

Contaminación por metales pesados en los sedimentos de la cuenca del Llobregat

C. Lao Luque, M. Solé Sardans, F.X. De las Heras Cisa y J.M.[®] Casas Sabata*.
Dep. de Ingeniería Minera y Recursos Naturales.
Universidad Politécnica de Catalunya. Bases de Manresa, 61-73. 08240-Manresa.

Heavy metal contamination in the sediments of the Llobregat basin.

Contaminació per metalls pesants en els sediments de la conca del riu Llobregat.

Recibido: 1-VI-2000

RESUMEN

Se presenta en este trabajo un estudio de la contaminación por metales pesados en los sedimentos de la cuenca del Llobregat, ríos Llobregat y Cardener (Barcelona), en doce puntos de muestreo significativos de la misma. El estudio realizado comprende en primer lugar la determinación de los componentes mayoritarios, carbonatos, silicatos y materia orgánica, para caracterizar la composición litogénica de los sedimentos. Se determinan, asimismo, los metales pesados cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc, en dos períodos característicos, 1987 y 1997, entre los cuales la cuenca del Llobregat ha sufrido importantes alteraciones de los vertidos que van a parar al mismo. Por una parte se ha reducido considerablemente la actividad industrial de la minería de potasa y por otro se han puesto en marcha importantes infraestructuras a lo largo de la cuenca, como son las depuradoras de aguas residuales y un colector de salmueras que recoge los afluentes de la minería y los conduce hasta un tramo próximo al mar Mediterráneo.

Palabras clave: Sedimentos. Metales pesados. Contaminación ríos.

SUMMARY

This work studies heavy metal contamination in the sediments of the Llobregat basin, and the Llobregat and Cardener rivers (Barcelona) at twelve representative sample points.

The study carried out involves the specification of majority components, carbonates, silicates and organic matter for the purpose of characterising the lithogenic composition of the sediments. At the same time, determinations are made of the following heavy metals: cadmium, copper, chrome, nickel, lead and zinc, at two characteristic points in time, 1987 and 1997, between which dates significant alterations occurred in the spills dumped in the Llobregat basin. Firstly, there was a significant reduction of industrial activity related to potassium mining, and secondly, major infrastructural works have been set up throughout the basin, including waste water treatment plants and a brine collector which picks up mining waste water and transports it to a section close to the Mediterranean Sea.

Key words: Sediments. Heavy metals. River contamination.

RESUM

En aquest treball es presenta un estudi de la contaminació per metalls pesants en els sediments de la conca del Llobregat, rius Llobregat i Cardener (Barcelona), en dotze punts de mostreig significatius de la mateixa.

L'estudi realitzat comprèn en primer lloc la determinació dels components majoritaris, carbonats, silicats i matèria orgànica, per a caracteritzar la composició litogènica dels sediments. Es determinen, així mateix, els metalls pesants cadmi, coure, crom, níquel, plom i zinc, en dos períodes característics, 1987 i 1997, entre els quals la conca del Llobregat ha sofert importants alteracions dels abocaments que van a parar al mateix. Per una part s'ha reduït considerablement l'activitat industrial de la mineria de potassa i per l'altre s'han posat en marxa importants infraestructures al llarg de la conca, com són les depuradores d'aigües residuals i un col·lector de salmorres que recull els afluents de la mineria i els condueix fins un tram pròxim al mar Mediterrani.

Mots clau: Sediments. Metalls pesants. Contaminació dels rius.

1. INTRODUCCIÓN

Los sedimentos constituyen un material de sumo interés para conocer el grado de contaminación por metales pesados de una cuenca fluvial, ya que éstos al depositarse en el río actúan como sumideros permanentes de los materiales transportados por éste.

Mientras el análisis de las aguas comporta, generalmente, una gran variabilidad de las muestras, debido a su proceso dinámico, que impide una representatividad aceptable, al mismo tiempo que presentan dificultad en la detección de ciertos elementos que se encuentran en el agua en niveles de concentración situados por debajo de los límites de detección alcanzados mediante las técnicas analíticas de uso más corriente. La determinación de metales pesados en los sedimentos minimiza las limitaciones indicadas en el análisis de aguas al mismo tiempo que permite la evaluación del grado de contaminación del medio acuático con el tiempo y la localización de focos puntuales de vertidos⁽¹⁾.

Una parte de los componentes de los sedimentos son de origen litogénico, elementos inorgánicos que se incorporan en los mismos a partir de fragmentos de rocas o como

partículas minerales. No obstante el incremento de trazas de metales procedentes de la actividades antropogénicas, vierten al medio fluvial una variada gama de especies que se presentan en forma soluble o insoluble en forma de partículas en suspensión.

Los iones metálicos, transportados por los ríos se encuentran asociados a la materia en suspensión, siendo su destino final la incorporación a los sedimentos, ya que se considera que menos del 3 % de los metales se encuentran en solución.

La retención de los metales por los sedimentos, tiene lugar por procesos de precipitación, fundamentalmente como hidróxidos, óxidos o carbonatos, o bien a través de procesos de adsorción. Así mismo los metales sufren procesos de intercambio catiónico, con los ácidos húmicos y fúlvicos o con los minerales arcillosos con elevada capacidad de intercambio. También pueden sufrir transformaciones químicas, como procesos redox, ácido-base, alquilación, etc.⁽²⁾

La influencia que puedan ejercer el tipo de materiales litogénicos, el tamaño de partícula del sedimento, la movilización y asociación a los ácidos húmicos y fúlvicos y la influencia de las estaciones anuales, han sido bien estudiados por diversos autores^(3y4). En definitiva, la cadena de acumulación de metales pesados puede iniciarse en el ciclo acuático y terminar en el hombre a través de toda la cadena trófica. La fig. 1 muestra el camino (Pathways) que siguen los metales pesados en el ecosistema acuático.

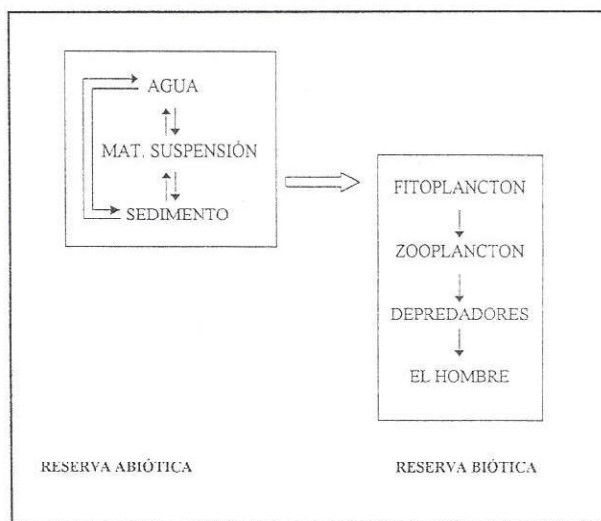


Figura 1. Cadena de acumulación de metales pesados.

A partir de mediados de la década de los años ochenta, se han multiplicado los estudios de contaminación de sedimentos de los afluentes fluviales, dada la acumulación de vertidos industriales, mineros y urbanos que se ha venido vertiendo sin tratamiento previo y de las recomendaciones de organismos internacionales que la presencia de metales pesados en sedimentos fluviales⁽⁵⁾.

Entre los metales pesados considerados más tóxicos por la mayoría de las organizaciones internacionales, se citan al cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc⁽⁶⁾, los cuales han sido objeto del presente trabajo y de anteriores estudios parciales sobre la cuenca fluvial de los ríos Llobregat y Cardener⁽⁷⁾.

2. ZONA ESTUDIADA

La cuenca del río Llobregat, con su principal afluente el río Cardener, tiene su origen en el Pirineo Catalán, para desembocar en el Mediterráneo, cerca de Barcelona.

La cuenca hidrográfica del río Llobregat se halla situada en el eje central de la provincia de Barcelona, con una extensión próxima a los 5000 Km² es una de las más importantes de Catalunya. En su tramo alto se halla el embalse de La Baells con una capacidad de 115 millones de m³, regulador del caudal que abastece a unos 3.000.000 de habitantes del área metropolitana de Barcelona. Atraviesa núcleos importantes de población así como zonas mineras, industriales y agrícolas en su recorrido de 115 km, hasta su desembocadura cerca del Prat de Llobregat.

El estudio de la contaminación antropogénica del río es de interés por haber contribuido de forma decisiva en el proceso de industrialización de Catalana. Desde mediados del siglo pasado se han instalado en su cuenca más de 100 fábricas textiles, una actividad totalmente ligada al ramo del agua, pero que en la actualidad está prácticamente paralizada. La crisis de la minería del carbón ha dejado sin actividad a unos 3.500 mineros y la actividad textil a más de 10.000 empleados del sector.

En la cabecera del río se ha explotado durante décadas las minas de la cuenca carbonífera de lignitos del Alto Bergadá. En el tramo medio se explotan desde hace más de 60 años la minería de potasa, fundamentalmente silvinita, que ha llevado a un alto grado de salinización de la cuenca fluvial. Anualmente se producen unas 800.000 toneladas de mineral, expresadas como K₂O, prácticamente toda la producción española y una de las importantes a nivel mundial.

Cerca de Manresa el río Llobregat recibe las aguas de su principal afluente, el río Cardener, y en Martorell las del río Anoia, segundo en importancia por su caudal y aporte de contaminantes.

La parte baja del río Llobregat transcurre por una zona densamente poblada, Baix Llobregat y Barcelonés, con una actividad industrial creciente situándose entorno del 45 % de toda Catalunya.

La industria es muy diversificada, siendo los sectores químico, farmacéutico y metalúrgico, los más singulares, sobre todo en la parte baja del río.

Al inicio del estudio, campaña de 1987, existía tan solo una depuradora de aguas residuales en funcionamiento en toda la cuenca del río Llobregat, situada en Manresa y de tipo biológico. En el transcurso de los diez años se han instalado depuradoras en los principales núcleos de población y industriales, hasta llegar a unas 20 depuradoras en su recorrido. Asimismo, un colector de salmueras conduce desde inicios de los noventa, a través de una conducción de más de 100 km de longitud, las aguas saturadas de sal de las explotaciones mineras hasta una zona próxima al mar.

Por todo ello se ha considerado de gran oportunidad llevar a cabo un seguimiento de la evolución de la contaminación, tanto de las aguas como de los sedimentos, para evaluar las alteraciones que ha experimentado la cuenca al introducir las mejoras tecnológicas destacadas.

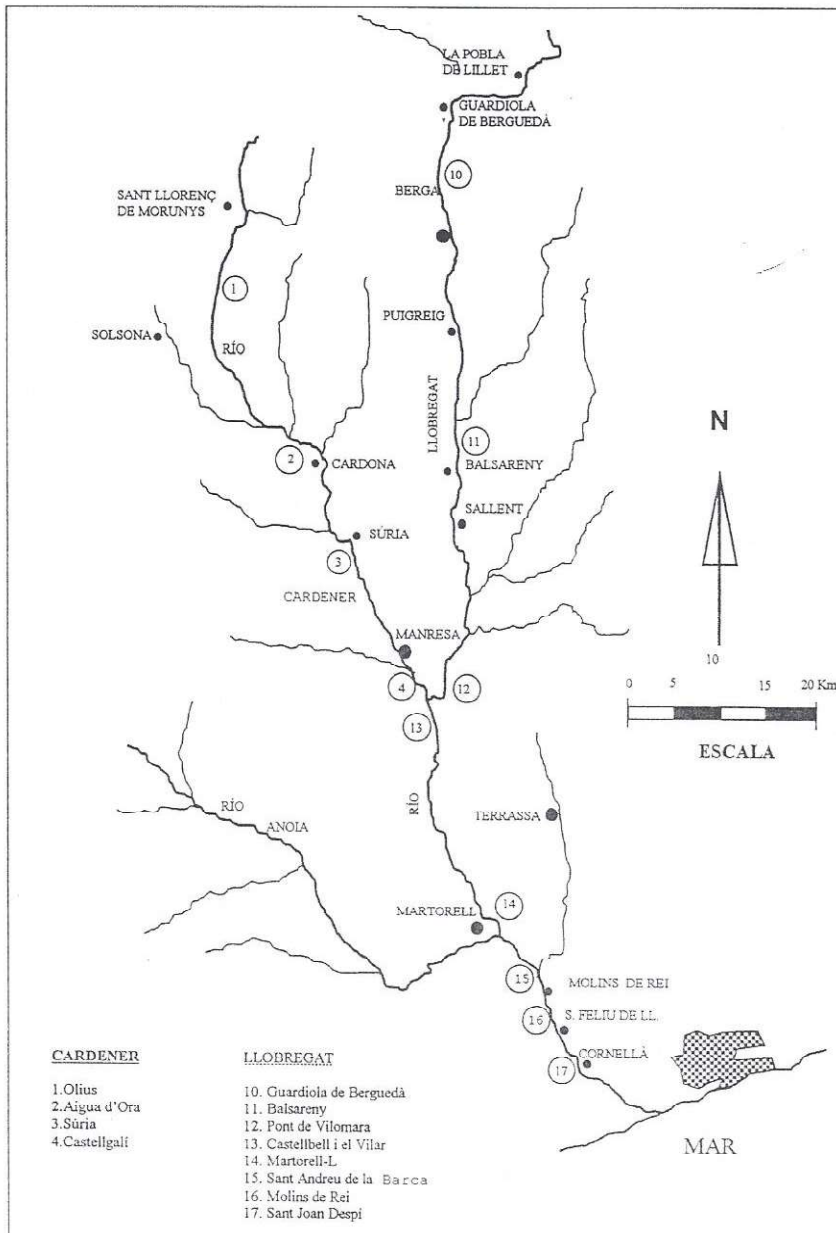
3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Puntos de muestreo

Los doce puntos de muestreo se han elegido de forma que sean representativos de la evolución de la contaminación, tanto de las aguas como de los sedimentos, para evaluar las alteraciones que ha experimentado la cuenca al introducir las mejoras tecnológicas destacadas.

En la cabecera del río Cardener se toman las primeras muestras en Oliu (nº 1); aigua d'Oru (nº 2), antes de la influencia de las minas de sal de Cardona; después de las

Figura 2. Cuenca del Río Llobregat.



minas de potasa en Súria (nº 3) y antes de la desembocadura en el río Llobregat en Castellgalí (nº 4). En el río Llobregat antes del embalse de La Baells se ha situado el primer punto de muestreo en Guardiola de Berga (nº 10); en el tramo medio los de Balsareny (nº 11) y Pont de Vilomara (nº 12), antes de la desembocadura del río Cardener; siguiendo los de Castellbell y el Vilar (nº 13), Martorell (nº 14), Sant Andreu de la Barca (nº 15), Molins de Rei (nº 16) y planta potabilizadora de San Joan Despí (nº 17).

3.2. Toma de muestras

Para la toma de muestras de sedimentos se han ensayado sistemas con «Corer», que es un instrumento utilizado mayoritariamente para la toma de muestras de sedimentos marinos, pero que dadas las características de estos ríos, con fuerte pendiente y el predominio de gravas y cantos rodados, no se han obtenido buenos resultados al obtener el tubo o bien se originaba una muestra poco compacta que se desprendía fácilmente del instrumento. Finalmente, se ha optado por utilizar una pequeña draga o pala de plástico. Para asegurar la representatividad de la muestra se han practicado cinco tomas a partir de las

cuales se ha obtenido una sola muestra integrada para cada punto de muestreo.

En cada una de las campañas estudiadas, 1987 y 1997, se han tomado muestras en tres periodos anuales y los resultados presentados son el promedio de los mismos.

3.3. Preparación y conservación de las muestras

Las muestras de sedimentos se han colocado en bandejas de plástico de gran superficie, las cuales habían sido previamente sometidas a un lavado ácido para evitar toda contaminación de la muestra. El secado se ha llevado a cabo al aire libre y la muestra se ha tamizado a través de una malla de nylon de 63 µm y el material no retenido se ha conservado en frascos de plástico también tratados previamente con ácido.

3.4. Caracterización de los sedimentos

A fin de caracterizar los sedimentos se han determinado algunos de los componentes mayoritarios que tienen relación con las posibles formas de asociación de los metales en este tipo de muestras.

Análisis del contenido de carbonatos, silicatos y materia orgánica.

El análisis de estos componentes mayoritarios se ha realizado por los sistemas:

- Carbonatos: digestión con HCl y valoración por retroceso con NaOH.
- Silicatos: gravimetría por insolubilización ácida.
- Materia orgánica: pérdida de peso mediante calcinación a 550 °C.

4. ANÁLISIS DE LOS METALES PESADOS

Inicialmente se ha realizado un estudio de digestión de los sedimentos, optimizando los parámetros de temperatura, tiempo y contenido de ácidos, utilizando un reactor de Teflón a presión⁽⁸⁾. La medida final se ha llevado a cabo por espectrofotometría de absorción atómica, con las condiciones de trabajo optimizadas previamente.

Aparatos

- Espectrofotómetro de absorción atómica, Varian, con lámparas de cátodo hueco y lámpara de deuterio como corrector de fondo.
- Reactores de aluminio con tapón roscado, recipiente de Teflón en su interior, para trabajar a presión.
- Placa calefactora y termómetro de contacto hasta 250°C.

Reactivos

- Se han preparado disoluciones patrón de los metales (Carlo Erba), de 1000 mg/l
- Todos los reactivos utilizados son de calidad Merck «Suprapur».

Procedimiento:

1 g de sedimento previamente secado a 95 °C y tamizado sobre malla de nailon de 63 µm, se digiere mediante una

mezcla ácida de composición: 6 ml HF + 14 ml HNO₃ + 1 ml HClO₄.

El tiempo de digestión es de 2 horas y la temperatura se mantiene a 120 °C. Una vez centrifugada la solución resultante se añaden 20 ml de solución saturada de ácido bórico y se lleva a 50 ml.

La optimización de la digestión ácida de los sedimentos se ha llevado a cabo a partir de los estudios previos aplicando el sistema Simplex modificado⁽⁸⁾.

La medida se lleva a cabo por espectrofotometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno para los metales, exceptuando el cromo que se determinó con llama de protóxido de nitrógeno-acetileno. La determinación final se lleva a cabo mediante recta de calibrado, para cada metal. Para ello se prepara una solución blanco y cinco soluciones patrón de cada metal, obtenidas a partir de la dilución 1/10 de la solución patrón inicial, conteniendo la misma proporción de ácidos que la muestra.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Componentes mayoritarios

En la tabla nº 1 se muestra la concentración y la evolución que presentan los componentes mayoritarios: carbonatos, silicatos y materia orgánica, de los sedimentos del río Cardener que se tomaron muestras a nivel de agua y a 30 cm de profundidad.

Se observa una decreciente concentración de carbonatos a lo largo del mismo, mientras los silicatos y la materia orgánica tienen una relación inversa, aumentando desde la cabecera del río hasta la desembocadura.

En la tabla nº 2 se presentan los resultados para los sedimentos del río Llobregat. Se observa una decreciente concentración de carbonatos a lo largo del río, mientras los silicatos presentan una relación inversa, aumentando desde la cabecera del río hasta la desembocadura. A partir de Castellbell y el Vilar, aproximadamente a la mitad del curso del río, los materiales tienen un porcentaje superior al 50 % de SiO₂.

TABLA I

Componentes mayoritarios de los sedimentos del RIO CARDENER.

	CAMPAÑA 1987			CAMPAÑA 1997		
	Carbonato % CaCO ₃	Silicato % SiO ₂	Materia orgánica % M.O.	Carbonato % CaCO ₃	Silicato % SiO ₂	Materia orgánica % M.O.
RIO CARDENER						
1. OLIUS						
Lecho del río	61.1	29.9	3.3	60.1	35.0	3.6
A 30 cm profundidad	64.0	31.0	2.9	62.5	33.5	3.0
2. AIGUA D'ORA						
Lecho del río	51.7	38.5	5.8	49.5	41.2	6.4
A 30 cm profundidad	51.7	36.6	6.0	51.0	40.5	6.1
3. SÚRIA						
Lecho del río	32.2	49.4	9.7	43.5	46.3	6.8
A 30 cm profundidad	30.0	48.1	10.3	38.7	42.8	6.1
4. CASTELLGALÍ						
Lecho del río	40.8	39.8	8.6	44.1	47.3	5.3
A 30 cm profundidad	45.5	39.3	5.7	44.0	40.0	4.7

Metales pesados

En la tabla nº 3 y la fig. 3 se muestran los resultados de concentración de metales a lo largo del río Cardener. Se pueden establecer dos zonas bien diferenciadas. Los puntos 1 y 2, situados antes de las explotaciones salinas de Cardona y Súria, presentan un bajo contenido de metales pesados; mientras que los puntos situados aguas debajo de dichas explotaciones, que durante más de cincuenta años han recibido los vertidos de las minas y buena parte de los industriales y domésticos, es donde se presenta un contenido más elevado de metales.

Existen pocas variaciones de metales pesados en cuanto a profundidad, siendo en todo caso algo superior en las muestras tomadas a 30 cm de profundidad.

En la tabla nº 4 y la fig. 4 se presentan los resultados de concentración de metales pesados a lo largo del río Llobregat, que en general se incrementa en el curso del río.

Se ha reducido el contenido de todos los metales pesados, en concentración apreciable en cada punto de muestreo, durante el período de tiempo estudiado, 1987 y 1997. Las estaciones de Martorell y de Sant Andreu de la Barca, resultan ser las que presentan una mayor acumulación de metales pesados en los sedimentos del río, de acuerdo con una zona muy industrializada y con una proporción de éstos elevada. Abundan de forma destacada las industrias del ramo de tratamiento de metales: fundición, metalurgia y galvanica.

Especialmente el cobre, plomo y zinc, han sufrido un descenso que en algunos casos llega al 75 %. Así, el metal cobre en el punto de muestreo de Sant Andreu de la Barca que pasa de 154.2 ppm a 34.5 ppm y el plomo de 82.0 a 39.8 ppm. En Martorell el plomo se reduce de 97.7 a 39.8 ppm y el zinc de 333.5 a 151.8 ppm. El zinc es el elemento que presenta una mayor concentración en toda la cuenca, considerándose de naturaleza prácticamente litogénica el contenido de Guardiola de Berga y de Balsareny,

zonas muy poco industrializadas y con incrementos acusados a partir de estos puntos, motivado por la actividad galvanotécnica e industrial en general.

Con el tiempo la reducción en concentración de la mayoría de los metales pesados en la zona, tiene su explicación en la implantación de depuradoras de tipo físico-químico en las actividades industriales, cuyas aguas residuales no está permitido verterlas directamente a los colectores domésticos. Al mismo tiempo la depuración, generalmente de tipo biológico, elimina también de sus lodos concentraciones importantes de estos metales.

Como se ha indicado la construcción de un colector de salmueras en todo el recorrido además de reducir acusadamente la salinidad de la cuenca, ha conducido a través del mismo la escorrentía de las minas con aporte importante de metales pesados.

6. CONCLUSIONES

1. El análisis de metales pesados en los sedimentos de un río es un buen método para evaluar el grado de contaminación histórica de la cuenca.
2. La composición litogénica de la cuenca evidencia un incremento en silicatos a lo largo de la misma, con el correspondiente reducción carbonatada del sedimento.
3. Las infraestructuras aplicadas a partir de la primera campaña de muestreo, han tenido una influencia positiva al reducirse significativamente la concentración durante el período 1987-1997.

TABLA II

Componentes mayoritarios de los sedimentos del RIO LLOBREGAT.

	CAMPAÑA 1987			CAMPAÑA 1997		
	Carbonato % CaCO ₃	Silicato % SiO ₂	Materia orgánica % M.O.	Carbonato % CaCO ₃	Silicato % SiO ₂	Materia orgánica % M.O.
RIO LLOBREGAT						
10. Guardiola de Berga	48.0	39.7	6.2	39.1	47.4	6.8
11. Balsareny	47.7	38.7	9.0	43.6	45.2	4.7
12. Pont de Vilomara	35.3	47.6	10.5	42.5	44.7	5.6
13. Castellbell i Vilar	48.1	41.0	6.9	42.5	50.3	4.5
14. Martorell	32.8	55.0	6.5	29.1	60.3	4.7
15. St. Andreu de la Barca	24.3	57.7	7.4	32.8	55.9	4.5
16. Molins de Rei	26.3	63.2	3.3	30.4	59.8	3.5
17. St. Joan Despí	31.0	56.4	5.1	31.1	58.4	4.4

TABLA III

Metales pesados en los sedimentos del RIO CARDENER.

	CAMPAÑA 1987						CAMPAÑA 1997					
	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
RIO CARDENER												
1. OLIUS												
Lecho del río	1.9	20.5	32.5	34.4	33.6	39.0	2.2	14.8	25.3	27.5	27.3	43.7
A 30 cm profundidad	1.8	21.0	35.0	37.4	35.5	36.9	2.2	17.5	28.9	32.4	31.0	38.5
2. AIGUA D'ORA												
Lecho del río	1.8	19.6	42.6	36.0	40.0	50.6	2.0	19.9	46.0	29.2	27.3	79.5
A 30 cm profundidad	1.9	44.1	44.8	32.5	43.1	73.3	2.4	33.0	44.5	30.0	34.7	84.1
3. SÚRIA												
Lecho del río	1.9	76.1	48.8	46.1	109.5	155.6	2.0	34.5	44.7	32.7	46.8	95.5
A 30 cm profundidad	2.4	74.6	49.3	48.5	153.8	180.3	2.2	44.1	45.0	41.4	70.0	110.3
4. CASTELLGALÍ												
Lecho del río	5.0	86.0	41.8	36.5	147.5	592.3	2.7	37.4	39.8	25.5	60.7	255.7
A 30 cm profundidad	3.9	123.7	40.6	38.7	146.1	534.0	3.3	50.0	41.0	28.3	70.0	303.5

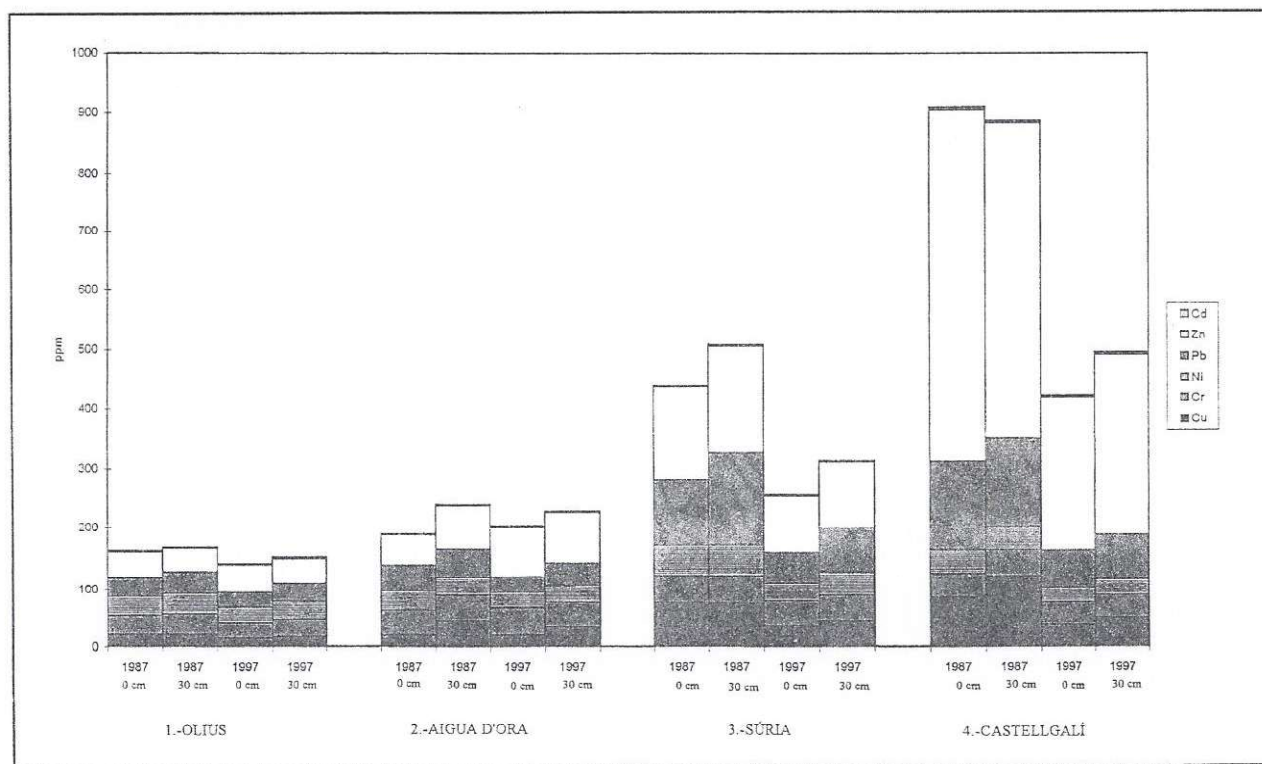


Figura 3. Evolución de los metales pesados en los sedimentos del río Cardener.

7. BIBLIOGRAFÍA

⁽¹⁾. Förstner, U. and Salomons, W.: *Environ. Technol. Letter* 1, 494 (1980).

⁽²⁾. Salomons, W. and Förstner, U.: «Metals in the hidrocyclo». Springer-Verlag (1984).

⁽³⁾. Daus, B. and Zwanziger HW.: «Heavy-metals in river sediments». A Chemometrical evaluation. *Fresenius Journal of analytical chemistry*. Vol 352, pp 444-450 (1995).

⁽⁴⁾. Hargitai L.: «Heavy-metal contaminants in soil profiles and river sediments». *International Journal of environmental anaytical chemistry*. Vol 59, pp 317-325 (1995).

TABLA IV
Metales pesados en los sedimentos del RIO LLOBREGAT.

	CAMPAÑA 1987						CAMPAÑA 1997					
	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
RIO LLOBREGAT												
10. Guardiola de Berga	1.1	23.9	40.5	34.7	36.7	132.4	2.5	21.6	40.0	30.0	35.0	58.0
11. Balsareny	3.5	27.4	29.0	34.9	50.1	96.6	3.0	22.4	26.7	33.7	23.9	91.5
12. Pont de Vilomara	4.2	76.7	31.2	38.5	49.7	250.3	3.0	29.5	25.1	31.4	36.4	105.7
13. Castellbell i Vilar	3.2	23.5	28.9	35.6	52.3	230.5	3.2	26.5	28.2	31.0	39.9	134.7
14. Martorell	3.2	52.6	69.5	42.1	97.7	333.5	2.6	32.3	57.3	34.3	39.8	151.8
15. St. Andreu de la Barca	3.5	154.2	88.4	38.6	82.0	200.0	2.6	34.5	77.2	32.4	39.8	183.5
16. Molins de Rei	2.7	90.7	60.0	33.5	44.0	132.4	2.4	35.9	45.9	31.7	39.8	162.7
17. St. Joan Despí	2.9	87.1	66.2	35.1	50.1	240.5	2.4	44.0	54.9	33.0	44.7	197.1

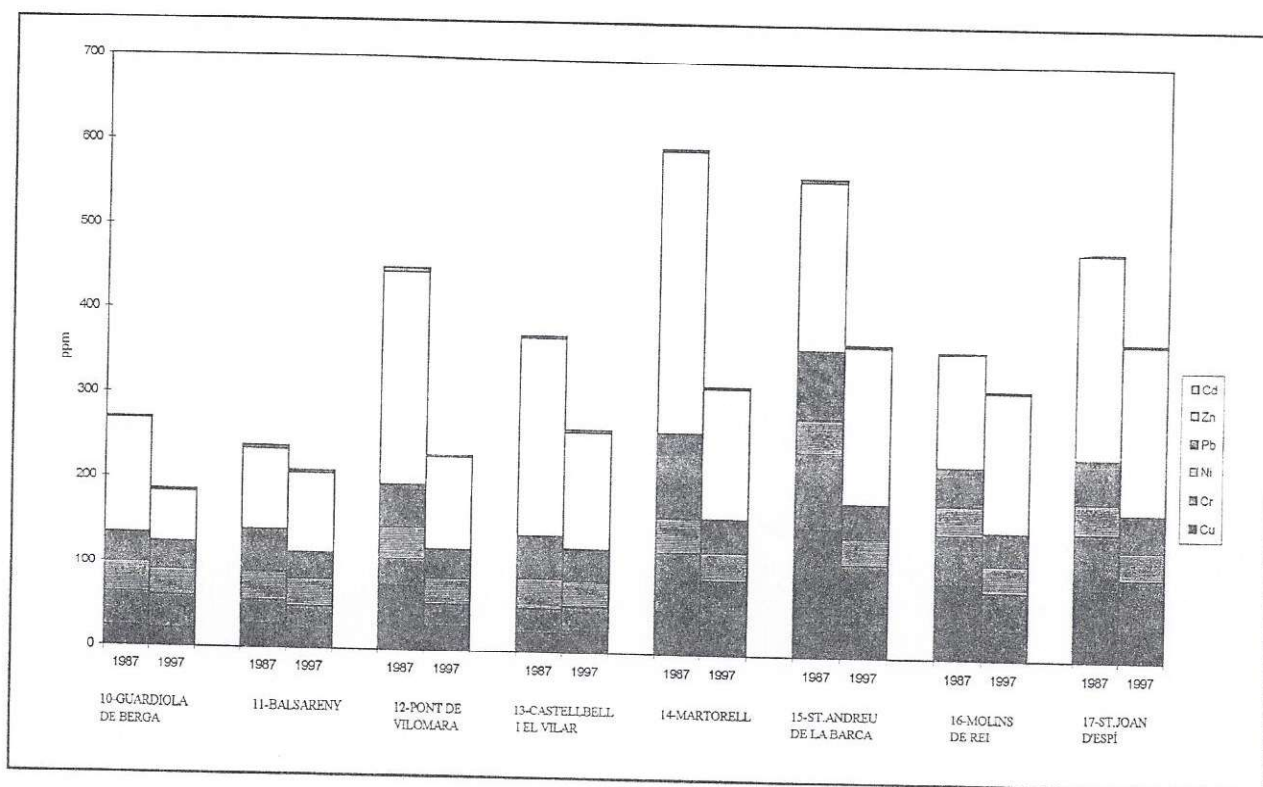


Figura 4. Evolución de los metales pesados en los sedimentos del río Llobregat.

⁽⁵⁾. Organisation Mondiale de la Santé: «Les micropolluants dans les sédiments fluviaux». Rapport et Etudes. Euro 61. Copenhague (1985).

⁽⁶⁾. Calmano W. and Förstner U.: «Sediments and toxic substances». Springer- Verlag. N.Y. (1996).

⁽⁷⁾. Casas J.M^a; Rubio R. y Rauret G.: «Estudio de los sedi-

mentos del río Cardener». Contaminación por metales pesados». *Tecnología del Agua*, 74 (1990).

⁽⁸⁾. - Casas J.M., Rubio, R. y Rauret G.: «Optimización simplex del ataque ácido de sedimentos fluviales para la determinación de plomo». *Química Analítica*, vol. 9, num.2, pp. 163-170 (1990).