

la contaminación salina de la cuenca del río Llobregat

Rovira Fernández, M.¹; Casas Sabata, JM^{a1*}; Soler Gil, A.²

¹Universidad Politécnica de Cataluña. UPC. ²Universidad de Barcelona. UB.

^{1*}Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales. Universidad Politécnica de Cataluña.

Bases de Manresa 61-73. 08242 Manresa. Barcelona.

²Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient, Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franqués, s/n 08028 Barcelona.

Use of environmental isotopes to discern the saline contamination of the Llobregat Basin

Ús d'isòtops ambientals per a discernir la contaminació salina de la conca del Llobregat

Recibido: 7 de mayo de 2008; aceptado: 23 de junio de 2008

RESUMEN

La formación geológica salina de la comarca del Bages (Barcelona) y su explotación minera en diferentes puntos de la cuenca del Llobregat, influyen en la salinización de los ríos Cardener y Llobregat.

La cuenca potásica catalana presenta dos peculiaridades: la formación salina tiene un afloramiento en Cardona, y en algunas zonas las capas de mineral se encuentran cerca de la superficie pero sin aflorar. La geología del terreno puede influir en la salinidad de las aguas de la cuenca por contacto directo con los materiales salinos. La actividad minera de Cardona (cerrada en 1990), Suria, Balsareny y Sallent, genera en la producción del mineral un residuo salino que se acumula en el exterior de las minas formándose las escombreras salinas o «runams». Sus sales solubles se disuelven con la lluvia, y pueden llegar a las aguas superficiales y aguas subterráneas del entorno.

El objetivo de este trabajo es evaluar las aportaciones salinas a la cuenca del río Llobregat, separando las de origen natural y las de procedencia antrópica, utilizando la composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato disuelto en sus aguas. También se cuantifica el origen natural y antrópico de los cloruros que se aportan.

Palabras clave: Salinidad. Cloruros. Isótopos de azufre. Isótopos de oxígeno. Río Llobregat.

SUMMARY

The geological saline formation of Bages (Barcelona) and its mining exploitation in the different places along the Llobregat Basin, strongly influence the salinity of the water of both Cardener River and Llobregat River.

The Catalan potash basin has two peculiarities: the saline formation has an outcrop in Cardona and in some areas of the basin, the layers of saline mineral are very close to the surface but do not crop out. Therefore, the geology of the area can influence directly on the salinity of the underground and surface waters by being in direct contact with the saline deposits.

The mining activity of Cardona (closed in 1990), Suria, Balsareny and Sallent, generated a mineral waste that is

accumulated in the outside of the mines salt tailings forming. Their soluble salts are dissolved with the rainwater, and can arrive at superficial water and groundwater.

The aim of this work is to evaluate the saline contributions to the Llobregat hydrographic system trying to separate the ones of natural origin from the anthropic ones using the sulphur and oxygen isotopic composition of the sulphates dissolved in the waters. Also quantify the natural and anthropogenic origin of the chlorides to be contributed.

Key words: Salinity. Chloride. Sulphur isotopes. Oxygen isotopes. Llobregat River.

RESUM

La formació geològica salina de la comarca del Bages (Barcelona) i la seva explotació minera en diferents punts de la conca del Llobregat, influeixen en la salinització de l'aigua dels rius Cardener i Llobregat.

La conca potàssica catalana presenta dues peculiaritats: la formació salina té un aflorament a Cardona, i en algunes zones les capes de mineral es troben prop de la superfície però sense aflorar. La geologia del terreny pot influir en la salinitat de les aigües de la conca per contacte directe amb els dipòsits salins.

L'activitat minera de Cardona (tancada al 1990), Súria, Balsareny i Sallent, genera un residu salí durant la producció del mineral, que s'acumula en l'exterior de les mines formant-se runams salins. Les seves sals solubles es poden dissoldre amb l'aigua de la pluja, i arribar a les aigües superficials i aigües subterrànies de l'entorn.

L'objectiu d'aquest treball és avaluar les aportacions salines a la conca del riu Llobregat, separant les d'origen natural i les de procedència antròpica, utilitzant la composició isotòpica del sofre i de l'oxigen del sulfat dissolt en les seves aigües. També es quantifica l'origen natural o antròpic dels clorurs que s'aporten a la zona.

Mots clau: Salinitat. Clorurs. Isòtops de sofre. Isòtops d'oxigen. Riu Llobregat.

* Enviar correspondencia a: casas@emrn.upc.edu

INTRODUCCIÓN

La geoquímica isotópica es una herramienta útil en estudios ambientales puesto que la composición isotópica de la mayoría de compuestos, entre ellos el azufre (S), el oxígeno (O), el deuterio (D), no está afectada por los procesos de dilución, absorción, adsorción, dispersión por transporte, etc. Por este motivo, en múltiples ocasiones los isótopos estables son unos excelentes trazadores del origen del agua y de los solutos, y permiten diferenciar entre orígenes naturales y antrópicos, e incluso entre diferentes orígenes antrópicos.

El empleo de la geoquímica isotópica en hidrogeología subterránea y superficial no es reciente, puesto que se ha utilizado a lo largo de décadas la composición de la molécula de agua para conocer la fuente de recarga, las tasas de evaporación, entre otras (Custodio y Llamas, 1981; Clark y Fritz, 1997). En los últimos años, ha aumentado el desarrollo de las técnicas de análisis isotópico con nuevas metodologías basadas en técnicas de flujo continuo que han permitido la realización de análisis isotópicos de $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, etc., de manera rutinaria. Este hecho, ha comportado el incremento de su utilización en estudios ambientales sobre el origen de la contaminación, y sobre los procesos de atenuación natural e inducida de la contaminación (Wiendemeier *et. al.*, 1998; Wiendemeier *et. al.*, 1999; Vitoria *et. al.*, 2003).

La composición isotópica de un elemento se calcula mediante la relación $\left(\frac{A}{A'}\frac{X}{X}\right)$ que hay entre el isótopo menos abundante ($A'X$) y el más abundante (AX) de este elemento comparada con un estándar de referencia, que para el azufre es el VCDT (Vienna Canyon Diablo Troilite) que tiene una relación de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ de $4,5005 \times 10^{-2}$ según la abundancia terrestre (Faure, 1986). La composición isotópica se conoce como desviación isotópica, se expresa en forma de δ , y se calcula en ‰:

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

De manera que los valores positivos indican que la muestra está enriquecida en el isótopo menos abundante, y si el valor es negativo está empobrecida en este, siempre respecto al estándar de referencia.

En los años 70, se inició el estudio conjunto de los isótopos de la molécula del sulfato disuelto (S y O), puesto que al tratarse de una molécula bi-isotópica, el uso conjunto de los dos isótopos permite una mejor caracterización de las fuentes del sulfato disuelto en las aguas (Grasby *et. al.*, 1997). Varios autores han observado que pueden actuar como trazadores para determinar el origen natural o antrópico de su salinidad (Hitchon y Krouse, 1972; Ivanov, 1983; Longinelli y Edmond, 1983; Cameron *et. al.*, 1995; Otero, 2004; Otero *et. al.*, 2008), otros autores han utilizado la composición isotópica del sulfato para identificar fuentes antropogénicas (Williams *et. al.*, 1995; De Caridad *et. al.*, 1997; Fitzhugh *et. al.*, 2001; Otero y Soler, 2002; Otero y Soler, 2003; Otero, 2004; Puig *et. al.*, 2008), o para buscar fuentes de contaminación (Yang *et. al.*, 1996; Ardoni-Braccetti *et. al.*, 1998; Cortecchi *et. al.*, 2002; Otero *et. al.*, 2008).

En este trabajo se aplica esta metodología a los ríos Cardener y Llobregat (a su paso por la comarca del Bages, Barcelona), con la finalidad de averiguar el origen natural o antrópico de la salinidad de sus aguas, y de la proce-

dencia de su elevado contenido en cloruros. Para lograr este objetivo, se determina el origen del sulfato disuelto a partir de la composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato, y posteriormente de manera indirecta mediante la relación Cl/SO₄, se aproxima el origen de los cloruros. Se han realizado tres campañas de muestreo: en verano del 2003 (E03), en invierno del 2003 (H03), y en otoño del 2004 (T04). Para escoger los periodos de muestreo se tuvo en cuenta las épocas de lluvia, y como estas podían afectar en la variabilidad analítica de las aguas de los ríos Cardener y Llobregat.

ANTECEDENTES

La cuenca potásica catalana está constituida por materiales de origen sedimentario del Eoceno superior, sedimentados en ambientes marinos y continentales con una formación evaporítica transicional entre los dos ambientes. La serie estratigráfica está formada de la base al techo por un primer tramo de anhidrita basal situado sobre margas marinas, sobre el que descansa un tramo de halita denominada «sal de muro», un tramo de sales potásicas (zona beneficiada por la minería), y finalmente la serie acaba con un tramo de halita denominada «sal de techo», sobre el cual se depositan los materiales del Oligoceno constituidos por alternancias de materiales silíceo-clásticos y yesos (Pueyo, 1974).

La composición isotópica de los sulfatos (yeso y anhidrita) de la formación evaporítica del Eoceno superior (Taberner *et. al.*, 2000), muestra una variación de la $\delta^{34}\text{S}$ desde valores próximos al 20 ‰ en la sal de muro hasta valores de 10-14 ‰ en la sal de techo. La variación es debida a la gradual restricción de la cuenca Terciaria, que conllevó un progresivo control del sulfato de la cuenca por las aportaciones de aguas continentales con sulfato procedente de la erosión de materiales triásicos aflorantes, de las tierras emergidas en aquel periodo geológico (Ayora *et. al.*, 1995; Cendon, 1999; Taberner *et. al.*, 2000).

La caracterización y modelación de la evolución geológica de la cuenca potásica realizada por Ayora *et. al.* (1995) y Cendón (1999), demuestra que la composición isotópica del sulfato en el tramo de las sales potásicas ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = +20$ ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = +9$ ‰) es claramente diferente de la de los tramos superiores de la serie ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = +12,7$ ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = +15,5$ ‰). Basándose en esta diferente composición isotópica del sulfato, Otero y Soler (2002, 2003) demuestran que a partir de la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas de fuentes y surgencias salinas de la cuenca del río Llobregat, se puede discriminar el origen del sulfato entre aquel que proviene de la interacción natural, del procedente de lixiviados mineros, y de fertilizantes agrícolas. Otero *et. al.* (2008) a partir de la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas del río Llobregat y de sus tributarios, ponen de manifiesto que este procede principalmente de los fertilizantes, de los lixiviados mineros, de la interacción natural agua-roca y de diversas actividades antrópicas (central térmica de Cercs, etc.). Estos mismos autores ponen de manifiesto una influencia estacional de los fertilizantes en toda la cuenca, con una mayor influencia de estos en los periodos de fertilización que conlleva valores más bajos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ en toda la cuenca.

ZONA EN ESTUDIO

La zona de estudio se sitúa en la cuenca del Llobregat que a continuación se describe.

El río Cardener nace a 1050 m de altura cerca de la Coma (Lérida). Tiene una longitud de 89 km y su cuenca hidrográfica abarca una extensión de 1500 km². En su tramo alto, se halla el embalse de La Llosa del Cavall con una capacidad de 80 hm³ y el de Sant Pons con una capacidad de 25 hm³. En su tramo medio, se encuentran las minas de potasa de Cardona que finalizaron su actividad en 1990 (actualmente se están explotando las escombreras salinas consecuencia de la actividad minera), y las minas de Suria en donde hay dos escombreras salinas, la de Cabanasses (abandonada) y la del Fustarets (en crecimiento). Después de su paso por la ciudad de Manresa, el río Cardener confluye con el río Llobregat en Castellgalí.

Por su parte, el río Llobregat nace a 1295 m de altura en Castellar de N'Hug (Pirineo Catalán). Está orientado de Norte a Sur (excepto en el tramo de la Pobla de Lillet a Guardiola de Berguedá que transcurre de Este a Oeste), y su cuenca hidrográfica abarca una extensión de 5.110 km². Sus principales afluentes son el río Cardener que confluye en Castellgalí, y el río Anoia en Martorell. En su tramo alto, se halla el embalse de La Baells con una capacidad de 115 millones de m³, que abastece a unos 3 millones de habitantes del área metropolitana de Barcelona. En su recorrido de 115 km se pueden encontrar zonas agrícolas, industriales, y mineras que influyen directamente en la calidad de las aguas del río. En su tramo medio, se encuentran las minas de potasa de Balsareny y Sallent las cuales han generado en la zona diversas escombreras salinas: la de Vilaforns (abandonada), la de la Botjosa (abandonada) y la del Cogulló (de grandes dimensiones y en crecimiento), a las que se les atribuye en parte la salinidad del río Llobregat. Actualmente la desembocadura del río se ha canalizado y desplazado más al sur de su punto natural (unos 7 km al sur de Barcelona), para ampliar su capacidad de desagüe, y prevenir posibles riadas e inundaciones de la zona. La zona estudiada comprende:

– El río Cardener desde Cardona hasta Antius, en donde se incluyen también las aportaciones de rieras y torrentes del entorno, junto con los lixiviados procedentes de las escombreras salinas de las minas de Cardona y Suria.

– El río Llobregat desde Balsareny hasta Navarcles, en donde se incluyen las aportaciones de rieras y torrentes del entorno, junto con los lixiviados procedentes de las escombreras de las minas de Balsareny y Sallent

Se han escogido ocho puntos de muestreo en la zona del río Cardener y trece puntos de muestreo en la zona del río Llobregat, tal y como se muestra en la figura 1.

METODOLOGÍA ANALÍTICA

El trabajo experimental se inicia con la toma de muestras en los puntos seleccionados. «In situ» se ha determinado el pH con un pH-metro HANNA instrumentos 8424, la conductividad con un conductímetro HANNA instrumentos 9033, y el caudal se ha medido, de forma aproximada, calculando la sección transversal del río, anchura y profundidad, y la velocidad empleando un velocímetro Swoffer modelo 2100. Las muestras se han recogido en envases de plástico previamente limpiados con ácido nítrico y enjuagados con agua destilada. En el laboratorio las muestras se han filtrado con una membrana de 0,45 µm de porosidad, y se han conservado en el frigorífico a una temperatura de 4 °C.

La determinación de los aniones Cl⁻ y SO₄²⁻, se ha realizado por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC); el instrumento empleado ha sido un cromatógrafo con una bomba WATERS 515 HPLC, una columna IC-PAC, y un detector de conductividad WESCAN de los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona.

Para el análisis isotópico, las muestras previamente se han acidificado a pH inferior a 2, se han llevado a ebullición para eliminar los carbonatos y bicarbonatos existentes en forma de dióxido de carbono y, seguidamente, se ha añadido BaCl₂·2H₂O (0,16 M) en exceso para precipitar el sulfato disuelto en forma de BaSO₄, el cual se ha dejado decantar. Seguidamente, se ha filtrado con membrana de 3 µm de porosidad en una trompa de vacío, y se ha limpiado el BaSO₄ precipitado con agua Milli-Q para eliminar los iones cloruro que queden en exceso. El precipitado se ha secado en una estufa a 110 °C durante 12 horas para eliminar el agua existente, y se ha reservado en un vial hasta la realización de los análisis. El proceso de extracción del sulfato disuelto se ha realizado en los laboratorios del Grupo de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente de la Universidad de Barcelona (U.B.). La determinación de la composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato se ha realizado por Espectrometría de Masas de Relación Isotópica. La δ³⁴S_{SO4} se ha determinado mediante análisis elemental acoblado a un espectrómetro de masas de relación isotópica (EA-IRMS), en un analizador elemental Carlo Erba 1108 acoblado a un espectrómetro de masas de relación isotópica Delta C Finnigan MATE, y la δ¹⁸O_{SO4} mediante un analizador elemental termoquímico (pirolisis) Thermo Quest Finnigan acoblado a un espectrómetro de masas de relación isotópica Delta C Finnigan MATE (TC/EA-IRMS), ambos de los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona (U.B.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 1, 2 y 3: caudal en los puntos de muestreo, conductividades, pH, aniones (Cl⁻ y SO₄²⁻), y la composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato disuelto de las muestras analizadas. La salinidad de los ríos Cardener y Llobregat aumenta significativamente justo pasadas las zonas mineras de Cardona y Suria en la cuenca del río Cardener, y las de Balsareny y Sallent en la cuenca del río Llobregat. Se observa incrementos notables en la conductividad de Cardona (100) a Antius (247) y de Balsareny (300) a Navarcles (352), hecho que indica una gran aportación de iones a la zona. El origen de estas aportaciones debe valorarse en conjunto, teniendo en cuenta la tipología del terreno y las aportaciones antrópicas del entorno.

En la figura 2, se representa la δ³⁴S_{SO4} frente a la δ¹⁸O_{SO4} de todas las muestras analizadas, junto con los valores de las tres principales fuentes de salinización de la cuenca del río Llobregat de acuerdo con Otero (2004): la minería con un valor promedio de δ³⁴S_{SO4} = 18,9 ‰ y δ¹⁸O_{SO4} = 9,1 ‰, los fertilizantes de δ³⁴S_{SO4} = 5,1 ‰ y δ¹⁸O_{SO4} = 12,6 ‰, y la salinidad natural δ³⁴S_{SO4} = 12,5 ‰ i δ¹⁸O_{SO4} = 13,9 ‰ (Taberner *et al.*, 2000; Otero i Soler, 2002, 2003; Vitoria *et al.*, 2004; y valores propios). También se representan los valores máximo y mínimo para cada fuente de salinización. Como puede observarse la totalidad de las muestras puede ser explicada a partir de la mezcla de los tres términos extremos considerados (sulfato de los fertilizantes, de origen minero y natural), hecho que permite definir un modelo conceptual en el cual el sulfato de las muestras analizadas procede principalmente de los fertilizantes agrícolas, de los lixiviados mineros, y de la interacción natural con el sustrato geológico. También puede observarse que las muestras con sulfato procedente mayoritariamente de los fertilizantes, presentan valores de la δ¹⁸O_{SO4} comprendidos entre 8 y 11 ‰. Si bien la δ³⁴S_{SO4} del sulfato disuelto de origen natural tiene valores intermedios entre la del sulfato de origen minero y la de origen agrícola, la δ¹⁸O_{SO4} de origen natural tiene valores más elevados que la de los lixi-

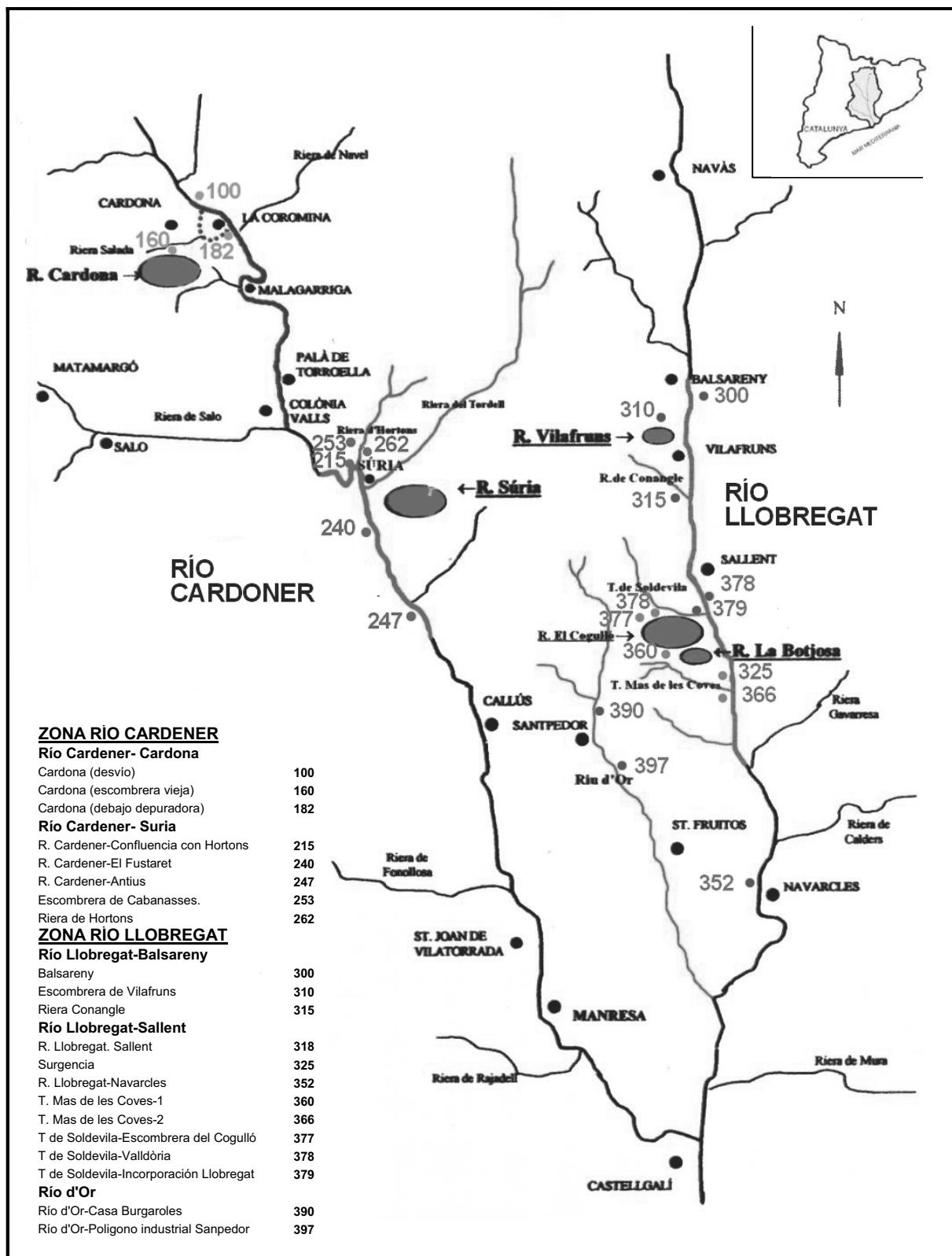


Figura 1. Mapa de la zona en estudio y puntos de muestreo.

viados mineros y la de los fertilizantes. En consecuencia, utilizando conjuntamente los isótopos del sulfato (azufre y oxígeno), se puede diferenciar aquel procedente de la mezcla de sulfato agrícola y minero, del de origen natural. Así pues, se realiza una aproximación cuantitativa de los aportes relativos de sulfatos a los ríos Cardener y Llobregat, a partir del modelo conceptual previamente definido. La

contribución antrópica de los fertilizantes y de la minería, se aproxima a partir de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, para aquellas muestras con valores de la $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ comprendidos entre 8 y 11 ‰, mediante la expresión:

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

TABLA I

Parámetros determinados «in situ», composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato y aniones.
Campaña E03.

PUNTOS DE REFERENCIA	Puntos de muestreo	Caudal L/s	Conduct. uS/cm	pH	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$	Cl ppm	SO4 ppm
ZONA RÍO CARDENER								
Río Cardener-Cardona								
Cardona (desvío)	100	n.d.	560	8,4	11,1	10,9	40,8	53,3
Cardona (escombrera vieja)	160	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cardona (escombrera vieja)	182	40,0	13500	7,7	15,6	8,5	4530,5	527,0
Río Cardener-Suria								
R. Cardener-Confluencia con Hortons	215	200,0	932	8,9	10,4	12,2	101,3	60,9
R. Cardener-El Fustaret	240	1002,0	2830	8,3	11,3	11,4	821,5	137,3
R. Cardener-Antius	247	432,0	1722	8,1	11,1	12,1	360,9	101,2
Escombrera de Cabanasses.	253	n.d.	37600	7,6	12,9	9,9	13826,0	707,6
Riera de Hortons	262	3,0	6920	8,3	8,0	12,6	2106,9	378,1
ZONA RÍO LLOBREGAT								
Río Llobregat-Balsareny								
Balsareny	300	5500,0	563	8,8	7,5	10,4	41,7	44,6
Escombrera de Vilafruns	310	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riera Conangle	315	0,5	28900	8,3	9,2	12,3	10088,8	703,7
Río Llobregat-Sallent								
R. Llobregat. Sallent	318	n.d.	1121	8,8	8,1	10,7	128,0	58,0
Surgencia	325	0,3	97000	6,9	17,2	10,5	40068,4	1793,3
R. Llobregat-Navarcles	352	n.d.	1100	8,9	7,7	9,4	214,5	63,4
T. Mas de les Coves-1	360	n.d.	194000	7,2	18,1	8,4	93588,0	13534,0
T. Mas de les Coves-2	366	1,5	16400	7,8	13,3	12,5	5294,1	1108,2
T. de Soldevila-Escombrera del Cogulló	377	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T. de Soldevila-Valldòria	378	2,0	305400	6,7	17,8	9,0	141800,0	4481,8
T. de Soldevila-Incorporación Llobregat	379	6,0	846	8,9	7,4	9,7	128,1	165,5
Riu d'Or								
Riu d'Or-Casa Burgaroles	390	0,3	1500	7,5	7,6	13,5	84,4	509,8
Riu d'Or-Polígono Industrial Santpedor	397	n.d.	2570	7,7	12,3	12,5	441,9	391,7

n.d.: no determinado

TABLA II

Parámetros determinados «in situ», composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato y aniones.
Campaña H03.

PUNTOS DE REFERENCIA	Puntos de muestreo	Caudal L/s	Conduct. uS/cm	pH	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$	Cl ppm	SO4 ppm
ZONA RÍO CARDENER								
Río Cardener-Cardona								
Cardona (desvío)	100	n.d.	555	8,2	10,4	9,9	33,3	80,5
Cardona (escombrera vieja)	160	0,0	>200000	5,4	20,4	11,0	161415,7	2981,8
Cardona (escombrera vieja)	182	56,0	14220	8,0	15,5	8,6	4865,2	432,6
Río Cardener-Suria								
R. Cardener-Confluencia con Hortons	215	400,0	2000	8,7	4,2	8,9	537,0	142,7
R. Cardener-El Fustaret	240	1080,0	1840	8,7	8,5	10,2	485,0	121,2
R. Cardener-Antius	247	2000,0	1717	8,7	9,1	9,3	418,2	116,2
Escombrera de Cabanasses.	253	n.d.	27700	8,1	10,6	9,0	6274,7	335,6
Riera de Hortons	262	60,0	2360	8,7	4,3	8,3	552,0	136,3
ZONA RÍO LLOBREGAT								
Río Llobregat-Balsareny								
Balsareny	300	n.d.	646	8,8	6,1	9,3	55,9	98,4
Escombrera de Vilafruns	310	0,0	>200000	7,3	19,4	9,6	163931,0	5773,5
Riera Conangle	315	14,0	6550	8,4	5,8	13,4	1910,7	917,1
Río Llobregat-Sallent								
R. Llobregat. Sallent	318	n.d.	866	8,2	6,2	9,5	134,0	113,2
Surgencia	325	0,0	97000	7,3	17,3	10,0	29958,0	1255,9
R. Llobregat-Navarcles	352	n.d.	1190	8,7	5,8	10,2	180,6	122,4
T. Mas de les Coves-1	360	n.d.	194000	7,2	18,1	8,4	93588,0	13534,0
T. Mas de les Coves-2	366	0,1	150000	7,8	18,3	9,3	68599,8	6700,8
T. de Soldevila-Escombrera del Cogulló	377	n.d.	>200000	n.d.	18,6	9,2	111552,1	5949,7
T. de Soldevila-Valldòria	378	5,0	130000	7,3	15,2	9,1	68478,2	2085,4
T. de Soldevila-Incorporación Llobregat	379	3,0	1100	9,0	6,0	9,0	91,8	104,1
Riu d'Or								
Riu d'Or-Casa Burgaroles	390	34,0	1873	8,6	6,0	12,4	107,5	656,7
Riu d'Or-Polígono Industrial Santpedor	397	67,0	20200	8,2	9,4	12,0	7386,9	876,2

n.d.: no determinado

TABLA III

Parámetros determinados «in situ», composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato y aniones. Campaña T04.

PUNTOS DE REFERENCIA	Puntos de muestreo	Caudal L/s	Conduct. uS/cm	pH	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$	$\delta^{18}\text{S}_{\text{SO}_4}$	Cl ppm	SO4 ppm
ZONA RÍO CARDENER								
Río Cardener-Cardona								
Cardona (desvío)	100	3500,0	621	8,7	14,1	11,7	22,4	77,8
Cardona (escombrera vieja)	160	n.d.	>200000	n.d.	20,3	12,9	168120,2	4191,5
Cardona (escombrera vieja)	182	18,0	23700	7,5	17,4	9,3	7335,1	328,8
Río Cardener-Suria								
R. Cardener-Confluencia con Hortons	215	n.d.	2850	8,6	11,3	13,1	539,6	157,5
R. Cardener-El Fustaret	240	4400,0	1830	8,4	11,7	8,5	391,8	115,6
R. Cardener-Antius	247	n.d.	2010	8,5	12,2	14,8	419,0	127,7
Escombrera de Cabanasses.	253	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Riera de Hortons	262	8,0	8160	8,3	7,6	13,3	2305,0	339,4
ZONA RÍO LLOBREGAT								
Río Llobregat-Balsareny								
Balsareny	300	3700,0	790	7,1	7,3	10,6	68,3	111,3
Escombrera de Vilafruns	310	0,0	>200000	6,9	19,0	10,8	185234,6	5320,1
Riera Conangle	315	2,7	38000	7,1	9,4	9,1	11349,0	1997,5
Río Llobregat-Sallent								
R. Llobregat. Sallent	318	n.d.	1500	6,6	7,8	11,5	166,7	172,3
Surgencia	325	n.d.	148000	5,9	17,5	8,9	41086,8	6895,6
R. Llobregat-Navarcles	352	n.d.	1333	9,2	6,3	10,4	158,4	181,3
T. Mas de les Coves-1	360	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
T. Mas de les Coves-2	366	8,4	51600	6,7	14,3	10,9	15335,5	2145,3
T. de Soldevila-Escombrera del Cogulló	377	0,1	>200000	6,5	18,4	10,3	177659,7	7636,9
T. de Soldevila-Vallldòria	378	5,0	>200000	4,2	17,9	10,6	165016,5	4158,0
T. de Soldevila-Incorporación Llobregat	379	96,0	3160	n.d.	9,4	12,8	941,9	130,0
Riu d'Or								
Riu d'Or-Casa Burgaroles	390	2,1	2140	7,3	6,2	12,2	122,7	692,2
Riu d'Or-Polígono Industrial Santpedor	397	3,0	11460	5,9	9,3	11,2	3874,7	969,0

n.d.: no determinado

TABLA IV

Porcentaje aproximado de los sulfatos en los ríos Cardener, Llobregat y tributarios de ambos ríos, procedentes de la minería (M), de los fertilizantes (F) y de origen natural (N).

PUNTOS DE REFERENCIA	Puntos de muestreo	$\delta^{34}\text{S}$				$\delta^{34}\text{S}$				$\delta^{34}\text{S}$			
		E03	M	F	N	H03	M	F	N	T04	M	F	N
RÍO CARDENER													
Río Cardener-Cardona													
Cardona (desvío)	100	11,1	0			10,4	0			14,1	0		
Cardona (debajo depuradora)	182	15,6	76	24	n.d.	15,5	75	25	n.d.	17,4	89	11	n.d.
Río Cardener-Suria													
R. Cardener-Confluencia con Hortons	215	10,4	14	23	63	4,2	n.d.	100	n.d.	11,3	7	9	84
R. Cardener-El Fustaret	240	11,3	25	30	45	8,5	21	61	18	11,7	48	52	n.d.
R. Cardener-Antius	247	11,1	17	22	61	9,1	29	71	n.d.	12,2	n.d.	26	74
Riera de Hortons	262	8,0	0	69	31	4,3	0	100	n.d.	7,6	n.d.	74	26
RÍO LLOBREGAT													
Río Llobregat-Balsareny													
Balsareny	300	7,5	0			6,1	0			7,3	0		
Riera Conangle	315	9,2	10	23	67	5,8	n.d.	93	7	9,4	31	69	n.d.
Río Llobregat-Sallent													
R. Llobregat. Sallent	318	8,1	15	55	30	6,2	8	92	n.d.	7,8	9	43	48
Surgencia	325	17,2	87	13	n.d.	17,3	88	12	n.d.	17,5	89	11	n.d.
R. Llobregat-Navarcles	352	7,7	19	81	n.d.	5,8	6	76	18	6,3	6	72	22
T. Mas de les Coves-2	366	13,3	18	12	70	12,1	17	16	67	14,3	48	24	28
T. de Soldevila-Incorporación Llobregat	379	7,4	15	78	7	6,0	7	93	n.d.	9,4	7	15	78
Riu d'Or-Polígono Industrial Santpedor	397	12,3	16	14	70	9,4	12	29	59	9,3	18	41	41

TABLA V

Porcentaje aproximado de los cloruros en los ríos Cardener, Llobregat y tributarios de ambos ríos, procedentes de la minería (M), de los fertilizantes (F) y de origen natural (N).

PUNTOS DE REFERENCIA	Puntos de muestreo	Campaña E03				Campaña H03				Campaña T04			
		Cl kg/día	M	F	N	Cl kg/día	M	F	N	Cl kg/día	M	F	N
RÍO CARDENER													
Río Cardener-Cardona													
Cardona (desvío)	100	171360	0			103227	0			78565	0		
Cardona (debajo depuradora)	182	16237	99	1	0	24412	99	1	0	31218	100	0	0
Río Cardener-Suria													
R. Cardener-Confluencia con Hortons	215	1815	17	6	77	19246	0	11	89	19338	8	1	91
R. Cardener-El Fustaret	240	73606	34	3	63	43457	51	6	43	35107	94	6	0
R. Cardener-Antius	247	13969	22	2	76	74933	92	8	0	75083	0	3	97
Riera de Hortons	262	566	0	5	95	2522	0	10	90	6196	0	4	96
RÍO LLOBREGAT													
Río Llobregat-Balsareny													
Balsareny	300	20550	0			25043	0			22643	0		
Riera Conangle	315	452	13	1	86	2397	0	18	82	10677	95	5	0
Río Llobregat-Sallent													
R. Llobregat. Sallent	318	63078	30	10	60	60036	69	31	0	55279	13	18	69
Surgencia	325	1077	100	0	0	1342	100	0	0	2945	99	1	0
R. Llobregat-Navarcles	352	138378	90	10	0	80922	19	21	60	52518	13	34	53
T. Mas de les Coves-2	366	712	21	1	78	680	19	3	78	3847	62	1	37
T. de Soldevila-Incorporación Llobregat	379	69	40	40	20	25	57	43	0	338	8	1	91
Riu d'Or-Polígon Industrial Santpedor	397	2217	17	6	77	44345	17	1	82	15276	31	0	69

Si bien los datos de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y de la $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, indican que los fertilizantes son una de las fuentes principales del origen del sulfato disuelto en la zona estudiada, en caso alguno pueden explicar el elevado contenido en cloruros de los ríos Cardener y Llobregat, puesto que los fertilizantes contienen cloruros en porcentajes bajos que oscilan entre un 0,2 y un 16 % (Otero *et. al.*, 2005), con un valor medio alrededor del 4%.

Para determinar el origen del cloruro disuelto en las muestras analizadas, se busca la relación Cl/SO₄ de las diversas fuentes potenciales de contaminación o de aporte natural. Según Otero *et. al.* (2005), la relación Cl/SO₄ de los fertilizantes más empleados en Cataluña es de $0,33 \pm 0,08$. Para aproximar más la relación Cl/SO₄ a los valores de la zona en estudio, se han excluido los fertilizantes propios de la zona del Maresme destinados a la floricultura (Otero *et. al.*, 2005), obteniéndose una relación de $0,35 \pm 0,17$. Con los porcentajes de sulfato obtenidos a partir de los datos isotópicos (Tabla, 4), y mediante la relación Cl/SO₄ de los fertilizantes ($0,35 \pm 0,17$), se ha calculado la cantidad de cloruros que aportan los fertilizantes, y se ha considerado el resto de origen natural o bien procedentes de la minería. La proporción de cloruros entre estas dos fuentes ha sido aproximada con el porcentaje obtenido a partir de la composición isotópica del sulfato, a sabiendas de que la relación Cl/SO₄ para estas dos fuentes es similar. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.

La variación estacional de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ en el río Cardener a su paso por Suria (puntos 215, 240 y 247) conlleva una procedencia en los cloruros variable, con un mayor aporte de los de origen natural y una notable contribución de los de origen minero.

El río Llobregat, en la zona de Sallent, recibe las aportaciones de la riera de Conangle (315), del torrente Mas de las Coves (366), del torrente de Soldevila (379), y de la surgencia de la zona de Sallent (325). En la campaña de invierno, los valores de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ de la riera de Conangle y del torrente Mas de las Coves disminuyen indicando una mayor entra-

da de sulfatos procedentes de los fertilizantes, hecho que también comporta un incremento en el porcentaje de cloruros aportado por estos. La contribución de la surgencia (325) al río en las tres campañas de análisis es constante, y muestra una clara influencia de la minería; los cloruros pueden proceder de las escombreras salinas del Cogulló o de la Botjosa, o de las aguas expulsadas de las instalaciones de Mina Enrique debido a la convergencia del terreno en este sector, todas ellas con características químicas similares por lo que son difíciles de diferenciar entre sí. Las aguas del río Llobregat, y en concreto en Sallent (318) y en Navarcles (352), presentan un comportamiento variable, oscilando los porcentajes de cloruros de origen minero entre un 13 y un 90 % dependiendo de la campaña de muestreo.

CONCLUSIONES

En este trabajo, el principal objetivo de la utilización de los trazadores isotópicos ha sido discernir el origen de la salinidad de los ríos Cardener, Llobregat y tributarios de ambos ríos. Se pretendía poder separar las entradas salinas de origen natural y de origen antrópico, y diferenciar las diferentes aportaciones de origen antropogénico. Con el estudio realizado se llega a las siguientes conclusiones:

1. Es posible discernir el origen de la salinidad de los ríos Cardener y Llobregat mediante la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y la $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ del sulfato disuelto en las aguas. Considerando como principales fuentes de salinización la minería, los fertilizantes, y la salinidad natural, la totalidad de las muestras analizadas puede ser explicada a partir de la mezcla de los tres términos extremos considerados.
2. El uso conjunto de la composición isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato disuelto, ha permitido aproximar los porcentajes relativos de las tres fuentes de sulfato (de

origen minero, natural y de los fertilizantes) presentes de forma mayoritaria en la zona de estudio.

3. De acuerdo con la composición isotópica obtenida, una de las principales contribuciones de sulfato a los ríos Cardener y Llobregat proviene de los fertilizantes. Estos muestran una influencia estacional sobre las aguas de la zona, con aportes más elevados en otoño y en primavera, durante el periodo de fertilización.

4. Si bien los datos de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y de la $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ indican que los fertilizantes son la principal fuente de sulfato en las aguas de la cuenca del Llobregat, el bajo contenido en cloro de estos no permite explicar el elevado contenido en cloruros de las aguas de la cuenca.

5. La aproximación de los aportes relativos de cloruros a los ríos Cardener y Llobregat, a partir de los fertilizantes, lixiviados mineros, y aportes naturales, ha permitido poner de manifiesto que la minería es una de las fuentes principales de contaminación en cloruros. Este hecho puede ser explicado por los bajos contenidos en cloro de los fertilizantes, y los elevados contenidos de los aportes naturales y mineros.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto del «Uso de los isótopos ambientales en el estudio de la salinidad de los ríos Cardener y Llobregat» ha estado financiado por la Agencia Catalana del Agua (ACA), y por los proyectos: CICYT CGL2005-08019-CO4-01/HID del Ministerio de Educación y Ciencia y 2005SGR-00933 de la Generalitat de Catalunya. Los análisis isotópicos de S y O han sido realizados en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Barcelona.

BIBLIOGRAFIA

- (1). Ardoni-Braccesi, A.; Bellucci, L.; Panichi, C.; La Ruffa, G.; Podda, F.; Cortecci, G.; Dinelli, E.; Bencini, A.; Jiménez Forcada, A. «The Arno River catchment basin, Tuscany, Italy: Chemical and isotopic composition of water», in Arehart, G.B. and Hulston, J.R. (eds), *Proceeding of the 9th Water Rock Interaction. Balkema*, Rotterdam, p. 47-50, 1998.
- (2). Ayora, C.; Taberner, C.; Pierre, C.; Pueyo, J.J. «Modelling the sulphur and oxygen isotopic composition of sulphates through a halite-potash sequence: Implications for the hydrological evolution of the Upper Eocene Southpyrenean Basin». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, núm. 9, p. 1799-1808, vol. 59, 1995.
- (3). Cameron, E.M.; Hall, G.E.M.; Viezer, J.; Krouse, H.R. «Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major river system; Fraser River British Columbia, Canada». *Chem. Geology*, núm. 122 (1-4), p. 149-169, 1995.
- (4). Cendón, D. Evolución geoquímica de cuencas evaporíticas terciarias: implicaciones en la composición isotópica del sulfato disuelto en el océano durante el terciario. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, 1999.
- (5). Clark, I.D.; Fritz, P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis, Boca Raton, Florida, p. 55-57, 1997.
- (6). Cortecci, G.; Dinelli, E.; Bencini, A.; Ardoni-Braccesi A.; La Ruffa, G. «Natural and anthropogenic SO₄ sources in the Arno River catchment, northern Tuscany, Italy; a chemical and isotopic reconnaissance». *Applied Geochemistry*, núm. 17, p. 79-92, 2002.
- (7). Custodio, E.; Llamas, M.R. *Hidrología Subterránea*. 2ª Edición. Editorial Omega.
- (8). De Caritat, P.; Krouse, H.R.; Hutcheon, I. «Sulphur isotope composition of stream water, moss and humus from eight arctic catchment in the Kola Peninsula Region (NW Russia, N Finland, NE Norway)». *Water, Air and Soil Pollution*, núm. 94, p. 191-208, 1997.
- (9). Grasby, S.E.; Hutcheon, I.; Krouse, H.R. «Application of the stable isotope composition of SO₄ to tracing anomalous TDS in Norse Creek southern Alberta, Canada». *Applied Geochemistry*, núm. 12, p. 567-575, 1997.
- (10). Faure, G. *Principles of isotope geology*. 2ª Edición. Ed. Wiley, 1986.
- (11). Flitzhug, R.; Furman, T.; Korsak, A.K. «Sources of stream sulphate in headwater catchments in Otter Creek Wilderness, West Virginia, USA». *Hydrological Processes*, núm. 15, p. 541-556, 2001.
- (12). Hitchon, B.; Krouse, H.R. «Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada: stable isotopes of oxygen, carbon and sulphur». *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, p. 1337-1357, 1972.
- (13). Ivanov, M.V. The global biogeochemical sulphur cycle, SCOPE report 19, M.V. Ivanov and J.R. Freney (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 1983.
- (14). Longinelli A.; Edmond J. M. «Isotope geochemistry of the Amazon basin: a reconnaissance». *Journal of Geophysical Research*, núm. 88, p. 3807-3817, 1983.
- (15). Otero, N.; Soler, A. «Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain)». *Water Research*, núm. 36, p. 3989-4000, 2002.
- (16). Otero, N.; Soler, A. «Stable isotopes of dissolved sulphate as tracers of the origin of groundwater salinisation in the Llobregat River (NE Spain)». Extended Synopsis of the International Symposium on Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management, IAEA, Vienna, p. 190-191, 2003.
- (17). Otero, N. Dades isotòpiques ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) i anàlisi estadística aplicades a l'estudi de la contaminació a les aigües superficials: el cas del riu Llobregat. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, 2004.
- (18). Otero, N.; Vitòria, L.; Soler, A.; Canals, A. «Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements». *Applied Geochemistry*, núm. 20, p. 1473-1488, 2005.
- (19). Otero, N.; Canals, A.; Soler, A. «Controls of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain)». *Applied Geochemistry*, 23, 5, p. 1166-1185, 2008.
- (20). Pueyo Mur, J.J. Estudio petrológico y geoquímico de los yacimientos potásicos de Cardona, Suria, Sallent y Balsareny. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1974.
- (21). Puig, R.; Avila, A.; Soler, A. «Sulphur isotopes as tracers of the influence of a coal-fired power plant on a Scots pine forest in Catalonia (NE Spain)». *Atmospheric Environment*, núm. 42 (4), p. 733-745, 2008.
- (22). Taberner, C.; Cendón, D.I.; Pueyo, J.J.; Ayora, C. «The use of environmental markers to distinguish marine vs. continental deposition and to quantify the significance of recycling in evaporite basins». *Sediment. Geol.*, núm. 137 (3-4), p. 213-240, 2000.
- (23). Vitòria, L.; Soler, A.; Canals, A. «Uso de los isótopos ambientales (N, S, C, O) en la valoración de procesos de re-mediación natural de aguas contaminadas por nitratos; ejemplo de Osona (NE España)». En: El agua y la Ciudad Sostenible. Instituto Geológico y Minero de España, serie: *Hidrogeología y Aguas Subterráneas*, vol. 11, p. 335- 341, 2003.
- (24). Vitòria, L.; Otero, N.; Soler, A.; Canals, A. «Fertiliser Characterisation: Isotopic Data (N, S, O, C and Sr)». *Environmental Science & Technology*, vol. 38, p. 3254-3262, 2004.
- (25). Wiedemeier, T.; Swanson, A.; Moutoux, D.; Gordon, E.; Wilson, J.; Wilson, B.; Kampbell, D.; Haas, P.; Miller, R.;

Hansen, J.; Chapelle, F. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. EPA Office of Research and Development. EPA/600/R-98/128. 1998.

⁽²⁶⁾ Wiedemeier, T.; Rifai, H.; Newell, C.; Wilson, J. «Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface». Wiley, New York, 1999.

⁽²⁷⁾ Williams, M.V.; Yang, D.; Liu, F.; Turk, J.T.; Melack, J.M. «Controls on the major ion chemistry of the Urumqi River,

tian Shan, People's Republic of China». *J. Hidrology*, núm. 172 (1-4), p. 209-229, 1995.

⁽²⁸⁾ Yang, C.; Telmer, K.; Veizer, J. «Chemical dynamics of the St. Lawrence riverine system; δD_{H_2O} , $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{34}S_{SO_4}$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ». *Geochim, et Cosmochim, Acta* 60 (5), p. 851-866, 1996.