

# RELACIONS ENTRE ELS NIVELLS DE METALLS PESANTS EN ELS SÒLS I LES AIGÜES SUBTERRÀNIES A LA CONCA MITJANA DEL RIU BESÒS

A. Navarro,<sup>1</sup> X. Font,<sup>2</sup> J. M. Carmona,<sup>2</sup> A. Casas,<sup>2</sup> V. Pinto,<sup>2</sup> L. Rivero,<sup>2</sup>  
A. Cortés,<sup>3</sup> J. C. Tapies<sup>3</sup> i M. Folch<sup>3</sup>

## RESUM

La contaminació per metalls pesants en les aigües subterrànies de la zona central de la conca del riu Besòs està originada per dos mecanismes bàsics de mobilització del contaminant: rentat piezomètric i infiltració des de la superfície del terreny a través de sòls ja contaminats.

En aquest darrer cas, els sòls contaminats en alguns enclavaments industrials presenten anomalies geoquímiques superficials (Cr (VI), Zn, Pb, etc.) coincidents amb anomalies en l'aqüífer, que han disminuït des de 1984 fins a 1995.

La disminució d'alguns metalls pesants com el Cr (VI) dissolt sembla originada fonamentalment en la reducció d'aquest metall a formes insolubles a causa de les condicions fisicoquímiques del medi, a més de la disper-

sió hidrodinàmica i el flux advection en l'aqüífer.

Per analitzar la importància d'aquests factors s'ha elaborat un model de simulació de transport de contaminants que permet reproduir els fenòmens d'adsorció i reaccions químiques simples, a més dels processos hidrodinàmics clàssics.

PARAULES CLAU: crom (VI), modelització, transport de contaminants, aquífer, reducció.

## RESUMEN

La contaminación por metales pesados en las aguas subterráneas de la zona central de la cuenca del río Besòs está originada por dos mecanismos básicos de movilización: el lavado piezométrico y la infiltración desde la superficie del terreno a través de suelos ya contaminados.

En este último caso, los suelos contaminados de algunos enclaves industriales presentan anomalías geoquímicas superficiales (Cr (VI), Zn, Pb, etc.) coincidentes con anomalías en el acuí-

1. Dep. de Mecànica de Fluids. UPC. ETSEIT. c/ Colón, 11. 08222 Terrassa.
2. Dep. Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geol. Facultat de Geologia. UB. c/ Martí i Franquès, s/n. 08028 Barcelona.
3. U. Edafologia. Facultat de Farmàcia. Universitat de Barcelona. 08028 Barcelona.

fero, que han ido disminuyendo desde 1984 hasta 1995.

La disminución de algunos metales como el Cr (VI) en disolución podría estar originada por la reducción de este metal a formas insolubles debido a las condiciones físico-químicas del medio, junto a la dispersión hidrodinámica y al flujo advectivo en el acuífero.

Para analizar la importancia de los factores citados, se ha elaborado un modelo de simulación de transporte de contaminantes que permite reproducir los fenómenos de adsorción y las reacciones químicas simples, además de los procesos hidrodinámicos clásicos.

**PALABRAS CLAVE:** cromo (VI), modelización, transporte de contaminantes, calidad de las aguas subterráneas, reducción.

## **ABSTRACT**

Heavy metal groundwater pollution in the central area of the Besòs River basin results from two basic mechanisms: piezometric washing and infiltration from land surfaces through previously polluted soils.

In the second case, polluted soils at industrial sites present superficial geochemical anomalies (Cr (VI), Zn, Pb, etc.), coinciding with groundwater anomalies. These anomalies decreased between 1984 and 1995.

Soluble hexavalent chromium reduction may be originated by chromium reduction to Cr (III) due to physi-

cal-chemical conditions, but also by hydrodynamic dispersion and advective flux in the aquifer.

In order to analyse the significance of all factors, a contaminant transport simulation model was built to reproduce the linear adsorption phenomena and the simplest chemical reactions, besides the classic hydrodynamic processes.

**KEY WORDS:** hexavalent chromium, modelling, pollutant transport, groundwater quality, reduction.

## **1. INTRODUCCIÓ**

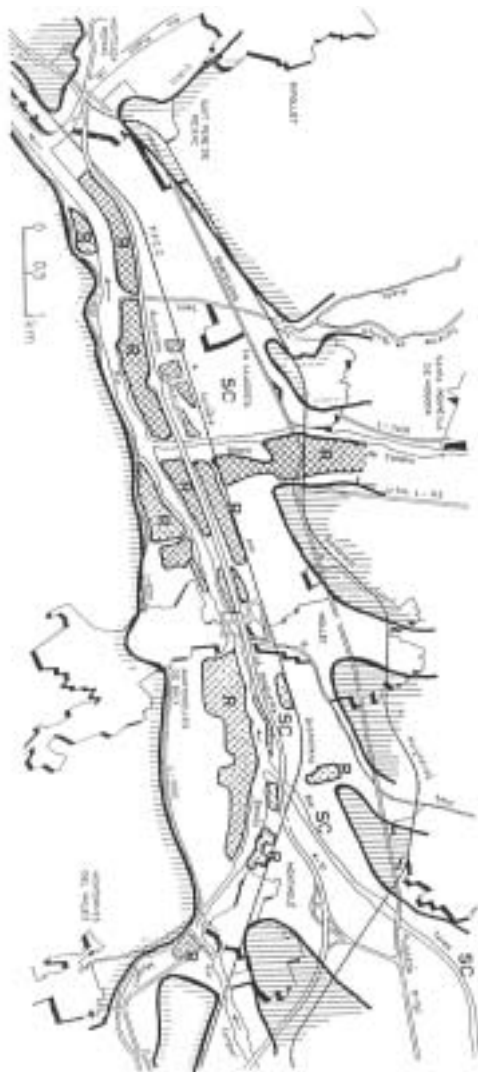
La contaminació dels sòls i les aigües subterrànies per l'abocament incontrolat de residus industrials és un fenomen molt estès en àmplies zones de Catalunya.

Aquest és el cas de la conca del riu Besòs, situada al nord de Barcelona, on la proliferació d'abocadors ubicats en antigues extraccions d'àrids, així com les fugues d'instal·lacions industrials i l'abocament directe de residus en el terreny, ha provocat la contaminació dels sòls i aqüífers al·luvials (fig. 1).

Els nivells de contaminació metàl·lica en el sòl superen en extenses zones els valors admesos com a màxims en les legislacions d'alguns països europeus, fet que dóna una idea de la magnitud de la contaminació en aquesta regió.

En relació a la contaminació per metalls pesants, el Cr (VI) ha estat el

**FIG. 1.** *Mapa de situació i marc geològic general de la zona d'estudi. R: àrees de reompliment en antigues extraccions d'àrids. SC: àrees d'abocament incontrolat de residus industrials i aigües residuals d'origen industrial*



contaminant més freqüentment detectat en les aigües subterrànies i els sòls del cinturó industrial de Barcelona; se n'ha

trobat tant en aqüífers al·luvials (Galofré, 1981; Custodio, 1981a; Custodio, 1981b; Vilaró, 1981, CAPO, 1977; Puiggarí, 1981) com en aqüífers miocènics (Valdés i Puiggarí, 1981).

Estudis posteriors demostren l'existència de processos generalitzats de contaminació d'origen industrial (Navarro, 1989; Navarro i Soler, 1989) que afecten àmplies zones. A vegades, gràcies a la utilització de mètodes estadístics multivariants s'han pogut relacionar els focus de contaminació i el seu impacte hidroquímic (Font i Navarro, 1991; Navarro i Font, 1993), sobretot a zones on l'aigua subterrània està afectada per múltiples focus contaminants: abocament de xarxes de clavegueram, residus en extraccions d'àrids, etc. En aquestes situacions alguns metalls pesants com el Mn i el Fe no procedeixen majoritàriament dels residus industrials, sinó que es mobilitzen a partir dels hidròxids existents en el terreny, a causa de la demanda d'oxigen dissolt que provoca l'oxidació de la matèria orgànica procedent d'aigües residuals (Navarro i Vázquez, 1990) o de reompliments amb abundants residus urbans (Uriol, 1985).

Els altres metalls pesants habitualment detectats en sòls i aigües subterrànies, com són Pb, Zn, As, Sb, Cd i Ni, semblen procedir, la seva majoria, d'abocaments superficials de residus i de la infiltració d'aigües residuals industrials, encara que algunes anomalies detectades en els sòls contaminats podrien obeir a processos d'origen natural (Font i Navarro, 1993).

En els processos de contaminació metàl·lica, a més de la contaminació in-

duïda pels sòls, destaca la importància d'un mecanisme de contaminació que es produeix en les àrees d'abocament associades a antigues graveres i que s'ha denominat *rentat piezomètric*, consistent en la dissolució dels compostos a causa de les variacions estacionals dels nivells piezomètrics de l'aqüífer.

En aquest treball s'estudia la contaminació per Cr (VI), Zn, Cd, Pb i Cu de l'aqüífer al·luvial de la zona central de la conca del riu Besòs, produïda a partir de la seva mobilització des de sòls altament contaminats, i la contaminació per Fe i Mn induïda per la infiltració d'aigua residual industrial.

## 2. MARC HIDROGEOLÒGIC

La conca del riu Besòs (fig. 1) se situa al nord de Barcelona, i s'estén des dels límits de la Depressió Central Catalana i Serralada Prelitoral Catalana, en direcció N-S, ocupant una superfície aproximada de 1.000 km<sup>2</sup>. Els rius que drenen la conca (Congost, Tenes, Mogent, Caldes, Ripoll i Besòs) han guiat l'assentament de nombroses poblacions i indústries, que han utilitzat les aigües subterrànies dels aquífers de la conca per a l'abastiment i per a processos industrials.

L'aqüífer de la Cubeta de la Llagosta està format per les terrasses al·luvials del riu Besòs i està limitat pels dipòsits terciaris de la Depressió Prelitoral, que formen la base impermeable de l'aqüífer i el seu límit occidental quan afloren en superfície. L'aqüífer al·luvial quaternari abasta les terrasses superior i inferior del riu Besòs, constituïdes per una

capa superficial llimosoargilosa de fins a 3 m de gruix, i una capa basal de gravetes i arenes netes que formen el vertader aquífer.

La potència total d'aquesta formació és molt variable a causa de l'existència de paleocanals, i té una potència mitjana de 12 m, dels quals de 4 a 6 m estan saturats. La transmissivitat mitjana de l'aqüífer és d'uns 1.400 a 2.000 m<sup>2</sup>/dia; la porositat efectiva és de l'ordre del 10-14 % i la capacitat màxima d'emmagatzematge és d'uns 13 hm<sup>3</sup>.

La contaminació de la zona saturada a partir d'abocaments superficials es deu produir, fonamentalment, per la solubilització dels contaminants a causa de la precipitació; aquests es mobilitzen d'acord amb la magnitud de la infiltració.

En aquest sentit, els balanços hídrics realitzats indiquen una infiltració anual de l'ordre del 16,5 % de la precipitació mitjana, per al període 1974-1988, valors similars als obtinguts en altres parts de la conca del riu Besòs (Navarro, 1989). Per altra banda, s'ha de destacar la importància de l'abocament incontrolat d'aigua residual d'origen industrial, que es produeix pel mal estat de les xarxes de clavegueram o perquè no n'hi ha.

## 3. MOSTREIG DE SÒLS I AIGÜES SUBTERRÀNIES

Per analitzar la relació entre els sòls contaminats de les zones industrials i la qualitat de l'aigua subterrània s'han realitzat tres campanyes de mostreig d'aigües subterrànies.

**FIG. 2.** *Mapa dels punts de mostreig d'aigua subterrània*



En les aigües subterrànies s'han determinat els ions majoritaris i metalls pesants (Cr, Pb, Zn, Cu, Cd, Sb, As, Hg, Fe, Mn, Ni i Co), mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica i plasma d'inducció acoblada. Pel que fa als microcontaminants orgànics, s'ha fet mitjançant cromatografia de gasos i espectroscòpia de masses, així com cromatografia líquida. Els punts de mostreig utilitzats han estat vint captacions d'ús urbà i industrial (fig. 2) que habitualment estan en funcionament. A més, i per analitzar l'evolució temporal del quimisme de l'aigua subterrània, s'han utilitzat les dades d'Uriol (1985), corresponents a unes quinze captacions d'aquesta zona, en les quals es

van realitzar idèntiques determinacions i es van utilitzar els mateixos laboratoris.

Al mateix temps, s'han realitzat tres campanyes de mostreig de sòls contaminats (fig. 3), dues de les quals per a caracteritzar els residus abocats en antigues extraccions d'àrids (1989 i 1992) i una tercera (1994) per a caracteritzar els sòls contaminats en l'entorn de les concentracions industrials. Les determinacions es van realitzar mitjançant activació neutrònica en el laboratori ACTLABS (Ontario, Canadà), i es van establir 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.

Les característiques hidroquímiques generals de les aigües subterrànies ens indiquen que l'aigua és generalment de caràcter bicarbonatada-clorurada càlci-co-sòdica i presenta una salinitat alta en les zones contaminades (2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25 °C).

Els resultats analítics obtinguts assenyalen que la contaminació metèlica de les aigües subterrànies (Cr, Pb, Zn, As, Sb, Cd i Ni) s'origina, sobretot, a partir dels sòls contaminats i pel Fe i Mn en l'oxidació de matèria orgànica procedent de l'aigua residual industrial.

Els mapes d'isocontingut de Cr (VI) en les aigües subterrànies properes a les zones industrials estudiades, indiquen una evolució decreixent des de 1984, quan es van aconseguir valors superiors als 100  $\mu\text{g}/\text{l}$ , associats a un estret plomall de contaminació que es

**FIG. 3.** *Mapa dels punts de mostreig de sòls*



propagava en direcció NE-SO (fig.4), en coincidència amb el flux subterrani.

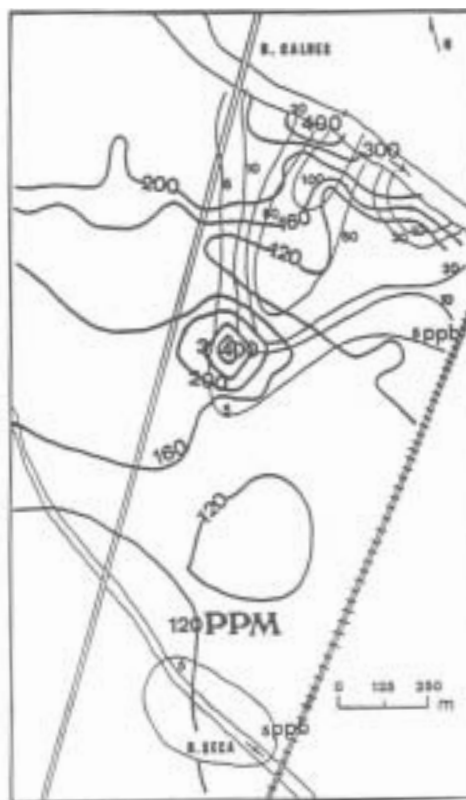
En el mapa de 1988 encara s'aprecia el mateix plomall (fig. 5), tot i que les concentracions màximes únicament aconseguen els 11 µg/l, mentre que l'any 1994 l'antic plomall sembla haver-se diluït totalment, i apareix un nou focus de contaminació situat a la part central de la zona estudiada.

Si es compara la distribució de crom total en el sòl amb la contaminació en l'aigua subterrània (fig. 4 i 5) pot comprovar-se com les zones amb major concentració de crom total (> 800 ppm)

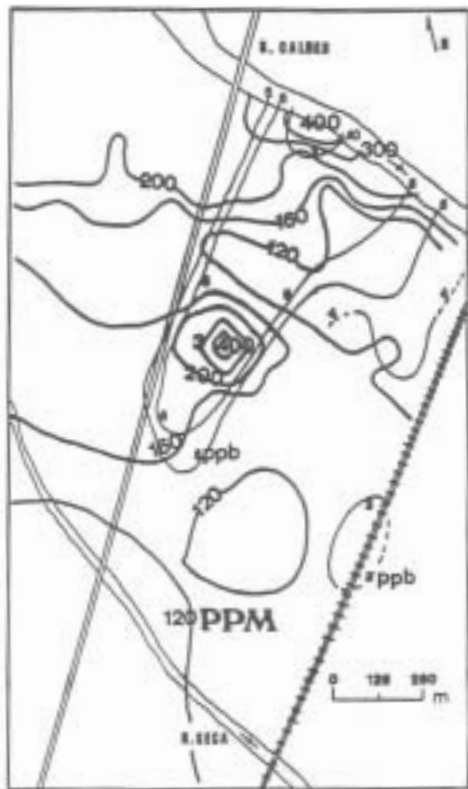
estàn situades al costat dels plomalls de Cr (VI) de l'aqüífer. Així, la zona de sòl contaminat situada al NE coincideix exactament amb el plomall de Cr (VI) de 1984 i 1988, mentre que la zona central de sòl contaminat se situa com a possible origen del plomall de Cr (VI) que apareix el 1994.

En el cas del Zn, les anomalies en el sòl detectades en la campanya de 1994 coincideixen amb els màxims que apareixen en l'aigua subterrània el 1988, encara que no es poden establir com-

**FIG. 4.** *Mapa del contingut en Cr dels sòls (en trama) i en aigües subterrànies (isolínies) de l'any 1984*



**FIG. 5.** Mapa del contingut en Cr dels sòls (en trama) i en aigües subterrànies (isolínies) l'any 1988



paracions amb la campanya de 1994, perquè manquen dades.

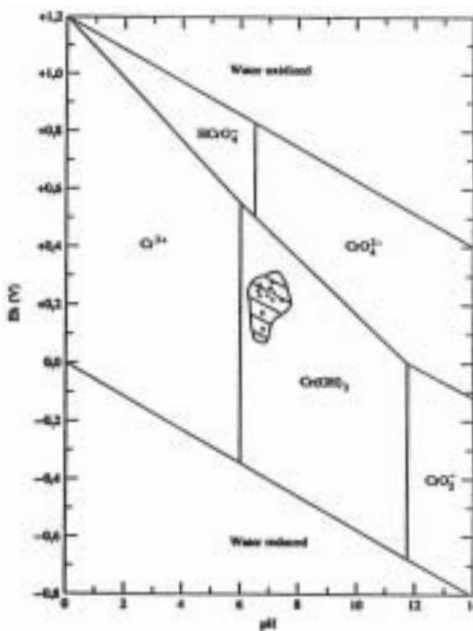
Per altra part el Fe i el Mn mostren unes àrees anòmales en relació a les aigües subterrànies idèntiques en 1988 i 1994, i molt diferents a la distribució de valors màxims de Fe i Mn en el sòl. Els valors màxims semblen produir-se en les zones d'abocament d'aigua residual des de punts concrets, que deuen estar en mal estat de conservació des de ja fa alguns anys (Navarro i Vázquez, 1989).

#### 4. MECANISMES DE MOBILITAT DELS METALLS PESANTS

En relació a la mobilitat del Cr (VI), les condicions redox en l'aqüífer (pH = 6,9-7,5; Eh = 0,1-0,3 volts), indiquen que el Cr (III) és la fase termodinàmicament estable en aquestes condicions (fig. 6).

D'ací que, probablement, el crom present en l'aqüífer hagi anat disminuint poc a poc a causa de les reaccions geoquímiques, que possiblement impliquen una reducció del Cr (VI) a Cr (III). En condicions teòriques les concentracions de crom dissolt deuen estar limitades per la precipitació del Cr (OH)<sub>3</sub> (amorf), que sembla que és la fase sòlida més representativa en siste-

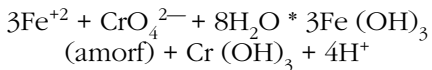
**FIG. 6.** Diagrama d'equilibri del crom en condicions estàndard



mes aquosos (Henderson, 1994), de manera que el Cr (VI) dissolt provin-dria exclusivament dels residus indus-trials.

Amb aquestes dades i les condi-cions aeròbies de l'aqüífer la hipòtesi més versemblant per a explicar la re-ducció en un ordre de magnitud del contingut en Cr (VI) de l'aigua subterrà-nia es deuria no tan sols a l'efecte de la dispersió i el flux advectionu en l'aqüífer, sinó també en la reducció de Cr (VI) a Cr (III) i la seva immobilització per l'ad-sorció dels òxids de ferro.

Els processos de reducció podrien ser similars als descrits per Robertson (1975) per a la reducció per Fe (II):



Un altre possible procés de reduc-ció estaria associat al carboni orgànic present en el medi, però sembla poc probable, perquè hi ha poca quantitat de matèria orgànica dissolta (Navarro, 1989). No és així per al cas del ferro, ja que existeix en una proporció elevada en el material de l'aqüífer i també en dissolució en gran part d'aquest.

Els altres metalls com Zn, Fe i Mn apareixen dissolts en quantitats impor-tants, mentre que Pb, Cu i Cd presenten concentracions molt baixes en l'aigua subterrània, amb certa relació espai-al amb les anomalies presents en la part més superficial del sòl, segons les da-des de 1988, i una aparent desaparició d'aquests metalls en l'aigua subterrània en 1994.

En qualsevol cas, la mobilitat de tots estarà condicionada pels valors de pH i Eh del medi aquífer, a més dels processos hidrodinàmics habituals en el transport de substàncies en un aquífer.

En ambients geològics supergènics és ben conegut el paper del pH i Eh en la mobilitat del Fe. En la figura 7a s'ob-serva com ions de  $\text{Fe}^{++}$  dissolts són es-tables a baix Eh i pH.

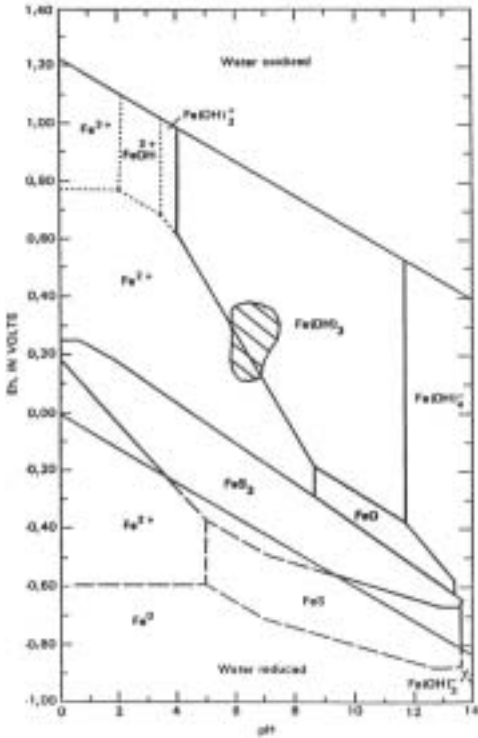
Els diagrames d'estabilitat de Zn, Cd, i Cu (fig. 7b) indiquen que per a rangs de pH entre 5,4-6,5, el Zn, Cd i Cu seran més solubles en un ambient oxidant que en un ambient reductor. Per altra banda, la formació de sulfurs (en ambient reductor) podria immobi-litzar el Zn, Cd i Cu.

En relació al Pb (fig. 8), en ambients que continguin sulfurs, la mobilitat del Pb estarà influïda per la variació d'Eh, que indica que el  $\text{Pb}^{2+}$  només és estable a  $\text{pH} < 2$  i sota condicions oxidants. Per a valors alts de pH, el  $\text{PbSO}_4$  i  $\text{PbS}$  seran estables d'acord amb al seu poten-cial redox. Això explicaria que en algu-nes aigües subterrànies altes concen-tracions de Pb estiguin associades a baixos continguts de Zn, Cd i Cu.

En les condicions habituals de l'a-qüífer ( $\text{Eh} = +100/+347$  mV i  $\text{pH} = 6,9$ ) alguns metalls com el Zn, Cd i Cu hau-rien d'estar en concentracions relativa-ment altes per a valors alts d'Eh, i en concentracions baixes per a valors bai-xos d'Eh. En el cas del Fe i Mn s'obser-va el fenomen invers. Malgrat això, el Pb no es veurà sensiblement afectat per la variació d'Eh.



**FIG. 7a.** Camps d'estabilitat de les formes sòlides i dissoltes del ferro en funció de l'Eh i pH



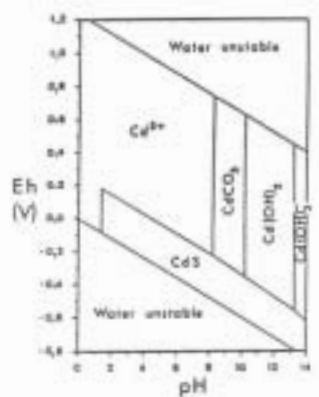
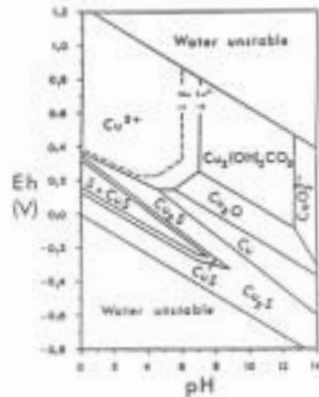
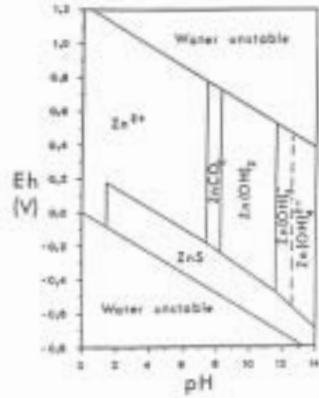
Per tant, Zn, Cd i Cu només mostren una pronunciada solubilitat en ambients oxidants, depenent en gran mesura el seu grau de solubilitat del pH.

En ambients reductors la solubilitat de Zn, Cd i Cu disminuirà per la formació de sulfurs, tal com acostuma a passar en els sòls.

L'impacte sobre l'aigua subterrània serà escàs excepte quan les condicions d'Eh variïn molt (700 mV).

Tant el Fe com el Mn en aquesta situació seran molt més mòbils en condi-

**FIG. 7b.** Diagrama d'equilibri del sistema Cu-Fe-S-O-H



**FIG. 8.** *Relacions d'estabilitat entre els compostos del plom en les aigües naturals a 25 °C i 1 atmosfera de pressió*



cions reductores que oxidants (fig. 9). D'ací que aigües subterrànies amb baix Eh puguin contaminar-se fàcilment en Fe i Mn.

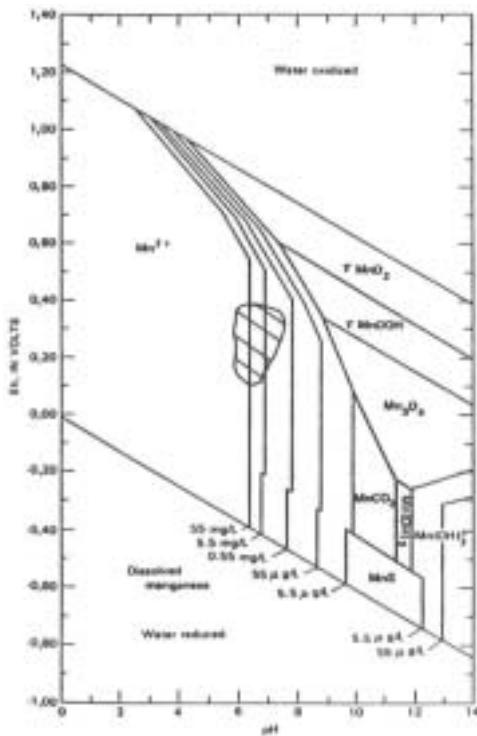
Pel que fa al Pb, serà molt poc mòbil en aquestes condicions, encara que com que la seva solubilitat pot estar controlada per la presència d'altres espècies iòniques ( $\text{CO}_3\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_4$ ), no es pot concloure res definitiu sobre la seva evolució amb les dades disponibles.

En el cas del Mn i del Fe, la seva presència en l'aqüífer en altes concentracions i en punts localitzats, és deguda probablement a l'oxidació de la ma-

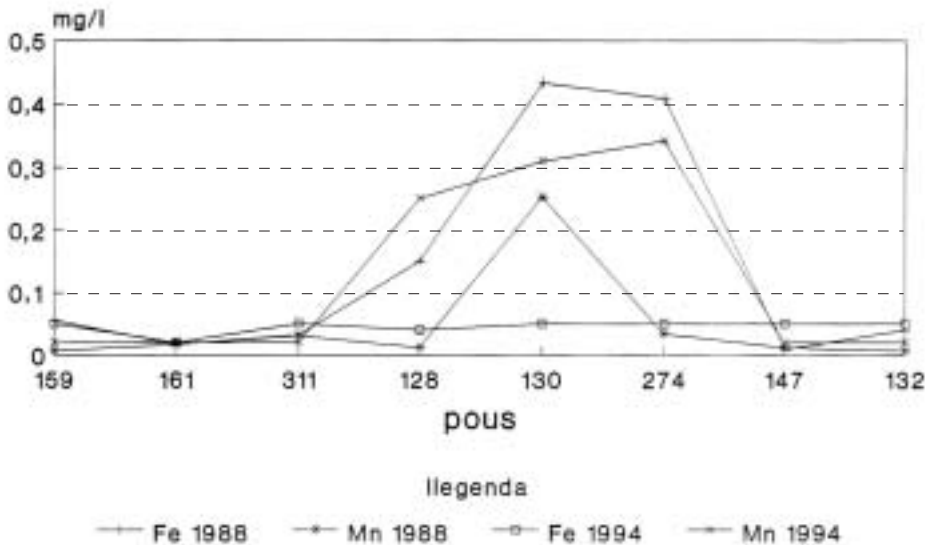
tèria orgànica introduïda en el medi subterrani per l'aigua residual, que mobilitza al Fe i Mn presents de forma natural en el terreny.

Aquesta oxidació de la matèria orgànica, focalitzada en els punts d'abocament, es produeix a costa de la disminució d' $\text{O}_2$  dissolt i de l'acció d'acceptadors d'electrons, i provoca una reducció del  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{MnO}_2$ , i l'alliberament de  $\text{Mn}^{2+}$ , que passa a l'aigua subterrània.

**FIG. 9.** *Relacions d'estabilitat entre les formes sòlides i dissoltes del manganès en les aigües naturals a 25 °C i 1 atmosfera de pressió*



**FIG. 10.** Evolució del Fe i Mn en els anys 1988 i 1994 segons diferents pous situats en una línia de flux



Aquesta hipòtesi coincideix amb l'existència de zones amb baixos continguts de  $\text{NO}_3^-$  i alts de  $\text{Cl}^-$  en les immediacions de les àrees anòmales en Fe i Mn.

L'efecte produït en l'aqüífer és semblant al que s'observa quan es dona una entrada d'aigües superficials contaminades en aquífers al·luvials similars a l'estudiat (Thomas *et al.*, 1994; Gounot i Di-Ruggiero, 1991; Navarro i Pous, 1995).

A més, en el cas de Fe i Mn pot comprovar-se com l'evolució de tots dos metalls en la direcció del flux subterrani (fig. 10) i la seva comparació

amb l'evolució de la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  (fig. 11), mostra com els màxims continguts es produeixen en la zona d'infiltració de l'aigua residual.

## 5. MODELITZACIÓ DEL TRANSPORT DE CR (VI) I DISCUSSIÓ DELS RESULTATS OBTINGUTS

Per avaluar la possible evolució d'un metall, com és el cas del Cr (VI), s'ha construït un model de simulació bi-dimensional que es resol per diferències finites i mitjançant el mètode de les característiques, les equacions de flux i transport amb adsorció i reacció química simple:

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = K_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + K_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \quad [1]$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} - V_y \frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_r \quad [2]$$

on  $b$ : nivell piezomètric;  $K_{x,y}$ : conductivitat hidràulica,  $S_y$ : emmagatzemament específic,  $C$ : concentració de solut en la fase líquida,  $D_L$ : coeficient de dispersió longitudinal,  $D_T$ : coeficient de dispersió transversal,  $V_{x,y}$ : velocitat lineal de l'aigua subterrània,  $\rho$ : densitat aparent de l'aqüífer,  $\theta$ : porositat,  $C^*$ : concentració de solut adsorbit,  $r$ : indicador de reacció química.

El procés d'adsorció s'ha simulat mitjançant el coeficient de retard, i gràcies a la utilització d'un coeficient de partició  $K_d = 0,3$ , obtingut de la bibliografia (Calder, 1988).

El coeficient de retard ve donat per l'expressió:

$$R = 1 + \left( \frac{\rho_b}{\varepsilon} \right) K_d \quad [3]$$

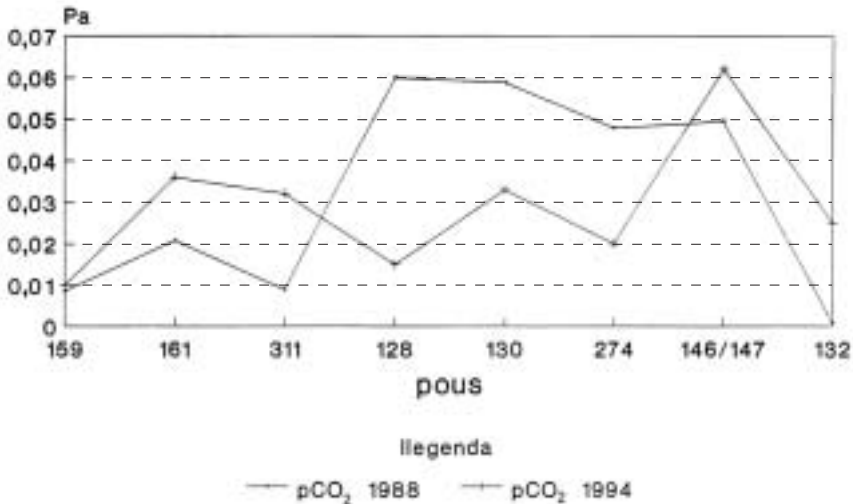
on  $R$  és la relació entre la velocitat de l'aigua subterrània i la del contaminant i  $\varepsilon$ , la porositat. Els valors de densitat i porositat utilitzats procedeixen d'assaigs de camp i laboratori realitzats amb materials de l'aqüífer en àrees properes a la modelitzada.

La reacció química simulada ha intentat reproduir la reducció de Cr (VI) a Cr (III) mitjançant una reacció cinètica de primer orde:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = K_1 \cdot C \quad [4]$$

on  $K_1$  és una constant cinètica de primer orde.

**FIG. 11.** Evolució de la pressió de  $CO_2$  en els anys 1988 i 1994 segons diferents pous situats en una línia de flux



Aquesta constant pot calcular-se per l'expressió següent:

$$K = (2,303/t) \log\{C_o/C_t\} \quad [5]$$

on  $K$ : constant de primer orde (hores<sup>-1</sup>),  
 $t$ : temps (hores),  $C_o$ : concentració inicial (mg/l),  $C_t$ : concentració en el temps (mg/l)

La vida mitjana, o temps requerit per a reduir la concentració inicial al 50 % ve donada per:

$$t_{1/2} = 0,693 / K \quad [6]$$

Els valors de  $t_{1/2}$  obtinguts experimentalment en el laboratori són de 2,5 anys, corresponents a una constant de  $3 \cdot 10^{-5}$ /hora, que depèn sobretot del pH (Rai i Zachara, 1988).

Amb aquestes hipòtesis inicials s'ha simulat la propagació de Cr (VI) a partir dels focus definits per la distribució de crom total en el sòl, i discretitzant la zona de l'aqüífer afectada pel plomall mitjançant una xarxa quadrada de 125 m de costat amb un total de 170 cel·les (fig. 12).

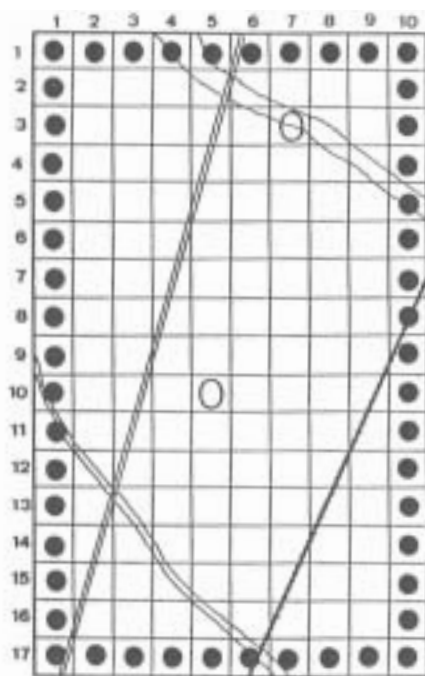
L'entrada de contaminant al medi saturat s'ha simulat mitjançant focus de concentració constant (5.500 ppb) i cabal variable, intentant reproduir un flux tipus pistó produït per la infiltració mitjana anual que es produiria en les zones amb sòls contaminats. Aquest valor d'infiltració s'ha calculat a partir de balanços mitjans anuals, i utilitzant les dades de precipitació i temperatura de les estacions meteorològiques més properes.

La simulació del període 1984-1988

reproduïx bastant fidelment la disminució de Cr (VI) en l'aigua subterrània, i el plomall obtingut al final del període de simulació coincideix en gran part amb el plomall real de 1988 (fig. 13). S'han utilitzat els paràmetres hidràulics coneguts de l'aqüífer, una dispersivitat longitudinal proporcional a l'escala del problema i una constant cinètica obtinguda a partir de dades de laboratori (taula 1).

El calibratge del model no ha estat possible, perquè no existien punts de mostreig amb un registre suficient de dades hidroquímiques; no obstant això, la comparació entre els plomalls de Cr (VI) detectats, i els proporcionats pel model, presenten una tendència sem-

**FIG. 12.** Distribució de les cel·les de modelització utilitzades en la simulació

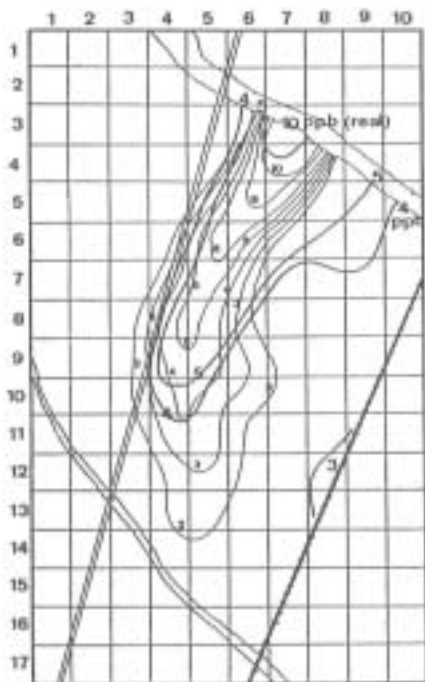


blant, la qual cosa indicaria la bondat de la simulació realitzada.

## 6. CONCLUSIONS

Les campanyes de mostreig d'aigües subterrànies i sòls contaminats en les proximitats de les concentracions industrials de la conca del riu Besòs (Barcelona) presenten una relació evident entre sòls contaminats per alguns metalls pesants (Cr, Zn, Cd, etc.) i l'existència d'aquests metalls en l'aquífer en zones properes a les anomalies superficials.

**FIG. 13.** Aspecte del plomall de dispersió a partir de l'aplicació del model



Simultàniament, s'ha detectat una ràpida disminució de la contaminació per Cr (VI) en l'aigua subterrània des de 1984 fins a 1995, i han aparegut nous plomalls de contaminació relacionats amb anomalies de Cr (VI) en la superfície del terreny.

La simulació matemàtica d'aquest doble procés, fisicoquímic i hidrodinàmic, mitjançant la utilització d'un model que contempla fenòmens d'adsorció i reaccions químiques simples (cinètiques de primer orde), mostra una evolució del contingut en Cr (VI) per al període 1984-1988 similar al real.

Per una altra part, la simulació indica que, si no s'haguessin tingut en compte els fenòmens de reducció de Cr (VI), les concentracions haurien estat molt més altes del que en realitat han estat.

Tot això demostra que els episodis de contaminació per metalls pesants poden atenuar-se amb el temps, si la contaminació en el focus no és extraordinàriament alta i persistent. També demostra la utilitat dels models de simula-

**TAULA I.** Paràmetres utilitzats en el model de simulació

Paràmetre	Valor	Unitats
Núm. de cel·les actives	170	-
Dimensió de les cel·les	125 x 125	m
Porositat efectiva	0,14	-
Dispersivitat longitudinal	30,4	m
" transversal	9,1	m
Conductivitat hidràulica	500	m/dia
Potència saturada medi	4	m
Coefficient de distribució	0,3	ml/g
Densitat aparent	1.800	kg/m <sup>3</sup>
Constant cinètica de 1, orde	0,008·10 <sup>-6</sup>	seg <sup>-1</sup>

ció per a intentar comprendre millor els mecanismes de mobilitat d'alguns metalls pesants.

## AGRAÏMENTS

Aquest treball forma part del Projecte de Investigació AMB93-1214 finançat, per la CICYT, i s'ha realitzat en col·laboració amb el Centro de Tecnología del Agua (UPC).

## BIBLIOGRAFIA

- COMISARÍA DE AGUAS DEL PIRINEO ORIENTAL (1977). *Informe sobre la contaminación por Cromo de los acuíferos de los ríos Llobregat y Besòs*. Barcelona: CAPO. [Informe interno]
- CALDER, L. M. (1988). «Chromium contamination in groundwater». A: NRIAGU, J. O.; BIEBOER, E. [ed.]. *Chromium in the Natural and Human Environments*. Nova York: Wiley-Interscience.
- CUSTODIO, E. (1981*a*). «Algunos aspectos de las contaminaciones crómicas de las aguas subterráneas en el entorno de Barcelona». Jornadas sobre Análisis y Evolución de la Contaminación de aguas subterráneas en España. [Barcelona], vol. I, p. 349-360.
- (1981*b*). «Perspectivas de las aguas subterráneas en el Pirineo Oriental (Cataluña, España) de cara al siglo XXI: urgencia en la actuación o degradación irreversible». Jornadas sobre Análisis y Evolución de la Contaminación de Aguas Subterráneas en España. [Barcelona], vol. II, p. 1.031-1.055.
- FONT, X.; NAVARRO, A. (1991). «Aplicación de métodos estadísticos uni y multivariantes a estudios de contaminación. El caso de la Cubeta de La Llagosta». *Boletín Geol. y Minero*, vol. 102-5, p. 685-705.
- (1993). «Contaminación de suelos por metales pesados en la cuenca del río Besòs (Barcelona). Caracterización y Estudio Geoquímico». *Problemática Geoambiental y Desarrollo*, volum I, p. 433-442.
- GALOFRÉ, A. (1981). «Informe hidrogeológico sobre la aparición de Cr-VI en algunos pozos dentro del casco urbano de Granollers». Barcelona: CAPO. [Informe interno]
- GOUNOT, A. M.; DI-RUGGIERO, J. (1991). «Rôle géochimique des bactéries dans les eaux suoterraines: exemple du cycle du manganèse dans les nappes aquifères». *Hydrogéologie*, 3, p. 249-256.
- HENDERSON, T. (1994). «Geochemical Reduction of Hexavalent Chromium in the Trinity Sand Aquifer». *Groundwater*, vol. 32, núm. 3, p. 477-486.
- NAVARRO, A. (1989). «Estudio de los acuíferos aluviales de la cuenca del río Besòs: Origen y Evolución de la Contaminación». Universitat de Barcelona. Dep. Geoquímica, Petrología i Prosp. Geol. 3 v., 525 p. [Tesi doctoral inédita]
- NAVARRO, A.; SOLER, M. A. (1989). «Economic Evaluation of a pilot study of reclamation of la Llagosta aquifer». Elsevier: *Groundwater Economics*. 12 p.
- NAVARRO, A.; VÁZQUEZ, R. (1990). «Influencia de les redes de alcantarillado sobre la calidad del agua subterránea». *E. i S. Municipales*, vol. 12, p. 9-24.
- NAVARRO, A.; FONT, X. (1993). «Discriminating different sources of ground-

- water contamination caused by industrial wastes in the Besòs River Basin, Barcelona, Spain». *Applied Geochemistry, Suppl.*, 2, p. 277-279.
- NAVARRO, A.; POUS, A. (1995). «Contaminación por hierro y manganeso en aguas subterráneas». *Tecnología del Agua*. Elsevier Prensa, vol. 140, p. 36-44.
- PUIGGARÍ, L. (1981). «Estudio sobre les posibles causas de contaminación en el pozo Donadeu (T. M. de la Llagosta). Barcelona». Oficina de estudios y Proyectos de Centrales. SGAB, SA. 45 p. [Informe intern]
- RAI, D.; ZACHARA, J. M. (1988). «Chromium reactions in geologic materials». Electric Power Research Institute. EA-5741.
- ROBERTSON, F. N. (1975). «Hexavalent chromium in the ground water in Paradise Valley, Arizona». *Ground Water*, vol. 13, núm. 6, p. 516-527.
- THOMAS, N. E.; KAN, K. T.; BRAY, D. I.; MACQUARRIE, KTB (1994). «Temporal Changes in Manganese Concentrations in Water from the Fredericton Aquifer, New Brunswick». *Ground Water*, vol. 32, num 4, p. 650-656.
- URIOL, J. (1985). «Incidencia del relleno de antiguas extracciones de áridos en el aluvial de la zona comprendida entre Mollet del Vallés y la Llagosta. Criterios para su reutilización». ETSI Caminos, UPC. 2 v. 125 p. [Tesina inèdita]
- VALDÉS, L.; PUIGGARÍ, L. (1981). «Contaminación de las aguas subterráneas en la riera de Polinyà (Polinyà-Barcelona)». Jornadas sobre Análisis y Evolución de la Contaminación de aguas subterráneas en España. [Barcelona], vol. I.
- VILARÓ, F. (1981). «Contaminación de las aguas subterráneas por actividades industriales». Jornadas sobre Análisis y Evolución de la Contaminación de Aguas Subterráneas en España. CIHS, vol. I, p. 291-331.