2007	n.d.	458	133	68	125	51	46	n.d.	n.d.	72	n.d.	10.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	2007	n.d.	405	69	43	140	11	38	n.d.	n.d.	53	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1	2007	n.d.	397	110	85	156	20	54	n.d.	n.d.	140	n.d.	11.0	n.d.	n.d.	n.d.	12.0	n.d.	n.d.
14	2008	n.d.	479	272	167	210	35	96	13.0	4	112	n.d.	7.8	n.d.	806	577	n.d.	3.0	n.d.
23	2008	n.d.	456	224	4457	248	306	1	19.0	21	603	n.d.	15.9	n.d.	10400	791	3.0	1.0	2.0
17	2008	n.d.	404	47	62	116	16	54	24.0	102	134	n.d.	1.9	n.d.	616	1302	2.0	1.0	n.d.
1	2008	n.d.	744	1	7386	439	400	1	716.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5926	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22	2008	n.d.	363	57	65	110	17	42	17.0	n.d.	146	n.d.	6.3	47.0	n.d.	3	n.d.	n.d.	n.d.
20	2008	n.d.	391	69	43	132	12	41	10.0	n.d.	55	n.d.	1.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.0	n.d.
1	2008	n.d.	370	91	79	141	18	50	40.0	n.d.	139	n.d.	24.1	n.d.	297	14	n.d.	1.0	1.0
14	2009	1391	479	235	124	199	32	88	n.d.	1	89	n.d.	12.9	n.d.	32	549	n.d.	2.0	n.d.
1	2009	20400	798	875	7964	400	664	379	55.0	4	215	n.d.	32.2	n.d.	145	5037	5.0	5.0	n.d.
23	2009	n.d.	367	82	87	114	25	71	36.0	11	250	n.d.	0.6	n.d.	1038	219	1.0	n.d.	n.d.
17	2009	777	359	91	59	113	17	44	n.d.	64	119	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1238	2.0	n.d.	n.d.
8	2009	n.d.	375	70	70	133	21	44	43.0	n.d.	171	n.d.	n.d.	n.d.	311	124	n.d.	3.0	n.d.
20	2009	n.d.	395	79	51	141	14	43	39.0	n.d.	64	n.d.	1.7	n.d.	32	5	n.d.	n.d.	n.d.
1	2009	991	391	107	90	161	23	56	n.d.	n.d.	171	n.d.	7.2	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.
14	2010	1479	474	247	147	202	33	91	n.d.	1	86	n.d.	2.2	n.d.	n.d.	267	n.d.	2.0	n.d.
21	2010	n.d.	1072.3	97	1510	70	118	1	n.d.	1	197	n.d.	105.3	n.d.	n.d.	248	1.0	51.0	n.d.
1	2010	24100	764	1029	7867	459	400	1	n.d.	2	157	n.d.	16.0	n.d.	n.d.	500	2.0	5.0	n.d.
23	2010	n.d.	381	95	111	124	27	81	n.d.	3	231	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	249	1.0	n.d.	n.d.
17	2010	1051	393	118	70	129	20	52	n.d.	23	143	n.d.	3.3	n.d.	n.d.	500	1.0	5.0	n.d.
22	2010	602	373	64	67	131	19	42	n.d.	n.d.	135	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11.0	n.d.
20	2010	n.d.	403	67	46	139	14	42	n.d.	n.d.	62	n.d.	23.4	n.d.	n.d.	8	n.d.	n.d.	n.d.
1	2010	976	375	89	84	145	19	51	n.d.	n.d.	147	n.d.	20.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.0	n.d.
22	2011	772	340	67	63	138	21	40	544	0.6	151	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	139	n.d.	1.5	0.3
1	2011	640	380	88	85	146	18	52	n.d.	0.3	223	n.d.	0.8	n.d.	400	16	n.d.	2.2	0.3
20	2011	627	402	69	44	142	15	43	4	0.9	55	n.d.	5.8	n.d.	210	n.d.	1	1.4	0.8
21	2011	5590	475	245	145	200	32	91	n.d.	7.5	112	n.d.	n.d.	1.1	60	134	1	6.7	0.1
4	2011	23496	763	1028	7865	460	401	1	n.d.	58.4	185	3	53.7	32.9	180	6960	4	16.2	0.8
17	2011	781	391	117	65	128	19	n.d.	n.d.	n.d.	123	n.d.	3	2.5	60	1840	1	2.1	0.2

Tabla 4.3: Valores en las diferentes fechas de muestreo para componentes mayoritarios mg L^{-1} , y traza (*) $\mu\text{g L}^{-1}$.

En 2011 la conductividad presenta un retroceso hacia la línea de costa, lo cual es producto de la regularización de los flujos piezométricos en la zona del Baix Ter, después de la sequía en 2007-2008. En la zona donde la intrusión marina no tiene efecto, por ejemplo en los sitios de muestreo 22, 17 y 20, los valores medios de conductividad fueron de $650 \mu\text{S}/\text{cm}$. En la zona de la costa, en los sitios de muestro 21 y 4, los valores de conductividad aumentan a un promedio de 5000 y con valores de hasta $20000 \mu\text{S}/\text{cm}$.

IV.5.2 Estado de Oxidación-Reducción

En la zona más próxima a la línea litoral se genera un ambiente REDOX con valores de -0.088 V , aguas con tendencia a un estado ligeramente reductor que se localizan en el límite inferior de la estabilidad termodinámica.

En la Figura 4.12 se observa como en la zona más próxima a los sitios de muestreo 17 y 22, se presenta un foco con la misma característica ligeramente reductoras, en torno a los -0.09 V . En el resto del área de estudio el agua presenta valores con tendencia ligeramente oxidante, sobre todo hacia el sur de la zona de estudio.

IV.5.3 Bicarbonato

El bicarbonato domina las facies hidrogeoquímicas, situación que se debe a la disolución de los componentes básicos del sustrato en el acuífero. La distribución de HCO_3^- se encuentra bajo una clara influencia de la línea de costa (Fig. 4.13).

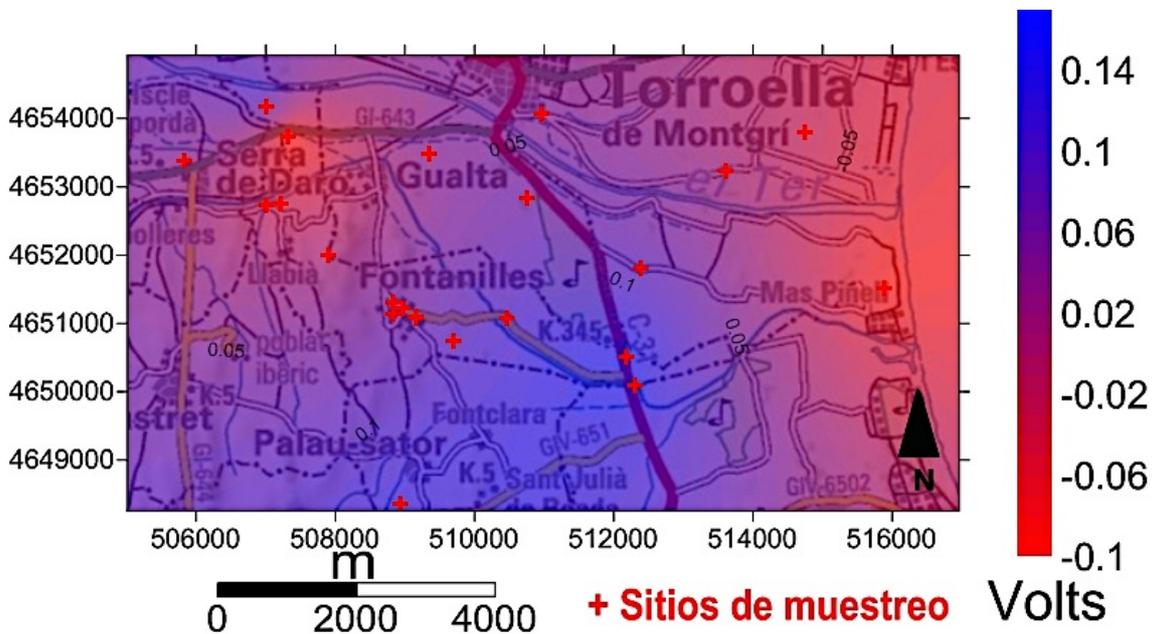


Figura 4.12: Distribución geográfica del los valores medios del potencial REDOX, durante el periodo de estudio (2000 – 2011).

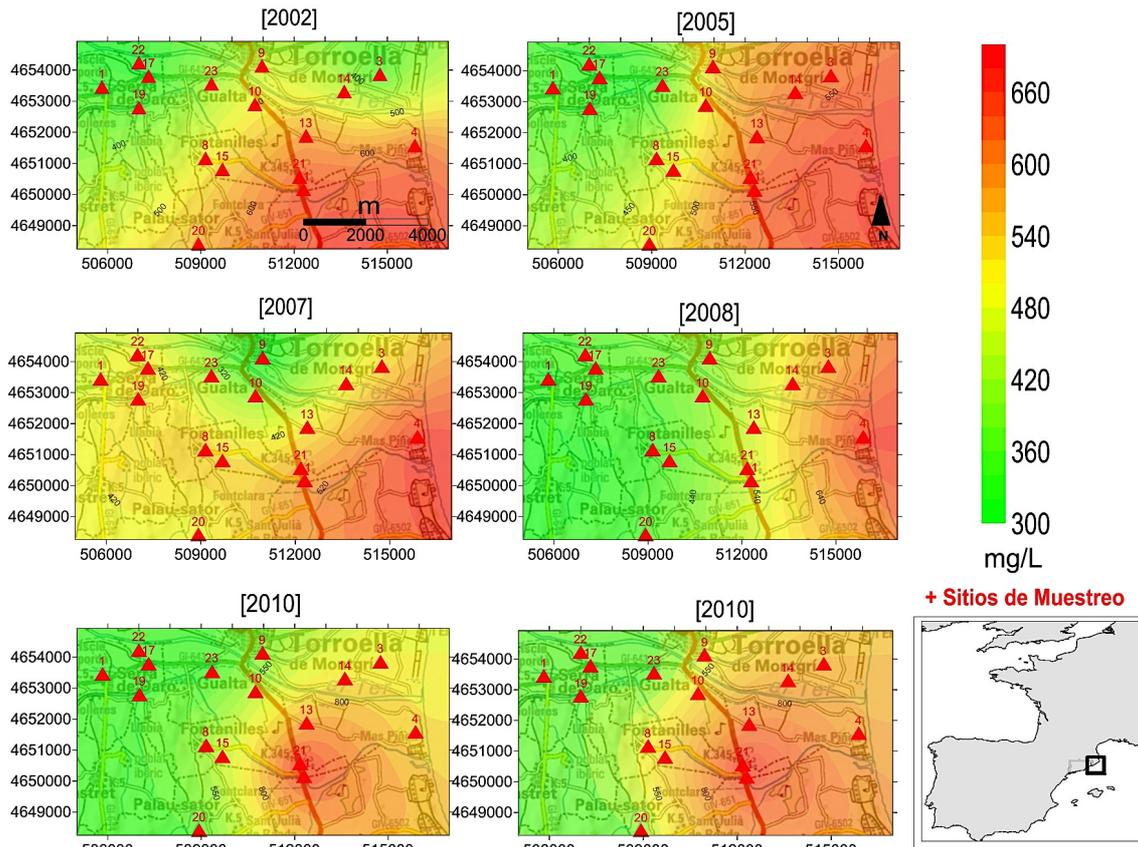


Figura 4.13 Distribución geográfica del HCO_3^- durante los periodos anteriores a la sequía, durante la sequía y posteriores a la sequía.

Los efectos temporales tienen una influencia en la distribución de las concentraciones del ion HCO_3^- (Fig. 4.13), en el 2007 durante la época de sequía, los valores más elevados asociados a la influencia litoral, se adentran en el delta, como efecto la reducción de la circulación de agua en el sistema. En los años posteriores a 2007, las altas concentraciones de HCO_3^- se retraen hacia la zona litoral, como un efecto de recuperación de los flujos de agua en el acuífero.

En la Figura 4.13 se puede observar como los valores de bicarbonato en la zona de intrusión marina disminuyen en 2010, esto se debe la influencia de aguas meteóricas después de un periodo prolongado de sequía. En 2011 los valores se elevan solo en la zona de influencia de la intrusión marina, posiblemente debido a un regreso de las condiciones hidrogeoquímicas regulares, después de las variaciones que la sequía generó.

IV.5.4 Cloruro

El cloruro es un ión que suele tener poca actividad dentro del sistema acuífero, por lo cual tiende a formar una cantidad muy limitada de sales minerales (Gómez *et al.*, 2009). No existen evidencias de vertidos en la zona de estudio, por lo que la gran cantidad de el ion cloruro está asociada a la intrusión marina, especialmente en los sitios de muestreo próximos a la línea de costa (Fig. 4.14).

En la Figura 4.14 se puede observar como en el año de 2007 existe una evolución en que los valores altos de Cl^- penetran hacia la zona continental, posiblemente por la influencia de la sequía y la disminución del flujo piezométrico natural.

En los meses posteriores a la sequía los valores se han retraído hacia el área de influencia marina, como respuesta al aumento de los flujos subterráneos de agua, en los años 2010 y 2011 posteriores a la sequía.

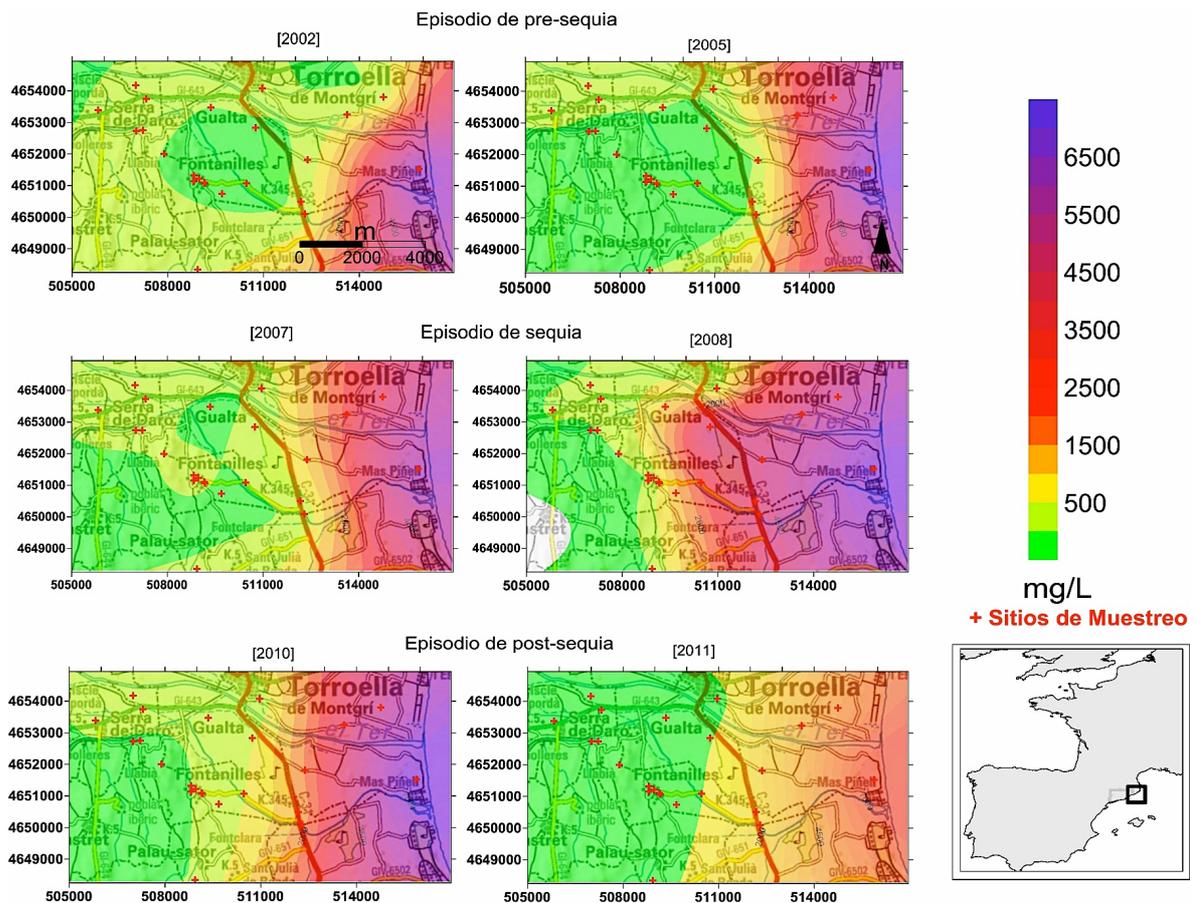


Figura 4.14 Distribución geográfica del Cl^- durante los períodos anteriores a la sequía, durante la sequía y posteriores a la sequía.

IV.5.5 Sulfatos

Los sulfatos suelen ser un indicador de contaminación por vertidos de diferente origen, en el caso particular de este estudio, las concentraciones del SO_4^{2-} se encuentran en torno a los 180 mgL^{-1} de media (Tabla 4.3).

De acuerdo con la distribución de ión sulfato, éste refleja la influencia de los aportes de agua de origen marino (Fig. 4.15). Se observa como dicho ion está determinado por la línea de litoral, al igual que todos los componentes mayoritarios en este caso de estudio.

El comportamiento del ion SO_4^{2-} , es muy similar al que presentan todos los mayoritarios, ya que avanza con respecto a la línea de costa en la época de sequía, sin embargo, el sulfato es el ión que menos aumenta en la zona del delta (Fig. 4.15).

Además de reducir abruptamente su concentración en el año 2011, lo cual probablemente no se deba a circunstancias originadas por la intrusión marina *per se*, si no a mayores tiempos de residencia y otros procesos asociados, como las variaciones del estado de oxidación - reducción, a los cuales el sulfato es muy sensible.

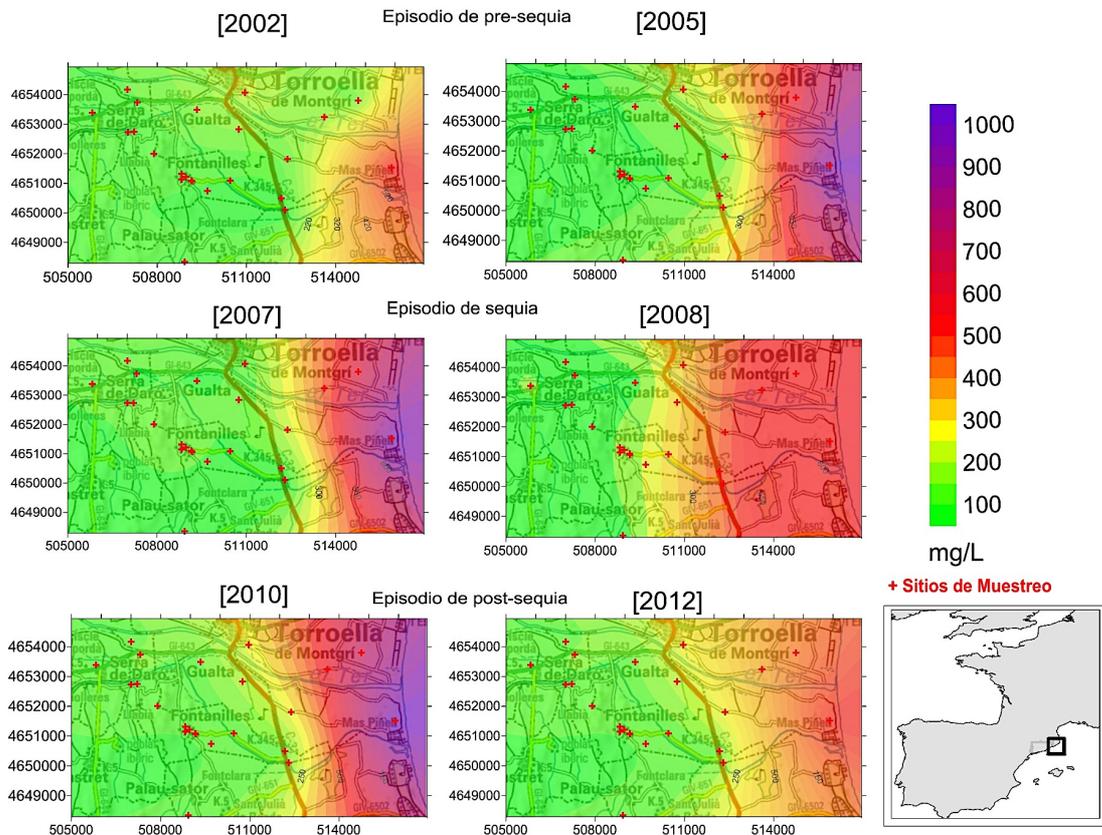


Figura 4.15: Distribución geográfica del SO_4^{+2} durante los periodos anteriores a la sequía, durante la sequía y posteriores a la sequía.

IV.5.6 Sodio

La influencia de la línea de costa está claramente ejerciendo sus efectos en la evolución espacial de todos los componentes mayoritarios, donde el ión sodio presenta muy altas concentraciones en las proximidades del litoral Mediterráneo, con valores de hasta 3800 mgL⁻¹. Como se observa en la figura 4.16 donde se representan los valores promedio de Na⁺ en el periodo 2000 – 2011, los valores disminuyen hasta valores inferiores a 200 mgL⁻¹. El ion sodio domina las facies hidrogeoquímica de la zona de intrusión marina, el principal proceso físico-químico en el cual está implicado es el intercambio iónico con el calcio, provocando que éste se disuelva y aumente sus concentraciones en zonas de intrusión marina. Posiblemente debido a la geología calcárea del delta de Baix Ter, el avance del ion sodio es limitado y no presenta influencia de los periodos de sequía (IGME, 1988).

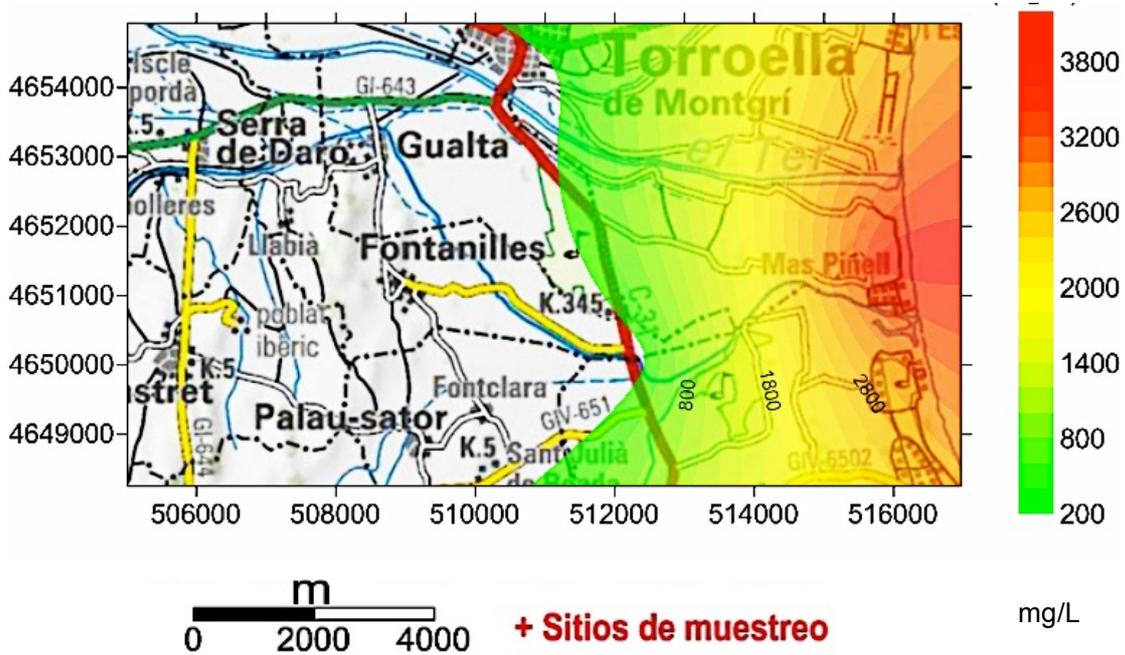


Figura 4.16: Distribución geográfica del Na⁺ promedio en el periodo 2000 – 2011.

IV.5.7 Calcio (Ca²⁺) y Magnesio

El calcio forma parte importante de la geoquímica natural del acuífero, el cual da lugar a aguas muy duras. Su evolución espacial al igual que la mayoría de los componentes mayoritarios, está influenciada por la línea litoral, tienden a aumentar de forma abrupta en la zona de intrusión marina (Fig. 4.17). El ión calcio, uno de los componentes dominantes en el sistema del Baix Ter, presenta un comportamiento contrario al avance de la intrusión marina en el período de sequía del 2007- 2008 (Fig. 4.17). Pero en el caso de la ralentización de los flujos piezométricos, los períodos de residencia aumentan generando la saturación y precipitación del calcio (IGME, 1988).

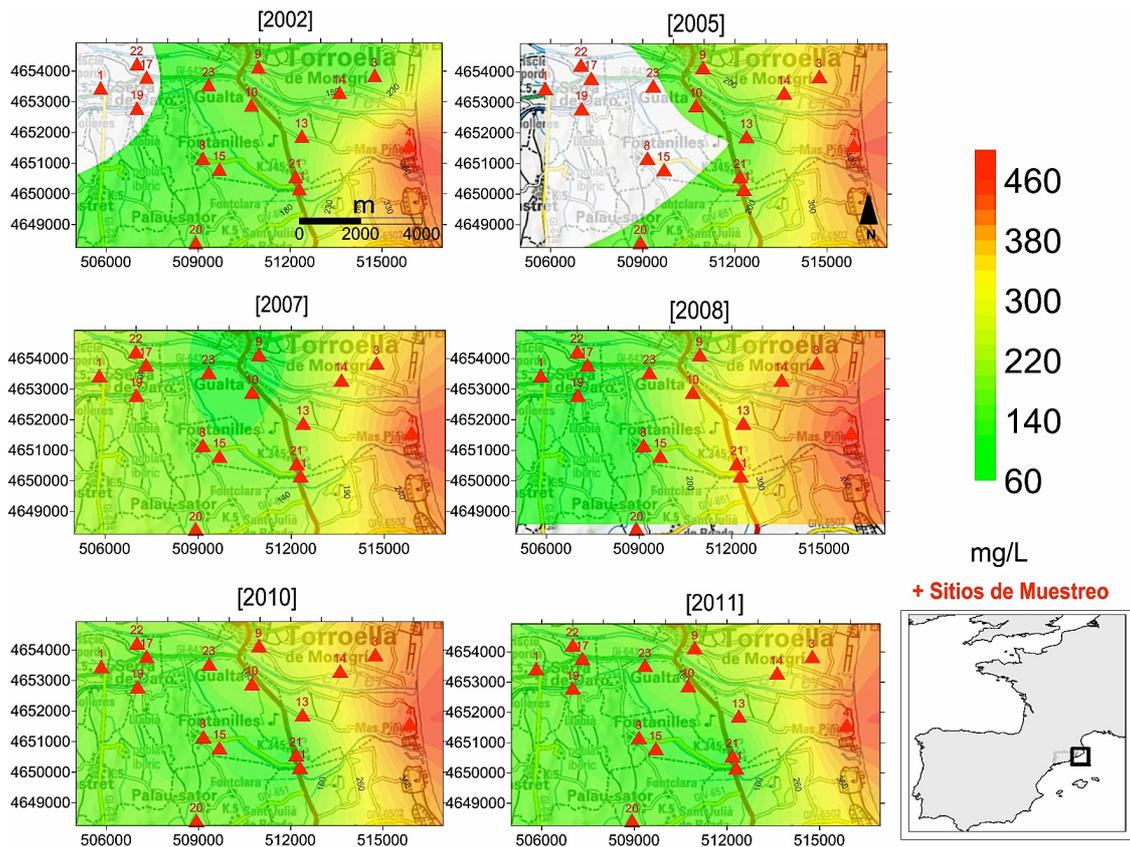


Figura 4.17: Distribución geográfica del Ca^{2+} durante los periodos anteriores a la sequía, durante la sequía y posteriores a la sequía.

Las concentraciones de magnesio están presentes en altos valores relacionados con la intrusión marina (Tabla 4.3). Pese tener similitudes químicas con el Ca^{2+} , no se ve influenciado significativamente por la mezcla de aguas dulces con la intrusión marina y se relaciona de forma muy limitada con algunos componentes minoritarios (IGME 1988), lo que genera una limitada actividad en las condiciones del acuífero del Baix Ter.

IV.6 Elementos Traza

Se han desarrollado modelos de especiación para estudiar las posibles facies minerales involucradas en los procesos de solubilización de elementos traza. El sitio modelado se eligió debido a que presentaba una contaminación puntual, con los valores más altos de As en el periodo 2000 - 2011, y que corresponde al sitio 23 (Tabla 4.4).

En el acuífero del Baix Ter, asociados a las concentraciones de As, se encontraron valores en concentraciones traza de Ba, Fe y Mn (Tabla 4.3), las cuales resultaron ser significativos e incumplían las normas para consumo humano (RD 140/2003)

En ambientes acuíferos próximos a zonas litorales, las especies minerales sulfatadas suelen disolverse, trasladando altas proporciones de Mn, Fe y Cu al agua subterránea (Puthiyasekar *et al.*, 2010).

Este comportamiento está presente en el área de Baix Ter, el cual presenta minerales de Mn, Fe y Cu, con índices de saturación negativos (Tabla 4.4), lo cual indica que el sistema se encuentra subsaturado en este tipo de especies minerales, pudiendo disolver sus componentes. Al igual que el SO_4^{2-} , el ion cloruro tiene tendencia a formar asociaciones con metales como el Co, Pb y Mn. Dichas especies minerales están con una presencia bastante limitada en el acuífero de estudio y podrían ser consideradas normales, debido a la cercanía del mar y/o a la conformación del acuífero con sedimentos de origen marino (Puthiyasekar *et al.*, 2012) (Tabla 4.4).

Metales presentes como el Al, Ni y Pb, de igual forma están presentes debido a la influencia de agua y sedimentos marinos, sobre todo en minerales de tipo óxidos y oxihidroxidos (Tabla 4.4), comúnmente encontrados en acuíferos de zonas de transición marino-continentales (Puthiyasekar *et al.*, 2012 y Basberg *et al.*, 1998). El Cr, Cd, Co y Mo están presentes en concentraciones que no superan los límites máximos del RD 140/2003 (Tabla 4.3), salvo en situaciones puntuales y asociadas a la disminución de flujo en el acuífero del Baix Ter, durante la sequía del 2007-2008.

IV.6.1 Arsénico

Las concentraciones de As en el área de estudio presentan una media de entre 40 -50 $\mu\text{g L}^{-1}$, con valores máximos que llegan a los 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, dichas concentraciones se localizan sobre todo en los sitios de muestreo 17 y 23. Esta zona se encuentra en el margen derecho del río Ter, y afecta a las zonas de extracción de los municipios de Gualta y Fontanillas (Fig. 4.18). Se puede observar en la figura 4.18, como la distribución del arsénico alcanza a influir un área aproximada de entre 5 y 6 km^2 .

Aun y cuando las concentraciones más elevadas sólo se presentan en el sitio 17, la zona de influencia abarca hasta los sitios 9, 4, 13 y 23, los cuales tienen valores de As menores. Las concentraciones promedio de As, superan las recomendaciones de la OMS (2004) y RD 140/2003, en un área cuya magnitud de influencia alcanza algunas fuentes de abastecimiento público-urbano.

Muestra		17	17	17	17	17	17	17	17
Fase mineral		IS							
		2000	2004	2005	2007	2008	2009	2010	2011
Anglesita	PbSO4	-6.24	-5.16	-5.95		-6.59	-5.99	-5.99	-5.93
Anhidrita	CaSO4	-1.37	-1.62	-1.7		-2.05	-1.77	-1.77	-1.64
Aragonita	CaCO3	0.68	-0.11	-0.1		0.34	-0.13	-0.13	-0.05
Arsenolita	As4O6	-67.68	-55.86	-59.01	-60.69	-60.01	-54.87	-54.87	-56.69
Birmesita	MnO2	-10.26	-12.52	-12.98	-10.71	-10.74	-12.37	-12.37	-12.78
Bixbyita	Mn2O3	-6.89	-10.2	-11.13	-7.4	-7.45	-9.9	-9.9	-10.73
Boehmita	AlOOH	0.98				0.6			
Calcita	CaCO3	0.86	0.07	0.08	0.6	0.52	0.05	0.05	0.13
Cd(OH)2	Cd(OH)2	-6.93	-9.31	-8.3	-7.53	-8.49	-9.28	-9.28	-9.3
Cd3(OH)2(SO4)2	Cd3(OH)2(SO4)2	-23.14	-28.12	-25.24	-24.61	-28.1	-28.27	-9.37	-28.16
Cd3(OH)4SO4	Cd3(OH)4SO4	-20.7	-26.76	-23.81	-22.34	-25.53	-26.8	-26.8	-26.77
Cd4(OH)6SO4	Cd4(OH)6SO4	-19.83	-28.27	-24.31	-22.06	-26.21	-28.27	-28.27	-28.27
CdOHCl	CdOHCl	-7.03	-8.89	-7.9	-7.54		-9	-9	-8.96
CdSO4	CdSO4	-11.4	-12.7	-11.76	-11.84	-13.1	-12.79	-12.79	-12.72
Claudetita	As4O6	-67.37	-55.55	-58.71	-60.38	-59.7	-54.56	-54.56	-56.39
Cotunnita	PbCl2	-11.38	-10.33		-11.46	-11.59	-11.33	-11.33	-11.23
Cr(OH)2	Cr(OH)2	-18.39	-20.11	-20.02	-20.01	-20.7	-20.71	-20.71	-20.72
Cr(OH)3	Cr(OH)3	-0.26	-2.58	-2.48	-2.07	-2.76	-3.17	-3.17	-3.18
Cu2SO4	Cu2SO4	-20.05	-20.51	-18.16		-22.62			-20.99
Cu3(AsO4)2·2H2O	Cu3(AsO4)2·2H2O	-11.57	-12.16	-10.09		-12.77			-13.25
CuCO3	CuCO3	-1.62	-2.46	-1.22		-2.84	-1.32		-2.63
CuCrO4	CuCrO4	-19.01	-24.5	-23.18		-23.53			-25.32
Cupricferrita	CuFe2O4	15.56	11.43	14.37		13.36			
Diaspore	AlOOH	2.69				2.3			
Dolomita	CaMg(CO3)2	0.73	-0.87	-0.75	0.18	0	-0.91	-0.91	-0.75
Fe(OH)2	Fe(OH)2	-4.88	-5.66	-4.8	-4.72	-5.08			
Fe(OH)2·7Cl.3	Fe(OH)2·7Cl.3	7.23	6	6.86	7.21	6.83			
FeAsO4·2H2O	FeAsO4·2H2O	-6.46	-6.08	-6.01	-5.15	-5.33			
FeCr2O4	FeCr2O4	3.64	-1.78	-0.73	0.17	-1.57			
Ferrihidrita	Fe(OH)3	4.06	2.68	3.54	4.02	3.66			
Gibbsita	Al(OH)3	1.27				0.88			
Goetita	FeOOH	6.76	5.38	6.24	6.72	6.36			
Hausmanita	Mn3O4	-7.88	-12.25	-13.64	-8.44	-8.52	-11.8	-11.8	-13.05
Hematita	Fe2O3	15.92	13.16	14.87	15.84	15.13			
Hercynita	FeAl2O4	4.91				3.94			
Larnakita	PbO·PbSO4	-9.34	-8.27	-9.77	-9.69	-9.91	-9.8	-9.8	-9.78
Laurionita	PbOHCl	-6.58	-6.05	-6.79	-6.74	-6.79	-6.91	-6.91	-6.87
Lepidocrocita	FeOOH	5.88	4.5	5.36	5.84	5.48			
Litarge	PbO	-8.44	-8.44	-9.16	-8.69	-8.66			-9.18
Magemita	Fe2O3	8.11	5.35	7.07	8.03	7.32			-1.47
Manganita	MnOOH	-3.76	16.24	-5.88	19.86	-4.04		-5.26	-5.68
Masicotita	PbO	-8.64	-8.64	-9.36	-8.89	-8.86	-9.35	-9.35	-9.38
MnSO4	MnSO4	-10.88	-10.86	-11.4	-10.78	-11.1	-10.84	-10.84	-11.16
Monteponita	CdO	-8.39	-10.77	-9.76	-8.99	-9.95	-10.74	-10.74	-10.76
Pb(OH)2	Pb(OH)2	-3.9	-3.9	-4.61	-4.15	-4.11	-4.6	-4.6	-4.64
Pb10(OH)6O(CO)	Pb10(OH)6O(CO)3	-69.71	-66.54	-73.57	-70.88	-70.73	-73.51	-73.51	-73.65
Periclasa	MgO	-9.61	-10.95	-10.86	-10.12	-10.19	-10.98	-10.98	-10.93
Posgenita	PbCl2·PbCO3	-12.27	-10.69	-12.14	-12.37	-12.5	-12.38	-12.38	-12.27
Platnerita	PbO2	-22.15	-23.35	-24.06	-22.8	-22.76	-24.05	-24.05	-24.09
Portlandita	Ca(OH)2	-10.25	-11.57	-11.59	-10.74	-10.79	-11.61	-11.61	-11.57
Pyrocrosita	Mn(OH)2	-5.21	-6.27	-6.73	-5.26	-5.29	-6.12	-6.12	-6.53
Pirolusita	MnO2	-8.2	-10.45	-10.92	-8.65	-8.68	-10.3	-10.3	-10.72
Rodocrosita	MnCO3	0.39	-0.13	-0.57	0.57	0.51	0.03	0.03	-0.35

Tabla 4.4: Índices de saturación de las aguas del acuífero del sitio de muestreo con valores más elevados de As, sitios 17.

El arsénico muestra una clara diferencia temporal, tanto en la distribución espacial como en la frecuencia de las concentraciones. En la Figura 4.19, se puede ver como en los años precedentes al período seco, en el 2002, las concentraciones ocupan una mayor superficie. Con una media de entre 20 y 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el año 2002, en los alrededores inmediatos al foco de concentraciones (sitio 17), las concentraciones no llegan a superar los 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

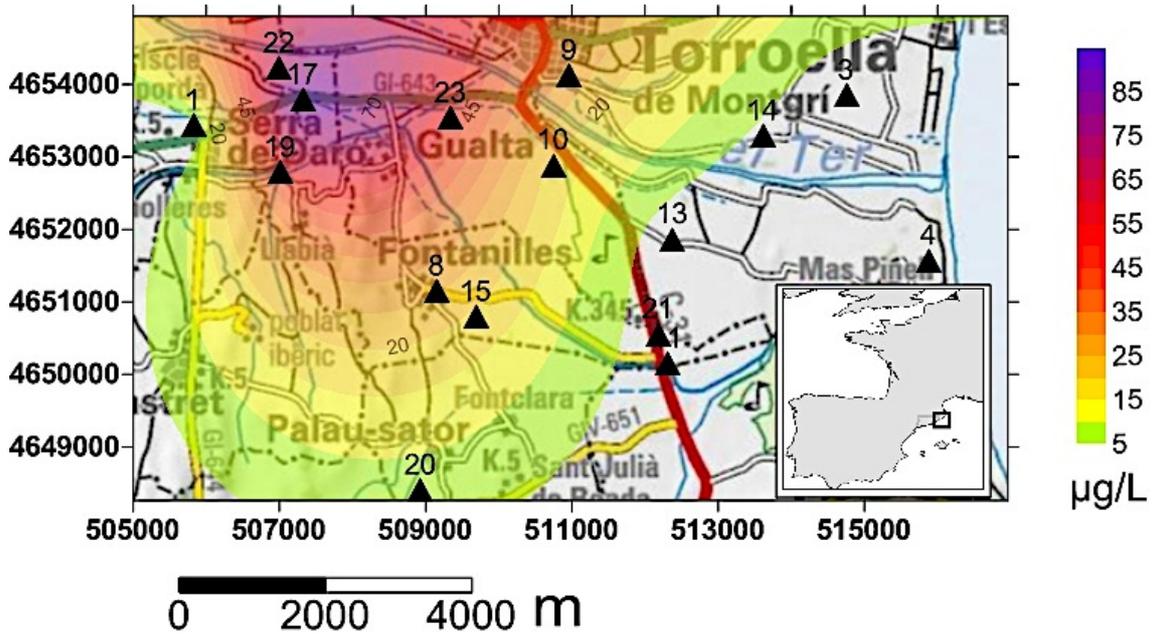


Figura 4.18: Distribución geográfica del promedio de As en el período 2000 – 2010 en el Baix Ter.

En los años posteriores, a partir del 2005, se comienza ver un aumento de las concentraciones de As. En abril de 2007 cuando se había declarado la sequía oficialmente, la concentración de arsénico aumentó en valores absolutos, pero en cambio su distribución espacial se restringió a una pequeña área ubicada entre los sitios de muestreo 17 y 23 (Fig. 2.18; 4.19).

Llegando al pico de concentración en $100 \mu\text{g L}^{-1}$, elevándose entre un 50 y un 80% con respecto los valores medios de arsénico registrados en 10 años. Lo cual indica que la ausencia de lluvias en la región, en el periodo 2007-2008, ha provocado una disminución de volumen de agua que circula en el sistema subterráneo. Generando un aumento por concentración del As asociado a mayores tiempos de residencia en las aguas subterráneas y un aumento en el tiempo de contacto con los materiales que contienen el As en el acuífero del Baix Ter. (Fig. 4.19).

IV.6.2 Hierro

Las concentraciones de hierro se destacan debido a que son relativamente elevadas en toda la zona de estudio, llegando a valores de hasta $3000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 4.20). Esto se debe a sedimentos de origen marino, ricos en óxidos de Fe, dispersos por la zona de estudio. Esta característica es normal en acuíferos formados por la interacción de sedimentos de origen marino y continental, sobre todo materiales geológicamente jóvenes (Khublaryan *et al.*, 2008).

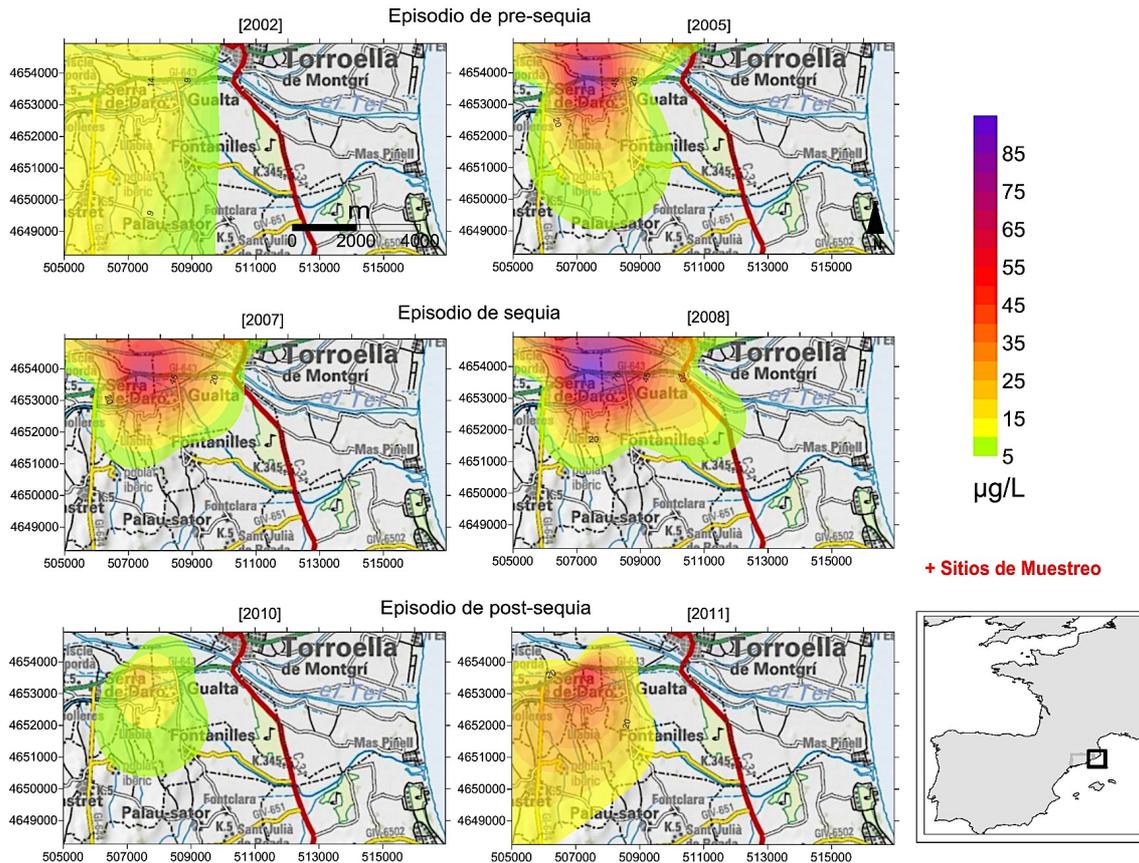


Figura 4.19.- Distribución geográfica del As durante el periodo que va de 2002 a 2011 ($\mu\text{g L}^{-1}$).

La distribución del hierro presenta una clara influencia de la línea de costa, en los años posteriores al episodio de sequía 2010 - 2011, presenta una disminución notable en sus concentraciones (Fig. 4.20). Lo cual se debe a la recuperación del flujo piezométrico, y a una disminución en el tiempo de residencia de las aguas subterráneas, pero debemos tomar en cuenta que aun y cuando el descenso de valores de Fe es pronunciado, las concentraciones medias aún son bastante altas, de entre 200 y 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

IV.6.3 Manganeseo

El manganeseo por su parte, está presente en concentraciones máximas de 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$. La distribución del manganeseo (Fig. 4.21), al igual que el Fe, presenta una influencia de la intrusión marina, aumentando su concentración en las zonas cercanas al mar. Es común encontrar concentraciones elevadas de Mn en sedimentos marinos de zonas de estuarios, como la zona de Baix Ter (Galeano *et al.*, 1990). Tanto el Mn como el Fe están distribuidos en concentraciones relativamente elevadas en todo el sistema acuífero y a pesar de sus variaciones temporales, difícilmente llegan a bajar de las 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, con excepción de los años 2010 y 2011.

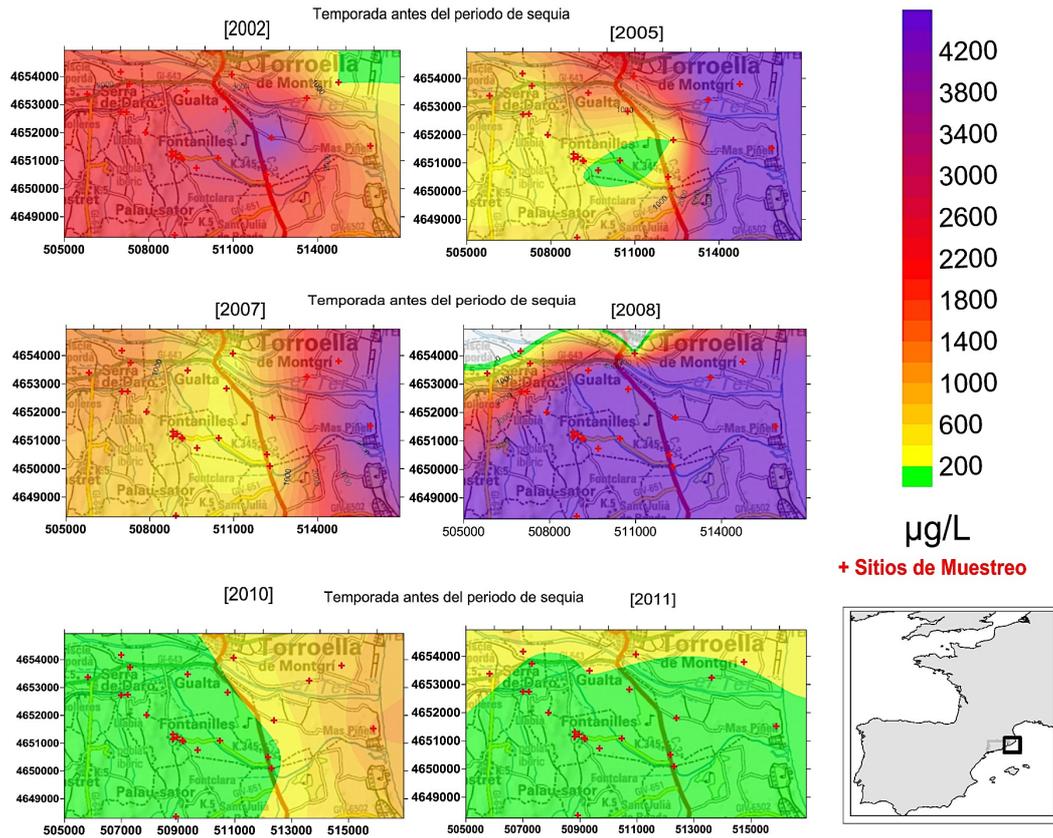


Figura 4.20: Distribución geográfica del Fe en el Baix Ter.

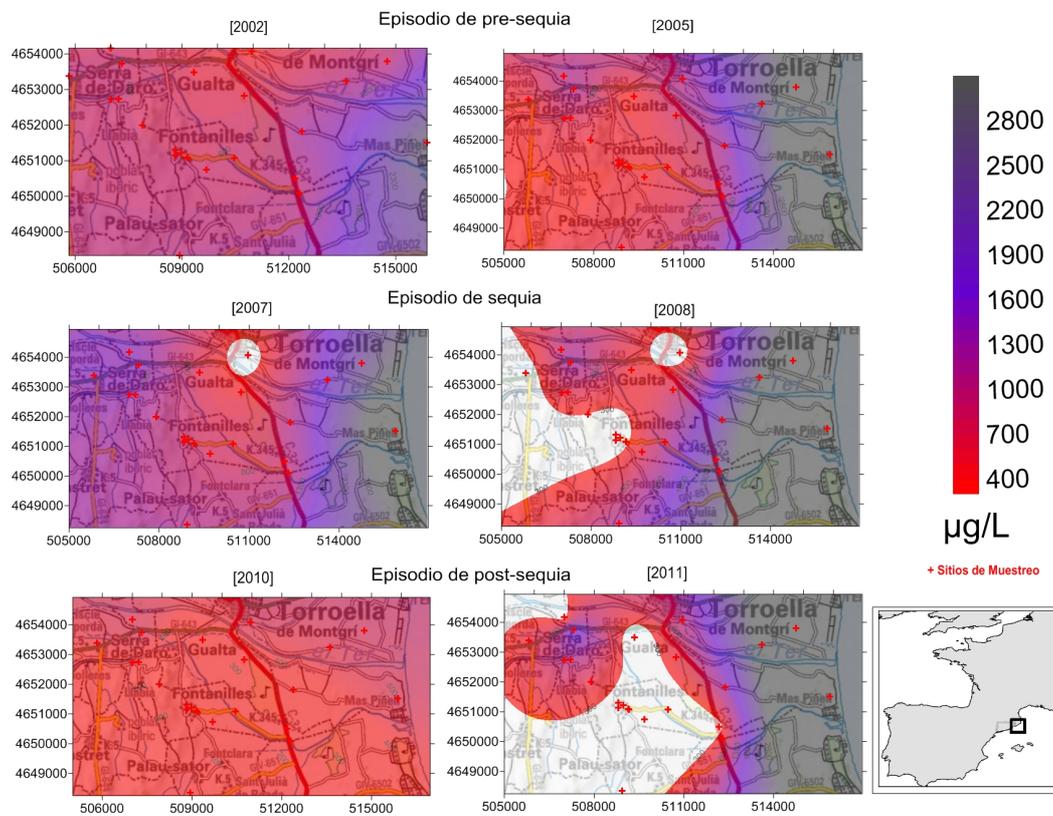


Figura 4.21: Distribución geográfica del Mn en el Baix Ter.

El regreso de la pluviometría regular para la zona, en los años 2010 y 2011, generó una recuperación en los flujos de agua en el acuífero, lo que causó que el Mn, retrocediera su posición en el área continental.

IV.7 Análisis del modelo de especiación del arsénico en zona de Baix Ter

Las relaciones del As con los componentes mayoritarios en el agua subterránea, genera pautas sobre los procesos geoquímicos de disolución que llevan al As a su fase acuosa. En el análisis estadístico general, el arsénico no presenta correlaciones positivas con ninguno de los iones mayoritarios (Anexo 2).

Al no presentar una correlación directa con el ion sulfato, indica una baja posibilidad de que el As provenga de sulfuros con contenido en arsénico, como pueden ser la arsenopirita (FeAsS). Ya que al disolverse en sus elementos, este mineral deja en solución altos contenidos de As, Fe y S, y además tiende a formar SO_4^{2-} y aumentar paralelamente sus concentraciones junto al As y el Fe (Smedley & Kinniburgh, 2001).

De igual forma no hay evidencia estadística de relación con el ión bicarbonato, ya que en ambientes de pH neutro y condiciones oxidantes, pueden generar correlaciones positivas con HCO_3^- . Esto se debe a que en el proceso de la meteorización de rocas sedimentarias carbonatadas, enriquecidas con As, se genera un lixiviado que solubiliza dicho elemento, que aumenta en sincronía con el ion HCO_3^- (Jayalakshmi *et al.*, 2010; Rahman *et al.*, 2008).

En el mismo contexto, el As no presenta relación estadística con los elementos componentes traza, ya que no se encontraron correlaciones positivas en ninguno de los casos. Esto se debe a que no comparte un origen directo con ninguno de los otros elementos traza, pese que es probable que comparta mecanismos de solubilización, ya que en el modelo del sitio 23 (Tabla 4.4), gran parte de los elementos en cantidades traza están en forma de óxidos y oxihidroxidos.

A partir del modelo de especiación realizado, se observa que el Fe está presente en sus especies Fe (II) y Fe (III), esta última es más abundante y forma hidróxidos FeOH^+ , los cuales forman parte de sedimentos marinos junto a los Fe_2O_3 , que solubilizan grandes cantidades de Fe en las aguas del acuífero (Fig. 4.22).

Es común encontrar concentraciones elevadas de Mn en sedimentos marinos de zonas de estuarios, como la zona de Baix Ter (Galeano *et al.*, 1990).

En la figura 4.23, se puede observar como el manganeso se encuentra en su especie iónica Mn^{+2} , formando minerales sulfatados, bicarbonatados, óxidos y oxihidroxidos que se solubilizan en el acuífero del Baix Ter.

Las concentraciones de Ba se encuentran muy por debajo de los límites máximos recomendados para distintos usos, entre ellos el consumo humano ($<0.7 \text{ mg L}^{-1}$) (OMS, 2004). Los aportes de Ba al igual que el Fe y el Mn están ligados a sedimentos de origen marino, ya que es común que estos contengan cantidades de Ba en especies minerales sulfatadas.

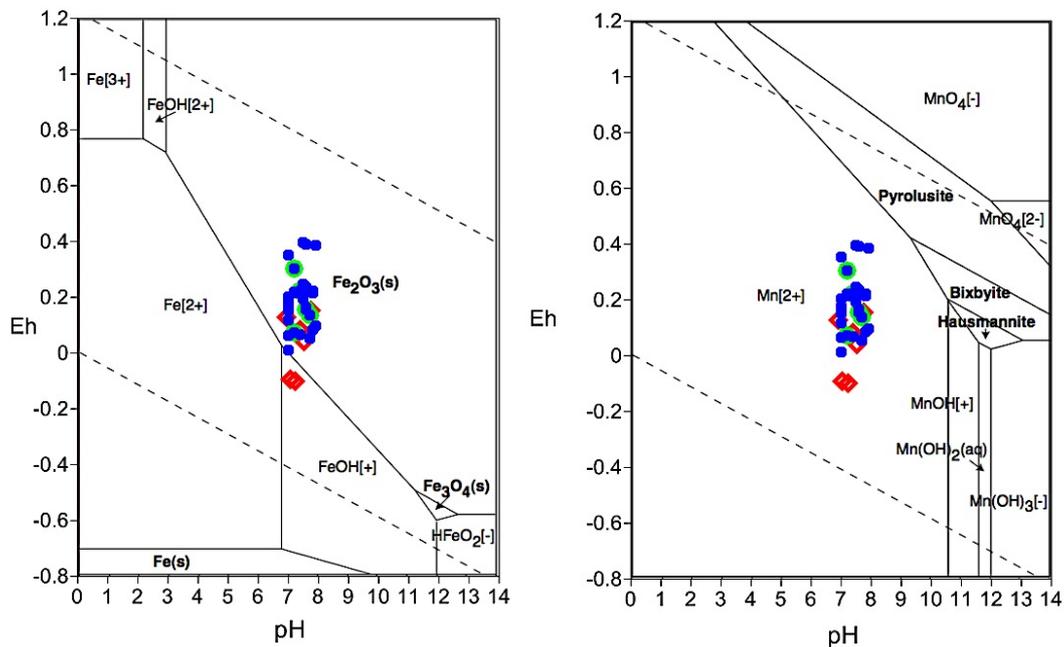


Figura 4.22: Diagrama de Eh-pH para Fe y Mn.

Una característica del Ba es que tiende a formar de manera muy débil minerales en el estado acuoso, tiene un potencial de solubilidad muy alto (Renau, 2010), es por esto que tiende a dispersarse en su forma iónica Ba^{+2} (Fig. 4.23) sin interactuar con el medio, de manera que suele trasladarse y permanecer mucho tiempo en el agua subterránea, en el caso del Baix Ter con concentraciones inferiores a 0.5 mg L^{-1} .

De acuerdo con el modelo de especiación mineral, el Al se encuentra en forma de oxihidroxidos $Al(OH)_4^-$ (Fig 4.23). Asociado a la influencia de las aguas marinas en la convivencia litoral del Baix Ter, su presencia y distribución se da únicamente en los años 2008 y 2009, posiblemente debido a efectos de prolongados tiempos de residencia del agua en el acuífero durante las épocas de sequía y la disminución de los flujos pizométricos.

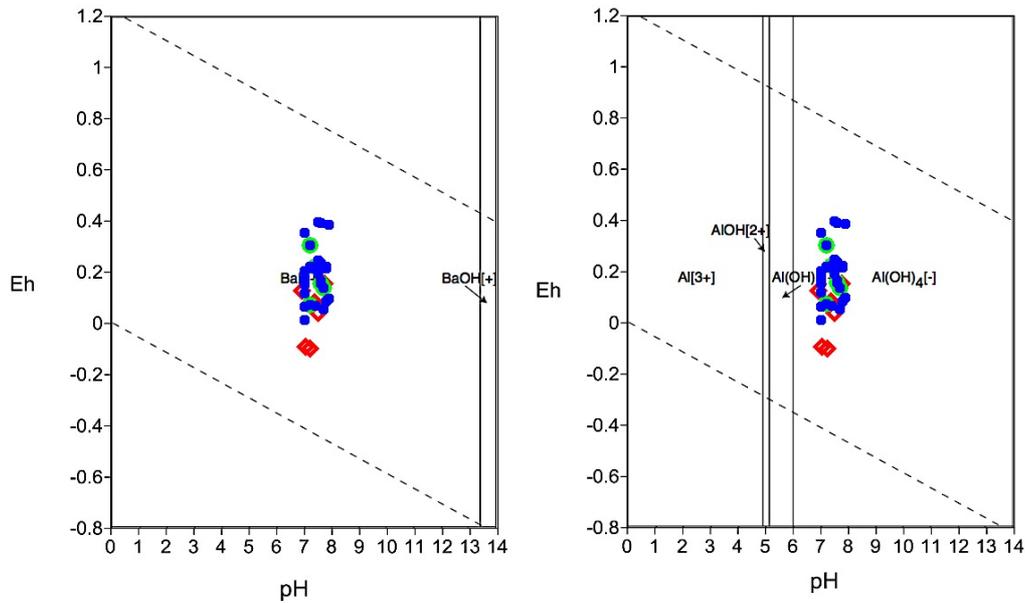


Figura 4.23.- Diagrama de Eh – pH del bario y aluminio en la zona de estudio.

IV.7.1 arsenico y su relación con el acuífero multicapa.

En un análisis basado en el modelo del perfil longitudinal en diferentes unidades del acuífero del Baix Ter (Fig. 4.4). Se puede observar que las unidades de las cuales se extrae el agua en los focos de contaminación de As, se encuentra entre las unidades 5 y 4 (Montaner, 2008).

Los pozos 17 y 23, están posicionados justo en la confluencia del final de la unidad 5 y continuación de la unidad 4. Ambos tienen una profundidad de extracción aproximada a 10 m, dichas unidades están formadas por depósitos detríticos los cuales asocian a facies fluviales, marina y palustres (Fig. 4.6) (ACA, 2006)

El área afectada por contaminación de As indica que la fuente de contaminación de As es puntual en el sitio 23 y sobre todo en el 17. Se propone que la contaminación por As, en la zona de Fontanilles, se debe a depósitos de sedimentos marinos, que forman parte del acuífero y del cual se extrae agua actualmente en los sitios 17 y 23 (Fig. 4.6).

Lo cual contrasta con algunos de los sitios de muestreo que rodean a éstos, como son el 1, 8, 20 y 22 (Fig. 4.18)(Tabla 4.2), los cuales se encuentran en los límites del área de contaminación por As. Dichos sitios extraen agua para el consumo humano de la zona del acuífero semi-confinado, a mayor profundidad, y por tanto de unidades acuíferas diferentes.

Esta circunstancia es similar a lo que ocurre en Bangladesh, donde las aguas de los acuíferos más superficiales de la cuenca de Brahmaputra, son las que presentan problemas por altos valores de As, mientras las más profundas suelen tener mejor calidad (Smedley & Kinninburg, 2002).

IV.7.2 Especiación del arsenico

Los resultados del modelo de especiación indican que el As se encuentra en las fases As (V) y el As (III), formando especies de óxidos (AsO_x) y oxihidroxidos (H_xAsO_x), los cuales son la fuente del arsénico en las aguas subterráneas de la zona de estudio (Tabla 4.5).

En cuanto a los valores de Eh y pH observados, posicionan el arsénico en un estado mineral $[\text{HAsO}_4]^{-2}$ y $\text{As}(\text{OH})_3$ (Fig. 4.24), como especie que domina el sistema. Lo que coincide con las especies de arsénico más abundantes del modelo hidrogeoquímico realizado (Tabla 4.5).

En el modelo de especiación, se puede observar un dominio de As (V), formando mayoritariamente $[\text{HAsO}_4]^{-2}$, el cual es muy reactivo en condiciones reductoras, en las cuales entra en un proceso de desorción solubilizando sus componentes, este mecanismo es muy común en acuíferos sedimentarios.

Resultados analíticos				Especies calculadas					
Sitio	Fecha	ppb As	molalidad $\times 10^{-7}$	As (5) $\times 10^{-7}$	As (3) $\times 10^{-x}$				
				HAsO_4^{-2}	H_3AsO_3	H_2AsO_3^-	HAsO_3^{-2}	H_4AsO_3^+	AsO_3^{-3}
17	2000	32	4.27	3.95	7.84E-19	3.59E-20	3.67E-24	5.49E-27	2E-29
23	2001	20.9	2.8	2.74	1.19E-20	1.42E-21	6.42E-25	5.46E-29	2.63E-29
17	2001	25.4	3.39	3.13	6.29E-19	2.87E-20	2.91E-24	4.39E-27	1.56E-29
17	2004	37	4.94	3.04	2.30E-15	1.34E-17	1.784E-22	1.29E-22	1.30E-28
17	2007	72	9.61	7.71	1.45E-16	2.13E-18	7.16E-23	3.25E-24	1.32E-28
23	2008	21	2.82	2.52	1.76E-17	3.31E-19	2.35E-23	5.07E-25	1.5E-28
17	2008	102	13.6	10.8	2.14E-16	3.1E-18	1.01E-22	4.75E-24	1.74E-28

Tabla 4.5: Modelo hidrogeoquímico del As en las aguas analizadas Baix Ter.

En los acuíferos del delta de Bengala y cuenca del río Brahmaputra, en Bangladesh y la India, en Rumania, EUA, China etc, se presentan ejemplos similares. Se trata de sistemas hidrogeológicos formados por sedimentarios jóvenes: Cuaternarios, Holoceno etc, enriquecidos en óxidos - oxihidroxidos de As que se solubilizan por condiciones reductoras, generando la contaminación de las aguas subterráneas (Smedley & Kinninburg, 2002).

Éstas características coinciden con las presentes en el delta del Baix Ter, cuyo entorno geológico influido por la confluencia del litoral Mediterráneo, generan las condiciones para presentar contaminación natural de As.

El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones de oxidación - reducción y el pH (Fig. 4.24) (Krainov *et al.*, 2007; Ryzhenko *et al.*, 2009). De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones, por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas.

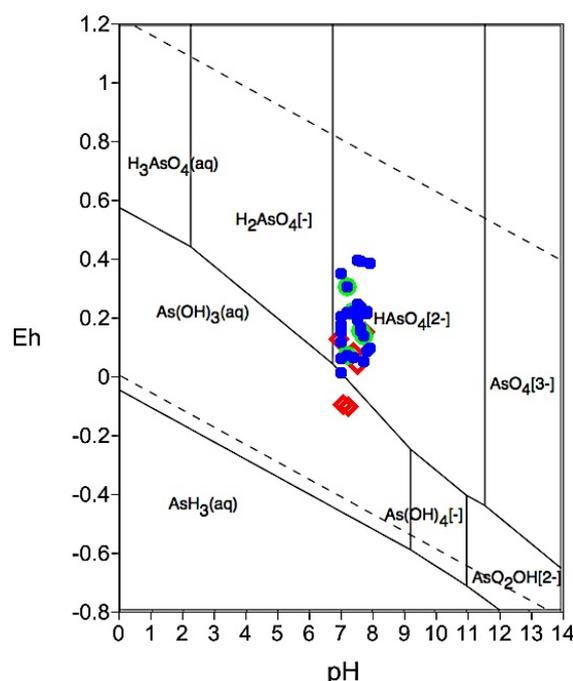


Figura 4.24: Diagrama de Eh-pH para el As.

Respecto al potencial REDOX de las aguas muestreadas la zona del Baix Ter, tiene una tendencia que fluctúa entre valores reductores, (-0.2 V) hasta valores débilmente oxidantes (0.4 V). Los valores oxidantes se presentan en la época más regular de lluvias, debido a la entrada al sistema de aguas meteóricas. Este comportamiento se presentó en los muestreos de los años 2009, 2010 y 2011, cuando el período de sequía se terminó.

Los valores reductores se encuentran asociados a los sitios 17 y 23, además de en la zona de proximidad litoral. Dicho estado reductor genera que el oxihidroxido (HAsO_4^{2-}) se disuelva, transfiriendo altas concentraciones de As a las aguas subterráneas (Figs. 4.18 y 4.19).

De igual forma existe la posibilidad de que el mismo sustrato que contiene As, contenga materia orgánica dispuesta en la génesis la unidad acuífera, generando condiciones de reducción en el foco de contaminación por arsénico.

La causa de las concentraciones de As en el acuíferos del Baix Ter, presenta evidencias de ser causado por depósitos de sedimentos, ricos en óxido y oxihidroxidos de arsénico, que son solubilizados por un proceso de desorción en ambiente reductor. Dichos sedimentos tienen un origen marino, probablemente palustre, en las zonas aledañas al sitio de muestreo 17.

IV.8 Intrusión marina

Debido a la proximidad de la línea de costa, se presenta una interacción entre las aguas del acuífero y las que provienen del mar, la intrusión marina es normal en acuíferos deltaicos como el del caso de estudio.

La mezcla de agua dulce y agua salada, genera que las condiciones hidrogeoquímicas cambien abruptamente, este salto de condiciones es bastante definido, debido principalmente a que ambas masas de aguas se resisten a mezclarse por estar a diferentes densidades, el agua de mar es mucho más densa que el agua dulce (Custodio y Llamas, 1983).

La influencia de la intrusión marina y los cambios asociados antes mencionados, generan alteraciones que podrían interferir con la detección de ciertos elementos específicos.

Los efectos de la interacción con aguas marinas, se presenta de manera más evidente en los puntos de muestreo 3, 4 y 13, en donde los efectos de mezclado y dilución de aguas subterráneas con aguas de origen marino, podrían estar generando un aumento en la actividad y movilidad de todos los componentes sensibles a las variaciones de las características oxidantes o reductoras (Puthiyasekar *et al.*, 2010).

Mediante un sencillo cálculo se puede conocer las proporciones de mezcla entre agua dulce y salada en la zona de estudio del Baix Ter, usando el ion cloruro por sus características conservativas. Con este cálculo se ha podido determinar que el porcentaje de mezcla en las zonas afectadas por la intrusión marina esta en torno a un 50% de media (Custodio y Llamas, 1983).

$$(\text{Cl}^-)_{\text{mezcla}} = (\text{Cl}^-)_{\text{a. Marina}} X + (\text{Cl}^-)_{\text{a. Dulce}} (1-X)$$

Donde:

$(\text{Cl}^-)_{\text{Mezcla}}$: Cloruros en el agua de mezcla de agua marina y dulce.

$(\text{Cl}^-)_{\text{A.Marina}}$: Cloruros en el agua marina.

$(\text{Cl}^-)_{\text{A.Dulce}}$: Cloruros en el agua dulce.

X: porcentaje de agua marina en la mezcla.

Las condiciones de aumento de dureza y un ambiente reductor en la zona de intrusión salina, hace que los valores de Mn y Fe, aumenten drásticamente en comparación con la zona de agua dulce, ya que generan una disolución de los abundantes óxidos de hierro y manganeso presentes en los sedimentos del delta.

El arsénico aparentemente no se ve influenciado por este fenómeno, ya que la tendencia natural sería aumentar en paralelo con el Fe y el Mn. Esto podría deberse principalmente a la composición de los sedimentos ricos en óxidos de As, solo se localizan en el sitio 17, donde la concentración de As en el agua es más alta, zona que no está afectada por la intrusión marina.

IV.9 Discusión

El sistema fluviodeltaico del Baix Ter está constituido por la interacción entre la parte final del sistema hidrológico continental de la cuenca del río Ter y el mar Mediterráneo. Dando lugar a un acuífero multicapa, formado por materiales de origen fluvial y sedimentos de origen marino

Las aguas del acuífero en su parte continental corresponden a un entorno sedimentario predominantemente calcáreo, por lo que las aguas analizadas corresponden a facies bicarbonatada-cálcica en la mayor parte de los sitios de muestreo. Mientras que en el área cercana a la influencia litoral del mar Mediterráneo, presentan una evolución hacia facies hidrogeoquímica bicarbonatada-magnésico-sódica en las zonas de transición y clorurada-sódica en áreas con clara influencia de la intrusión marina.

En el área de estudio se presentan de forma puntual concentraciones de As que superan los $10 \mu\text{gL}^{-1}$, las cuales incumplen los límites máximos permitidos para aguas destinadas al uso y consumo humano, recomendados por la OMS (2004) y lo reglamentado por el RD 140/2003.

El área afectada se encuentra en los municipios de Fontanilles y Gualta, que corresponde a los sitios de muestreo 17 y 23, donde se localiza un foco de altas concentraciones puntuales de As. La evidencia sobre el origen del As se explica mediante los procesos de interacción con formaciones litológicas del acuífero del Baix Ter:

- El As en el acuífero del Baix Ter es de origen natural, asociado a materiales detríticos que corresponden a facies fluviales y palustres marinas ubicadas en unidades estratigráficas a una profundidad aproximada de entre 8 y 10 m.
- Los depósitos de sedimentos de origen marino-palustre contienen formas minerales de óxidos (AsO_x), y oxihidroxidos (H_xAsO_x), que se solubilizan por la desorción de As generada por ambientes reductores en el acuífero. Donde las concentraciones de As están mayoritariamente como especies de As V y en menor medida de As III.

Existen evidencias de tres procesos que pueden influir en el estado reductor del acuífero y que generan la desorción de As:

- El contenido de materia orgánica en los sedimentos de origen marino en la zona próxima al foco de contaminación por As.
- Las generadas por la intrusión marina, la cual tiende a presentar un estado reductor.
- La actividad agrícola intensiva que se desarrolla ampliamente en la zona.

Los acuíferos en formaciones de tipo aluvial-palustre-marina, suelen ser reductores debido a la descomposición de materia orgánica compleja que conforma los sedimentos de origen palustre, por lo cual esta última es la causa más probable de las condiciones reductoras en el foco de contaminación de As en Fontanilles y Gualta.

Esta conclusión también explicaría el comportamiento del As ante las condiciones de sequía y la disminución de los flujos de circulación de agua en el acuífero del Baix Ter en el periodo 2007-2008:

- La disminución del flujo piezométrico generada por la sequía en el periodo 2007 – 2008, causó que los contenidos de As se focalizaran hacia los sitios 17 y 23, además de aumentar sus concentraciones máximas hasta $100 \mu\text{g L}^{-1}$, como resultado de un aumento del período de residencia del agua y la disminución del volumen del agua en el acuífero.
- Al regresar las lluvias normales en la zona de estudio, los niveles freáticos se recuperaron. Debido a esto las concentraciones de As bajaron, sin llegar a ser menores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, como resultado de períodos de residencia más cortos y por efecto de la dispersión en la dirección del flujo del agua subterránea.
- Por lo tanto, se concluye que en los sitios próximos al foco de contaminación de As en los sitios de muestreo 17 y 23, y que son: 1, 8, 9, 10 y 22. No se presentan las condiciones geológicas y/o hidroquímicas, para que se lleven a cabo los mecanismos de desorción de As de los sedimentos de origen marino, que se encuentran en los ya mencionados sitios 17 y 23.

En cuanto al quimismo en general de las aguas subterráneas de la zona estudiada en el Baix Ter, obedecen a los procesos modificadores causados por la intrusión marina:

- Los valores de conductividad presentan dos comportamientos diferenciados según la proximidad a la costa y la intrusión marina. En la parte continental, la media de valores de conductividad es de $650 \mu\text{S/cm}$, mientras en la zona de intrusión marina los valores sobrepasan los $10.000 \mu\text{S/cm}$.
- La intrusión marina tiene efectos de aproximadamente unos 2 Km hacia el interior del continente, siendo más evidente en los sitios 1, 4 y 14.
- Además del As, en el acuífero del Baix Ter se presentan concentraciones traza de Al, Fe, Ni y Mn, los cuales sobrepasaban los límites máximos permitidos para el uso y consumo humano, establecidos en el RD 140/2003 y las recomendaciones de la OMS (2004).
- El Fe y Mn están presentes en concentraciones de forma geográficamente extendida en la mayoría de sitios de muestreo, en las campañas analizadas en el periodo 2000 – 2011.

Dicha situación es atribuible a sedimentos de origen marino, presentes en un sustrato ampliamente distribuido por el acuífero del Baix Ter, sobre todo en la unidad hidrogeológica más superficial.

– El Al y Ni, estaban presentes en concentraciones puntuales, de forma irregular durante en el periodo 2000 – 2011. Tanto el Al como el Ni, se encontraban en los sitios de muestreo cercanos a la costa, dichas concentraciones se deben a la influencia de la intrusión marina.

La contaminación natural de As en el acuífero del Baix Ter, se debe básicamente al contacto de la zona de extracción de agua subterránea con un estrato sedimentario de origen palustre-marino, rico en óxidos e hidróxidos de As y condiciones reductoras. Los procesos de variación y dispersión en las concentraciones de As están directamente influidos por el volumen y flujo de agua en el acuífero, por lo que las variaciones en el régimen pluviométrico, inciden directamente tanto en la distribución como en la magnitud de las concentraciones de As en el acuífero de estudio.

Capítulo V.- RIBES DE FRESER (VALL DE RIBES)

V. 1 Marco Geográfico

La zona de estudio se localiza en el valle del río Freser, que forma parte del sector occidental de la Cordillera Pirenaica Catalana, en el extremo Noreste de la comarca del Ripollès, entre los valles de Camprodon y de La Cerdanya (Fig. 5.1). La zona se caracteriza por elementos paisajísticos de alta montaña, con alturas que van desde los 700 hasta superar los 2.000 m.s.n.m., configurando unas formas de relieve en que se suceden los picos y un conjunto de profundos valles por los que circulan, debido a los grandes desniveles, cursos de agua de carácter torrencial. En estos valles se localizan los principales asentamientos urbanos, los cultivos de secano y una limitada ganadería, que caracterizan la mayor parte de la actividad humana, aunque en los últimos tiempos la dedicación principal es el turismo estacional.

En la Cuenca del Alto Ter, y en el entorno de Ribes de Freser, estos valles se estructuran en tres subunidades: el valle alto del Freser al Norte, el valle del Rigat al oeste y el valle del Segadell al este. El área de estudio está formada por seis municipios: Ribes de Freser, Campelles, Pardines, Planoles, Queralbs y Toses. Para centrar el área de estudio, se ha tomado como referencia la población de Ribes de Freser, la cual se encuentra a una altitud de 912 m.s.n.m.

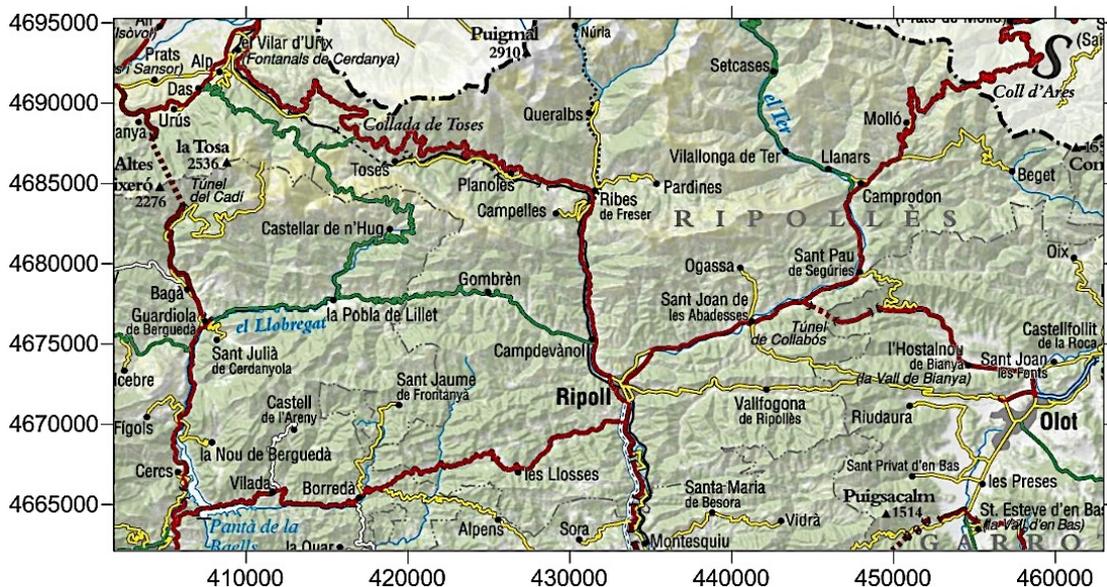


Figura 5.1: Topográfico de la Zona del Cuenca Alta del Freser y Ter (Ribes).

El clima en esta zona es templado de montaña, con un régimen de lluvias abundantes y continuas todo el año. La precipitación media anual de la zona de estudio oscila de 950 mm a 1200 mm, y según el Índice de Thornthwaite (que se basa en la evaporación y en el

balance de vapor de agua), el clima es de tipo húmedo (B2) en la mayor parte del municipio. La temperatura anual varía entre 12°C en el fondo del valle del Freser y 6°C en las zonas más elevadas topográficamente, como el Taga (2.039 m.s.n.m) y el pico Cornador (1.793 m.s.n.m).

La vegetación es de tipo mediterráneo de montaña, en la que destacan el pino rojo, robles de hoja grande, hayas y fresnos. La existencia de esta densa red fluvial con caudales importantes la mayor parte del año históricamente ha favorecido la instalación de actividades industriales.

Además, permitió la producción de energía eléctrica en un gran número de centrales hidroeléctricas que sostuvieron el desarrollo industrial del siglo XX y la instalación de empresas textiles cuenca abajo. Las principales industrias de la zona fueron las metalúrgicas, que aprovechaban las minas que existían en la zona, generando gran cantidad de fraguas. También ha tenido especial desarrollo la industria textil, que juntamente con industrias papeleras y más recientemente industrias de plástico, componen una actividad industrial muy potente en toda la región.

Actualmente, la buena calidad de un manantial de la zona, ha propiciado la instalación de una empresa embotelladora de agua mineral al sur de Ribes de Freser: Aigües de Ribes.

Hoy en día el principal valor paisajístico de la zona, se centra en sus características ecogeográficas de montaña, donde los bosques de caducifolios dominan el paisaje y dan lugar a escenarios que generan una importante demanda turística, tanto en los meses de verano, como en invierno. La nieve hibernal introduce en la zona un atractivo especial para los deportes de invierno en múltiples instalaciones instaladas para su aprovechamiento.

V.2 Geología y geomorfología

El área de estudio se encuentra en la gran unidad del Pirineo Oriental, donde se localiza la zona conocida como el Valle de Ribes (Fig. 5.2). En esta zona existe una potente masa de filitas y esquistos de grado metamórfico elevado, con intercalaciones de calizas atribuidas al Cámbrico y Ordovícico inferior, las cuales descansan sobre ortogneises a los que se atribuye una edad precámbrica.

Entre esta serie se encuentran materiales intrusivos volcánicos de carácter granitoide que están en contacto con niveles calcáreos en zonas de mayor altitud de la zona (Bench *et al.*, 2012; Ruiz-Cacho *et al.*, 2008).

La actividad fluvial del Ter ha formado depósitos cuaternarios de gravas y arenas, sedimentos modernos localizados en las llanuras de inundación del río Ter. La secuencia litológica de esta zona se compone de una serie de unos 1200 m de edad Cambro-Ordovícica (Fig 5.2 y 5.3). Esta serie está compuesta por una alternancia de areniscas y esquistos, también se encuentran intercalaciones de rocas volcánicas y piroclásticas, y la presencia de diques de 10 a 15 cm de anchura dentro de los sedimentos subyacentes. Las rocas volcánicas contienen feldespatos, anfíboles e ilmenita, y presentan un grado de metamorfismo equivalente a la facies de esquistos verdes (Guitard, 1970).

La geoquímica de las rocas volcánicas, se estudia tomando como base los elementos inmóviles en los procesos de metamorfismo y alteración. Según el diagrama realizado por Winchester & Floyd, en el 1977, las rocas volcánicas de esta zona corresponden a basaltos, andesitas riocitas y riolitas, destacando su carácter sub-alcalino. En estudios anteriores se han observado gneises leucocráticos, carbonatos, esquistos, filitas y se pueden encontrar como intercalaciones en las ritmitas.

Los gneises leucocráticos tienen un espesor de 100 a 200 m, y están formados por feldespato potásico y albita con matriz de cuarzo-feldespato-moscovita (Santanach, 1972). También se encuentran intercalaciones de mármoles y dolomías de 10 m de espesor, cerca de la base y en la parte superior de la serie. Hay niveles de ritmitas (con altas concentraciones de moscovita y clorita), discontinuas, de 10 m de espesor.

En la parte superior de la serie se encuentran filitas negras con un espesor de 20 m, compuestas de cuarzo y moscovita con carbonatos y pirita. Los materiales que constituyen el límite superior de la serie son limolitas y ritmitas ricas en cuarzo – moscovita.

Las intercalaciones de carbonatos, filitas negras y depósitos piroclásticos sugieren que la serie es el resultado de la sedimentación marina, en un ambiente inestable cercano a la costa. Esta sedimentación estuvo influenciada por el vulcanismo que se dio en la zona, y se observa como disminuye hacia la parte superior de la serie (Fig 5.3). Los materiales más recientes que corresponden a los depósitos aluviales del Ter y Freser, son depósitos de cantos, arenas y lutitas del Holoceno (tiempo geológico comprendido aproximadamente entre 11000 años hasta la actualidad).

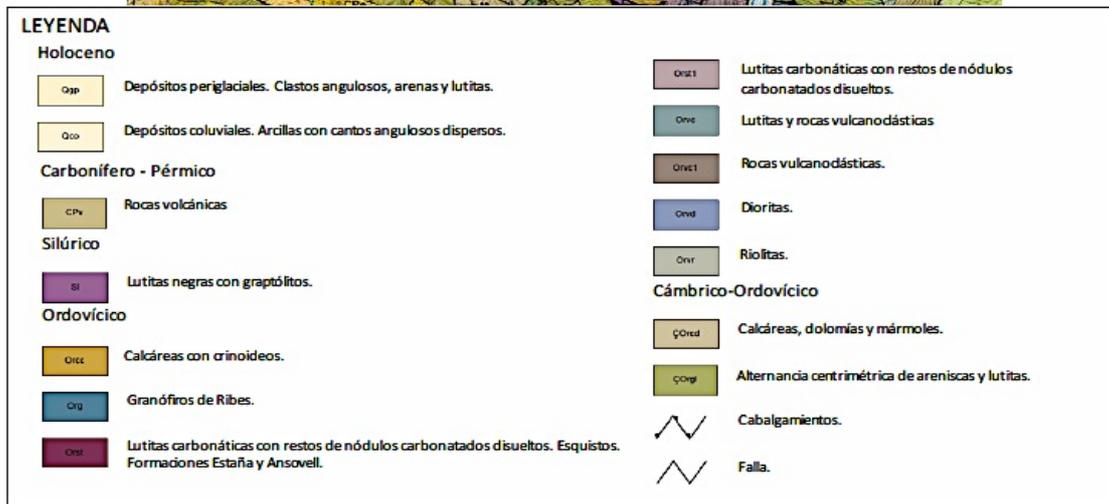
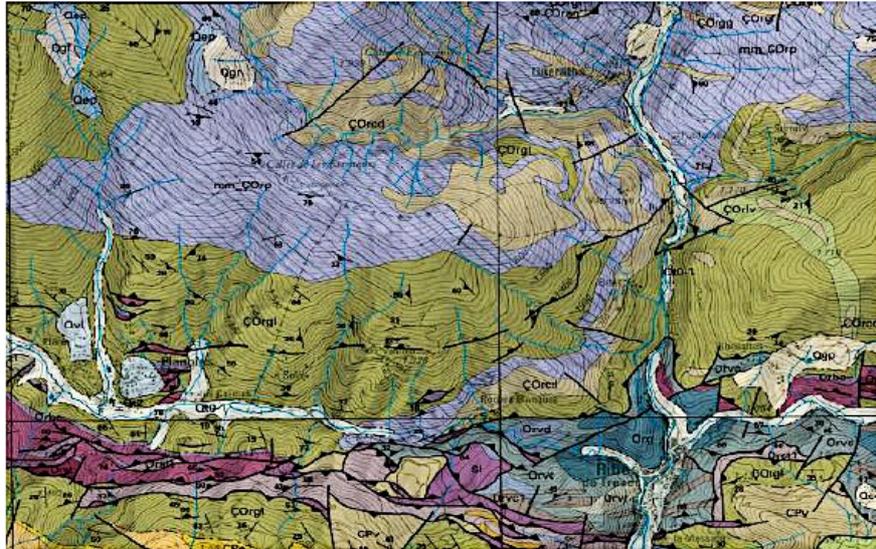


Figura 5.2: Geología del área de del Cuenca Alta del Freser y Ter (Ribes).

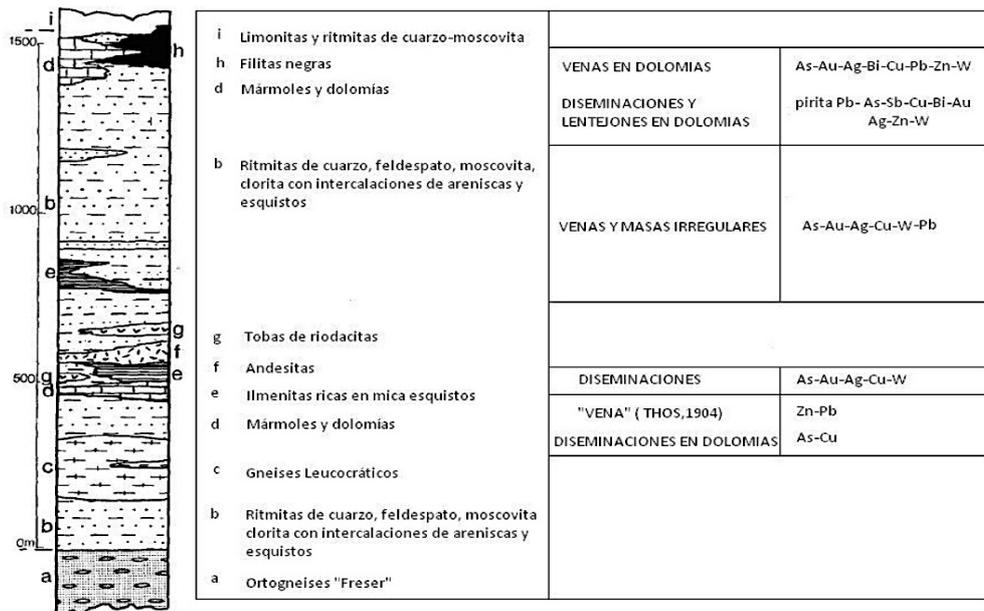


Figura 5.3: Serie estratigráfica del área de estudio (Ayora, 1986).

V.2.1 Marco metalogenético

Antiguamente en la zona de estudio habían existido hasta 103 minas, de las cuales, 43 estaban situadas en el término de Queralbs. De estas minas se extraían menas de arsénico, hierro, amianto, cobre, plomo y carbón. Para poder realizar el mapa metalogenético, se han recopilado datos de 3 fuentes diferentes con evidencias de mineralizaciones en la zona (Ayora y Casas, 1986; IGME, 1972; Mata, 1981). En total se han situado 61 puntos con antiguas minas, indicios mineros y mineralizaciones (Fig. 5.4).

En la zona se encuentra oro, arsénico y disseminaciones de minerales de Cu-W, en los esquistos. Y lentejones de pirita con paragénesis de Pb-As-Au-(Bi-Ag-Cu-Sb-Zn-W) en las dolomías, intercaladas en una serie de alternancias de esquistos cuarzo-feldespáticos y capas de material volcánico. En principio, no se encuentra relación directa entre las rocas volcánicas y las mineralizaciones, tanto desde el punto de vista de su morfología, composición mineral y alteraciones, como con las facies sedimentarias (Grande, 1980).

También se encuentran paragénesis de As-Au-Bi-Cu-Pb-Sb-Zn-W formando venas, asociadas con ritmitas, riocacitas y carbonatos.

Según el mapa metalogenético del IGME, (1973) (Fig. 5.4), se encuentran mineralizaciones filonianas en relación a zonas de cizalla y removilización de mineralizaciones tipo sedex. Las principales menas presentes en la zona de Ribes de Freser son de Sb, As y Bi. El quimismo de estas menas corresponde a sulfuros y combinaciones afines, y la ganga es mayoritariamente silicatada. En cambio en la zona de Queralbs se observa como las menas dominantes contienen As y otros elementos como Au, Ag, y Cu, de las cuales en anteriores siglos se extraía oro. Debido a su explotación, es posible que las aguas subterráneas de la zona se encuentren enriquecidas en estos elementos y en particular en arsénico (Tabla 1).

Según los datos de Mata (1981), las mineralizaciones que se encuentran en esta zona son las siguientes:

En el término de Pardines hay dos puntos donde se encuentran diferentes mineralizaciones:

- Els Sargantalls: se encuentran filones de arsenopirita en mármoles.
- Collada Verda: se hallan filones de esquistos, arsenopirita, estibina.

En el término de Queralbs hay muchas mineralizaciones, que se explotaron en los pasados siglos, las principales son:

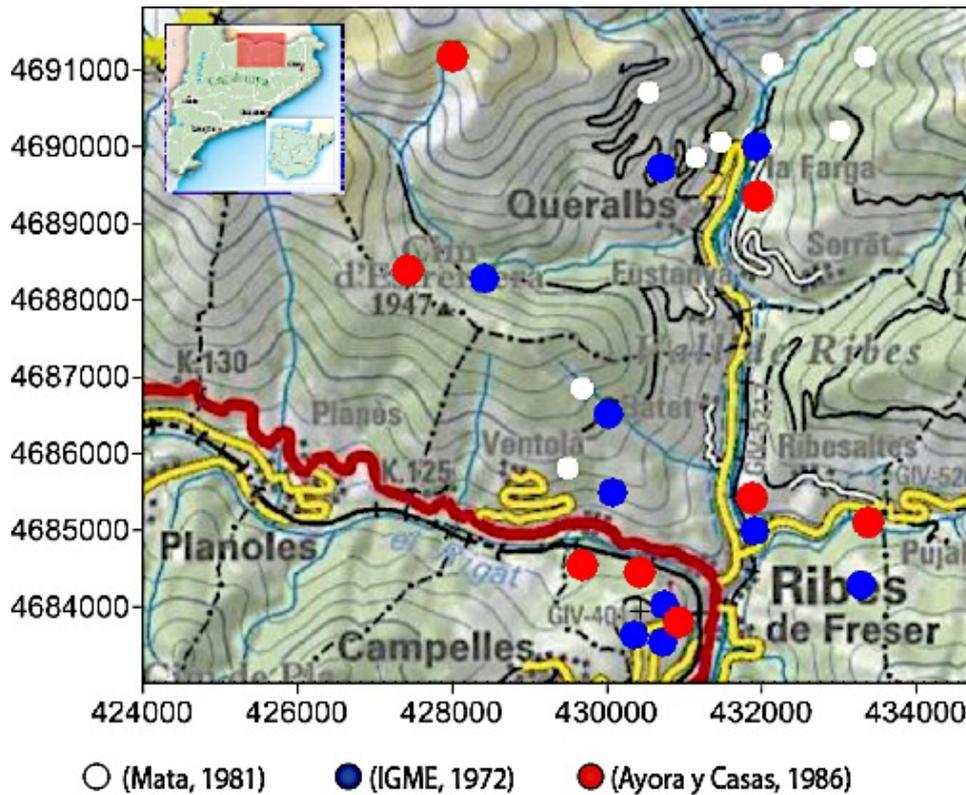


Figura 5.4: Localización de evidencias de mineralizaciones según (Ayora y Casas, 1986; IGME, 1972; Mata, 1981).

- Mina Saragossa: las mineralizaciones más destacadas son de arsenopirita y galena.
- Mina de Sant Joan: la mineralización principal es de galena.
- Pla de Maonella: se hallan filones de esquistos, arsenopirita, cuarzo.
- Can Constans: se encuentran mineralizaciones de arsenopirita, piritita y cuarzo.

En el término de Ribes de Freser se encuentra un gran número de mineralizaciones:

- Ventolà: indicios de hematites y goethita.
- Can Conill: Las mineralizaciones más destacadas son de arsenopirita y piritita.
- Can Roset: se encuentran mineralizaciones de arsenopirita, estibina, entre otras.
- Mina de Zenc: las mineralizaciones son de esfalerita, arsenopirita, cuarzo.
- Roques Blanques: los minerales destacados son la estibina y arsenopirita.
- Can Bac: se hallan filones en areniscas, de estibina y arsenopirita.
- Sant Antoni: los minerales encontrados son la arsenopirita, estibina, calcopirita.
- Cementiri: los minerales más abundantes son la arsenopirita, piritita y cuarzo.

Por último, según Ayora (1981), en la zona de Ribes de Freser, se pueden distinguir diferentes mineralizaciones: mineralizaciones de bismuto-antimonio sin arsénico, mineralizaciones de antimonio sin arsénico ni bismuto y mineralización de arsénico (arsenopirita, piritita, pirrotina y calcopirita).

V.3 Hidrogeología

La zona de estudio forma parte de la cuenca alta del Ter y el Freser, por lo que la hidrología superficial se encuentra marcada por una gran cantidad de escurrimientos, perennes e intermitentes con grandes pendientes.

Las épocas de mayor caudal están influenciadas por dos fenómenos meteorológicos, el deshielo de la masa de nieve durante la primavera y en otoño, por la época de lluvias, que alimentan al Río Ter, el cual baja de norte a sur y posteriormente hacia el este recorriendo 208 km hasta el mar Mediterráneo, formando una cuenca de 3010 Km².

V.3.1 Masa de agua de la Cuenca Alta del Ter y Freser

La masa de agua del Alt Ter, limita al Este con la fosa Neogena de la Cerdanya, al oeste con la falla de Oix-Marialles, al sur con el límite comarcal del Ripollès y al Norte con el parteaguas en la frontera con el estado francés. Se trata de una zona alargada que en su conjunto mide unos 35 km de longitud, por unos 15 km de ancho.

Ubicada en la zona del Pirineo Axial, a caballo entre la depresión del Empordà y el valle de la Cerdanya, presenta el dominio de una litología carbonatada con una menor presencia de litologías graníticas, paleozoicas y aluviales.

En el área se conforman una serie de acuíferos, los cuales en su mayoría tienen sus límites en fallas, enclaves o contactos discordantes de origen tectónico.

Las características hidrogeológicas dominantes en la zona son de acuíferos libres, pero dando lugar a dos ámbitos de comportamiento hidráulico distinto: un acuífero fisurado, el cual está presente en la zona de mayor altitud y un acuífero aluvial en las zonas de los valles intermontanos (ACA, 2004).

V.3.1.1 Acuífero fisurado

El acuífero fisurado, constituido por un conjunto de materiales calcáreos y silíceos clásticos, con una potencia de 2000 m. Estos materiales se caracterizan por su baja permeabilidad, con valores entre 0.01-0.36 m/d, y su coeficiente de almacenamiento es de 0.1%.

Las formaciones que dan lugar al entorno de acuífero fisurado, son los materiales calcáreos devónicos de Moixeró-Llobregat y afloramientos del cámbrico-ordovícico, consistentes en las formaciones Canavelles y Jújols.

No se dispone de datos oficiales sobre la evolución piezométrica del acuífero fisurado, de forma general se estima que el nivel piezométrico oscila entre un 10 y un 40%, variando en función de estacionalidad, las extracciones y la geología del sistema fisurado (ACA, 2006)

V.3.1.2 Acuífero aluvial

El acuífero aluvial del Río Freser constituye un acuífero de pequeñas dimensiones formado por materiales detríticos, con una permeabilidad que oscila entre 1 y 1.000 m/d, y un coeficiente de almacenamiento del 20%. Estos materiales están sedimentados en la llanura de inundación y se organizan formando terrazas fluviales. Los límites del acuífero aluvial son irregulares y dependen en gran parte de la orografía de los valles fluviales que hay en la zona de estudio. Este tipo de acuífero tiene gran importancia en las zonas altas de los cursos fluviales para conservar los caudales de base.

Debido a la ausencia de puntos de control, es difícil estimar la piezometría de este acuífero aluvial, en el ficha de caracterización de la masa de agua, publicada por el ACA en 2006, se toma como referencia el nivel de la zona no saturada, la cual está en una franja que va de 1 a 5 metros de profundidad, y que depende de la topografía y la potencia de la formación aluvial a lo largo del valle. De forma general, se estima que el nivel piezométrico del acuífero aluvial puede variar un 2.6 % según la estacionalidad y las extracciones (ACA, 2006).

V.3.2 Áreas de recarga y descarga

El acuífero aluvial se conecta con el curso predominantemente influente del Río Freser (ACA, 2006).

- Recarga natural: Por infiltración de agua de lluvia.
- Zonas de recarga: La zona de recarga se encuentra en las zonas más altas en los materiales cambro-ordovícicos, así como sobre los depósitos aluviales.
- Zonas de descarga: En fuentes naturales, y en los ríos Ter, Freser y los ríos de les Lloses y Vallfogona, que son afluentes del sistema Ter-Freser.

V.4 Hidrogeoquímica

V.4.1 Inventario de sitios de muestreo

El estudio de la contaminación por arsénico de la zona se ha iniciado con el inventario de diversos sitios de muestreo (Fig. 5.5; Tabla 5.1) utilizados por la ACA, datos de Flavia Ruggieri (investigadora del Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica.) y los datos tomados en el campo para este trabajo.

Durante la campaña de muestreo, se recolectaron agua de 10 surgencias entre fuentes naturales y aguas provenientes de minas abandonadas en los sitios: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 13. De igual forma se obtuvieron 4 muestras localizadas en escorrentías superficiales, en las proximidades de las áreas de influencia de minas abandonadas: La Humildad, Yellas y La Replica (sitios 18, 19, 20 y 21).

Para completar el estudio se recolectaron 4 muestras en el cauce de los Ríos Freser y Núria (sitios 14, 15, 16 y 17), además de forma paralela, se muestreo la red de agua domiciliaria en 2 puntos en la zona de Ribes, en los sitios 1 y 2. Logrando abarcar un área de 48 km², la mayor densidad de puntos de muestreo se localizó al norte del valle de Ribes, en las áreas de Queralbs, Ventolà y la Serra Estremera, pero dentro de la cuenca del Vall de Ribes.

V.4.2 Clasificación de las aguas según sus componentes mayoritarios

El estudio hidrogeoquímico se ha realizado mediante la interpretación conjunta e integrada de los diferentes métodos de tratamiento de datos, aplicados a los resultados obtenidos en el análisis de las muestras. Las muestras analizadas presentan pH de carácter neutro con una cierta tendencia alcalina, con valores entre 7,07 a 8,5. La presencia de pH alcalinos es debida a la disolución de los carbonatos que hay en la zona de estudio, enriqueciendo las aguas con los iones mayoritarios HCO₃⁻, Ca²⁺, y Mg²⁺.

Se han realizado una serie de tratamientos estadísticos y diagramas con el fin de analizar el conjunto de datos. Para el estudio de los elementos mayoritarios se han utilizado los diagramas de Piper Hill Langelier (Fig. 5.6). A partir de este grafico se pueden establecer tres tipos de facies hidroquímicas: aguas bicarbonatadas cálcicas (HCO₃⁻ Ca²⁺), aguas bicarbonatadas cálcicas (magnésicas) HCO₃⁻ Ca²⁺ (Mg²⁺) y aguas bicarbonatadas (sulfatadas) cálcicas HCO₃⁻ (SO₄²⁻) – Ca²⁺.

Interpretando los datos obtenidos, las facies hidroquímicas que se presentan en la zona son:

A) Facies bicarbonatada cálcica

Este grupo es el más abundante, y corresponde a aguas meteóricas que se han infiltrado y con tiempos de residencia reducidos. Se localizan tanto en pozos, como en surgencias.

Las muestras correspondientes a esta facies son: 2, 4, 6, 7, 11, 12, 14, 15 y 16

Las muestras restantes muestran una tendencia a facies HCO₃⁻ Ca²⁺ (Mg²⁺) o HCO₃⁻ (SO₄²⁻) – Ca²⁺.

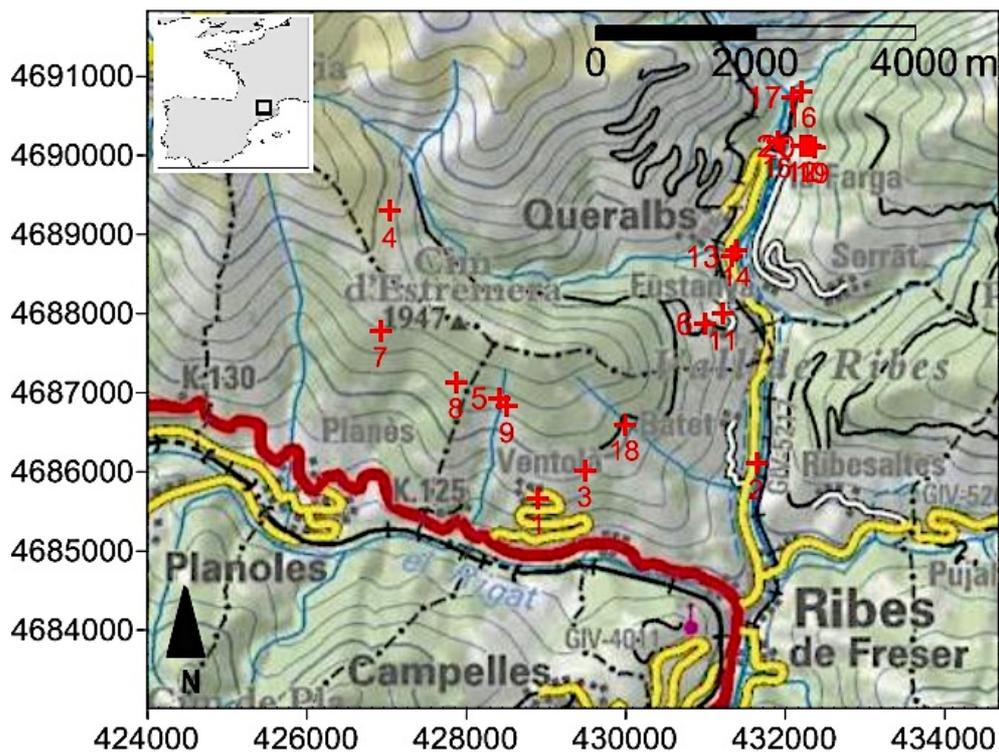


Figura 5.5: Sitios de muestreo en la zona de Ribes de Freser.

Num	Toponim	X	Y
1	Xarxa de Ventolà	428901	4685667
2	Captació Camp Gran	431643	4686105
3	Font de la Devesa de Mestres	429491	4686013
4	Font de la Vaquerissa	427045	4689292
5	Font de Les Jagudes	428416	4686931
6	Font de Vernit	430991	4687870
7	Font del Corral Blanc	426924	4687777
8	Font Freda	427875	4687133
9	Font Gran	428515	4686824
10	Mina Humildad	432316	4690114
11	Mina La Replica	431221	4687992
12	Mina Yellas	432208	4690120
13	Riu de Tosa (Mina Zaragoza)	431325	4688721
14	Riu Freser II	431393	4688795
15	Riu Freser	431902	4690176
16	Riu Freser	432210	4690808
17	Riu Núria	432100	4690738
18	Torrent de la Fernanda	429988	4686597
19	Torrent del Forn	432367	4690105
	Torrent Forn abans M.		
20	Humildad	432279	4690115
	Torrent Forn despres M.		
21	Humildad	432219	4690113

Tabla 5.1: Coordenadas UTM de los sitios de muestreo.

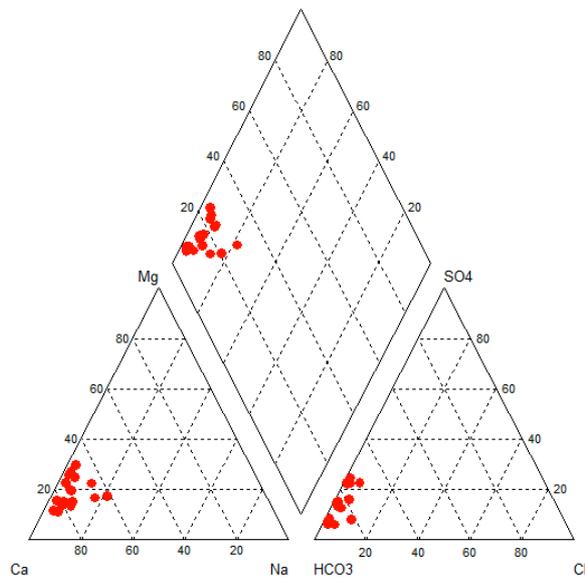


Figura 5.6: Diagrama de Piper Hill Langelier para las aguas muestreadas.

A.1) Facies bicarbonatada cálcico- (magnésica)

Esta facies es la menos abundante de la zona. Debido a un mayor tiempo de residencia en el acuífero y a un mayor contacto con la litología del terreno.

Las muestras correspondientes a esta facies son: 3, 5, 8, 9, 15, 16

A.2) Facies bicarbonatada (sulfatada)- cálcica

Esta facies es la segunda más abundante de la zona, y se trata de aguas que han entrado en contacto con las mineralizaciones de sulfuros dominantes en la zona. La oxidación de estos sulfuros ha dado como resultado mayores contenidos en sulfatos de estas aguas. También se pueden correlacionar con la presencia de antiguas minas.

Las muestras correspondientes a esta facies son: 4, 12, 17, 20 y 21.

En el área de estudio se observa cómo se cumple la secuencia química, de agua de reciente infiltración. Un ejemplo de este tipo de agua es la muestra 7, la cual presenta una CE baja (61 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y baja mineralización (con concentraciones de HCO_3 de 30.3 ppm y Ca de 8.22 ppm).

Los diagramas de Stiff permiten reflejar de forma muy gráfica la composición química de un agua respecto a sus iones mayoritarios. Lo cual permite visualizar los diferentes tipos de aguas y su grado de mineralización. Se compone de tres ejes horizontales, donde se relacionan cationes y aniones con valores en meq/L. La distribución de los aniones y cationes puede variar, pero no los pares establecidos entre los cationes y aniones: $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ y $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$. La distribución de los ejes del diagrama de Stiff realizados en el estudio son los propuestos por Custodio, (1996). Se han colocado todos los diagramas de Stiff de las muestras analizadas (Fig. 5.7) sobre un mapa topográfico, utilizando los programas AQUACHEM™ y SURFER™. Se observa como todos los diagramas presentan una elevada concentración de bicarbonato y de calcio, aunque hay muestras que presentan concentraciones significativas de sulfatos y magnesio, pero en menor proporción. A partir de este mapa se pueden establecer los tres tipos de facies hidroquímicas, coincidentes con los determinados en el diagrama de Piper: aguas bicarbonatadas cálcicas ($\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$), aguas bicarbonatadas cálcicas (magnésicas) $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} (\text{Mg}^{2+})$ y aguas bicarbonatadas (sulfatadas) cálcicas $\text{HCO}_3^- (\text{SO}_4^{2-}) - \text{Ca}^{2+}$.

En las aguas de facies bicarbonatadas cálcico - magnésicas se ha estudiado la concentración de cloruros (Tabla 5.2), y se ha observado que su contenido en este ión es mayor que la del resto de muestras de otras facies, lo cual se puede interpretar como que han tenido un mayor tiempo de residencia en el acuífero. Por tanto, refuerza la hipótesis de que esta facies corresponde a aguas con un mayor tiempo de residencia y que han adquirido una mayor concentración de magnesio.

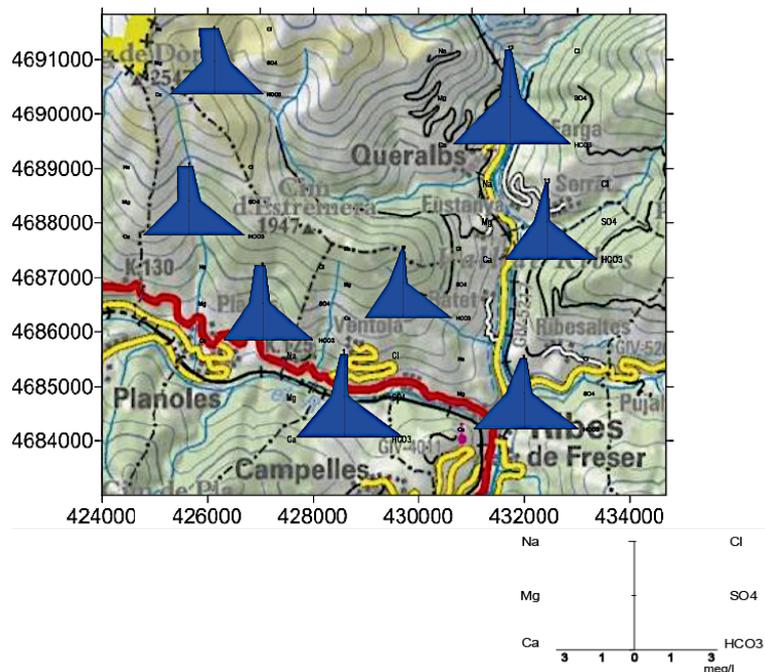


Figura 5.7: Diagramas de Stiff muestran la evolución de las aguas muestreadas.

Num Toponim	HCO3	SO4	Cl	Ca	Mg	Na	K
1 Aigua de Ventolà		4.3	2.6	21.58	3.51	1.89	0.28
2 Captació Camp Gran	107.4	12.8	2.5	32.49	6.94	2.76	0.47
Font de la Devesa de							
3 Mestres	100.2	7.4	1.0	24.53	6.57	1.42	0.03
4 Font de la Vaquerissa	12	3.0	0.6	3.61	0.61	1.45	0.22
5 Font de Les Jagudes	75.9	5.7	5.5	19.92	3.17	2.04	0.12
6 Font de Vernit	184.7	11.2	2.6	51.73	11.20	1.94	0.23
7 Font del Corral Blanc	30.3	4.8	1.2	8.22	1.24	2.45	0.27
8 Font Freda	51.7	6.1	1.5	13.02	2.71	2.97	0.71
9 Font Gran	122.8	6.6	1.4	36.64	4.19	1.62	0.61
10 Mina Humildad	87.27	20.17	0.95	28.28	3.41	3.98	0.47
11 Mina La Replica	199.6	10.0	2.9	54.09	9.98	2.46	0.24
12 Mina Yellas	56.95	13.3	0.49	19.22	2.26	1.65	0.29
Riu de Tosa (Mina							
13 Zaragoza)	69.5	9.45	0.64	21.38	2.37	1.94	0.3
14 Riu Fresser	59.2	7.21	0.91	17.57	2.01	2.19	0.37
15 Riu Fresser	51.41	11.54	0.7	17.66	1.81	1.52	0.25
16 Riu Fresser	55.46	7.89	0.58	17.17	1.97	1.37	0.45
17 Riu Núria	44.46	10.4	0.88	14.9	1.52	2.11	0.38
18 Torrent de la Fernanda	159.3	9.5	1.4	41.66	9.69	1.79	0.17
19 Torrent del Forn	94.13	24.53	1.11	35.17	2.86	1.78	0.66
Torrent Forn abans M.							
20 Humildad	100.6	23.07	1.09	35.87	2.81	2.87	0.57
Torrent Forn despres M.							
21 Humildad	97.51	23.94	1.03	35.28	2.85	2.72	0.5
Media	88.02	11.09	1.511	26.19	3.985	2.139	0.36143
Max	199.6	24.53	5.497	54.09	11.2	3.98	0.71
Mn	12	2.956	0.49	3.605	0.611	1.37	0.03

Tabla 5.2: Valores para los componentes mayoritarios en Ribes de Freser (Vall de Ribes).

V.5 Resultados del análisis las variables hidrogeoquímicas

V.5.1 Conductividad Eléctrica

Al ser un acuífero de montaña, las aguas presentan una baja mineralización con conductividades que no sobrepasan los 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con una media de 144 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que la hace potencialmente disponible para la mayoría de los usos potenciales (ACA, 2005; UNESCO, 2012).

Las conductividades más destacadas se encuentran en el norte del valle de Ribes, en la zona de Fustanya y Queralbs, posiblemente debido a la mineralización de alguno de los muchos filones que se encuentran diseminados por la zona de estudio (Fig. 5.8)(Tabla 5.2)(ACA, 2005).

V.5.2 Estado Oxidación – Reducción y pH

Los valores de pH son ligeramente básicos, en torno a 8, sin elevarse significativamente en casi toda la zona de estudio.

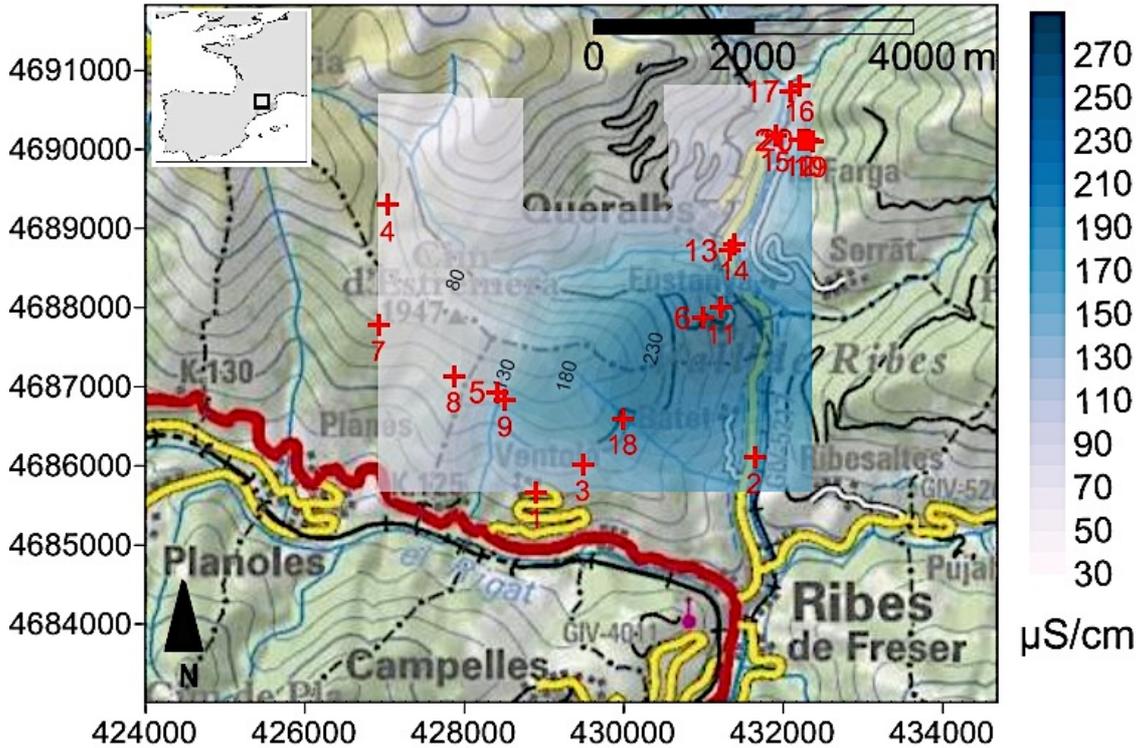


Figura 5.8: Distribución geográfica de la conductividad, de las aguas.

El estado de REDOX, sí que está presente en un rango más amplio, ubicándose áreas del acuífero con agua oxidante, en la zona de Baret con 0.248 V y áreas más reductoras en el valle, hacia las toponimias de Ventolà, Planoles y Campelles (Fig. 5.9)(Tabla 5.2). En el área de Baret, en el sitio 18, se observa un fuerte aumento de las condiciones oxidantes, situación que se presenta debido al dominio de aguas meteóricas de reciente infiltración o aguas superficiales (Custodio y Llamas, 1983).

V.5.3 Bicarbonato

Las concentraciones promedio de entre 40 y 150 mg L^{-1} , del ion bicarbonato, se deben principalmente al material geológico presente en el acuífero. Los valores más elevados, 190 mg L^{-1} , se presentan de forma de aumento pronunciado en la parte de Queralbs, al norte del valle del Ribes, sitios 6 y 11, coincidiendo geográficamente con las conductividades más altas en la zona (Fig 5.10)(ACA, 2005).

V.5.4 Cloruro

El ion cloruro está en concentraciones muy bajas, una media de 1,5 mg L^{-1} , con pequeños aumentos en las áreas de valle de Ribes, sin que lleguen a sobre pasar los 5 mg/l , lo cual no excede los máximos permitidos para agua potable RD 140/ 2003.

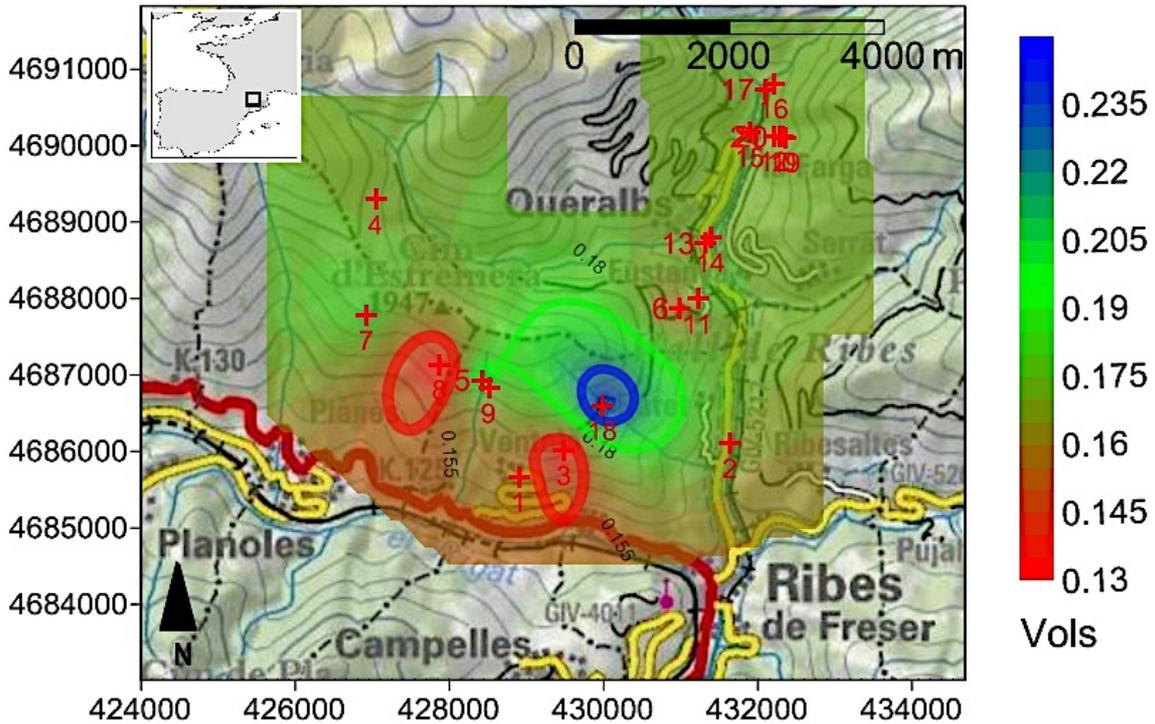


Figura 5.9: Distribución geográfica del estado REDOX (Eh) en las aguas analizadas.

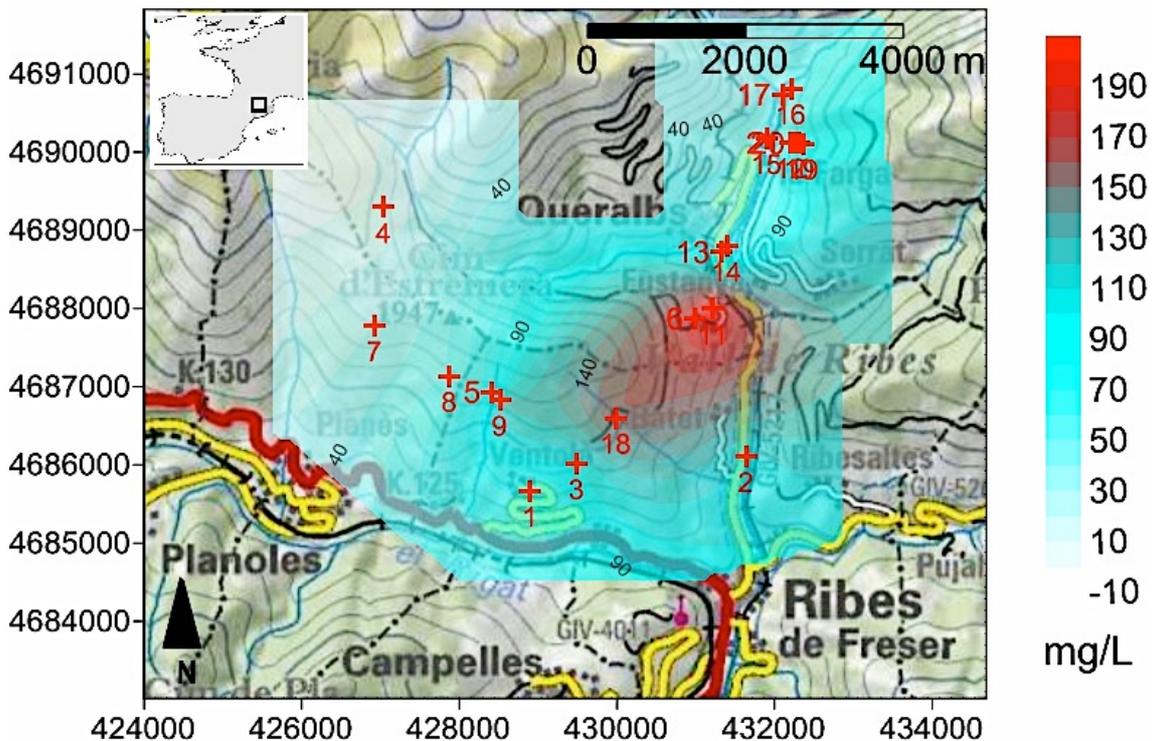


Figura 5.10: Distribución geográfica del HCO_3^- de las aguas muestreadas.

A esta agua se les atribuye un mayor tiempo de residencia y por lo tanto, aguas con mayor contacto con los materiales del substrato del acuífero, las cuales tienen una mayor posibilidad de presentar elementos en concentraciones traza (ACA, 2005).

V.5.5 Sulfatos

El sulfato se presenta en concentraciones medias de 14 mg L^{-1} (Tabla 5.2), las cuales no sobrepasan los límites para agua potable RD 140/2003. Los valores máximos de 25 mg L^{-1} , se presentan en el área de la Farga, sitios 10, 20 y 21. Este comportamiento hidroquímico se debe a la disolución de sulfuros, ya que la zona se corresponde con los alrededores de las minas de pirita (FeS_2) y arsenopirita (FeAsS) (Fig. 5.11) (Merkel *et al.*, 2005).

V.5.6 Sodio

Debido a la geología de la zona de Ribes, el sistema acuífero presenta concentraciones de Na^+ que no exceden los 3.8 mg L^{-1} y el ion K^+ presentan valores inferiores a 1 mg L^{-1} (Tabla 5.1). Las concentraciones más elevadas, sobre todo de Na^+ , están asociadas a escurrimientos superficiales, donde el lavado por escorrentía o actividades humanas en el entorno de los sitios de muestreo, generen estos valores (Hiscock *et al.*, 2002).

V.5.7 Calcio y Magnesio

El ion Ca^{2+} es el segundo en dominancia en el acuífero, presenta una media de 24 mg L^{-1} , correspondiente a aguas de baja mineralización y que es apta para su uso en redes de abastecimiento urbano (Tabla 5.2) (ACA, 2005).

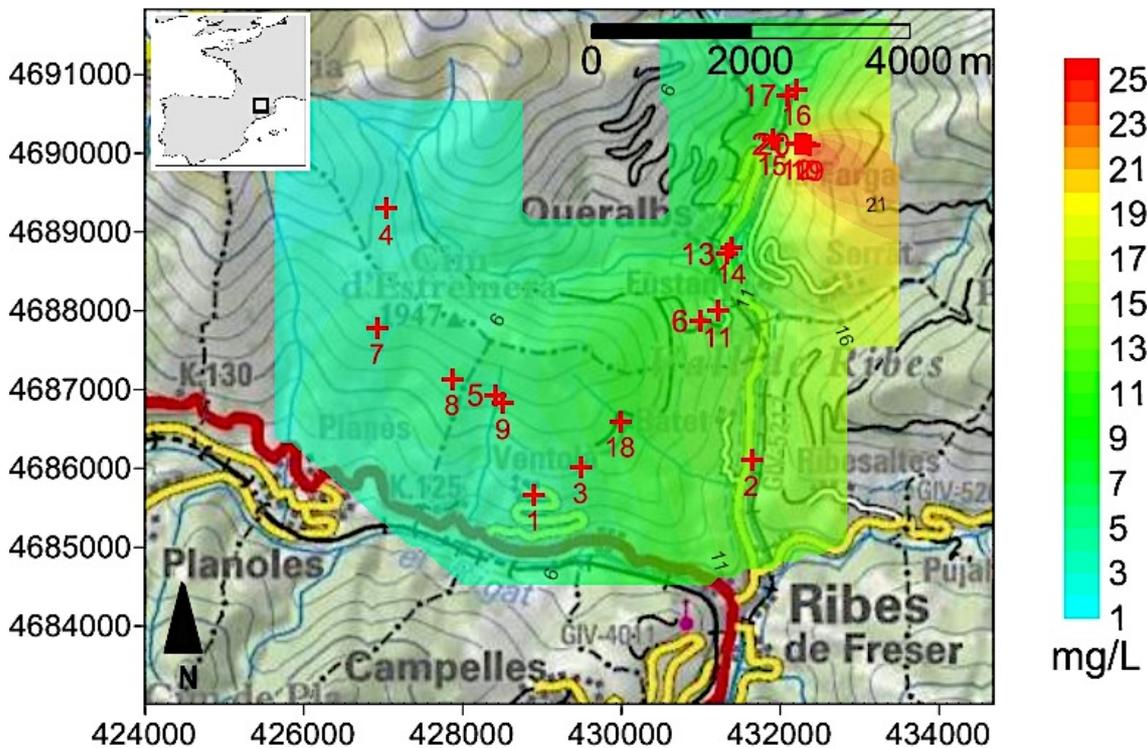


Figura 5.11: Distribución geográfica del SO_4^{2-} de las aguas muestreadas.

La presencia de los valores más altos, superiores a 50 mgL⁻¹ ppm, se corresponde con las concentraciones de iones HCO₃⁻, complementado la teoría de que en la zona de Fustanya, se encuentran los sitios donde el agua presenta un mayor tiempo de residencia en el acuífero y por lo tanto una mayor carga iónica (Fig. 5.12). Por su parte el Mg²⁺ tiene una media de 3.9 mgL⁻¹, y sus valores más elevados los presenta en la misma zona, donde el agua presenta una alta carga iónica, por una acción teórica del tiempo de residencia en el agua, en los sitios de muestreo, 6, 18 y 11 (Tabla 5.2).

V.6 Elementos Traza

En el acuífero fisurado de Ribes, se presentan elementos en concentraciones traza: Al, As, Ba, Br, Cu, U y Zn (Tabla 5.3). La distribución de dichos elementos es constante y se limita a ciertos aprovechamientos, básicamente ubicados en las toponimias de Ventolà y La Farga.

El objetivo de este estudio es analizar el comportamiento del As, y cuál es su relación con los demás elementos presentes en el acuífero. Aunque cabe mencionar que no todos los elementos citados, sobrepasan los límites recomendados por la OMS (2006) para el uso del agua en consumo humano.

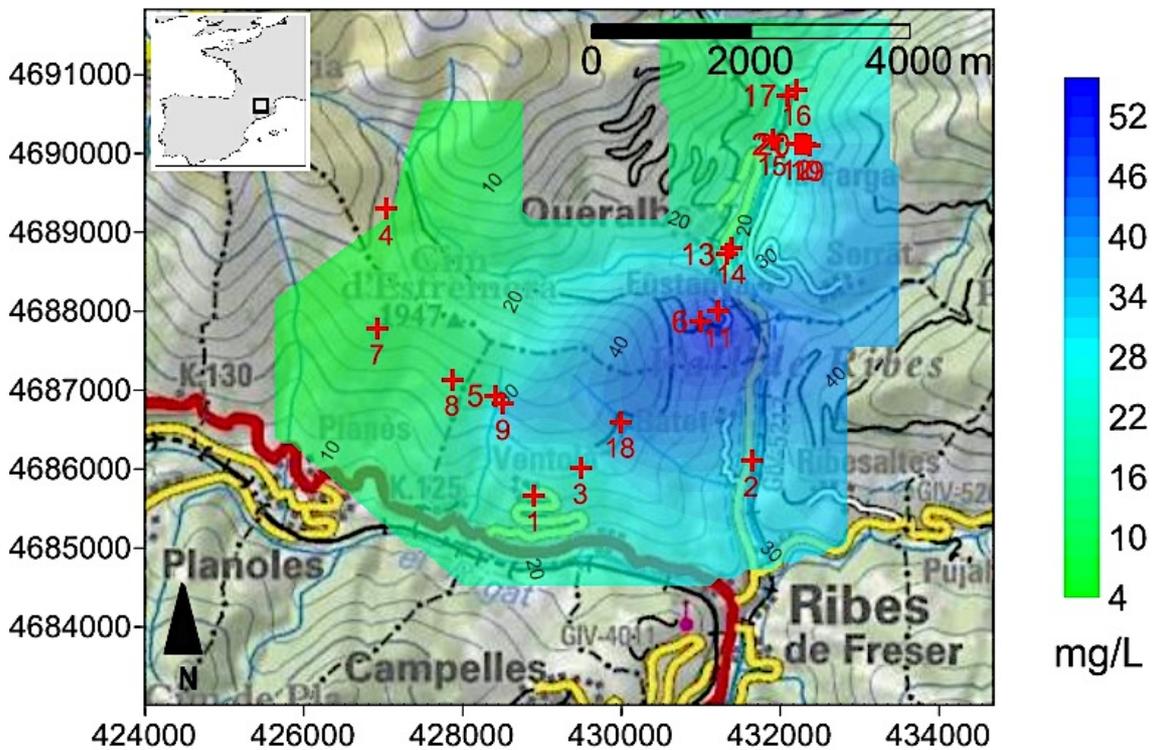


Figura 5.12: Distribución geográfica del Ca²⁺ de las aguas.

V.6.1 Arsénico

Las concentraciones de Arsénico en las zonas de Ventolà y La Farga sobrepasan los límites de $10 \mu\text{gL}^{-1}$, recomendados por la OMS en 2004 para el uso y consumo humano. En dichas áreas se presentan concentraciones medias de $100 \mu\text{gL}^{-1}$ con valores máximos que llegan hasta $200 \mu\text{g L}^{-1}$, en concentraciones puntuales, en los sitios 1, 10 y 12 (Tabla 5.3) (Fig. 5.13).

Las concentraciones de As están bastante localizadas, asociadas a las minas abandonadas Yellas (1) y La Humildad (10), de las cuales se extraía arsenopirita, estibina y galena. Igualmente se ven afectados, por valores de As, los sitios 18, 19 y 21, los cuales corresponden a escorrentías superficiales en las proximidades de dichas minas. Los otros puntos afectados por valores de As, que sobrepasan los límites recomendados por la OMS, son las aguas de fuentes naturales en los sitios: 3, 9 y las muestras de la red de agua de abastecimiento en los sitios 1 y 2 (Tabla 5.3).

Num Toponim	Fe	Mn	Cu	As	Al	Br	Ba	U	Zn
1 Aigua de Ventolà	0.005	0.1	147	200	3	207	0.6	0.05	75.3
2 Captació Camp Gran Font de la Devesa de	0.02	0.8	0.5	68.8	4	7	1.5	0.63	143
3 Mestres	0.005	0.2	0.2	169	3	178	0.6	0.09	52
4 Font de la Vaquerissa	9E-04	0.2	0.6	0.06	1	33	1.8	0.01	12.2
5 Font de Les Jagudes	0.002	0.3	0.3	10.1	2	63	0.8	0.14	35.2
6 Font de Vernit	0.003	0.3	0.2	3.78	1	122	1.1	0.59	38.8
7 Font del Corral Blanc	0.002	0.2	0.5	0.62	8	36	0.9	0.05	12.9
8 Font Freda	0.002	0.4	0.9	0.85	3	29	0.6	0.11	19.3
9 Font Gran	0.004	1.4	0.7	36.5	6	79	1	0.40	29.6
10 Mina Humildad	0.01	0.09	0.28	106.1	1.49			1.07	2.77
11 Mina La Replica	0.005	0.5	0.5	14.5	4	154	1.8	0.69	204
12 Mina Yellas	65.8	3.4	1.75	305	79.44	N.D.		0.43	3.47
Riu de Tosa (Mina									
13 Zaragoza)	8.7	1.98	0.58	20.8	9.26	N.D.		0.28	13.4
14 Riu Fresser	43.7	4.49	1.36	12.5	30.61	N.D.		0.64	30.88
15 Riu Fresser	15.6	1.38	0.69	25.8	12.53	N.D.		1.63	5.3
16 Riu Fresser	20.8	2.5	1.26	12.4	25.37	N.D.		1.51	0.01
17 Riu Núria	41	3.83	1.92	4.4	43.77	N.D.		0.37	9.6
18 Torrent de la Fernanda	0.004	0.8	0.5	16.2	10	52	2.3	0.50	20.7
19 Torrent del Forn	3.73	0.99	0.95	71.1	6.24	N.D.		2.39	17.93
Torrent Forn abans M.									
20 Humildad	6.71	1.18	0.81	68.3	9.62	N.D.		2.98	16.81
Torrent Forn despres M.									
21 Humildad	64.5	9.2	1.07	72	50.28	N.D.		2.91	5.92
Media	12.89	1.63	7.741	58.04	14.93	87.27	1.182	0.832	35.67
Max	65.8	9.2	147	305	79.44	207	2.3	2.98	204
Mn	9E-04	0.09	0.2	0.06	1	7	0.6	0.01	0.01

Tabla 5.3: Valores para los componentes traza en Ribes de Freser (Vall de Ribes).

V.6.2 Aluminio

El aluminio es uno de los elementos metálicos más abundantes y de forma natural suele presentarse en el medio ambiente en forma silicatos, óxidos e hidróxidos, combinado con otros elementos. En aguas con pH neutro, los valores normales de aluminio suelen estar entre 0.001 a 0.05 mg/L (Batayneh, 2012).

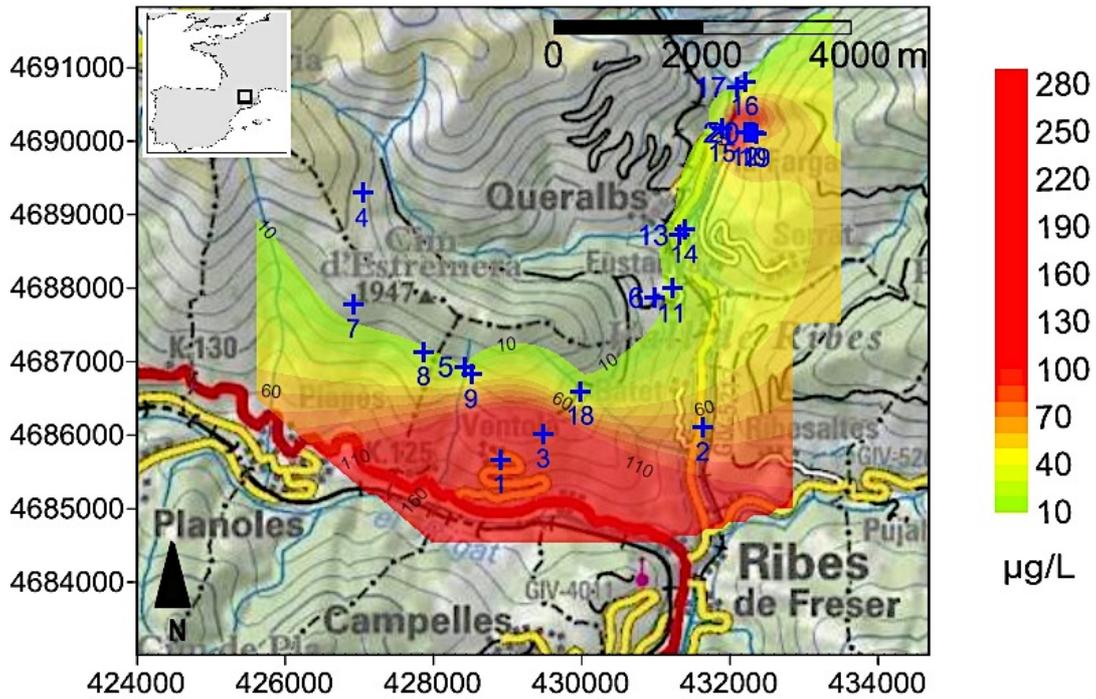


Figura 5.13: Distribución geográfica del As en las aguas muestreadas

Las concentraciones de aluminio se encuentran limitadas a un sitio de muestreo en particular, hacia la zona de La Farga, en el entorno de la población de Queralt. Las concentraciones medias de la zona con un valor de $79.44 \mu\text{g L}^{-1}$, exceden los límites máximos recomendados por la OMS para agua potable de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 5.14 y Tabla 5.3) (Smedley *et al.*, 2007).

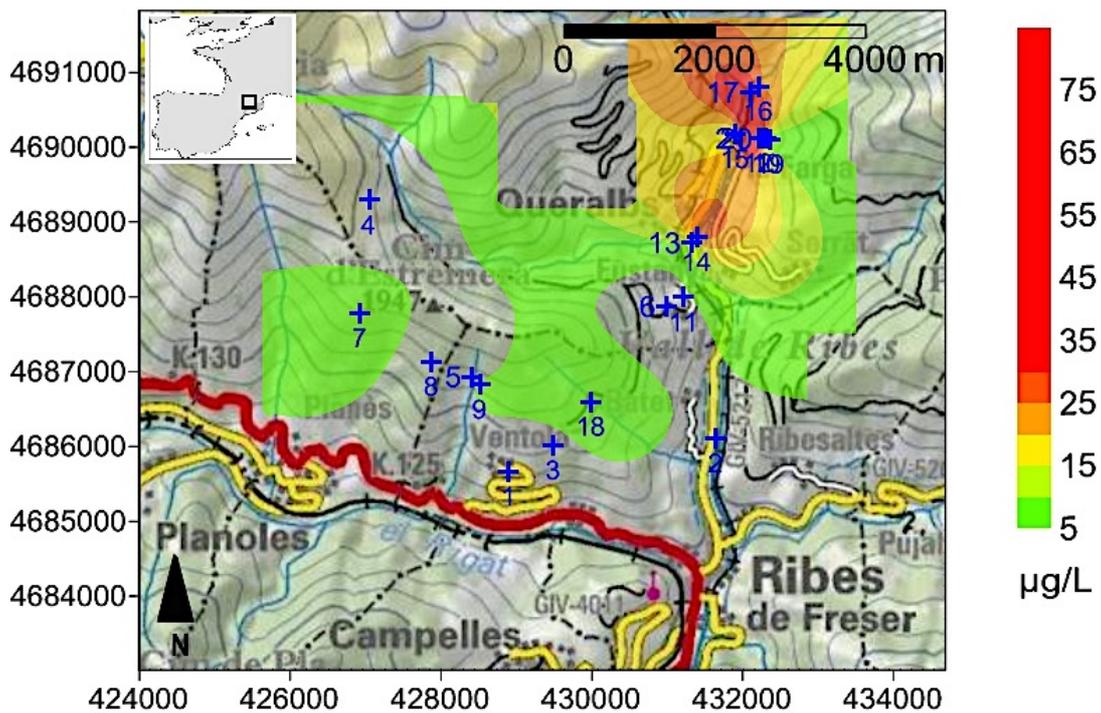


Figura 5.14: Distribución geográfica del Al en las aguas muestreadas.

IV.6.3 Bario

Las concentraciones de Ba no sobrepasan el límite recomendado por la OMS 2006, establecido en $700 \mu\text{g L}^{-1}$, para uso humano, ya que los valores para Ba en la zona de estudio no sobrepasan los $2.3 \mu\text{g L}^{-1}$. Las concentraciones de Ba se puede atribuir a características naturales de la hidrogeología de la zona de Ribes, ya que los valores se encuentran dispersos más o menos de forma uniforme. Las concentraciones que exceden la media se localizan en el sitio 18, atribuibles a aguas con un tiempo de residencia prolongado (Fig. 5.15)(OMS, 2006).

IV.6.4 Bromo

Los altos contenidos en bromo ocurren en una zona muy localizada en el municipio Ventolá 1 y 3, donde se llega hasta los $150 \mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en la zona de Fustanya, sitios 6, 11 y 17, de igual forma existen concentraciones que no superan las $100 \mu\text{g L}^{-1}$. No existen valores de referencia sobre el límite máximo de Br en aguas para uso y consumo humano, en las guías de la OMS (2004), las recomendaciones impuestas están referidas en sus especies iónicas como bromato, bromoclorometano y bromoformo. Debido a esto, se complica hacer un análisis sobre el grado de contaminación, ya que solo se tienen valores del Br total elemental. De acuerdo con su modelo de especiación, se encuentra mayoritariamente en forma iónica, sin que se exista evidencia de manifestaciones de minerales con contenido de Br (Fig. 5.16)(Smedley *et al.*, 2007)(Anexo 3).

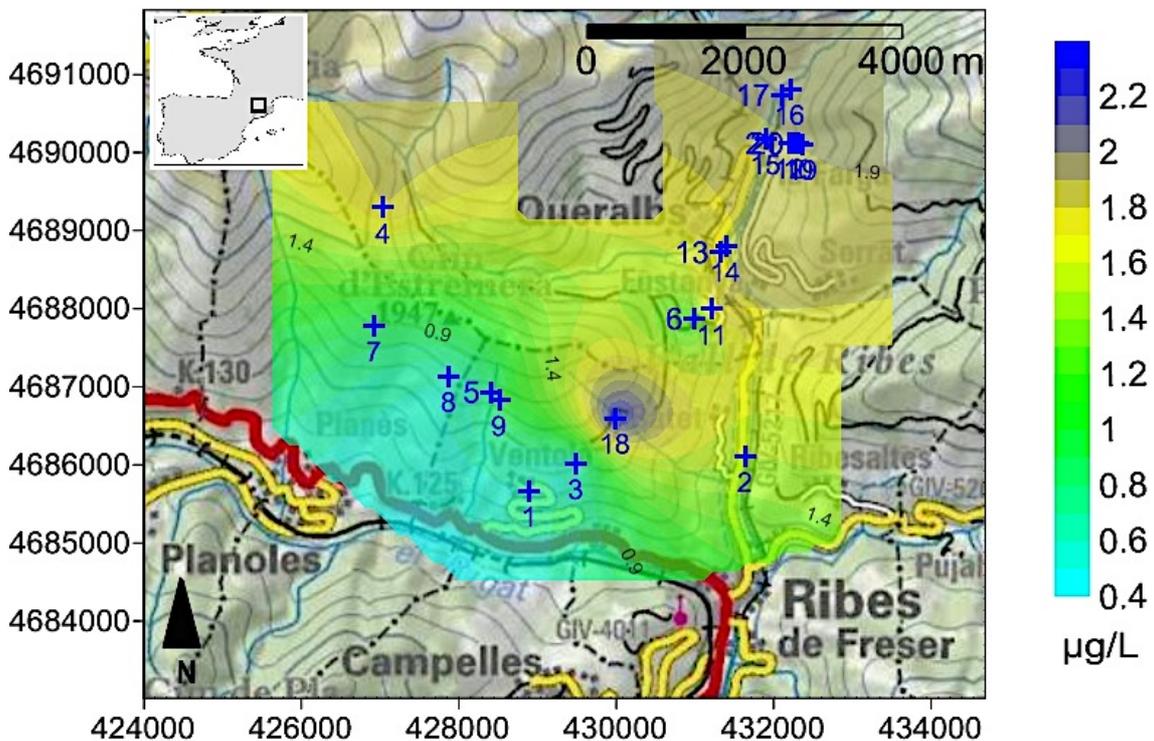


Figura 5.15 Distribución geográfica del Ba en las aguas muestreadas.

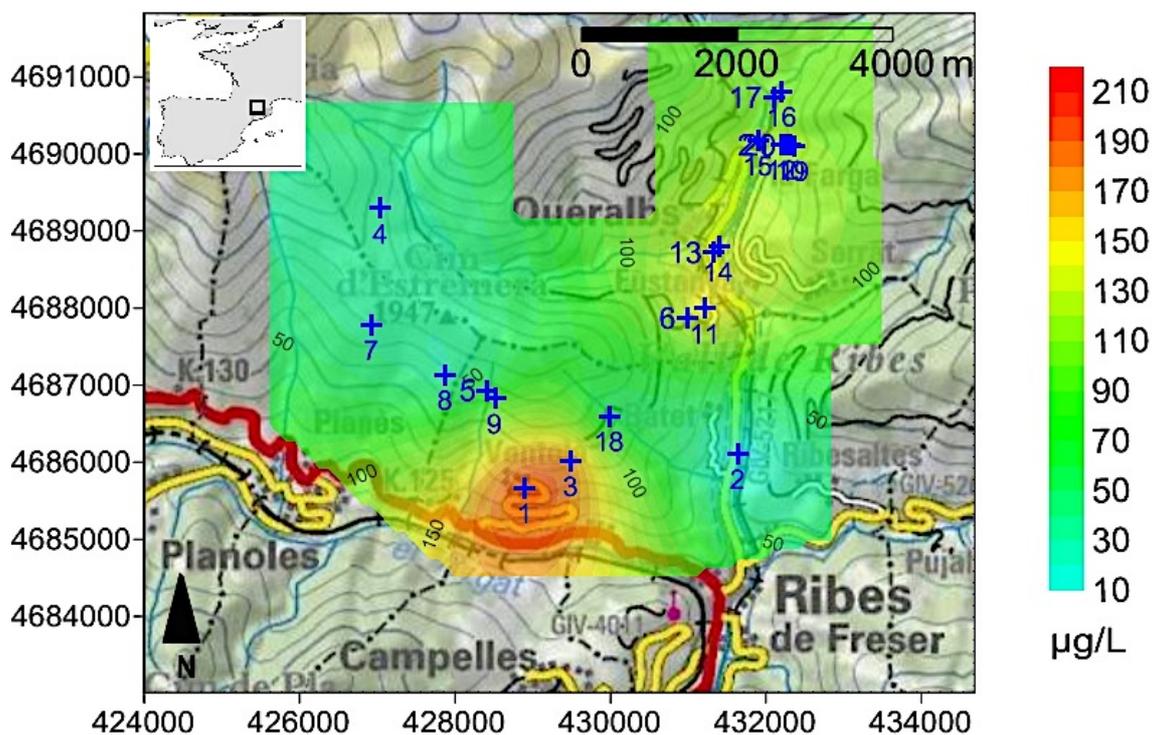


Figura 5.16: Distribución geográfica del Br en las aguas muestreadas.

V.6.5 Cobre

La presencia del Cu en el agua subterránea generalmente está asociada a procesos de disolución en medios oxidantes. El Cu presenta una gran afinidad con materiales sulfurosos y se le asocia comúnmente a escombreras y desechos de minería (Kargar *et al.*, 2011).

La distribución del cobre en la zona de estudio, está localizada en el área de Ventolà, donde las concentraciones de Cu llegan hasta $140 \mu\text{g L}^{-1}$, aunque estos valores no superan los límites recomendados de la OMS para agua de uso y consumo humano, establecida en 2 mg L^{-1} (Fig. 5.17). Sus concentraciones en el área de estudio no se muestran particularmente elevadas, sin llegar al orden de los mg L^{-1} , básicamente debido a que el medio del acuífero es de pH neutro y de carácter ligeramente reductor.

El Cu presenta una mayor movilidad en medios alcalinos y la movilidad en la zona de Ventolà, se produce debido a las condiciones reductoras, las cuales tampoco son muy altas, es por esto que las concentraciones de Cu en el agua subterránea, son poco significativas. Por tanto, desde un punto de vista sanitario no presentan riesgos notables (Kargar *et al.*, 2011).

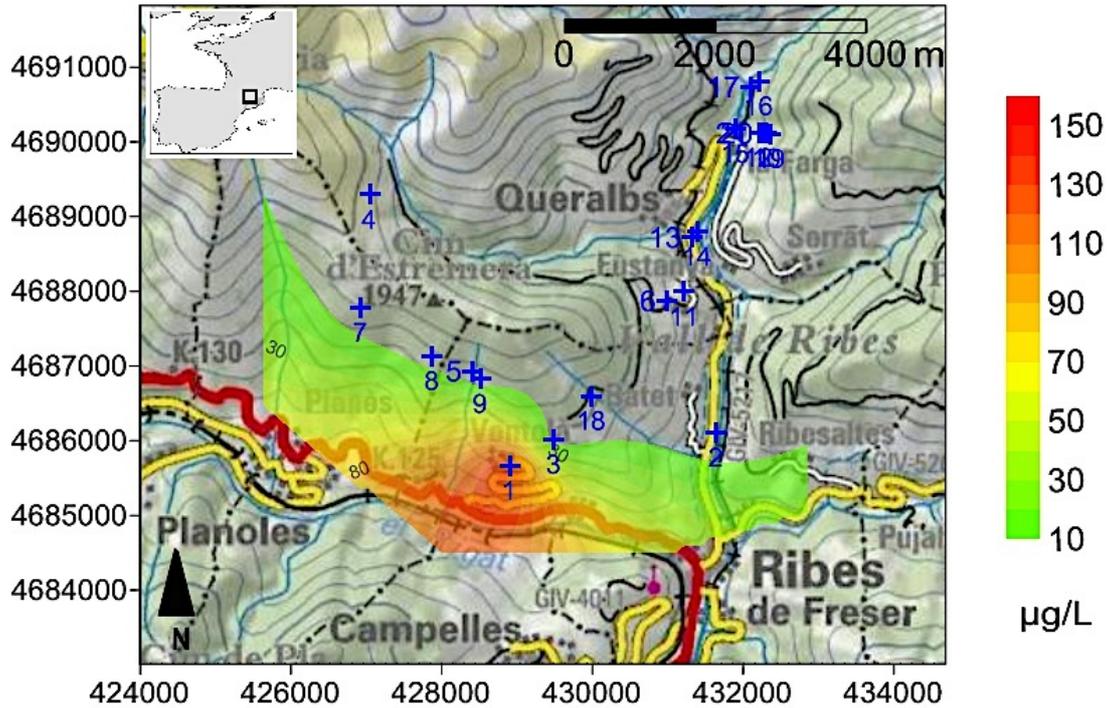


Figura 5.17: Distribución geográfica del Cu en las aguas muestreadas.

V.6.6 Uranio

Debido a la presencia de materiales intrusivos volcánicos y granitoides, el agua de la zona de Ribes presenta concentraciones bastante elevadas de U en el área de La Farga. Aunque dichas concentraciones no superan los límites recomendados por la OMS en 2006 para uso humano, que es de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabla 5.3)(Fig. 5.18).

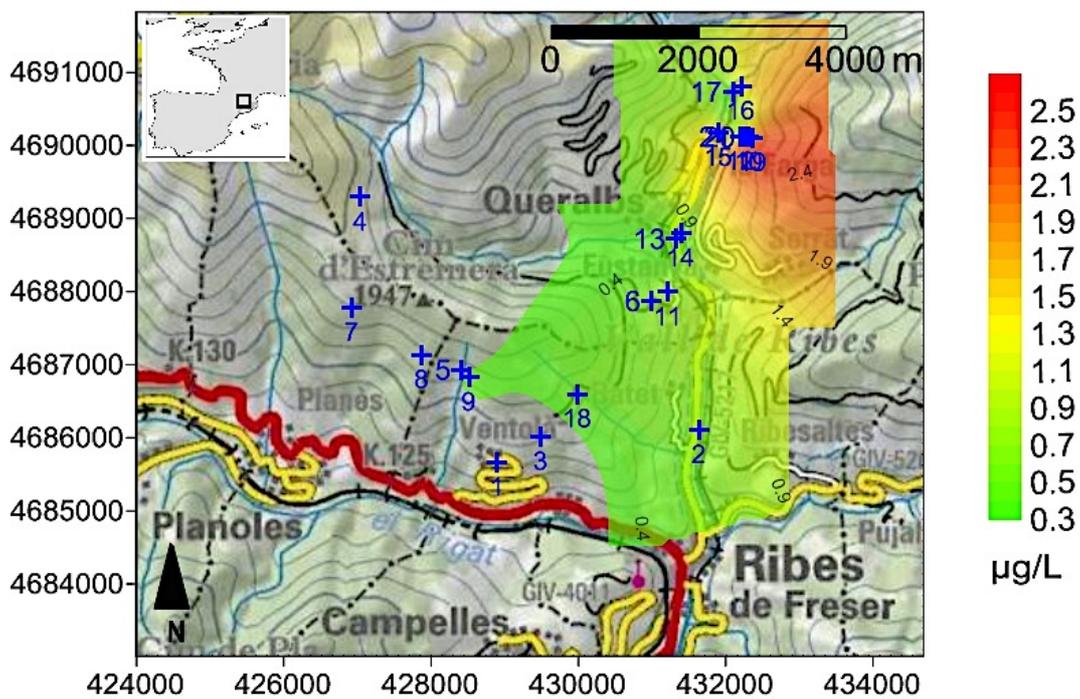


Figura 5.18: Distribución geográfica del U en las aguas muestreadas.

Los valores de uranio están asociados a las minas de Fustanya y La Humildad, en las que se pueden encontrar materiales esquistosos, ricos en sulfuros (piritas, galenas, y rocas ricas en uranio), los cuales por oxidación han disuelto U en el agua de la zona. (Ayora *et al.*, 1986).

V.6.7 Zinc

El Zn presenta concentraciones medias de $110 \mu\text{g L}^{-1}$, cuyos valores pico están asociados a los sitios 2, 6 y 11, en la zona de Fustanya, área con presencia de varias minas abandonadas (Fig. 5.19).

V.7 Análisis del modelo de especiación del arsénico en zona de Ribes

El sistema acuífero en la zona estudiada, disuelve minerales de forma constante con contenido de As en forma de óxidos como la arsenolita (AsO_5) entre otras especies minerales. La disolución de diversos minerales en sus forma de óxidos no solo se presenta en el As, ya que de igual forma óxidos e hidróxidos de Al, Mn, Cu, Zn y U, presentan índices de saturación negativos en las muestras analizadas (Tabla 5.4).

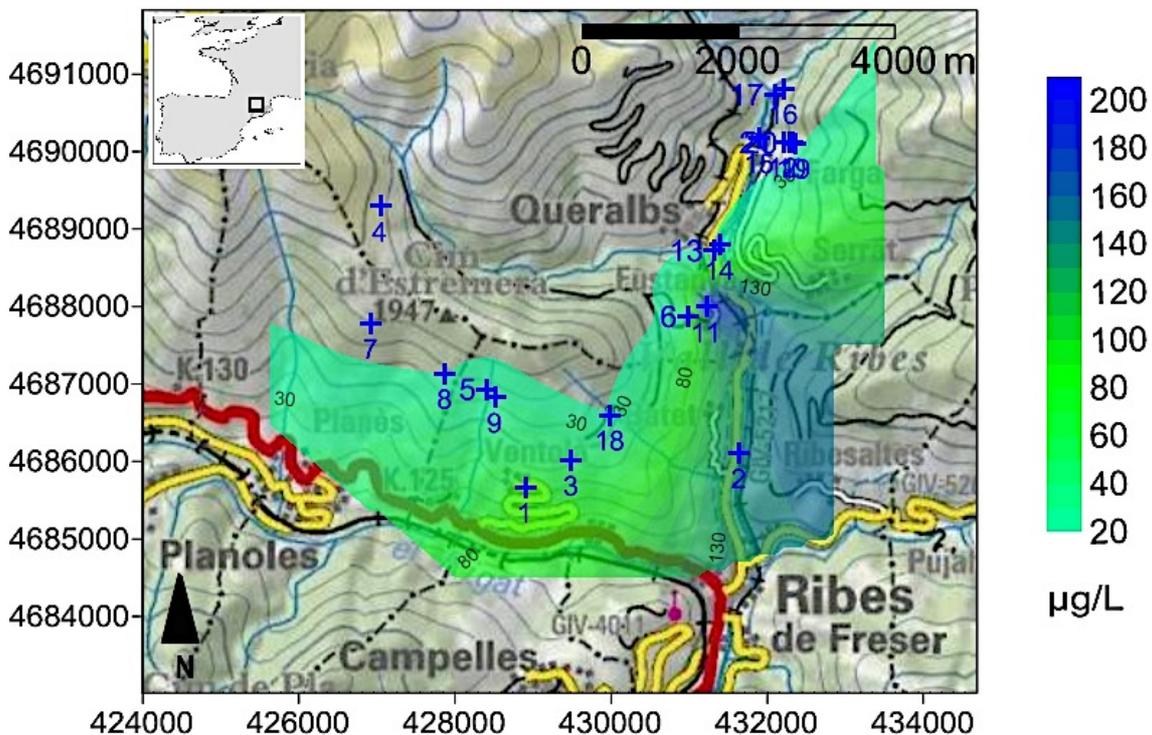


Figura 5.19: Distribución geográfica del Zn en las aguas muestreadas.

Debido los antecedentes mineros de la zona de estudio, las posibilidades de encontrar concentraciones de metales en las fuentes de agua de la zona son elevadas,

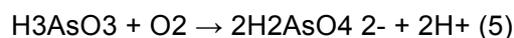
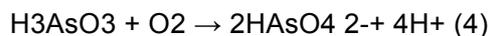
particularmente de As, el cual tiene un amplio historial de explotación en sus formas minerales en la zona (Arqués *et al.*, 2012).

El arsénico al ser un elemento calcófilo, tiene afinidad por el azufre y los sulfuros metálicos. También se le relaciona con diversos elementos tales como el cobre, plomo, hierro, níquel, cobalto, manganeso, plata, estaño...

En el modelo de especiación simple, realizado en PHREEQC, a los sitios con concentraciones de As más elevadas (1, 2, 3, 10, 12, 17 y 21), los resultados denotan un dominio de las especies oxidadas de As (V), sobre As (III), únicas dos especies presentes en el sistema. La mayor parte del As(V), se encuentra como la especie HAsO_4^{2-} . Las principales especies del As(III) se encuentran formando múltiples oxihidroxidos H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , H_4AsO_3^+ y AsO_3^{3-}) (Tabla 5.5).

Dicho comportamiento plantea la teoría de que la principal fuente de As, en las aguas de la zonas de Ventolà y La Farga en Ribes de Freser, son la arsenolita (As_2O_3) y la claudelita (As_2O_3) (Tabla 5.4), minerales secundarios formados por oxidación del rejalgar (AsS), arsenopirita, (FeAsS) y otros minerales de arsénico (Tabla 5.5)(Anexo 3)(Smedley & Kinniburgh, 2002).

Walker *et al.*, en el 2006, proponen una serie de reacciones para la oxidación de la arsenopirita con un pH cercano a 7 y condiciones de oxidación variable:



En el proceso descrito, mediante la oxidación de sulfuros se genera la desorción de As de sus facies minerales y la formación de SO_4^{2-} (Smedley & Kinniburgh, 2002). Esto coincide con el aumento de los valores de iones SO_4^{2-} , en uno de los focos con altos valores de As, en las zonas próximas a las mina de La Humildad, mientras en otro de los focos con altos valores de As, en la zona de Ventolà, no se presenta dicha relación.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	19	20	21
IS																				
Fase mineral																				
Al(OH)10SO4	-8.42	-9.27	-10.11	-8.47	-7.1	-8.13	-4.69	-6.32	-5.18	-5.3	-5.78	-1.36	-4.21	-2.23	-3.58	-2.52	-2.49	-8.11	-3.82	-2.3
AlAsO4·2H2O	-8.81	-9.69	-9.48	-10.81	-8.32	-9.1	-8.91	-9.21	-7.31	-7.21	-7.91	-8.35	-7.34	-7.04	-7.11	-7.12	-8.5	-9.43	-6.83	-7.43
Anhidrita	-2.9	-2.92	-3.26	-4.29	-3.4	-2.83	-3.77	-3.51	-3.13	-2.76	-2.86	-3.06	-3.15	-3.33	-3.12	-3.29	-3.25	-2.61	-2.6	-2.62
Aragonito	-0.5	0.01	-0.11	-2.84	-1.36	-0.64	-2.11	-1.7	-0.92	-1.13	-0.58	-0.91	-1.37	-1.52	-1.58	-1.55	-1.11	-0.03	-1.03	-0.39
Asenolita	-64.94	-69.84	-68.57	-66.47	-57.7	-59.55	-62.46	-61.96	-55.53	-53.56	-57.22	-67.73	-56.44	-57.31	-56.05	-57.32	-67.29	-69.47	-54.45	-63.49
As2O5	-31.86	-33.51	-32.8	-35.12	-30.73	-31.66	-33.11	-32.86	-29.65	-29.41	-30.49	-34.3	-30.1	-30.53	-29.9	-30.54	-34.07	-33.41	-29.1	-31.94
Azurita	0.33	-6.97	-8.12	-8.19	-8.68	-9.33	-8.09	-7.25	-7.62	-8.9	-8.15	-5.65	-7.82	-6.71	-7.6	-6.81	-5.49	-6.11	-7.41	-6.35
Boehmita	-0.62	-4.45	-4.98	-4.66	-7.49	-6.82	-6.33	-7.2	-6.88	-6.73	-7.01	-6.38	-6.06	-6.95	-7.01	-7.06	-14.51	-6.23	-5.14	-6.91
Brucita	-0.3	0.21	0.09	-2.86	-1.18	-0.46	-1.93	-1.52	-0.74	-0.93	-0.4	-0.71	-1.19	-1.34	-1.4	-1.37	-0.91	0.17	-0.85	-0.19
Calcita	-3.13	-3.21	-3.26	-2.9	-2.11	-1.74	-2.5	-2.28	-1.91	-2.28	-1.71	-3.01	-2.15	-2.22	-2.28	-2.25	-3.12	-3.24	-2	-2.85
CO2(g)	-0.12	-2.5	-2.85	-3.01	-3.69	-4.16	-3.24	-3.11	-3.48	-3.76	-3.79	-2.19	-3.38	-2.97	-3.23	-2.98	-2.07	-3.24	-3.35	-2.54
Cu(OH)2	-18.92	-24.69	-25.7	-21.9	-23.07	-23.78	-22.18	-21.84	-22.6	-22.98	-23.09	-22.18	-22.22	-21.49	-21.81	-21.48	-22.02	-23.71	-21.8	-22.9
Cu2SO4	-4.68	-13.47	-13.82	-17.51	-15.19	-17.5	-16.2	-15.57	-13.45	-13.17	-15.23	-13.34	-13.62	-12.81	-12.95	-12.86	-12.74	-12.44	-12.52	-12.02
Cu3(AsO4)2·2H2O	-0.98	-3.43	-3.83	-3.88	-3.78	-3.87	-3.72	-3.36	-3.36	-3.77	-3.47	-2.93	-3.51	-3.16	-3.48	-3.2	-2.91	-3.16	-3.32	-3.11
CuCO3	-0.18	-5.34	-6.09	-3.88	-5.26	-6.18	-4.34	-4.09	-4.82	-5.85	-5.44	-3.8	-4.63	-3.8	-4.32	-3.83	-3.56	-4.68	-4.56	-4.62
Cu2O	-14.24	-17.23	-17.85	-15.83	-16.32	-16.57	-15.88	-15.67	-16.27	-16.27	-16.25	-2.7	-15.78	-15.47	-15.52	-15.44	-3.16	-1.12	-15.4	-1.82
CuSO4	-0.79	-0.88	-0.73	-6.29	-3.36	-1.77	-4.87	-3.91	-16.07	-3.12	-1.74	1.45	-3.54	-3.81	-3.98	-3.89	1.19	-0.07	-3	1.19
Gibbsite	-2.61	-2.63	-2.97	-4.04	-3.15	-2.58	-3.52	-3.26	0.67	-2.48	0.49	-2.77	0.86	1.38	1	1.3	-2.97	-2.32	0.88	-2.33
Yeso	-9.65	-9.71	-10.39	-10.63	-9.51	-9.87	-10.07	-9.89	-2.88	-9.97	-2.61	-10.63	-2.9	-3.08	-2.87		-10.26	-10.25	-2.35	-10.1
Halita	-6.29	-1.42	-1.14	-4.23	-2.78	-1.91	-3.55	-3	-10.21	-2.51	-9.72	-2.31	-10.46	-10.25	-10.53		-2.57	-1.62	-10.07	6.23
Magnesita	2.01	-2.83	-3.58	-4.41	-5	-5.55	-4.48	-3.99	-2.48	-4.43	-1.93	-2.01	-2.95	-3.08	-3.18		-1.87	-2.24	-2.75	-2.54
Malaquita	-6.29	-4.76	-5.3	-8.82	-8.71	-8.77	-8.85	-8.57	-4.36	-8.74	-4.78	-5.49	-4.41	-3.65	-4.23		-5.42	-4.74	-4.19	-4.91
Manganita	-11.63	-9.9	-10.42	-13.86	-13.75	-13.81	-13.89	-13.61	-8.07	-14.89	-8.55	-11.09	-7.89	-7.52	-8.04		-7.45	-9.9	-10.45	-10.45
Pirolusita	-3.66	-2.41	-3.01	-4.95	-4.05	-3.74	-4.58	-4.07	-13.11	-4.44	-13.59	-2.48	-12.93	-12.56	-13.08	-12.81	-2.52	-2.4	-13.19	-1.79
Rodocrosita	-20.9	-24	-3.21	-20.3	-24.22	-4.1	-44.32	-24.22	-3.21	-3.21	-3.49		-3.27	-2.97	-3.54	-3.25			-3.37	
UO2	-12.5	-13.24	-25.04	-12.24	-13.24	-25.04	-12.24	-13.24	-25.04	-25.04	-25.18		-22.05	-21.61	-19.55	-19.9			-17.83	
Zincita	-1.98	-1.36	-1.75				-3.94	-3.96	-13.45	-5.02	-13.48	-2.79	-12.7	-12.59	-12.08	-12.16	-3.28	-2.28	-11.65	-3.44
Zincosita	-14.32	-14.31	-14.97				-14.92	-14.86	-3.83		-4.9	-14.77	-2.96	-3.77	-4.53		-15.34	-14.92	-1.83	-15.32
ZnCl2	-21.47	-21.71	-22.94				-22.62	-22.44	-14.75	-24.18	-15.69	-23.63	-13.69	-14.6	-15.16		-23.6	-23.3	-12.21	-23.76
ZnO	-1.83	-1.21	-1.6				-3.8	-3.82	-22.41	-4.87	-22.85	-2.64	-22.2	-22.71	-23.7		-3.13	-2.14	-20.62	-3.29

Tabla. 5.4: Índices de saturación de las aguas del acuífero en Ribes de Freser (Vall de Ribes) respecto los principales minerales.

Resultados analíticos			Especies calculadas					
Sitio	ppb As	molalidad $\times 10^{-7}$	As (5) $\times 10^{-7}$	As (3) $\times 10^{-x}$				
			HAsO_4^{-2}	H_3AsO_3	H_2AsO_3^-	HAsO_3^{-2}	H_4AsO_3^+	AsO_3^{-3}
1	200.1	26.7	22.8	1.01E-17	3.99E-19	3.12E-23	5.69E-26	1.30E-28
2	68.8	9.18	8.73	6.02E-19	3.703E-20	4.38E-24	2.1E-27	2.7E-29
3	169	22.6	21.5	1.25E-18	8.021E-20	9.83E-24	4.15E-27	6.2E-29
9	36.6	4.78	2.79	2.673E-15	1.466E-17	1.636E-22	1.417E-22	8.83E-29
10	106.1	14.2	9.26	7.07E-15	4.238E-17	4.86E-22	2.52E-22	2.9E-28
11	14.5	1.94	1.13	1.012E-15	5.649E-18	6.649E-23	5.457E-23	3.92E-29
12	3.47	0.48	0.401	2.02E-18	4.254E-20	1.67E-24	2.01E-26	3.3E-30
13	20.8	2.78	1.56	1.58E-15	8.56E-18	9.15E-23	8.27E-23	4.6E-29
14	12.5	1.67	0.93	9.631E-16	5.184E-18	5.468E-23	5.008E-23	2.69E-29
15	25.8	3.44	1.93	1.989E-15	1.07E-17	1.128E-22	1.034E-22	5.54E-29
16	12.4	1.66	0.92	9.577E-16	5.151E-18	5.418E-23	4.976E-23	2.65E-29
18	16.2	2.16	1.52	1.16E-15	6.40E-18	7.35E-23	6.19E-23	4.16E-29
19	71.1	9.49	9.07	7.43E-19	4.369E-20	4.95E-24	2.72E-27	2.9E-29
20	68.3	9.12	5.23	4.996E-15	2.742E-17	3.064E-22	2.649E-22	1.66E-28
21	72	9.61	8.52	2.32E-17	5.694E-19	2.7E-23	2.04E-25	6.6E-29

Tabla 5.5: Modelo hidrogeoquímico del As en las aguas analizadas en Ribes de Freser (Vall de Ribes).

La teoría indicaría que el As, en el agua subterránea que proviene de la oxidación de sulfuros, podría tener una correlación positiva con el SO_4^{2-} , o con otros elementos con los cuales comparte mecanismos de solubilización, como Al, Cu, Br, Ba, U y Zn. Este comportamiento no se presenta en el área de Ribes, ya que no existen correlaciones significativas del As, con ningún otro elemento presente en las aguas analizadas.

Esto puede deberse a los procesos de dilución en la combinación de aguas subterráneas con aguas de origen meteórico en el acuífero (Krainov *et al.*, 2007), ya que las aguas analizadas en Ribes, corresponden en su mayoría a aguas meteóricas que se han infiltrado recientemente y con tiempos de residencia relativamente reducidos.

V.7.1 Influencia del Eh y pH

El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones de reducción (potencial REDOX, Eh) y el pH (Fig. 5.20). De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones, por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6.5-8.5).

Como aproximación, y sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes, el estado predominante As (V) se encuentra fundamentalmente como H_2AsO_4 a valores de pH bajos (inferiores a 6.9), mientras que a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . Este sería el caso del estudio de Ribes de Freser (Fig. 5.20) (Krainov *et al.*, 2007; Ryzhenko *et al.*, 2009).

Respecto al potencial REDOX de las aguas muestreadas la zona de Ribes, tiene una tendencia ligeramente oxidante, evolucionando en algunos sitios a condiciones reductoras. Los valores más reductores se encuentran en el área de Ventolà, y coinciden con las concentraciones máximas de As en las aguas muestreadas en Ribes. Dicho estado reductor genera que el oxihidroxido (HAsO_4^{2-}) se disuelva, transfiriendo altas concentraciones de As a las aguas subterráneas.

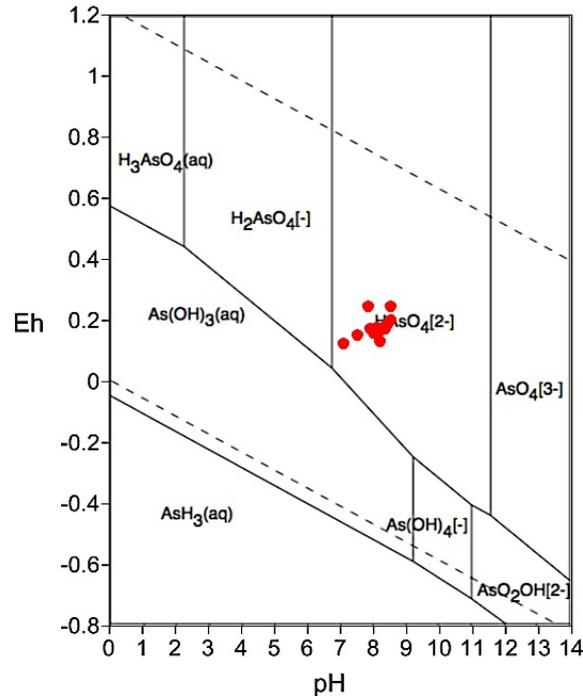


Figura 5.20.- Diagrama Eh-pH del Arsénico.

V.7.2 Relación del As con componentes traza

La presencia de concentraciones traza de elementos como Al, Ba, Br, Cu, U y Zn, da pie a teorías que relacionan directamente los valores de As con estos elementos. Aunque no existen correlaciones significativas con ninguno de los elementos citados, sí existen relaciones desde un punto de vista hidrogeoquímico y espacial, en los distintos focos de contaminación. Se pueden establecer dos comportamientos distintivos respecto estas relaciones:

- En el área de Ventolà, las altas concentraciones de As, se presentan acompañadas de Ba-Br-Cu, básicamente relacionadas con la mina de La Humildad.
- Mientras en el área de Queralbs, el As está relacionado a la mina de Yellas y a elementos como Al-U.

V.7.2.1 Relaciones del arsénico con Ba-Br-Cu en la zona de Ventolà

Aunque las concentraciones de los elementos Ba, Br y Cu relacionados con el As, no presentan valores que signifiquen un riesgo para la salud pública y el medio ambiente, su relación es relevante ya que comparten origen y mecanismos de disolución con el As. Las condiciones oxidantes en la mina La Humildad propician los procesos de solubilización de importantes proporciones de Cu, el cual en un sistema con abundancia de CO_3 formara CuCO_3 (Tabla 5.4) para posteriormente solubilizarse por acción de condiciones reductoras y por condiciones de pH, aunque de forma limitada (Kargar *et al.*, 2011). Este proceso se puede observar en el área de Ventolà (1). El Br y el Ba debido a las condiciones de Eh y pH presentes en el área de Ventolà (Fig. 5.21), se ven igualmente influenciados por estas circunstancias geoquímicas. Ambos tienen la tendencia a presentarse en formas iónicas, difícilmente precipitan o forman minerales secundarios en el medio hídrico, lo que facilita su movilidad del agua subterránea (Mihee *et al.*, 2009).

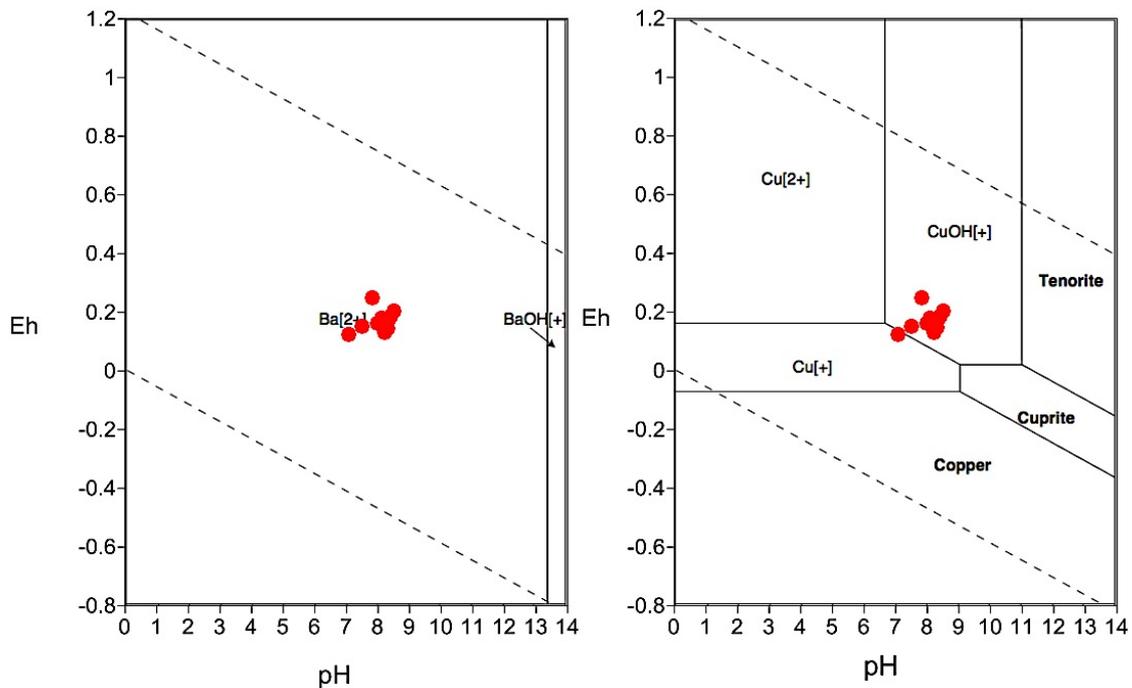


Figura 5.21.- Diagrama Eh-pH del Bario y Cobre.

V.7.2.2 Relaciones del As con Al y U en la zona de Queralbs

El potencial metalogénico de las formaciones intrusivas de la zona de Ribes (granófiros, granitos y rocas tipo S) presentes en la mina de Yellas, da como resultado que además de proveer de minerales de importancia económica como la arsenopirita, contienen contenidos menores de Al, U y Cu. El Al y U son comunes en mineralizaciones sulfatadas, incluyendo calcopiritas, coexistiendo con vetas de arsenopirita y pese a que la cantidad de estos minerales generalmente no es aprovechable a nivel comercial, la explotación asociada genera entornos geoquímicos que favorecen la solubilización, tanto de Al como

de U (Giri *et al.*, 2012; Sarangi and Singh 2006). En dichas zonas, el aluminio, presenta su origen en los hidróxidos de aluminio, minerales como la diáspora, junto con gibbsita y el boehmita (Tabla 5.4), son los componentes principales de la bauxita mineral del aluminio.

Tanto Al como el U, influidos por las condiciones de Eh-pH (Fig. 5.22), se presentan mayoritariamente en forma de oxihidroxidos, compartiendo mecanismos de solubilidad y movilidad en el medio acuífero con el As, al igual que sucedía en el área de Ventolà.

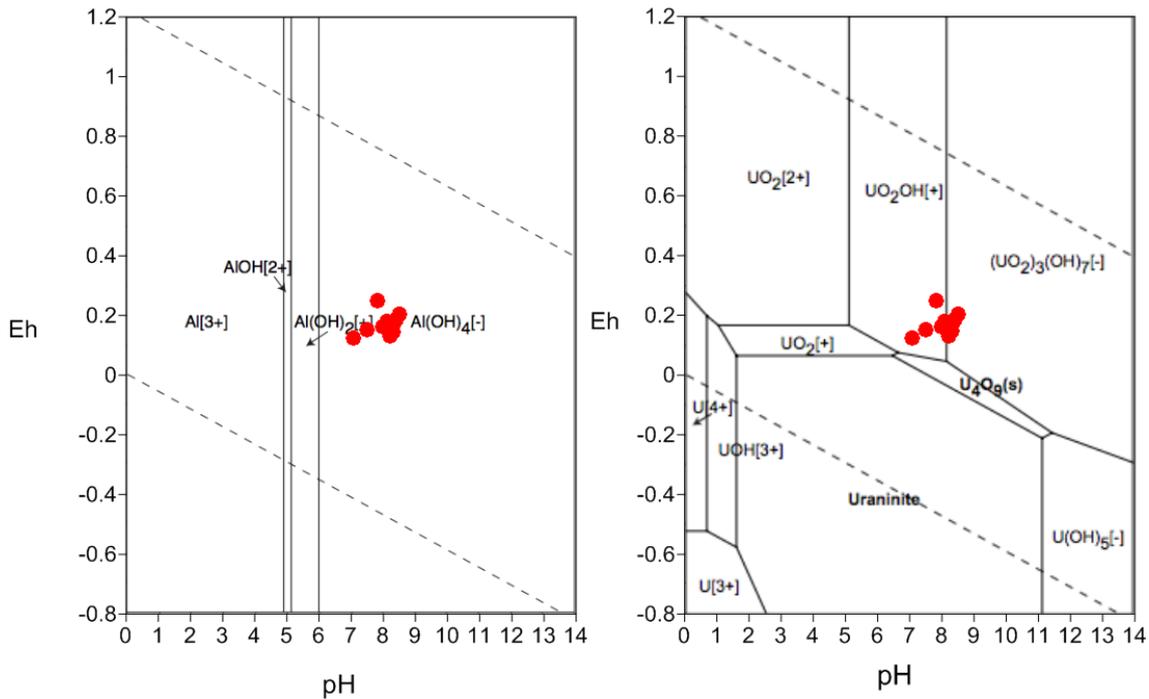


Figura 5.22.- Diagrama Eh-pH del Aluminio y Uranio.

V.7.3 Análisis de componentes principales (ACP)

Se ha realizado un ACP, el cual es un tratamiento estadístico multivariante de los datos analíticos que pone de manifiesto las asociaciones de los elementos (representados por los denominados componentes), que pueden reflejar procesos de tipo geológico o hidrogeológico.

Al mismo tiempo que posibilita la reducción de volumen de datos con vistas a su representación gráfica, el uso de esta metodología, permite trabajar con muestras individuales y tiene la capacidad de representar las relaciones en muestras de baja mineralización. Se ha realizado el ACP a las 22 muestras y se han seleccionado 16 variables: los iones mayoritarios (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si), y los elementos traza (As, Fe, Cu, Pb, Zn, U), conductividad eléctrica y pH. Además se ha añadido una última variable aleatoria para establecer el límite de componentes a seleccionar.

De los 16 componentes del ACP realizado, se han seleccionado 4 componentes principales que explican el 73.66 % de la varianza acumulada. El componente 1 agrupa con carga positiva la conductividad eléctrica y HCO_3^- , Ca^- , Mg^{2+} , Zn y (Cl-Si) (Fig. 5.23).

El componente 2 se agrupa con cargas negativas SO_4^{2-} – Fe Pb – U- As. Este componente podría indicar aguas que están en contacto con materiales esquistoso ricos sulfatos. El componente 3 se agrupa con carga positiva As, Sb, Cu, (pH, Fe, Zn) y con carga negativa el Na-U (Fig. 5.24) .

La explicación de dicho comportamiento se observa en la Figura (5.25), la cual posiciona las minas en la zona de Ribes y las áreas con concentraciones de As, donde se observa una clara relación geográfica.



Figura 5.23: Representación gráfica del componente 1.

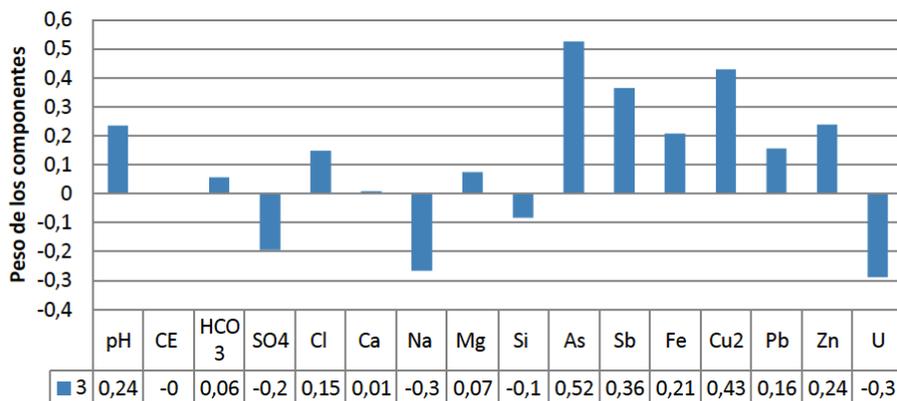


Figura 5.24: Representación grafica del componente 2.

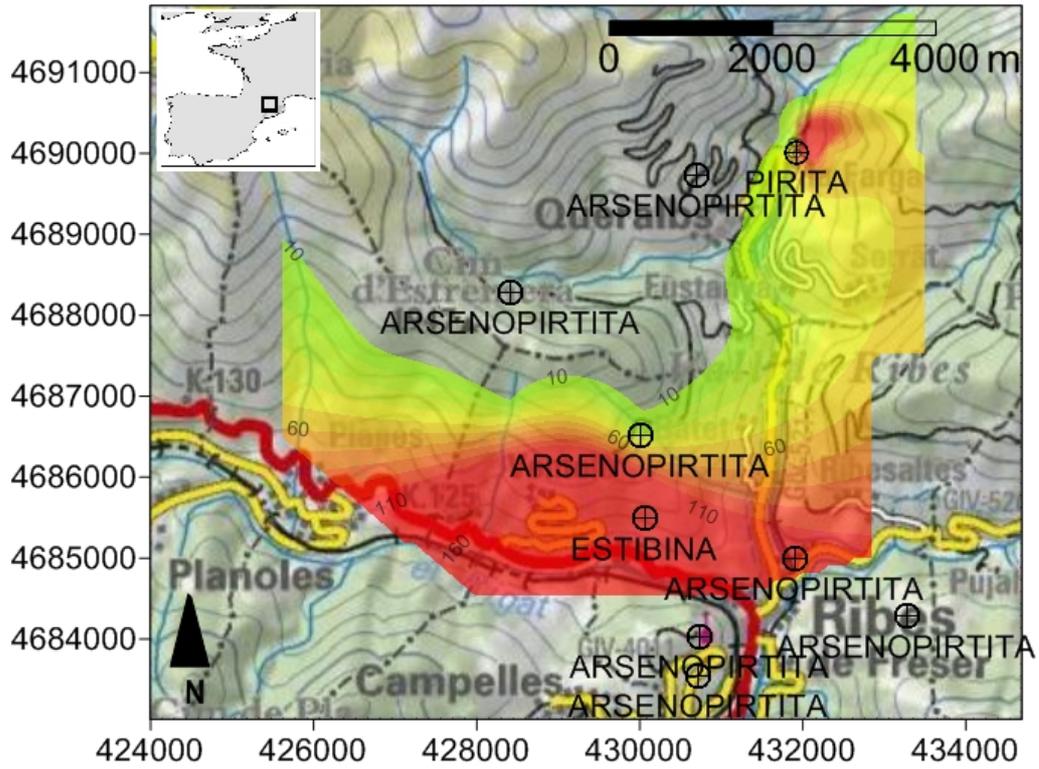


Figura 5.25: Minas en el área de Ribes de Freser (Valle de Ribes) sobre las áreas con contaminación de As en el acuífero. Áreas rojas $>100 \mu\text{g L}^{-1}$.

V.8 Discusión

La actividad minera existente hasta mediados del siglo XX en la zona Ribes de Freser, ha dejado al menos diez antiguas labores mineras abandonadas, en las cuales como herencia de esta actividad han quedado escombreras, restos mineros y material aun no explotado.

Las aguas analizadas en la zona de estudio son de baja mineralización, presentan el dominio de facies hidrogeoquímicas bicarbonatadas – cálcicas, las cuales evolucionan hacia bicarbonatadas - magnésicas, debido principalmente a las dolomías abundantes en el material geológico presente en el acuífero.

En las proximidades de las labores de minas abandonadas se presenta la facies bicarbonatadas (sulfatadas) – cálcicas, originadas principalmente por las mineralizaciones de sulfuros dominantes en la zona: menas de Sb, As y Bi en la zona de Ribes de Freser, y As, Au, Ag, y Cu en la zona de Queralbs.

El acuífero fisurado de la cuenca alta de Ribes, presenta contenidos significativos de elementos traza como: Al, As, Br, Ba, Cu, U y Zn. La distribución de dichos elementos se presenta de forma constante en el tiempo, en diferentes concentraciones y se limita a ciertos aprovechamientos mineros abandonados, básicamente ubicados en las zonas de Ventolà y Queralbs.

Este sistema acuífero disuelve una gran variedad de fases minerales en condiciones subsaturadas, con índices de saturación negativos para los minerales: arsenolita (As_4O_6), bohemitita (AlOOH) y azurita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), entre otros óxidos e hidróxidos que solubilizan diversos metales y metaloides en las aguas subterráneas.

En la zona existe una contaminación de As en las aguas subterráneas, particularmente en las áreas de Ventolà y Queralbs, donde los valores superan los valores mínimos de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ recomendados por la OMS (2004) y el RD 140/2003. Esto significa que el As en la zona representa un peligro para la salud pública y el medio ambiente, particularmente en las muestras recolectadas de la red de distribución para consumo humano en Ventolà y la captación de Camp Gran en el área de Ribes de Freser.

Las concentraciones de As y otros metales en la zona de Ribes se deben a la influencia de los materiales geológicos: dolomías y esquistos con venas de sulfuros ricas en arsénico. La modelación del quimismo de estas aguas presenta las siguientes evidencias sobre el origen del arsénico:

- El proceso geoquímico de la movilización del arsénico que se presenta en la zona de Ribes, se produce mediante la oxidación de sulfuros de As, básicamente rejalgar (As_2S_3), arsenopirita (FeAsS) y otros minerales de arsénico. Dichos minerales se encuentran diseminados en vetas naturales y residuos de escombreras de antiguas explotaciones, en los complejos mineros abandonados de la zona de Ribes.
- El modelo confirma que minerales secundarios formados por oxidación de rejalgar, arsenopirita, etc., como la claudelita (As_2O_3) y arsenolita, (As_2O_2), se oxidan para formar especies de óxidos y oxihidroxidos de As altamente solubles en condiciones reductoras.
- La oxidación de sulfuros de As se produce en la parte superficial del acuífero, donde se forman minerales secundarios que al estar en contacto con las aguas meteóricas, con un Eh por encima de 0.2 V, dan lugar a la formación de óxidos y oxihidroxidos en un lixiviado de los materiales residuo de la minería.
- El proceso de solubilización del As se genera cuando el lixiviado de óxidos y oxihidroxidos de As se infiltra y entra en contacto con condiciones ligeramente reductoras, en torno a 0 V de aguas subterráneas con mayor tiempo de residencia, lo que favorece las condiciones para que el As se disuelva en especies de As V mayoritariamente. Este comportamiento se ve acentuado en la zona de Ventolà, donde los valores de arsénico son más altos y más dispersos en el agua subterránea.
- Mientras en la zona de Queralbs, los valores de As son puntuales, debido a que el agua analizada es de origen superficial, por tanto bajo el control de condiciones oxidantes, impidiendo que se disperse en un proceso de reabsorción en forma de óxidos metálicos que precipitan en el acuífero.

Estos mecanismos de disolución están influenciados directamente por la metalogenia de la zona de Ribes, lo cual genera la presencia de otros elementos asociados al As, como el Al, Ba, Br, U y Zn.

Aunque las concentraciones de dichos elementos no sobrepasan los límites recomendados por la OMS, y no representan un peligro para la Salud Pública de la zona de Ribes, se pueden diferenciar dos mecanismos de asociación en su relación con el As en la zona de Ribes:

- Las concentraciones de As se relacionan estadísticamente con elementos en cantidades traza de Ba-Br-Cu en Ventolà, asociados a la mina La Humildad
- En la mina de La Humildad los mecanismos asociados a la solubilización de As-Ba-Br-Cu, están relacionados con el contacto del agua subterránea con el lixiviado de escombreras en la superficie y estados de reducción en el proceso de infiltración.

- La relación estadística de Al-As-U de la mina de Las Yellas, genera evidencias de un contacto directo con vetas naturales y materiales intrusivos de tipo granítico.

El As en el agua subterránea y superficial en la zona de Ribes, es generado por la combinación de 2 procesos hidrogeoquímicos. Por una parte una contaminación inducida por las actividades mineras abandonadas, cuyo lixiviado producto de escombreras y material no explotado (oxidación de sulfuros), entra en contacto con el agua subterránea (reducción de óxidos e oxihidróxidos de As). Mientras que por otra, existen evidencias de una contaminación natural por contacto del agua subterránea con materiales intrusivos con contenidos elevados en Al-As-U.

Capítulo VI. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se han analizado tres emplazamientos contaminados por arsénico en acuíferos de Catalunya, situados en Viladecans y Gavà, Baix Ter y Ribes de Freser. De un total de 53 sitios muestreados en estos emplazamientos, se encontraron 24 puntos con concentraciones que exceden la normativa vigente para As de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ (RD 140/2003), así como las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (2004).

Estos 24 sitios que presentaron contaminación por As en el agua subterránea, corresponden a:

- Nueve son pozos de extracción con un uso predominantemente agrícola, siete son fuentes naturales de acceso público sin tratamiento, cinco pertenecen a escorrentías superficiales, dos fueron recolectadas en minas abandonadas, y cuatro de sistemas de extracción para uso y consumo humano, así como de red de distribución domiciliar de agua.
- De estos últimos, dos pozos son destinados al abastecimiento de redes de distribución urbana y reciben previo tratamiento de potabilización para su consumo.

Según los datos analizados en los tres emplazamientos de estudio, no hay evidencia de la existencia de extensos focos de agua subterránea contaminados por As en Catalunya. Todos los casos analizados presentan un comportamiento puntual, por lo que las posibilidades de un gran número de población afectada directamente por contaminación de As es muy limitada, ya que los dos únicos sitios de muestreo dedicados al abastecimiento de redes público-urbanas, recibían tratamiento previo con el cual eliminaban el As.

Los mecanismos hidrogeoquímicos mediante los cuales el As se solubiliza en los acuíferos estudiados, están regulados por el estado de oxidación-reducción del agua subterránea. El As en forma de óxidos y oxihidroxidos, constituido en su mayoría por especies de As(V), es altamente soluble por lo que es la especie de As dominante en el agua subterránea de los emplazamientos de estudio.

En los casos de contaminación estudiados por As, se presentaron las siguientes particularidades:

- La fuente de As en el agua subterránea en el área de Gavà y Viladecans, es de origen antropogénico y se genera a causa de los vertidos incontrolados depositados hace 30 años en la zona. Específicamente óxidos de As, muy probablemente residuos de la industria de fabricación de vidrio y/o acabados cerámicos, bajo condiciones de reducción, causados por la descomposición de materia orgánica, que generan concentraciones máximas puntuales de $70 \mu\text{gL}^{-1}$.

Los vertidos abandonados provocan graves alteraciones en el quimismo de las aguas subterráneas, el dominio de facies sulfatadas – sódicas con una evolución hacia sulfatadas – cloruradas y cloruradas – cálcicas, es una mezcla de procesos de contaminación por lixiviados y contacto directo del nivel freático con el estrato de vertidos, causando mecanismos de lavado piezométrico. El resultado son aguas con altas conductividades y una gran cantidad de elementos traza en solución además del As, como Al, Ba, Br, Cd, Fe, Mn, Ni y Pb, incumpliendo los estándares de calidad del agua para cualquier uso humano o agrícola.

- En el caso de Fontanilles y Gualta, en el acuífero del Baix Ter, la contaminación de As se debe a procesos naturales de desorción-disolución de óxidos de As, naturalmente depositados en los sedimentos de origen marino en la génesis del sistema acuífero. La contaminación puntual de As llega hasta los valores máximos de $90 \mu\text{gL}^{-1}$, y se genera específicamente de 2 pozos de muestreo.

El acuífero en la zona de estudio presenta un comportamiento natural de un sistema hidrológico poco antropizado, dominado por la convivencia de la zona continental, donde el quimismo de las aguas es de facies bicarbonatadas-cálcicas, y marina, donde dominan aguas cloruradas-sódicas debido a la intrusión marina. Esta influencia marina también genera que los sedimentos de éste origen del acuífero, generen altas concentraciones de Fe y Mn en el agua subterránea de gran parte del delta del sistema acuífero del Baix Ter y concentraciones puntuales de Al y Ni.

- En Ribes de Freser la fuente de As en el agua subterránea analizada se encuentran asociados a minas abandonadas, donde escombreras de residuo de las actividades de la explotación de dicho mineral, generan concentraciones máximas de As de $250 \mu\text{gL}^{-1}$. Este mecanismo se genera por la oxidación lixiviados con rejalgar (AsS), arsenopirita, (FeAsS), generando óxidos y oxihidróxidos de As, que al infiltrarse entran en contacto con ambientes reductores en aguas subterráneas solubilizando el As.

El quimismo del agua subterránea presenta aguas de poca mineralización, con bajas conductividades y facies bicarbonatadas-cálcicas, habitual en acuíferos fracturados formados por dolomías.

Asociados a la presencia de As se encuentran concentraciones en el agua subterránea de Al, Ba, Br, U y Zn, debido a la metalogenia de la zona de Ribes, básicamente materiales intrusivos que no representan un peligro para la salud pública y/o ambiental.

Los efectos de factores ambientales como variaciones climáticas de la sequía de 2007-2008, demostraron tener consecuencias que incidieron directamente en la distribución y concentración del As en los emplazamientos estudiados:

- En la zona de Gavá y Viladecans, el lavado piezométrico causado por las variaciones en el flujo del acuífero provocado por los efectos de sequía, generó la presencia de As cuando el agua entró en contacto con los materiales de vertido ricos en óxidos de As.
- Otro de los efectos comprobados en este trabajo, fueron los procesos de concentración y dispersión generados por las variaciones piezométricas, ya que durante el periodo de sequía, el As en el acuífero del Baix Ter presentó una dispersión muy puntual, mientras que sus concentraciones fueron muy altas de $90 \mu\text{gL}^{-1}$. Al regresar las lluvias y los flujos piezométricos habituales, la dispersión aumentó y las concentraciones bajaron como efecto de un mayor volumen de agua en el acuífero.

VI.1 Recomendaciones en la gestión y control de acuíferos contaminados por Arsénico

Pese a que el As en Catalunya no representa un problema para la salud pública, los emplazamientos contaminados por As deben de ser controlados y monitoreados continuamente. Debido a esto se presentan las siguientes recomendaciones:

- Establecer perímetros de vigilancia, con muestreos periódicos de los sondeos de control para identificar y monitorear los focos en los cuales las aguas presenten altas concentraciones de As y delimitar perfectamente las zonas afectadas.
- Implementar sondeos de monitoreo mediante piezómetros, para no seguir dependiendo solo de los pozos de extracción registrados, los cuales muchas veces no pueden ser muestreados de forma continua debido a dificultades en su acceso.
- Vigilar y comprobar exactamente los usos del agua en las zonas afectadas.

- Identificar y señalar las fuentes naturales de acceso no controlado, como en el caso de las fuentes en áreas urbanas y/o rurales de manera que se advierta el riesgo de consumir agua con altas concentraciones de As.

La gestión de acuíferos contaminados por As de forma puntual, genera la necesidad de obtener información sobre los pozos afectados de forma continua, ya que como se ha demostrado en este trabajo, las variaciones en episodios climáticos o cualquier otro factor que altere los flujos piezométricos, incide directamente tanto en la concentración como en el volumen del agua afectada.

Bibliografía

- Agència Catalana de l'Aigua (ACA). 2005. Caracterització de masses d'aigua i anàlisi del risc d'incompliment dels objectius de la directiva marc de l'aigua (2000/60/CE) a Catalunya (conques intra i intercomunitàries). Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient i Habitatge. España.
- Agència Catalana de l'Aigua. 2009. Memoria de actividades del año 2008. Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient i Habitatge. España.
- Aguilera Klink, Federico. 2008. La nueva economía del agua, Madrid: Los libros de la catarata. ISBN 978-84-8319-362-4.
- Alcalá-García F. J., Miró J. y Martín-Martín M. 2003. Actualización Geológica Del Delta Del Llobregat (Barcelona, España). Implicaciones Geológicas E Hidrogeológicas. Tecnología De La Intrusión De Agua De Mar En Acuíferos Costeros: Países Mediterráneos IGME. Madrid 2003. ISBN. 84-7840-470-8
- Alejo Pérez-Carrera and Alicia Fernández Cirelli. 2010. Chapter 17 Arsenic and Water Quality Challenges in South America. G. Schneier-Madanes, M.-F. Courel (eds.), *Water and Sustainability in Arid Regions*, DOI 10.1007/978-90-481-2776-4_17, Springer Science+Business Media B.V. 2010.
- Almera, J. (1891). Mapa geológico-topográfico de la provinciade Barcelona. Región I o de contornos de la capital, con la explicación somera de la misma hoja. Escala 1:40.000. 1ª Edic. 1891. Barcelona. 2ª Edic. 1990. Barcelona.
- Altava-Ortiz, V., Llasat-Botija, M., Barrera-Escoda, A., Prat, M.A. , Llasat, M.C. S/A. LA SEQUÍA EN CATALUNYA EN EL AÑO 2007. Grup d'Anàlisi de Situacions Meteorològiques Adverses (GAMA) Universitat de Barcelona.
- Anawar, H. M., Akai, J., Yoshioka, T., Konohira, E., Lee, J. Y., Fukuhara, H., Tari Kul Alam, M., & García-Sánchez, A. 2006. Mobilization of arsenic in groundwater of Bangladesh: Evidence from an incubation study. *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 553–565.
- Andrade A. I. A. S. S., Stigter T. Y. 2010. Hydrogeochemical controls on shallow alluvial groundwater under agricultural land: case study in central Portugal. *Environ Earth Sci* DOI 10.1007/s12665-010-0752-7

- Appelo, C.A.J., Postma, D. 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A.Balkema, Rotterdam.
- Arqués L., Cacho-Amorós A., Ayora C., Melgarejo J.C., Macla nº16, 2012. Distribución actual de las minas de la zona de Querabls. Neoformación de arseniatos de Fe en Escombreras de Mina: el Ejemplo de la Vall de Ribes. *Macla nº16*, Barcelona.
- Ayora, C., Casas, J.M. 1986. Strata-bound As-Au mineralization in pre-Caradocian rocks from the Vall de Ribes. Eastern Pyrenees, Spain. *Mineral Deposita* 21, 278 – 287
- Babu M. N. S. R., Somashekar. K., Shivanna Kumar A., Krishnamurthy V., Eappen K. P. 2008. Concentration of uranium levels in groundwater. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (2), 263-266, Spring 2008 ISSN: 1735-1472 © IRSEN, CEERS, IAU
- Ballantyne, J.M., Moore, J.N. 1988. Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 475-483.
- Basberg Leif, Banks Davis, SÆther Ola M. 1998. Redox Processes in Groundwater. Impacted by Landfill Leachate. *Aquatic Geochemistry* 4: 253–272, 1998.
- Batayneh A. T. 2012. Toxic (aluminum, beryllium, boron, chromium and zinc) in groundwater: health risk assessment. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2012) 9:153–162 DOI 10.1007/s13762-011-0009-3
- Bench J., Corrales I., Tume P., Barceló J., Duran P., Roca N., Poschenriender C. 2011. Accumulation of antimony and other potentially toxic elements in plants around a former antimony mine located in the Ribes Valley (Eastern Pyrenees). *Journal of Geochemical Exploration* 113 (2012) 100–105.
- Beran, M. A. and Rodier, J. A., 1985, *Hydrological Aspects of Drought, Studies and Reports in Hydrology*, No. 39. UNESCO-WMO, Paris
- Bilitewski B, Haärdtle G, Marek K, Weissbach A and Boeddicker H. 1997. *Waste management*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany.
- Borràs, G. 2009. Evolución del episodio de sequía 2007 – 2008. Recopilación de la gestión. Presentación del 24 de Julio de 2008. Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient i Habitatge.
- Boyle, R.W., 1979. Chapter IV. Oxidation and secondary enrichment of gold deposits *Geological Survey of Canada, Bulletin* 280, pp. 431-435

- Bundschuh J., Perez Carrera A., Litter M. 2008. Distribución del Arsénico en las Regiones de Iberica e Iberoamerica. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. ISBN 8496023613, 9788496023611
- Cama, J., Rovira, M., Avila, P., Pereira, M.R., Asta, M.P., Grandia, F., Martínez-Llado, X., A Ivarez-Ayuso, E., 2008. Distribucion de arsenico en la region Iberica. In: Bundschuh, J., Pe´rez Carrera, A., LitterM (Eds.), IBEROARSEN. Distribucion del arsenico en las regiones Iberica e Iberoamericana, pp. 95e136.
- Campbell, D., 1968, Droughts, Causes, Effects, Solutions. F. W. Cheshire, Melbourne, Australia
- CIHS. 1989. Estudi Hidrològic de l'àrea propera al canal de rem olímpic (Gavà-Castelldefels). Curso Internacional de Hidrologia Subterranea. UPC.
- CIHS. 1991. Estudi de les Causes de l'increment de la duresa de l'aigua subterrània a la Vall del Llobregat SGAB. Dep de Enginyeria y Terreny.
- Cullen W.R and Reimer K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment, Chem Rev 89 (1989), pp. 713–764.
- Custodio E y Llamas M R, 1983. Hidrologia Subterrànea, Segunda Edición. Ediciones Omega. 2 Tomos. Barcelona. ISBN 84-282-0446-2
- Custodio E. 1982. Algunos aspectos de la contaminación crómica en las aguas subterràneas en el entorno de Barcelona. Jornadas sobre el Analisis y Evolución de la contaminación en aguas subterraneas en España. Barcelona. 349-360
- Custodio E., Cacho J., Pelaez M.D., Garcia J.L., 1976. Probemática de la intrusión marina en los acuíferos del Delta del Llobregat. II Asamblea nacional de Geodesia y Geofisica. Instituto Geográfico Nacional. Barcelona.
- Custodio E., Galofre A. 1979. Cromo, Boro y otros contaminantes en el subsuelo del bajo Llobregat. Origen, composición y movimiento. II Asamblea nacional de Geodesia y Geografía. Madrid, Instituto Geografico Nacional. 1195 – 1216
- Custodio E., Queralt R., 1982. Contaminación salina en los acuíferos del Delta del Llobregat por vertidos de la mineria potásica. Jornadas sobre análisis y evolución de la contaminación de aguas subterràneas en España. Barcelona. 605-622.
- Davis S.N., Wiest, R.J.M. Hidrometeorología. Esplugues de Llobregat; Aries 1971.

- Diputació de Girona. 2008. Agenda 21 del Baix Ter: Pla de protecció del subsòl del Baix Ter. Geoserveis S.L.
- Domenico, P.A. and F.W. Schwartz, 1990. Physical and Chemical Hydrogeology, John Wiley & Sons, New York, 824 p.
- Duncan Thomas and Shaw Timothy J. 2003. The Mobility of Rare Earth Elements and Redox Sensitive Elements in the Groundwater/Seawater Mixing Zone of a Shallow Coastal Aquifer. *Aquatic Geochemistry* **9**: 233–255, 2003. © 2004 Kluwer Academic Publishers.
- Edet A.E., Merkel B.J., Offiong O.E. 2004. Contamination risk assessment of fresh groundwater using the distribution and chemical speciation of some potentially toxic elements in Calabar (southern Nigeria). *Environmental Geology*, 45:1025-1035
- Enrique, P., 1990. The Hercynian intrusive rocks of the Catalanian Coastal Ranges (NE Spain). *Acta Geologica Hispanica* 25, 39–64.
- Eslam Al-Hogaraty A., Rizk Zeinelabidin S., Garamoon Hassan K. 2008. Groundwater Pollution of the Quaternary Aquifer in Northern United Arab Emirates. *Water Air Soil Pollut* (2008) 190:323–341 DOI 10.1007/s11270-007-9584-9.
- Ettler V, Mihaljevic M., Matura M., Skalova M., Ondrej S., Petr B. 2008. Temporal Variations of trace elements in water polluted by municipal solid waste landfill leachate. *Bull Environ Contam Toxicol* (2008) 80:274–279 DOI 10.1007/s00128-008-9361-5
- FAO-UNESCO. 2003. Groundwater management, the search for practical approaches. Publishing Management Service, Information Division, FAO. ISSN 1020-1203
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979: Groundwater; Englewood Cliffs (N.J.): Prentice-Hall, p.604.
- Galeano A., Duarte M. y Marciales C. 1990. Evaluación de los contenidos de Hierro y Manganeso en sedimentos de la Bahía de Cartagena. *Revista Colombiana de Química* Vol. 19 no. 2 1990.
- Gallart F., Delgado J., Beatson S.J.V., Posner H. Llorens P., Marcé R. 2011. Analysing the effect of global change on the historical trends of water resources in the headwaters of the Llobregat and Ter river basins (Catalonia, Spain). *Physics and Chemistry of the Earth* 36 (2011) 655–661.

- Gamez Desire, Vazquez Suñe Enric, Simo Toni, Carrera Jesus, Ibañez Xavi, Niñerola Joseph Ma. 2005. Nueva interpretación del modelo geológico conceptual de los acuíferos pleistocenos del delta del Río Llobregat (Barcelona, España).
- Giri Soma., Mahato Mukesh K., Singh Gurdeep., Jha V. N. 2012. Risk assessment due to intake of heavy metals through the ingestion of groundwater around two proposed uranium mining areas in Jharkhand, India. *Environ Monit Assess* (2012) 184:1351–1358 DOI 10.1007/s10661-011-2045-3
- Gomez ML, Moriena R, Felizzia J, Schiavo H. 2009. Caracterización hidrogeoquímica e identificación de proceso de mezcla en un acuífero afectado per un vertedero municipal no controlado. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol 61, No 3, p.437-450
- González-Abraham Antalia, Fagundo-Castillo Juan Reynerio, Carrillo-Rivera José Joel, Rodríguez-Estrella Ricardo. 2012. Geoquímica de los sistemas de flujo de agua subterránea en rocas sedimentarias y rocas volcánicas de Loreto, BCS, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen 64, Num 3 2012*, p 319-333.
- Guitard, G. 1970. Le metamorphisme hercynien mesozonal et les gneiss oeilles du Massif du Canigou (Pyrenees Orientales). *Memoires du B.R.G.M.*, 63: 353.
- GWB default database base don LLNL (Lawrence Livermore Laboratory) comercial software GWB (Geochemist Workbench) written by C.M. Bethke, Illinose University.
- Hartje Volkmar, 2002. International Dimensions of Integrated Water Resource Management. I. Al Baz, V. Hartje, W. Scheumann (eds.) Co-operation on transboundary rivers Nomos Verlagsgesellschaft Baden-Baden.
- Hernandez-Garcia M.E., Custodio E. 2004. Natural baseline quality of Madrid Tertiary Detrital Aquifer groundwater (Spain): a basis for aquifer management. *Environ Geol* 46:173–188.
- Hiscock K. M., Rivett M. O. and Davison R. M. 2002. Sustainable groundwater development. Geological Society, London, Special Publications 2002, v.193; p1-14. doi: 10.1144/GSL.SP.2002.193.01.01
- Hossain M., Anawar Junji Akai, Kaori Komaki, Hiroshi Terao, Takahito Yoshioka, Toshio Ishizuka, Syed Safiullah, Kikuo Kato. 2003. Geochemical occurrence of arsenic in

- groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration* 77 (2003) 109–131.
- IGME, 1983. Mapa Geológico de España, escala 1:50000, Sant Feliu de Guíxols. Instituto Geológico y Minero de España, Publ. del Ministerio de Industria y Energía, Madrid, 28 pp.
- Jameel Abdul A., Sirajudeen J. 2006. Risk Assessment of Physico-Chemical Contaminants in Groundwater of Pettavaithalai Area, Tiruchirappalli, Tamilnadu-India. *Environmental Monitoring Assessment* (2006) 123: 299 – 312. DOI: 10.1007/s10661-006-9198-5.
- Jayalakshmi Devi Oinam, Al Ramanathan , Anurag Linda, Gurmeet Singh. (2010). A study of arsenic, iron and other dissolved ion variations in the groundwater of Bishnupur District, Manipur, India. *Environ Earth Sci* DOI 10.1007/s12665-010-0607-2.
- Kargar Maryam, Khorasani Neamatolah, Karami Mahmoud, Rafiee Gholam-Reza, Naseh Reza. 2012. Study of Aluminum, Copper and Molybdenum Pollution in Groundwater Sources Surrounding (Miduk) Shahr-E- Babak Copper Complex Tailings Dam. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 52. p 412 – 416.
- Khublaryan M. G., Frolov A. P., and Yushmanov I. O. 2008. Seawater Intrusion into Coastal Aquifers. *Water Resources*, 2008, Vol. 35, No. 3, pp. 274–286. © Pleiades Publishing, Ltd., 2008. ISSN 0097-8078.
- Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V. 2007. Arsenic-Bearing Carbonate Waters: Geochemical and Thermodynamic Analysis of Their Genesis, Transformation of Arsenic Migration Species, and Models for the Genesis of Hydrogenic As Sulfide Mineralization. *Geochemistry International*, Vol 45, No. 12, pp. 1235-1257.
- Le Guern, C., Baranger, P., Crouzet, C., Bode´nan, F., Conil, P., 2003. Arsenic trapping by iron oxyhydroxides and carbonates athydrothermal spring outlets. *Applied Geochemistry* 18 (9),1313e1323.
- Marqués, M.A. Les formacions quaternaries del Delta de Llobregat. Institut d'Estudis Catalans. *Arxius de la secció de Ciències*, Barcelona 281 pp.
- Mata, J. 1981. Els minerals de Catalunya. Universitat de Barcelona.

- McLaren, S.J., Kim, N.D., 1995. Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environ. Pollut.* 90, 67–73.
- Merkel Broder J., Planer-Friedrich Britta. 2005. *Groundwater Geochemistry*. Ed. Nordstrom Darrel K. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. ISBN 987-3-540-74667-6
- Mihee Lim, Gi-Chun Han, Ji-Whan Ahn, Kwang-Suk You, and Hyung-Seok Kim. 2009. Leachability of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings of Abandoned Metal Mines. *nt J Environ Res Public Health*. 2009 November; 6(11): 2865–2879. Published online 2009 November 17. doi: 10.3390/ijerph6112865.
- Mondal N. C., Singh V. S., Puranik S. C., Singh V. P. 2010. Trace element concentration in groundwater of Pesarlanka Island, Krishna Delta, India. *Environ Monit Assess* (2010) 163:215–227 DOI 10.1007/s10661-009-0828-6.
- Montaner Roviras Jordi, Solá Subiranas Joan. 2009. Los acuíferos del Baix Ter: Datos hidrológicos generales de interés para la futura comunidad de usuarios. *Geoservei i Projectes de Gestió, ACA*.
- Montaner, J., Solà, J., Mas, J. & Pallí, L. 1995. Aportació al coneixement de l'evolució recent de la Plana del Ter (Baix Empordà, Girona). *Estudis del Baix Empordà*, 14, 1-9.
- Moore, J.N., Ficklin, W.H., Johns, C. 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ. Sci. Technol.* 22, 432–437.
- MOP. 1964. Estudio de los recursos hidráulicos totales de las cuencas de los ríos Besos y Llobregat. Necesidades hídricas de la zona propuesta de vigilancia y ordenación de las extracciones de agua. Centro de Estudios Hidrográficos Comisaría de las Aguas del Pirineo Oriental y Servicio Geológico de Obras Públicas. Barcelona.
- MOP. 1966. Estudio de Recursos Hidráulicos totales de las cuencas de los ríos Besos y Bajo Llobregat 4 Vol. Comisaría de las Aguas del Pirineo Oriental y Servicio Geológico de Obras Públicas. Barcelona.
- MOP. 1971. Estudio de los recursos hidráulicos totales del Pirineo Oriental. Informe de la contaminación de Llobregat, Comisaría de las Aguas del Pirineo Oriental y Servicio Geológico de Obras Públicas. Barcelona.

- Mor S., Ravindra K., Dahiya R.P., Chandra A. 2006. Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. *Environmental Monitoring and Assessment* 118:435-456.
- Moreno, J. C., Díaz H., Caraballo K., Chacón J. G., Baptista. 2007. Caracterización hidrogeoquímica de las fuentes de aguas termales del Estado Trujillo – Venezuela. *Academia - VOL. VI. (12) 92 – 105 - Julio - Diciembre 2007.*
- Nagarajan R. 2010. *Drought Assessment*. Capital Publishing Company, Springer e-book. ISBN 978-90-481-2500-5.
- Navarro A, Carbonell M. 2008. Assessment of groundwater contamination caused by uncontrolled dumping in old gravel quarries in the Besòs aquifers (Barcelona, Spain). *Environ. Geochem Health*, 30:273-289
- Nicholson, R. V., Cherry, J. A., & Reardon, E. J. (1983). Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study. 6. *Hydrogeochemistry*. *Journal of Hydrology*, 63, 131–176.
- Noguera Cáceres, José Felipe. 2003. Caracterización de zonas contaminadas por métodos geoquímicos área Gavà-Viladecans (Delta de Llobregat). Tesis Doctoral por la Universitat Autònoma de Barcelona. Bellaterra, 2003.
- Noguera J.F., Rivero L. Font X., y Navarro A. 2002. Simultaneous use of geochemical methods to characterize abandoned landfills. *Environmental Geology*, 41, 898–905.
- Organización Mundial de la Salud (OMS), 2004. Guías para la calidad del agua potable [recurso electrónico]: incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición. ISBN 92 4 154696 4
- Panagopoulos G., Lambrakis N., Tsolis-Katagas P., Papoulis D. 2004. Cation exchange processes and human activities in unconfined aquifers. *Environmental Geology* (2004) 46:542–552.
- Puthiyasekar, Neelakantan M. A., Poongothai S. 2010. Heavy Metal Contamination in Bore Water due to Industrial Pollution and Polluted and Non Polluted Sea Water Intrusion in Thoothukudi and Tirunelveli of South Tamil Nadu, India. *Bull Environ Contam Toxicol* (2010) 85:598–601 DOI 10.1007/s00128-010-0152-4.

- Rahman MT, Mano A, Udo K. 2007. Geochemical factors in mobilizing arsenic transport in the deltaic aquifer; South-Western Bangladesh. Environmental management; trends and results. Koprivanac N and Kusic H (ed). SEM, Zagreb, Croatia: 197-205.
- Relic, D., Dordevic, D., Popovic, A., & Blagojevic, T. 2005. Speciations of trace metals in the Danube alluvial sediments within an oil refinery. Environmental International, 31, 661–669.
- Renau Llorens Alejandra E. 2010. Elementos minoritarios y traza en la masa de agua subterránea 080.021 (Plana de Castello). Origen y procesos asociados. Tesis Doctoral. Universidad Jaume I, Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural. Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas. 2010.
- Roqué Pau C., Pallí Buxó LI., Diaz del Olmo F. 2001. El holoceno medio palustre de la llanura litoral del río Ter (Baix Empordá, Girona). Rev. C. & G., 15 (1-2), 87-101. © SEG. AEQUA.
- Ruiz-Chancho Maria Jose, Lopez-Sanchez Jose Fermin, Schemeisser Ernst, Goessler Walter, Francesconi Kevin A., Rubio R. 2008. Arsenic speciation in plants growing in arsenic-contaminated sites. Chemosphere 71 (2008) 1522–1530.
- Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V., Limantseva O.A. 2009. Model for the formation of Arsenic Contamination in Groundwater:2. Influence of Sorption. Geochemistry International, No.10 pp. 979-987 (in Russian)
- Sahuquillo, A., Custodio E., y Llamas M.R. 2007. La gestión de las aguas subterráneas. Fundación Nueva Cultura del Agua. Panel científico-técnico de seguimiento de las políticas del agua.
- Schwenzer, S.P., Tommaseo, C.E., Kersten, M., Kirnbauer, T., 2001. Speciation and oxidation kinetics of arsenic in the thermal springs of Wiesbaden spa. Germany. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 371 (7), 927-933.
- Selim Reza H. M., Jiin-Shuh Jean, Huai-Jen Yang, Ming-Kuo Lee, Hua-Fen Hsu, Chia-Chuan Liu, Yao-Chang Lee, Jochen Bundschuh, Kao-Hong Lin, Chi-Yu Lee. (2010). A comparative study on arsenic and humic substances in alluvial aquifers of Bengal delta plain (NW Bangladesh), Chianan plain (SW Taiwan) and Lanyang plain (NE Taiwan): implication of arsenic mobilization mechanisms. Environ Geochem Health DOI 10.1007/s10653-010-9335-5.

- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem* 17:517–568.
- Solá J., Montaner J., Picard J., Berastegui X., Losantos M., 1996. Correlación estratigráfica entre los depósitos aluviales de los ríos Ter y Terri. Interpretación de su edad y de su relación con los depósitos carbonatados del Pla de Mata (Baix Empordà – Pla de l'Estany, Girona). *Geogaceta*, 20 (1), 1996
- Subirana J.M. 1983. Estudi de la contaminació de las aigües subterrànies del Baix Llobregat. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. Tesis de Licenciatura. 169 pp.
- UNESCO 2006. Groundwater Resources of the World and Their Use. Editors Igor S. Zektser & Lorne G. Everett. IHP-VI, Series on Groundwater No. 6, ISBN 92-9220-007-0 .
- Van Bavel C.H.M. 1953, A drought criterion and its applications in evaluating drought incidents and Hazard, *Agronomy Z* 45, No. 4.
- Walker MP, Diliberto A, Lee C. 2006. Effect of setting conditions on mineral trioxide aggregate flexural strength. *Journal of Endodontics* 32, 334–6.
- Wilkie, J.A., Hering, J.G., 1998. Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in streamwaters of the Eastern Sierra Nevada. *Environmental Science and Technology* 32 (5), 657e662.
- Winchester, J.A., Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chem. Geol.* 20:325-343 (1977)
- World Bank (WB). 1994; World Development Report de 1994. Ed. del Banco Mundial, Washington.
- World Bank (WB). 1999. Groundwater, Legal and Policy Perspectives. Edited by Salman M.A. Salman. World Bank Technical Paper No 456. ISBN 0-8213-4613-X.