

5.3.2.7 Plomo

Las concentraciones de Pb en cada uno de las fracciones de los sedimentos quedan reflejadas en la **figura 53**. En ésta observamos que las fracciones más importantes del metal son las enlazadas a óxidos de Fe-Mn (f-2) y a la fase residual (f-4). Mientras que las concentraciones de Pb unidas a la materia orgánica (f-3) y a los iones intercambiables y carbonatos (f-1) son prácticamente insignificantes. Los resultados de este trabajo son coherentes con otros estudios realizados donde el Pb se halla principalmente en la fase residual y óxidos de Fe-Mn (Tessier *et al.*, 1980, Salomons y Förstner, 1980; Rauret *et al.*, 1988; Jha *et al.*, 1990; Ranu Gadh *et al.*, 1993; Baruah *et al.*, 1996; Galvez-Cloutier y Dubé, 1998).

En el río Cardener la fracción mayoritaria esta asociada a la fase residual (f-4), con valores que fluctúan entre 46.2-81.5%, resulta evidente pensar que en gran medida el principal origen del Pb es litogénico. Este hecho se observa de forma más clara en Olius (81.5%), valor muy coherente con las características ambientales de la zona, por la ausencia de influencias industriales. Por el contrario, la zona que presenta menor concentración de Pb en la fase residual es Castellgalí (46.2%). Esto podría ser un indicio de contaminación antrópica, siendo la zona que recoge toda la masa contaminante de las diferentes actividades humanas que se desarrollan en el recorrido del río Cardener.

En los ríos Llobregat y Anoia el contenido de Pb unido a óxidos de Fe-Mn (f-2) es considerablemente superior a las otras fracciones y oscilan entre 30.6-65.0% y 43.9-56.5% respectivamente. Según Kent *et al.*, (1999) este hecho puede ser debido a que el Pb se asocia bajo condiciones anaerobias cuando el pH se halla en torno a 7 y puede formar complejos con ligandos orgánicos, óxidos y arcillas. Por otra parte, este metal también puede coprecipitarse como hidratos de hierro. Esta fracción de metal va seguida en importancia por la fase residual (f-4) con valores que fluctúan entre 29.1-62.7% y 38.8-52.8% en el río Llobregat y el Anoia respectivamente. La fracción de Pb asociada a la fase residual disminuye a media que nos acercamos a las desembocaduras de estos ríos. Esto nos hace pensar en el incremento de vertidos

Especiación de metales pesados en sedimentos

industriales que se producen en su recorrido por tanto, aumenta la contaminación de origen antropogénico.

La concentración de Pb asociada a la materia orgánica, es insignificante en todos los puntos de muestreo. Los porcentajes de esta fracción no superan el 3% en las zonas de mayor concentración.

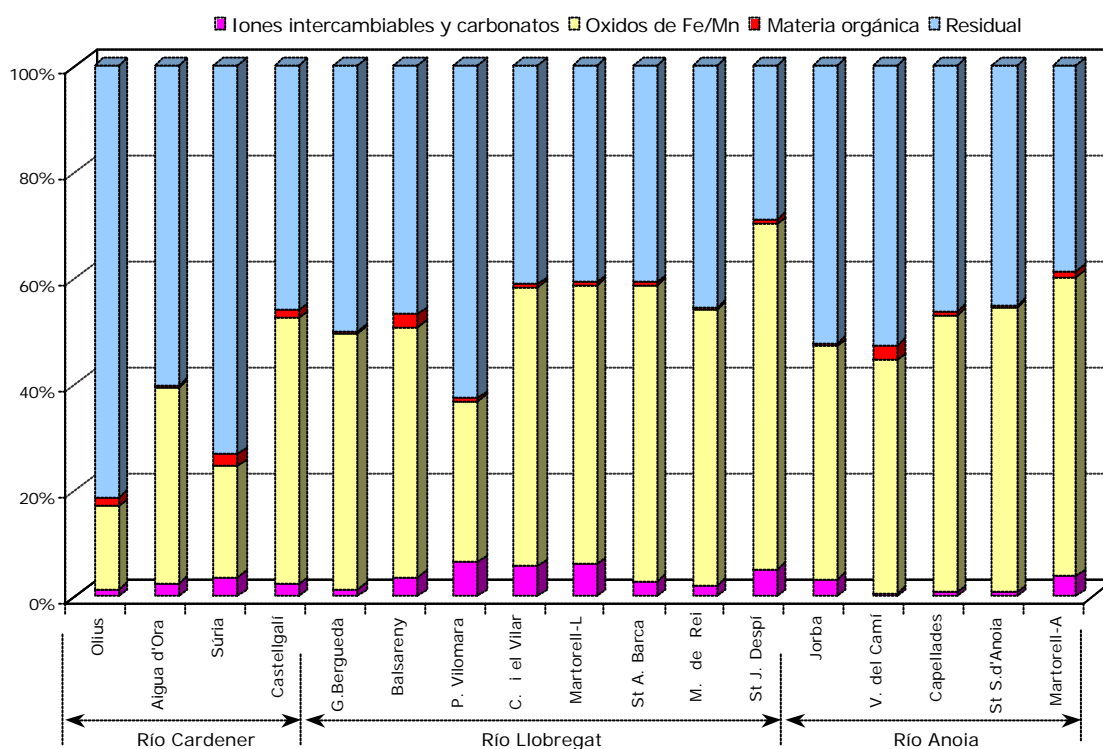


Figura 53: Especiación de Pb, porcentajes en cada fracción en los distintos puntos de muestreo

5.3.2.8 Zinc

Los resultados obtenidos en cada una de las fracciones para el Zn se representan en la figura 54. En ella pudiéndose apreciar que las concentraciones más representativas de este elemento químico se encuentran en la fase residual (f-4) con valores que fluctúan entre 35.6-92.0%, 38.9-81.5% y 48.7-86.5% en el Cardener, Llobregat y Anoia, respectivamente. Los resultados de este trabajo son coherentes con el estudio realizado

por Tessier *et al.*, (1980) en los ríos Yamaska y Saint Francois (Canada), puesto que el Zn muestra preferencia por la fase residual. Es importante remarcar, que en la mayoría de las zonas de estudio se observa que el principal origen de este metal es litogénico, a excepción de Castellgalí (35.6%) en el río Cardener, Sant Joan Despí (38.9%) en el río Llobregat y Vilanova del Camí (48.7%) en el río Anoia. En estos puntos ha podido influir la contaminación de origen antrópica por ello, los valores en las fracciones (intercambiables y carbonatos, óxidos de Fe-Mn y materia orgánica) aumentan considerablemente.

La otra fracción en importancia es la ligada a óxidos de Fe-Mn (f-2) cuyas concentraciones oscilan entre 5.4-43.9%, 8.1-45.7% y 7.8-31.8% en el río Cardener, Llobregat y Anoia respectivamente. Los valores más representativos de ésta se encuentran en Castellgalí (43.9%), Sant Joan Despí (45.7%) y en Vilanova del Camí (31.8%). Según estos resultados se hace patente la contaminación por el incremento de formas móviles. El Zn de esta fracción se correlaciona con coeficientes significativos con los elementos Sb, Cu, Ni y Pb ($p < 0.01$) (**tabla 5.5**). Los valores en la fracción de óxidos de Fe-Mn concuerdan con los obtenidos en sus respectivos trabajos por Tessier *et al.*, (1980) en los ríos Yamaska y Saint Francois (Canada); por Pardo *et al.*, (1990) en el río Pisuerga; por Ranu Gadh *et al.*, (1993) en el río Yamuna (India); por Baruah *et al.*, (1996) en el río Jhanji (India); por Bordas y Bourg (1998) en el río Le Palais (Francia) y por Moalla *et al.*, (1998) en el río Nasser (Egipto).

Una cantidad también importante de Zn esta en forma de iones intercambiables y carbonatos (f-1). En esta fase los metales en sedimentos muy contaminados, pueden contener hasta más del 50% de la concentración del metal de origen antropogénico, es decir, la suma de las tres primeras fracciones (f-1, f-2 y f-3). La cantidad de metal extraída en forma de iones intercambiables y carbonatos está significativamente correlacionada con la materia orgánica y Sb ($r=0.826$ y $r=0.669$, $p < 0.01$, respectivamente) (**tabla 5.4**). Los resultados obtenidos en esta fase nos informan que el Zn muestra una ligera biodisponibilidad elemental en el medio ambiente bajo pequeñas variaciones del pH (Perderson y Price, 1982; Zhang *et al.*, 1988; Singh *et al.*, 1999).

4.4 Especiación de metales pesados en sedimentos

El metal Zn unido a materia orgánica (f3), es la que presenta los valores más bajos respecto a las demás fracciones estudiadas en toda la cuenca del Llobregat.

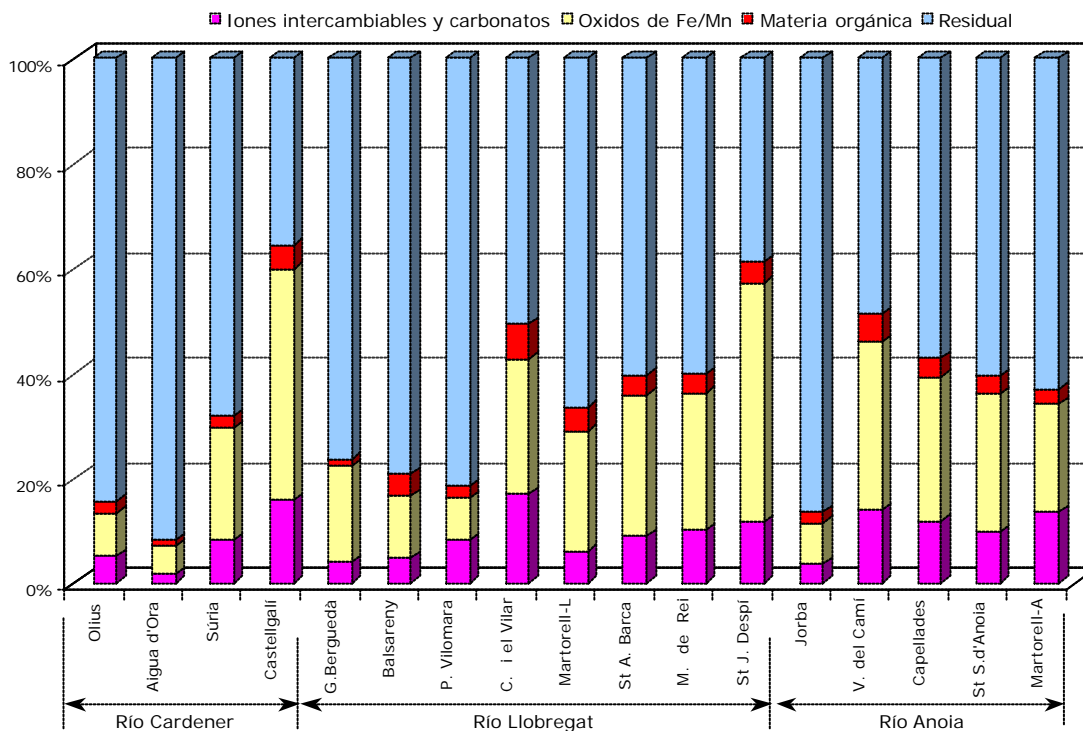


Figura 54: Especiación de Zn, porcentajes en cada fracción en los distintos puntos de muestreo

5.3.3 Análisis comparativo

Normalmente la materia orgánica juega un papel dominante en la distribución y dispersión de los metales pesados en el medio ambiente (Salomons y Förstner, 1984; Prusty *et al.*, 1994). Sin embargo, en los sedimentos de la cuenca del Llobregat la mayoría de los elementos no muestran afinidad de asociación a materia orgánica, excepto el Cu y Cr. El bajo grado de acumulación de metales pesados con la materia orgánica podría ser debido al hecho que formación de los complejo-orgánicos es un proceso lento (Paul y Pillai, 1983; Prusty *et al.*, 1994).

La diversa afinidad competitiva de metales en los sedimentos también varía con el contenido de arcilla, materia orgánica, óxidos e hidróxidos de Fe-Mn el nivel de influencia antropogénica que eventualmente causa la variación de los niveles de la concentración del metal en las diferentes fracciones extraídas (Singh *et al.*, 1999).

Basándonos en el contenido medio de metales pesados en los sedimentos de la cuenca del Llobregat, el orden de seguimiento del contenido de los metales pesados en las diferentes fases químicas se presenta de la siguiente manera:

Sb: fase residual>intercambiables y carbonatos>óxidos de Fe-Mn>materia orgánica.

As: fase residual>óxidos de Fe-Mn>materia orgánica>intercambiables y carbonatos.

Cd: intercambiables y carbonatos>fase residual>óxidos de Fe-Mn>materia orgánica.

Cu: fase residual>óxidos de Fe-Mn>materia orgánica>intercambiables y carbonatos.

Cr: fase residual>materia orgánica>óxidos de Fe-Mn>intercambiables y carbonatos.

Ni: fase residual>óxidos de Fe-Mn>materia orgánica>intercambiables y carbonatos.

Pb: fase residual>óxidos de Fe-Mn>intercambiables y carbonatos>materia orgánica.

Zn: fase residual>óxidos de Fe-Mn>intercambiables y carbonatos>materia orgánica.

Por otra parte, también se ha realizado una comparación de la secuencia que siguen los metales pesados en cada una de las fracciones estudiadas:

Intercambiables y carbonatos: Cd > Zn > Sb > Ni > Cr > Pb > Cu > As.

Oxidos de Fe-Mn: Pb > As > Cu > Cd > Zn > Ni > Cr > Sb.

Materia orgánica: Cr > Cu > Ni > Cd > Zn > Sb > As > Pb.

Fase residual: Sb > Ni > Zn > Cu > As > Pb > Cr > Cd.

De acuerdo a las secuencias expuestas en cada una de las fracciones, puede observarse que el Cd podría ser considerado como el metal más móvil y biodisponible en los sedimentos de la cuenca del Llobregat. Destacamos al metal Pb como el elemento de mayor afinidad de ser adsorbido por óxidos de Fe-Mn. Por su parte el Cr como el metal pesado de mayor capacidad de complejarse con la materia orgánica. Finalmente, el Sb

Espaciación de metales pesados en sedimentos

asociado a la fase residual esto, sin duda, se debe que este metal en su mayor parte es de origen litogénico.