

## CONCLUSIONES

Tras la evaluación de los resultados obtenidos de este estudio se pueden deducir las siguientes conclusiones que creemos cubren los objetivos previstos.

### I. AGUAS

1. Las aguas de la cuenca del Llobregat presentan una elevada salinidad como reflejan los altos valores de conductividad, cloruros y residuo seco. Destacan en el río Cardener la conductividad y cloruros en las zonas de estudio de Súria y Castellgalí; en el Llobregat los puntos situados a partir de Pont de Vilomara hasta Sant Joan Despí, que coinciden con las zonas ubicadas después de las explotaciones mineras. La cuenca del río Anoia esta afectada por los elevados valores de conductividad, cloruros y residuo seco que son superiores a los máximos fijados por la legislación.
2. Las concentraciones de antimonio y cromo en el río Anoia son significativamente superiores a las obtenidas en los ríos Cardener y Llobregat ( $p < 0.05$ ). Los valores de estos dos metales son elevados a lo largo del río Anoia sobre todo en Vilanova del Camí y Capellades que pueden considerarse puntos contaminados por Sb y Cr. También se han hallado diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) para el níquel entre los ríos Cardener-Llobregat y Cardener-Anoia, siendo estos sensiblemente superiores en el río Llobregat y, para el zinc se han obtenido estadísticamente diferencias ( $p < 0.05$ ) entre el Cardener-Anoia, siendo mayor en el río Anoia.
3. Los metales analizados (As, Cd, Cu, Hg, Pb) se encuentran en todos los puntos de muestreo por debajo de los límites máximos estipulados por la legislación vigente para aguas superficiales y no presentan diferencias significativas entre los tres ríos. En toda la cuenca del Llobregat sólo tres puntos de muestreo están sensiblemente

contaminados, en el río Llobregat en Sant Joan Despí por el níquel y en el Anoia en Vilanova del Camí y en Capellades por el metal cromo.

4. Las concentraciones medias de los metales analizados en las aguas de los tres ríos presentan la siguiente secuencia:

**Río Cardener:**  $Zn > Cr > Cu > As > Ni > Pb > Sb > Cd = Hg$ .

**Río Llobregat:**  $Zn > Ni > Cu > As > Cr > Pb > Sb > Cd > Hg$ .

**Río Anoia:**  $Zn > Cr > Ni > As > Cu > Sb > Pb > Cd > Hg$ .

## II. SEDIMENTOS

5. Los sedimentos de toda la cuenca del Llobregat son de textura arenosa, a excepción de Martorell-L y Sant Andreu de la Barca (río Llobregat) y Jorba (río Anoia) cuya textura es de tipo limo-arenosa.
6. Los componentes mayoritarios de los sedimentos muestran una concentración decreciente en los tres ríos en cuanto a compuestos en forma de carbonatos y creciente para silicatos. La materia orgánica, en el río Cardener, aumenta a medida que se acerca a su desembocadura y, en el Llobregat y Anoia los valores son constantes a lo largo de sus cuencas excepto en los puntos de Sant Joan Despí y Vilanova del Camí que presentan un ligero incremento.
7. Los sedimentos del río Anoia presentan concentraciones de cromo significativamente superiores a las del Llobregat y Cardener ( $p < 0.05$ ). Los contenidos de este metal en el río Anoia en Vilanova del Camí superan en un 140% los valores máximos establecidos por la legislación. También se han hallado diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) para los contenidos de cadmio entre los ríos Cardener-Llobregat y Cardener-Anoia, siendo la concentración superior en el río Cardener. Respecto al cobre las diferencias sólo se dan entre el Cardener-Llobregat, presentando los valores más elevados el río Llobregat.

8. De acuerdo con los límites para los metales pesados en sedimentos establecidos por la normativa Holandesa, se constata que los sedimentos están sensiblemente contaminados por Cu en el río Llobregat a partir de Martorell-L y en el Anoia los puntos de muestreo de Vilanova del Camí, Sant Sadurní d'Anoia y Martorell-A. Por el metal Cr el punto de Vilanova del Camí en el río Anoia. El metal Ni supera los máximos fijados en los tres ríos, en la mayoría de los puntos de muestreo.

9. Las concentraciones medias de los nueve metales analizados en los sedimentos de la cuenca del Llobregat se hallan de acuerdo a la siguiente secuencia:

**Río Cardener:** Zn > Ni > Pb > Cr > As > Cu > Sb > Cd > Hg.

**Río Llobregat:** Zn > Ni > Cr > Cu > Pb > As > Sb > Cd > Hg.

**Río Anoia:** Cr > Zn > Ni > Cu > As > Pb > Sb > Hg > Cd.

10. Debido a causas antropogénicas se observa un incremento metálico generalizado en los sedimentos. Los valores de enriquecimientos se han evaluado entre el punto de mayor concentración y la cabecera del río tomados como niveles de fondo.

**Río Cardener:** El enriquecimiento metálico es de cinco veces en Pb y Zn, cuatro en Hg, tres en Cd, Cu y Cr, dos en Sb y, una vez y media en As y Ni.

**Río Llobregat:** El aumento es de seis veces en Zn, cinco en Cu, cuatro en Sb, Cr y Hg, tres en As, Cd y Pb, dos en Ni.

**Río Anoia:** El incremento es de treinta y cuatro veces en Cr, treinta y uno en Hg, cinco en Sb, cuatro en Zn, tres en Cd, dos veces y media en Cu y Pb y una vez y media en Ni.

11. Las distribuciones estacionales de las concentraciones medias de los metales pesados en aguas y sedimentos presentan variaciones de una campaña a otra. Estas son más significativas para los metales Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn, y los de menor variabilidad son Sb, As y Cd. Variaciones que están relacionadas con el régimen hidrológico en la zona durante el periodo de estudio.

12. Los metales analizados en la materia en suspensión en los últimos puntos de cada río se hallan concentraciones mayores que en sedimentos para los elementos Cu, Cr, Hg, Ni y Zn cuya relación de MES/Sedimentos son para el Cu=3.2, Cr=2.4, Hg=5.1, Ni=1.4 y Zn=1.5.

### **Caracterización por zonas**

13. El análisis de componentes principales nos ha permitido realizar una caracterización por zonas, atendiendo a su grado de contaminación por metales pesados en los sedimentos. Según este estudio los tres ríos se dividen en tres zonas bien diferenciadas:

#### **Río Cardener:**

La Zona I está situada en la cabecera del río (Olius) antes de la influencia de vertidos industriales. En esta zona los metales Zn y Ni son los más elevados y el valor más bajo el Hg. Esta zona se caracteriza por las concentraciones más bajas del sistema en metales pesados de origen antropogénico.

La Zona II comprende el tramo entre las desembocaduras del río Negre, la riera de Aigua d'Ora y el punto de muestreo ubicado en Súria. Cuyas concentraciones de metales son intermedias con respecto a la totalidad de este río.

La Zona III (Castellgalí) tiene marcado su inicio por la influencia de efluentes de las industrias en su mayoría galvánicas de Manresa y su entorno. Sus sedimentos poseen las mayores concentraciones de metales pesados de origen antropogénico.

#### **Río Llobregat:**

La Zona I está formada por los puntos de Guardiola de Berguedà, Balsareny y Pont de Vilomara. Están situados en el cauce alto del río con influencias antropogénicas mayoritariamente de origen doméstico y se caracterizan por las concentraciones más bajas en metales pesados, a excepción del Cd en Balsareny.

La Zona II está conformada por puntos ubicados en el tramo medio (Castellbell i el Vilar y Martorell-L) y curso bajo del río (Sant Andreu de la Barca y Molins de Rei). Las concentraciones de metales pesados en esta zona son relativamente elevadas ya que el impacto de las actividades humanas se hace más significativo conforme baja el río.

La Zona III está definida por el punto de muestro situado en Sant Joan Despí marcado por el impacto de los colectores de Salmueras y la riera de Rubí. Esta zona destaca por los contenidos más altos en metales pesados de todo el sistema fluvial.

### **Río Anoia:**

La Zona I está definida por tres puntos de muestreo ubicados en la cabecera del río (Jorba) y curso medio (Capellades y Sant Sadurní d'Anoia). Esta zona se caracteriza por los niveles más bajos para la mayoría de los metales analizados.

La Zona II está formada por Vilanova del Camí punto ubicado después de la influencia de importantes industrias del curtido de pieles de Igualada. El Cr es el catión más representativo, sin duda, son las concentraciones más altas de toda la cuenca del Llobregat.

La Zona III está comprendida entre la confluencia del río Bitlles y el último punto de muestreo (Martorell-A) que se caracteriza por las concentraciones intermedias de metales pesados respecto a todo el sistema, excepto el Cu que presenta el valor máximo en esta zona del río.

### **Aportaciones de metales de los ríos**

14. Respecto al aporte anual de los metales pesados analizados de los ríos Cardener y Anoia a su receptor principal, el río Llobregat, y de este último hacia el mar Mediterráneo:

- a) El río Cardener tiene un aporte anual total en metales pesados al Llobregat de 7035 kg/año, si bien esta cantidad es significativa, no se observa el impacto en las concentraciones del río Llobregat.
- b) El río Anoia, debido a su bajo caudal no aporta metales pesados en concentraciones importantes al Llobregat, evaluándose en 2790 kg/año, aún siendo el afluente más importante desde el punto de vista de la masa contaminante.
- c) Finalmente, el río Llobregat aporta una cantidad importante de metales pesados al mar Mediterráneo que es de 33000 kg/año, valor muy significativo y de gran impacto en el ecosistema más próximo.

### III. ESPECIACION

15. A partir de los resultados obtenidos de especiación se realiza las siguientes interpretaciones para cada uno de los ríos estudiados:

#### **Río Cardener:**

Los metales Sb, As, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn a lo largo de río presentan una proporción mayor de su contenido total en la fase residual (origen litogénico), exceptuando al As y Cr en la cabecera del río (Olius) muestran un porcentaje elevado en las fases extraíbles (f1, f2 y f4) y los elementos Pb y Zn lo hacen en el último punto de muestreo (Castellgalí). En cambio el Cd en todo el sistema acuático se halla en las fases de origen antropogénico.

#### **Río Llobregat:**

La fracción de metal más importante en que se hallan los elementos Sb, As, Ni y Zn es la fase residual, a excepción de los tres últimos metales se obtienen en mayor proporción en Sant Joan Despí. Por su parte el Cu, Cr y Pb presentan

concentraciones más elevadas en las fases extraíbles (origen antropogénico). El Cd destaca por los porcentajes más altos en las tres primeras fracciones (iones intercambiables, óxidos de Fe/Mn y materia orgánica).

### **Río Anoia:**

El Sb, Cu, Ni y Zn son los metales que en gran parte de su concentración total son de origen litogénico (fase residual), a excepción del último de estos metales en Vilanova del Camí presenta mayor cantidad en las fases extraíbles (f1, f2 y f3). Por el contrario, los metales Cd, As, Cr y Pb se hallan en porcentajes más altos en las tres primeras fracciones (origen antropogénico), especialmente el primero de estos metales.

16. A partir de las concentraciones medias de las fracciones de metales obtenidas en las fases de origen antropogénico y litogénico en toda la cuenca del Llobregat se ha hallado que los metales Sb, As, Cu, Ni, Pb y Zn gran parte de la concentración total se encuentran en la fase residual (origen litogénico). En cambio los elementos Cd y Cr en las fases extraíbles (origen antropogénico).
17. Se ha realizado una comparación de la secuencia que siguen los metales en cada una de las fracciones estudiadas teniendo en cuenta la concentración media de toda la cuenca del Llobregat:

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

**Óxidos 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.

18. El Cd es el elemento químico más susceptible de removilizarse desde los sedimentos hacia la columna del agua, y por tanto presenta mayor biodisponibilidad para la biota en toda la cuenca del Llobregat.