

DETERMINACIÓN DEL ORIGEN DE LOS SULFATOS DISUELTOS EN LAS AGUAS DE LA CUENCA DEL LLOBREGAT EN EL BAGES

Casado, J., Calvo, D., Monterde, E., Alfonso, P.

Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Universitat Politècnica de
Catalunya. Av. de les Bases de Manresa, 61-73, 08242 Manresa

jordicasadogarrga@gmail.com, danielcalvotorralba@gmail.com, pura@emrn.upc.edu

ABSTRACT

Some rivers Llobregat Basin, passing by the Bages have a high content of salts and sulphates. This study focuses on determining the origin of dissolved sulphates in the Llobregat river and its tributaries in the passage between Navas and Sallent. We determined the isotopic composition of sulphur and oxygen in the rivers, ground water in the area, gypsum rocks intercalated in the area and fertilizers. $\delta^{34}\text{S}$ values of sulphates dissolved in the water is considerably lower than that of the sulphates present in the form of natural gypsum at tertiary formations through which water circulates. After discarding the meteoric water and oxidation of sulphides as volumetrically important source of dissolved sulphates in the water, it was determined that the sulphate dissolved in these waters come in a significant proportion of the fertilizers used in agriculture in the region.

KEYWORDS: isotopes of sulfur, sulfates, pollution

RESUMEN

Algunos cursos fluviales de la cuenca del Llobregat, a su paso por el Bages presentan un elevado contenido en sales y sulfatos. El presente estudio se centra en la determinación del origen de los sulfatos disueltos en las aguas del río Llobregat y sus afluentes en el paso entre Navas y Sallent. Se determinó la composición isotópica de azufre y oxígeno de los cursos fluviales, aguas subterráneas de la zona, yesos intercalados en las rocas del área y fertilizantes. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos disueltos en las aguas son considerablemente más bajos que la de los sulfatos naturales presentes en forma de yesos en las formaciones terciarias por las que circulan las aguas. Después de descartar el agua meteórica y la oxidación de los sulfuros como origen volumétricamente importante de los sulfatos disueltos en el agua, se determinó que los sulfatos disueltos en estas aguas proceden en una notable proporción de los fertilizantes utilizados en la agricultura de la comarca.

PALABRAS CLAVE: isótopos de azufre, sulfatos, contaminación

1. Introducción

En su transcurso el río Llobregat recibe la influencia de muchas zonas urbanas e industriales. Tradicionalmente fue el eje principal para la instalación de colonias textiles en los siglos XIX y XX, que significó una importante modificación del lecho. Actualmente todavía se conserva la mayoría de este legado y se le suma el crecimiento urbanístico. Hay que tener en cuenta que el Llobregat abastece de agua a grandes ciudad como Sabadell y parte de Barcelona.

El Llobregat transcurre por el Bages sobre materiales de origen evaporítico del terciario. Estos materiales contienen sales y yesos que pueden tener una influencia muy significativa en el quimismo del agua ya que son materiales solubles. La zona donde se centra el estudio se encuentra ubicada entre Navàs y Sallent.

La composición del agua de los cursos fluviales en esta zona puede ser influenciada por diversas causas, como la minería de sales potásicas. Durante muchos años se ha culpado a este sector como el responsable total y único de la contaminación del Llobregat. Si bien es cierto que en algunos puntos se puede dar una contaminación causada por las escorrentías o filtraciones de los escombros antiguos sin impermeabilizar. Pero hay que decir que en estos últimos años la empresa que explota las sales ha realizado importantes intervenciones con el objetivo de recuperar los lixiviados de estas escombreras. Un claro ejemplo es la construcción del colector de salmueras y la impermeabilización y canalización de los lixiviados de las escombreras.

Existen otros factores antrópicos como la ganadería y la agricultura que pueden cont minar las aguas. Cabe destacar que la agricultura se desarrolla en la totalidad del tran curso del río Llobregat.

El estudio se centra en la determinación del origen de los sulfatos disueltos en las aguas del Río Llobregat y sus afluentes en el paso entre Navàs y Sallent. Mediante técnicas isotópicas se identificará el origen de los sulfatos disueltos en estas aguas.

2. Antecedentes

Abundantes estudios utilizan la combinación entre el $\delta^{34}\text{S}$ y el $\delta^{18}\text{O}$ para determinar el origen de los sulfatos que se encuentran disueltos en el agua en fuentes y cursos fluviales por ejemplo el estudio realizado en el río Ohio, Canadá (Tuttle, M te. al., 2009). Así Pawellek et.al., (2001) concluye que los valores obtenidos son debidos a contaminación antrópica, en especial por fertilizantes.

A menudo la contaminación por fertilizantes es un factor importante en la contaminación de los ríos como demuestra un estudio en Nueva Zelanda donde se otorga un valor cercano al 20% de la contaminación a los fertilizantes (Robinson y Bottrell 1995).

En ámbito nacional también se han utilizado los trazadores isotópicos para caracterizar la contaminación, como es el caso de Rio Tinto (Hubard et al., 2009). En la zona de la Depresión del Ebro se ha podido constatar una participación los sulfatos en la salinización de las aguas. Un estudio realizado en el río Ebro denota una influencia mayoritaria de la geología y la agricultura en la aportación de sulfatos (Terrado et.al., 2006). Se han caracterizado isotópicamente los sulfatos de la Depresión del Ebro (Ayora, et al. 1995; Cendón, 1999).

Por lo que respecta a los cursos fluviales, se han realizado diversos estudios isotópicos en las aguas del río Llobregat. Así pues Otero y Soler (2002, 2003) propone la discriminación entre sulfatos naturales, lixiviados mineros y fertilizantes agrícolas. Estudios paralelos confirman mediante una relación isotópica del estroncio que los fertilizantes juegan un papel muy importante en la contaminación del Cardener (Antich et.al., 2002). También se observa una variación estacional en la contaminación agrícola (Otero et.al., 2007, 2008).

Estudios más recientes han realizado una caracterización general de los isótopos disueltos en las aguas de la cuenca hidrográfica del Llobregat, constatando que los fertilizantes son una fuente principal (Rovira, 2008). Alfonso y Monterde (2011) analizan de forma detallada la zona de la riera Gavarresa a su paso por la Formación Artés.

3. Situación y geología

El área de estudio se centra en los términos municipales de Navas, Balsareny, Sallent y Cabrianas. Estos pertenecen a la comarca del Bages que está situada en la parte central de la depresión central catalana.

La comarca del Bages pertenece a la cuenca del Llobregat. El río Llobregat es el más importante con un gran número de afluentes, ya sean ríos (Cardener), arroyos y torrente. El río Llobregat nace en 1295 metros de altura en Castellar de n'Hug (Berguedà) y desemboca en el mar Mediterráneo, transcurrido 170 km, al término del Prat de Llobregat (Barcelona).

El río Llobregat transcurre inicialmente por Pre-Pirineo y luego por la depresión Central catalana. El primer tramo del recorrido del río Llobregat, en Castellar de N'Hug, está formado por materiales paleozoicos del Devónico constituidos por pelitas y calizas. Más hacia el sur se encuentran rocas detríticas, calizas y margas del Cretácico Superior. De esta edad aparecen estrechos niveles de rocas volcánicas que son atravesadas por el río Llobregat. Siguiendo, se encuentran rocas del Paleoceno formadas por rocas carbonatadas, arcillas y margas. Más hacia el sur, unos dos Km. antes de su paso por Berga aparecen los materiales del Eoceno Superior-Oligoceno con conglomerados macizos, seguidos de conglomerados, areniscas y lutitas, y más adelante, areniscas y lutitas.

Más adelante, al entrar en la población de Navàs, aparece la Formación Artés formada por lutitas rojas, areniscas y calizas, con algún nivel de yesos. Siguen otras veces los niveles de areniscas y lutitas. Unos cinco kilómetros al sur de Sallent el río se encaja en materiales del Bartoniense-Priaboniense formados por rocas carbonatadas y detríticas

El área de estudio del presente trabajo se encuentra en la Depresión del Ebro. La Depresión del Ebro se formó por la convergencia de la placa Ibérica con la placa Euroasiática. En el Eoceno Inferior, Birrieciense-Priaboniense inferior, la cuenca era una fundición de dirección NW-SE conectada con el mar por su vértice NW con el Golfo de Vizcaya. En este ambiente marino se depositaron en la cuenca calizas de plataforma y las margas de Igualada. La convergencia de las dos placas causó el levantamiento de los Pirineos y el cierre de la conexión con el Atlántico, quedando una cuenca confinada entre los Pirineos hacia el norte y el macizo del Ebro hacia el sur. (Puigdefábregas y Souquet 1986; Cendón et al. 2003). La disminución gradual de la aportación de agua

oceánica durante el Eoceno superior produjo la transición de las condiciones marinas en continentales dando lugar a la formación de evaporitas.

El estas condiciones transaccionales en la Depresión del Ebro se desarrollaron dos subcuencas, la catalana al este y la navarra en el oeste, con importantes secuencias evaporíticas (Taberner et al. 2000; Cendón et al. 2003). Esta secuencia de evaporitas formada constituye la Formación Cardona, que constituye los materiales más antiguos de la zona, únicamente aflora en Cardona y se encuentra muy cerca de la superficie en un área muy pequeña en el núcleo del anticlinal de Santa Maria d'Oló (IGME 1975). La Formación Cardona consta de cuatro unidades (Pueyo 1975), que de base a techo son:

- (1) Unidad de Anhidrita basalto
- (2) Unidad Inferior de Halita
- (3) Unidad potásica, formada por Silvita + Halita en la base y Carnalita + Halita en la parte superior
- (4) Unidad Superior de Halita.

Desde los márgenes hacia el centro la cuenca ésta está formada por areniscas deltáicos y margas, carbonatos de arrecife como plataforma, carbonatos estromatolíticos, una franja de yeso y una zona central de cloruros. La edad de esta Formación evaporíticas corresponde al Priabonense medio superior y la potencia aumenta hacia el norte siendo cerca de Avinyò alrededor de 140m (IGME, 1975). Sobre la unidad superior de Alita se encuentra la formación Sanhauja formado por margas y limolitas grises con yesos diseminados o en forma de horizontes. Sobre se forman areniscas intercalados con margas.

Encima de este complejo se encuentra la Formación Artés, constituida por margas y limolitas carbonatadas de diversas coloraciones con un contenido elevado de nódulos de yeso, principalmente en la parte inferior, y diseminado o rellenando fracturas en las partes superiores. También se encuentran areniscas y calizas oqueroses. Encima de ésta se encuentra en Formación Solsona. La base de ésta está constituida por margas, calizas y areniscas grises con yeso cerca del Llobregat. (Alfonso y Monterde, 2011). Desde el punto tectónico cabe mencionar el anticlinal de Santa María de Oló que nos acerca los materiales de la Formación Cardona y Sanhauja y la falla del Yeso en dirección WE que converge con el anticlinal de Santa Maria d'Oló.

4. Metodología y técnicas analíticas

Las muestras fueron recogidas entre junio de 2011 y diciembre de 2012. Para determinar la zona de estudio se consultaron trabajos anteriores (ver antecedentes) y se observó que la zona menos caracterizada se encontraba en la parte oriental del río Llobregat. Durante las campañas de muestreo se recogieron aguas, yesos y eflorescencias y fertilizantes.

Por lo que respecta a las muestra de agua estas debían tener una conductividad superior a 1000 μ S/cm. En la recogida de aguas también se tomaron cinco muestras de yesos y eflorescencias. Se tomó una muestra de yeso en Ódena para poder contrastar con los valores de los autores.

Se ha obtenido un total de 7 muestras de fertilizantes de las dos cooperativas que, mayoritariamente, abastecen a los agricultores de la zona.

Previamente al análisis isotópico se acidifica la muestra a pH 2 y se lleva a ebullición para eliminar los carbonatos presentes. Se precipitan todos los sulfatos añadiendo cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en exceso. La eliminación de los carbonatos evitará la formación de carbonato de bario $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$. Se filtra la muestra con filtros de $0.45\mu\text{m}$ y se elimina toda el agua en la estufa a 50°C .

Para la determinación isotópica del azufre se utiliza un espectrómetro de masas de relación isotópica (EA-IRMS) Carlo Erba 1108 y para la determinación isotópica del oxígeno se utiliza un analizador elemental termoquímico Thermo Quest Finnigan. Ambos acoplados a un espectrómetro de masas de relación isotópica Delta C Finnigan MAT.

Los resultados se expresan en ‰ en relación a la triolita del Cañón del Diablo (CDT) para el azufre y al Vienna-Mean Ocean Water, S-MOW para el oxígeno. Para el cálculo de la recta de calibración fueron utilizados patrones internacionales e internos. Todas las muestras fueron preparadas y analizadas en los laboratorios del Servicio Científicotécnicos de la Universidad de Barcelona (UB).

5. Resultados

Las muestras de agua procedentes de los cursos fluviales, arroyos, torrentes y surgencias de la cuenca del Llobregat se sitúan entre $-3,4$ y $+19,0$ ‰ de $\delta^{34}\text{S}$ y entre $+6,0$ y $+15,9$ ‰ para la $\delta^{18}\text{O}$ (Tabla 5.1). Estos valores coinciden los presentados por Otero et al. (2008) aunque las muestras de Mastosquer (LI-5) y Caseta del Gener (LI-6) tienen valores de $\delta^{34}\text{S}$ ligeramente inferiores. Los valores obtenidos por los la muestra sulfatos de las aguas del Plan del Saüc (LI-13) son muy dispares.

Tabla 5. 1 Valores isotópicos de aguas superficiales

MUESTRA	LOCALIZACIÓN	MUNICIPIO	TIPO	ISÓTOPOS	
				$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}$
LL-1	Cal Rata	Navàs	Agua	+14,2	+7,3
LL-2	Balsareny	Balsareny	Agua	+14,5	+6,6
LL-3	Riera de Conangle	Sallent	Agua	+12,7	+7,7
LL-4	Vilaforns	Sallent	Agua	+12,9	+6,7
LL-5	El Mastosquer	Balsareny	Agua	+14,2	+0,6
LL-6	Caseta del Gener	Balsareny	Agua	+14,6	+2,3
LL-7	Riera del Mujal	Balsareny	Agua	+15,9	+4,5
LL-13	Plans del Saüc	Balsareny	Agua	+6,8	-3,4
LL-8	Riera de la Roqueta	Balsareny	Agua	+6,0	+8,9
LL-20	Sallent cinta	Sallent	Agua	-	+8,8
LL-18	Deixalleria Sallent	Sallent	Agua	-	+19,0
LL-21	Torrent de Soldevila	Sallent	Agua	-	+4,3
LL-22	Cabrianes	Cabrianes	Agua	-	+12,4
LL-19	Surgència Sallent	Sallent	Surgencia	-	+16,7

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ para aguas subterráneas se encuentran entre +2,3 y +8,9 ‰ (Tabla 5.2). La muestra de yeso obtenida en Balsareny (LL-16) presenta valores del mismo orden que aparece en Cendón et al. (2003) para la formación Sanhauja- Artés. En cuanto al yeso de Ódena da un valor de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ superior que el de la formación Sanhauja Artés. Los resultados de oxígeno y azufre de las muestras de eflorescencias sulfatadas presentan valores más bajos que el yeso y similares a los de las aguas, siendo para el $\delta^{34}\text{S}$ próximos al 4 ‰ y para la $\delta^{18}\text{O}$ de 15 ‰ (Tabla 5.3).

Tabla 5. 2 Valores isotópicos de aguas subterráneas

MUESTRA	LOCALITZACIÓ	MUNICIPIO	TIPO	ISÓTOPOS	
				$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}$
LL-23	Granota	Puig-reig	Agua	-	+8,5
LL-24	Balsareny C	Balsareny	Agua	-	+2,3
LL-25	Balsareny D	Balsareny	Agua	-	+4,3
LL-26	Vinya	Balsareny	Agua	-	+6,3
LL-27	Pou Cabrianes	Cabrianes	Agua	-	+9,4
LL-28	Granota Merola	Riera Puig-reig	Agua	-	+8,9

Tabla 5. 3 Valores isotópicos de yesos y eflorescencias

MUESTRA	MUNICIPIO	TIPO	ISÓTOPOS	
			$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}$
LL-11	Balsareny	Eflorescencia	+15,0	+3,7
LL-12	Balsareny	Eflorescencia	+14,7	+2,8
LL-15	Ódena	Eflorescencia	+16,4	+5,2
LL-16	Balsareny	Yeso	+13,9	+17,0
LL-10	Ódena	Yeso	+16,0	+22,5

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ para los fertilizantes son entre +0,2 y +11,9 ‰. Cabe destacar que la mitad de las muestras dan valores inferiores a +0,5 ‰ (Tabla 5.4). En cuanto al oxígeno los valores oscilan entre los +9,3 y +21,7 ‰.

Tabla 5. 4 Valores isotópicos de fertilizantes

MUESTRA	TIPO	ISÓTOPOS	
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}$
LL-9	NPK	+9,3	+11,9
LL-14	24 % N	+8,8	+4,6
LL-17	FeSO ₄	+21,7	+0,4
LL-31	21%S	-	+7,9
LL-29	NPK	-	+0,2
LL-30	FeSO ₄	-	+0,6

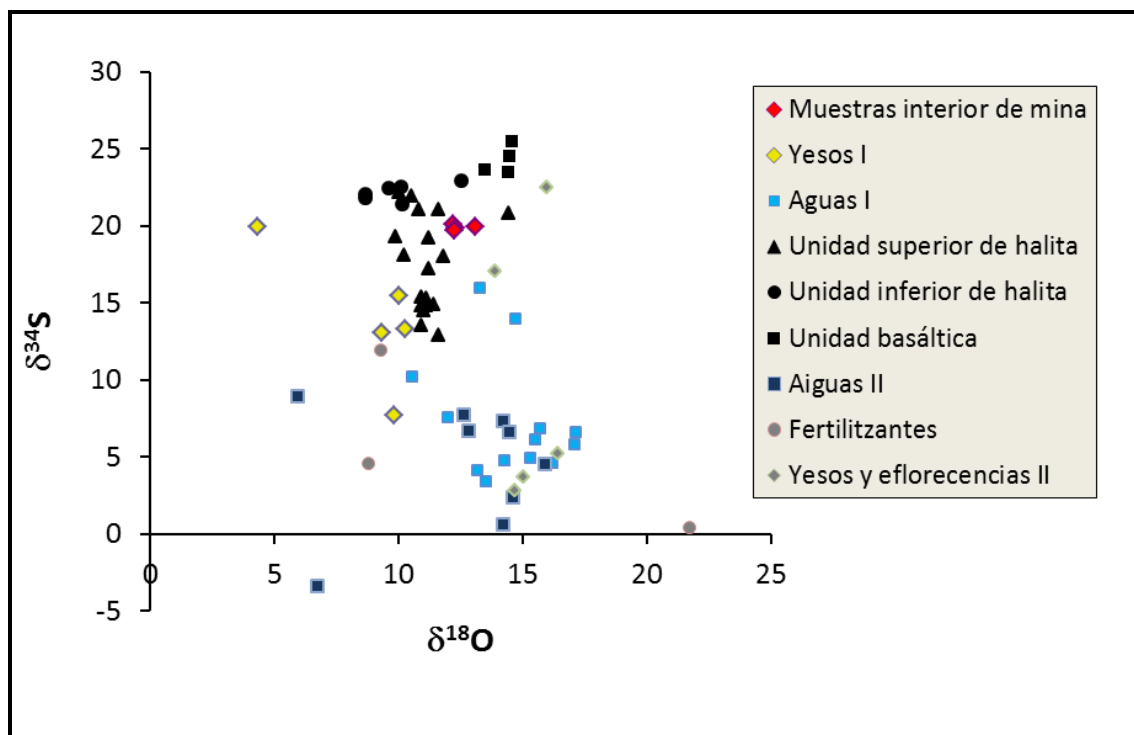


Figura 5.1 Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ (‰) y $\delta^{34}\text{S}$ (‰) de las muestras analizadas. (En negro valores de las unidades superior e inferior de halita los materiales evaporíticos de la comarca (Taberner et al., 2000; Cendón et al., 2003). En amarillo y azul materiales analizados en la zona de Santa. Maria de Oló y en rojos valor para los materiales en el interior de la mina (Alfonso y Monterde, 2011). En gris los resultados de yesos, eflorescencias y fertilizantes y azul oscuro los resultados obtenidos en los análisis de aguas.

6. Discusions

Hay que tener en cuenta los valores de azufre y oxígeno propuestos por autores que han estudiado los materiales que afloran en los cursos fluviales de esta zona. Cendón (2003) ha obtenido unos valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre +23 y +25,5 ‰ y +10 y +13 para el $\delta^{18}\text{O}$ para la anhidrita basal. La composición isotópica de oxígeno $\delta^{18}\text{O}$ para la unidad inferior de Halita es de +9 a +12,5 ‰ y por el azufre $\delta^{34}\text{S}$ entre +21 y +23 ‰. La unidad superior de Halita tiene una composición isotópica de oxígeno $\delta^{18}\text{O}$ de +10 a +12 ‰ y entre +14 y +22 ‰ para el azufre $\delta^{34}\text{S}$ (Taberner et al., 2000). Los nódulos de anhidrita del complejo de Sanahuja tienen valores comprendidos entre +14,6 y +18,9 ‰ para el $\delta^{34}\text{S}$ y entre +9,5 y +15,1 ‰ para el $\delta^{18}\text{O}$. (Cendón et al., 2003) (Figura 6.1).

En la muestra de yeso de Òdena los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$, +22,5 ‰ y +16,0 ‰, son ligeramente superiores a los valores de la formación Sanahuja-Artés. Taberner (2000) da valores entre +21,9 y +20,8 ‰ para el $\delta^{34}\text{S}$ y +12,9 y +11,4 ‰ para el $\delta^{18}\text{O}$. Los valores obtenidos en la muestra son ligeramente superiores.

En el transcurso de las aguas se produce una disolución de los materiales por donde circula. En el caso de los yesos se disolverían manteniendo la misma composición isotópica. Por tanto habría que esperar que los resultados de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del agua se aproximaran a los valores de los yesos. Aunque los valores de oxígeno $\delta^{18}\text{O}$, excepto en las muestras Ll-13 y Ll-8, se aproximan a los valores de los yesos de la Formación Sanahuja los valores del azufre $\delta^{34}\text{S}$ disminuyen notablemente (Figura 5.1). Esto nos indica que los yesos no son la fuente principal de aportación de azufre. La disminución de la

- Una aportación de sulfato por la oxidación de sulfuros.
- Aportación de sulfatos meteóricos.
- Aportación de sulfatos antrópicos $\delta^{34}\text{S}$ podrían ser debidos a tres causas principales:

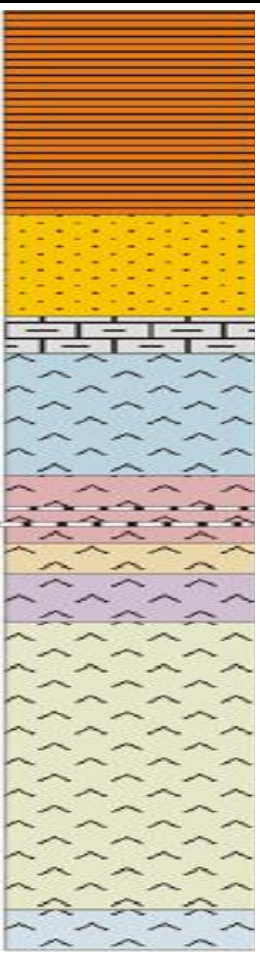
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
	Lutitas rojas		
	Areniscas	+9,5 a +15	+14,8 a +19
	Margas		
	Unidad superior de Halita	+10 a +12	+14 a +22
	Unidad potásica		
	Unidad inferior de Halita	+9 a +12,5	+21 a +23
	Unidad Anhidrita basalto	+10 a +13	+23 a +25,5

Figura 6.1 Composición isotópica de los materiales de la cuenca potásica catalana (Ayora et al., 1995; Taberner et al., 2000; Cendón et al., 2003)

Los materiales que encontramos en la zona de estudio no presentan cantidades significativas de sulfuros por lo descartaremos una contribución importante. Aunque los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en aguas meteóricas son muy bajos, la baja concentración en sulfatos no puede hacer disminuir tanto los valores de azufre y oxígeno de las aguas fluviales. Por lo tanto esta hipótesis queda descartada.

Por tanto la única causa posible que nos resta es el origen antrópico. Rovira (2008) señala la minera y los fertilizantes agrícolas como la fuente principal de esta

aportación. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ son del orden de los materiales explotados por la minería, pero los valores de $\delta^{34}\text{S}$ difieren del orden de un 10 ‰. Por tanto se descarta el origen minero como fuente principal de la contaminación antrópica de sulfatos. Las aguas subterráneas de pozos mantienen los valores, por lo tanto podemos hablar del mismo origen.

Para las muestras de fertilizantes se han obtenido valores de $\delta^{34}\text{S}$ que oscilan entre +0 y +11,9 ‰. Estos valores coinciden con los valores obtenidos en las muestras de agua. Por lo tanto los fertilizantes son la principal aportación de sulfatos en las aguas. Rovira (2008) También propone a los fertilizantes como fuente importante de sulfato en las aguas del Llobregat. Por lo que respecta a las eflorescencias, éstas provienen de la precipitación del sulfato disuelto en las aguas circulante y, como era de esperar, presentan una composición isotópica similar a la de las aguas de las que provienen. La composición isotópica del arroyo de la Codina presenta unos valores que no se ajusta con ninguno de los orígenes explicados anteriormente. Una posible hipótesis sería una aportación antrópica de tipo urbana ya que el colector llega después de atravesar Balsareny y el polígono de la Coromina. En cuanto a la composición de los Planes del Saüc con valores de $\delta^{34}\text{S}$ de -3,4 ‰ y $\delta^{18}\text{O}$ de +6,8 ‰, son valores más bajos que los que se podrían esperar con los orígenes discutidos previamente. Una posible explicación sería la de que este sulfato hubiera formado a partir de la oxidación de sulfuros. Aunque en superficie no abundan los sulfuros, estos podrían encontrarse a una cierta profundidad.

Un punto singular que hay que analizar con detenimiento se trata de la surgencia de agua de Sallent (L1-19). El valor isotópico de $\delta^{34}\text{S}$ se encuentra dentro de los valores de la unidad superior de halita que propone Cendón et. al., (2003). Con este valor no se puede dar un origen único ya que podría ser de composición natural o una contaminación antrópica de la minería. Para diferenciar entre estos posibles orígenes debemos tener en cuenta los datos de los análisis químicos. El valor bajo en sodio indica que lo más probable es que se trate de una surgencia natural por el plano de la Falla del Yeso ya que si el origen fuera una filtración de las escorrentías de la escombrera la concentración de sodio debería ser elevada.

7. Conclusiones

Los valores obtenidos en el análisis isotópico de $\delta^{34}\text{S}$ los sulfatos disueltos en las aguas de la zona estudiada se encuentran entre -3,4 y +19 ‰ y para el oxígeno $\delta^{18}\text{O}$ entre +6,0 a +15,9 ‰. Este es inferior a los valores isotópicos de los sulfatos presentes en los materiales por los que transcurren las aguas de la zona.

La caracterización isotópica de los fertilizantes usados en los campos de cultivo de la zona de estudio indica que tienen un valor de $\delta^{34}\text{S}$ entre +0,2 y +11,9 ‰. Por tanto se interpreta que estos fertilizantes constituyen una fuente de contaminación de las aguas en los puntos con valores cercanos a los anteriores.

No se ha podido determinar el origen de la surgencia de Sallent pero los niveles bajos de sodio y los valores de $\delta^{34}\text{S}$ cercanos a la formación superior de Halita se pueden interpretar como una surgencia natural.

8. Bibliografía

- Alfonso, P., Monterde, E. (2011). Composición isotópica de azufre y oxígeno de sulfatos en aguas naturales y series evaporíticas de la comarca del Bages. Informe inédit, 30pp.
- Ayora, C., Taberner, C., Pierre, C., Pueyo, J.J. (1995). Modeling the sulfur and oxygen isotopic composition of sulfates through a halite –potash sequence: implications for the hydrological evolution of the Upper Eocene Southpyrenean Basin. *Geochim. Acta* 59, 1799-1808.
- Cendón, D., Ayora, C., Pueyo, J.J. Taberner, C. (2003). The geochemical evolution of the Catalan potash subbasin, South Pyrenean foreland basin (Spain). *Chemical Geology* 200, 339-357.
- Hubbard, C., Black, S., Coleman, M. (2009). Aqueous geochemistry and oxygen isotope compositions of acid mine drainage from the Río Tinto, SW Spain, highlight inconsistencies in current models, 321-333.
- IGME (1975). Mapa Geológico de España, e 1:50.000. Full 331, Puig-reig.
- IGME (1975). Mapa Geológico de España, e 1:50.000. Full 363, Manresa.
- Otero, N., Soler, A. (2002). Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain), 3989-4000.
- Otero, N., Soler, A. (2003). Stable isotopes of dissolved sulphate as tracers of the origin of groundwater salinization in the Llobregat River (NE Spain). Extended Synopsis of the International Symposium on Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management, IAEA, Vienna, 2003.190-191.
- Otero, N., Soler, A., Canals, A. (2008). Controls of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Applied Geochemistry* 23, 1166-1185.
- Pawellek, F., Frauenstein, F., Veizer, J. (2002). Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3839-3854.
- Pueyo, J.J. (1975). Estudio petrológico y geoquímico de los yacimientos potásicos de Cardona, Suria, Sallent y Balsareny (Barcelona, España). Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona.
- Puigdefàbregas, C., Souquet O. (1986). Tecto-sedimentary cycles and depositional sequences of the Mesozoic and Tertiary of the Pyrenees. *Tectonophysics*, 129, 173-203.
- Robinson, B. (1996). Discrimination of sulfur sources in pristine and polluted New Zealand river catchments using stable isotopes, 305-319.
- Rovira, M. (2008). La conca salina del Bages y la qualitat de l'aigua del Llobregat. Tesis Doctoral. EPSEM, UPC.
- Taberner, C., Cendón, D.I., Pueyo, J.J., Ayora, C. (2000). The use of environmental markers to distinguish marine vs. Continental deposition and to quantify the significance of recycling in evaporite basins. *Sediment. Geol.* 137 (3-4), 213-240.
- Terrado, M., Barceló, D., Tauler, R. (2006). Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems, 691-704.
- Tuttle, M., Breit, G., Cozzarelli, I. (2009). Processes affecting $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA, *Geol.* 265, 455-467.

