

# Contaminación por metales pesados e intrusión marina en el margen NE del delta del río Foix (Barcelona)

M. Carbonell<sup>(1)</sup>, A. Navarro<sup>(1)</sup> y J. Borrell<sup>(2)</sup>

(1) Departamento de Mecánica de Fluidos. Universidad Politécnica de Cataluña.  
Avda. Víctor Balaguer, s/n. 08800 Vilanova i la Geltrú (Barcelona).  
E-mails: Carbonell@mf.upc.es - Navarro@mf.upc.es

(2) Egam, Enginyeria Estudis i Gestió Ambiental, C/ Aragón, 25. 08490 Tordera (Barcelona).

## RESUMEN

Se ha estudiado en el acuífero deltaico del río Foix (Barcelona) la relación entre la intrusión marina y la presencia en cantidades anómalas de metales como Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb y Pb. El proceso de intrusión marina se caracteriza por el incremento de la salinidad del agua subterránea y la presencia en el agua mezcla de elevados contenidos en Br y Sr, así como de Fe y Ni, y el posible intercambio iónico de Cu por Ca del medio sólido. La existencia de dos focos de contaminación en la zona de estudio: vertido de agua residual urbana y vertido incontrolado de residuos industriales, parece ser la causa de concentraciones elevadas en el agua subterránea de Mn, Mo, Pb, Zn, Cd, Cr y Sb, aparentemente sin relación con la intrusión marina. El tratamiento multivariante, mediante análisis factorial con rotación varimax, de los datos hidroquímicos está de acuerdo con las hipótesis planteadas a partir del estudio hidroquímico y de los mapas de isocontenido, y muestra su utilidad como apoyo al estudio de problemas de contaminación de aguas subterráneas.

Palabras clave: acuífero deltaico, análisis factorial, intrusión marina, metales pesados, residuos industriales

## ***Heavy metals contamination and seawater intrusion in the northeastern of delta river Foix (Barcelona)***

### ABSTRACT

*The ratio of seawater intrusion to the presence of anomalous amounts of metals such as Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb and Pb was studied in the delta aquifer of the River Foix (Barcelona). The process of seawater intrusion is characterised by an increase in the salinity of groundwater, increased concentrations of Br, Sr, Fe and Ni in the water and a possible ionic exchange of Cu for Ca in the solid medium. The existence of two sources of pollution in the study area, urban waste water effluent and uncontrolled tipping of industrial waste, seems to be the cause of high groundwater concentrations of Mn, Mo, Pb, Zn, Cd, Cr and Sb, which are apparently unrelated to seawater intrusion. Multivariate processing of the hydrochemical data, by means of factor analysis with varimax rotation, supports the hypotheses drawn from a hydrochemical study and iso-content maps, and shows its usefulness for the study of groundwater pollution problems.*

*Key words: deltaic aquifer, factor analysis, heavy metals, industrial wastes, seawater intrusion*

## Introducción

El estudio del comportamiento de los metales pesados y elementos traza, en zonas de intrusión marina, no ha sido objeto de un tratamiento tan amplio como el de otros aspectos básicos relacionados con la hidroquímica de los fenómenos asociados a la intrusión.

Sin embargo, en el caso de zonas afectadas por el

vertido de residuos ricos en metales pesados y susceptibles de sufrir procesos de intrusión marina, el conocimiento de los fenómenos que explican la movilidad de los metales resulta de gran interés, no sólo para poder explicar la distribución espacial de los mismos y su posible evolución, sino también para establecer las bases de cualquier sistema de control y eliminación de la contaminación en estas zonas.

Así, en relación con metales como el Hg se ha

constatado la movilización de dicho metal al incrementarse el contenido en  $\text{Cl}^-$ , gracias a la formación de complejos estables como  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_2^-$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$  y  $\text{HgBrCl}^-$  (Grassi y Netti, 2000).

Por otro lado, en el caso de acuíferos carbonatados con intrusión marina se ha puesto de manifiesto una relación directa entre el contenido de Cd, Co y Pb en el agua subterránea, con la salinidad, atribuible a fenómenos de removilización favorecidos por la presencia de ión  $\text{Cl}^-$  y posiblemente  $\text{SO}_4^{2-}$  (Escrig *et al.*, 1993).

En acuíferos con aguas carbonatadas la concentración de los metales puede estar controlada por la solubilidad y/o procesos de sorción (Zachara *et al.*, 1993). Las concentraciones de los iones metálicos en esas aguas podrían estar controladas por la solubilidad en equilibrio con fases sólidas como carbonatos metálicos, hidrox-carbonatos e hidróxidos. Ejemplos de tales fases sólidas son la otavita ( $\text{CdCO}_3$ ), hidrozinquita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) y siderita (Fuller y Davis, 1987; Font y Navarro, 1992).

Aunque en acuíferos calcáreos se ha demostrado la importancia de la adsorción sobre la calcita (Zachara *et al.*, 1993), dicho fenómeno se produce mayoritariamente en relación con el contenido en arcillas, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, y materia orgánica (Cala, 1995).

La zona estudiada (Delta del río Foix) presenta un doble interés en lo referente al estudio de la contaminación del agua subterránea por metales pesados, dada la existencia de una superposición de efectos: en primer lugar, la contaminación por metales pesados provenientes del vertido e incineración de residuos de industrias de la zona, y en segundo lugar, el aporte de metales asociado al proceso de intrusión marina.

La zona de estudio ha servido durante largos períodos de tiempo de vertedero incontrolado de residuos tanto de carácter urbano como industrial, dado su fácil acceso y su lejana ubicación respecto a los dos centros urbanos más próximos, Vilanova i la Geltrú y Cubelles (Barcelona). Los residuos vertidos parecen proceder en mayor medida de industrias locales y son frecuentes los escombros de obras, incineración de textiles, plásticos, cableado,... etc. En la zona existe además una pequeña estación de bombeo de aguas residuales urbanas (Fig. 2), procedentes de una urbanización próxima que son bombeadas hacia la depuradora de Cubelles.

Los datos utilizados en el presente estudio se han obtenido mediante la construcción de 7 piezómetros (P1, P2, ..., P7) de 10 m de profundidad, habiéndose empleado también 3 pozos (P8, P9, P10) entre 5 m y 6 m de profundidad (Tabla 1), que pasaron a formar

parte de los puntos de observación (Fig. 2). Dichos pozos (P8, P9 y P10) son objeto de esporádicas extracciones de agua subterránea difícilmente cuantificables.

Los puntos de observación situados en la zona de vertido de residuos son el P1, P2 y P8 (Fig. 2). Los dos primeros se sitúan en un área donde abundan los escombros de obras y residuos urbanos, situándose próximos al trazado de la tubería de conducción de aguas residuales hacia la estación de bombeo. El pozo P8 se ubica en terrenos que antiguamente sirvieron de área de deposición e incineración de restos industriales (cableado, plásticos y restos textiles, fundamentalmente).

## Marco hidrogeológico

### Estructura geológica e hidrogeológica

El área objeto de estudio, con una superficie aproximada de 40 ha, se encuentra situada en el extremo SO del macizo de Garraf, ocupando parcialmente la margen izquierda del Delta del río Foix, junto a la zona conocida como "Platja Llarga", en el término municipal de Vilanova i la Geltrú (Barcelona).

Los materiales geológicos en esta zona están asociados a la dinámica del Delta del río Foix, que de forma análoga a otros deltas de la costa catalana presenta depósitos de llanura deltaica, frente deltaico y prodelta de un cierto desarrollo (Fig. 1).

Dichos materiales son de carácter detrítico y constituyen un conjunto sedimentario cuya potencia oscila entre los 5 y los 35 m, localizado sobre los materiales calcáreos jurásico-cretácicos que forman su base. Estos materiales calcáreos constituyen el prin-

Punto de Observación	Penetración (m)	Diámetro (m)	Uso
P1	10	0,05	-
P2	10	0,05	-
P3	10	0,05	-
P4	10	0,05	-
P5	10	0,05	-
P6	10	0,05	-
P7	10	0,05	-
P8	5	0,45	-
P9	6	0,45	riego
P10	6	0,80	riego

Tabla 1. Profundidad y diámetro de los puntos de observación  
Table 1. Depth and diameter of the observation points

principal acuífero de la región, el cual se encuentra afectado por un importante proceso de intrusión marina, que penetra varios kilómetros al interior, en la zona de Vilanova i la Geltrú (Carbonell *et al.*, 1988).

Los depósitos actualmente existentes en esta zona son similares a los descritos en otras zonas litorales catalanas (Bach, 1990), en las cuales es posible distinguir distintos ámbitos geomorfológicos. Así en zonas litorales es posible diferenciar un ámbito fluvial, un ámbito lacustre, donde se encuentran las marismas litorales, y un ámbito marino y eólico con dunas móviles y fijas.

En nuestro caso, los materiales aflorantes y atravesados por los sondeos (Fig. 2) son de carácter arenoso y limoso. Se trata, de sedimentos asociados sobre todo a la llanura deltaica, en la cual siempre dominan los depósitos de arenas limosas y lutitas, que mediante cambios laterales de "facies" suelen pasar a depósitos de ambiente palustre; en los que destaca la presencia de arcillas limosas ricas en materia orgánica. Todos estos materiales han sido perforados,

presentando mayor o menor potencia, en los distintos sondeos realizados, mostrando la alternancia de capas arenosas y gravas con niveles de limos de distintas características.

El principal acuífero existente parece ser un acuífero de carácter libre que se extiende bajo toda la superficie de la llanura deltaica, constituido por arenas de diversa granulometría y por niveles con un cierto contenido en gravas, que se presentan sobre todo en la parte más profunda de los sondeos. La base del acuífero no ha sido atravesada por los sondeos, lo cual es congruente con los espesores atribuíbles al acuífero deltaico, en base a los datos de isopacas disponibles (Checa *et al.*, 1988).

A nivel macroscópico, los sedimentos que constituyen el acuífero son similares a los del acuífero superior del Delta del Llobregat. No se ha podido determinar, con los datos disponibles, la existencia de un acuífero profundo confinado como en los deltas más cercanos (Besós y Llobregat), aunque no es descartable su existencia.

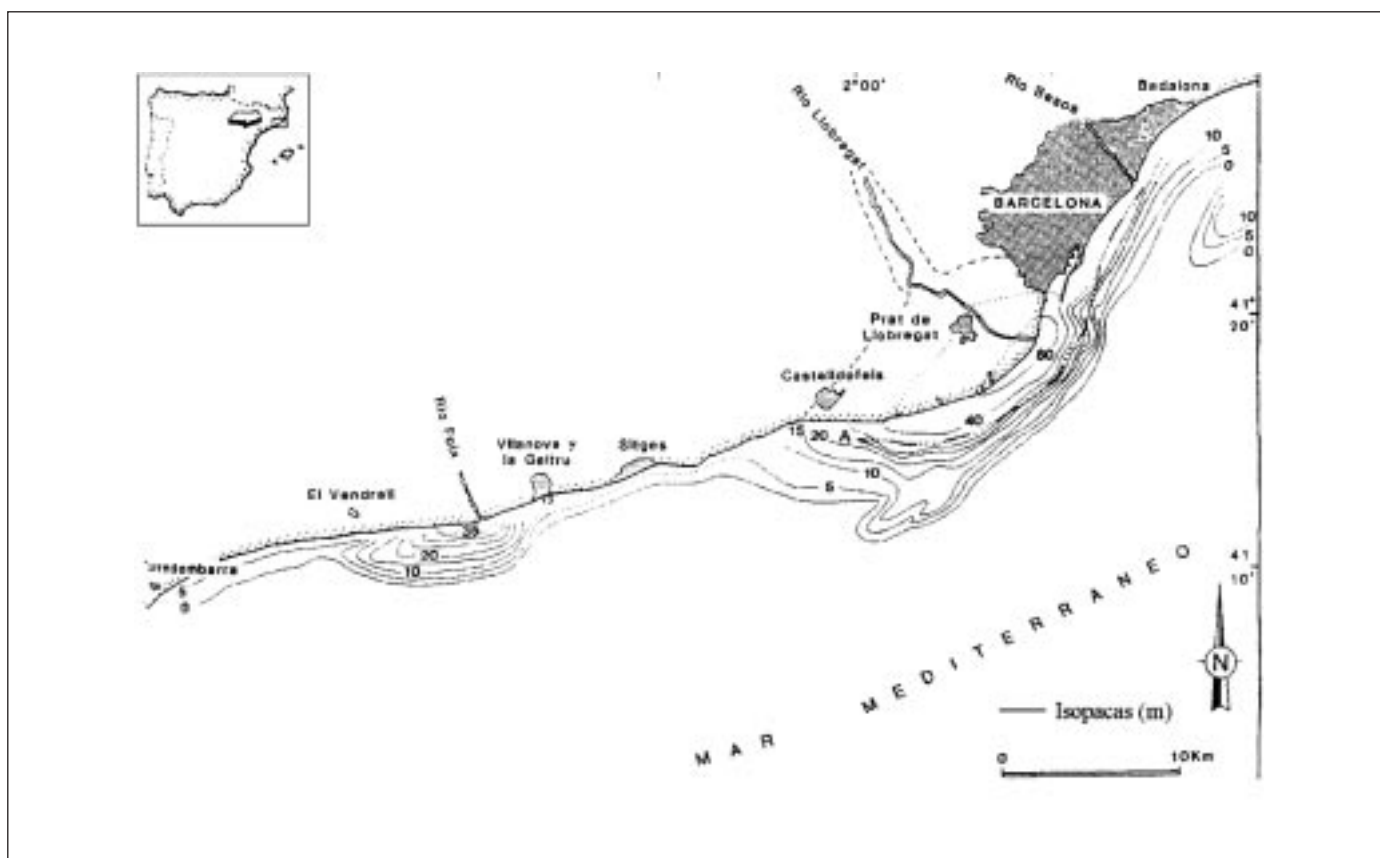


Fig. 1. Deltas del río Foix y Llobregat. Isopacas del sistema deltaico actual y límite externo de la actual plataforma. (Fuente: Checa *et al.*, 1988)

Fig. 1. Deltas of the Foix and Llobregat rivers. Isopachs of the current delta system and the external boundary of the current platform. (Source: Checa *et al.*, 1988)

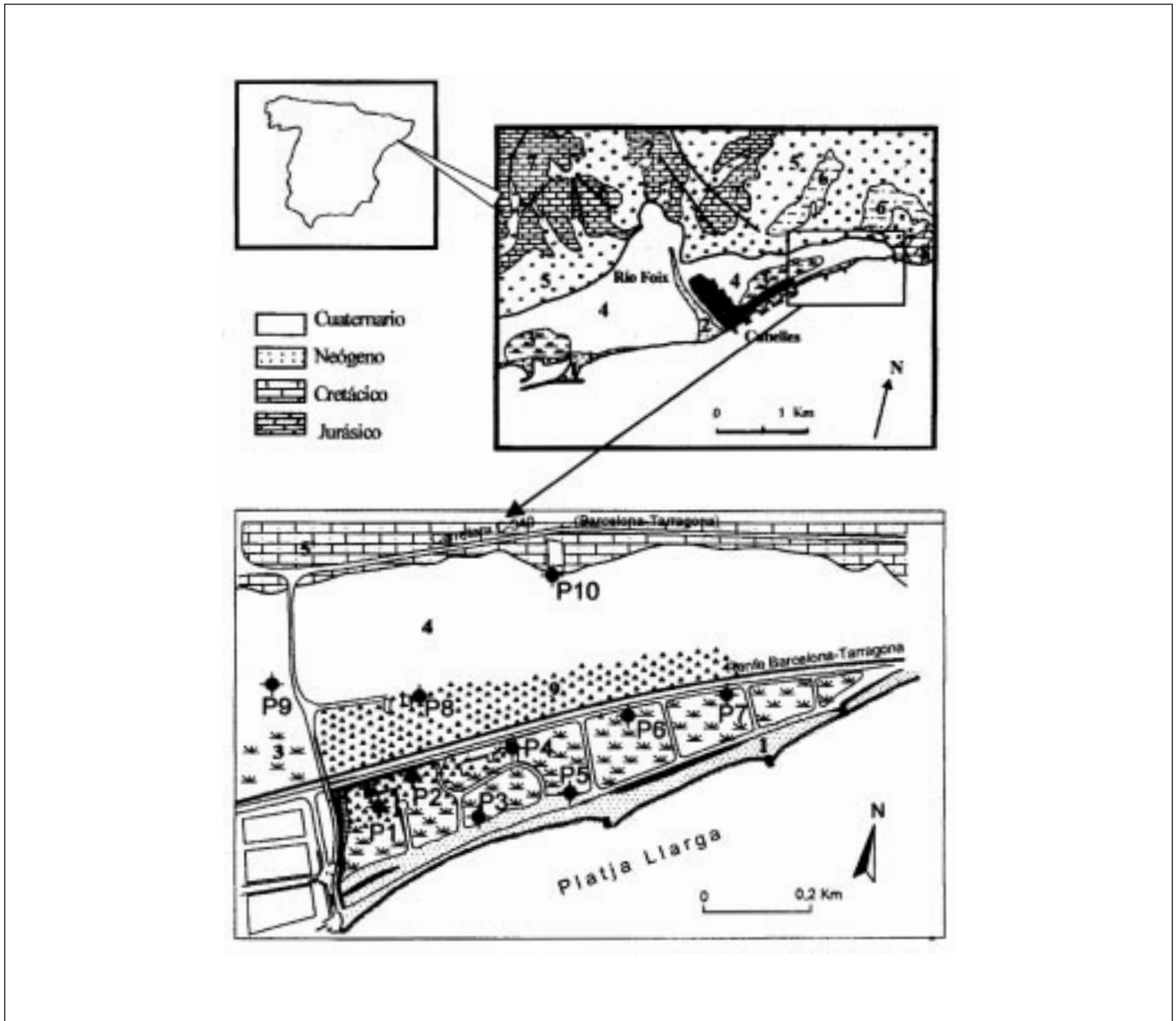


Fig. 2. Mapa geológico y localización de la zona de estudio y puntos de observación. 1: Arenas (Holoceno reciente); 2: Gravas, arenas y limos (Holoceno reciente); 3: Arcillas, arenas y materia orgánica (Holoceno); 4: Arenas y niveles arcillosos (Holoceno); 5: Gravas, arenas y calizas (Pleistoceno-Holoceno); 6: Arcillas, arenas y areniscas (Mioceno); 7: Calizas e intercalaciones dolomíticas (Cretácico); 8: Dolomías (Jurásico-Cretácico); 9: Recubrimientos antropogénicos

Fig. 2. Geology and location of the study area, showing the sampling points location. 1: Sands (recent Holocene); 2: gravels, sands and muds (recent Holocene); 3: Clays, sands and organic matter (Holocene); 4: Sands and silty layers (Holocene); 5: Gravels, sands and limestones (Pleistocene-Holocene); 6: Clays, sands and sandstones (Miocene); 7: Limestones and dolomitic insertions (Cretacic); 8: Dolomites (Jurassic-Cretacic); 9: Anthropogenic deposits

### ***Funcionamiento del acuífero. Piezometría***

Mediante la nivelación topográfica de los diferentes puntos de observación ha sido posible establecer los niveles piezométricos y la elaboración de la superficie piezométrica. Los valores de febrero de 2001 indican que el nivel freático se sitúa a una profundidad com-

prendida entre los 0,48 y 2,14 m desde la superficie del terreno, equivalente a una altura entre 1,0 y 0,2 m sobre el nivel del mar. El mapa de isopiezas (Fig. 3) muestra un flujo N-S en dirección al mar en la parte más occidental de la zona de estudio, mientras que en el resto dicho flujo parece estar condicionado por lo que podría ser una zona de circulación preferente

de dirección NNE-SSO. Esta posible zona de circulación preferente presenta a su vez un agua subterránea con mayor conductividad eléctrica (>15 mS/cm) (Fig. 4), y por tanto mayor salinidad. Desde un punto de vista topográfico, cabe señalar, que se trata de una zona de playa exenta de la franja de dunas en formación, presentando mínimas cotas topográficas y, por tanto, fácilmente inundable por el mar en períodos de fuerte oleaje.

En cuanto a su funcionamiento, las entradas principales de agua al acuífero parecen ser las siguientes:

- infiltración de la precipitación
- infiltración de excedentes de riego y posiblemente aguas residuales
- entradas subterráneas de los materiales aluviales situados aguas arriba
- entradas debidas a una posible conexión con el acuífero del Garraf, el cual presenta en esta zona una cierta recarga procedente del embalse situado aguas arriba del río Foix
- agua marina procedente de temporales.

En cuanto a las salidas tendríamos:

- descarga natural al mar
- extracciones por bombeo (que en la zona de estudio, se encuentran localizadas en los pozos P9 y P10).

## Hidroquímica de las aguas subterráneas

### Determinaciones realizadas

Para evaluar las características hidroquímicas de las aguas subterráneas y detectar posibles zonas contaminadas por metales pesados se llevó a cabo una campaña de muestreo en febrero de 2001 midiéndose "in situ" pH y conductividad eléctrica. La toma de muestras se realizó mediante bombeo, en el caso de piezómetros, utilizando una bomba centrífuga sumergible de 0,14 l/s de caudal y 12 m de altura manométrica. Con anterioridad al bombeo se realizó una purga de los sondeos comprobando la estabilización del pH y temperatura, con el fin de obtener muestras representativas del acuífero. En los pozos P8, P9 y P10 se utilizaron las bombas ya instaladas en los mismos realizándose una purga de 3 volúmenes del pozo con estabilización de pH, temperatura y conductividad.

Respecto al agua del mar se realizaron dos muestreos, uno en febrero de 2001 y un segundo en enero de 2002, recogiendo, en ambos casos, las muestras en superficie a una distancia aproximada de 2 m de la orilla.

Todas las muestras fueron guardadas en frascos

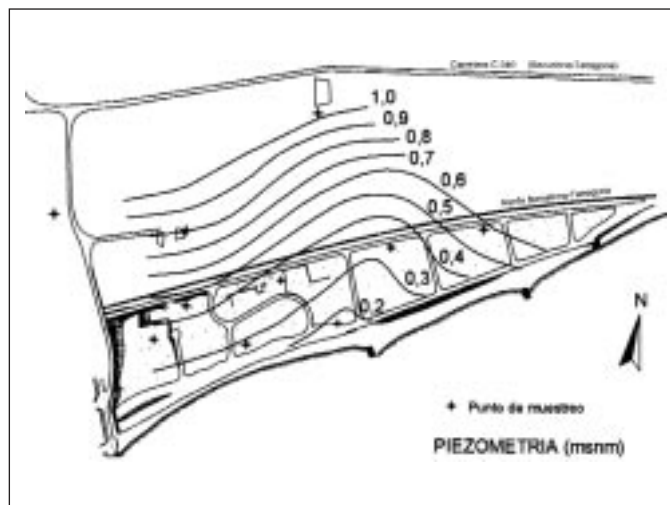


Fig. 3. Mapa de piezometría (m s.n.m.) (Febrero de 2001)  
Fig. 3. Piezometric map (m a.s.l) (February 2001)

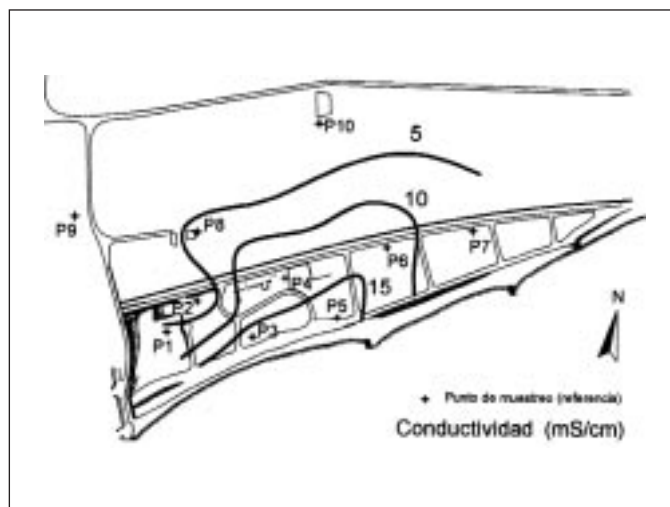


Fig. 4. Mapa de isoconductividades (mS/cm)  
Fig. 4. Electrical conductivity map (mS/cm)

de vidrio y, en el caso de muestras destinadas a la determinación de metales pesados, se acidificaron con ácido nítrico a pH < 2.

El proceso de filtrado (mediante filtro de nitrato de celulosa de 0,45 µm) se realizó exclusivamente en la muestra de agua del mar correspondiente a enero de 2002.

Las muestras se analizaron mediante ICP-MS (plasma inductivamente acoplado y espectroscopía de masas), con el fin de determinar los siguientes elementos: Na, Mg, K, Ca, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb y U. Los cloruros se determinaron por volumetría (método de Mohr). En la Tabla 2 se muestran los datos analíticos obtenidos

para cada punto de observación, así como para las muestras de agua del mar (por orden cronológico: febrero 2001, enero 2002).

En cuanto a los valores totales de metales y elementos traza correspondientes a la muestra de agua del mar sin filtrar (febrero 2001), se puede observar que las concentraciones de la mayoría de elementos son significativamente superiores a los valores medios dados por la bibliografía (Hem, 1989; Ball y Nordstrom, 1991). No obstante, los niveles de Cu, Ni y Pb observados en partículas de materia suspendida en el agua del mar frente al delta del río Llobregat (Puig *et al.* 1999) son incluso de uno a tres ordenes de magnitud superiores a los determinados en el presente estudio.

Respecto a la muestra filtrada del agua del mar (enero 2002), se observa en general que existe una disminución de las concentraciones de los diferentes elementos respecto a los valores de la muestra no filtrada. Las máximas reducciones corresponden a las concentraciones de Co y Cr (situándose por debajo de los límites de detección), Ni (98%), Fe (97%), Pb (82%) y Al (79%). Sin embargo, estas concentraciones aun siendo inferiores a las de la muestra sin filtrar (febrero 2001), son uno o dos órdenes de magnitud superiores a los valores medios dados en la bibliografía para el agua marina (Hem, 1989; Ball y Nordstrom, 1991).

**Características generales y mapas de isocontenido**

Los resultados indican la existencia de un claro proceso de intrusión marina, condicionado por la zona

de flujo preferencial, y que se caracteriza por la presencia de una elevada conductividad eléctrica (Fig. 4) en el agua subterránea, con valores máximos de 15-16 mS/cm en la zona más salinizada, y elevados contenidos en Cl<sup>-</sup> (Fig. 5) y calcio (Fig. 6). En el caso del calcio, los incrementos detectados se pueden atribuir en una primera hipótesis de trabajo al intercambio iónico asociado a la intrusión, y que provocaría el endurecimiento del agua mezcla. De hecho, los cálculos realizados mediante el empleo de las concentraciones correspondientes a la mezcla teórica y a la concentración analizada (Tabla 3), indican un exceso de Ca en las aguas afectadas por la intrusión, atribuible a la desorción de dicho catión desde el medio sólido.

También se detectan elevadas concentraciones de Br y Sr (Fig. 7 y 8), como habitualmente sucede en áreas de intrusión marina. Teniendo en cuenta que el agua marina de la zona tiene un contenido en Br en el período de muestreo entre 74 y 89 mg/l, nos encontraríamos con un agua subterránea con una mezcla del 35-43% de agua marina en las zonas más salinizadas (P3 y P5), que sería del 26% si se utiliza como ión de referencia el Cl<sup>-</sup>.

El agua marina analizada presenta una relación rCl/rBr (r indica concentración en meq/L ó en mmol/L) entre 538 y 646, inferior a la relación de 655± 4 dada por Custodio y Herrera (2000) para el agua del mar.

Tal como muestra la Tabla 2, el agua marina analizada presenta un mayor contenido de ambos iones respecto a los valores medios del agua oceánica, presentando unos incrementos en los contenidos de Br entre 10% y 25% y de un 10% para el Cl<sup>-</sup>.

No es descartable, la influencia del vertido de

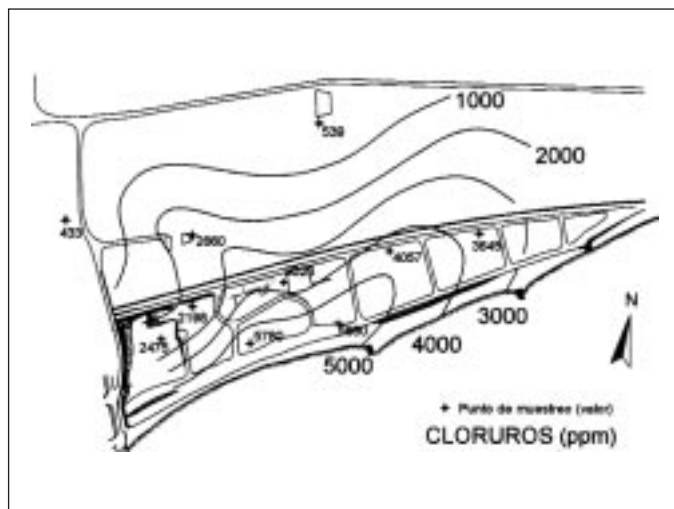


Fig. 5. Mapa de isocontenido en Cl (ppm)  
Fig. 5. Map of the Cl isocontent (ppm)

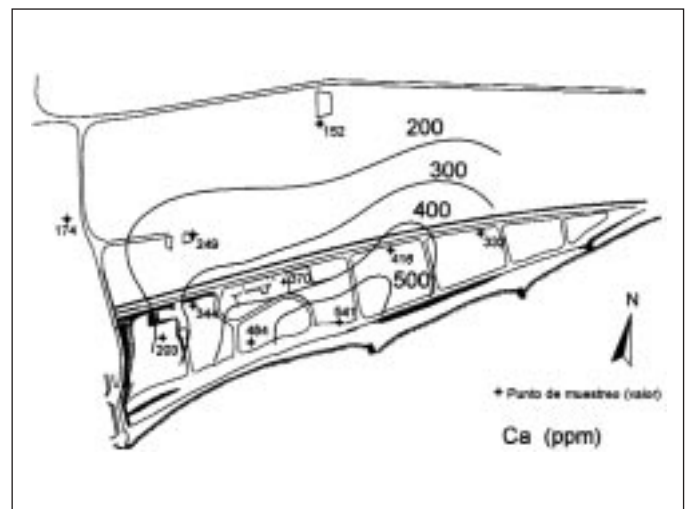


Fig. 6. Mapa de isocontenido en Ca (ppm)  
Fig. 6. Map of the Ca isocontent (ppm)

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	Mar (*)	Hem (**)	Ball- Nordstrom (***)
Cl (ppm)	2475	2198	5780	3326	5830	4057	3645	2660	433	539	21205 -	19000	19353
Ca (ppm) (50 µg/L)	203	344	484	370	541	416	332	249	174	152	482 856	410	412,3
Mn (mg/L) (0,1 µg/L)	99,9	677	66,7	217	89,4	104	188	9,0	2,6	4,3	38,6 2,0	2	0,2
Al (mg/L) (2 µg/L)	334	280	296	110	86	295	255	29	30	107	216 46	1	2
Fe (mg/L) (5 µg/L)	703	470	1330	566	595	797	662	401	349	220	1790 50	3	2
Cr (mg/L) (0,5 µg/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	111	51,8	63,6	42 <0,5	0,05	-
Co (mg/L) (0,005 µg/L)	3,56	3,82	2,05	0,872	0,780	0,649	0,744	0,618	0,333	0,389	1,51 <0,005	0,4	-
Ni (mg/L) (0,3 µg/L)	141	314	1560	1170	1830	1380	1290	501	41,3	65,0	5230 110	7	1,7
Cu (mg/L) (0,2 µg/L)	20,6	32,2	221	91,0	144	77,3	74,0	76,8	13,1	33,9	93,9 71	3	0,7
Zn (mg/L) (0,5 µg/L)	63,6	36,1	21,7	16,0	19,1	23,7	24,5	46,2	33,4	42,2	16,9 18	10	4,9
Br (mg/L) (3 µg/L)	9270	8480	33600	19400	33200	18100	15700	11300	3180	1980	74000 88900	67000	67300
Sr (mg/L) (0,04 µg/L)	2460	2850	5840	3950	6230	3760	3550	2540	1440	1480	8220 11700	8000	8140
Mo (mg/L) (0,1 µg/L)	2,1	21,4	3,7	4,1	1,4	0,6	2,4	2,5	1,1	0,8	9 7	10	-
Ba (mg/L) (0,1 µg/L)	49,2	86,0	54,9	56,9	51,9	77,6	70,1	47,6	77,2	64,1	16,4 11	20	20
Pb (mg/L) (0,1 µg/L)	8,7	2,6	10,7	<0,1	1	5,5	9,2	2,4	2,7	30,2	5,6 1	0,03	0,05
U (mg/L) (0,001 µg/L)	9,33	4,26	4,65	1,56	1,17	1,77	4,32	2,5	2,4	3,07	4,63 3,44	3	-
Sb (mg/L) (0,01 µg/L)	0,36	1,45	0,29	0,28	0,18	0,13	0,20	0,07	0,10	0,21	0,38 0,30	0,3	-
Cd (mg/L) (0,01 µg/L)	0,79	0,41	0,16	0,26	0,21	0,23	0,31	0,07	0,06	0,17	0,16 0,20	0,00011	-

Tabla 2. Datos analíticos de cada punto de observación (Febrero 2001). Se especifica en paréntesis los límites de detección de cada elemento. Concentraciones en el agua del mar: (\*) en la zona de estudio (febrero 2001 y enero 2002), (\*\*) Hem (1989) y (\*\*\*) Ball y Nordstrom (1991)

*Table 2. Analytical data taken at each of the observation points (February 2001). The detection limits of each element are shown in brackets. Concentrations in seawater: (\*) in the area subject to study (february 2001 and january 2002), (\*\*) Hem (1989) and (\*\*\*) Ball and Nordstrom (1991)*

PUNTO	Cu (ppm)			Fe (ppm)			Ni (ppm)			Ca (ppm)		
	mezcla	analit.	diferencia	mezcla	analit.	diferencia	mezcla	analit.	diferencia	mezcla	analit.	diferencia
P1	0,38	0,02	-0,36	0,49	0,70	0,21	0,55	0,14	-0,41	197,2	203	5,8
P2	0,33	0,03	-0,30	0,47	0,47	0,00	0,48	0,31	-0,17	194,1	344	149,9
P3	0,98	0,22	-0,76	0,72	1,33	0,61	1,38	1,56	0,18	234,7	484	249,3
P4	0,53	0,09	-0,44	0,55	0,57	0,02	0,76	1,17	0,41	206,9	370	163,1
P5	0,98	0,14	-0,84	0,72	0,59	-0,13	1,39	1,83	0,44	235,3	541	305,7
P6	0,67	0,08	-0,59	0,60	0,80	0,20	0,95	1,38	0,43	215,2	416	200,8
P7	0,59	0,07	-0,52	0,57	0,66	0,09	0,84	1,29	0,45	210,5	332	121,5
P8	0,41	0,08	-0,33	0,50	0,40	-0,10	0,60	0,50	-0,10	199,3	249	49,7
P9	0,013	0,013	0,00	0,35	0,35	0,00	0,04	0,04	0,00	174,0	174	0,00
P10	0,032	0,034	0,002	0,36	0,22	-0,14	0,068	0,065	-0,003	175,2	152	-23,2

Tabla 3. Valores de mezcla teórica (respecto al ión Cl) del agua acuífero-agua marina de Cu, Fe, Ni y Ca, y diferencia respecto a los valores analíticos obtenidos para cada punto de observación (Febrero 2001)  
 Table 3. Values of Cu, Fe, Ni and Ca for the theoretical blend (with respect to the Cl ion) of the aquifer water and seawater, and a comparison to the analytical values obtained for each of the observation points (February 2001)

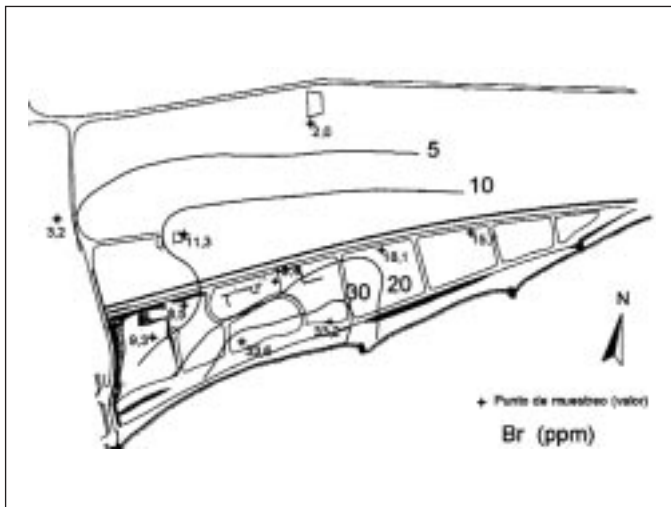


Fig. 7. Mapa de isocontenido en Br (ppm)  
 Fig. 7. Map of the Br isocontent (ppm)

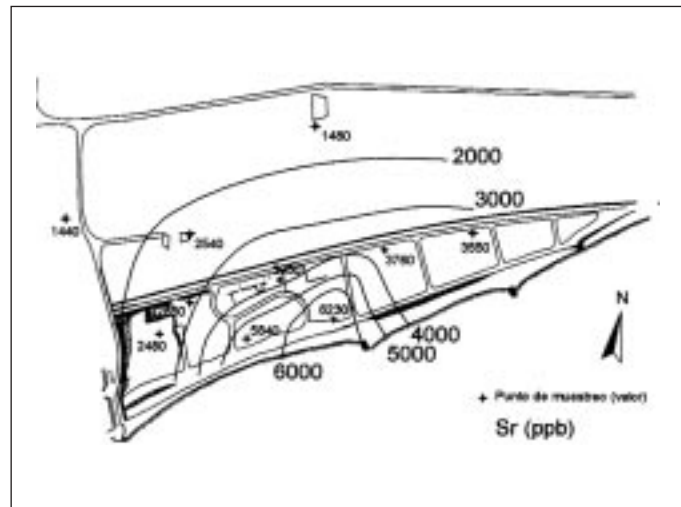


Fig. 8. Mapa de isocontenido en Sr (ppb)  
 Fig. 8. Map of the Sr isocontent (ppb)

aguas residuales o el lixiviado de residuos industriales, como fuente de algunas de las anomalías detectadas en la composición del agua del mar.

En los puntos de observación situados en la zona de mayor salinidad (P3 y P5) la relación rCl/rBr toma valores de 387,7 y 395,8 respectivamente, existiendo por tanto un aparente enriquecimiento en Br en principio no directamente atribuible a la intrusión marina.

Por otro lado, la representación gráfica de las muestras en base a su contenido en Br y Cl (Fig. 9) permite discriminar varios grupos de aguas con distintas ubicaciones geográficas. Así, puede establecerse un grupo de muestras poco mineralizadas (P9 y P10) correspondiendo a las zonas más alejadas de la línea de costa y por tanto de la intrusión marina.

Estas presentan los contenidos más bajos de Br y Cl, aunque cabe señalar que en el caso del agua del pozo P10 la relación rCl/rBr es superior a la del agua del mar, estando su composición muy condicionada por la precipitación y/o aportes no relacionados con la intrusión marina.

En una posición intermedia estarían las aguas más salinas de los piezómetros P3, P4 y P5, que presentan una relación rCl/rBr inferior a la del agua del mar, y que se ubican en el área de mayor afectación potencial de los temporales por su proximidad a la orilla. Las restantes (P1, P2, P6, P7 y P8) poseen una salinidad también elevada, y un valor de la relación rCl/rBr igual o superior a la del agua del mar. En cualquier caso, la disposición de las muestras en la Fig. 9, ali-



neadas entre los extremos: agua de mar y agua nativa poco mineralizada, podrían indicar un proceso de mezcla en distintas proporciones, para el conjunto de muestras obtenidas.

La relación  $rCl-rSr$  y  $rCl - rSr/rCa$  (Fig. 10) agrupa a las muestras de forma análoga a lo observado en la Fig. 9, presentando la mayor parte de las muestras unos valores de la relación  $rSr/rCa$  del orden de  $3 \cdot 10^{-3}$ , similares a los de las aguas continentales, e inferiores a los del agua del mar ( $1 \cdot 10^{-2}$ ).

Se observa que existe una relación directa entre la salinidad del agua subterránea y la concentración de Fe y Cu. Las concentraciones máximas en el acuífero de Fe (1,33 mg/L) y de Cu (221 mg/L) coinciden aproximadamente con las áreas de mayor salinidad (Fig. 11).

Determinados los contenidos de Cu, Fe, Ni y Ca correspondientes al porcentaje de mezcla teórica para cada uno de los puntos de observación, tomando como referencia el agua marina (febrero de 2001) y como representante del agua del acuífero la muestra del pozo P9, y comparados con los obtenidos analíticamente (Tabla 3), se puede observar que en lo referente al Cu parece existir una cierta disminución, atribuible a la adsorción de dicho metal en toda el área afectada por la intrusión marina (Fig.12). Dicho fenómeno podría estar relacionado, en parte, con un proceso de intercambio iónico ligado a la intrusión marina y consistente en la fijación del Cu aportado por el agua del mar en el medio sólido, al mismo

tiempo que se desorbe el  $Ca^{++}$ . Así se constata que en los puntos donde existe presumiblemente adsorción de Cu se produce un exceso de Ca en el agua subterránea (Fig. 13).

Este fenómeno ha sido comprobado en experiencias de laboratorio realizadas con suelos (Echeverría *et al.*, 1998), habiéndose también demostrado la adsorción del Cu en terrenos contaminados gracias a la formación de complejos con la materia orgánica del suelo (Logan *et al.*, 1997). Así mismo, se sugiere que en suelos calcáreos la adsorción específica del Cu sobre el carbonato cálcico puede controlar la concentración del Cu disuelto (McLean y Bledsoe, 1992).

En el caso del Fe y Ni, el resultado obtenido es de signo contrario al Cu, encontrándose un porcentaje mayor de ambos metales de los que les corresponde por mezcla teórica en la zona de intrusión marina (Tabla 3). Por tanto podría existir una movilización de Fe y Ni relacionada con la salinización del agua subterránea.

Para el Mn, Co, Mo (Fig. 14), Pb (Fig. 15), Zn (Fig. 16), Cr, Al, Cd, Sb y Ba no existe una relación directa entre su concentración y la salinidad, siendo el piezómetro P2 el que presenta un mayor contenido de todos ellos, a excepción del Cr, Pb, Al, Cd y Zn.

Estos resultados contrastan con los detectados en acuíferos carbonatados con intrusión marina (Escrib *et al.*, 1993), donde se ha podido comprobar la movilización de elementos como Cd, Co y Pb a causa de la intrusión marina.

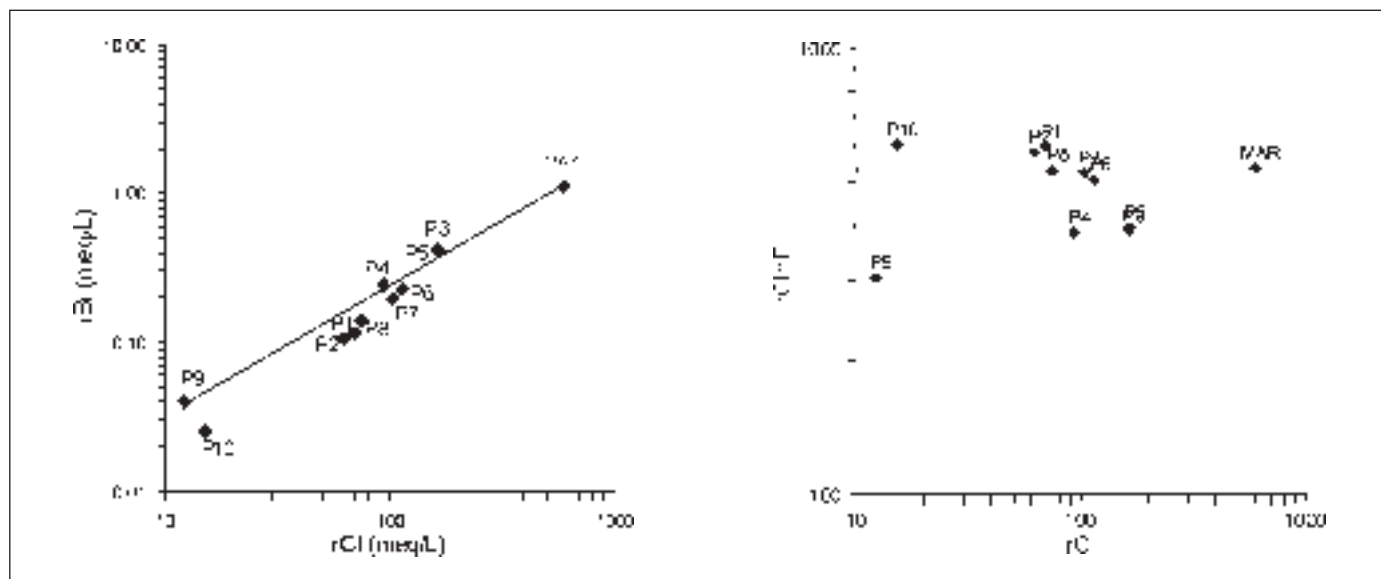


Fig. 9. Relación entre  $\log(rBr) - \log(rCl)$  y  $\log(rCl/rBr)-\log(rCl)$  para las aguas subterráneas muestreadas respecto a la del agua del mar (Febrero 2001)

Fig. 9. Relationship between  $\log(rBr)-\log( rCl)$  and  $\log(rCl/rBr)-\log(rCl)$  for groundwaters measured with respect to the relationship for the seawater (February 2001)

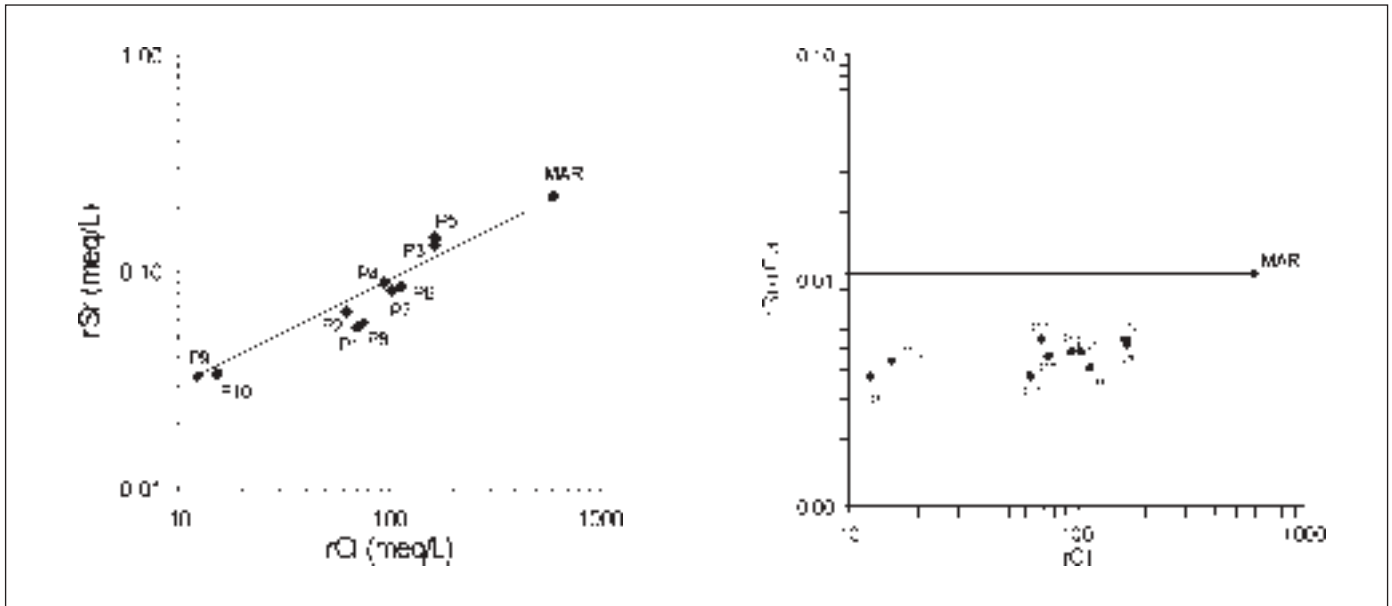


Fig. 10. Relación entre  $\log(rCl) - \log(rSr)$  y  $\log(rCl) - \log(rSr/rCa)$  para las aguas subterráneas de los piezómetros y pozos muestreados respecto a la del agua del mar (Febrero 2001)  
 Fig. 10. Relationship between  $\log(rCl) - \log(rSr)$  and  $\log(rCl) - \log(rSr/rCa)$  for the groundwaters measured with respect to the relationship for the seawater (February 2001)

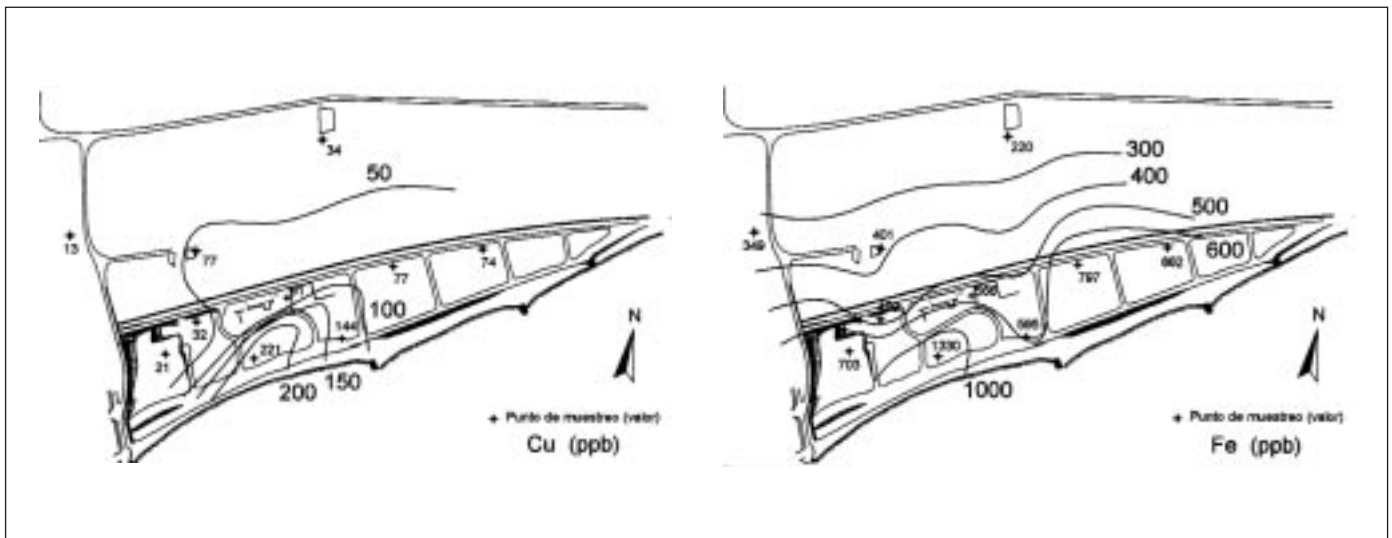


Fig. 11. Mapas de isocontenidos de Cu y Fe (ppb)  
 Fig. 11. Maps of the Cu and Fe isocontents (ppb)

Las concentraciones máximas obtenidas han sido 677 mg/L para el Mn, 3,82 mg/L para el Co, 21,4 mg/L para el Mo, 1,45 mg/L para el Sb y 86 mg/L para el Ba.

Por otra parte, el piezómetro P1 presenta las concentraciones máximas en Zn (63,6 mg/L), en Al (334 mg/L), en Cd (0,79 mg/L) y en U (9,33 mg/L), y similar a la del piezómetro P2 en Co (3,56 mg/L), a la vez que un pH ligeramente inferior (pH: 6,7), en relación al

resto de la zona estudiada, donde el pH oscila entre 7,6 y 7,3. Como se comentó anteriormente, ambos piezómetros se encuentran en un área utilizada repetidamente como zona de vertido de residuos (Fig. 2), próxima al trazado de la tubería y a la estación de bombeo de aguas residuales urbanas.

La zona que presenta un mayor contenido en cromo corresponde a los puntos más alejados de la

línea de costa, siendo el punto de observación P8 el que muestra un contenido significativamente superior (111 mg/L). El resto de puntos presentan un contenido inferior a 0,5 mg/L, por tanto no parece existir una relación directa entre el cromo en el agua subterránea y el contenido de salinidad, y en consecuencia con el proceso de intrusión marina. Hecho constatado también en el estudio estadístico de los datos hidroquímicos.

### Análisis multivariante de los datos hidroquímicos

Las técnicas de análisis multivariante permiten evaluar grandes cantidades de datos hidroquímicos con el fin de determinar posibles anomalías, o bien de establecer relaciones causa-efecto, que en el caso de problemas de contaminación de aguas subterráneas, pueden ayudar a delimitar el efecto individual de varios focos de contaminación e incluso ubicar espa-

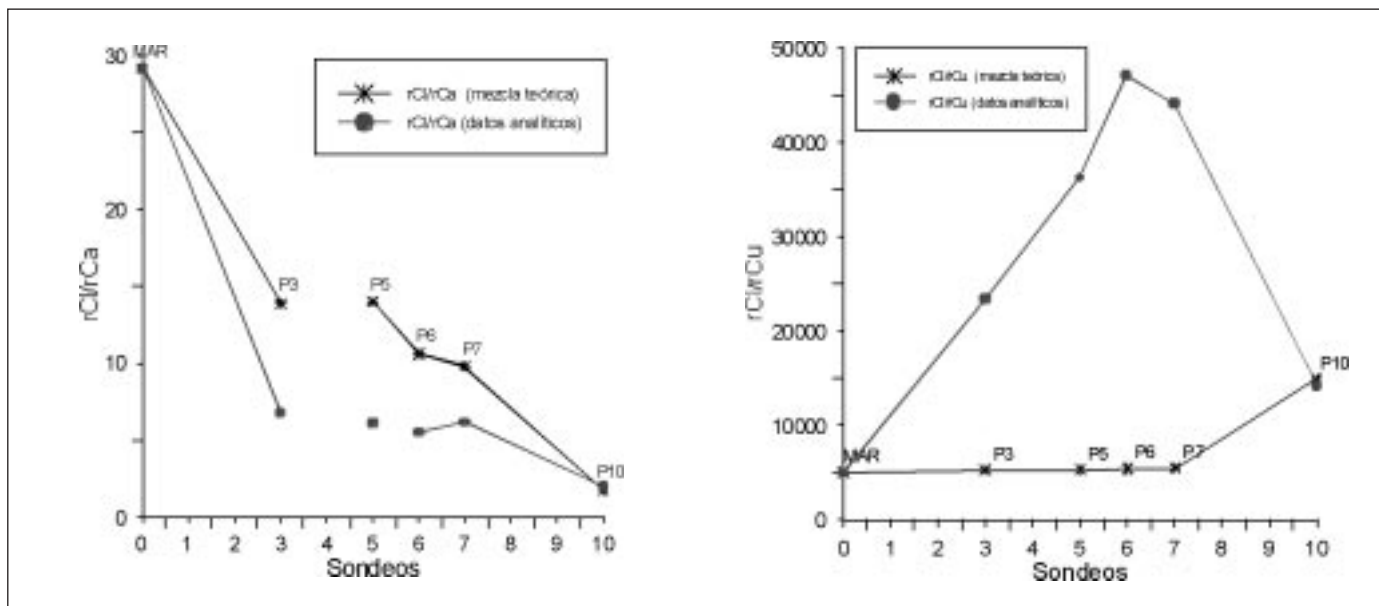


Fig.12. Variación de los valores  $rCl/rCa$  y  $rCl/rCu$  para los sondeos afectados por la intrusión marina (Febrero 2001)  
 Fig. 12. Variation in the  $rCl/rCa$  and  $rCl/rCu$  values for the samples affected by the intrusion of seawater (February 2001)

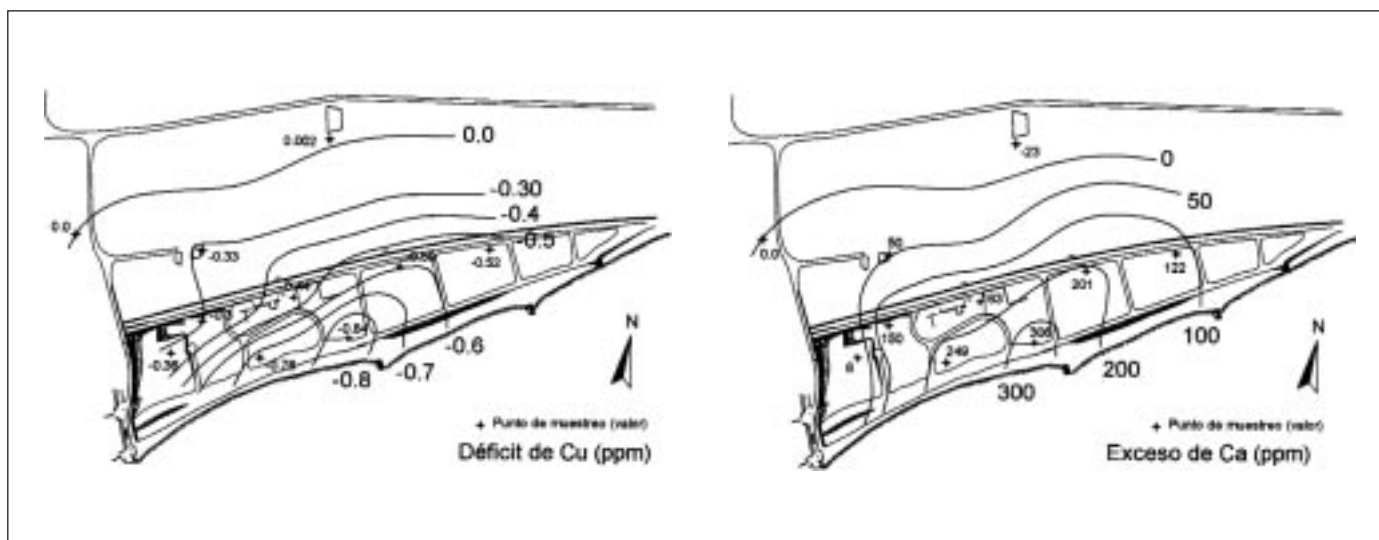


Fig. 13. Distribución del déficit de Cu y exceso de Ca en ppm, respecto a los valores de mezcla teórica (Febrero 2001)  
 Fig. 13. Distribution of the deficit of Cu and excess of Ca in ppm, with respect to the values for the theoretical blend (February 2001)



cialmente el origen de la contaminación (Navarro, 1989; Font y Navarro, 1993; Navarro y Font, 1993).

Para el tratamiento estadístico multivariante se han prescindido de las variables poco significativas y redundantes, siguiéndose los criterios habituales en el análisis de anomalías de carácter geoquímico (Navarro y Font, 1993); realizándose finalmente un análisis factorial en modo R con rotación varimax.

El análisis factorial, modo R, consiste en operar sobre las interrelaciones entre variables, trabajando en este caso a partir de una matriz de correlación. El primer paso en el análisis factorial consiste en construir una matriz simétrica a partir de la matriz de datos inicial:

$$R = X^T \cdot X \quad (1)$$

Donde R es la matriz resultante, X es la matriz inicial y  $X^T$  su traspuesta.

A partir de la matriz de correlación o covarianza se obtienen los valores propios y vectores propios mediante diagonalización ortonormal. Dichos valores propios se calculan a partir de:

$$\det (\lambda I - R) = 0 \quad (2)$$

Resultando los vectores propios de resolver:

$$(\lambda I - R) \cdot X = 0 \quad (3)$$

En el contexto del análisis factorial, el vector formado por la multiplicación de un vector propio por su valor singular se denomina "factor", siendo el objetivo final de este análisis multivariante la interpretación de los factores así obtenidos, y la interrelación entre aquellos y las variables originales.

En este caso se han utilizado las 11 muestras analizadas y 15 variables significativas (Cl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba y Pb).

Los resultados obtenidos muestran una asociación característica de las variables originales con los factores que puede facilitar la distinción entre distintos focos de contaminación.

Los resultados obtenidos (Tabla 4) coinciden plenamente con lo observado mediante los mapas de isocontenido. Así, los 4 primeros factores explican más del 81% de la varianza total y están claramente asociados con los 3 procesos básicos de contaminación existentes: intrusión marina, movilización de Mn, Mo y Sb en áreas de posible vertido de agua residual (exceso de materia orgánica) y movilización de Cr, Zn, Cd y Pb a partir de zonas de vertido de residuos industriales.

Así los factores principales pueden asociarse con

los procesos de contaminación existentes y pueden describirse del modo siguiente:

Factor I: Cl, Fe, Co, Ni, Cu, Br, Sr, (-Ba) (Intrusión marina).

Factor II: Mn, Mo, Sb (Contaminación por infiltración de agua residual urbana).

Factor III: -Zn, -Pb (Contaminación industrial).

Factor IV: Cd, -Cr (Contaminación por vertido de residuos).

## Conclusiones

El estudio de las características hidroquímicas del agua subterránea del Delta del río Foix (Barcelona) revela la existencia de un proceso de intrusión marina con zonas de elevada salinidad. Este fenómeno va acompañado de elevadas concentraciones de Sr y Br, y por la presencia de concentraciones anómalas de Cu, Fe y Ni. Es preciso también señalar la presencia de valores significativos de Mn, Mo, Sb y Zn, cuyo origen parece estar ligado al vertido incontrolado de residuos y a la posible infiltración de agua residual urbana.

La relación rCl/rBr en el agua del mar analizada está entre 538 y 646, tratándose de un valor bastante más bajo que el habitualmente determinado en el agua del mar ( $655 \pm 4$ ). También se han observado concentraciones significativas de Fe, Cu, Ni y Al en el agua marina.

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Cl	.961062*	.074850	.121930	-.068436
Cr	.001765	-.147006	-.492685	-.819785*
Mn	-.224850	.882629*	.235944	.238216
Fe	.886816*	.004520	.173872	.163589
Co	.721404*	.555948	-.231867	.250068
Ni	.923789*	-.006769	.283690	-.068847
Cu	.926590*	.127767	-.026187	-.186357
Zn	-.347143	.075571	-.873320*	.161142
Br	.952233*	.019877	.216510	-.050296
Sr	.887750*	.006720	.363987	.051947
Mo	.162726	.965858*	.074930	-.017854
Cd	-.068547	.247485	-.392407	.853753*
Sb	.027661	.961629*	.003956	.151621
Ba	-.843418*	.240603	.244187	.062398
Pb	-.056662	-.208191	-.523949	-.085283
Expl. Var	6.554884	3.157963	1.914249	1.656804
Prp. Totl	.436992	.210531	.127617	.110454

Tabla 4. Matriz de factores principales. Valores significativos > 0.70.  
Table 4. Matrix of principal factors. Significant values > 0.70

Se produce una importante reducción del Cu en el agua subterránea en relación a un valor teórico de mezcla (posiblemente por adsorción sobre el medio sólido) coincidiendo con un aumento del contenido de Ca, y una cierta movilización del Ni y el Fe desde el material sólido del acuífero hacia el agua subterránea, en las zonas de mayor salinidad.

La movilización de algunos metales por el efecto de la salinidad podría explicarse por dos mecanismos:

- (1) en primer lugar, algunos cationes asociados con sales (Na, K) pueden reemplazar a metales pesados en lugares de adsorción,
- (2) en segundo lugar, los aniones cloruro, sulfato y carbonato pueden formar complejos solubles estables con algunos metales como Ni, Cu y Cd (Doner, 1978; Fick y Isenbeck, 1989; Collado, 2002).

Por otro lado, la interpretación de los datos hidroquímicos, así como el tratamiento multivariante de los mismos está de acuerdo con la posible existencia de dos focos de contaminación que aportan metales como Mn, Co, Mo, Pb, Zn, Cd y Cr, y sin influencia aparente de la intrusión marina. Se trataría, fundamentalmente, de:

- (1) Contaminación por Mn, Co (aparentemente también relacionado con la intrusión) y Mo (y posiblemente Sb) asociada al posible vertido de agua residual urbana.
- (2) Contaminación por Pb, Zn, Cd y Cr, atribuible al vertido incontrolado de residuos urbanos e industriales.

## Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias al convenio de investigación Universidad-Empresa C-3984, y ha sido posible también gracias a la ayuda de los alumnos del Curso de Postgrado: "Contaminación de Suelos y Aguas Subterráneas". Los autores agradecen especialmente los interesantes comentarios de Emilio Custodio, así como sus sugerencias en todo lo relativo a los procesos hidrogeoquímicos relacionados con la intrusión marina. También agradecen los comentarios realizados por los revisores y que han contribuido a la mejora del artículo original.

## Referencias

Bach, J. 1990. L'Àmbient hidrogeològic de la plana litoral de l'Alt Empordà (NE Catalunya). Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 464 pp.

- Ball, J.W. y Nordstrom, D.K. 1991. User's Manual for Wateq4f, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey. Open-File Report 91-183. 189 pp.
- Cala, V., 1995. Dinámica de metales pesados en suelos. En: *Contaminación y depuración de suelos*, Instituto Tecnológico y Geominero de España, Madrid, 330 pp.
- Carbonell, M.; Koch, M.; Terán, W.; Pascual, M. y Custodio, E. 1988. Estudio Hidrogeológico del Sector Moja-Canyelles-Pla de Jorba-Castellet, del macizo calcáreo del Garraf (Barcelona). *TIAC-88, Tecnología de la Intrusión en Acuíferos Costeros*, Almuñécar (Granada), 27-42.
- Checa, A.; Díaz, J.I.; Farrán, M. y Maldonado, A. 1988. Sistemas deltaicos holocenos de los ríos Llobregat, Besós y Foix: modelos evolutivos transgresivos. *Acta Geológica Hispánica*, 23, 241-255.
- Collado, D.M., 2002. Movilización de contaminantes en el terreno a partir de suelos contaminados. Tesis Doctoral, Inédita, Universidad de Granada, 319 pp.
- Custodio, E. y Herrera, C. 2000. Utilización de la relación Cl/Br como trazador hidroquímico en Hidrología Subterránea. *Boletín Geológico y Minero*, 111 (4), 49-67.
- Doner, H.E., 1978. Chloride as a factor in mobilities of Ni (II), Cu (II) and Cd (II) in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, 882-885.
- Echeverría, J.C.; Morera, M.T.; Mazkiarán, C. y Garrido, J.J. 1998. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, 101, 275-284.
- Escrib, I.; Giménez, E.; Morell, I. Y López, F.J. 1993. Estudio sobre la relación entre el contenido de metales pesados (Cd, Co, Pb) y la salinización en las aguas subterráneas de la plana de Castellón. Aplicación de análisis de componentes principales (ACP). *Hidrogeología*, 9, 19-34.
- Fick, M. y Isenbeck-Schröter, M. 1989. Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4, 69-78.
- Font, X. y Navarro, A. 1991. Aplicación de métodos estadísticos uni y multivariantes a estudios de contaminación. El caso de la Cubeta de La Llagosta. *Boletín Geológico y Minero*, 102 (5), 685-705.
- Fuller, C.C. y Davis, J.A. 1987. Processes and kinetics of Cd<sup>2+</sup>: Sorption by Calcareous Aquifer Sand. *Geochem. Cosmoch. Acta*, 51, 1491-1502.
- Grassi, S. y Netti, R. 2000. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany-Italy). *Journal of Hydrology*, 237, 198-211.
- Hem, J.P. 1989. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. *United States Geological Survey, Water-Supply Paper*, 2254, 263 pp.
- Logan, E.M.; Pulford, I.D.; Cook, G.T. y McKenzie, A.B. 1997. Complexation of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by peat and humic acid. *European Journal of Soil Science*, 48, 685-696.
- McLean, J.E. y Bledsoe, B.E. 1992. Behavior of Metals in Soils. EPA/540/5-92/018, 25 pp.
- Navarro, A. 1989. Estudio de los acuíferos aluviales de la cuenca media del río Besós: origen y evolución de la

- contaminación. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona. Inédita, 526 pp.
- Navarro, A. y Font, X. 1993. Discriminating different sources of groundwater contamination caused by industrial wastes in the Besós River Basin, Barcelona. *Applied Geochemistry*, supp. Issue 2, 277-279.
- Zachara, J.M.; Cowan, C.E. y Resch, C.T. 1993. Metal Cation/Anion Adsorption on calcium carbonate: Implications to Metal Ion Concentrations in Groundwater. En: Allen, H.E.; Perdue, E.M. y Brown, D.S. *Metals in Groundwater*, 37-72. (ed) Lewis Publ.
- Recibido: Febrero 2002  
Aceptado: Diciembre 2003