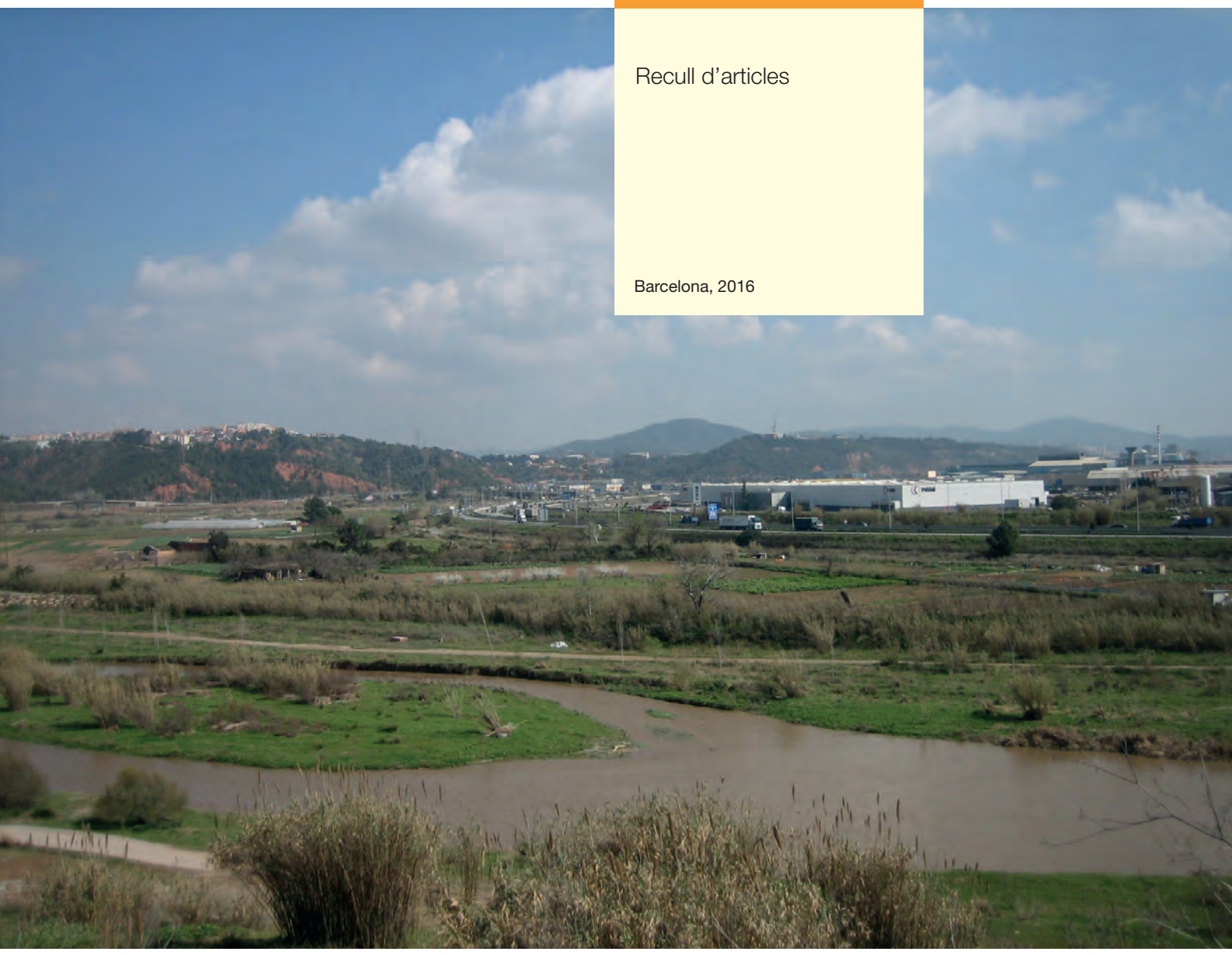
5 Monografies tècniques

Geoquímica ambiental a Catalunya

Recull d'articles

Barcelona, 2016



ICGC
Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya

Generalitat de Catalunya
Departament de Territori i Sostenibilitat

Geoquímica ambiental a Catalunya

5 Monografies tècniques

Geoquímica ambiental a Catalunya

Recull d'articles

Barcelona
2016

ICGC
Institut
Cartogràfic i Geològic
de Catalunya

Generalitat de Catalunya
Departament de Territori
i Sostenibilitat

BIBLIOTECA DE CATALUNYA - DADES CIP

Geoquímica ambiental a Catalunya : recull d'articles – (Monografies tècniques ; 5)
Referències bibliogràfiques
ISBN 9788439394716
I. Vilà Planella, Miquel, ed. II. Herms Canellas, Ignasi, ed. III. Cirés Fortuny, Jordi, ed. IV. Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya V. Catalunya. Departament de Territori i Sostenibilitat VI.
Col·lecció: Monografies tècniques (Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya) ; 5
1. Geoquímica ambiental – Catalunya
550.4:502/504(460.23)(082)

Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya
Jaume Miranda i Canals, Director General
Antoni Roca i Adrover, Subdirector de Geofísica i Sismologia
Joan Palau i Ramírez, Subdirector de Geologia i Geotècnia

Coordinació científica i tècnica
Miquel Vilà Planella
Ignasi Herms Canellas
Jordi Cirés Fortuny
Àrea de Geologia i Recursos
Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya

Preimpressió:
Institut Catogràfic i Geològic de Catalunya

Impressió:
Fotoletra SA

Coberta: Vista de la plana fluvial del riu Llobregat a l'àmbit de Sant Andreu de la Barca. En aquesta zona periurbana s'observa que el paisatge està fortament antropitzat a conseqüència del desenvolupament de diferents activitats relacionades amb la indústria, les comunicacions, l'habitatge o l'agricultura. Des d'un punt de vista químic, aquestes activitats condicionen la qualitat del medi i la geoquímica ambiental és una eina que en ens pot ajudar a fer-lo sostenible.

Referència bibliogràfica del conjunt de l'obra:
Vilà, M., Herms, I, Cirés J. (Eds.) 2016. *Geoquímica ambiental a Catalunya. Recull d'articles.* Monografies tècniques de l'Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, núm. 5, 296 pp.

Referència bibliogràfica d'un article:
Fernández-Turiel, J., Rejas, M., Rodríguez-González, A., Lobo, A., 2016. Geoquímica dels sediments de la xarxa de drenatge del riu Garona a la Val d'Aran. A: Vilà, M., Herms, I., Cirés J., (Eds.) 2016. *Geoquímica ambiental a Catalunya. Recull d'articles.* Monografies tècniques de l'Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, núm. 5, art. 5, 296 pp.

Avís d'exempció de responsabilitat:
El contingut dels articles, així com les afirmacions i les conclusions que se'n deriven són responsabilitat dels autors. En cap cas reflecteix la posició oficial de l'Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya.

Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, 2016

Els articles 1, 8, 9, 10 i 18 inclouen figures i taules reimpreses de revistes científiques que estan sotmeses a les condicions de *Copyright*.

1a edició: desembre 2016

D.L.: B. 23 104-2016
ISBN: 978-84-393-9471-6

Índex

Pròleg 11
Jaume Miranda

Introducció 13
Miquel Vilà, Ignasi Herms, Jordi Cirés

1. **L'efecte de l'augment de les concentracions de CO_2 en la mobilitat de metalls traça** 17
   Jordi Bruno, Lara Duro, Mireia Grivé, Joan de Pablo, Ignasi Casas

2. **Distribució d'elements traça en sòls superficials de Catalunya: valors de fons i referència i relació amb la geologia regional** 25
   Xavier Martínez-Lladó, Miquel Vilà, Vicens Martí, Miquel Rovira, Joan de Pablo

3. **Alguns indicadors de la qualitat dels sòls de Catalunya** 45
   Emilio Ascaso, Marc Vicens, Patricia López, Ignasi Herms

4. **Contingut, distribució i biodisponibilitat d'elements traça als sòls de Catalunya: alguns exemples** 61
   Núria Roca, Jaume Bech

5. **Geoquímica dels sediments de la xarxa de drenatge del riu Garona a la Val d'Aran** 73
   José Luis Fernández-Turiel, Marta Rejas, Alejandro Rodríguez-González, Agustín Lobo

6. **Composició isotòpica de l'oxigen ($^{18}O/^{16}O$) en els feldspats i el quars dels granitoides hercinians: Guilleries-Montseny i Pirineus Orientals** 83
   Carles Fàbrega, David Parcerisa, David Gòmez-Gras, Anna Travé, Christine Franke, Andrey Gurenko

7. **Fluor a les aigües superficials del massís del Montseny-Guilleries** 97
   Xavier Font, Andrés Navarro, Jordi Cirés, Manuel Viladevall

8. **Geoquímica de l'arsènic al sistema geotèrmic de Caldes de Malavella** 109
   Àngels Piqué, Fidel Grandia, Àngels Canals

9. **Identificació de fluxos subterranis regionals en la recàrrega d'aqüífers en depressions tectòniques mitjançant l'ús de dades geoquímiques: el cas de la Selva (Girona)** 125
   Anna Menció, Albert Folch, Josep Mas-Pla

10. **Variabilitat geoquímica del substrat de la conca del riu Congost** 143
    Miquel Vilà, Xavier Martínez-Lladó

11. **Caracterització de les anomalies geoquímiques dels sòls i les aigües subterrànies de la zona central de la conca del riu Besòs** 161
    Andrés Navarro, Xavier Font

12. Hidroquímica i contaminació dels aqüífers urbans de l'àrea de Barcelona 173
Enric Vázquez-Suñé, Rotman Criollo, Isabel Tubau, Anna Jurado, Isabel Anson, Albert Soler, Jesús Carrera, María José Chesa, Silvia Burdons, Ramón Arandes, Mireia Iglesias

13. Anàlisi isotòpica de compostos específics per a controlar l'atenuació induïda en aigües subterrànies contaminades per fonts puntuals 187
Carme Audí-Miró, Clara Torrentó, Mònica Rosell, Neus Otero, Jordi Palau, Massimo Marchesi, Albert Soler

14. La geoquímica multiisotòpica com a eina de control de l'origen i l'atenuació natural o induïda de la contaminació per nitrats a les aigües subterrànies 197
Roger Puig, Neus Otero, Clara Torrentó, Georgina Vidal-Gavilán, Raúl Carrey, Paula Rodríguez-Escales, Anna Menció, Albert Folch, Joan Bach, Josep Mas-Pla, Albert Soler

15. Geoquímica orgànica ambiental de sistemes aquàtics a Catalunya 207
Josep Basas-Jaumandreu, Francesc Xavier de las Heras

16. Geoquímica de sòls i aigües en l'àmbit dels projectes de dipòsits controlats 217
Fidel Ribera

17. Caracterització geoquímica i assajos de fitoremediació dels sediments de la desembocadura del Llobregat 225
Amparo Cortés, Daniel Fernández

18. Plantes acumuladores de metalls i metal·loides als sòls de mines de Catalunya: alguns estudis 235
Núria Roca, Jaume Bech

19. Geoquímica ambiental de la zona minera d'Anglès (Osor-Bonmatí): caracterització de sòls, residus i aigües contaminades 247
Andrés Navarro, Xavier Font, Manuel Viladevall

20. Caracterització geoquímica dels llots de flotació i dels lixiviats de les Mines de Cierco, Alta Ribagorça: implicacions ambientals 257
Jordi Pinyol, Albert Soler

21. L'ús de la geoquímica en la restauració de l'impacte ambiental de la mineria de potasses: el cas del runam de Vilafruns 277
Jordi Palau, Neus Otero, Fidel Ribera, Helena Dorca, Roger Puig, Roberto Espinola, Albert Soler

22. L'evolució dels residus radioactius en un emmagatzematge geològic profund: què podem aprendre de l'estudi dels anàlegs naturals? 287
Ignasi Casas, Lara Duro, Jordi Bruno, Joan de Pablo

Autors

Isabel Anson	GHS, Institute of Environmental Assessment & Water Research (IDAEA-CSIC), c/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona
Ramón Arandes	Barcelona Cicle de l'Aigua SA (BCASA), c/ Acer 16, 08038 Barcelona
Emilio Ascaso	Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, Àrea de Geologia i Recursos, Parc de Montjuïc, Barcelona 08038
Carme Audí-Miró	Grup de Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids. Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències de la Terra, c/ Marti i Franques s/n, 08028 Barcelona
Joan Bach	Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals (ICTA), Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès
Josep Basas-Jaumandreu	Departament d'Enginyeria Minera, Industrial i TIC, Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Bases de Manresa 61-73, 08242 Manresa
Jaume Bech	Departament de Biologia Vegetal, Facultat de Biologia, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 643, 08028 Barcelona
Jordi Bruno	Amphos 21 Consulting SL, Passeig de Garcia i Fària 49-51, 08019 Barcelona
Sílvia Burdons	Barcelona Cicle de l'Aigua SA (BCASA), c/ Acer 16, 08038 Barcelona
Àngels Canals	Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències de la Terra, c/ Marti i Franques s/n, 08028 Barcelona
Jesús Carrera	GHS, Institute of Environmental Assessment & Water Research (IDAEA-CSIC), c/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona
Raúl Carrey	Grup de Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids. Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències de la Terra, c/ Marti i Franques s/n, 08028 Barcelona
Ignasi Casas	Departament d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona
María José Chesa	Barcelona Cicle de l'Aigua SA (BCASA), c/ Acer 16, 08038 Barcelona
Jordi Cirés	Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, Àrea de Geologia i Recursos, Parc de Montjuïc, 08038 Barcelona
Amparo Cortés	S.D. Edafologia, Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació, Universitat de Barcelona, c/ Joan XXIII s/n, 08028 Barcelona
Rotman Criollo	GHS, Institute of Environmental Assessment & Water Research (IDAEA-CSIC), c/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona
Joan de Pablo	Departament d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona
Francesc Xavier de las Heras	Departament d'Enginyeria Minera, Industrial i TIC, Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Bases de Manresa 61-73, 08242 Manresa
Helena Dorca	Fundación Centro Internacional de Hidrología Subterránea (FCIHS), Provença 102, 08029 Barcelona
Lara Duro	Amphos 21 Consulting SL, Passeig de Garcia i Fària 49-51, 08019 Barcelona
Roberto Espinola	Agencia Catalana de l'Aigua (ACA), c/ Provença 204-208, 08036 Barcelona
Carles Fàbrega	Departament d'Enginyeria Minera, Industrial i TIC, Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Bases de Manresa 61-73, 08242 Manresa

Daniel Fernández	Geòleg independent, c/ Fèlix Amat 3 esc. c 3er-2a, 08030 Barcelona
José Luis Fernández-Turiel	Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (ICTJA-CSIC), c/ Solé i Sabarís s/n, 08028 Barcelona
Albert Folch	Grup d'Hidrologia Subterrània, Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental, Universitat Politècnica de Catalunya-Barcelona Tech, 08034 Barcelona
Xavier Font	Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències de la Terra, c/ Marti i Franques s/n, 08028 Barcelona
Christine Franke	Mines ParisTech, Geosciences, 35 rue St. Honoré, 77305 Fontainebleau, França
David Gòmez-Gras	Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB, 08193 Bellaterra
Fidel Grandia	Amphos 21 Consulting SL, Passeig de Garcia i Fària 49-51, 08019 Barcelona
Mireia Grivé	Amphos 21 Consulting SL, Passeig de Garcia i Fària 49-51, 08019 Barcelona
Andrey Gurenko	Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, UMR 7358, Université de Lorraine, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, França
Ignasi Herms	Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, Àrea de Geologia i Recursos, Parc de Montjuïc, 08038 Barcelona
Mireia Iglesias	Agència Catalana de l'Aigua (ACA), Provença 204-208, 08036 Barcelona
Anna Jurado	GHS, Institute of Environmental Assessment & Water Research (IDAEA-CSIC), c/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona
Agustín Lobo	Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (ICTJA-CSIC), c/ Solé i Sabarís s/n, 08028 Barcelona
Patricia López	Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, Àrea de Geologia i Resursos, Parc de Montjuïc, 08038 Barcelona
Massimo Marchesi	Politecnico di Milano, Department of Civil and Environmental Engineering, Piazza Leonardo da Vinci, 20133 Milano, Itàlia
Vicenç Martí	Departament d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona
Xavier Martínez-Lladó	Àrea de Tecnologia Ambiental, Fundació CTM Centre Tecnològic, Plaça de la Ciència 2, 08243 Manresa
Josep Mas-Pla	Grup de Recerca en Geologia Aplicada i Ambiental (GAiA), Centre de Geologia i Cartografia Ambiental (Geocamb), Departament de Ciències Ambientals, Universitat de Girona, 17071 Girona.
Anna Menció	Grup de Recerca en Geologia Aplicada i Ambiental (GAiA), Centre de Geologia i Cartografia Ambiental (Geocamb), Departament de Ciències Ambientals, Universitat de Girona, 17071 Girona
Andrés Navarro	Departament de Mecànica de Fluids (ETSEIAT), Universitat Politècnica de Catalunya, c/ Colón 7-11, 08222 Terrassa
Neus Otero	Grup de Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids. Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències de la Terra, c/ Marti i Franques s/n, 08028 Barcelona
Jordi Palau	Grup de Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids. Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències de la Terra, c/ Marti i Franques s/n, 08028 Barcelona
David Parcerisa	Departament d'Enginyeria Minera, Industrial i TIC, Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Bases de Manresa 61-73, 08242 Manresa
Jordi Pinyol	Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, Unitat de Prevenció de Riscos Geològics, Parc de Montjuïc, 08038 Barcelona
Àngels Piqué	Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències de la Terra, c/ Marti i Franques s/n, 08028 Barcelona

caused by nitrates from agricultural sources (Nitrate Directive). Official Journal of the European Communities, OJ L 375.

EC (European Communities), (2000): *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy (Water Framework Directive).* Official Journal of the European Communities, OJ L 327.

Folch, A., Menció, A., Puig, R., Soler, A., Mas-Pla, J., (2011): *Groundwater development effects on different scale hydrogeological systems using head, hydrochemical and isotopic data and implications for water resources management: The Selva basin (NE Spain).* Journal of Hydrology, 403: 83-102.

Fukada, T., Hiscock, K., Dennis, P.F., Grischek, T., (2003): *A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site.* Water Research, 37: 3070-3078.

Mariotti, A., Germon, J.C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, P., (1981): *Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles, illustration for the denitrification and nitrification processes.* Plant and Soil, 62: 413-430.

Menció, A., Mas-Pla, J., Otero N., Soler, A., (2011): *Nitrate as a tracer of groundwater flow in a fractured multilayered aquifer.* Hydrological Sciences Journal, 56: 108-122.

McIlvin, M.R., Altabet, M.A., (2005): *Chemical conversion of nitrate and nitrite oxide for nitrogen and oxygen isotope analysis in freshwater and seawater.* Analytical Chemistry, 77: 5589-5595.

Nolan, B. T., Hitt, K. J., (2006): *Vulnerability of shallow groundwater and drinking-water wells to nitrate in the United States.* Environmental Science and Technology, 40: 7834-7840.

Otero, N., Soler, A., Canals, A., (2008): *Controls of $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ in dissolved sulphate: Learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain).* Applied Geochemistry, 23: 1166-1185.

Otero, N., Torrentó, C., Soler, A., Menció, A., Mas-Pla, J., (2009): *Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: the case of Plana de Vic (Osona, Spain).* Agriculture, Ecosystems & Environment, 133: 103-113.

Puig, R., Folch, A., Menció, A., Soler, A., Mas-Pla, J., (2013): *Multi-isotopic study (^{15}N, ^{34}S, ^{18}O, ^{13}C) to identify processes affecting nitrate and sulfate in response to local and regional groundwater mixing in a large-scale flow system.* Applied Geochemistry, 32: 129-141.

Puig, R., (2014): *Multi-isotopic and statistical approaches to trace nitrate pollution sources and assess natural attenuation in groundwater: examples from nitrate vulnerable zones in Catalonia (NE Spain).* Tesi doctoral. Universitat de Barcelona.

Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N., Bemment, C.D., (2008): *Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes.* Water Research, 42: 4215-4232.

Rodríguez-Escales, P., van Breukelen, B.M., Vidal-Gavilan, G., Soler, A., Folch, A., (2014): *Integrated modeling of biogeochemical reactions and associated isotope fractionations at batch scale: A tool to monitor enhanced biodenitrification applications.* Chemical Geology 365: 20-29.

Schwientek, M., Einsiedl, F., Stichler, W., Stögbauer, A., Strauss, H., Maloszewski, P., (2008): *Evidence for denitrification regulated by pyrite oxidation in a heterogeneous porous groundwater system.* Chemical Geology, 255: 60-67.

Seiler, R. L., (2005): *Combined use of ^{15}N and ^{18}O of nitrate and ^{11}B to evaluate nitrate contamination in groundwater.* Applied Geochemistry, 20: 1626-1636.

Silva, S.R., Kendall, C., Wilkison, D.H., Ziegler, A.C., Chang, C.C.Y., Avanzino, R.J., (2000): *A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios.* Journal of Hydrology, 228: 22-36.

Sigman, D.M., Casciotti, K.L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., Böhlke, J.K., (2001): *A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater.* Analytical Chemistry, 73: 4145-4153.

Torrentó, C.; Cama, J.; Urmeneta, J.; Otero, N.; Soler, A., (2010): *Denitrification of groundwater with pyrite and Thiobacillus Denitrificans.* Chemical Geology, 278: 80-91.

Torrentó, C., Urmeneta, J., Otero, N., Soler, A., Viñas, M., Cama, J., (2011): *Enhanced denitrification in groundwater and sediments from a nitrate-contaminated aquifer after addition of pyrite.* Chemical Geology, 287: 90-101.

Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., Kasher, R., (1994): *Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater.* Environmental Science and Technology, 28: 1968-1974.

Vidal-Gavilan, G., Folch, A., Otero, N., Solanas, A.M., Soler, A., (2013): *Isotope characterization of an in situ biodenitrification pilot-test in a fractured aquifer.* Applied Geochemistry, 32: 153-163.

Vidal-Gavilan, G., Carrey, R., Solanas, A., Soler A., (2014): *Feeding strategies for groundwater enhanced biodenitrification in an alluvial aquifer: Chemical, microbial and isotope assessment of a 1D flow-through experiment.* Science of the Total Environment, 494–495: 241-251.

Vilanova, E., Mas-Pla, J., Menció, A., (2008): *Determinación de sistemas de flujo regionales y locales en las depresiones tectónicas del Baix Empordà y La Selva (NE de España) en base a datos hidroquímicos e isotópicos.* Boletín Geológico y Minero, 119: 51-62.

Vitòria, L., Otero, N., Canals, A., Soler, A., (2004): *Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C and Sr).* Environmental Science Technology, 38: 3254-3262.

Vitòria, L., Soler, A., Aravena, R., Canals, A., (2005): *Multi-isotopic approach ^{15}N, ^{13}C, ^{34}S, ^{18}O and D) for tracing agriculture contamination in groundwater (Maresme, NE Spain).* a: Environmental Chemistry (Eds. E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer and D. Robert). Springer-Verlag, Heidelberg, 43-56.

Vitòria, L., Soler, A., Canals, A., Otero, N., (2008): *Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: example of Osona (NE Spain).* Applied Geochemistry, 23: 3597-3611.

WHO, (2011): *Guidelines for drinking-water quality*- 4th ed., 541 pp. World Health Organization, Geneva.

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Ladouche, B., (2005): *Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis.* Environmental Science and Technology, 39: 539-548.

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Bronders, J., Tirez, K., Boeckx, P., (2013): *Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ and $\delta^{11}B$ triptych.* Isotopes in Environmental and Health Studies, 48: 1-19.

Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M., Boeckx, P., (2009): *Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater.* Water Research, 43: 1159-1170.

Article 15

Geoquímica orgànica ambiental de sistemes aquàtics a Catalunya

Josep Basas-Jaumandreu [1], Francesc Xavier de las Heras [1]*

Resum

En aquest treball es presenta la geoquímica orgànica dels sediments de quatre sistemes aquàtics, dos d'aigua dolça, amb sediments provinents d'estanys artificials de Castelldefels i Manresa i dos sediments d'ambients salabrosos, les rieres d'Horta d'Avinyó i la Ribera Salada de Cambrils d'Odèn. A fi d'estudiar a fons la geoquímica orgànica d'aquests sediments s'analitza la fracció orgànica soluble formada majoritàriament per lípids d'origen natural, però també de fonts antropogèniques, mitjançant la tècnica de la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (CG-EM). En cadascun dels 4 sistemes aquàtics estudiats s'hi identifiquen els biomarcadors principals a fi de poder associar-los a aportacions naturals (autòctones) tals com algues o bacteris (en els ambients salabrosos són biomarcadors de bacteris extremòfils) o bé al·lòctones com les plantes superiors. En aquest sentit també s'identifiquen aportacions d'origen antropogènic, com els contaminants provinents d'aportacions fecals o bé petrogèniques, aquestes habitualment provinents de combustibles fòssils o bé resultat de la seva combustió directa.

Paraules clau:
Medi aquàtic, salinitat, biomarcadors, aportació natural i antropogènica, geoquímica orgànica de sediments, CG-EM

Abstract: Environmental organic geochemistry of aquatic systems in Catalonia

In this paper, we present four water systems, two freshwater sediments belonging to artificial lakes coming from Castelldefels and Manresa. Also two sediments belonging to saline environments, e.g: streams such as Horta d'Avinyó and Ribera Salada from Cambrils (Odèn). In order to study thoroughly these sediments geochemical organic soluble organic fraction was analysed. It consists mostly of lipids from natural sources, but also from an anthropogenic origin. The used technique was gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). In each of the four studied water systems biomarkers have been identified in order to assign them to autochtonous natural inputs such as algae or bacteria (in salty environments are biomarkers of extremophile bacteria) or allochtonous higher plants. In this sense, we have also identified anthropogenic contributions, such as inputs from faecal contaminants or petrogenic pollutants coming directly from fossil fuels or their combustion products.

Keywords:
Aquatic systems, salinity, biomarkers, natural and anthropogenic contributions, organic geochemistry of sediments, GC-MS

Introducció

Els sistemes aquàtics recents incorporen als seus sediments compostos químics d'origen natural derivats del funcionament normal dels éssers vius que els colonitzen (autòctons) o bé els que han estat transportats des d'una altre sistema i que també s'anomenen al·lòctons (Killops i Killops, 2004). D'altra banda durant l'Holocè, però sobretot des de l'inici de l'era industrial, també s'hi afegiren molècules orgàniques resultants de l'activitat antropogènica, ja fossin derivades de la combustió, o bé xenobiòtics propis dels processos industrials, o d'altres activitats humanes.

[1] Departament d'Enginyeria Minera, Industrial i TIC, Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Bases de Manresa 61-73, 08242 Manresa
* heras@emrn.upc.edu

Figura 1. Mapa amb la localització dels 4 àmbits d'estudi: estanys artificials de Castelldefels i de Manresa i de la Riera d'Horta d'Avinyó i de les salines de Cambrils al Solsonès.

Els processos geoquímics, transformen, a mesura que transcorre el temps, i de manera més o menys intensa, l'estructura química dels compostos orgànics dipositats. La degradació depèn de les seves característiques físiques i químiques i de les del medi. Per exemple, quan s'estudien els contaminants orgànics, dins de la família dels esterols, el coprostanol és un biomarcador de contaminació fecal humana (Venkatesan i Kaplan, 1990; Sherwin *et al*., 1993). D'altres, més persistents, com els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs), s'associen a esdeveniments de vessament de combustibles fòssils o bé a la seva combustió incompleta. Finalment, molts compostos orgànics resultants dels processos de síntesi industrial, són contaminants tòxics.

En aquest treball es presenten 4 sistemes aquàtics, 2 d'aigua dolça, amb sediments provinents dels estanys artificials de Castelldefels i Manresa i 2 més, d'ambients salabrosos, que són la Riera d'Horta d'Avinyó i la Ribera Salada de Cambrils del Solsonès (Figura 1). Per tal d'estudiar la geoquímica orgànica d'aquests sediments s'analitza la fracció orgànica soluble formada majoritàriament per lípids d'origen natural, però també antropogènic, mitjançant la tècnica de CG-EM.

Metodologia

Les mostres de sediments, que foren sempre superficials, es recolliren, quan la profunditat de l'estany era massa gran per a permetre-hi un accés directe amb l'ajut d'una draga Van Veen. Es varen transportar al laboratori i es mantingueren congelades fins al moment de l'anàlisi. Les coordenades geogràfiques i l'elevació sobre el nivell del mar dels 4 llocs mostrejats són les següents:

– Estany de Castelldefels (Baix Llobregat): 41º16' 28,94" N; 1º 58' 57,79" E; -4 m.

– Llac del Parc de l'Agulla de Manresa (Bages): 41º44'5,77" N; 1º50'38,21" E; 278 m.

– Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages): 41º 50' 8,03" N; 1º 57' 38,88" E; 303 m.

– Salines de Cambrils del Solsonès (Solsonès): 42º 7' 56,74" N; 1º23' 32,85" E; 994 m.

S'aïllaren els lípids presents en 5 grams de cadascuna de les mostres de sediment mitjançant una extracció líquid/sòlid en continu durant 24 hores, utilitzant un aparell de tipus Söxhlet. Les mostres es col·locaren a l'interior d'un cartutx de cel·lulosa i s'extregueren amb 150 mL d'una mescla de dissolvents (pentà:diclorometà, 70:30 v/v). Per a la quantificació dels compostos s'utilitzà el mètode del patró intern (friedelina).

A fi de facilitar-ne la seva separació en columna es derivatitzaren els lípids utilitzant 250 µL de bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA) durant una hora a 70 ºC.

L'anàlisi mitjançant CG-EM es dugué a terme en un aparell Fisons Instruments MD 800 realitzant un escombrat de masses entre *m/z* 50 i 650 daltons, en mode d'impacte electrònic i amb una energia de 70 eV. S'injectà 1 µL de mostra a través del port injector a 275ºC utilitzant heli com a gas portador. L'aparell estava equipat amb una columna DB-5ms de 30 m de longitud, 0,25 mm de diàmetre intern i 0,25 µm de gruix. El programa de temperatures fou el següent: 1 minut a 40 ºC, després, de 40 ºC a 230 ºC a 20 ºC·min^{-1}, de 230 ºC a 300 ºC a 2 ºC·min^{-1} i finalment durant 40 minuts, es mantingué la temperatura del sistema a 300 ºC.

Resultats i discussió

Estany de laminació del Campus de Castelldefels

Aquest estany de laminació és un espai natural d'ambient deltaic que recull, a favor de pendent, l'aigua de la pluja, a través del sistema d'escolament superficial del Campus de Castelldefels (Baix Llobregat) de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC-BarcelonaTech) que s'inclou en l'anomenat Parc Mediterrani de la Tecnologia. És una zona humida urbanitzada a l'extrem sud de la qual hi ha el Delta del Llobregat i presenta unes característiques ambientals semblants a les dels aiguamolls i les zones humides (Torras *et al*., 2004). Les condicions fisicoquímiques de l'estany descrites a través dels paràmetres de conductivitat i pH presentaren uns valors de 3374 µS·cm^{-1} i 8,1 respectivament i són compatibles amb la influència i intrusió marines que experimenta l'estany.

El compost orgànic més abundant en l'extracte del sediment és l'àcid palmític (n-$C_{16:0}$) (Figura 2). Aquest àcid carboxílic és el més freqüent en les plantes superiors. La vegetació de l'estany està representada de manera dominant per plantes halofítiques, esent el canyís (*Phragmites australis*) i la boga (*Typha angustifolia*) les espècies més abundants. Aquests macròfits són, per tant, la font més probable d'aquest i d'altres compostos que es troben en els sediments estudiats (Macherius *et al*., 2011). També hi és molt freqüent l'àcid hidroxidocosanoic (n-$C_{22:0}$), que en les plantes superiors és quasi sempre el més abundant de la sèrie homòloga d'aquesta família de compostos (Galeron *et al*., 2015). Així, les espècies de macròfits emergits indicades són responsables de l'aportació d'aquests dos compostos a l'aigua i als sediments. Els alcohols lineals alifàtics de cadena hidrocarbonada llarga de 22, 28 i 30 àtoms de carboni són molt abundants a les plantes superiors terrestres que els utilitzen per a disposar d'un recobriment cerós que evita la pèrdua d'aigua per deshidratació (Tulloch, 1976). Els àcids alcanoics ramificats *iso*- i *anteiso*- de 15 i 16 àtoms de carboni són característics en els sediments de bacteris (Kaneda, 1967).

D'altra banda, s'ha detectat en els sediments, la presència de compostos químics indicadors de contaminació. Alguns esterols són utilitzats com a biomarcadors de la presència de contaminació fecal. El coprostanol resulta del metabolisme microbià intestinal i està present en l'extracte del sediment estudiat, concretament l'índex coprostanol/∑esterols és una ràtio que permet conèixer la contaminació fecal per animals superiors (Grimalt *et al*., 1990; Venkatesan i Kaplan, 1990; Sherwin *et al*., 1993; Seguel *et al.,* 2001). Com a referència, els valors d'un estudi de la badia de la ciutat Nova York (Hatcher i McGillivary, 1979) varien entre 0,005-0,15 mentre que un altre, de la llacuna de Venècia (Itàlia) (Fattore

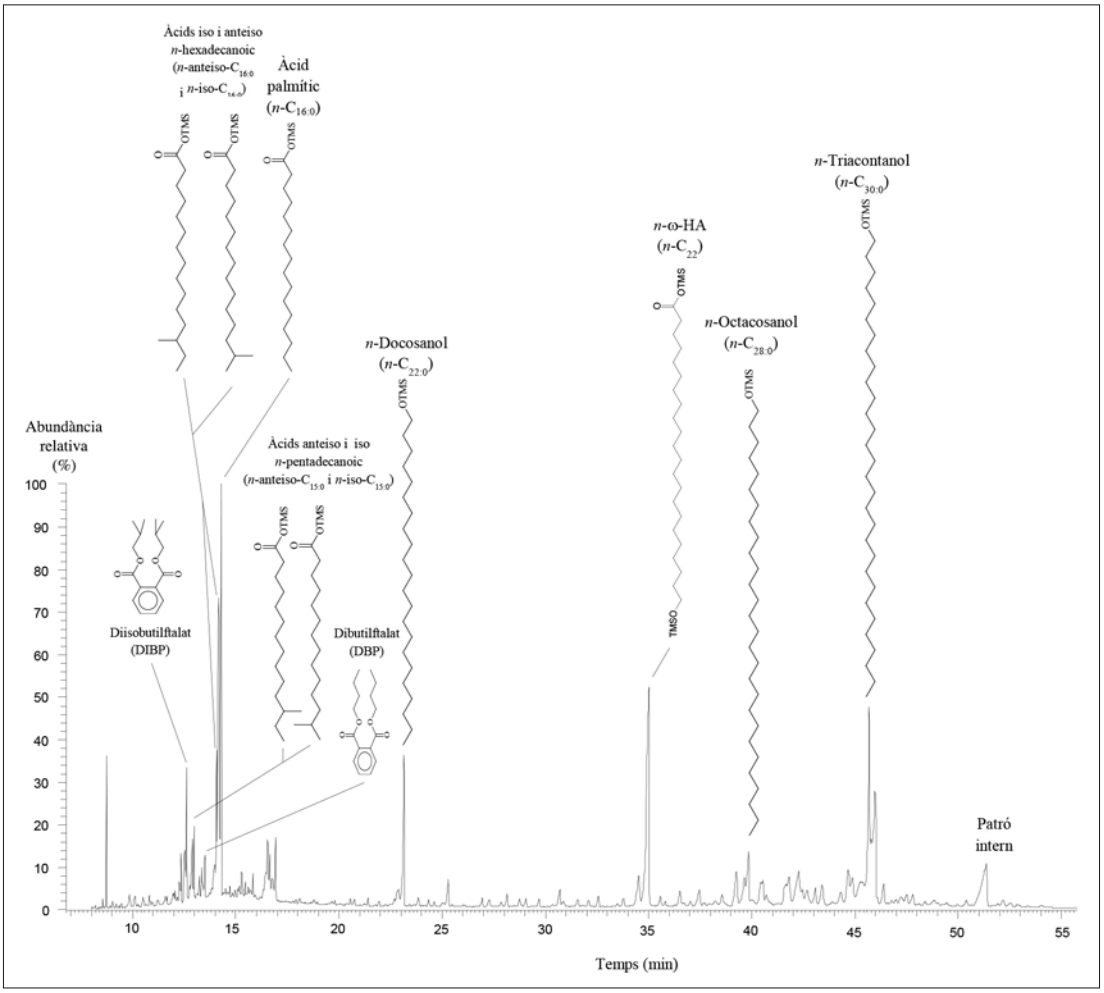


Figura 2. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtinguda el mes de gener de l'any 2003 al llac de laminació del campus de la UPC a Castelldefels (Baix Llobregat, Catalunya).

et al., 1996) oscil·laven entre 0,04-0,44. Els valors a Castelldefels es mouen entre 0,06 i 0,10. Aquest valor moderat del quocient indica que tot i l'entrada de matèria fecal, aquesta és diluïda. També s'ha detectat la presència, en el sediment estudiat, d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) que aquí s'associen a la combustió incompleta dels combustibles dels automòbils que circulen a prop de l'estany i dels avions que s'enlairen i aterren en les proximitats. Aquests compostos s'incorporen al sediment a través de la columna d'aigua després d'un fenomen de deposició seca i amb les precipitacions en forma de pluja. A la Taula 1 es mostren els valors de la concentració total d'aquests compostos en mostres de sediments o d'aigua de sistemes aquàtics d'aigua dolça i marina de tot el món. Altres aportacions antropogèniques en el sediment són els plastificants i antioxidants sovint presents en ambients aquàtics continentals en l'aigua i els sediments dels quals hi arriben a través dels fenòmens de deposició seca i humida i també a través d'objectes plàstics que els contenen. La presència de diisobutilftalat (DIBP) i de dibutilftalat (DBP) foren elevades (Figura 2) en les mostres estudiades.

Llac del Parc de l'Agulla de Manresa

El Parc de l'Agulla de Manresa, és un embassament artificial que té una capacitat de 200 000 m^3 i unes dimensions de 300 × 200 m i 4 m de fondària i hi desemboca l'anomenada sèquia de Manresa, un canal artificial que hi du l'aigua del Llobregat des del municipi de Balsareny. L'aigua es renova completament aproximadament cada 3 dies. En aquest dipòsit, que funciona com a reservori, és on se sotmet l'aigua a un primer tractament que la condiciona per a la seva potabilització posterior. Així, s'enllaça

Taula 1. Raons aritmètiques dels compostos d'hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) en mostres de sediments i aigua de sistemes aquàtics d'aigua dolça i marina de tot el món

Lloc	∑HAPs*	Referència
Castelldefels (estany de laminació)	1 752-4 186	Aquest estudi
Port Kitimat, Canadà (fiord)	2 500-10 000 000	Simpson *et al.,* 1996
Mar de Creta (est del Mediterrani)	14,6-158,5	Gogou i Stephanou, 2004
Mar de Ligúria (oest del Mediterrani)	2 875-26 247	Bertolotto *et al.,* 2003
Llacuna de Cotonou, estuari de la Gironda i badia d'Arcachon (França)	4-1 450	Soclo *et al.,* 2000

* Inclou només els valors de la concentració d'HAPs detectades en la fracció lliure del sistema lacustre citat.

directament amb l'estació de tractament d'aigua potable de Manresa, la planta potabilitzadora dels anomenats Dipòsits Nous, a través d'una canonada. Disposa d'un llit flotant de macròfits que retenen la matèria orgànica i els nutrients de l'aigua. D'aquesta manera, aquestes plantes aquàtiques limiten el creixement de les algues al llac i redueixen els gustos o les olors desagradables i la concentració dels compostos tòxics trihalometans de l'aigua potable final. Les característiques físiques i químiques de l'estany han estat analitzades i els valors de la conductivitat (606 µS/cm), i del pH (8,5) són similars als d'estudis previs en aquest mateix sistema d'aigua dolça. Per exemple, Revilla i Santamaria (1995) publicaren un valor de la conductivitat de 559 $\mu S \cdot cm^{-1}$ i un valor del pH de 8,1 en una mostra d'aigua del fons del llac.

Com en el cas del sistema anterior, un dels compostos més abundants és l'àcid palmític (n-$C_{16:0}$). Les plantes en són també la font més important tot i que en aquest cas resulta difícil de saber si es tracta d'aquelles que colonitzen l'entorn més immediat del llac o bé són d'origen al·lòcton (Figura 3). Una altra sèrie destacable són els alcohols lineals alifàtics presents en les plantes superiors terrestres.

La relació coprostanol/∑esterols val 0,19 i és superior a la calculada en el llac de Castelldefels perquè les aportacions fecals són més grans aquí com a conseqüència de l'arribada de l'aigua del Llobregat. La concentració d'HAPs fou inferior (950 µg/kg de pes sec) a la descrita prèviament en el llac de Castelldefels indicant una qualitat més adequada de l'aigua per a la seva posterior potabilització i consum per la població de Manresa. D'altra banda, també són abundants en aquests sediments compostos químics contaminants que s'utilitzen com a plastificants i antioxidants com el DIBP, el DBP i el dietilhexilftalat (DEHP).

Torrent Salat d'Horta d'Avinyó

El Torrent Salat és un afluent de la Riera d'Oló que alhora aboca les seves aigües a la Riera Gavarresa i al Llobregat. L'elevat grau de salinització de l'aigua del Torrent Salat és degut a la font que brolla en una zona on l'aigua forma una petita bassa. No es coneix bé l'origen de les sals però podrien resultar de la dissolució dels materials evaporítics associats a la Formació Cardona que s'exploten a prop del municipi de Sallent (Mata-Perelló, 2008). Les característiques fisicoquímiques més rellevants de l'aigua del torrent a la zona estudiada són una conductivitat de 4200 $\mu S \cdot cm^{-1}$ i un pH de 8,3.

En aquest sistema aquàtic, la vegetació macròfita representada pel jonc marí (*Juncus maritimus*) que colonitza l'interior de la bassa propera al lloc on sorgeix l'aigua salada i el canyís (*Phragmites australis*) que ho fa a la zona situada més amunt de la font on l'aigua és salobre o dolça i, d'altra banda, l'alga clorofícia macroscòpica cinell (*Cladophora glomerata*) que forma llargues cabelleres que floten a l'aigua d'aquest tram del torrent i l'arbrissó halòfil tamariu (*Tamarix canariensis*) alguns exemplars del qual viuen en ambdues ribes fan arribar, en descompondre's els seus teixits, compostos químics com els alquilresorcinols i els alquilguaiacols, que poden interpretar-se com a biomarcadors de la seva presència (Basas-Jaumandreu *et al*., 2014). A més, s'hi ha detectat una rica comunitat bacteriana majoritàriament de *Galionella* (Sà *et al*., 2008). La sitosterona (stigmasta-4-en-3-ona) ha estat identificada en Basas et

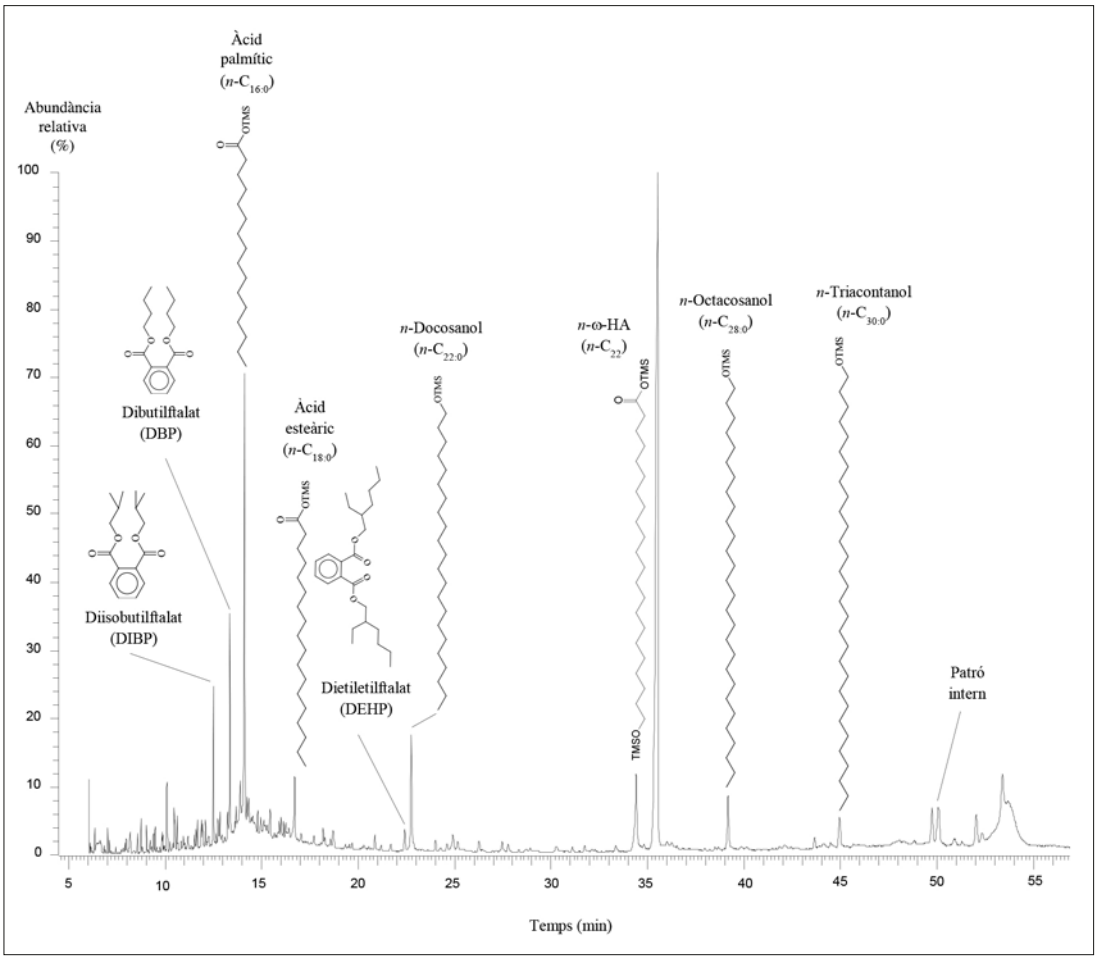


Figura 3. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtinguda el mes de gener de l'any 2004 al llac de l'Agulla de Manresa (Bages, Catalunya).

al. (2015), en mostres dels fruits del jonc marí. A més dels compostos naturals ja comentats en els dos sistemes aquàtics anteriors aquí s'hi ha detectat la presència d'altres que solen ser menys habituals. Es tracta d'amides (oleamida) i de nitrils (oleonitril) alifàtics l'origen dels quals es pot relacionar amb les plantes que s'ha indicat més amunt i que colonitzen l'entorn (Figura 4).

Salines de Cambrils del Solsonès

En el terme municipal d'Odèn (Solsonès) i en el poble de Cambrils, a la base de la serra del Port del Comte i a una alçada de 1000 m es troba un complex salí que es nodreix de l'aigua d'alguns afluents de l'anomenada Ribera Salada, que alhora aboca les aigües al riu Segre. En aquest àmbit l'aigua discorre fonamentalment a través de les evaporites del Keuper i les roques carbonàtiques del Cretaci Superior i del Garumnià. S'interpreta que la sal de les salines deriva dels processos de dissolució i precipitació de les evaporites del Keuper. El grau de salinització de l'aigua de les fonts és molt elevada (33%) (Roca *et al*., 1989). D'acord amb Núñez *et al*. (2004), la conductivitat mitjana de l'aigua de la Ribera Salada és de 406 $\mu S \cdot cm^{-1}$.

Els compostos més abundants en aquest sistema hipersalí són alcans de longitud de la cadena hidrocarbonada mitjana (Figura 5) i amb la sèrie homòloga centrada en l'heptadecà (n-C_{17}). Els alcans de cadena de nombre parell d'àtoms de carboni (n-C_{14} i n-C_{16}), també molt abundants, són característics d'ambients hipersalins (Grimalt *et al*., 1987). A més la presència de metilhexadecens és característica d'ambients hipersalins amb presència de cianobacteris (Shiea *et al*., 1990). També

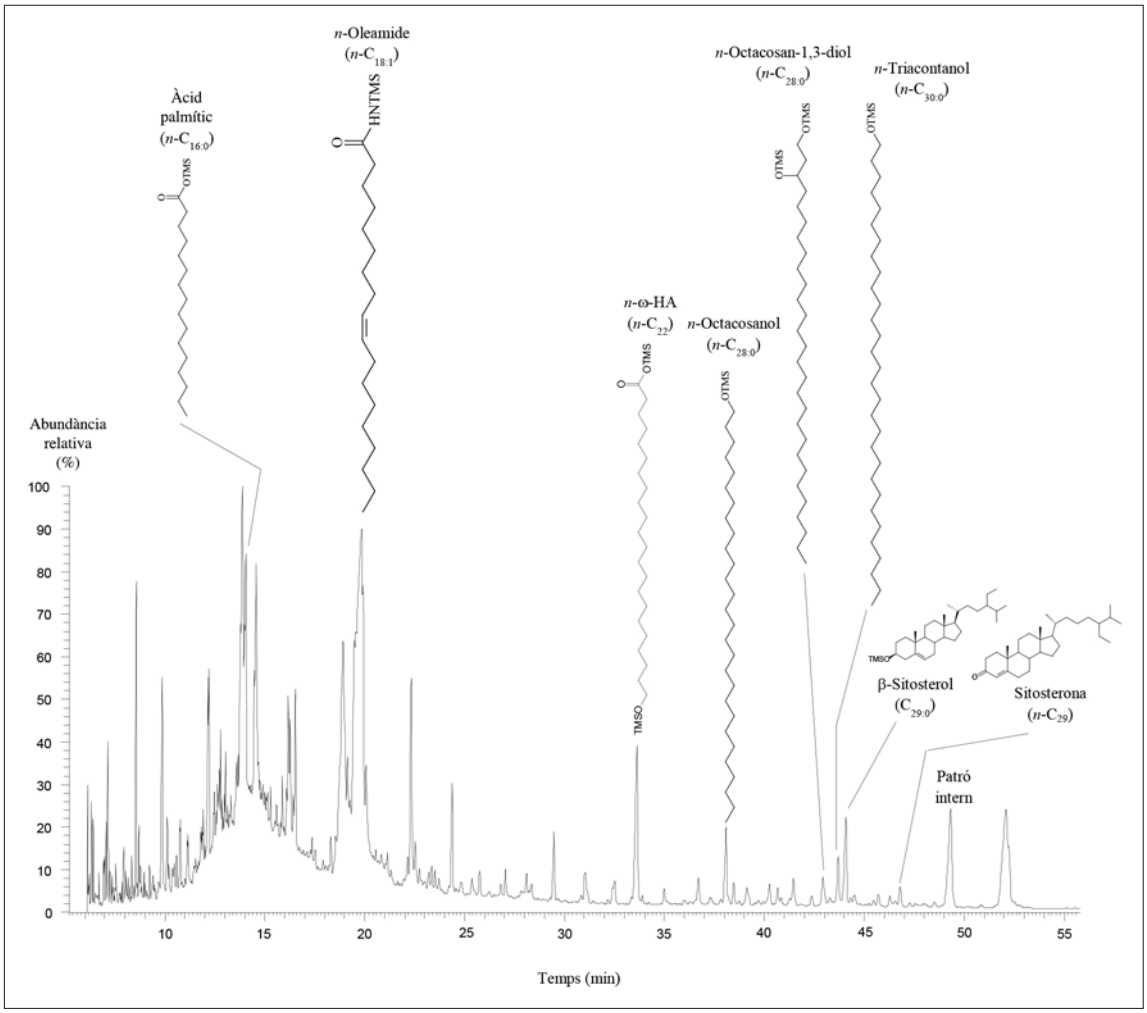


Figura 4. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment anòxic obtinguda el mes de setembre de l'any 2005 al Torrent Salat d'Horta d'Avinyó (Bages, Catalunya).

s'hi ha detectat la presència de pristà i de fità, essent el primer de tots dos gairebé tan present com l'alcà més abundant. L'origen d'aquests dos compostos se sol atribuir a processos de diagènesi que afecten al fitol, la cadena lateral de la molècula de clorofil·la tot i que no es pot descartar que aquests lípids isoprenoides formin part de les cèl·lules d'aquests bacteris. Totes aquestes molècules s'associen als bacteris porpra del sofre, la presència dels quals s'ha pogut observar en els sediments d'aquestes basses.

Conclusions

S'han descrit quatre sistemes aquàtics: 2 sediments provinents d'estanys artificials de Castelldefels i de Manresa i 2 sediments d'ambients salabrosos, la Riera d'Horta d'Avinyó i la Ribera Salada de Cambrils d'Odèn. S'ha analitzat la fracció orgànica soluble d'aquests sediments mitjançant la tècnica de la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (CG-EM) mostrant la capacitat de la tècnica en distingir diferents tipus d'aportacions i ambients naturals i antropogènics. A Castelldefels s'han identificat aportacions d'origen natural associades a plantes superiors i bacteris. A més, s'hi han detectat compostos antropogènics com els contaminants provinents d'aportacions fecals (quocient

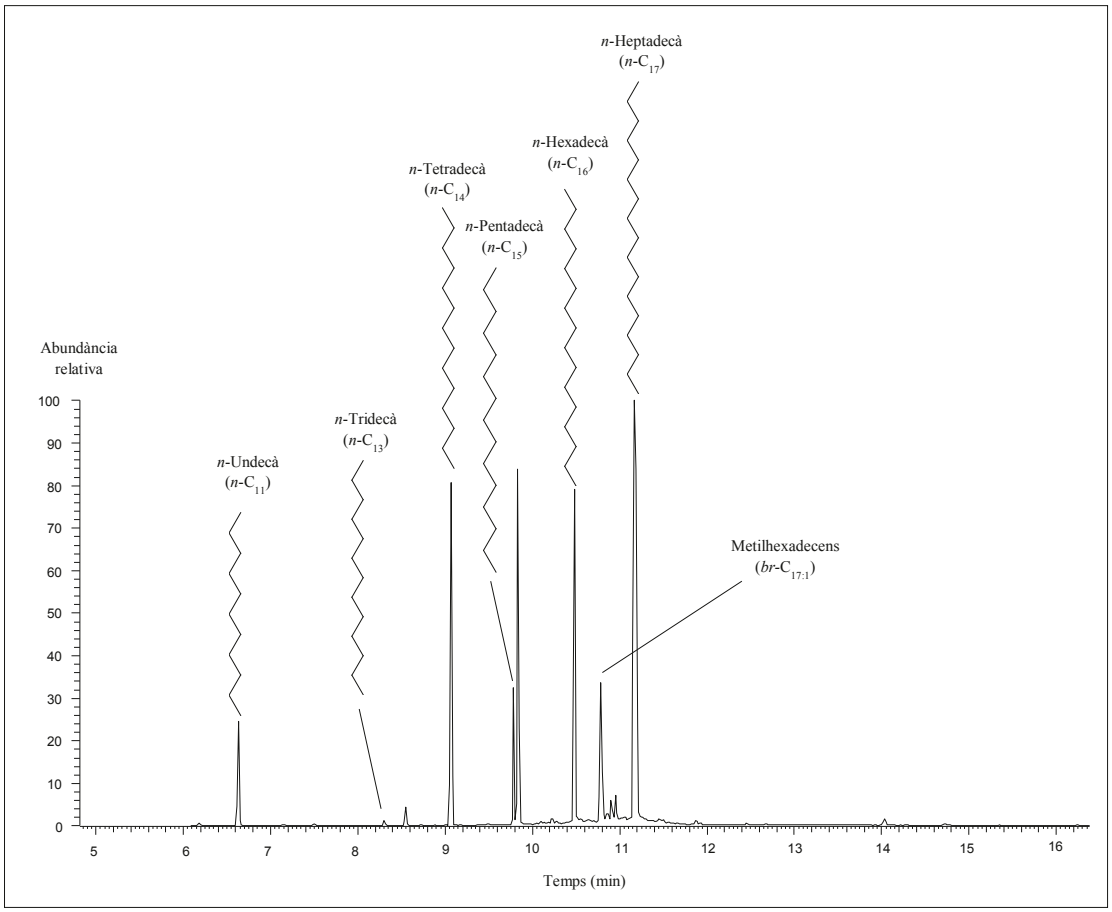


Figura 5. Cromatograma de l'extracte total d'una mostra de sediment obtinguda el mes de juliol de l'any 2004 en una de les basses d'evaporació d'aigua del complex industrial d'extracció de sal de les salines de Cambrils (Solsonès, Catalunya).

coprostanol/esterols), petrogèniques (HAPs) i també plastificants (ftalats). A Manresa, a part dels biomarcadors d'origen antropogènic hi abunden més els d'origen natural com l'àcid palmític, els alcanols i l'àcid ω-hidroxidocosanoic, característics de plantes superiors. En els ambients més salabrosos com a Horta d'Avinyó, hi destaca la presència de biomarcadors de plantes d'ambients halofítics com els alquilguaiacols, en el tamariu, i al Salí de Cambrils metilhexadecens propis de cianobacteris.

Referències

Basas-Jaumandreu, J., López, J., de las Heras, F.X.C., (2014): *Resorcinol and m-guaiacol alkylated derivatives and asymmetrical secondary alcohols in the leaves from Tamarix canariensis.* Phytochemistry Letters, 10: 240-248.

Basas-Jaumandreu, J., López, J. de las Heras, F.X.C., (2015): *Labdane-type diterperiods from Juniperus communis needles.* Industrial Crops and products, 76: 333-345.

Bertolotto, R.M., Ghioni, F., Frignani, M., Alvarado-Aguilar, D., Belluci, L.G., Cuneo, C., Picca, M.R., Gollo, E., (2003): *Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea.* Baseline / Marine Pollution Bulletin, 46: 903-917.

Fattore, E., Benfenati, E., Marelli, R., Cools, E., Fanelli, R., (1996): *Sterols in sediment samples from Venice lagoon, Italy.* Chemosphere, 33: 2383-2393.

Galeron, M.-A., Amiraux, R., Charriere, B., Radakovitch, O., Raimbault, P., Garcia, N., Lagadec, V., Vaultier, F., Rontani, J.-F., (2015): *Seasonal survey of the composition and degradation state of particulate organic matter in the Rhône River using lipid tracers.* Biogeosciences, 12: 1431-1446.

Gogou, A., Stephanou, E.G., (2004): *Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 2. Polar biomarkers in Cretan Sea surficial sediments.* Marine Chemistry, 85: 1-25.

Grimalt, J.O., Albaigés, J., (1987): *Sources and occurrences of C_{12}-C_{22} n-alkanes distributions and even preference in sedimentary environments.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 51: 1379-1384.

Grimalt, J.O., Fernàndez, P., Bayona, J.M., Albaigés, J., (1990): *Assessment of faecal sterols and ketones as indicators*

of urban sewage inputs to coastal waters. Environmental Science and Technololgy, 24: 357-363.

Hatcher, P.G., McGillivary, P.A., (1979): *Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator.* Environmental Science and Technology, 13: 1225-1229.

Kaneda, T., (1967): *Fatty acids of the genus Bacillus.* Journal of Bacteriology, 93: 894-903.

Killops, S., Killops, V., (2004): *Anthropogenic carbon and the environment.* A *Introduction to Organic Geochemistry*. S.l.: Blackwell Publishing Ltd., pp. 295-321.

Macherius, A., Kuschk, P., Haertig, C., Moeder, M., Shtemenko, N.I., Bayona, A.H., Guerrero, J.A.H., Gey, M., (2011): *Composition changes in the cuticular surface lipids of the helophytes Phragmites australis and Juncus effusus as result of pollutant exposure.* Environmental Science and Pollution Research, 18: 727-33.

Mata-Perelló, J.M., (2008): *Recorregut de recerca geològica, minera i geoambiental per la comarca del Bages: des de Manresa a Cabrianes, Avinyó, Sant Feliu Sasserra i a l'Estany.* Algeps, Revista de Geologia, Sèrie B, 449: 1-12.

Núñez, I., Gil, R., García, M.A., Vázquez, E., (2004): *Estudio hidrogeológico de la cabecera de la Ribera Salada, (Lleida).* VIII Simposio de Hidrogeología, (AIH - IGME), pp. 107-120.

Revilla, R., Santamaria, T., (1995): *La vida microscòpica a la Sèquia i l'estany de l'Agulla.* Dovella, 12: 23-28.

Roca, V., Sala, R., Tort, J., (1989): *El salí de Cambrils.* Ed. Albada, Terrassa, pp. 6-9.

Sà, E., L.; Garcia-Pichel, F., Oms, O., Vallès, E., Gasol, J.M., (2008): *Paisaje submarino en un pinar mediterráneo.* Investigación y Ciencia, 384: 34-35.

Seguel, C.G., Mudge, S.M., Salgado, C, Toledo, M., (2001): *Tracing sewage in the marine environment altered signatures in Concepción Bay, Chile.* Water Research, 35: 4166-4174.

Sherwin, M.R., Van Vleet, E.S., Fossato, V.U., Dolci, F., (1993): *Coprostanol in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy.* Marine Pollution Bulletin, 26: 501-507.

Shiea, J., Brassell, S.C., Ward, D.M., (1990): *Mid-chain branched mono- and dimethylalkanes in hot spring cyanobacterial mats; a direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments?* Organic Geochemistry, 15: 223-231.

Simpson, C.D., Mosi, A.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1996. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada. The Science of the Total Environment, 181: 265-278.

Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., (2000): *Origin of Polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas.* Marine Pollution Bulletin, 40: 387-396.

Torras, J., Heras, F., Solé, M., Lao, C., Basas-Jaumandreu, J., (2004): *La química dels estanys;* Laboratori REAL: espai innovador de recerca per a un campus sostenible, pp. 10-13.

Tulloch, A.P., (1976): *Chemistry of Waxes of Higher Plants* a Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. P. E. Kolattukudy. Amsterdam, Elsevier, pp. 235-287.

Venkatesan, M.I., Kaplan, I.R., (1990): *Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California.* Environmental Science and Technololgy, 24: 208-214.