

### 5.3.2.3 Cadmio

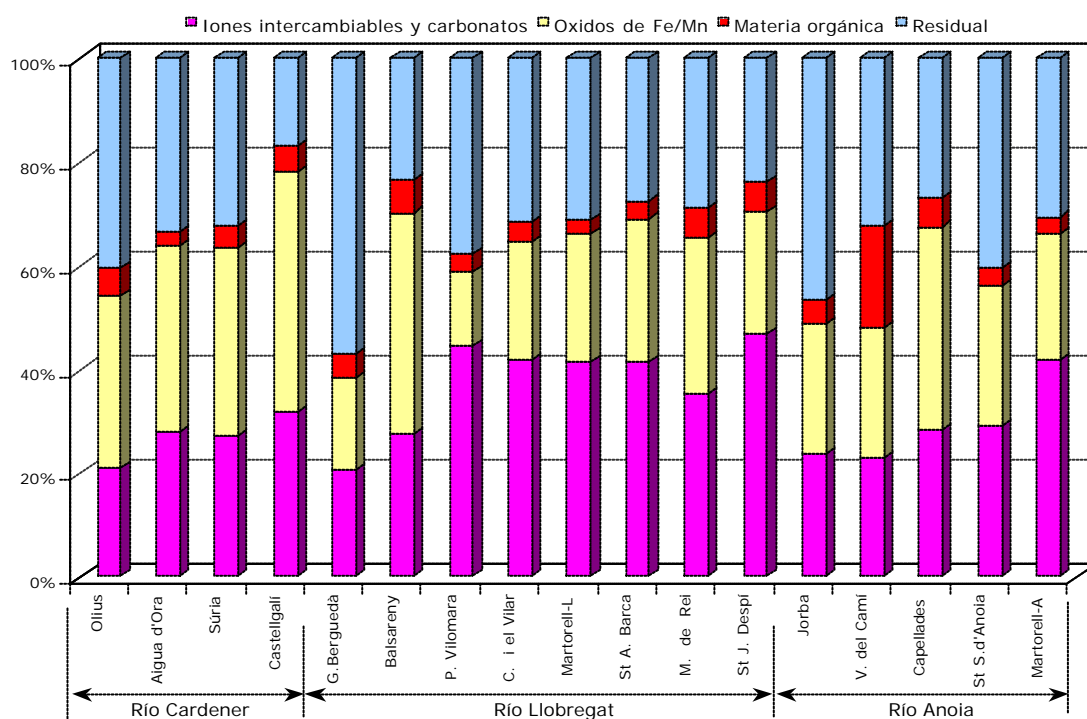
En sedimentos con valores de  $\text{pH} > 8$  el Cd fundamentalmente se encuentra en las fracciones asociadas a la materia orgánica, óxidos de Fe-Mn y la fase residual. Valores elevados de pH favorecen la precipitación de metales por la formación de compuestos insolubles mayoritariamente hidróxidos (Arribas *et al.*, 1995). En cambio en sedimentos con  $\text{pH} < 8$  y bajo condiciones oxidantes el Cd está principalmente en forma de iones intercambiables y carbonatos (Khalid *et al.*, 1981; Adriano, 1986).

Los resultados obtenidos del análisis de especiación para el Cd se representan en la **figura 49**. Si consideramos la totalidad del metal que puede ser liberado desde los sedimentos, es decir, la suma de las tres primeras fracciones (f-1, f2 y f3), estas fluctúan entre 43.1-83.0% en toda la cuenca del Llobregat. De estas fases la que destaca más significativamente es la de iones intercambiables y carbonatos (f-1) seguida por la del metal enlazado a óxidos de Fe-Mn (f-2). Estos resultados implican que la mayor parte del Cd hallado en los sedimentos es de origen antropogénico.

La fracción de metal en forma de iones intercambiables y carbonatos (f-1), desde el punto de vista de la contaminación ambiental, es la más problemática. Esta fracción es la que está más débilmente ligada a los sedimentos y por tanto, pequeños cambios en las condiciones ambientales del sistema acuático pueden provocar la resolubilización de Cd hacia la columna del agua (Rao Gadde y Laitinen, 1974; Usero *et al.*, 1997; Singh *et al.*, 1999). Los valores de esta fracción se hallan entre 20.8-31.7%, 20.7-46.9 y 23.0-41.9% para el Cardener, Llobregat y el Anoia respectivamente. Estos valores concuerdan con los obtenidos en sus respectivos trabajos en otros sistemas fluviales (Gardiner, 1974; Gong *et al.*, 1977; Hickey y Kittrick, 1984; Rubio *et al.*, 1991; Prusty *et al.*, 1994; Bordas y Bourg, 1998; Galvez-Cloutier y Dubé, 1998; Moalla *et al.*, 1998). Los elevados porcentajes de Cd en forma de iones intercambiables y carbonatos se justifican, ya que el Cd y el Ca tienen similar radio iónico y el  $\text{Cd}^{2+}$  puede sustituir al  $\text{Ca}^{2+}$  (Span y Gaillard, 1986; Prusty *et al.*, 1994). Es importante resaltar que según los resultados obtenidos en la especiación, el Cd es uno de los elementos químicos que presenta mayores proporciones de iones intercambiables y carbonatos respecto al resto de metales que se estudian por tanto, puede ser considerado como el más móvil y biodisponible en los sedimentos de la cuenca del Llobregat.

La segunda fracción de Cd en orden de importancia es la ligada a óxidos de Fe-Mn. Los valores en esta fase oscilan entre 33.6-46.3%, 14.3-42.7% y 24.3-39.0% para el río Cardener, Llobregat y Anoya respectivamente. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores en sus respectivos trabajos por Rubio *et al.*, (1991) en el río Besós (Catalunya); por Bordas y Bourg (1998) en el río Le Palais (Francia); por Moalla *et al.*, (1998) en el río Nasser (Egipto).

La fracción más pequeña de Cd es la asociada a la materia orgánica (f-3). Esto se podría explicar por formación de complejos entre el Cd y los ligandos orgánicos e inorgánicos liberados durante la extracción. Estos complejos pueden ser fuertemente adsorbidos por los óxidos de hierro aumentando la readsorción de Cd, que en general, este proceso es favorecido con un valor de pH bajo (Tessier *et al.*, 1985; Moalla *et al.*, 1998).



**Figura 49:** Especiación de Cd, porcentajes en cada fracción en los distintos puntos de muestreo

Los valores del Cd en la fracción residual (f-4) fluctúan entre 17.0-40.3%, 23.6-57.1% y 26.9-46.5% en el río Cardener, Llobregat y Anoya respectivamente. Como puede

apreciarse (**figura 49**) las mínimas concentraciones se observan en Castellgalí (17.0%) en el río Cardener, en Balsareny (23.6%) y en Sant Joan Despí (23.7%) en el río Llobregat. Estos porcentajes nos informan que las concentraciones de Cd en éstas zonas son de origen antropogénico. Es importante recordar que en los puntos antes indicados también se han hallado los máximos valores totales en los sedimentos (apartado 4.2.7.2, figuras 37 y 40). Hickey y Kittrick (1984) indican que los valores de Cd en la fase residual, en general, pueden presentar valores muy pequeños (<15.0%) cuando los sedimentos del río están altamente contaminados.

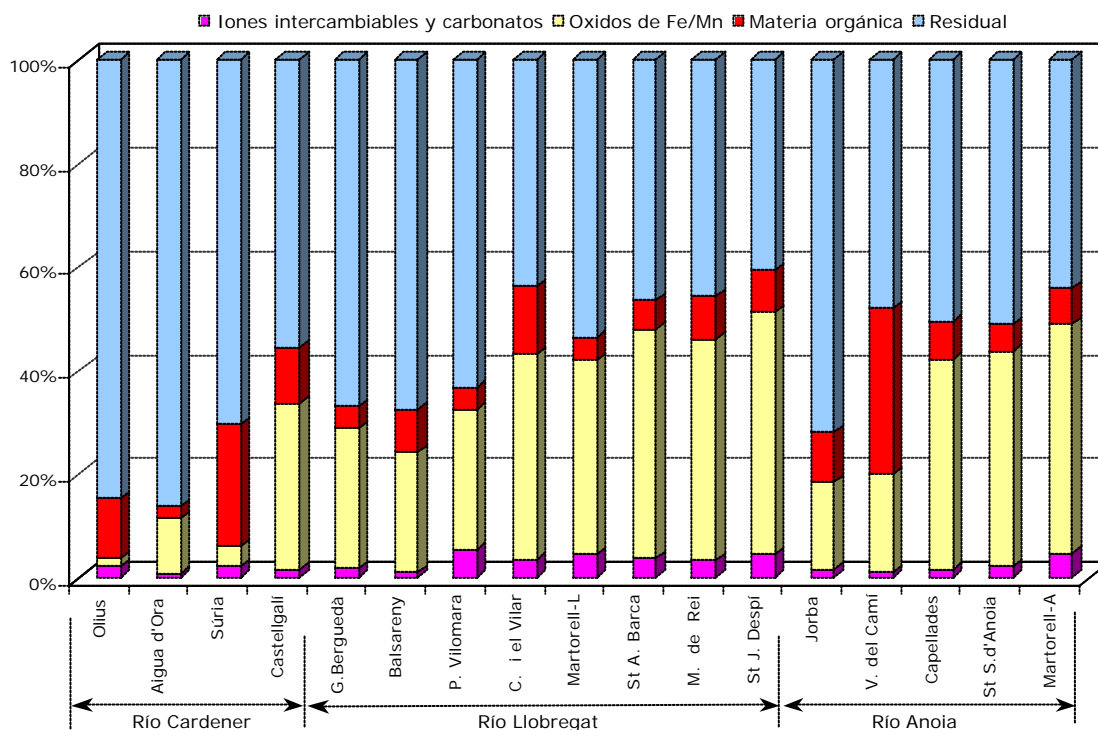
#### 5.3.2.4 Cobre

Con el estudio de especiación del Cu en los sedimentos de la cuenca del Llobregat (**figura 50**), se ha establecido que este metal está preferentemente asociado a la fase residual (f-4) cuyos porcentajes oscilan entre 55.7-86.2%, 40.8-67.6% y 44.1-72.0% para el río Cardener, Llobregat y Anoia respectivamente. Por su parte estos resultados concuerdan con los obtenidos en otros sistemas acuáticos continentales efectuados por Tessier *et al.*, (1979) en los ríos Yamaska y Saint Francois (Canada); por Moalla *et al.*, (1998) en el río Nasser (Egipto) y por Prieto (1998) en el río Cauca (Colombia). Cabe destacar que los puntos de muestreo que presentan mayores concentraciones de Cu en la fase residual son Olius (84.7%) y Aigua d'Ora (86.2%) en el río Cardener y, Jorba (72.0%) en el río Anoia, ello debe atribuirse a la escasa contaminación de origen antropogénica en estas zonas. La concentración de Cu obtenida en la fase residual (f-4) está significativamente correlacionada con el Zn ( $r=0.696$ ,  $p<0.01$ ) (**tabla 5.7**), lo que nos sugiere pensar que estos elementos proceden en una cuantía mayor de fuentes naturales.

La segunda fracción de Cu en importancia es la que está unida a óxidos de Fe-Mn, conocida como la fase reducible de los sedimentos. Bajo condiciones oxidantes esta fracción constituye un sumidero importante de metales en los sistemas acuáticos (Gibbs, 1977; Singh *et al.*, 1999). Esta fase acumula metales en el sistema acuoso por el mecanismo de adsorción y co-precipitación, este proceso es muy sensible a la variación del potencial redox. Singh y Subramanian (1984) y Singh *et al.*, (1999), en sus respectivos trabajos, ponen de manifiesto que los óxidos de Fe-Mn actúan como un eliminador eficiente de muchos metales pesados (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, etc.). De hecho el

Cu se correlaciona significativamente con los elementos Sb, Ni, Pb y Zn ( $r=0.664$ ,  $r=0.875$ ,  $r=0.779$  y  $r=0.723$ ,  $p<0.01$ , respectivamente) (tabla 5.5). Los resultados obtenidos de Cu ligado a óxidos de Fe-Mn en este trabajo concuerdan con el estudio realizado por Jha *et al.*, (1990) en el río Yomuna (India).

El metal Cu asociado a la materia orgánica (f-3), que ocupa el tercer lugar en orden de importancia, presenta niveles relativamente bajos con una concentración media inferior al 10% respecto a las dos fracciones anteriormente descritas (fase residual y óxidos de Fe-Mn). Los valores de Cu en esta fracción se correlacionan con la materia orgánica de los sedimentos ( $r=0.700$ ,  $p<0.05$ ) (tabla 5.6). Es de destacar, que en Súrria (23.4%) y en Vilanova del Camí (32.2%), se han hallado valores significativos de Cu asociado a la materia orgánica que se diferencian claramente al resto de los puntos de muestreo (figura 50). En Vilanova del Camí este hecho era de preveer, siendo los sedimentos de ésta zona las que presentan los valores más significativos de materia orgánica (14.4%). Por tanto, este fenómeno podría ser atribuido a la tendencia del Cu a formar iones complejos con la materia orgánica (Leoni y Sartori, 1997).



**Figura 50:** Especiación de Cu, porcentajes en cada fracción en los distintos puntos de muestreo

El Cu en forma de iones intercambiables y carbonatos (f-1) es prácticamente insignificante, hallándose concentraciones inferiores al 5%. Estos bajos niveles pueden estar influidos por los elevados valores de pH, que en nuestro caso, fluctúan entre 7.2-8.5. En sedimentos con pH en la zona alcalina desciende significativamente su solubilidad y por tanto, aumenta la capacidad de complejación (Förstner y Wittmann, 1983; Jones, 1991; Singh *et al.*, 1999).