

ESTUDI PER ANALITZAR LES CAUSES D'OLORS A LA SURGÈNCIA DE LA FALCONERA
ENCAMINAT A MINIMITZAR EL SEU IMPACTE AL POBLE DEL GARRAF

LA QUALITAT DE L'AIGUA DEL SISTEMA HIDROGEOLÒGIC DEL GARRAF I LES SEVES IMPLICACIONS

INFORME FINAL

ANNEX 7. ESTUDI DE LA QUALITAT ATMOSFÈRICA A LES CAVITATS DE LA
ZONA NO SATURADA DEL MASSÍS DEL GARRAF

Juny 2021





ESTUDI DE LA QUALITAT ATMOSFÈRICA A LES
CAVITATS DE LA ZONA NO SATURADA DEL MASSÍS
DEL GARRAF

**federació
catalana
d'espeleologia**





ESTUDI DE LA QUALITAT ATMOSFÈRICA A LES CAVITATS DE LA ZONA NO SATURADA DEL MASSÍS DEL GARRAF

NOVEMBRE 2020

AUTORS:

Lluís Domingo Milà (1), Lluís Fructuoso Barea (1), Ángel Fernández Cortés (2), Ignasi de Yzaguirre (1)(3), Raúl Cano (1)(4), Xavier Font (5), José María Calaforra (2), Raúl Pérez López (6).

(1) Federació Catalana d'Espeleologia.

(2) Departamento de Biología y Geología, Universidad de Almería, 04120 Almería.

(3) Unitat de Medicina i Esport, Consell Català de l'Esport, Generalitat de Catalunya.

(4) Geòleg i espeleòleg, Unió Muntanyenca Eramprunyà (Gavà).

(5) Dpt. Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona.

(6) Área de Peligrosidad y Riesgos Geológicos. IGME, Instituto Geológico y Minero de España, 28003 Madrid.

RESUM:

El massís del Garraf està situat a pocs quilòmetres al sud de Barcelona i representa el bressol de l'espeleologia catalana. Aquestes muntanyes estan subjectes a l'impacte ambiental causat pel dipòsit de residus urbans de Barcelona, inaugurat el 1974 i actualment en fase de segellament i restauració. La preocupació del col·lectiu espeleològic; principalment per les conseqüències en l'entorn, ha donat lloc a un seguiment atmosfèric dels sistemes d'aquest sector des del 2002. En aquests estudis, s'han trobat atmosferes anòmales al voltant de l'abocador, i al 2018 es decideix implementar una xarxa de control que constitueixi un sistema d'alarma i preventiu per als espeleòlegs. Els primers registres mostren resultats certament alarmants: en l'entorn de l'abocador s'ha enregistrat la presència d'atmosferes anòxiques, amb concentracions letals d'O₂ (inferiors al 10%), fins i tot amb presència de CH₄. Aquests avencs són: Avenc Ramon Valls, Forat de la Ruda, Avenc dels Aritjols, Avenc de la Sivinota, Avenc Emili Sabaté, Avenc Carles Selicke i Avenc dels Aragalls.



INDEX

1-	INTRODUCCIÓ	4
2-	ANTECEDENTS	5
3-	OBJECTIUS	6
4-	MARC FÍSIC	7
5-	METODOLOGÍA I INSTRUMENTACIÓ	8
	4.1- Mesuraments in situ	8
	4.2- Mostreig d'aire (caracterització isotòpica)	9
	4.3- Mostreig passiu de COVs	9
	4.4- Resum de les caracteritzacions	11
6-	MÈTODES ANALÍTICS	12
7-	RESULTATS DELS MESURAMENTS I ANÀLISIS REALITZATS	14
	7.1- Característiques generals de les atmosferes confinades	14
	7.2- Mesures in situ: resultats del seguiment	15
	7.3- Composició isotòpica (CO ₂ i CH ₄)	21
	7.4- Determinació de COVs	26
8-	CONCLUSIONS	30
	Agraïments	30

ANNEXES:

ANNEX 1 TOPOGRAFIA DE LES PRINCIPALS CAVITATS ANALITZADES

ANNEX 2 BUTLLETINS ANALÍTICS (AMB)

ANNEX 3 REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES



1- INTRODUCCIÓ

El massís del Garraf és administrativament un espai protegit des de 1986, tot i que al seu entorn la pressió metropolitana ha suposat greus afeccions al medi natural; la més important, l'emplaçament del dipòsit de residus urbans de Barcelona (inaugurat el 1974 i actualment en procés de restauració).

L'endokarst del Massís de Garraf, típic exemple de karst mediterrani molt proper a la costa, està caracteritzat per avencs de dimensions modestes, amb un marcat desenvolupament vertical, amb boques petites i mal ventilades, on es generen atmosferes confinades, molt sensibles a les variacions de les condicions ambientals.

Un grup d'espeleòlegs i investigadors (GERS Barcelona i UME Gavà) recolzats per la Facultat de Ciències de la Terra (UB) i pel Consell català de l'Esport, des de l'any 2002, fent servir detectors portàtils de gas, han desenvolupat investigacions dirigides a caracteritzar aquestes atmosferes, tant en l'espai com en el temps, així com els seus efectes sobre la fisiologia humana (Yzaguirre et al., 2019).

Amb el seguiment en el temps s'ha trobat la presència d'anomalies notables en les atmosferes cavernoses, principalment en l'entorn de l'abocador. Amb aquest escenari es decideix ampliar l'abast de l'estudi, amb la col·laboració de la Universidad de Almeria, mitjançant l'anàlisi de la composició isotòpica del carboni en diòxid de carboni (CO₂) i metà (CH₄), amb l'objectiu de determinar l'origen tant dels gasos com dels processos geoquímics implicats.

Aquests treballs es continuen desenvolupant amb el recolzament de la Federació Catalana d'Espeleologia (FCE) (1), que va aportant mitjans humans i tècnics per continuar el seguiment de les atmosferes, atesa la incidència que començaven a tenir en la pràctica esportiva de l'espeleologia.

En aquest context i després de l'incident detectat a la surgència de La Falconera després de fortes pluges l'any 2018, l'Àrea Metropolitana de Barcelona recull la proposta "Seguiment de la qualitat de l'aire en l'interior de diverses cavitats del Massís del Garraf", que és la base d'aquest estudi.

NOTES

- (1) La Federació Catalana d'Espeleologia és la federació esportiva que gestiona la modalitat de l'espeleologia i la seva pràctica al medi natural a Catalunya. Està reconeguda per la Generalitat de Catalunya i entre altres funcions té la de vetllar per la seguretat en la pràctica esportiva.



2- ANTECEDENTS

El Consell Català de l'Esport (CCE) i la FCE realitzen, des de fa anys un seguiment de la problemàtica del risc d'hipòxia a les cavitats del massís del Garraf.

Les primeres actuacions sistemàtiques parteixen des de l'any 2002 quan un grup d'espeleòlegs de l'UME de Gavà i posteriorment ajudats per membres del GERS van recollir dades atmosfèriques dels avencs del Garraf i posteriorment de tot el territori català. Els darrers anys el Consell Català de l'Esport ha dut a terme estudis de comportament fisiològic en condicions hipòxies i ha realitzat un seguiment de les cavitats més hipòxiques.

Actualment hi ha voluntaris de diferents grups d'espeleologia que col·laboren en una xarxa de mesuraments que ha anat creixent, tot i que de forma no sistemàtica, en més i més cavitats del Garraf i a d'altres massissos càrstics de Catalunya.

A partir de les dades recollides, s'ha detectat que, ocasionalment les cavitats relacionades a continuació, poden presentar concentracions d'aire pobre en O₂ i valors elevats de CO₂ a causa de factors naturals o de contaminació ambiental. Al Massís del Garraf s'ha realitzat alguna observació per sota del 17% d'oxigen a les següents cavitats:

- Arbós, avenc del.
- Benjamí-Digón, avenc.
- Carles Selicke, avenc.
- Giesc, avenc.
- Llamp, avenc del.
- Mall, Avenc del.
- Ramón Valls, avenc.
- Ruda, forat de la.
- Sibinota, avenc de la.
- Llambrics, avenc dels.
- Asensio, avenc.
- Lung, avenc.
- Aritjols, avenc dels.

Aquest seguiment i les mesures efectuades es concentren en un mapa disponible online de forma oberta a través de Google Maps que està recollint totes les dades que els practicants aporten desinteressadament i que s'actualitza amb les dades trameses com es veu a la figura 3.

<https://www.google.com/maps/d/viewer?mid=1CAowl7hSPYfU2Y0pxAbziqMx3KQ&hl=ca&ll=40.150028039473945%2C-0.7611572895785912&z=6>

Darrerament, el seguiment s'està realitzant de forma relativament sistemàtica en cinc cavitats seleccionades pels valors anòmals d'O₂ CO₂, CO i CH₄ observats, i situació propera a l'abocador de la Vall de Joan:

- Avenc Carles Selicke
- Avenc del Llamp
- Avenc Ramon Valls
- Avenc dels Aritjols
- Avenc Sivinota



D'altra banda, amb la col·laboració de la Universidad de Almería, s'ha fet un mostreig de gasos en cavitats per determinar la composició isotòpica del CH₄ i del CO₂ present. Aquest mostreig amb l'objectiu de determinar la proporció antròpica, s'ha dut a terme a les següents cavitats:

- Avenc Carles Selicke
- Avenc d'Aritjols
- Avenc del Llamp
- Aire intersticial al voltant de l'abocador
- Avenc Ramon Valls
- Altres cavitats més allunyades.

3- OBJECTIUS

L'objectiu principal de l'estudi és establir, de forma coordinada i complementària amb els treballs d'investigació hidrogeològica que l'empresa GEOSERVEI ha realitzat per poder incorporar a aquests treballs el seguiment de la qualitat de l'aire en interior de diverses cavitats del Massís del Garraf amb antecedents d'hipòxia, anòxia, excés de CO₂ i presència d'altres gasos contaminants com ara l'àcid sulfhídric o metà.

Atès que actualment hi ha cavitats amb nivells de O₂ que suposen un risc d'hipòxia que podria arribar a ser mortal, i la més que probable relació directa amb les emissions des del vas de l'abocador clausurat de la Vall de Joan, considerem necessari que es dugui aquesta proposta de control com una primera fase abans de definir solucions a aquest problema.

La zona d'estudi correspon amb la zona amb antecedents confirmats de problemes d'hipòxia a les cavitats, coincident en línies generals amb la banda sud i sud-oest de l'abocador.

La informació recopilada, tenia l'objectiu d'establir la possible relació entre les variacions de la composició de l'atmosfera cavitària amb el comportament hidrogeològic i la contaminació de les aigües subterrànies que drenen cap a la surgència de la Falconera i altres zones properes, objecte principal dels estudis que ha realitzat l'AMB amb el suport de GEOSERVEI, SL.

D'altra banda, aquest estudi també ha de ser una eina de comunicació dels riscos per hipòxia/anòxia al col·lectiu d'espeleòlegs que practiquen aquest esport en una zona que des de fa dècades, per la seva proximitat a l'àrea de Barcelona, és escola i referent de la pràctica de l'espeleologia.



4- MARC FÍSIC

El Massís del Garraf s'aixeca com un extens altiplà de roca calcària, situat entre la vall inferior del Llobregat, la Mediterrània i la Depressió del Penedès. La zona d'estudi està emplaçada al bell mig del massís, on el relleu predominant és una peneplana amb extensos rasclers i sistemes de dolines, on s'hi ubiquen moltes de les entrades dels avencs. En tot el Garraf hi ha més de 30 avencs que sobrepassen els 50 m de fondària, i almenys 20 d'aquests es troben a la zona d'estudi.

En aquest entorn s'emplaça el dipòsit controlat/abocador de la Vall de Joan/Garraff (Figura 1), situat al Fondo de Tarradelles i Vall d'en Joan (termes municipals de Begues i Gavà). Va entrar en funcionament l'any 1974, i la recepció de residus va finalitzar el 2006. Actualment es troba en fase de restauració i segellament. Al llarg d'aquests anys, s'han acumulat al voltant de 30 milions de tones de residus urbans procedents de l'Àrea Metropolitana de Barcelona, que ocupen una superfície de 87 ha (Pérez, 2008).

La ubicació de l'abocador sempre ha estat motiu d'intranquil·litat pel col·lectiu espeleològic; el 1979 es va produir l'accident mortal de X. Claramunt degut a l'explosió de CH₄ acumulat a l'avenc de les Terradelles, molt proper a l'abocador en aquell moment i que actualment es troba totalment cobert per aquest (Pérez, 2008).

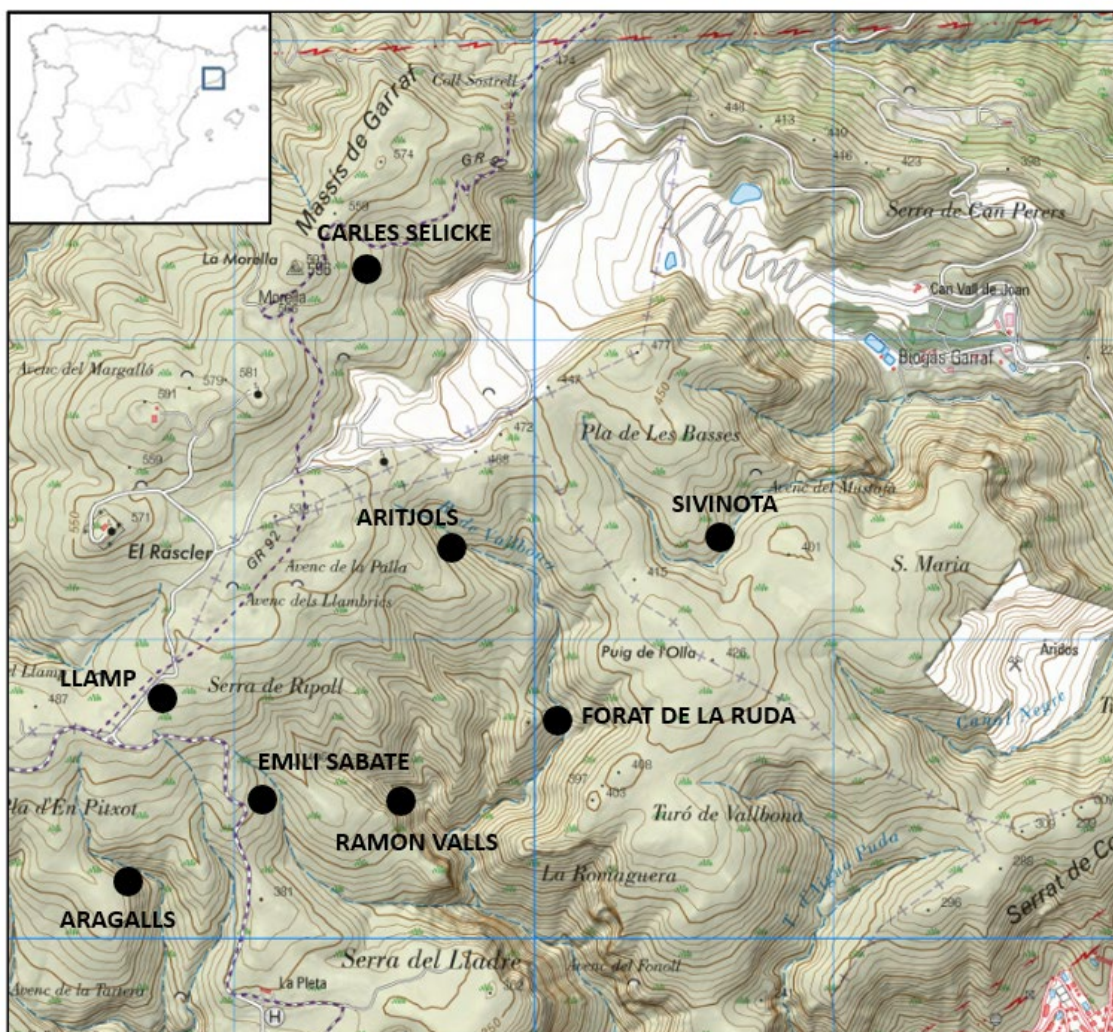


Figura 1. Mapa de la zona d'estudi amb els avencs que presenten atmosferes perilloses.

5- METODOLOGIA I INSTRUMENTACIÓ

4.1- Mesuraments in situ

Des de l'any 2002 fins el 2020 s'han fet servir detectors portàtils de gas, per a investigacions dirigides a la caracterització atmosfèrica. Aquestes mesures "in situ" s'han realitzat mitjançant detectors portàtils de seguretat preventiva amb determinació de: O₂, CO₂, CH₄ i CO (MultiRae i Drager).

Una vegada verificada l'existència d'atmosferes perilloses en l'entorn de l'abocador, s'implementa un control sistemàtic en determinades cavitats amb atmosferes anòxiques, que representaran el sistema d'alarma per les cavitats.

Per facilitar el control sistemàtic de les atmosferes de les cavitats, atès el risc existent, s'han anat instal·lant línies de tubs de polietilè des de la boca de les cavitats fins a



diferents fondàries, evitant entrar en aquests espais potencialment perillosos i permetent la mesura in situ.

Puntualment, es va utilitzar l'equip portàtil del personal de TIRSA (Geotech GA5000), el qual és més precís que els esmentats abans ja que està calibrat per a biogàs. Aquest seguiment es fa a un nombre elevat de cavitats, que han estat recopilades en aquest informe per valorar l'estat general encara que no s'hi hagi fet mostreig d'aire de la cavitat.

4.2- Mostreig d'aire (caracterització isotòpica)

Durant el 2019 i el primer trimestre de 2020, s'han realitzat mostreigs d'aire destinats a la seva caracterització isotòpica a les següents cavitats:

- Avenc Ramon Valls
- Avenc dels Aritjols
- Avenc del Vallaric
- Avenc Carles Selicke
- Avenc del Llamp

Han estat aprofitats els tubs de polietilè instal·lats per la presa de les mostres mitjanant instrumental específic consistent en bombes de buit que succionen l'aire i el fan passar per un filtre dessecant fins a dipòsits hermètics (bosses Ritter de 1 litre de capacitat), exclusius per a mostres de mesclades de gasos en altes concentracions.

Alhora, s'han pres mostres de l'aire exterior per determinar els valors del fons atmosfèric local, així com de l'aire del sòl a la zona d'impluvi de cada avenc, o en altres perfils edàfics a prop dels límits de l'abocador (Figura 2). Una mostra es va prendre directament d'un dels pous captadors de biogàs de l'abocador.

4.3- Mostreig passiu de COVs

S'ha realitzat complementàriament al mostreig de gasos un mostreig passiu de compostos orgànics volàtils (COVs) mitjançant captadors d'immissió tipus "Radiello". Aquests captadors van ser col·locats directament o despenjats mitjançant cordes segons les condicions de les cavitats i cotes on es van situar: dos avencs amb atmosferes anòxiques i molt enriquides en CO₂ (l'Avenc dels Aritjols i l'Avenc Ramon Valls).

A cada cavitat els "Radiello" es van disposar a dues fondàries. Les mostres van ser portades als laboratoris de l'Àrea Metropolitana de Barcelona.



Figura 2. A. Mesures al Forat de la Ruda. B. Mostreig atmosfera edàfica als límits de l'abocador. C. Boca Forat de la Ruda (panell de perill). D. Equip de bombers i preparatius per la instal·lació de tubs. E. Vista general de l'abocador.



4.4- Resum de les caracteritzacions

En aquesta taula es presenten les determinacions fetes per cavitats i mètode que es recullen en aquest estudi.

AVENC	LOCALITZACIÓ			MOSTRA				
	DIST (Km)	COTA BOCA (m.s.n.m)	PROF. AVENC (m)	PROF. Mostra (m)	ENTUBACIÓ	DETECTORS "in situ" (1)	ISOTÒPICS (2)	COVS (3)
XEMENEIA ABOCADOR	0	390		- 20 m		X		
ARITJOLS	0,7	415	95	- 50 m	X	X	X	X
				- 90 m	X	X	X	X
SIVINOTA	0,9	377	132	- 105 m	X	X	X	
RAMON VALLS	1,7	314	73	- 40 m	X	X	X	X
				- 70 m	X	X	X	X
RUDA	1,4	345	193	- 110 m		X		
EMILI SABATÉ	1,4	390	39	- 39 m		X		
CARLES SELICKE	0,7	551	135	- 46 m		X	X	
				- 95 m		X	X	
LLAMP	1,7	479	73	- 30 m	X	X	X	
				- 70 m	X	X	X	
RIERA FALCONERA	5,8	68	33	- 30 m	X	X	X	
VALLARIC	7,6	196	103	- 70 m		X		
ARAGALLS	2,3	317	55	- 40 m		X		

- (1) O₂, CO₂, CH₄ i CO (MultiRae i Drager)
 (2) Concentració de CO₂ i senyal isotòpic δ₁₃C-CO₂, CH₄
 (3) COVs: Alcans, terpens, alcohols, benzens, etc.

Taula 1. Mostreig realitzat per avencs.



6- MÈTODES ANALÍTICS

L'anàlisi en laboratori de la concentració de CO₂ i CH₄ i la determinació del senyal isotòpic δ¹³C d'ambdós gasos a les mostres discretes d'aire obtingudes s'ha fet mitjançant un espectròmetre CRDS d'alta resolució (Picarro G2201-i) en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Almería.

Aquest analitzador es basa en la tecnologia Wavelength-scanned Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) i està equipat amb un làser en el infraroig proper que analitza l'espectre d'absorció de les molècules de CO₂ i CH₄.

Amb aquest equip es poden garantir mesures precises amb només 10 minuts per mostra, amb els següents valors de precisió després de 5 minuts de mesura: 200 ppb (¹²CO₂) i 10 ppb (¹³CO₂), amb una precisió de fins a 0,2‰ en δ¹³CO₂ i 5 ppb (¹²CH₄) i 1 ppb (¹³CH₄), i de fins a 0,6‰ en δ¹³CH₄.

L'Analitzador Picarro G2201i té un rang de mesura operatiu per concentracions de CO₂ i de CH₄ entre 100 i 4000 ppm i entre 1,2 i 15 ppm respectivament, si be presenta una elevada linealitat en concentracions superiors d'ambdós gasos.

Per a la mesura inicial de la concentració de CO₂ i CH₄ de les mostres, es va configurar l'analitzador en mode High Range, el que va permetre realitzar mesuraments inicials de la concentració d'ambdós gasos amb elevada exactitud fora dels rangs de mesura certificats per a l'analitzador, tot i que amb menor precisió.

Aquestes concentracions inicials es van comparar amb els obtinguts *in situ* amb els equips portàtils, verificant així l'exactitud de les mesures. Posteriorment a aquesta primera anàlisi de cada mostra, per a conèixer la concentració original de cada gas, es va realitzar una seqüència de successives dilucions de cada mostra (amb aire zero; CO₂=0ppm i CH₄=0ppm) i posterior anàlisi isotòpica, fins aconseguir uns quants valors de la composició isotòpica, δ¹³C, d'ambdós gasos dins dels rangs de mesura operatius de l'analitzador CRDS.



Respecte a les anàlisis de COVs es van fer mitjançant cromatografia de gasos al laboratori de l'Àrea Metropolitana de Barcelona. Els principals paràmetres analitzats han estat els següents:

- Alcohols
- Altres esters
- Alcans (hidrocarburs simples)
- BTEX (Benzè/toluè/etilbenzè/xilens)
- Alquilbencens
- Estirè
- Hexà, ciclohexà
- Metil-etil cetona, Metil isobutil cetona
- Acetats (etil, propil, metil-propil, butil, isobutil)
- Acetonitril
- Acrilat i metacrilat de metil
- Sulfurs de dimetil
- Alcans
- Terpens
- Altres esters
- Altres no halogenats
- Clorur de metilè
- (1,1 i 1,2) Dicloroetà
- (1,1 i 1,2) Diclorometà
- Cloroform
- Tetraclorur de carboni
- Percloroetilè (PCE), tricloroetilè (TCE)
- 1,1,2,2 Tetracloretà
- Clorobenzens
- Dicloropropans, dicloropropens
- Altres halogenats
- Amoníac
- Àcid Sulfídric



7- RESULTATS DELS MESURAMENTS I ANÀLISIS REALITZATS

7.1- Característiques generals de les atmosferes confinades

Les atmosferes confinades del Garraf han estat modelitzades (CANO et al., 2013) i monitoritzades en el temps, constituint el “Mapa d’Hipòxia”, disponible a la plataforma “Google Earth” (<https://www.espeleologia.cat/es/hipoxia/>), que actualment enregistra més de 240 cavitats; classificant les cavitats segons les concentracions de gasos mesurades (YZAGUIRRE et al., 2019) (Figura 3).

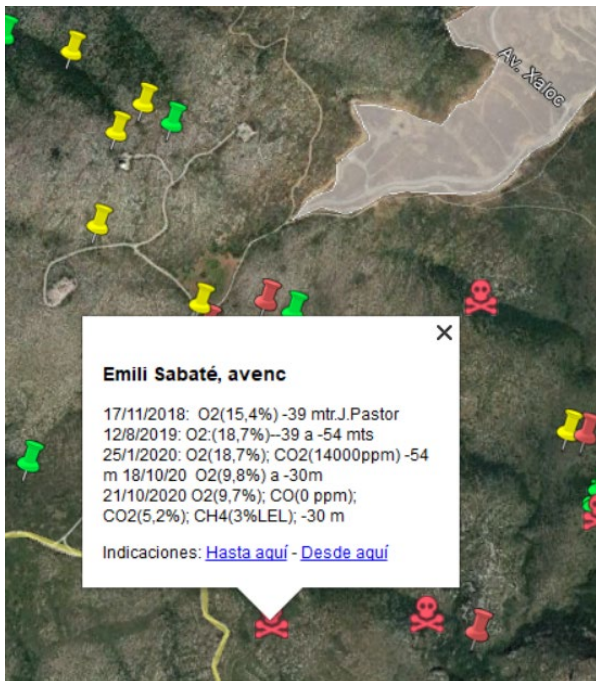
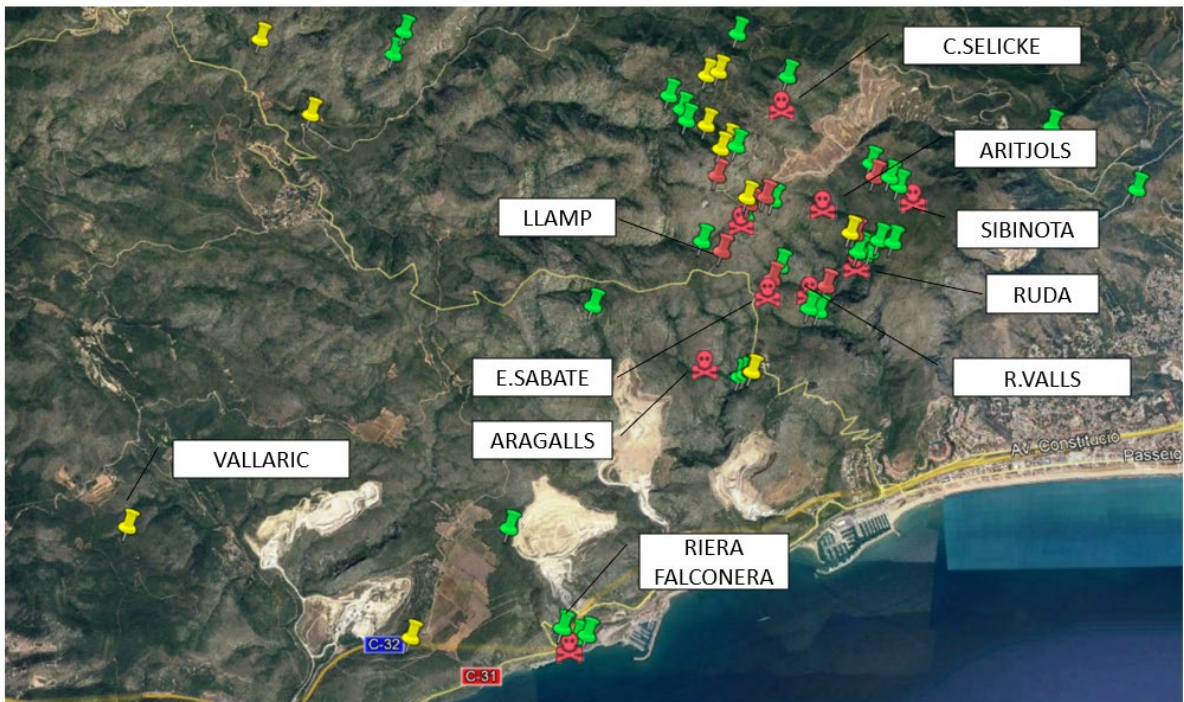


Figura 3. Detall del Mapa d’Hipoxia, entorns del Dipòsit de la Vall d’en Joan.

Colors: vermell O2 < 16%; groc O2 < 19%; verd O2 >19%.

El color dels punts recullen la situació actual. Dins de cada punt es troba l’històric de mesures, que permeten establir l’evolució de la qualitat de les atmosferes confinades. La imatge de l’esquerra mostra el detall de mesures preses a l’avenc Emili Sabaté.



La morfologia de les cavitats del Garraf produeix atmosferes confinades, que s'han caracteritzat mitjançant la monitorització de l'avenc Llamp (2008) i amb el desenvolupament del Mapa d'Hipòxia, resumint-se en el següent model atmosfèric:

- La climatologia es caracteritza per l'estabilitat tèrmica i higromètrica ($15,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ i la humitat $86,8 \pm 1,9\%$).
- Hi ha un empobriment en profunditat de O_2 i un enriquiment en CO_2 . Els valors mitjans d' O_2 són del 18,7% i els valors de CO_2 són del 2,20%. La intrusió de CO_2 a l'espai de la caverna irromp primer a les zones inferiors i amb un retard d'unes hores es detecta a la part superior.
- Es constata la presència de variacions diàries, consistent en una doble oscil·lació en 24 hores, amb mínimes al voltant de les 4 del matí i 4 de la tarda i màximes a deu i vint-i-dues hores. Aquesta oscil·lació es coneix com "marea baromètrica".

S'ha definit un model barotèrmic (CANO et al., 2013), on la pressió atmosfèrica actua com a motor de dinàmica atmosfèrica i la temperatura condiona l'homogeneïtzació de l'aire cavernós.

7.2- Mesures in situ: resultats del seguiment

A partir de 2018 es registra, a l'entorn de l'abocador, la presència d'atmosferes anòxiques amb nivells letals de O_2 , fins i tot amb concentracions de CH_4 a nivells explosius (del 100% LEL, es a dir amb concentracions de CH_4 iguals o superiors a 50000 ppm). Aquests avencs són: Ramon Valls, Forat de la Ruda, Aritjols, Sivinota, Emili Sabaté i Carles Selicke. Tots superen els 40 m de profunditat i desenvolupen importants espais cavernaris. En aquestes atmosferes es registren valors superiors al 5 % de CO_2 amb la presència de CO (Figura 3 i Taula 2).



AVENC	LOCALITZACIÓ			MOSTRA				MESURAMENTS "in situ" (MultiRae i Drager)			
	Cota boca	Prof (m)	Dist. Abocador (Km)	Entubació	Prof (m)	Cota mostra	Data	O2 %	CO2 %	CH4 (%LEL)	CO ppm
ABOCADOR (XEMENEIA)	390		0	SI	20	370	17/01/2019	1,1	37,5		361
ARITJOLS	415	95	0,7	SI	90	325	02/05/2019	9,2		58	60
							12/07/2019	6,5	>5%	100	12
							19/07/2019	6,6	>5%	5	13
							21/12/2019	6,8	11,2	42	30
							30/01/2020	5,8			
							10/03/2020	5,1	20,9		5
CARLES SELICKE	551	135	0,7	NO	95	456	08/08/2017	13,3	4,3	20	
							26/02/2019	20,9	0,07		
SIVINOTA	377		0,9	SI	105	272	09/01/2019	5,5	>5%	20	13
							25/11/2019	2,2	11,7		0
							17/06/2020	10,2			
							14/10/2020	8,1	11,4	3	
RUDA	345	193	1,4	NO	90	255	30/05/2019	16,9	3,9		
							11/07/2019	15,3	>5%		
							17/09/2019	13,6	>5%		
							24/10/2019	13,6	>5%		
							30/01/2020	20,9			
							27/02/2020	20,9			
R.VALLS	314	73	1,7	SI	74	240	20/06/2019	0,8	2,6	47	64
							20/11/2019	2,2	16		55
							26/12/2019	0,7	>5%	31	
							18/02/2020	5,8	12,5		
							22/06/2020	1,9	3,4	100	
							04/10/2020	7,0	6,4	100	11
LLAMP	479	73	1,7	SI	70	409	26/02/2019	16,3	3,8	0	
							21/12/2019	16,7	2,3		
							17/06/2020	16,3	3,2	0	
							20/09/2020	18,8	2,2	0	
EMILI SABATÉ	390	39	1,8	NO	40	350	21/10/2020	9,7	5,2	3	0
ARAGALLS	317	55	2,3	NO	40	277	03/10/2020	11,6	4,7	0	0
RIERA FALCONERA	68	33	5,8	SI	30	38	22/06/2020	20,9	0,1	0	
EUSEBI (FALCONERA)	60	60	5,8	NO	60	0	22/06/2020	20,9	0,05	0	
VALLARIC	196	103	7,6	NO	70	126	12/07/2019	19,1	1,7	0	

Taula 2. Resum de les dades més desfavorables monitoritzades. LEL indica la concentració d'una barreja de gas combustible i aire que sota condicions estandarditzades pot inflamar-se. Una explosió implica un LEL 100%.

Les atmosferes anòxiques suposen una singularitat en els valors d'aire cavernari al Garraf. Per determinar l'origen d'aquesta anomalia s'utilitza l'índex CAI (Cave Air Index), (SMITH 1998), que analitza la relació entre O₂ i % de CO₂:

$$CAI = \frac{\%CO_2}{20,9 - \%O_2}$$



El CAI s'interpreta conjuntament amb la fracció de gasos restants (RF: Residue Fraction); principalment N₂, vapor d'aigua i altres gasos, de manera que es disposa d'una aproximació sobre l'existència de gasos no naturals. Per analitzar aquests paràmetres s'ha construït la gràfica CAI-RF, on queden definits els 2 escenaris predominants en la zona d'estudi (Figura 4):

- Escenari 1: CAI entre 0,4 - 1,4 i RF entre 78% - 82% (constant). Representa l'escenari de les atmosferes naturals. La inclusió de CO₂ equival al desplaçament del O₂ i N₂. El CO₂ prové de l'arrossegament cap a l'interior de les cavitats de l'aigua meteòrica, difusió des del sòl superficial, desgasificació de CO₂ lligada a la precipitació de carbonats o del metabolisme de microorganismes del medi subterrani. En aquest escenari es trobarien cavitats com l'Avenc del Vallaric o l'Avenc del Llamp.
- Escenari 2: CAI entre 0 - 0,4 i RF superior al 82%. Atmosferes rares, no habituals. És el resultat de la introducció d'altres gasos com el CH₄ procedent del biogàs de l'abocador. Tots els avencs amb atmosferes anòxiques es localitzen dins aquest domini (Ruda, Aritjols, Ramon Valls, Sivinota).

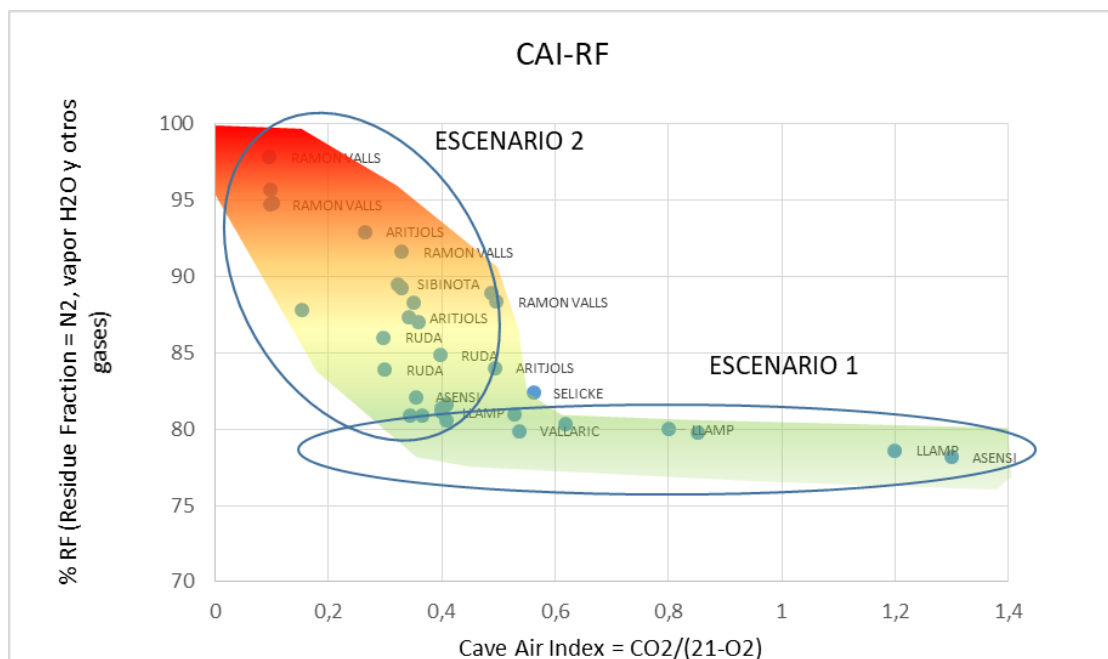


Figura 4. Gràfica CAI-RF, relaciona els gasos majoritaris amb l'índex CAI. Discrimina entre les atmosferes naturals (escenari 1) i les atmosferes rares (escenari 2).



El seguiment en el temps mostra com les atmosferes de l'entorn de l'abocador han evolucionat cap a un empobriment molt marcat en O₂ (Figura 5).

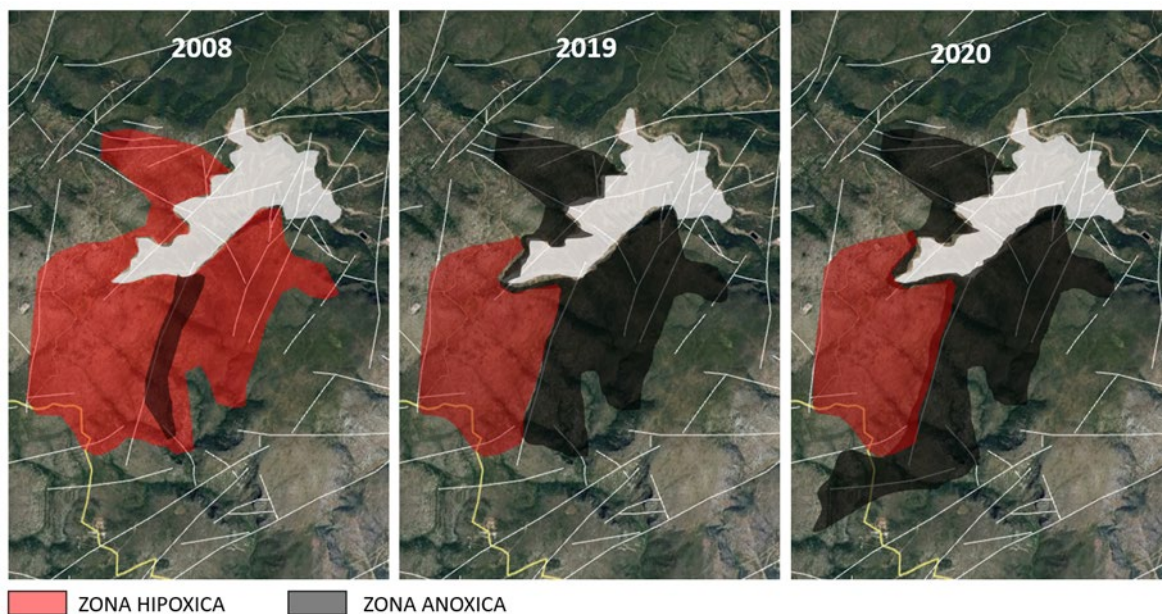


Figura 5. Expansió de l'àrea d'afecció amb avencs d'atmosferes hipòxiques (valors entre 19 % i el 10 % en O₂) i anòxiques (valors inferiors al 10 % en O₂)(2008-2020).

La dispersió s'ha anat escampant, de forma molt accentuable entre el 2019 i 2020, assolin un radi de afectació entorn als 3 Km de l'abocador. Comparant els resultats atmosfèrics dels diferents avencs, és molt remarcable la diferenciació atmosfèrica entre les cotes superiors i inferiors: per sota de la cota 375 m s.n.m. es disposen les atmosferes anòxiques i per sobre les hipòxiques (figura 6). El nivell basal contaminat sembla que en el temps evolucioni ascendent.

Aquesta diferenciació atmosfèrica és la mateixa que a escala aïllada d'avenc ja s'ha verificat com un gradient negatiu de O₂ amb la fondària, i ara es constata com a comportament atmosfèric a tota la zona vadosa. La porositat i fracturació a la zona vadosa es presenta com un sistema de buits interconnectats, on els gasos omplen tots el buits, dispersant-se per la porositat d'una manera considerablement homogènia.

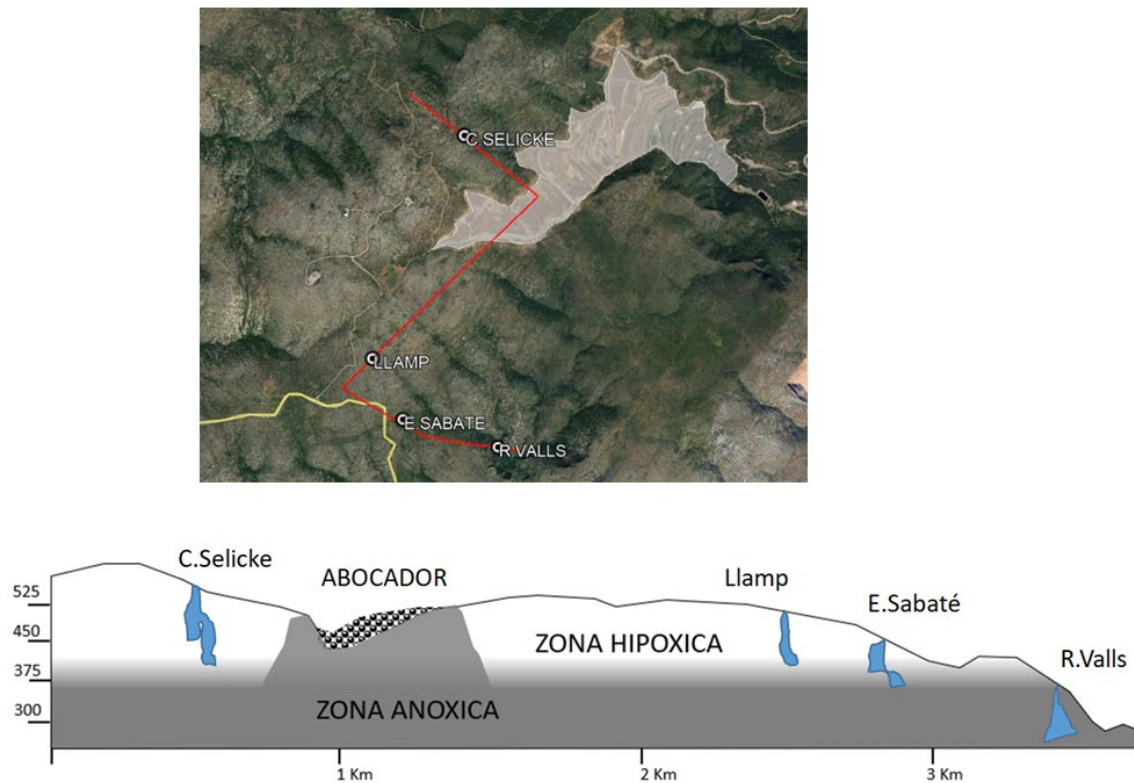


Figura 6. Tall esquemàtic sobre la disposició en la zona vadosa de les atmosferes anòxiques (part basal) i hipòxiques (part superior).

L'evolució de les atmosferes confinades s'ha de posar en context amb les actuacions que s'han dut a terme a l'abocador en els darrers anys. L'inici del seguiment de les mesures va coincidir, aproximadament, amb els treballs de restauració de l'abocador. La part baixa va ser restaurada entre el 2001 i 2006, executant la impermeabilització i la xarxa de pous d'extracció de biogàs. Però no va ser fins al 2006 que va finalitzar l'abocament de residus a la part alta del dipòsit, que és la més propera als avencs. En aquesta zona es va realitzar un cobriment de terres provisional un cop finalitzat l'ompliment de l'abocador.

El biogàs produït és el producte de la descomposició anaeròbica dels residus orgànics, que consisteix principalment en un 55% CH_4 i un 45% de CO_2 . La previsió de l'Àrea Metropolitana era aprofitar el biogàs durant 15 anys després del tancament, sempre que la ràtio de metà fos superior al 40%.

La captació del biogàs s'ha anat reduint progressivament (figura 7), més per raons d'explotació que de producció. Aquesta reducció correspon a la tendència a partir de la qual els sistemes van començar a empobrir-se en O_2 (exemples són l'Avenc de la Sivinota i el Forat de la Ruda; Figura 6). Encara que aquesta correspondència resulta una evidència no s'ha de menysprear totes les possibles causes de contaminació vadosa.



La sobrepressió de biogàs al dipòsit s'allibera aprofitant les imperfeccions en la impermeabilització, i el biogàs acaba desplaçant-se cap als punts de depressió, com són els espais cavernaris dels avencs.

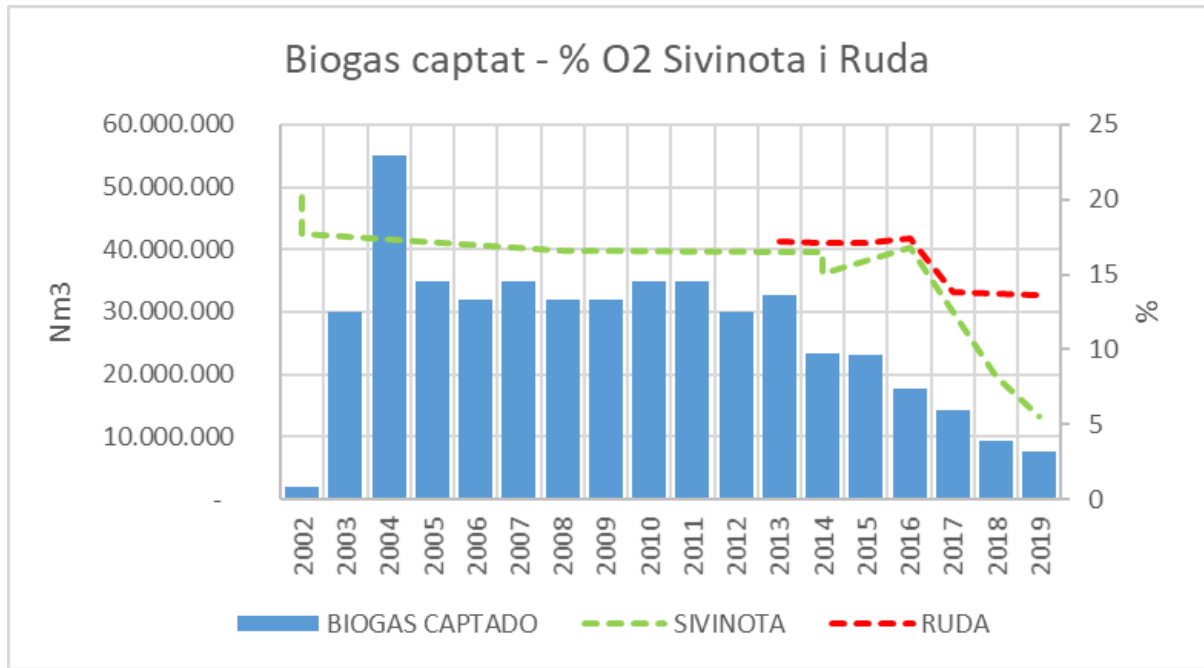


Figura 7. Biogàs captat (període 1999-2019) vs % O₂ en las simes Sivinota i Ruda.



7.3- Composició isotòpica (CO₂ i CH₄)

A continuació es mostren els principals resultats obtinguts sobre la composició isotòpica de CO₂ i CH₄, així com amb l'anàlisi i discussió corresponents en referència a l'origen i processos biogeoquímics implicats en l'evolució d'ambdós gasos.

Els resultats de la concentració mitjana de CO₂ i CH₄ i el senyal isotòpic del carboni ($\delta^{13}\text{C}$) estan recollits a la Taula 3.

Loc./Sima	Prof. (m)	CO ₂ (ppm)	$\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (‰)	CH ₄ (ppm)	$\delta^{13}\text{C-CH}_4$ (‰)	O ₂ (%)	Distància al vertedero (m)		Altitud (m s.n.m)
							Límite	Centro gravedad	
LLAMP	-50	5704	-24,40	1,56	-43,80	18,3	1050	2360	479
	-70	33445	-17,48	1,85	-48,23	16,5			479
C.SELIKE	-46	827	-18,25	4,76	-48,22	20,9	385	1090	551
	-95	1154	-20,07	5,86	-46,32	20,9			551
ARITJOLS	-25	15649	-29,07	*	-39,36	19,3	278	1210	415
	-50	24240	-27,14	*	-37,81	9,2			415
	-90	43010	-27,14	*	-39,16	4,9-9,2			415
R.VALLS	-40	30478	-24,68	*	-44,12	2,7	1130	2120	314
	-74	26274	-24,93	*	-44,00	0,8			314
VALLARIC	-40	16317	-23,46	0,04	-	19,1	8630	-	190
	-70	14669	-23,07	0,33	-	19,1			190
Suelo local (n=5)		[3188 a 9095]	[-23,83 a -21,42]	[1,05 a 1,66]	[-54,64 a -46,72]	-	-	-	-
Suelo contaminado (R. Valls)		15952	-22,74	3062	-32,74	19,3	1130	2120	314
Suelo vertedero (n=2)		24423	-31	564-855	[-23,77 a -36,22]	-	0	-	375
Biogás de Pozo vertedero (alto)		375000	9,01	522000	-62,85	1,1	0	-	375
Fondo atmosférico local (n=13)		462,19	-10,76	2,45	-51,03	20,9	-	-	-

Taula 3. Valors mitjans de la concentració de CO₂ i CH₄ i senyal de carboni isotòpic d'ambdós gasos, registrats en l'atmosfera subterrània a diferents profunditats dels principals avencs, així com en altres llocs de la zona d'estudi: sòl extern, pous d'abocador i atmosfera local. Per a cada cavitat, es fa referència als valors mitjans d'O₂ (%), i la seva localització (altitud i distància a l'abocador).

(*) valors per sobre del rang de mesurament.

Els resultats de concentració de CO₂ i senyal isotòpica $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ obtinguts mitjançant l'anàlisi de mostres per cadascun dels avencs mostrejats s'han integrat en diagrames Keeling (PATAKI et al., 2003) (Figura 8).

Fins a la data, aquesta mateixa aproximació metodològica no s'ha realitzat pel gas metà (parells de valors; [CH₄]- $\delta^{13}\text{C-CH}_4$), a falta de disposar d'un major nombre de dades de concentració absoluta del gas mesurats en camp, en particular en referència als pous d'extracció de biogàs associats a l'abocador.

Cada punt de dades (parell [CO₂]- $\delta^{13}\text{C-CO}_2$) representat en el diagrama Keeling de la Figura 8 és el resultat d'un procés de barreja de gasos de dos membres finals o fonts. El primer correspon amb el fons atmosfèric (aire exterior local) i el segon membre final es correspon amb el CO₂ "pur" (font origen del CO₂) que s'ha agregat a l'atmosfera de cada cavitat estudiada per a produir la composició gasosa del punt observat.



En el cas de les atmosferes subterrànies dels avencs del Garraf, aquest segon membre (font de CO₂ “pur”) pot tenir en major o menor proporció un dels dos orígens següents:

- 1) CO₂ generat al sòl superficial per degradació de la matèria orgànica i respiració de les arrels, que es difon fins a les cavitats
- 2) CO₂ procedent del biogàs generat per descomposició anaeròbia de la matèria orgànica dels residus de l’abocador, que assoleixen igualment l’atmosfera dels avencs per difusió gasosa directa o a partir dels lixiviats contaminants que s’infiltra als espais cavernaris. El CO₂ procedent del biogàs té un senyal isotòpic, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$, molt diferent i distintiu (al voltant del 9 ‰) de la resta de possibles fonts del gas.

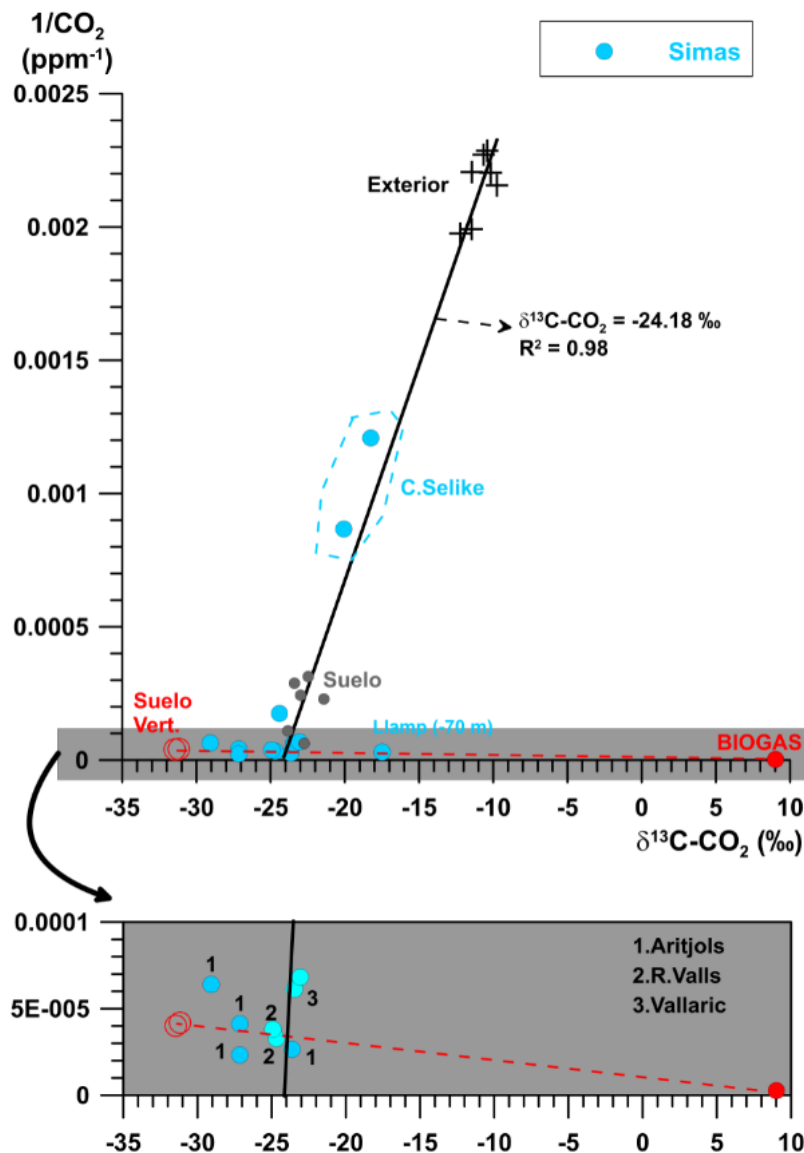


Figura 8. Diagrama Keeling del CO₂ dels avencs del Garraf en relació amb les possibles fonts del gas; atmosfera exterior, sòl extern sense contaminar i CO₂ associat al biogàs generat en l’entorn de l’abocador (biogàs mesurat als pous d’extracció i als sòls impactats dels voltants).



El valor de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ corresponent al CO_2 generat al sòl exterior local de forma natural, és a dir, per degradació de la matèria orgànica i respiració de les arrels, s'estima en el -24.18 ‰ per al CO_2 d'origen edàfic (línia recta negra de la Figura 8).

La composició isotòpica de la font d'origen edàfic és característica d'una producció de CO_2 per respiració microbiana en sòls rics en matèria orgànica de vegetació tipus C3 (AMUNDSON et al., 1998), que posteriorment ha experimentat un procés de difusió cap a l'atmosfera exterior o bé als nivells de sòl més profund o a l'epikarst.

Els parells de dades ($\delta^{13}\text{C-CO}_2$ i CO_2) dels avencs Carles Selicke i Vallaric, es disposen al voltant d'una funció lineal Keeling que representa la barreja entre l'aire atmosfèric i un sòl membre final de CO_2 pur procedent del sòl extern local.

L'avenc Carles Selicke, situat a una cota superior a l'abocador, mostra un grau més elevat de barreja d'aire amb l'atmosfera externa per processos d'advecció (ventilació), tal i com queda reflectit en les concentracions de gasos registrats fins als 95 metres de fondària: nivells atmosfèrics d'oxigen (20,9%) i baixes concentracions de CO_2 (entre 800 i 1200 ppm; Taula 3). Tot i que en aquest avenc la contaminació gasosa per CH_4 procedent de l'abocador és destacable, assolint valors unes tres vegades superior al fons atmosfèric (4.8-5.8 ppm),

L'avenc del Vallaric, el més allunyat de l'abocador dins d'aquest estudi (més de 8 km), la contribució de CO_2 procedent del sòl és molt superior, tal i com reflecteix la similitud dels parells de valors $\delta^{13}\text{C-CO}_2 - \text{CO}_2$ entre el sòl i aquest avenc. En aquesta segona cavitat s'enregistren lleus condicions hipòxiques (O_2 : 19.1%), amb concentracions moderades de CO_2 (1.5-1.7%) i una evident oxidació del metà atmosfèric ($\text{CH}_4 < 0.4$ ppm) lligat a un probable consum per bacteries metanòtrofes, tal i com s'ha descrit de forma generalitzada en altres medis subterranis (FERNANDEZ-CORTES et al., 2015).

La composició gasosa de l'Avenc del Llamp, situat aproximadament a la mateixa cota que la part superior de l'abocador, va variant a favor d'un gradient de fondària, de forma que en la zona més soma (a -50 m) el CO_2 arriba a un valor moderat (5.704 ppm de mitjana) amb un senyal isotòpic del carboni indicatiu d'una font d'origen edàfic del gas. En canvi, a una major fondària (-70 m), el senyal $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ s'incrementa i s'alinea amb una línia teòrica de barreja entre la font de CO_2 associada al biogàs i el CO_2 present al subsol de l'abocador contaminat per biogàs.

Aquesta línia de mescla (línia vermella discontinua de la Figura 8) representa l'evolució del CO_2 com a conseqüència d'un procés de difusió del mateix des del punt d'emissió, associat a la generació de biogàs a l'abocador, ca a la zona vadosa del subsol càrstic i, en darrera instància cap al sòl extern (etiquetat en la Figura 8, com a sòl de l'abocador contaminat per biogàs).



En canvi, a l'Avenc del Llamp es registren valors de CH₄ lleugerament inferiors al fons atmosfèric local (2.45 ppm; Taula 3), el que és indicatiu de la inexistència d'una contribució significativa d'aquest gas a l'avenc, associat a la producció de biogàs de l'abocador. Només s'aprecia un lleuger increment de 0,3 ppm en augmentar la profunditat en el perfil de l'avenc, associat amb una disminució del senyal isotòpic del δ¹³C-CH₄, que seria indicatiu d'una aportació de poca entitat de CH₄ residual procedent del biogàs.

La concentració en CO₂ dels dos avencs restants sí assoleix valors molt elevats; entre 2.6 i 3.0 % en l'avenc Ramón Valls; i entre 1,5 i 4,3% en Aritjols, a favor en ambdós casos d'un gradient en fondària des de -25 a -90 m. L'elevada concentració de CO₂ provoca un reemplaçament de l'aire subterrani, arribant a condicions hipòxiques extremes; O₂=9.2% en Aritjols i O₂<3% al Ramon Valls, valors significativament inferiors als de la resta d'avencs controlats (Vallaric, C. Selike i Llamp).

En tots dos avencs els parells de dades (δ¹³C-CO₂ i CO₂) es distancien de la funció Keeling de mescla entre el CO₂ edàfic i l'atmosfèric (fet més evident en el cas dels valors d'Aritjols), apropant-se als valors de δ¹³C-CO₂ registrats al sòl de l'abocador i situant-se a la línia de barreja de gas que resulta del procés de difusió des de la zona de generació del biogàs en l'abocador cap a la zona vadosa i el sòl superficial.

A diferència de les altres cavitats analitzades (en particular, Vallaric i Carles Selicke), els avencs Ramon Valls i Aritjols presenten una atmosfera subterrània amb nivells de CH₄ extraordinàriament elevats i alarmants, generalment superior a 15000 ppm (30% LEL) en ambdós casos (Taula 2) i que, de vegades, arriben a nivells propis de amb atmosferes explosives (d'acord amb les unitats estandarditzades LEL obtingudes amb les mesures realitzades en camp mitjançant equips portàtils).

En aquests dos avencs, la composició gasosa totalment anòmala de la seva atmosfera interior, amb elevades concentracions de CH₄ i la presència de nivells elevats de CO₂ amb un senyal isotòpic (δ¹³C-CO₂) molt lleuger (entre -27 i -29‰) i proper als valors registrats al sòl de l'entorn de l'abocador, podria ser a més a més, indicatiu d'un procés d'oxidació incompleta de metà biogènic, present en excés a les atmosferes d'aquestes cavitats, i lligat al biogàs procedent de l'abocador, que generaria CO₂ com a subproducte.

En conseqüència, el CO₂ generat després d'aquesta intensa oxidació del CH₄, es caracteritza per un senyal isotòpic (δ¹³C-CO₂) distintiu respecte del procedent del sòl exterior no contaminat, i que ha estat generat de forma natural per degradació de la matèria orgànica i respiració de les arrels.

La Figura 9 presenta l'evolució comparativa dels dos gasos en relació al senyal isotòpic del carboni, com a conseqüència de l'acció combinada i coetània dels dos processos:



- 1) difusió del biogàs des dels punts de generació associats a l'abocador cap a la zona vadosa del karst on es troben els avencs; i
- 2) oxidació progressiva del CH₄ lligat al biogàs (és a dir, no atmosfèric) i generació extraordinària de CO₂ residual extra, amb un senyal isotòpic diferencial respecte al procés de gènesi del gas. Aquest intens procés d'oxidació suposa un elevat consum d'oxigen, disminuint encara més els nivells d'aquest gas en l'aire de les cavitats, ja baix com a conseqüència del caràcter confinat i hipòxic de les atmosferes d'aquests avencs fins arribar a les condicions anòxiques.

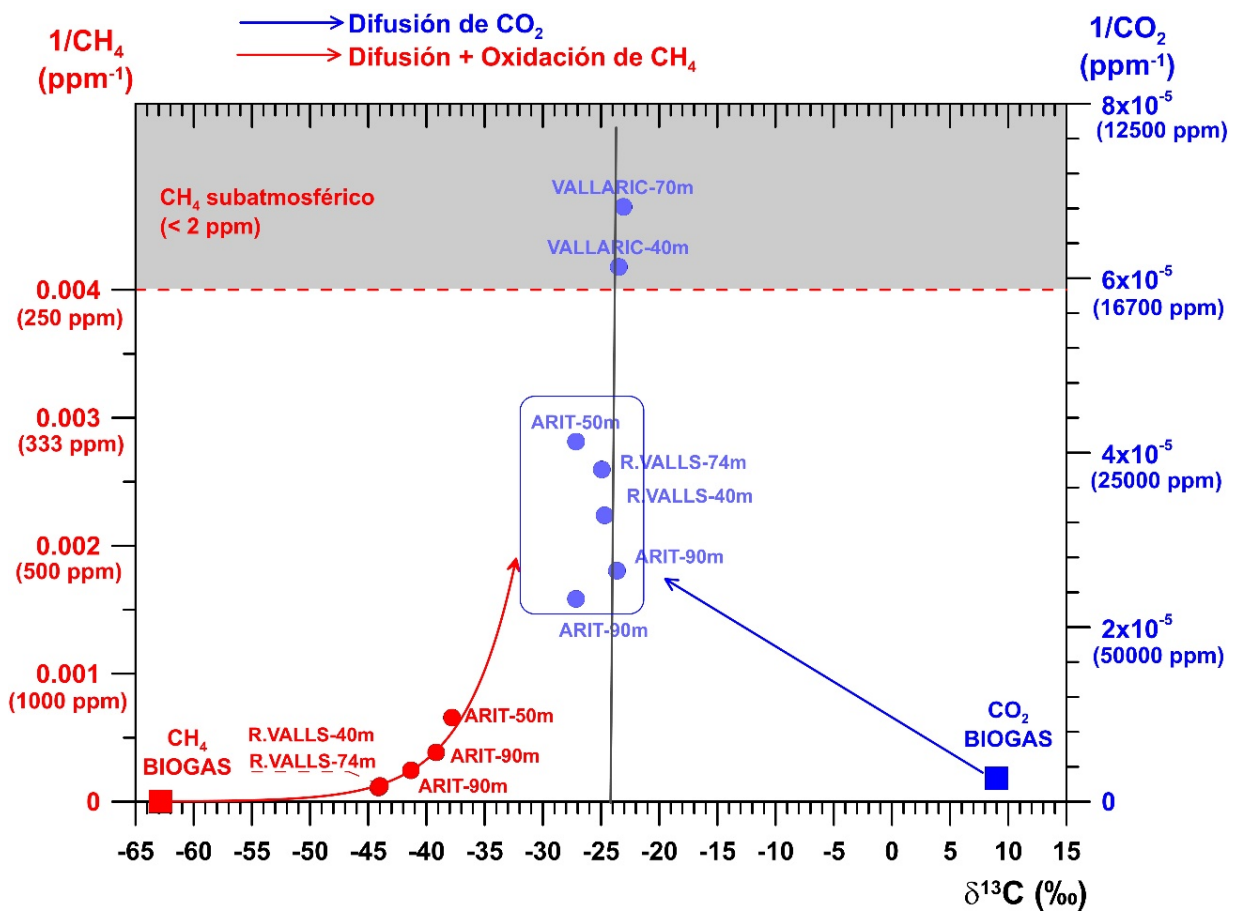


Figura 9. Diagrama simplificat de l'evolució comparativa d'ambdós gasos en l'aire subterrani dels avencs del Garraf en relació amb el seu senyal de carboni isotòpic. Es representa l'acció combinada i simultània dels dos processos: (1) difusió del biogàs des dels punts de generació associats a l'abocador cap a la zona vadosa del karst; i 2) oxidació progressiva del CH₄ lligat al biogàs i generació extra de CO₂.



7.4- Determinació de COVs

La caracterització atmosfèrica dels constituents majoritaris mostra la presència d'atmosferes anòmales, amb l'anàlisi dels constituents minoritaris, com ara els compostos orgànics volàtils (COVs), permet deduir indicis sobre l'origen d'aquestes composicions.

Els COVs són substàncies químiques que contenen i es troben en tots els elements vius. El terme COV (compost orgànic volàtil) agrupa una gran quantitat de tipus de compostos químics, entre els quals s'inclouen els hidrocarburs alifàtics, aromàtics i compostos halogenats. El 70% dels COVs presents a l'atmosfera són d'origen natural, en una concentració total molt baixa, mai superior als 100 µgNm⁻³. L'excés de concentració de COVs sovint és d'origen antropogènic.

En el biogàs, aquests gasos orgànics minoritaris procedeixen de la descomposició de paper, fusta, teixits, etc, els constituents principals dels quals són hidrocarburs alifàtics de baix pes molecular: terpens, mercaptans, amines, benzè, toluè, xilé, etc.

S'han analitzat els COVs en dos avencs amb atmosferes anòxiques molt enriquides en CO₂ (valors letals). Els avencs, que es localitzen a 1,2 Km i a 2,1 Km de l'abocador (avenc d'Aritjols i Ramon Valls respectivament). Totes dues cavitats estan constituïdes per pous profunds de -92m (Aritjols) i -72m (Ramon Valls), on es desenvolupen importants volums cavernaris.

A cada avenc es van disposar captadors passius de gas (tipus "radiello", figura 11) a dues fondàries diferents (taula 4). Posteriorment es van analitzar mitjançant cromatografia de gasos. Aquestes dades representen la fotografia de qualitat atmosfèrica en un moment concret (taula 5), aportant una informació qualitativa sobre la procedència de les sobreconcentracions registrades.

AVENC	FONDÀRIA	DISTANCIA ABOCADOR	DATA MOSTREIG	PROF. CAPTADORS	GASOS "in situ"
ARITJOLS	92 m	1,2 Km	De 30/01/2020 a 17/02/2020	25 m	18,8 % O ₂ 1,7 % CO ₂
				70 m	5,8 % O ₂
RAMON VALLS (R.V.)	72 m	2,1 Km	De 08/02/2020 a 17/02/2020	40 m	20,9 % O ₂ 5.800 ppmv CO ₂
				70 m	5,8 % O ₂ 12,5 % CO ₂

Taula 4. Detall del mostreig amb els captadors "radiello".



SIMA		ARITJOLS		R. VALLS		BIOGAS These-Composition biogaz Matgorzata Meres [Allen 1996, Bergier 1999, Gaj 1999]	NIVELES NAT. (EXT) del Aire en Castilla La Mancha Dra. Florentina Villanueva García	
DINTANCIA VERTEDERO		1210 m		2142 m				
COVs		ud.	Prof. -50m	Prof. -75m	Prof. -40m	Prof. -75m		
ALCANOS	Alcanos	µg/m ³	76,6	14088	951	38639	607000	10
TERPENOS	Terpenos	µg/m ³	< 0.1	108	< 0.1	1240	400000	3
ALCOHOLES	Alcoholes	µg/m ³	< 0.1	94	4,4	770	110000	2
BTEX	Benceno	µg/m ³	< 0.1	224	6,9	217,6	5000	
	Tolueno	µg/m ³	< 0.1	91,8	< 0.1	9,4	15000	
	Etilbenceno	µg/m ³	< 0.1	51,8	< 0.1	11,6	14000	
	m+p Xilenos	µg/m ³	< 0.1	71	< 0.1	63,3	34000	
	o Xileno	µg/m ³	< 0.1	210	< 0.1	41,4		
	Total BTEX	µg/m ³	< 0.1	648,6	6,9	343,3	108000	5
ORGANOCLORADOS	1,2 Dicloroetano	µg/m ³	< 0.1	5,1	< 0.1	5,5	120000	
	1,1,2 Tricloroetano	µg/m ³	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	16000	
	Cloroformo	µg/m ³	3,9	10,4	< 0.1	< 0.1	5000	
	Tetracloruro de carbono	µg/m ³	1,1	< 0.1	< 0.1	< 0.1		
	Tricloroetano (TCE)	µg/m ³	< 0.1	< 0.1	< 0.1	2,8	68000	
	Percloroetileno (PCE)	µg/m ³	2,5	12,7	4,6	45,6	10000	
	Clorobenceno	µg/m ³	4,8	91,4	< 0.1	< 0.1	1000	
	Otros halogenados	µg/m ³	< 0.1	35,2	< 0.1	17,1		
OTROS	Alquilbencenos	µg/m ³	< 0.1	867	< 0.1	23,6	40000	
	Estireno	µg/m ³	< 0.1	9,3	< 0.1	< 0.1	7000	
	Ciclohexano	µg/m ³	2,8	6	14,6	35,1	33000	
	Dimetil sulfuro	µg/m ³	< 0.1	< 0.1	34,2	771,6	14000	
	Amoníaco	µg/m ³	0,99	3,63	4,9	2,41	30000	
	A. Sulhídric	µg/m ³	0,11	0,11	0,06	0,06	200000	

Taula 5. Resultats de l'anàlisi dels COVs. Comparant les zones basals amb un biogàs "tipus" (MERES 2005) mostren una semblança en la distribució del principals components (Alcans > Terpens > Alcoholes).

Es constaten elevades concentracions dels compostos orgànics. Als entorns naturals no contaminats els nivells de alcans, terpens i alcoholes es troben per sota dels 10 µgNm⁻³ quan a les atmosferes registrades es sobrepassa en més de 100 vegades els nivells naturals (VILLAMNUEVA 2018). Aquestes sobreconcentracions s'han registrat a la zona basal dels dos avencs.

Els COVs registrats en les atmosferes hipogees són comuns al biogàs d'un abocador. Al llarg de la vida d'un abocador i com a resultat de les reaccions anaeròbies, la matèria orgànica es va degradant en molècules cada vegada més simples fins arribar a un biogàs compost principalment per CH₄ i CO₂. Aquest biogàs va lligat amb un 1% de gasos traça, com els COVs. Els compostos i concentracions dels VOCs són molt variables en funció de les condicions de cada abocador. Tot i això, en la fase metanogènica (la més llarga, amb major generació de biogàs i l'esperada actualment a l'abocador del Garraf) s'han documentat resultats a múltiples abocadors, establint-se una aproximació al biogàs tipus (MERES, 2005). En els pous d'extracció es perforen múltiples capes de residus (de diferents edats) i en superfície es produeix una homogeneïtzació, habitualment es troba una composició constant fins i tot a pous distants (MARTÍN, 1997) amb una sèrie en compostos principals de: Alcans > Terpens > Alcoholes > Benzens. Aquesta mateixa seqüència és la resultant en l'avenc Ramon Valls, evidenciant l'origen dels COVs en el biogàs.



Els principals COVs detectats als avencs són (taula 5):

Alcans: Hidrocarburs simples insolubles i associats al biogàs. Les majors concentracions es registren a la zona basal amb $14.088 \mu\text{gm}^{-3}$ en Aritjols i $38.679 \mu\text{gm}^{-3}$ al Ramon Valls. El nivell natural en atmosfera exterior està al voltant de $10 \mu\text{gm}^{-3}$.

Terpens: Hidrocarburs associats al biogàs, procedents sovint de la fermentació de residus vegetals. Les majors concentracions es registren a la zona basal amb $108 \mu\text{gm}^{-3}$ en Aritjols i $1.240 \mu\text{gm}^{-3}$ en Ramon Valls. El nivell natural en atmosfera exterior està al voltant de $3 \mu\text{gm}^{-3}$.

Alcohols: Compostos orgànics present en el biogàs, fruit de la fermentació i metabolització de les bacteries acidogèniques, solubles en aigua. $94 \mu\text{gm}^{-3}$ en Aritjols i $720 \mu\text{gm}^{-3}$ al Ramon Valls.

BTEX: Acrònim de benzè, toluè, etilbenzè i xilens. Aquests compostos es troben en productes derivats del petroli. Les concentracions més elevades es troben a la zona basal amb $1.515 \mu\text{gm}^{-3}$ en Aritjols i $367 \mu\text{gm}^{-3}$ en Ramon Valls. El nivell natural en atmosfera exterior és inferior a $5 \mu\text{gm}^{-3}$.

Percloroetilè (PCE): Compost utilitzat com a dissolvent, que s'evapora fàcilment. És estable en el temps i pot desplaçar-se kilòmetres. Les majors concentracions es registren a la zona basal amb $12,7 \mu\text{gm}^{-3}$ en Aritjols i $45,6 \mu\text{gm}^{-3}$ en Ramon Valls. El nivell natural en atmosfera exterior és inferior a $5 \mu\text{gm}^{-3}$.

Qualitativament, les atmosferes analitzades reafirmen la contaminació fins a 2.120 m de distància des del centre de l'abocador. De forma sistemàtica, les concentracions de l'avenc més allunyat, el Ramon Valls, presenta valors superiors a l'avenc més proper (Aritjols). Pot ser un indicatiu de la presència d'una via preferent de migració de gasos, tenint en compte que en condicions superficials les concentracions d'immissió disminueixen amb la distància; encara que també la diferència altimètrica (El R.Valls és troba a cotes inferiors) podria afavorir la diferenciació atmosfèrica.

En aquest sentit, el predomini de compostos insolubles en aigua, como els alcans, terpens i toluè, assenyalen una dispersió per via aèria en zona no saturada davant una difusió a partir del medi freàtic.

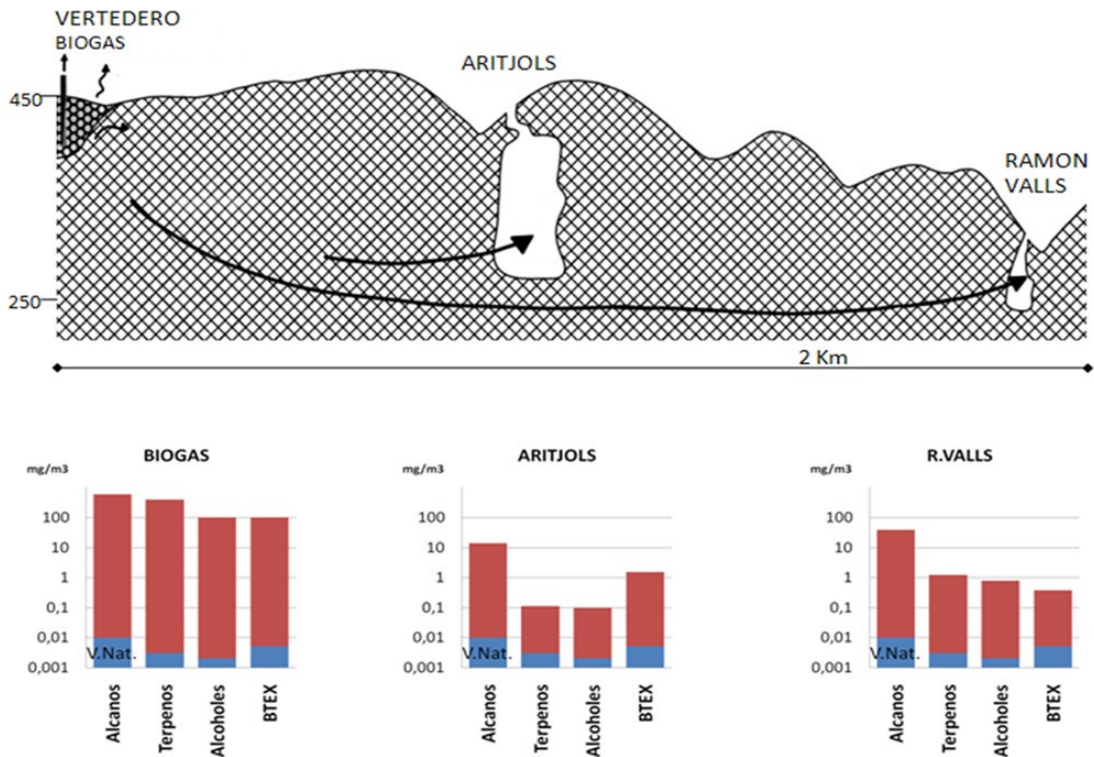


Figura 10. Tall esquemàtic de la difusió del biogàs amb gràfic dels principals components COVs per cada avenc i biogàs. Constatar la sobreconcentració (Alcans, terperns, alcohols i BTEX) en referència als valors naturals esperats (color blau a les barres).

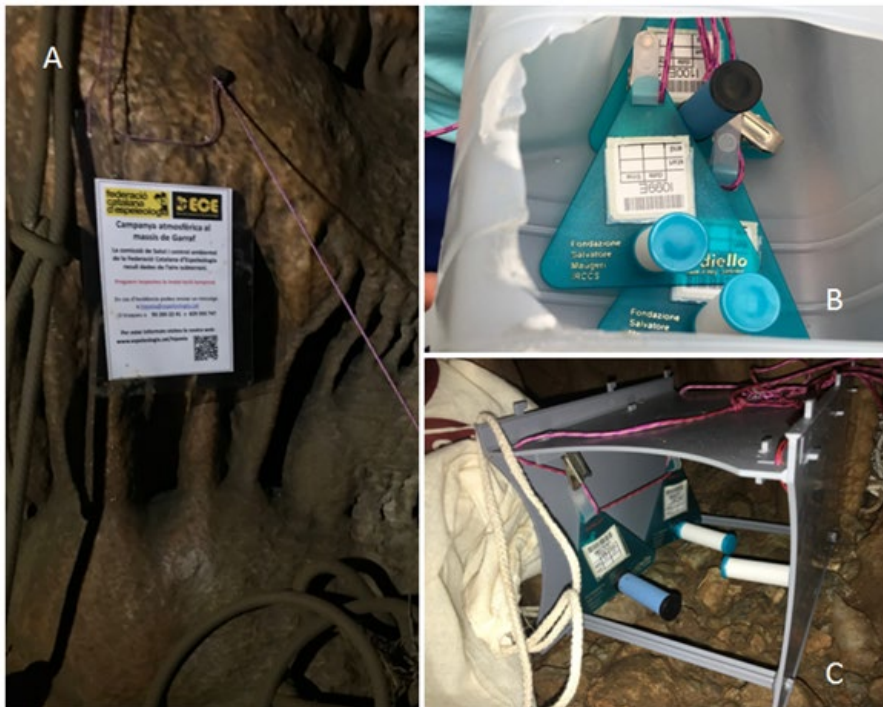


Figura 11. A. Rètol informatiu als avencs d'estudi, "Campanya atmosfèrica al massís del Garraf". B i C. Detall dels captadors "radiello" per la determinació del COVs.



8- CONCLUSIONS

Es constata la presència d'atmosferes perilloses (fins hi tot letals) en totes les cavitats estudiades als voltants de l'abocador del Garraf.

En els darrers 3 anys ha augmentat el nombre d'avencs afectats i l'àrea contaminada. Així mateix, s'han reduït les profunditats on es troben els atmosferes enrarides, encara que existeixi una variació atmosfèrica periòdica que segueix un model barotèrmic.

Es presenten evidències sobre l'origen del biogàs de l'abocador com a responsable de la contaminació de les atmosferes subterrànies: marcat empobriment en O₂, presència de gasos típics del biogàs (CH₄, CO, CO₂ i COVs) en concentracions elevades i presència de senyals isotòpiques $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ pròximes a les enregistrades al sòl de l'abocador.

Es constata la relació directa entre l'aturada de l'explotació de biogàs amb l'agreujament de les atmosferes de la zona vadosa.

L'extracció i l'explotació del biogàs ha de respondre a una necessitat mediambiental, ja que s'ha constatat que aquest s'escapa cap al sud i sud-oest de l'abocador.

Els successius mostrejos i anàlisis isotòpics notificaran l'evolució de la qualitat atmosfèrica subterrània.

Cal definir un sistema de control i seguiment de les atmosferes cavernàries en continu o amb una periodicitat curta. No tenim coneixement de cap experiència similar anterior en cap altre lloc.

Caldria dur a terme alguna experiència d'extracció o injecció d'aire per veure la possibilitat d'una remediació. Cal determinar si les afectacions actuals son remeiables.

Agraïments

A tots els espeleòlegs voluntaris que han contribuït aportant dades que han servit com a base per aquests estudis i especialment a: Emili Bifet, Paula Cociña, Albert Sanmartí, Sophia Bengoetxea, Pau Pérez i al grup de Bombers de Barcelona (ACEB).

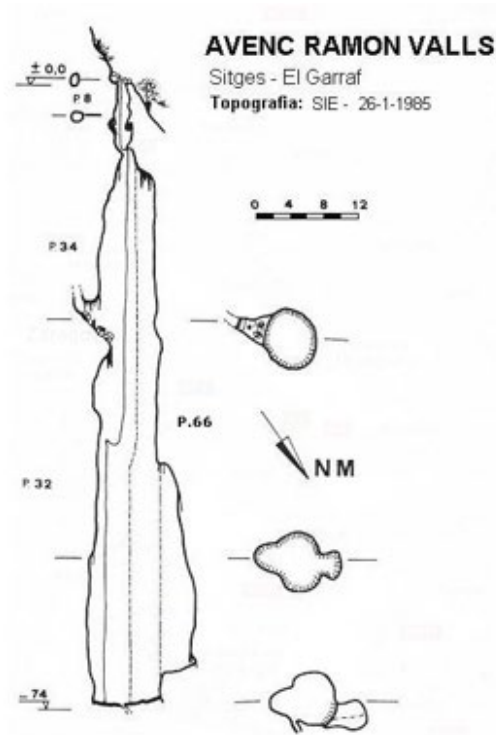
Al Parc Natural del Garraf i al Consell Català de l'Esport per la utilització d'aparells i permisos d'accés a les cavitats i camins.



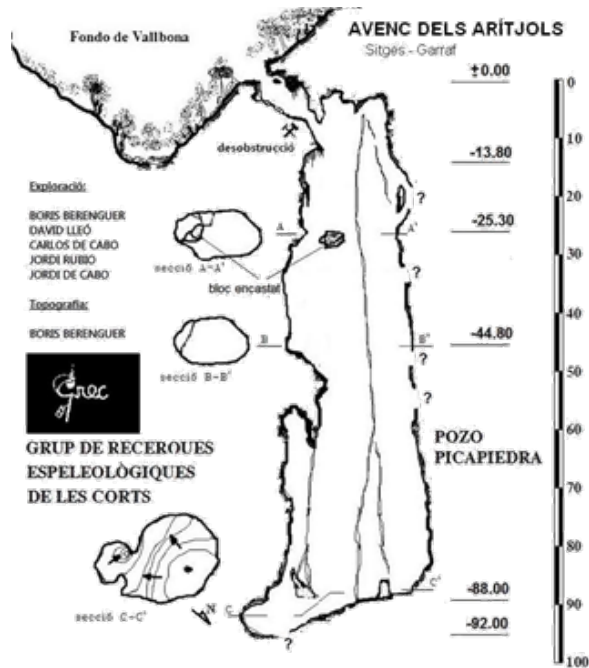
ANNEX 1 TOPOGRAFIA DE LES PRINCIPALS CAVITATS ANALITZADES



AVENC RAMON VALLS – 72 m

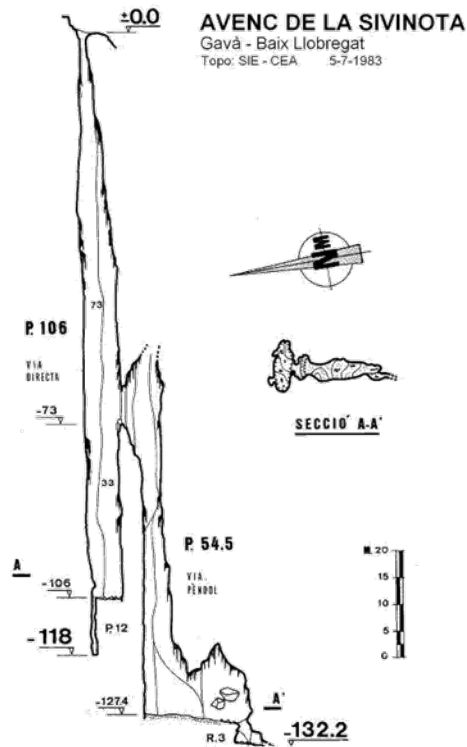


AVENC DELS ARITJOLS – 92 m

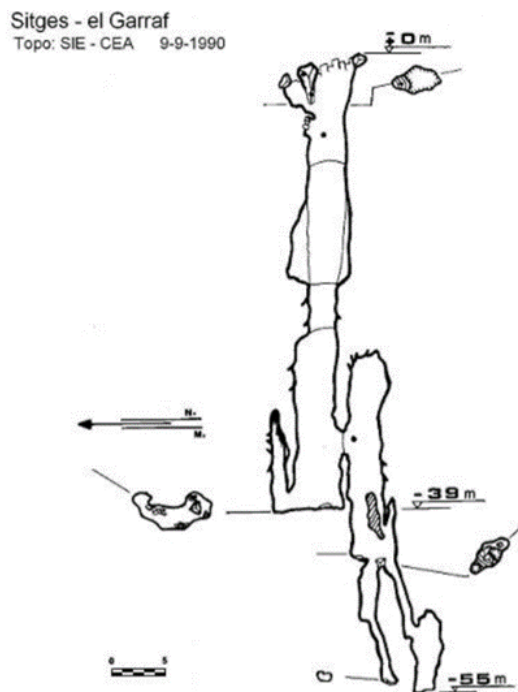




AVENC DE LA SIVINOTA – 132 m



AVENC DELS ARAGALLS – 55 m





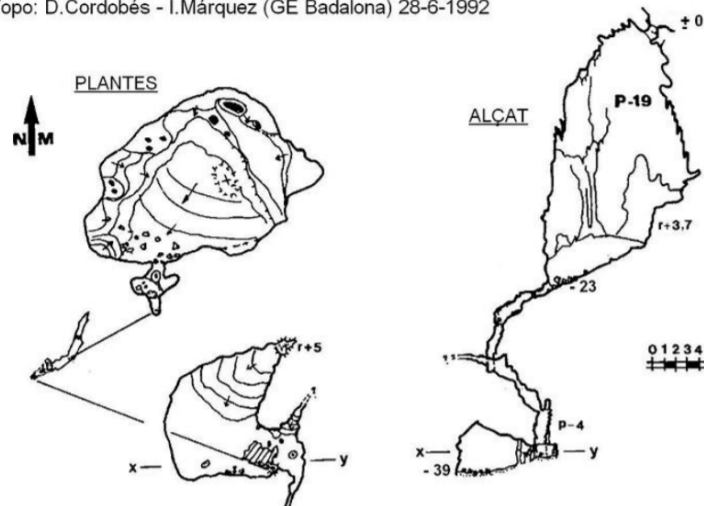
FORAT DE LA RUDA – 193 m



AVENC DE L'EMILI SABATÉ – 39 m

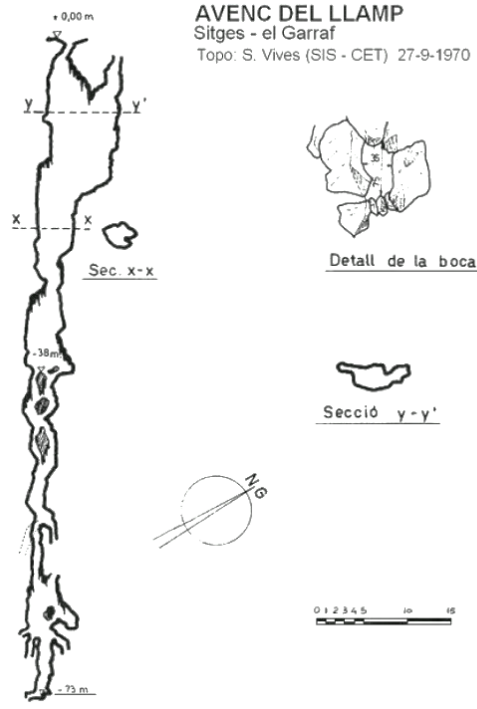
Sitges - el Garraf

Topo: D.Cordobés - I.Márquez (GE Badalona) 28-6-1992

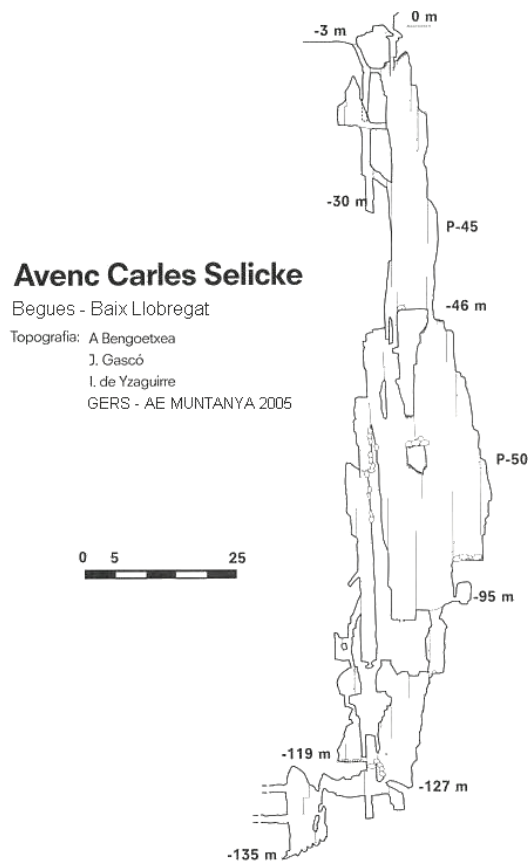




AVENC DEL LLAMP – 73 m



AVENC DEL CARLES SELICKE – 135 m





ANNEX 2 BUTLLETINS ANALÍTICS (AMB)



ANNEX 3 REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES



ANNEX: REFERÈNCIES

Amundson, Ronald; Stern, Libby; Baisden, Troy y Wang, Yang (1998). The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂. *Geoderma*, 82, 83-114.

Bellenfant G., Widory D.- 2008 - ISOBIOGAZ – Méthodes isotopiques de mesure des émissions diffuses de biogaz à travers les couvertures d'installations de stockage de déchets, Rapport intermédiaire, BRGM/DR-56672 FR.

Cano R.; Font X.; Santmartí A.; Cociña P. (2013). Estudi hidroatmosfèric: el massís de Garraf, un exemple d'embornal de CO₂ (2002-2009). *VI Monografies del Garraf I d'Olèrdola (2013)*.

Fernandez-Cortes, Angel; Cuezva, Soledad; Alvarez-Gallego, Miriam; Garcia-Anton, Elena; Pla, Concepción; Benavente, David; Jurado, Valme; Saiz-Jimenez, Cesáreo; Sanchez-Moral, Sergio. (2015). Subterranean atmospheres may act as daily methane sinks. *Nature Communications*, 6, 1-11.

Martín, S. (1997). Producción y recuperación del biogàs en vertederos controlados de residus sòlidos urbanos: Análisis de variables y modelización (Tesis Doctoral E.T.S.I.I. e I.I. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo). Universidad de Oviedo, Biblioteca Universitaria, 2008, Colección Tesis Doctoral-TDR nº33, ISBN 978-84-691-6700-7.

Meres, M. (2005). Analyse de la composition du biogaz en vue de l'optimisation de sa production et de son exploitation dans des centres de stockage des déchets ménagers. Sciences de l'environnement. Tesis Doctoral, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; Université Jagiellone Cracovie. Français. tel-00793654f

Pataki, Diane E.; Ehleringer, James R.; Flanagan, Lawrence B., Yakir Dan; Bowling, David R., Still, Christopher J.; Buchmann, Nina; Kaplan, Jed O.; Berry, Joshep A. (2003). The application and interpretation of keeling plots in terrestrial carbon cycle research. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(1), 1-14.

Pérez de Pedro, P. (2008). 1972 – 2006 Olor a podrit. El despropòsit del Garraf. Ed. Pau Pérez de Pedro. Prismàtic Arts Gràfiques SA. 190 p.

Smith, G.K. (1998). Foul air in limestone caves and its effect on cavers. *ASF 22nd Biennial Conference proceedings 1999*, 48-58.

Villanueva, F. (2018). Resultados de los estudios realizados sobre compuestos orgánicos volátiles en aire interior en la provincia de Ciudad Real (Instituto de Investigación en Combustión y Contaminación Atmosférica, UCLM) . I Jornada de Calidad del Aire en Castilla La Mancha 2018.

<https://docplayer.es/78074679-Resultados-de-los-estudios-realizados-sobre-compuestos-organicos-volaticos-en-aire-interior-en-la-provincia-de-ciudad-real.html>

Yzaguirre, I.; Cano R. y Font X. (2019). Estudios atmosféricos en el macizo del Garraf (2002-2019). *Boletín de la Sociedad Española de Espeleología y Ciencias del Karst*, 14, 56-63.