

Mineralogía y elementos pesados de los sedimentos actuales del río Llobregat (Barcelona).

E. BALLBE⁽¹⁾ e I. QUERALT⁽²⁾.

(1) Departamento de Edafología. Facultad de Farmacia. Universidad de Barcelona. 08028 Barcelona.

(2) Instituto de Geología «Jaime Almera». Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Av. Martí Franqués s/n. 08028 Barcelona.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es la adquisición de conocimientos previos acerca de la evolución mineralógica y de la distribución de elementos pesados en los sedimentos actuales del río Llobregat (Barcelona, España).

El análisis mineralógico se ha realizado por difracción de rayos X.

Las concentraciones de Ba, Pb, Cr, Cu, Ni, Rb, Sr y Zn han sido determinadas por medio de espectrometría de fluorescencia de rayos X.

Los resultados obtenidos permiten apreciar un marcado aumento del contenido en elementos pesados hacia el curso bajo el río atribuible al mayor grado de contaminación. Pb y Cu presentan una notable relación en su comportamiento geoquímico mientras que otros elementos contaminantes como Zn y Cr, con notable aumento en la desembocadura del río, siguen una distinta dinámica de reparto.

Palabras clave: Minerales de arcilla. Sedimentos fluviales. Elementos pesados.

ABSTRACT

The object of the present work is to build on our existing knowledge of the mineralogical evolution and the distribution of heavy metals in the sediments presently existing in the river Llobregat (Barcelona, Spain).

The mineralogical analysis was carried out by means of X-ray diffraction.

The levels of concentration of Ba, Pb, Cr, Cu, Ni, Rb, Sr and Zn have been determined by means of X-ray fluorescence spectrometry.

The results obtained enable us to observe a marked increase of the heavy metal content towards the lower course of the river, which may be attributed to the greater contamination level. Pb and Cu demonstrate a notable closeness in their geochemical behaviour whilst

other contaminants such as Zn and Cr follow a different pattern of deposition, including a noticeable increase in concentration in the mouth of the river.

Key words: Clay minerals. River sediments. Heavy metals.

INTRODUCCIÓN

El área metropolitana de Barcelona es una de las principales regiones industriales de España y de la Comunidad Económica Europea, ubicándose en ella una gran diversidad de industrias (químicas, petroquímicas, metalúrgicas, etc.). Asimismo, existe una importante actividad agrícola y las correspondientes industrias de servicios de todo el conjunto de actividades.

Todo ello se ve afectado por dos principales problemas, por una parte, la fuerte demanda de materias primas y, por otra, la degradación medioambiental, problemas que se ven agravados a causa de la elevada demografía de la región, con la consiguiente generación de grandes cantidades de residuos urbanos, y por los residuos acumulados a partir de las actividades industriales y agrícolas. Toda la región costera catalana sufre problemas de degradación y contaminación por parte tanto de sustancias orgánicas como inorgánicas. Las desembocaduras de los ríos y, en algunos casos, los propios cauces fluviales, se hallan contaminados de medio a alto grado a causa de los residuos mencionados, con el consiguiente peligro para la población a causa del incremento de los niveles naturales de elementos tóxicos.

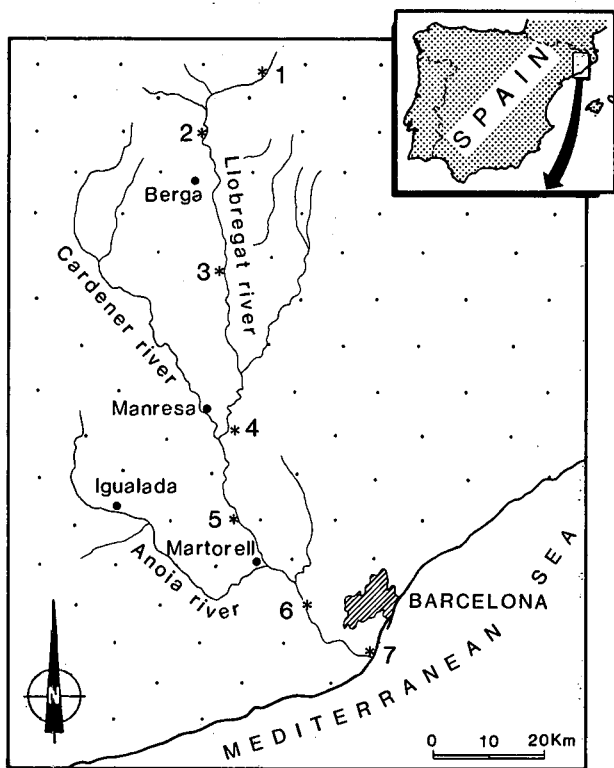


Figura 1.- Situación de las estaciones de muestreo.

Figure 1.- Sampling stations situation.

Si bien el grado de contaminación de las aguas del río Llobregat ha sido estudiado desde antiguo (C.I.M.A., 1977) no ha ocurrido lo mismo con la materia inorgánica en suspensión y la distribución de elementos pesados en la misma y la incorporación y el transporte de los mismos por las fases minerales constituyentes de los sedimentos del cauce fluvial.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la toma de muestras han sido determinadas siete estaciones de muestreo, ubicadas de acuerdo con la cuenca hidrográfica del río Llobregat (fig. 1), observando la configuración industrial y demográfica de la misma, siguiendo criterios precedentes de estrategia de muestreo (Seebold *et al.* 1983, Obiols y Tomás 1983).

Las muestras recogidas para posterior estudio comprenden la fracción fina (inf. a 50 micras) de los sedi-

mentos recientes superficiales del río en estación seca (junio de 1987), etiquetadas con la numeración de las propias estaciones de muestreo desde la cabecera fluvial (11-1) hasta su desembocadura (11-7).

Tratamientos de las muestras.

Estudios previos (Plant, 1979) muestran que los mejores resultados en el análisis de sedimentos fluviales, bien sea para fines prospectivos como de estudio del medio ambiente, se obtienen utilizando las fracciones inferiores a 50 micras, a causa de la mayor capacidad de intercambio y retención catiónica de las partículas de dichos tamaños. Elementos tales como Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, etc. se concentran de forma preponderante en la fracción limo-arcilla.

Las muestras recogidas han sido tamizadas, recogiendo las fracciones inferiores a 50 micras para la obtención de la totalidad de limos y arcillas presentes en cada muestra. La obtención de la fracción fina (igual o inferior a 2 micras) se realizó siguiendo la metodología de Robert *et al.* (1975).

Los compuestos organominerales y materia orgánica presentes en los sedimentos fluviales modifican considerablemente el intercambio y la bioasequibilidad de los elementos pesados (Mouvet y Bourg 1983). La localización de la cuenca fluvial del río Llobregat en un clima mediterráneo semiárido provoca una gran variación estacional de los contenidos de materia orgánica en el cauce fluvial. Por ello, para el estudio de la

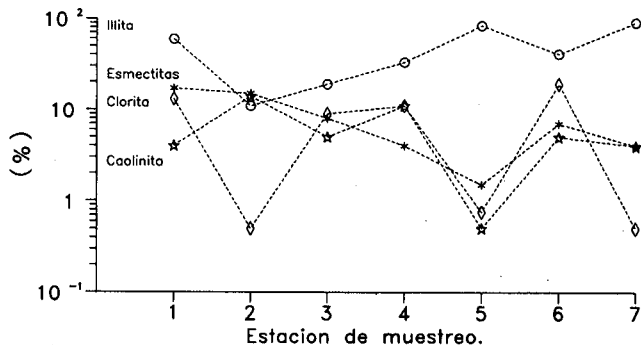


Figura 2.- Evolución de los filosilicatos en la fracción arcilla.

Figure 2.- Phyllosilicates evolution (%) in the clay sediments.

TABLA I.- Composición mineralógica (%) de los sedimentos del río Llobregat. Ca = Calcita, Mi = Minerales micáceos, Cl = Clorita, Do = Dolomita, Fd = Feldespatos, Gy = Yeso, Hb = Hidrobiotita, I-Sm = Interestratificado Illita-Esmectita, Sm = Esmectita, Q = Cuarzo, Hm = Hematites, t. = trazas. Las muestras 11-10 a 11-70 corresponden a la fracción limo-arcilla; las muestras 11-12 a 11-72 corresponden a la fracción arcilla.

TABLE I.- Mineralogical composition (%) of Llobregat River Sediments. Ca = Calcite, Mi = Mica minerals, Cl = Chlorite, Do = Dolomite, Fd = Feldspar, Gy = Gypsum, Hb = Hydrobiotite, I-Sm = Illite-smectite interstratified, Ill = Illite, K = Kaolinite, Sm = Smectite, Q = Quartz, Hm = Hematite, t. = traces. Samples 11-10 to 11-70 are the silt-clay fraction (less 50 microns), samples 11-12 to 11-72 are the clay sediments.

Miner.	11-10	11-20	11-30	11-40	11-50	11-60	11-70
Ca	31	17	65	75	67	42	25
Cl	6	8	4	t.	5	13	t.
Do	-	-	4	t.	-	4	22
Fd	16	-	10	t.	4	t.	18
Gy	-	60	-	-	-	-	-
Hm	-	-	t.	-	-	-	-
Mi	16	4	4	3	8	28	5
K	t.	t.	t.	t.	t.	t.	t.
Q	27	10	8	12	13	8	25

Miner.	11-12	11-22	11-32	11-42	11-52	11-62	11-72
Ca	-	40	53	35	8	17	-
Cl	17	15	8	4	t.	7	4
Do	-	-	-	-	t.	-	-
Fd	-	t.	-	t.	-	t.	-
Gy	-	t.	-	-	-	-	-
Hb	-	-	-	-	-	6	-
I-Sm	-	-	3	-	-	-	-
Ill	59	11	19	33	84	41	91
K	4	14	5	11	t.	5	4
Q	6	16	t.	t.	-	3	-
Sm	13	-	9	11	t.	19	-

relación de los elementos contaminantes con el fondo mineralógico, se procedió a la eliminación de la misma en parte del material arcilloso.

La identificación de los minerales de la fracción total y de la fracción fina se realizó mediante difracción de rayos X, caracterizándose los minerales de la fracción total por comparación con los standards P.D.F., y aquellos de la fracción fina a partir de los esquemas y fichas propuestos por Thorez (1975, 1976). El cálculo semicuantitativo se realizó a partir del valor de las intensidades netas de los picos de difracción característicos de los minerales presentes.

El análisis de los elementos traza contenidos en las muestras (fracción total, fracción fina y fracción fina sin materia orgánica) se realizó por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) siguiendo la metodología de preparación de muestras descrita por Hutchinson (1974). Los elementos determinados fueron Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr y Zn. La elección de dichos ele-

TABLA II.- Concentración (p.p.m.) de elementos pesados en la fracción total del sedimento (serie 11-10 a 11-70), fracción arcilla (serie 11-11 a 11-71) y fracción arcilla sin materia orgánica (serie 11-12 a 11-72).

TABLE II.- Heavy metal concentrations (p.p.m.) in total sediments (samples 11-10 to 11-70), clay sediments (samples 11-11 TO 11-71) and clay sediments without organic matter (samples 11-12 to 11-72).

Elem.	11-10	11-20	11-30	11-40	11-50	11-60	11-70
Ba	469	163	233	291	289	524	391
Cr	75	97	72	143	74	169	442
Cu	31	15	25	60	27	326	90
Ni	44	50	29	36	22	43	32
Pb	27	23	26	54	38	207	87
Rb	144	103	83	82	72	103	65
Sr	65	357	297	309	263	177	189
Zn	84	80	100	124	178	379	434

Elem.	11-11	11-21	11-31	11-41	11-51	11-61	11-71
Ba	515	210	280	409	393	522	460
Cr	65	101	79	122	124	155	444
Cu	52	18	37	111	60	337	142
Ni	52	52	39	58	42	44	31
Pb	52	25	36	99	93	222	88
Rb	173	114	97	111	144	110	68
Sr	62	327	336	324	278	170	137
Zn	149	86	122	209	619	395	490

Elem.	11-12	11-22	11-32	11-42	11-52	11-62	11-72
Ba	515	173	290	251	274	476	440
Cr	68	102	110	62	126	150	324
Cu	50	20	180	25	221	320	90
Ni	49	54	25	30	26	42	30
Pb	52	26	103	28	154	210	69
Rb	169	111	78	85	75	106	67
Sr	62	328	235	292	237	166	161
Zn	144	86	224	94	270	369	431

mentos se realizó por su valor como elementos indicadores de la contaminación del cauce, hecho ya señalado en trabajos previos (C.I.M.A., 1977). Las líneas espectrales sobre las que se realizaron las determinaciones fueron $1L\beta$ para Pb y Ba y $1K\alpha$ para el resto de elementos, en prevención de efectos interelementales. Los resultados obtenidos fueron calculados mediante la aplicación de métodos de compensación por uso de standards externos de afinidad matricial (Tertian *et al.*, 1982).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del análisis mineralógico semicuantitativo se muestran en la Tabla I. En la muestra total se aprecia un claro predominio de calcita y cuarzo sobre el resto de minerales presentes, con excepción de la muestra 11-20 donde el predominio de yeso es notorio y de la muestra 11-70 que presenta can-

tidades importantes de feldespatos, atribuibles a aportes laterales concordantes con la litología regional y dolomita.

En la fracción fina, los porcentajes de calcita continúan, en general, siendo importantes aunque disminuyen notablemente en las muestras 12, 52 y 72, mientras que el cuarzo experimenta un importante descenso. Respecto a los minerales filosilicatados destaca la preponderancia de illita sobre el resto, así como el paulatino descenso de clorita hacia la desembocadura del río. Asimismo, se detectan cantidades importantes de esmectitas en las muestras 12, 42 y 62 con influencia sobre la capacidad de adsorción e intercambio catiónico del sedimento. La evolución de los principales componentes minerales se observa en la figura 2.

En la Tabla II se presentan los resultados del análisis químico de las muestras. El aumento de las concentraciones de elementos pesados en la fracción fina es notorio y concordante con lo expuesto anteriormente

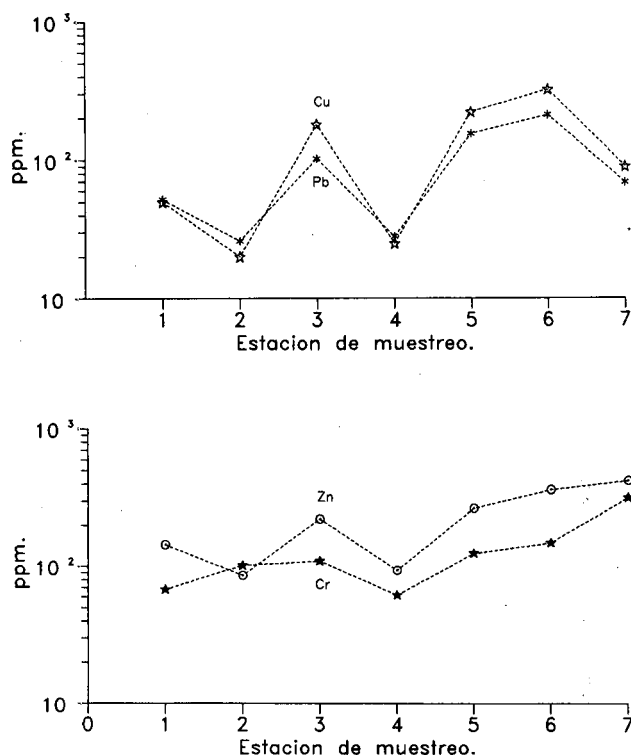


Figura 3.- Evolución de los metales pesados en la fracción arcilla de los sedimentos (contenidos en p.p.m.). a) Pb-Cu, b) Zn-Cr.

Figure 3.- Heavy metals evolution in the clay sediments (vertical axis units are the p.p.m. contents). a) Pb-Cu, b) Zn-Cr.

por diversos autores. Asimismo, la diferencia entre las series de muestras 11-11 a 11-71 y 11-12 a 11-72 refleja la influencia de la materia orgánica sobre la polución de los minerales por parte de elementos pesados.

Tanto el Ba como el Rb presentan oscilaciones de acuerdo con las variaciones regionales del sustrato geológico y la degradación estructural de la petrofábrica original. El Sr presenta una excelente correlación con el porcentaje de carbonatos, tanto en las muestras totales como en la fracción fina, debido a la integración de dicho elemento en la estructura de los carbonatos.

Los principales elementos contaminantes detectados en los minerales de la fracción arcilla son Pb, Cu, Cr y Zn. El contenido total de dichos elementos se halla en buena concordancia con la concentración total de minerales filosilicatados, así como con la relación de porcentajes de los distintos tipos y sus diferentes capacidades de intercambio catiónico, y se ve incrementado paulatinamente desde la cabecera del río hasta la desembocadura. Este incremento sólo se ve interrumpido en las muestras de la estación 4 debido a una fuerte variación local del quimismo del agua (C.I.M.A., 1977) provocada por la presencia de explotaciones mineras de tipo salino. El descenso de los contenidos de Pb y Cu en la desembocadura, en estación seca, es análogo al detectado en otros cauces (Seebold *et al.* 1983).

Mientras que Pb y Cu presentan un idéntico comportamiento geoquímico (fig. 3a), éste es distinto en lo que se refiere a la distribución de Cr y Zn, con una desmesurada concentración en los sedimentos de la zona terminal del río (fig. 3b). Esta anómala concentración, también detectada en el agua fluvial (C.I.M.A., 1977), únicamente puede justificarse por la proliferación de industrias de tratamiento químico-metalúrgico (de 285 industrias galvanotécnicas existentes en la cuenca del río Llobregat aproximadamente 200 se encuentran situadas entre las estaciones de muestreo 6 y 7) en la región conlindante.

CONCLUSIONES

La distribución de elementos pesados en la fracción arcillosa de los sedimentos actuales del río Llobregat se halla íntimamente relacionada con la tipología mineral de dicha fracción así como por la litología general y la dispersión de focos contaminantes en áreas cercanas. Las principales anomalías imputables a este último factor son los notables incrementos de Pb y Cu en el cauce bajo (estaciones de muestreo 5-6) y de Cr y Zn hacia la desembocadura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a D^a Mercedes Font Carrot por su colaboración en la realización de los análisis químicos de las muestras.

BIBLIOGRAFÍA

- C.I.M.A. (Comisión Intercolegial de Medio Ambiente), 1977: *La contaminación en cauces públicos. (Río Llobregat)*. Ed. LAIA. Barcelona. pp. 241.
- HUTCHINSON, CH., 1974: *Laboratory Handbook of petrographic techniques* Wiley & Sons. New York.
- MOUVET, C., BOURGS, A.C.M., 1983: Speciation of Copper, Lead, Nickel, and Zinc in the Meuse River. *Water Research*. 17, 6, 641.
- OBIOLS, J. y TOMAS, X., 1983: Criteria for methodology selection in metal trace analysis. *Analytical techniques in Environmental Chemistry*. Pergamon Press. pp. 433-444.
- PLANT, J., 1979: Regional geochemical mapping and interpretation in Britain. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* B288, 95-112.
- ROBERT, M. y TESSIER, D., 1975: Méthode de préparation des argiles des sols pour les études minéralogiques. *C.R.N.A. Ac. Sci.*, D275, 1463.
- SEEBOLD, I., LABARTA, C., AMIGO, J.M., 1983: Heavy metals in the sediments of the Bilbao estuary. *Anal. Tech. in Environ. Chem.* Pergamon Press. pp. 459-464.
- TERTIAN, R., CLAISSE, F., 1980: *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden Ed. London.
- THOREZ, J., 1975: *Phyllosilicates and clay minerals*. Ed. Gl Lelotte, Dison (Belgium).
- THOREZ, J., 1976: *Practical identification of clay minerals*. Ed. G. Lelotte, Dison (Belgium).

Recibido, febrero 1988