

CONTAMINACIÓ DE SÒLS PER ACTIVITATS INDUSTRIALS A LA CONCA MITJANA DEL RIU BESÒS

X. Font,¹ J. M. Carmona,¹ A. Navarro,² J. C. Tapiés,³
M. Folch,³ A. Cortés,³ V. Pinto,¹ L. Rivero¹ i A. Casas¹

RESUM

La conca mitjana del riu Besòs (Barcelona) està afectada per una important contaminació de tipus metàl·lic en diversos punts, originada per la mobilització de Cr, Ni, Fe i Co a partir de sòls contaminats per residus industrials i d'altres activitats antròpiques. L'estudi de la zona central de la conca, mitjançant un mostreig de sòls, ha revelat una font potencial de contaminació d'origen antròpic per al Ni, Cr, Fe i Mo i una contaminació d'origen natural per al Ba, Zn, W i Th, aquesta darrera originada a partir de fons geoquímics alts que es troben en els massissos i relleus de les rodalies.

Es pot deduir, per tant, que per considerar que un sòl està contaminat no es poden utilitzar criteris rígids de qualitat de sòls, ja que això ens podria portar al sanejament de sòls amb fons geoquímics elevats per herència litolò-

gica i no per contaminació d'origen antròpic.

PARAULES CLAU: contaminació puntual, residu industrial, fons geoquímics, metalls pesants, herència litològica.

RESUMEN

La cuenca media del río Besós (Barcelona) se encuentra afectada por una importante contaminación metálica en diversos puntos, originada por la movilización de Cr, Ni, Fe y Co a partir de suelos contaminados por residuos industriales y otras actividades antrópicas. El estudio de la zona central de la cuenca mediante un muestreo de suelos revela una fuente potencial de contaminación de origen antrópico para el Ni, Cr, Fe y Mo y una contaminación de origen natural para Ba, Zn, W y Th, esta última originada a partir de fondos geoquímicos elevados que se encuentran en los macizos circundantes.

Se puede deducir, por tanto, que para considerar un suelo como contaminado no se pueden emplear criterios rígidos de calidad de suelos, ya que un tal proceder podría llevar al saneamien-

1. Dep. Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geol. Facultat de Geologia. UB. c/ Martí i Franqués, s/n. 08028 Barcelona.

2. Dep. de Mecànica de Fluids. UPC. ETSEIT. c/ Colón, 11. 08222 Terrassa.

3. Dep. Productes Naturals i Edafologia. Facultat de Farmàcia. Universitat de Barcelona. 08028 Barcelona.

to de suelos con fondos geoquímicos elevados por herencia litológica y no contaminados antrópicamente.

PALABRAS CLAVE: contaminación puntual, residuo industrial, fondo geoquímico, metales pesados, herencia litológica.

ABSTRACT

The central part of the Besòs river basin (Barcelona) presents significant metal contamination in several points because of the mobilization of Cr, Ni, Fe and Co from soils contaminated by industrial wastes and other human activities. The study of the central part of the basin through soil sampling has revealed a potential source of contamination by Ni, Cu, Fe and Mo from human activity and natural contamination with Ba, Zn, W i Th. The latter is the consequence of a high geo-chemical background level in the surrounding ranges.

The use of restricted criteria for soil quality can lead to remediation of soils not contaminated by anthropic activities. Consequently, there is a need to undertake a complete geo-chemical and statistical study to assess the origin of the contamination.

KEY WORDS: industrial wastes, geo-chemical background, groundwater quality, heavy metals.

1. INTRODUCCIÓ

La contaminació de sòls per metalls pesats en les zones properes a les àrees industrials i urbanes és un problema

que afecta gran part dels països desenvolupats i especialment els que formen part de la Unió Europea, entre els quals hi ha Espanya.

En la zona de la Llagosta (Barcelona), com a conseqüència de la industrialització i urbanització dels anys seixanta, es van excavar grans extensions de les terrasses fluvials del Besòs i dels seus afluents per extreure graves i sorres i utilitzar-les com a àrids en la construcció. Una vegada finalitzada aquesta activitat, s'utilitzaven els clots resultants com a abocadors incontrolats, tant de residus urbans com industrials.

Aquests residus enterrats, juntament amb la mala gestió dels residus generats en els diferents polígons industrials ubicats a la zona, han provocat l'existència de múltiples focus potencials de contaminació, que es manifesten tant en forma de contaminació de sòls com de les aigües subterrànies.

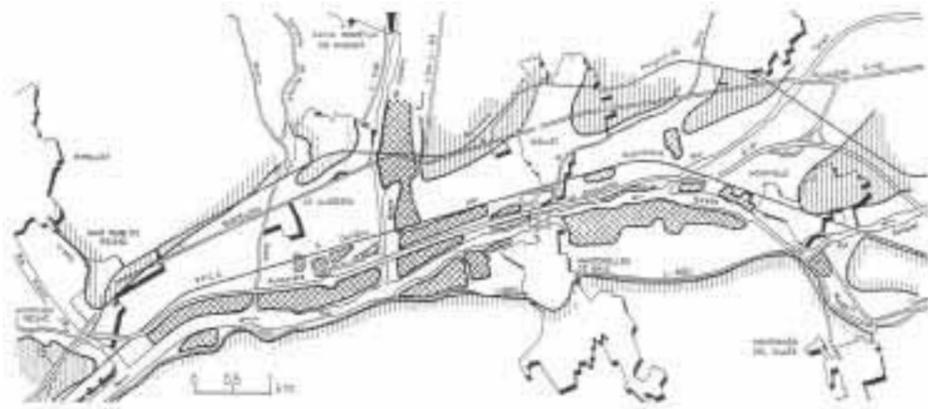
En el sector nord de la Cubeta de la Llagosta, s'ha portat a terme una campanya de mostreig de sòls per obtenir un marc general de l'estat de qualitat dels sòls i establir comparacions amb les possibles contaminacions detectades en les aigües subterrànies.

La determinació del contingut total en elements traça en aquests sòls s'ha realitzat per activació neutrònica i per espectrofotometria d'absorció atòmica.

2. MARC GEOGRÀFIC I SOCIOECONÒMIC

La Cubeta de la Llagosta constitueix la unitat hidrogeològica més important de

FIGURA 1. Mapa de la Cubeta de la Llagosta, conca del riu Besòs (Barcelona). Les trames corresponen a les àrees de reompliment de residus abans ocupades per antigues explotacions d'àrids



la conca del riu Besòs (Barcelona). Amb una extensió aproximada de 16 km², se situa entre la Serralada Litoral a l'est i els suaus relleus de la depressió del Vallés a l'oest, que constitueixen els límits impermeables de l'aqüífer (figura 1).

Els materials que reomplen la Cubeta estan formats pels al·luvials quarternaris (terrasses inferior i superior del riu Besòs), els quals constitueixen un aqüífer lliure, que reposa directament sobre els nivells margollimosos miocènics, gairebé impermeables, que constitueixen la base de l'aqüífer (Navarro, 1989).

En aquesta zona, l'activitat agrícola era predominant fins a la dècada dels seixanta, a partir de la qual s'inicia un gran creixement demogràfic i industrial (de 20.000 habitants es passa a més de 100.000), que ha tingut evidents repercussions en tots els recursos de la Cubeta. D'entre aquestes repercussions,

destaca l'extracció d'àrids per satisfer la demanda constructiva, que ha permès l'abocament incontrolat tant de residus urbans com industrials en els buits produïts, una vegada finalitzada l'activitat.

L'àrea estudiada (figura 1) correspon a una zona plana pertanyent a la plana d'inundació del riu Besòs, en la qual també es van instal·lar diversos polígons industrials.

3. MATERIAL I MÈTODES

La caracterització d'un sòl contaminat és un dels apartats fonamentals en qualsevol estudi de sanejament d'emplaçaments o zones contaminades. És per això que la caracterització física i química dels sòls contaminats, així com la determinació de la mobilitat dels contaminants, són criteris bàsics per a poder avaluar els impactes sobre el

FIGURA 2. *Mapa dels principals punts de mostreig de sòls. A l'àrea del polígon industrial no estan representades totes les mostres recollides*



medi ambient, els éssers vius i la salut pública, que aquestes zones poden representar.

Els sòls no afectats pels abocaments de residus industrials són sòls desenvolupats sobre els materials al·luvials originats per la meteorització i desmantellament dels materials granodiorítics i paleozoics de la Serralada Litoral i Prelitoral. Es tractaria de xerofluvents típics, caracteritzats per la presència d'un horitzó superficial molt antropitzat per l'activitat agrícola, i perquè no estan saturats, almenys fins a uns 2 metres des de la superfície. Anys enrere aquest horitzó va assolir uns 30 centímetres d'espessor com a terme mitjà; actualment aquest horitzó només es troba de forma testimonial en algun punt, i en alguna àrea, ha derivat cap a un epipedió ocric. Per tant, i segons la classificació de la FAO (1989), en bona part de la zona mostrejada es pot parlar d'antrosòls úrbics.

Tots els programes de mostreig de sòls contaminats tenen com a objectiu bàsic determinar l'extensió superficial i en profunditat de la contaminació del sòl. A més, la comparació amb l'estat de les aigües subterrànies de la mateixa zona, permet conèixer el grau d'afecció al medi aquífer, així com la mobilitat real de les substàncies contaminants.

Les mostres es van recollir preservant-les de possibles contaminacions metàl·liques, tant durant la presa com en el seu transport; també es van agafar mostres d'aigua subterrània en els pous i sondeigs existents en la mateixa zona mostrejada.

Per al mostreig es van distribuir les mostres tant en la zona de la terrassa fluvial ocupada pels polígons industrials —per tant, possiblement afectada per abocaments de residus (figura 2)— com en la que se situa sobre les antigues àrees d'extracció d'àrids.

Es van realitzar dues campanyes de recollida de mostres: una l'any 1992, a la qual es van afegir les mostres provinents d'una sèrie de sondeigs de poca profunditat, realitzats l'any 1989, per caracteritzar les zones de reompliment (Navarro i Font, 1993). La segona campanya es va realitzar l'any 1994, amb la finalitat de caracteritzar els sòls contaminats en l'entorn de les concentracions industrials. En aquesta època del darrer mostreig el nivell freàtic de l'aquífer estava a uns 3,5 m per sota de la superfície del terreny. Les mostres recollides es van prendre de la part superior del sòl o dels reompliments, aproximadament entre els 0,30 m i els 0,50 m superiors.

La malla de mostreig de la primera campanya va ser irregular i es va adaptar a la zona de reompliment; pel que fa a la segona campanya, es va intentar traçar una xarxa regular quadrada, que en la realitat, però, es va haver d'adaptar a les possibilitats de presa de mostres que permetia el polígon industrial que ocupa la terrassa del Besòs (figura 2).

Un cop al laboratori, les mostres varen ser assecades a l'aire i tamisades per un sedàs de niló de 2 mm de llum, i se'n va conservar la fracció fina.

La metodologia analítica emprada ha estat la següent:

Contingut d'humitat: per dessecació de les mostres a 105 °C.

Matèria orgànica fàcilment oxidable: mètode de Walkley-Black, utilitzant com a agent oxidant dicromat potàssic (Barahona *et al.*, 1984).

Conductivitat elèctrica: la conductivitat ha estat determinada en un extracte sòl-aigua 1:5.

pH: determinació en l'extracte sòl-aigua 1:2,5 (Grupo de Trabajo de Normalización de Métodos Analíticos, 1973).

Capacitat de bescanvi catiònic: les mostres varen ser saturades amb sodi per tractament amb acetat sòdic 1 N a pH 8,2. Posteriorment varen ser rentades amb metanol i el sodi, desplaçat amb acetat amònic. La determinació del sodi en la solució es va realitzar per espectroscòpia d'emissió atòmica (Page *et al.*, 1986).

Anàlisi granulomètrica: mètode de la pipeta de Robinson, amb destrucció prèvia dels carbonats i la matèria orgànica.

Formes amorfes: el mètode utilitzat està basat en la dissolució diferencial de les formes complexades i amorfes respecte de les cristal·litzades, per utilització del tampó oxàlic de Tamm, adaptat per Schwertmann com a extractant (1964).

Pel que fa a la determinació del contingut total en elements traça i metalls pesants, s'ha realitzat mitjançant activació neutrònica, i se n'han trobat els següents paràmetres: Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Ta, Th, U, W, Zn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb i Lu.

Per alguns elements que no donen bona resposta amb aquest mètode analític, com el Pb, Zn, Cu, Mn, etc., s'ha fet una extracció amb aigua règia, amb la qual cosa no correspon a un contingut total, sinó que representa la fracció extractable d'aquests elements.

A la taula 1 es presenten les principals característiques de les mostres de sòls estudiades.

4. RESULTATS

Els resultats obtinguts mitjançant activació neutrònica (taula 1) indiquen que els sòls analitzats (sense tenir en compte els compostos orgànics) semblen estar constituïts per una mescla de sòls més o menys naturals i, per tant, rics en Fe, Ba, Ca i Na, amb residus in-

TAULA I. Contingut mitjà i valors màxims i mínims dels sòls de la Cubeta de la Llagosta

PARÀMETRES	Unitats	Valor mitjà	Desv. St.	Min	Màx
As	ppm	10,3	4,8	2	25
Ba	ppm	732,8	689,6	70	4.100
Co	ppm	11,7	7,5	2	35
Cr	ppm	129,3	227,9	9	900
Cu	ppm	178,6	353,0	5	1.976
Fe	ppm	3,2	3,4	0,35	20,5
Mn	ppm	496,0	256,9	124	1.676
Mo	ppm	4,6	7,7	0	39
Ni	ppm	21,0	27,6	4	163
Pb	ppm	261,7	1.032,0	6	5.718
Zn	ppm	228,7	334,7	13	1.894
pH		8,0	0,3	7,36	9,35
Conductivitat	µS/cm	278,0	165,5	97	774
Humitat	%	1,1	0,3	0,25	1,94
C orgànic	%	1,7	1,6	0,04	8,28
CIC	meq/100 g	14,5	6,6	0,54	25,19
Fe amorf	ppm	3.677,5	9.532,9	379	51.440
Mn amorf	ppm	124,1	59,7	6	352
sorra G USDA	%	44,3	18,0	7,71	72,01
sorra F USDA	%	30,1	14,8	0	67,86
l·lim	%	18,6	9,5	1,67	37,69
argila	%	6,9	9,1	0	48,38

dustrials rics en Cr, Ni i Fe. Destaca també la presència d'urani i tori en quantitats superiors a les 4 ppm i 16 ppm respectivament, encara que amb les dades disponibles semblen concentracions naturals i sense relació amb els abocaments contaminants. Els continguts mitjans en U per a sòls naturals desenvolupats sobre roques granodiorítiques són de 4 ppm, i els de Th per a sòls en general s'estimen en 12 ppm (Rosler i Langue, 1972).

Les majors concentracions de metalls pesants es donen en els casos del Cr, Mo, Cu, Ni, Zn i Pb; en el cas

del crom s'arriba a valors de fins a 3.900 ppm; els valors del plom poden arribar a 5.718 ppm i els del coure a 1.976 ppm.

5. DISCUSSIÓ

S'observa com el contingut en Zn de la majoria de sòls analitzats presenten valors bastant superiors als habituals per als sòls al·luvials (generalment aquests estan al voltant dels 100 ppm), mentre que a la Llagosta el valor mitjà se situa al voltant dels 178 ppm (taula II). En el mapa de distribució dels con-

TAULA II. Continguts mitjans i màxims dels elements analitzats i comparació amb diferents estàndards de qualitat

		Kabata-Pendias (1984)	Valor mitjà la Llagosta	Valor màx. la Llagosta	Valors Normes holandeses		
					Guia	Intervenció	Antic val, C
As	ppm	25	11,6	73	29	55	50
Ba	ppm	465	756,5	5.500	200	625	2.000
Co	ppm	12,5	18,6	130	20	240	300
Cr	ppm	73	216,1	3.900	100	380	800
Hg	ppm	0,05	0,3	4	0,3	10	10
Mo	ppm	1,5	16,5	690	10	200	200
Cu	ppm	60	147,5	1.976	36	190	500
Ni	ppm	18	21,0	163	35	210	500
Zn	ppm	94	177,9	1.894	140	720	3.000
Cd	ppm	0,6	1,2	10	0,8	12	20
Pb	ppm	40	177,0	5.718	85	530	600
Mn	ppm		565,7	2.991			
Th	ppm	8,5	12,3	32			
U	ppm	3	2,6	3,7			
W	ppm		122,5	710			

tinguts en Zn (figura 3) s'observen aquests valors de fons molt elevats en Zn en tota la Cubeta, així com dues àrees anòmales molt destacades: la de major entitat, que correspon a la zona del polígon industrial, i una altra de menor intensitat, que correspon a les àrees de reompliment.

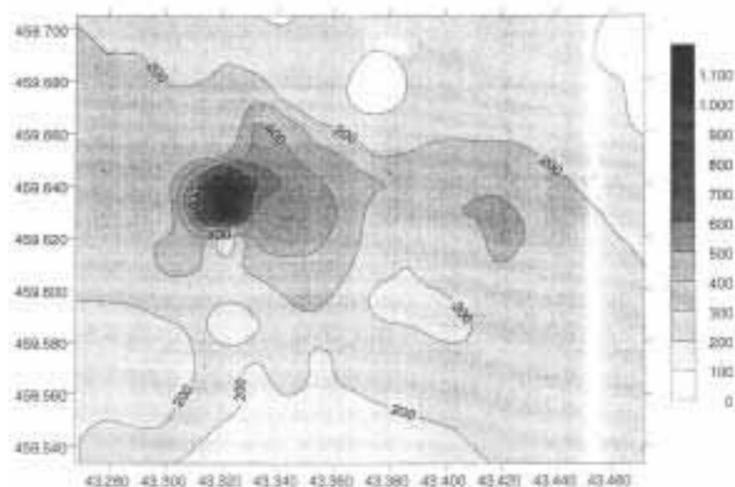
En el mapa de continguts en bari (figura 4) observem una distribució similar, amb valors molt per sobre dels 450 ppm, que és el que es pot considerar normal en aquests tipus de sòls, i una idèntica distribució d'anomalies. Pel que fa al cadmi també presenta una distribució d'anomalies molt similar als altres elements comentats, i encara que els valors no arriben a sobrepassar els llindars d'alarma (segons la normativa holandesa de 1993), corresponen a un fons geoquímic força elevat.

Distribucions similars a les comenta-

des presenta el plom, així com també el tori, l'urani i el wolframi. Tots aquests elements són els que caracteritzen el contingut original o de fons d'aquests sòls, efecte que s'aprecia si es comparen els continguts mitjans d'aquests elements amb els continguts d'algunes mostres seleccionades que corresponen a una mescla d'escòries metal·lúrgiques (abocades directament en el sòl) i sòl, ja que els valors mitjans d'aquests elements en totes les mostres de sòl de la Cubeta superen els continguts d'aquestes mostres mescla de residus i sòls (figura 5).

Si es comparen els resultats obtinguts amb els corresponents a sòls contaminats per fangs residuals d'indústries metal·lúrgiques (Speckova i Kucera, 1989), s'observa una certa similaritat en relació al contingut de Ba, Co, As, Sb, W, Sc i Zn, i uns continguts d'U i Th un xic superiors, però sempre molt similars als dels sòls naturals.

FIGURA 3. Mapa del contingut en Zn dels sòls de la Cubeta de la Llagosta (Barcelona). Valors en ppm (parts per milió)



L'atac de les mostres amb aigua règia i posterior anàlisi mitjançant espectrometria d'absorció atòmica d'alguns elements, ha permès conèixer de forma aproximada la mobilitat teòrica d'alguns metalls, ja que aquest tipus d'extracció permet determinar una fracció de metall més llixivable, mentre que l'activació neutrònica dóna valors totals. Així, els resultats obtinguts indiquen un risc teòric important de mobilització per a bona part dels metalls analitzats, tals com Cr (VI), Fe, Mn, Zn i Pb.

6. CONCLUSIONS

A partir dels resultats geoquímics trobats en els sòls de la Cubeta de la Llagosta, i en part també els trobats a les aigües subterrànies d'aquesta mateixa zona, es poden diferenciar dos grups d'elements entre els analitzats en l'estudi amb comportaments molt diferenciats:

— elements clarament associats amb la composició de fangs i escòries d'indústries metal·lúrgiques: Cr, Fe, Ni, Co, As i Mo;

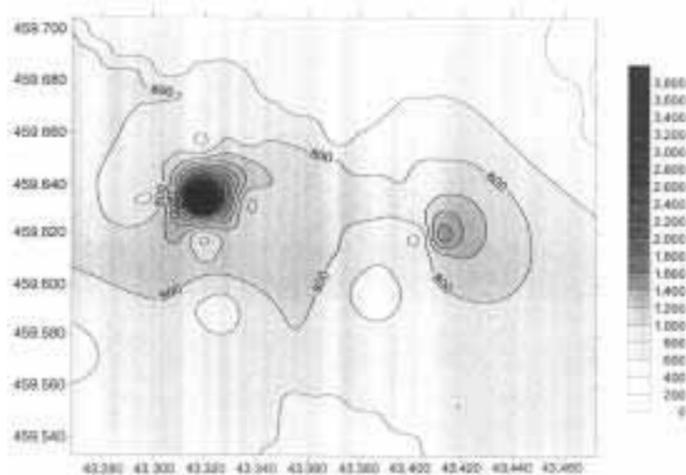
— elements enriquits en general en tots els sòls de la Cubeta, respecte a d'altres sòls similars: Ba, Pb, Zn i Cd, però també Th, U i W, marca geoquímica que pot correspondre a una herència dels elevats continguts en aquests elements que es troben en les serralades que envolten la Cubeta, com el Montseny o la Serralada Litoral.

D'acord amb els resultats del contingut metàl·lic dels sòls i tenint en compte les anomalies detectades, es poden considerar dos focus de contaminació:

— abocament de llots i escòries d'indústries metal·lúrgiques directament sobre la superfície del sòl (zona dels polígons industrials);

— residus industrials (i també ur-

FIGURA 4. Mapa del contingut en Ba dels sòls de la Cubeta de la Llagosta (Barcelona). Valors en ppm (parts per milió)



bans) enterrats en les antigues explotacions d'àrids existents en la terrassa del Besòs.

També es pot comprovar que la utilització de criteris rígids de qualitat de sòls, com les normes holandeses, podria portar a considerar que els sòls estudiats presenten una contaminació clara en certs elements. Malgrat tot, la contaminació és únicament d'origen antròpic en el cas del Cr, Mo i Ni. En el cas d'altres elements, com el Ba, Zn i As, el seu origen podria ser natural, possiblement associat a elevats fons geoquímics de les formacions litològiques presents en les serralades que envolten la Cubeta de la Llagosta: Serralada Litoral i Prelitoral. Per tant, s'hauria de realitzar en cada sòl o emplaçament potencialment contaminat un estudi geoquímic i estadístic complet que estableixi clarament el possible origen de la contaminació.

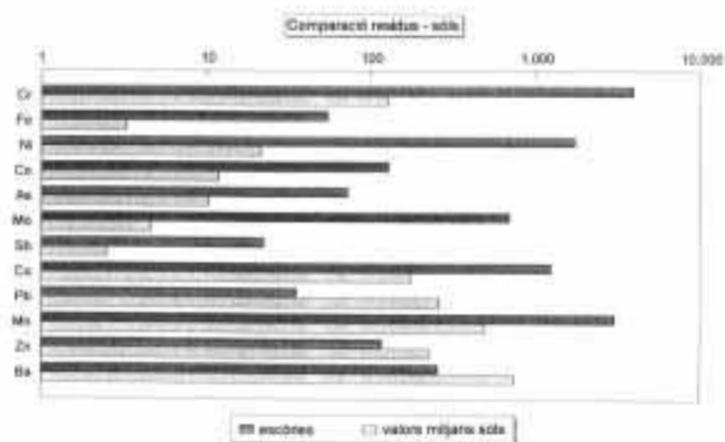
BIBLIOGRAFIA

- BARAHONA, E. [et al.]. (1984). «Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos. Determinación de carbonatos totales y caliza activa». Actas del I Congreso Nacional de Suelos. Madrid.
- FAO - UNESCO. (1989). *Mapa mundial de suelos. Leyenda revisada*. Roma: FAO.
- GRUPO DE TRABAJO DE NORMALIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS (1973). «I. pH, materia orgánica y nitrógeno». *Anal. Edafol. Agrobiol.*, 32, p. 1.153-1.172.
- MINISTER OF HOUSING, SPACIAL PLANNING AND ENVIRONMENT OF THE NETHERLANDS (1994). *Soil protection Act*.
- NAVARRO, A. (1989). Estudio de los acuíferos aluviales de la cuenca media del río Besòs. Universitat de Barcelona. 543 p. [Tesis doctoral]
- NAVARRO, A.; FONT, X. (1993). «Discrimi-

FIGURA 5. Comparació dels continguts de les mostres de sòls de la Cubeta de La Llagosta amb les mostres de sòls contaminats de les zones industrials i de reompliment. Valors en ppm (parts per milió)

SÒLS DE LA CUBETA DE LA LLAGOSTA

		Escòries+	Sòl
		sòl	Sòl
Cr	ppm	3.900	129,3
Fe	%	54,7	3,2
Ni	ppm	1.725	21,0
Co	ppm	130	11,7
As	ppm	73	10,3
Mo	ppm	590	4,6
Sb	ppm	22,0	2,5
Cu	ppm	1.238	178,6
Pb	ppm	35	261,7
Mn	ppm	2.991	496,0
Zn	ppm	118	228,7
Ba	ppm	260	732,8



nating different sources of groundwater contamination caused by industrial wastes in the Besòs River Basin, Barcelona, Spain». *Applied Geochemistry, Supp.*, núm. 2, p. 277-279.

PAGE, A. L. [et al.]. (1986). «Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties». *Soil Science Society of America. Agronomy monograph*, núm 9. Madison.

ROSLER, M. J.; LANGUE, H. (1972). *Geochemical tables*. Amsterdam: Elsevier. 468 p.

SPEVACKOWA, V.; KUCERA, J. (1989). «Trace element speciation in contaminated soils studied by atomic absorption spectrometry and neutron