

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 3. ESTUDI ISOTÒPIC DE LES AIGÜES SUBTERRÀNIES DEL GARRAF

Juny 2021



Dr. Florian Hubert

Estudi isotòpic de les aigües subterrànies del Garraf

Informe del Mostreig estacional

(Juliol 2019 – Juliol 2020)

Projecte de l'Àrea Metropolitana de Barcelona

Data: 19/02/2021

Escrit per	Revisat per	Validat per
Neus Otero	Raúl Carrey	Sara Herrero

Grup MAiMA - Isòtops estables i Mineralogia -
Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada
Facultat de Ciències de la Terra. Universitat de Barcelona
C/ Martí i Franqués s/n 08028 Barcelona
T. +34 93 402 13 43 | fax +34 93 402 13 40
www.ub.edu/maima | gr.maima@ub.edu

Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc

1. INTRODUCCIÓ	5
2. OBJECTIUS.....	5
3. BASES CONCEPTUALS	5
3.1 Aigua	6
3.2 Triti.....	7
3.3. Compostos nitrogenats.....	8
3.4. Carboni inorgànic dissolt	11
3.5. Sulfat.....	11
4. MOSTREIG I ANÀLISI	13
5. RESULTATS.....	17
6. INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS. MOSTRES SENSE DADES ESTACIONALS	17
6.1. Paràmetres químics	18
6.2. Isòtops de l'aigua	20
6.3. Composició isotòpica del Carboni Inorgànic Dissolt	22
6.4. Compostos nitrogenats.....	23
6.5. Composició isotòpica de sofre i oxigen del sulfat dissolt.	24
6.6. Resum dels traçadors.	25
7. INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS. MOSTRES ESTACIONALS SURGÈNCIES.....	26
7.1. Paràmetres químics	26
7.2. Isòtops de l'aigua	30
7.3. Composició isotòpica del Carboni Inorgànic Dissolt	33
7.4. Compostos nitrogenats.....	34
7.5. Composició isotòpica de sofre i oxigen del sulfat dissolt.	37
7.7. Resum dels traçadors.	41
8. INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS. MOSTRES ESTACIONALS POUS	41
8.1. Paràmetres químics	41
8.2. Isòtops de l'aigua	44
8.3. Composició isotòpica del Carboni Inorgànic Dissolt	46
8.4. Compostos nitrogenats.....	47
8.5. Composició isotòpica de sofre i oxigen del sulfat dissolt.	49
8.7. Resum dels traçadors.	52

9. INFLUÈNCIA DELS LIXIVIATS.....	52
10. CONCLUSIONS	57
11. BIBLIOGRAFIA	58
12. LLISTAT DE FIGURES.....	61
13. LLISTAT DE TAULES	64
ANEXES. TAULES DE RESULTATS.....	64

1. INTRODUCCIÓ

En aquest document es presenten els resultats analítics de les mostres recollides en es mostreig estacional del projecte “Estudi isotòpic de les aigües subterrànies del sector del Garraf”.

L’objectiu del treball es comprovar l’eficàcia de diversos anàlisis isotòpics per traçar la presència de lixiviats de dipòsit de residus urbans en procés de clausura de la Vall d’en Joan en les aigües subterrànies de la zona del Garraf. Per assolir aquest objectiu s’ha realitzat un anàlisi multi-isotòpic, que s’ha combinat amb els resultats de la caracterització geoquímica. El projecte s’ha plantejat com un estudi estacional a llarg d’un any hídric. En aquest segon informe es presenten els resultats de caracterització estacional.

La proposta d’anàlisi multi-isotòpica s’ha realitzat seleccionant alguns dels components dels lixiviats que han demostrat bibliogràficament i en un estudi previ (Otero, Carrey, and Herrero-Martín 2019) ser bons traçadors de l’origen de la contaminació de lixiviats d’abocadors en aigües subterrànies: aigua ($\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$); compostos nitrogenats ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$); carboni inorgànic dissolt ($\delta^{13}\text{C}$), i triti ($\delta^3\text{H}$, isòtop radioactiu) de l’aigua. S’ha realitzat també l’anàlisi de sofre i oxigen del sulfat dissolt ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) ja que, tot i que els lixiviats dels abocadors presenten concentracions molt baixes en sulfat, la composició isotòpica de S i O de sulfat pot indicar la presència de processos de sulfato-reducció.

2. OBJECTIUS

Valorar l’ús dels diferents isòtops proposats com a traçadors d’origen dels lixiviats d’abocadors de residus urbans. Estudiar la seva aplicació per millorar el model conceptual hidrogeològic de la zona d’estudi. En concret per aquest mostreig estacional, un dels objectius es fer un seguiment dels punts de control al llarg d’un cicle hidrològic (informació estacional).

3. BASES CONCEPTUALS

La composició isotòpica permet discriminar l’origen de determinats compostos, tot i que un determinat compost químic presenta una formulació concreta, des d’un punt de vista isotòpic un mateix compost pot presentar una composició isotòpica diferent segons el seu procés de fabricació o formació, així com segons els processos soferts posteriorment. Per tant la composició isotòpica permet diferenciar compostos de idèntica formulació, tal i com una empremta dactilar discrimina entre dues persones.

3.1 Aigua

L'aigua de pluja constitueix una de les principals fonts de les aigües subterrànies. La composició isotòpica d'oxigen i deuteri de l'aigua de pluja mostra una tendència covariant, ja que dos isòtops estan associats a la mateixa molècula, i els processos com la evaporació i precipitació afecten a tot dos isòtops, Això fa que totes les aigües de pluja projectin sobre una recta. Craig, (1961) a partir de mostres d'aigua de pluja de tot el món, va posar de manifest que la dispersió de la major part dels valors no era molt gran i que se situaven al llarg d'una recta:

$$\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$$

Aquesta recta s'anomena recta meteòrica mundial (GMWL de l'anglès). La pluja a cada lloc concret del món segueix una equació similar a la GMWL anomenada Recta Meteòrica Local, (LMWL de l'anglès):

$$\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + d$$

a la qual el terme independent d, és conegut com excés de deuteri, i té un valor característic en funció de la humitat i temperatura ambient del lloc on s'han format els núvols que generen la pluja local. Per exemple en el cas de Barcelona la recta calculada a partir de les dades del programa "Global Network of Isotopes in Precipitation" (GNIP) de la IAEA, per les estacions 0818001 i 0818002 de Barcelona (IAEA/WMO 2015) dona la següent equació:

$$\delta^2\text{H} = 7,29 * \delta^{18}\text{O} + 7,32$$

La relació entre $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua de pluja, pot modificar-se per diferents processos, de manera que els punts projectaran fora de la recta meteòrica. Segons la posició dels nous punts en relació amb la recta meteòrica podem conèixer quin és el procés modificador (Fig. 1):

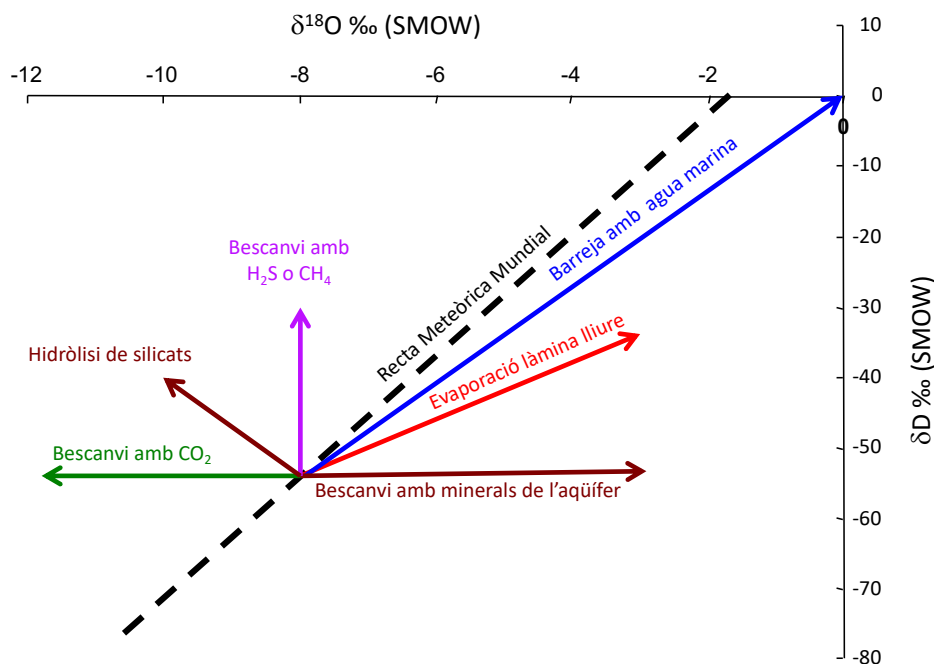


Fig. 1. Processos que modifiquen la relació $^2\text{H} - ^{18}\text{O}$ en l'aigua subterrània respecte a una determinada pluja de recàrrega.

- les barreges d'aigua de pluja amb aigua de mar originen una composició isotòpica que es troba a la recta que uneix els dos extrems.

- en el cas d'aigües que abans d'infiltrar-se han experimentat evaporació a partir d'una superfície lliure (llac, embassament, etc.) es projecten en rectes de pendent entre 6 i 4 en funció de la humitat relativa. Quan la evaporació es produeixen des del terreny (per evaporació directa durant la infiltració a la zona no saturada o per evaporació freàtica un través de la vegetació) les mostres es desvien de la recta amb una pendent menor de 4, i no solen presentar cap tipus d'alineació al no existir un efecte reservori (llac, embassament, etc.).

- quan es produeix bescanvi d'oxigen entre l'aigua subterrània i els minerals del terreny (minerals amb molt oxigen en la seva xarxa cristal·lina, com el guix), l'aigua es va enriquint progressivament en $\delta^{18}\text{O}$ mentre que el $\delta^2\text{H}$ no varia. Les aigües resultants es disposen sobre una recta paral·lela a eix d'abscisses i es desplacen en el sentit dels valors creixents. Aquest procés només té lloc a temperatures relativament elevades.

- si hi ha CO_2 magmàtic en el terreny es produeix un bescanvi isotòpic amb l'aigua que empobreix aquesta en $\delta^{18}\text{O}$ mentre que el $\delta^2\text{H}$ no varia. Les aigües modificades se situen sobre una recta paral·lela a eix d'abscisses desplaçant-se a valors decreixents. Aquest procés pot tenir lloc a temperatures baixes.

- la hidròlisi de silicats provoca bescanvi amb l'aigua tant de $\delta^{18}\text{O}$ com de $\delta^2\text{H}$, i les aigües resultants se situen a una recta de pendent negatiu a l'esquerra de la recta meteorològica. Aquest procés també sol donar-se a temperatures relativament elevades.

- si es produeix un bescanvi amb hidrogen de l' H_2S o CH_4 augmenta el contingut en $\delta^2\text{H}$ de l'aigua, i les aigües s'ubiquen sobre rectes paral·leles a l'eix d'ordenades. Aquest procés pot tenir lloc a temperatures ambientals i seria el cas que trobaríem en aigües que han interaccionat amb residus d'un abocador.

Finalment, en processos de barreja d'aigües, si aquestes presenten diferent composició isotòpica, les aigües producte d'una barreja projectaran sobre una recta de barreja teòrica, permetent quantificar fàcilment els balanços d'aigua aportats per cada una d'elles. Aquesta aplicació serà especialment útil quan s'integrin les dades hidroquímiques i les isotòpiques per a l'elaboració del model conceptual, ja que la composició isotòpica l'aigua, a diferència de la composició hidroquímica de les aigües, no està afectada per processos de dilució, dispersió per transport o sorció.

3.2 Triti

A la molècula de l'aigua també es pot analitzar la composició isotòpica en triti (^3H). Es triti és un isòtop radioactiu amb un període de semidesintegració de 12,32 anys (Lucas and Unterweger 2000). La unitat que s'utilitza per mesurar les concentracions naturals de triti és la Unitat de Triti (TU), on 1 TU correspon a una relació d'àtoms de triti a hidrogen de 10^{-18} . En una massa d'aigua, 1 TU és aproximadament igual a $0,118 \text{ Bq kg}^{-1}$. El triti es produeix naturalment per la interacció de la radiació còsmica amb l'atmosfera. S'incorpora ràpidament a les molècules d'aigua i s'elimina de la atmosfera per la precipitació meteòrica. A banda d'aquest origen natural, que dona concentracions al voltant de 5 UT, el seu origen pot estar lligat a les proves nuclears efectuades a partir dels anys 50 a l'hemisferi nord, on es va produir un màxim

de triti l'any 1963. Des d'aquell any, amb la prohibició de proves nuclears en superfície, el contingut de triti ha disminuït fins els valors actuals, molt propers als naturals (5 UT). El Triti també està monitoritzat en l'aigua de pluja en el programa GNIP de la IAEA. Aquest període de semidesintegració permet el seu ús com a eina per datar les aigües subterrànies. Malgrat que els baixos continguts de triti a l'atmosfera, cada cop fan menys útil aquest radioisòtop per datar.

El triti (^3H) és un contaminant comú en aigües subterrànies en llocs associats a una sèrie d'activitats humanes, com ara la generació d'energia nuclear, els reactors de recerca, les armes nuclears i l'eliminació de residus radioactius, industrials i urbanístics en abocadors. La importància del triti es relaciona amb el seu comportament conservador, quedant-se dissolt en aigua sense fixació en altres components del medi ambient. Aquest element està present a l'efluent com aigua tritiada i no es pot concentrar ni eliminar. Aquest atribut i els nivells relativament baixos als quals es pot mesurar de forma fiable fan del triti un dels traçadors més utilitzats en estudis d'aigües subterrànies de llocs contaminats i naturals (Goutal et al. 2008). A la literatura s'han reportat valors molt elevats de triti en els lixiviats d'abocadors de residus urbans (Fritz et al. 1994; Robinson and Gronow 1996; Castañeda et al. 2012; Mutch and Mahony 2008). L'origen d'aquest triti pot estar lligat a la presència en els abocadors de diversos materials com pintures luminescents, il·luminació amb triti (Gaseous Tritium Light Devices o GTLD). Segons aquests autors, els continguts trobats en diversos abocadors de residus urbans poden ser suficientment elevats com per fer servir el triti com a traçador de la migració dels lixiviats en l'entorn circumdant.

3.3. Compostos nitrogenats

La contaminació per compostos nitrogenats està relacionada principalment amb les pèrdues de xarxes de sanejament, lixiviats d'abocadors urbans, i amb el ús de fertilitzants sintètics, i/o residus ramaders. L'anàlisi de la composició isotòpica de nitrogen de l'amoni ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$), o de nitrogen i oxigen del nitrat ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) dissolt en les aigües permet determinar l'origen dels compostos nitrogenats. Els fertilitzants presenten valors de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ i $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ que varien entre +5 ‰ i -5 ‰ i valors de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ al voltant de +23 ‰ (Vitòria et al. 2004). El nitrogen procedent d'efluents ramaders o de fosses sèptiques o xarxes de clavegueram, presenta valors de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ i $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ més elevats, generalment compresos entre +10 ‰ i +20 ‰ (Widory et al. 2005). La $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ d'aquests efluents de residus orgànics, sol presentar valors compresos entre 0 i +7 ‰, inferiors a els valors dels fertilitzants, ja que generalment procedeix dels compostos amoniacals nitrificats a partir de l'oxigen de l'aigua i l'atmosfèric a la zona no saturada (Mayer et al. 2001), per tant en un diagrama $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ podem discriminar entre fonts de contaminació agràries, ramaderes i de xarxes de sanejament urbà (Fig 2). Finalment, els valors de ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$) de lixiviats d'abocadors de residus urbans mostren composicions isotòpiques elevades, superiors a +20 ‰ (North, Frew, and Peake 2004). Si aquest amoni nitrifica i es transforma en nitrat, la $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ del nitrat procedent de nitrificació d'amoni dels lixiviats també presentarà valors compresos entre 0 i +7 ‰.

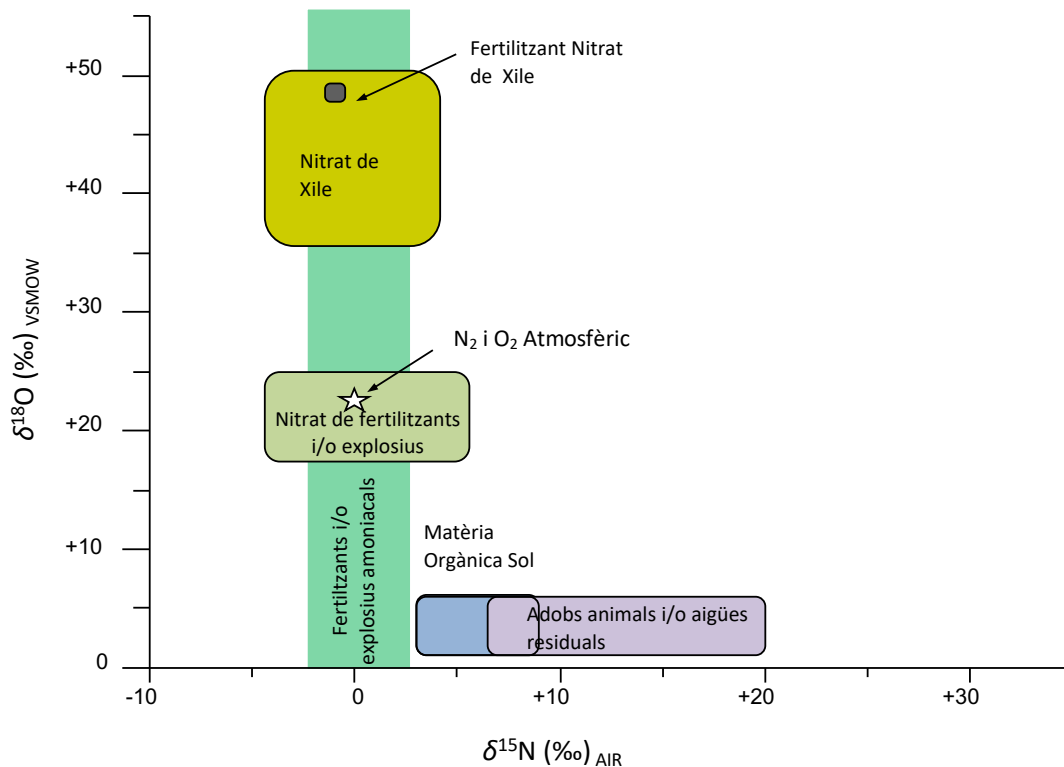
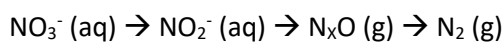


Fig 2. Gràfic $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ mostrant les caixes composicionals de diferents fonts de compostos de nitrogen (Vitòria et al. 2004).

La composició isotòpica del nitrat dissolt es pot veure afectada per diversos processos físics, químics i biològics. Entre els processos físics tenim la barreja entre diferents fonts. En un gràfic $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ la barreja entre dues determinades fonts es projectarà seguint la línia de barreja entre aquestes fonts.

Un dels processos que pot modificar la composició isotòpica del nitrat dissolt és la desnitrificació. La desnitrificació és una reacció redox produïda per microorganismes que redueixen el NO_3^- a N_2 en el seu cicle complet actuant com un procés de descontaminació de nitrats (atenuació natural). Aquesta reacció es produeix a través de diferents etapes intermèdies.



Aquest procés redox actua sota condicions anaeròbies on els bacteris obtenen l'energia a partir de la reducció del NO_3^- i l'oxidació de matèria orgànica o compostos inorgànics com sulfurs (Rivett et al. 2008). Durant la reducció del NO_3^- es produeix un fraccionament isotòpic que fa augmentar la composició isotòpica, tant en el $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ com en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ del nitrat romanent. Per tant, l'ús d'isòtops estables de la molècula de nitrat és una eina molt útil per a determinar l'existència de processos de desnitrificació, ja que durant aquesta reacció, es produeix un increment en la composició isotòpica del N i O del nitrat residual amb un pendent característic (Böttcher et al., 1990; Fukada et al., 2003; veure Fig. 3). Així, un nitrat afectat per processos de desnitrificació presentarà una composició isotòpica que es projectarà sobre el camp teòric emmarcat entre aquestes dues pendents bibliogràfiques. La variabilitat d'ambdues

pendents genera una zona de solapament o d'incertesa on no es pot saber si l'origen del nitrat és un fertilitzant inorgànic o un nitrat orgànic (Fig. 3).

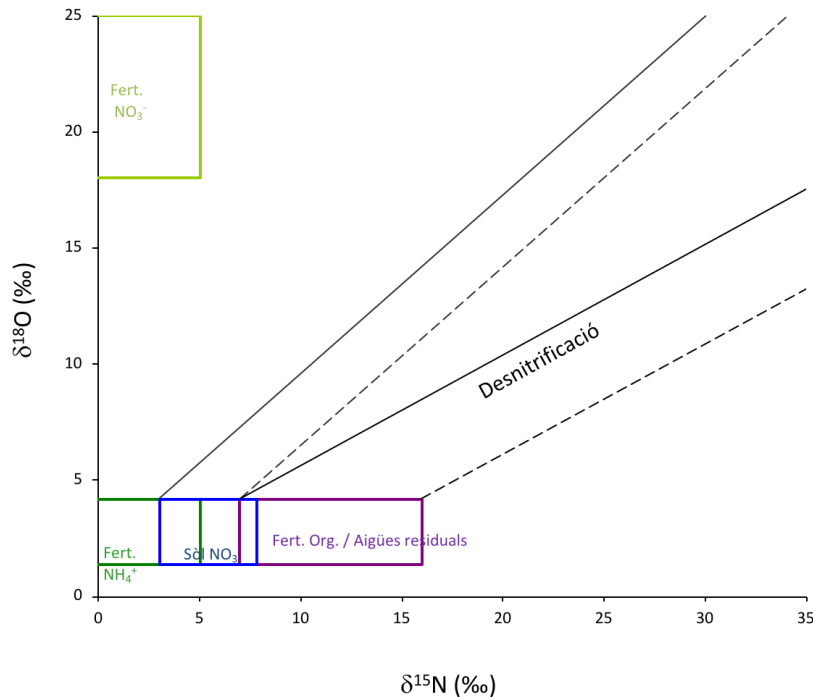


Fig. 3. Gràfic $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ mostrant les caixes composicionals de diferents fonts de compostos de nitrogen. S'han afegit les rectes teòriques de desnitricació amb les pendents màxima i mínima obtingudes de dades bibliogràfiques (Bottcher et al. 1990; Fukada, Hiscock, and Dennis 2004). Es pot observar que es genera una zona d'incertesa per la superposició d'ambdues pendents.

Finalment sota determinades condicions els fertilitzants aplicats en forma de NO_3^- , també poden ser reciclats en el sòl, en un procés anomenat MIT (de l'anglès Mineralization – Immobilization - Turnover). Aquest procés implica primer una immobilització del nitrat aplicat per incorporació microbiana, el nitrat quedaria incorporat al reservori de "nitrogen orgànic làbil" en el sòl. Aquest N orgànic làbil, es remineralitza posteriorment en forma de NH_4^+ i torna a nitrificar. Durant aquest procés la composició isotòpica del N es manté aproximadament constant, però la $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ perd el seu senyal isotòpic característic de +23 ‰, i tindrà el mateix valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ que els fertilitzants amoniacals nitrificats (Mengis et al. 2001). Aquest procés es dona en sòls on l'activitat microbiana és elevada (principalment a l'estiu), i on el temps de residència a la zona no saturada és suficient. Per contra, en sòls amb poca activitat microbiana, o zones amb fluxos preferents i poc temps de residència a la zona no saturada, el NO_3^- mantindrà la seva composició isotòpica característica. A efectes pràctics, en llocs on trobem senyals isotòpiques característiques de fertilitzants amoniacals no es pot concloure unívocament que no hi hagi contribució de fertilitzants nitrogenats.

3.4. Carboni inorgànic dissolt

La $\delta^{13}\text{C}$ del carboni inorgànic dissolt a l'aigua subterrània pot variar molt, entre valors relativament elevats (+13 ‰ a +15 ‰) Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) a valors molt baixos (-25 ‰ VPDB). Això es deu a que el carboni dissolt a les aigües subterrànies pot procedir de la dissolució de minerals carbonatats (valors entre -15 ‰ i +5 ‰), de l'humus del sòl i de la descomposició de la matèria vegetal (entre -28 ‰ i -10 ‰); o també del CO_2 atmosfèric (al voltant de -8 ‰) o de CO_2 volcànic. Aquests valors contrasten amb els que es poden trobar en els lixiviats d'abocadors de residus urbans, que poden ser més positius degut al fraccionament produït en processos de metanogènesi (North, Frew, and Peake 2004).

3.5. Sulfat

L'espècie predominant de sofre en aigües subterrànies és el sulfat, i en menor mesura l' H_2S . El sulfat present en aigües subterrànies pot tenir un origen natural lligat al sulfat atmosfèric, o a la interacció aigua-roca a la zona no saturada i saturada. Existeixen també diverses fonts antròpiques de sulfat, com són els sulfats procedents de fertilitzants o els residus de la mineria. En la molècula del sulfat es pot realitzar la determinació de dos isòtops, la $\delta^{34}\text{S}$ i la $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, això permet acotar millor l'origen del sulfat en gràfics bidimensionals. El bescanvi isotòpic entre l'oxigen de la molècula de l'aigua i del sulfat, és molt lent en condicions ambientals, per tant la composició isotòpica de l'oxigen del sulfat dissolt en les aigües que procedeix de dissolució de una determinada font de sulfat (guixos, fertilitzants, etc.) presentarà la mateixa composició del sulfat precursor.

Les principals fonts naturals de sulfat són la dissolució d'evaporites i l'oxidació de sulfurs. Les evaporites mostren en general valors positius de $\delta^{34}\text{S}$ i valors relativament elevats de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, si bé presenten valors variables al llarg dels temps geològics (Claypool et al. 1980a). Els sulfats derivats d'oxidació de sulfurs, normalment mostren valors negatius de $\delta^{34}\text{S}$ i valors baixos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, (Clark, I. D., Fritz 1997). Aquests valors baixos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ són deguts a que la signatura isotòpica d'oxigen del sulfat procedent d'una font reduïda de sofre (sulfurs, matèria orgànica) prové en part de l'oxigen atmosfèric i en part de l'oxigen de l'aigua (Van Steppvoort and Krouse 1994). En general el sulfat natural del sòl mostra valors de $\delta^{34}\text{S}$ situats entre aquestes dues fonts amb valors de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ baixos, procedents del reciclatge en el sòl (Clark, I. D., Fritz 1997) (Fig. 4). Hi ha també diverses fonts antròpiques de sulfat com els sulfats presents en els fertilitzants, detergents, els utilitzats a l'indústria (adobs, tintats), i sulfats o sulfurs d'origen miner. Normalment aquestes fonts són locals i s'ha de fer una determinació acurada de la seva composició isotòpica, així com de la seva variabilitat per, en primer lloc comprovar si són diferents a les fonts naturals, i si la resposta es positiva poder després estimar la seva contribució. La Fig. 4 mostra els valors de les principals fonts naturals i antròpiques de sulfat.

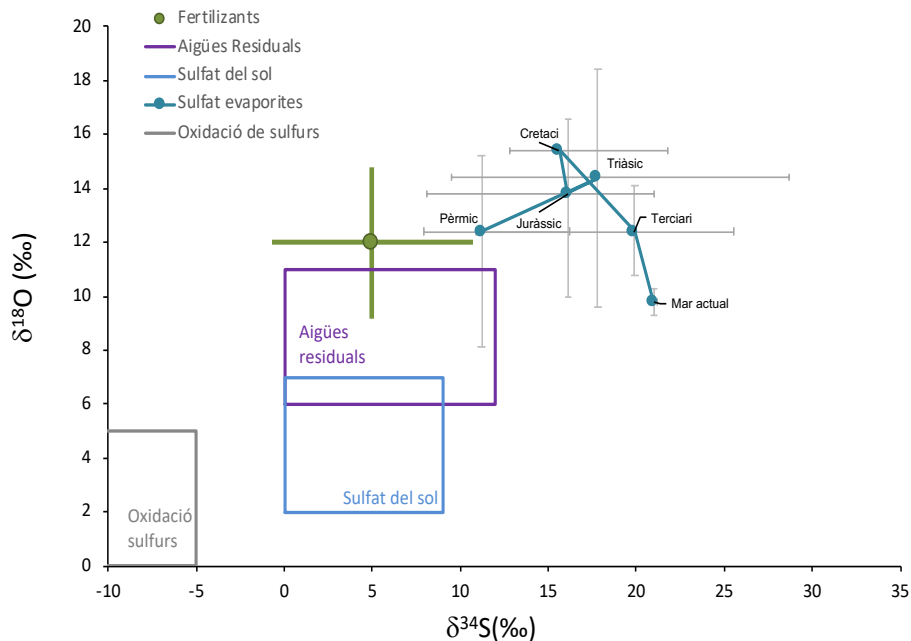


Fig. 4. Gràfic de $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ mostrant el rang isotòpic de diferents materials naturals i compostos antròpics. Els valors de les evaporites al llarg dels temps geològics són de (Claypool et al. 1980b), s'ha representat els valors promig, les barres d'error representen el màxim i mínim. Els valors d'oxidació de sulfurs i sulfat del sòl són de (Clark, I. D., Fritz 1997). Els valors de fertilitzants son d'un ampli recull de fertilitzants (Vitòria et al. 2004), en aquest cas el punt representa la mitja dels valors analitzats i les barres representat la desviació estàndard. S'ha inclòs valors de aigües residuals d'estudis inèdits.

La composició isotòpica del sulfat també pot ser útil per traçar determinats processos. Per exemple, la precipitació de guix produeix un fraccionament isotòpic en el sofre i oxigen del sulfat dissolt. La composició isotòpica del guix precipitat a partir d'una solució mostrarà una composició isotòpica de S i O més elevada que la del sulfat dissolt. Aquest fraccionament pot variar en funció de la salinitat i la temperatura (Van Driessche et al. 2016). A temperatura ambient, aquest fraccionament és al voltant d'un 2 ‰ pel S i de 4 ‰ per l'oxigen.

La reducció bacteriana del sulfat dona lloc a un grans variacions de la composició isotòpica, ja que aquesta reacció és més ràpida per l'isòtop de massa 32 que per a l'isòtop de massa 34, podent arribar a fraccionaments fins un 40 ‰ per al sofre (Clark, I. D., Fritz 1997) i menor variació en l'oxigen. Per tant, en aquells aqüífers, en els quals les condicions redox provoquin processos de reducció del sulfat s'observarà un increment de $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ acompanyat d'una disminució de la concentració en sulfat (Fig. 5).

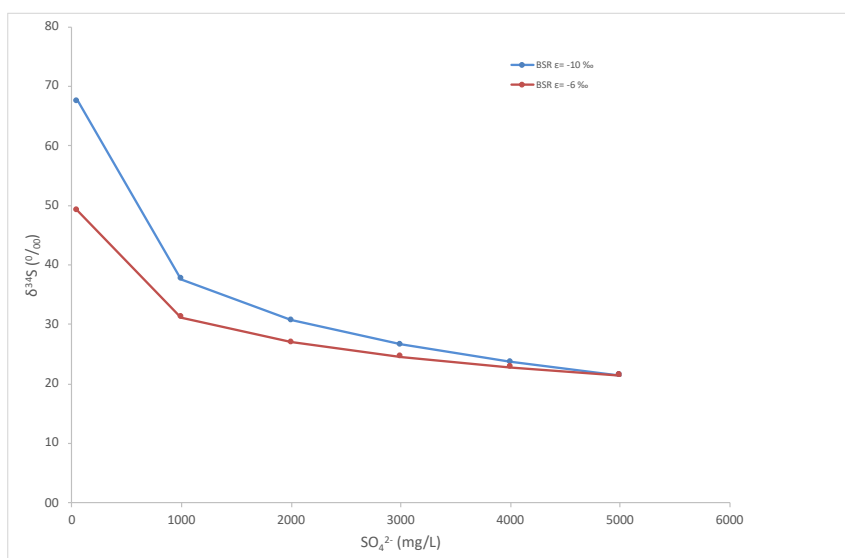


Fig. 5. Evolució isotòpica teòrica del sulfat dissolt en l'aigua durant un procés de sulfat reducció.

4. MOSTREIG I ANÀLISI

Les coordenades dels punts mostrejats, així com la toponímia del punt i el codi figuren a la Taula 1. La localització dels punts de mostreig es pot consultar a la Fig. 6. De les mostres analitzades en el mostreig general 9 no s'han mostregat estacionalment, 2 punts corresponen a la zona de l'abocador (Bassa de Lixiviats i Bassa de pluvials), 4 son pous (Pou Garraf, Pou Samitier (dipòsit), Pou Hilario i Pou de la Mata) i 3 son surgències (Congre, Cova Centenari i La Falconera F-2). Quinze de les mostres ja analitzades en el mostreig general s'han recollit estacionalment amb una periodicitat variable entre 1 i 14 vegades. També s'ha mostregat 7 nous punts, de manera puntual o estacionalment, 2 punts son piezòmetres, 3 son pous, 2 surgències i s'ha pres també una mostra d'aigua de mar.

Taula 1. Coordenades i toponímia dels punts mostrejats.

TOPÒNIM	Tipus mostra	UTM X	UTM Y	Mostreig general	Mostreig estacional
Lixiviat T.B. (abocador)	Lixiviats	410965	4572054	1	NO
Lixiviat T12 (abocador)	Lixiviats	410394	4572281	1	1
Lixiviat T19 (abocador)	Lixiviats	410093	4572183	1	6
B.I. (abocador)	Bassa pluvials	410456	4572266	1	NO
Pou Can Vallès	Pou	410002	4574452	1	1
Pou Piedras y derivados	Pou	411856	4570996	1	1
Pou de Can Planes	Pou	405501	4569320	1	5

<i>Pou del Garraf</i>	Pou	408059	4567824	1	NO
<i>Pou Samitier (dipòsit)</i>	Pou	403806	4568096	1	8
<i>Pou Samitier (boca de pou)</i>	Pou	403806	4568096	1	NO
<i>Pou nº1</i>	Pou	404869	4567303	1	NO
<i>Pou UTE</i>	Pou	405227	4567216	1	7
<i>Pou Hilario</i>	Pou	405065	4567423	1	NO
<i>Pou del Carbó</i>	Pou	405086	4570792	1	9
<i>Pou Vell</i>	Pou	404040	4572488	1	6
<i>Pou Fontanillas</i>	Pou	405916	4568047	1	7
<i>Pou de La Mata</i>	Pou epicarst	406807	4568925	1	NO
<i>Font de les Piques</i>	Pou epicarst	402923	4573805	1	3
<i>Falconera 1</i>	Surgència	407158	4567025	1	4
<i>Falconera 2</i>	Surgència	407161	4567039	1	NO
<i>Falconera 3</i>	Surgència	407166	4567056	1	5
<i>Falconera 4 (Pou Eusebi)</i>	Surgència	407122	4567113	1	14
<i>Surgència marina del Congre</i>	Surgència	403973	4565469	1	NO
<i>Surgència-Font Cova del Centenari</i>	Surgència	413127	4569153	1	NO
<i>Surgència d'Aiguadolç</i>	Surgència	401874	4565683	1	4
Punts nous					
<i>Piezòmetre de La Pleta</i>	Piezòmetre			NO	4
<i>Piezòmetre de Vallgrassa</i>	Piezòmetre			NO	4
<i>Mas Quadrell nº 8 o "Migheli"</i>	Pou			NO	1
<i>Pou Comissaria</i>	Pou			NO	1
<i>Pou Rat Penat</i>	Pou			NO	2
<i>Falconera F-0 (Mar)</i>	Mar			NO	1
<i>Falconera F-5</i>	Surgència			NO	1
<i>Punta Ginesta</i>	Surgència			NO	4



Fig. 6. Localització dels punts de mostreig

Isòtops de l'aigua

- Mostreig i anàlisi isotòpica de la molècula de l'aigua:

Les mostres d'aigua o lixivats (100 ml) s'han recollit en ampolla de plàstic (filtrant-amb filtre de 0,45 µm), sense deixar "espai de cap" (espai entre el tap de l'ampolla i el nivell de l'aigua dins d'ella) i s'han tancat hermèticament per evitar l'evaporació de la mostra. S'han conservat a 4 °C aproximadament, fins a la seva arribada a laboratori.

La composició isotòpica de l'oxigen de l'aigua ($\delta^{18}\text{O}$) s'ha analitzat mitjançant espectròmetre de masses de relacions isotòpiques (IRMS, Matt Delta S) acoblat a una línia automàtica d'equilibri entre l'oxigen de l'aigua i CO_2 gas. Els resultats s'expressen referenciats respecte a l'estàndard internacional Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). La composició isotòpica de l'hidrogen de l'aigua ($\delta^2\text{H}$) s'ha analitzat en un equipament de piròlisi acoblat a un IRMS (TC/EA-IRMS Finnigan Delta C). Els resultats s'expressen referenciats respecte a l'estàndard internacional V-SMOW.

L'activitat de triti (^3H) s'ha mesurat mitjançant un espectròmetre de centelleig líquid, després d'un procés de concentració electrolítica. L'equip utilitzat és un Tri-Carb-3100TR. Les concentracions de triti s'expressen en unitats de triti (UT). L'activitat mínima detectable en aquest procés és de 0,25 UT. La

unitat de triti equival a una concentració d'un àtom de triti en 1018 àtoms d'hidrogen. L'equivalència amb una altra unitat de radioactivitat és: 1 UT = 0,11813 becquerels/litre (Bq/l)

- Mostreig i anàlisi isotòpica de compostos nitrogenats:

S'han agafat les mostres d'aigua i/o lixiviats (30 ml) en ampolla de plàstic, s'han filtrat amb un filtre de 0,2 µm, i s'han preservat a 4 °C, fins a la seva arribada a laboratori.

L'anàlisi de $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ en nitrats les mostres s'han filtrat amb un filtre de 0.2 µm preservat a 4 °C fins el moment d'anàlisi. Les mostres s'han processat seguint el mètode de reducció per Cd (McIlvin and Altabet 2005) i s'han analitzat mitjançant un pre-concentrador automàtic (Pre-Con, Thermo Scientific) acoblat a un IRMS (Finnigan MAT-253, Thermo Scientific). Els resultats s'expressen referenciats respecte a l'estàndard internacional N-AIR per a la $\delta^{15}\text{N}$ y a V-SMOW per a la $\delta^{18}\text{O}$.

L'anàlisi de $\delta^{15}\text{N}$ en amoni s'ha realitzat mitjançant un preconcentrador automàtic (PreCon, Thermo Scientific) acoblat a un IRMS (Finnigan MAT-253, Thermo Scientific). Els resultats s'expressen referenciats respecte a l'estàndard internacional V-AIR per a la $\delta^{15}\text{N}$.

- Mostreig i anàlisi isotòpica de carboni inorgànic dissolt:

Les mostres d'aigua o lixiviats (60 mL) s'han filtrat amb un filtre de 0,45µm, i s'han agafat en ampolla de vidre amb la precaució de no deixar "espai de cap" (espai entre el tap de l'ampolla i el nivell de l'aigua dins d'ella) i s'han tancat hermèticament per evitar pèrdua de CO₂ de la mostra. S'han preservat a 4 °C, fins a la seva arribada a laboratori.

El anàlisi de $\delta^{13}\text{C}$ en el carboni inorgànic dissolt (DIC) s'ha realitzat mitjançant un Gas-Bench II, que realitza el pre-tractament de la mostra de manera automàtica (conversió dels carbonats a CO₂ gas, mitjançant l'addició d'una dissolució d'àcid fosfòric) acoblat a un IRMS (MAT-253, Thermo Scientific). Els resultats s'expressaran referenciats respecte a l'estàndard internacional Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB).

- Anàlisi isotòpic de S i O del sulfat dissolt:

Per a l'anàlisi de $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$, el sulfat dissolt s'ha precipitat com a sulfat de bari (BaSO₄) mitjançant l'addició de clorur de bari BaCl₂ · 2H₂O a la mostra un cop aquesta ha estat acidificada amb HCl fins a arribar a un pH = 2-3 i portada a ebullició. Amb aquesta acidificació i escalfament s'evita la precipitació de carbonat de bari (BaCO₃). Un cop s'ha precipitat el BaSO₄, la mostra és filtrada a 0,45 micres d'on es recupera el BaSO₄ que serà assecat a en una estufa a 50 per eliminar la humitat.

La $\delta^{34}\text{S}$ es va analitzar en un analitzador elemental -EA- Carlo Erba 1108 (Milà, Itàlia) acoblat en flux continu a un espectròmetre de masses de relació isotòpica -IRMS- Delta Plus XP (Finnigan MAT, Bremen, Alemanya). La $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ es va analitzar en un analitzador elemental d'alta temperatura ThermoQuest -TC/EA- Carlo Erba 1108 (Milà, Itàlia) acoblat en flux continu a un espectròmetre de masses de relació isotòpica -IRMS- Plus XP (Finnigan MAT, Bremen, Alemanya).

Els valors isotòpics estan expressats en tant per mil (‰) pel que fa als patrons internacionals "Vienna Canyon Diable Troilite" (V-CDT) per al sofre i "Vienna Standard Mean Ocean Water" (V-SMOW) per a l'O. La δ (‰) es defineix com: δ (‰) = $(R_{\text{mostra}} / R_{\text{referència}} - 1)$; on R_{mostra} és la relació isotòpica ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) de la mostra mentre que $R_{\text{referència}}$ és la relació isotòpics del patró internacional (Coplen 2011). Els valors

isotòpics estan expressats en tant per mil (‰). La precisió, definida com la desviació estàndard ($\pm 1\sigma$) dels patrons de control al llarg d'una seqüència va ser millor que $\pm 0,4$ ‰ per a la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ i millor de $\pm 0,7$ ‰ per a la $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$.

En totes les mostres s'ha determinat la composició isotòpica de l'aigua, mentre que els altres paràmetres isotòpics s'han seleccionat en funció dels resultats químics. S'ha realitzat un total de 116 anàlisis de $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua, 68 anàlisi de Triti, 63 anàlisis de $\delta^{13}\text{C}$ en el carboni inorgànic dissolt (DIC), 69 anàlisis de $\delta^{15}\text{N}$ en amoni, 82 anàlisis de $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ del nitrat dissolt, i 58 anàlisis de $\delta^{34}\text{S}$ i 58 de $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt.

5. RESULTATS

Els resultats dels paràmetres de camp de les mostres figuren a la Taula S3, els valors de cations i anions majoritaris figuren a la (Taula S4). Les mostres de lixiviats es caracteritzen per una conductivitat molt elevada (38000 μS) i valors molt elevats de HCO_3^- (16000 mg/L), NH_4^+ (fins a 3300 mg/L), TOC (fins 7300 mg/L). També tenen valors elevats de Cl^- (fins 6000 mg/L), Na^+ (4700 mg/L), i K^+ (1500 mg/L) i continguts baixos en SO_4^{2-} (480 mg/L), Ca^{2+} (700 mg/L), i Mg^{2+} (180 mg/L).

Les mostres dels pous, tant de l'aqüífer càrstic com les mostres recollides als aqüífers epicàrstics mostren conductivitat de baixa a moderada (entre 660 i 6500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i trets químics variables. Les mostres de les surgències tenen conductivitat variable (entre 1400 i 58000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ amb un valor mig de 15000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i son clorurado-sòdiques.

Els resultats isotòpics es mostren a la Taula S5. Els resultats dels lixiviats mostren una composició isotòpica característica en gran part dels isòtops analitzats. Els valors de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ varien entre +8,8 i +18,4 ‰ valors similars als de les aigües residuals. Els valors més característics dels lixiviats son però els de $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$, $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ i Triti. La $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ presenta valors positius elevats (+10,3 i +15,5 ‰) i molt diferents tant dels valors comuns en aigües subterrànies (valors negatius entre -12 i -16 ‰), com del valor dels carbonat dissolt marí actual (aproximadament un +1 ‰ (Clark, I. D., Fritz 1997)). Els valors isotòpics de l'aigua ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) dels lixiviats també tenen una $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ característica (entre -8,1 i -12,0 ‰), i prou diferent dels valors regionals de l'aqüífer (-30 a -40 ‰) i de l'aigua de mar (al voltant de 0 ‰) com per ser bons traçadors (Taula S5). Finalment, els valors de Triti mesurats en els lixiviats (entre 111 i 2076 \pm 58 UT) són molt elevats i també diferents tant dels fons regional (entre 1 i 3) com de l'aigua de mar (0,6). La $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ s'ha determinat per les mostres dels punts de control i es disposa de valors bibliogràfics per l'aigua de mar.

6. INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS. MOSTRES SENSE DADES ESTACIONALS

Hi ha un total de 10 mostres que es van analitzar en el mostreig general i no s'han repetit estacionalment: 2 mostres de l'entorn de l'abocador (TB i BI), 5 pous (Pou Garraf, Pou Hilario, Pou nº 1, Pou de la Mata i Pou Samitier(dipòsit)) i 3 surgències (Congre, Cova Centenari, Falconera F-2) . La

interpretació d'aquestes mostres figura en l'informe "Estudi isotòpic de les aigües subterrànies del Garraf. Informe del mostreig general (abril-maig 2019)".

En aquest apartat s'analitzen els resultats de les mostres noves sense dades estacionals (Mas Quadrell nº 8, Pou Comissaria, Por Rat Penat 1 (riera), Pou Rat Penat (esportiu)) o amb dades limitades a 2 punts (Piedras y derivados). Les dades s'han interpretat en base als mateixos models de barreja entre paràmetres químics i isotòpics descrits en l'informe del mostreig general. Els extrems utilitzats han estat aigua de mar, lixiviats (T12 i T19), i un valor anomenat "funció entrada". Les dades de la química de l'aigua de mar s'ha pres la mostra La Falconera F-0 que es considera aigua de mar, en comptes de ser bibliogràfiques (Millero et al. 2008, (Rozanski, Froehlich, and Mook 2001) com en l'informe anterior. Per realitzar els models de barreja s'ha agafat com a funció de entrada un promig dels valors de les mostres dels aqüífers epicàrstics (Pou de la Mata i Font de les Piques). S'ha considerat que aquestes mostres poden representar el quimismo de les aigües de entrada a l'aqüífer.

6.1. Paràmetres químics

En un model de barreja entre Cl^- i Na^+ (no mostrat) les línies de barreja entre la funció entrada i els lixiviats coincideixen amb la línia de barreja entre la funció entrada i l'aigua de mar, en aquest model les mostres Piedras y derivados, Pou Comissaria i Pou Rat Penat, cauen a prop la funció entrada i la mostra Mas Quadrell nº 8 té valors elevats de Cl^- i Na^+ compatibles tant amb una influència elevada d'aigua de mar com amb la influència de lixiviats. En els models de barreja realitzats entre Cl^- i SO_4^{2-} (Fig 7) es confirma que les mateixes mostres cauen a prop de la funció entrada i la mostra Mas Quadrell nº 8 té valors similars als lixiviats de la T12.

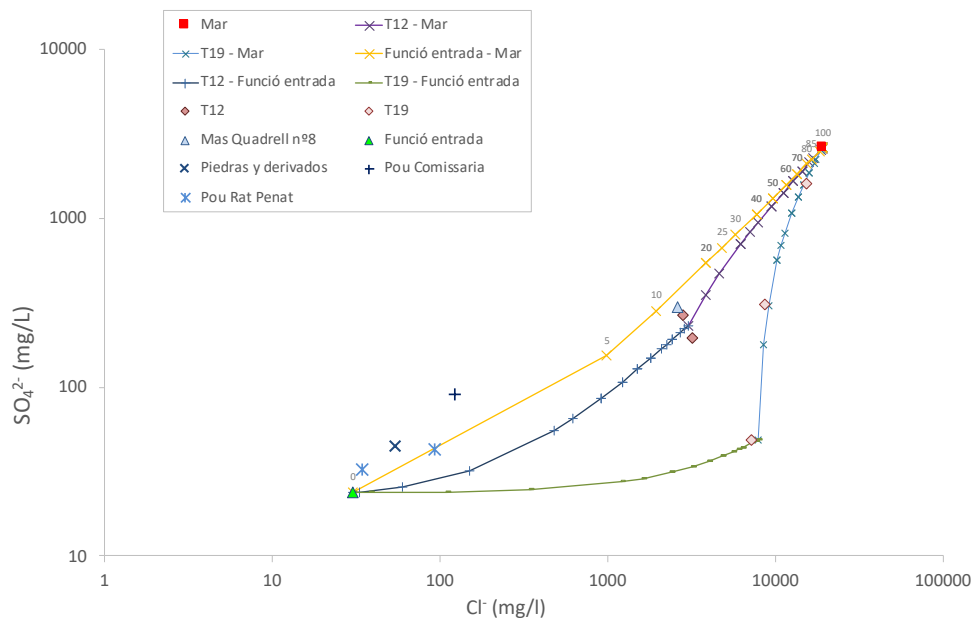


Fig 7. Diagrama Cl^- vs SO_4^{2-} . S'han representat les mostres de lixiviats, pous i la mostra F-0 com valor de l'aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats (T19 i T12).

Donat que la concentració en NH_4^+ en les mostres de Mas Quadrell nº 8 i Pou Rat Penat és inferior al límit de detecció no s'ha pogut aplicar el model de barreja amb dos paràmetres característics dels lixiviats (TOC i NH_4^+). Totes dues mostres però presenten concentracions elevades de TOC. Les mostres de Piedras y derivados tenen continguts molt baixos tant de TOC com d' NH_4^+ indicant un origen natural, i la mostra Pou Comissaria té continguts elevats de TOC però molt baixos en NH_4^+ per tant no està en la línia de barreja amb els lixiviats. S'ha realitzat un model de barreja considerant TOC i B, entre mateixos extrems (Fig. 8). En aquest diagrama s'observa que les mostres de Piedras y derivados tenen valors propers a la funció entrada. A les mostres Mas Quadrell nº 8 i Pou Comissaria el model suggereix una contribució per part dels lixiviats entre 1 i 4 %. En las mostra Pou Rat Penat no es disposa de l'anàlisi de B.

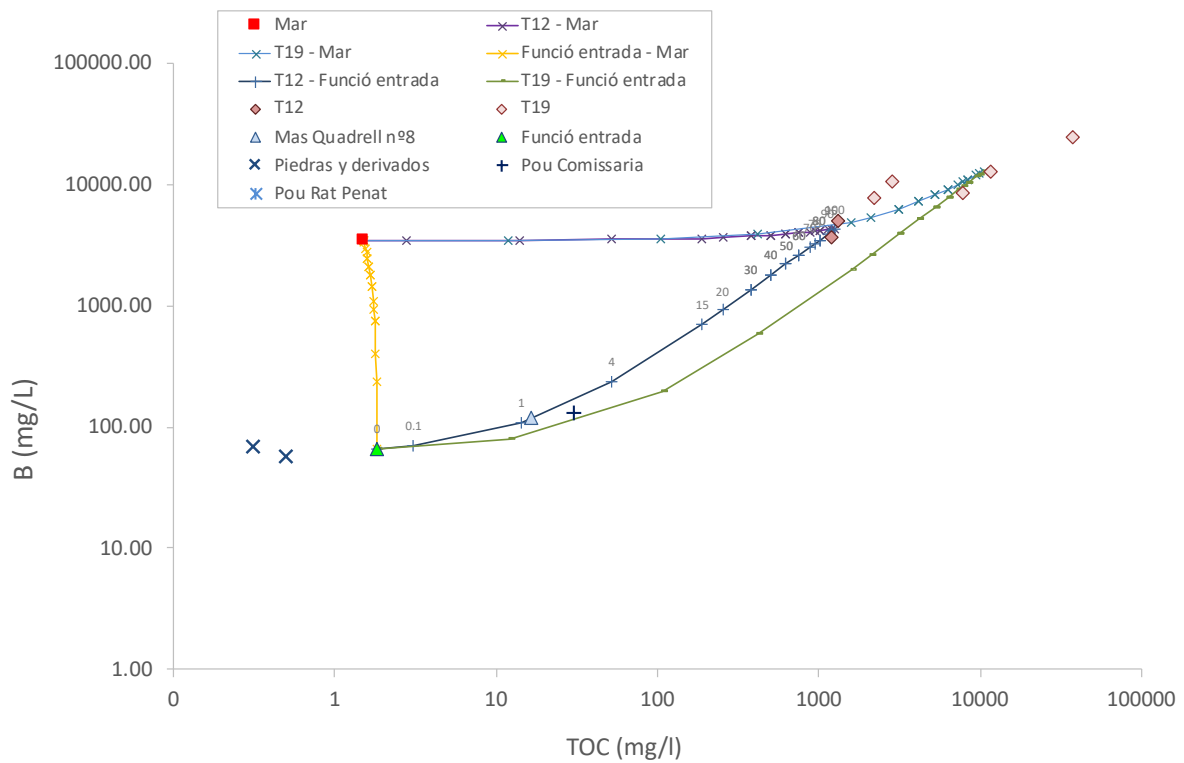


Fig. 8. Diagrama TOC vs B. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, i aigua de mar. S'han calculat models de barrejat teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar (La Falconera F-0) i Lixiviats (T12 i T19).

6.2. Isòtops de l'aigua

S'han realitzat models de barreja entre els extrems considerats utilitzant la composició isotòpica de $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua (Fig. 9). Els valors de $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ dels lixiviats també son molt diferents tant de les aigües de la funció entrada com de l'aigua de mar, suggerint que a priori, el $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ pot ser un bon traçador. S'ha afegit al model la línia meteòrica local, calculada amb les dades de la estació de Barcelona (IAEA/WMO 2015).

Les mostres dels pous estudiats es situen a prop de la Línia Meteòrica Local i no s'observa una clara influència dels lixiviats en cap de les mostres. Donada la variabilitat estacional pròpia de la Línia Meteòrica Local no es considera que les mostres tinguin un aport significatiu d'aigua de mar. Els isòtops de l'aigua $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ però poden ser indicadors útils de la presència de lixiviats només si la contribució dels mateixos es com a mínim d'un 5 o 10%.

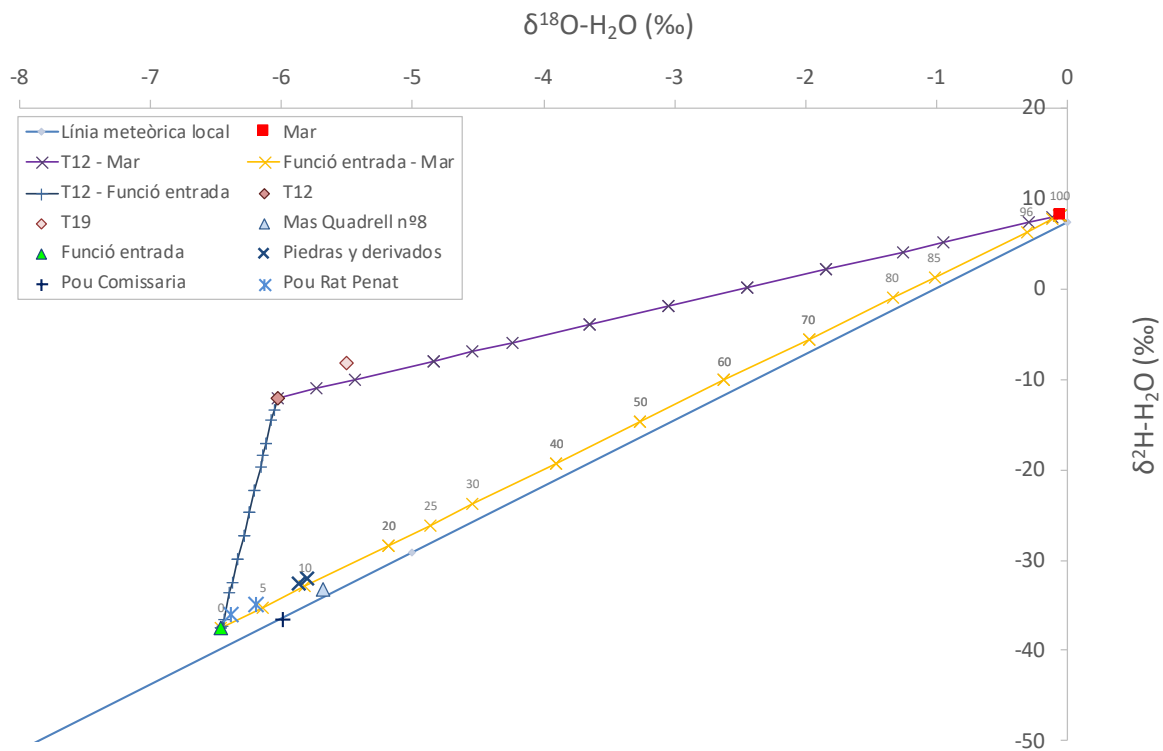


Fig. 9. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, s'han representat les mostres de lixiviat (T19), pous i aigua de mar (La Falconera F-0). S'ha representat també la línia meteorica local calculada amb dades de Barcelona. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats.

Dels paràmetres analitzats, el triti es considera un molt bon indicador de la presència de lixiviat, ja que la elevada concentració en Triti del lixiviat (fins 2000 UT) és molt diferent del contingut en triti en l'aquífer o en l'aigua de mar. Cal destacar també que els continguts en triti de les dues terrasses mostrejades T12 i T19 són prou diferents (200 i entre 400 i 2000 UT respectivament) com perquè es puguin fer servir com a traçadors específics en estudis de detall. S'han realitzat models de barreja entre Cl i Triti (Fig. 10).

En la Fig. 10 s'observa que les mostres de Piedras y Derivados i Mas Quadrell n° 8 tenen valors baixos de Triti, indicant que no hi ha influència de lixiviat. Les mostres de Pou Comissaria i Pou Rat Penat mostren valors més elevats. En els models de barreja realitzats amb els extrems escollits, a les mostres no s'observa influència de lixiviat.

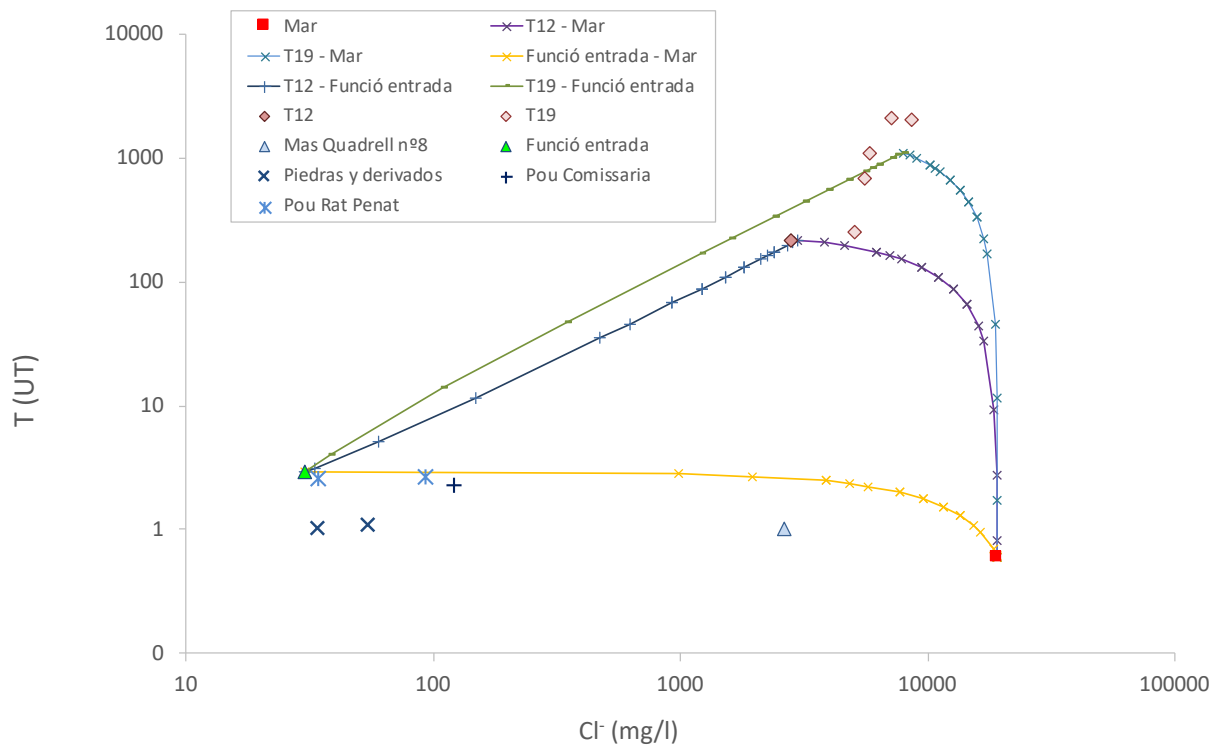


Fig. 10. Diagrama Cl⁻ vs Triti. S'han representat les mostres de lixiviats, pous i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar (La Falconera F-0) i Lixiviats (T12 i T19).

6.3. Composició isotòpica del Carboni Inorgànic Dissolt

En el model de barreja entre HCO₃⁻ i δ¹³C (Fig. 11) també es confirma que la mostra de Piedras y derivados mostra valors propers als de la funció entrada. En general les mostres de l'aqüífer tenen valors de δ¹³C típics d'aigües subterrànies, produïts per l'equilibri amb CO₂ del sòl (Clark, I. D., Fritz 1997). No s'ha realitzat la determinació d'aquest paràmetre les mostres Mas Quadrell nº 8, Pou Comissaria i Pou Rat Penat.

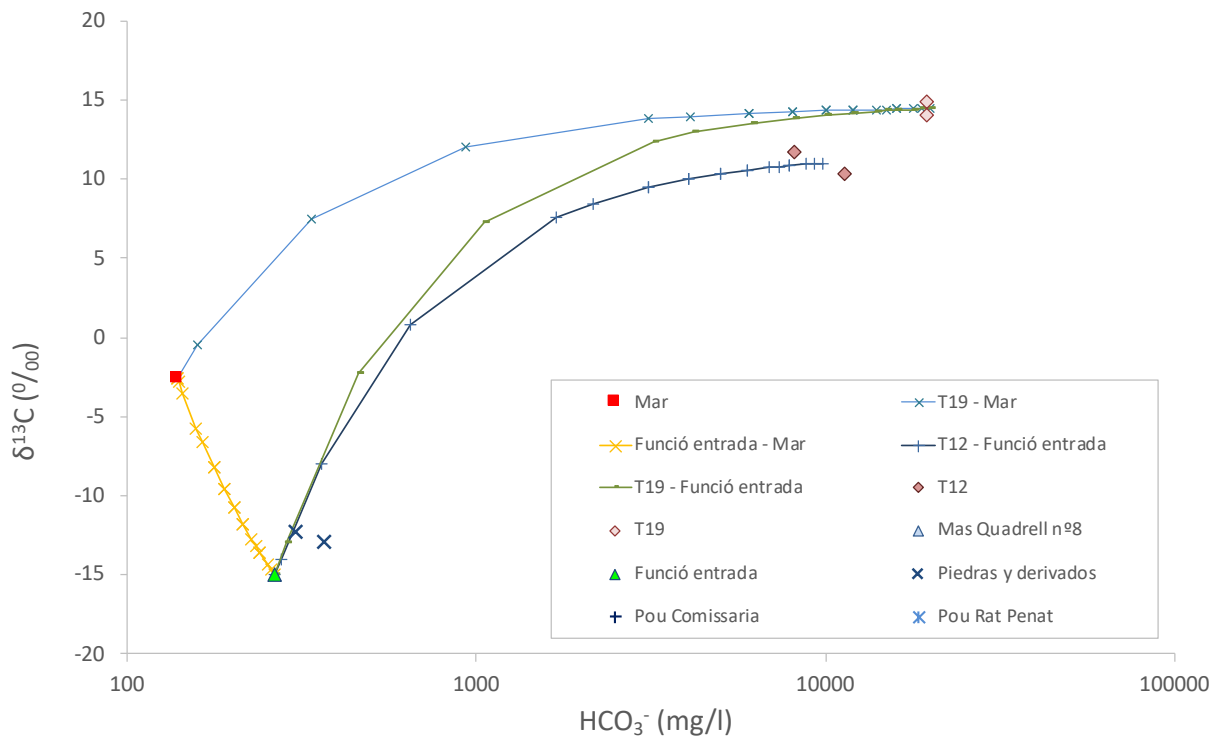


Fig. 11. Diagrama HCO_3^- vs $\delta^{13}\text{C}$. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, i aigua de mar. S'han calculat models de barrejat teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats.

6.4. Compostos nitrogenats

No es disposa de dades de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ per cap de les mostres, ja que per a totes les mostres la concentració en NH_4^+ es molt baixa o està per sota del límit de detecció i no s'ha pogut determinar la seva composició isotòpica.

Si que s'ha pogut determinar per a totes les mostres la composició isotòpica de N i O del nitrat dissolt. Els resultats s'han representat en un diagrama $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ (Fig. 12). En el mateix gràfic s'han representat els valors bibliogràfics de les possibles fonts de nitrat a les aigües subterrànies i les tendències que s'esperen si es produeixen processos de desnitrificació. També s'ha representat la variació de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ dels lixiviats prenent un valor arbitrari de $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ de +1,5 ‰ a efectes de representació de les mostres.

Els resultats han mostrat un origen orgànic per a la mostra del Pou Comissaria, aquest origen orgànic pot estar relacionat amb la nitrificació de l'amoni dels lixiviats, ja que la seva composició isotòpica està en el rang dels valors dels lixiviats, però des d'un punt de vista isotòpic no es pot descartar un altre origen orgànic, relacionat per exemple, amb aigües residuals. A les mostres Mas Quadrell nº 8, Pou Rat Penat i una de les mostres de Piedras y derivados el nitrat pot tenir un origen natural (la concentració es d'uns 7 mg/L). A una segona mostra de Piedras y Derivados, amb una concentració de 25 mg/L, el

nitrat pot estar relacionat amb fertilitzants químics o amb la utilització d'explosius. La mostra està situada en una pedrera i els valors isotòpics de N i O del nitrat dissolt també serien compatibles amb aquest origen, com es va descriure en l'informe previ pels valors dels Pous Hilario i UTE, també localitzats en una zona de pedrera.

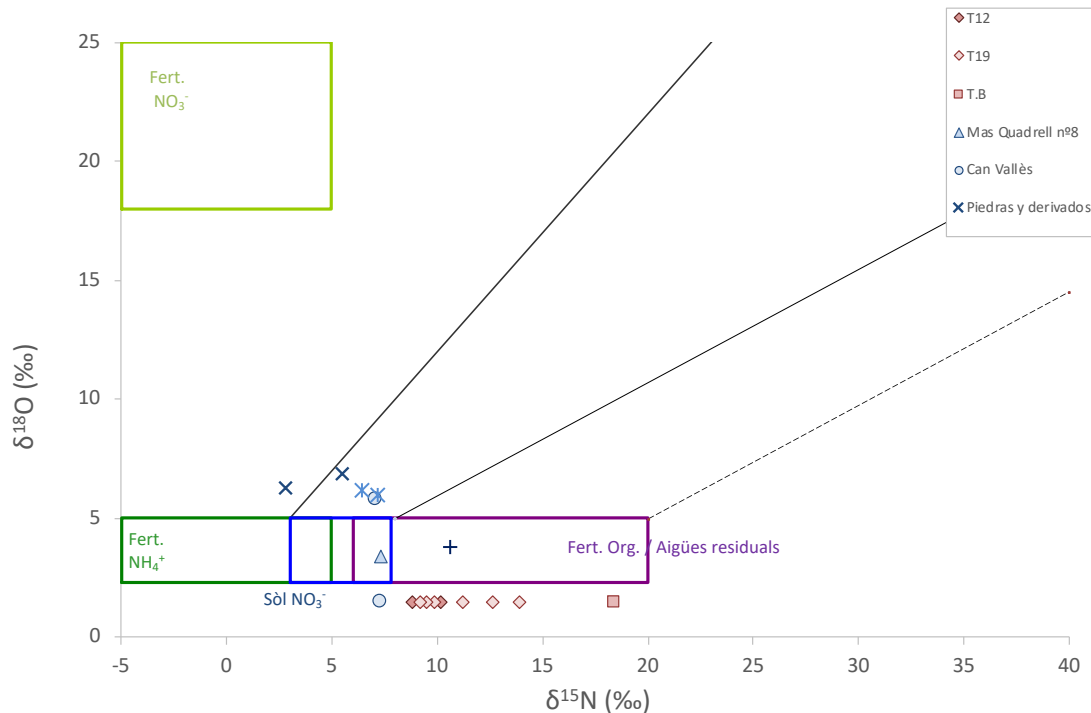


Fig. 12. Diagrama $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, s'han representat les mostres. S'ha representat també el rang de variació de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ dels lixiviats posant un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de +1,5 ‰ a efectes de representació.

6.5. Composició isotòpica de sofre i oxigen del sulfat dissolt.

Donada la baixa concentració en sulfat dels lixiviats, aquest traçador no es considera útil per determinar la presència de lixiviats a les aigües. En canvi és un traçador útil per determinar el percentatge d'intrusió marina en una mostra i s'ha proposat el seu us com a possible traçador de processos de sulfato-reducció. Per aquest grup de mostres no s'han realitzat models de barreja i s'han representat les mostres en un diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 13). Les mostres de Piedras y Derivados tenen valors lleugerament superiors al sulfat natural del sol, que podrien tenir diversos orígens, com influència d'aigües residuals, de sulfats amb un origen evaporític o d'intrusió marina.

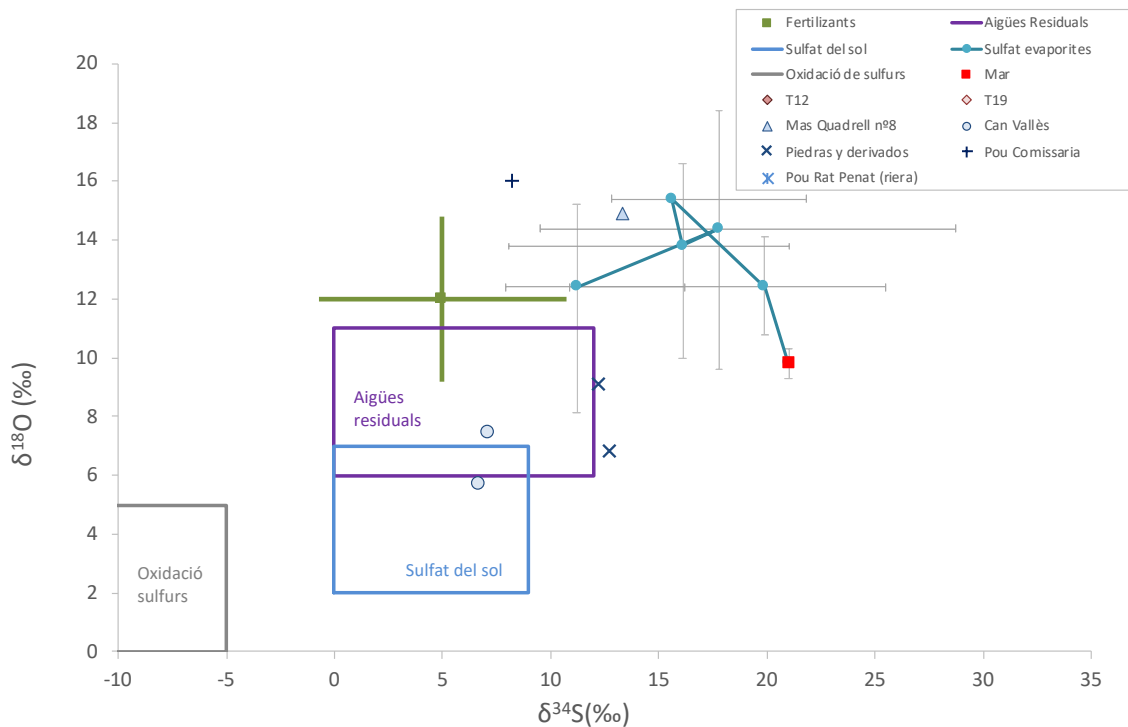


Fig. 13. Diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$. Els valors de les evaporites al llarg dels temps geològics són de (Claypool et al. 1980b), s'ha representat els valors promig, les barres d'error representen el màxim i mínim. Els valors d'oxidació de sulfurs i sulfat del sòl són de (Clark, I. D., Fritz 1997). Els valors de fertilitzants son de (Vitòria et al. 2004), en aquest cas el punt representa la mitja dels valors analitzats i les barres representat la desviació estàndard. S'ha inclòs valors de aigües residuals d'estudis inèdits.

Les mostres Mas Quadrell nº 8 i Pou Comissaria tenen valors moderats de $\delta^{34}\text{S}$ però elevats de $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt. La elevada composició isotòpica de oxigen del sulfat es pot explicar per processos de sulfato reducció, que concordaria amb l'elevat contingut en TOC d'aquestes mostres, fet que seria compatible amb l'arribada de lixiviats. Les mostres del Pou Rat Penat tenen concentració en sulfats baixa (32 a 41 mg/L) i no s'ha realitzat la determinació isotòpica.

6.6. Resum dels traçadors.

En la mostra Piedras y Derivados tots els paràmetres indiquen un origen natural, no presenta concentracions significatives de cap dels paràmetres indicatius de lixiviats. Les mostres de Pou Comissaria, Rat Penat i Mas Quadrell nº 8, presenten continguts elevats en TOC, però baixos d' NH_4^+ . El model de barreja entre TOC i B suggereix que els pous Comissaria i Mas Quadrell nº 8 podrien tenir una contribució de lixiviats entre un 1 i 4 %. La composició isotòpica de N i O del nitrat per al Pou Comissaria és compatible amb un origen lligat a lixiviats, però els Pous Rat Penat i Mas Quadrell nº 8 mostren una composició isotòpica compatible amb nitrat natural i continguts molt baixos en nitrat. Els valors de triti de totes les mostres podrien indicar un origen natural. Els resultats de $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt de les

mostres de Mas Quadrell nº 8 i Comissaria suggereixen la presència de processos de sulfato-reducció, que junt amb l'elevat contingut en TOC podria indicar la presència de lixiviat.

7. INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS. MOSTRES ESTACIONALS SURGÈNCIES.

Dues mostres de surgències, Congre i Cova Centenari només es van recollir en el mostreig general. En la surgència d'Aiguadolç, es van recollir 5 mostres, i en la surgència de Punta Ginesta es van recollir 4 mostres. El punt de mostreig amb més mostres recollides es a la surgència de La Falconera on s'hi ha recollit 29 mostres. De les mostres de La Falconera una es considera aigua de mar (F-0) i les seves dades s'ha utilitzat com extrem en els models de barreja. Les dades s'han interpretat en base als mateixos models de barreja entre paràmetres químics i isotòpics descrits en la secció 6. Els extrems utilitzats han estat aigua de mar (amb la mostra Falconera-0), lixiviat (T12 i T19), i funció entrada a l'aquífer, definida a partir de les dades dels aquífers epicàrstics. En alguns dels gràfics s'hi ha afegit models de barreja addicionals entre els lixiviat (T12) i percentatges de barreja variables de Mar-Funció entrada.

7.1. Paràmetres químics

En els models de barreja realitzats entre Cl^- - Na^+ , i Cl^- - SO_4^{2-} (Fig. 14) es veu com la major part de les mostres es poden explicar com una barreja entre funció entrada i aigua de mar. En aquests models es pot estimar el percentatge de barreja amb aigua marina de les mostres de les surgències: per a la mostra de Congre el model de barreja indica un 70 % d'aigua origen marí. Per la mostra de Cova Centenari el percentatge de barreja és en canvi del 2 %. Les mostres de la surgència d'Aiguadolç mostren molt poca variabilitat estacional i un percentatge de barreja d'aigua de mar al volant de 5%. Les mostres de Punta Ginesta presenten major contribució d'aigua de mar i percentatges variables estacionalment amb un 8 % de contribució a l'Abril-20 i un 15 % al Gener-20. Les mostres recollides a l'entorn de La Falconera mostren una elevada variabilitat estacional amb percentatges de barreja amb aigua de mar que oscil·len entre un 1 i un 100 %. La Fig. 15 mostra la evolució estacional del percentatge d'aigua de mar a les surgències fetes amb aquests models.

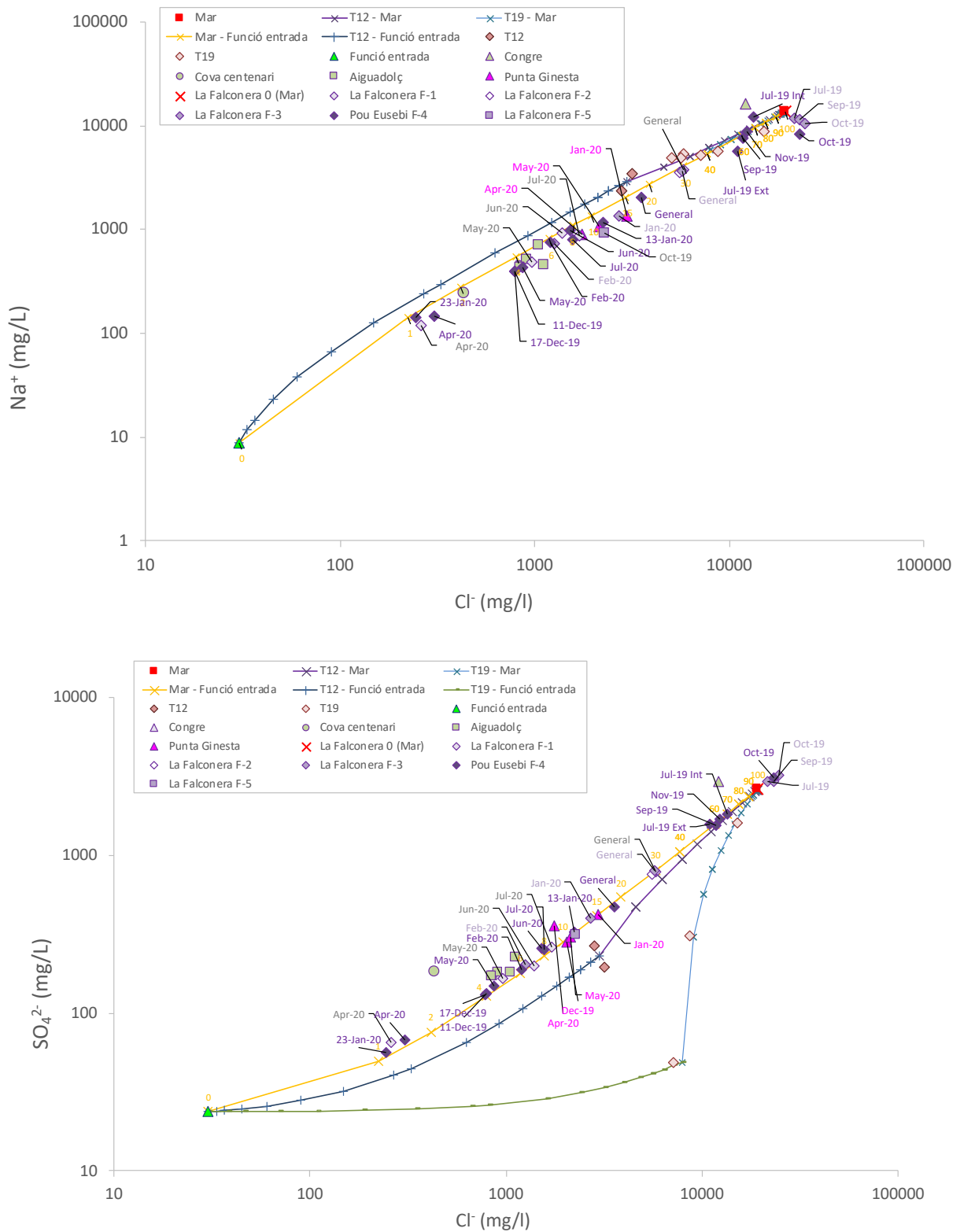


Fig. 14. Diagrama Cl⁻ vs Na⁺ (a dalt) i Cl⁻ vs SO₄²⁻ (a sota). S'han representat les mostres de lixivats, surgències i el valor teòric de l'aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar (Falconera F-0) i Lixiviats.

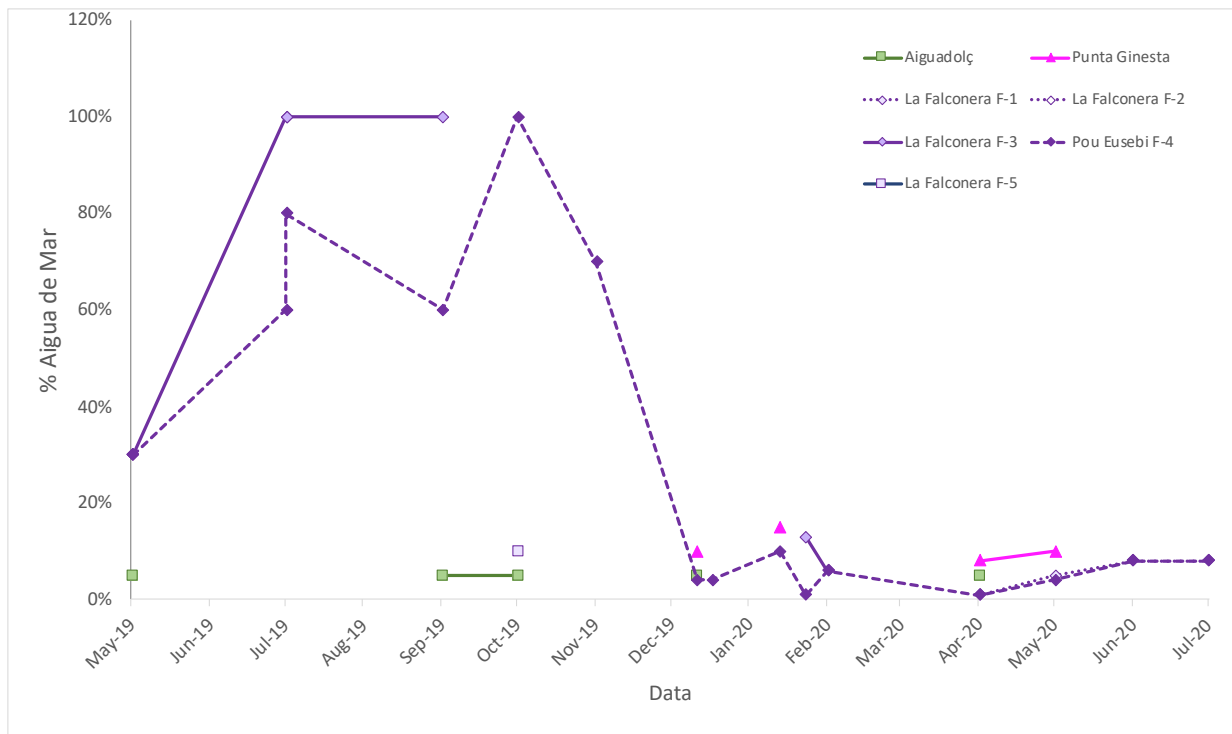


Fig. 15. Percentatge d'aigua de mar a les surgències calculat a partir dels models de barreja Cl⁻ vs Na⁺.

En un diagrama amb dos paràmetres característics dels lixiviats (TOC i NH₄⁺) s'han realitzat els models de barreja entre mateixos extrems (Fig. 16). Aquest dos paràmetres mostren valors baixos tant en aigua de mar com en la funció entrada. Les mostres de les surgències es situen en les línies de barreja entre aquests extrems i els lixiviats. La surgència de Cova Centenari té valors compatibles amb la funció entrada. La surgència de el Congre mostra valors propers a l'aigua de mar i la contribució de lixiviats seria inferior al 0,1 %. Les mostres de la surgència d'Aiguadolç mostren poca variabilitat estacional i un percentatge de barreja amb lixiviats d'un 0,2 %. Les mostres de Punta Ginesta presenten un percentatge de lixiviats lleugerament superior i percentatges variables estacionalment amb un 0,2 % de contribució al Gen-20 i un 1 % a l'Abril-20. El percentatge de lixiviats té una relació inversa amb el percentatge d'aigua de mar, al Gen-20 quan el percentatge d'aigua de mar és màxim el percentatge de lixiviats es mínim i a l'Abril el menor percentatge d'aigua de mar té associat un percentatge superior de lixiviats. A les mostres de la Falconera es pot observar clarament contribució dels lixiviats, que es pot estimar entre un 0,1 i un 2% i també s'observen variacions estacionals, en general la influència dels lixiviats es mínima entre el Jul-19 i el Nov-19 i els valors màxims s'observen en Maig-19 i en Juny i Juliol de 2020 (Fig. 17). Com en el cas de les mostres d'Aiguadolç, les mostres amb un percentatge molt elevat d'aigua de mar mostren un percentatge de lixiviats inferior al 0,1 %.

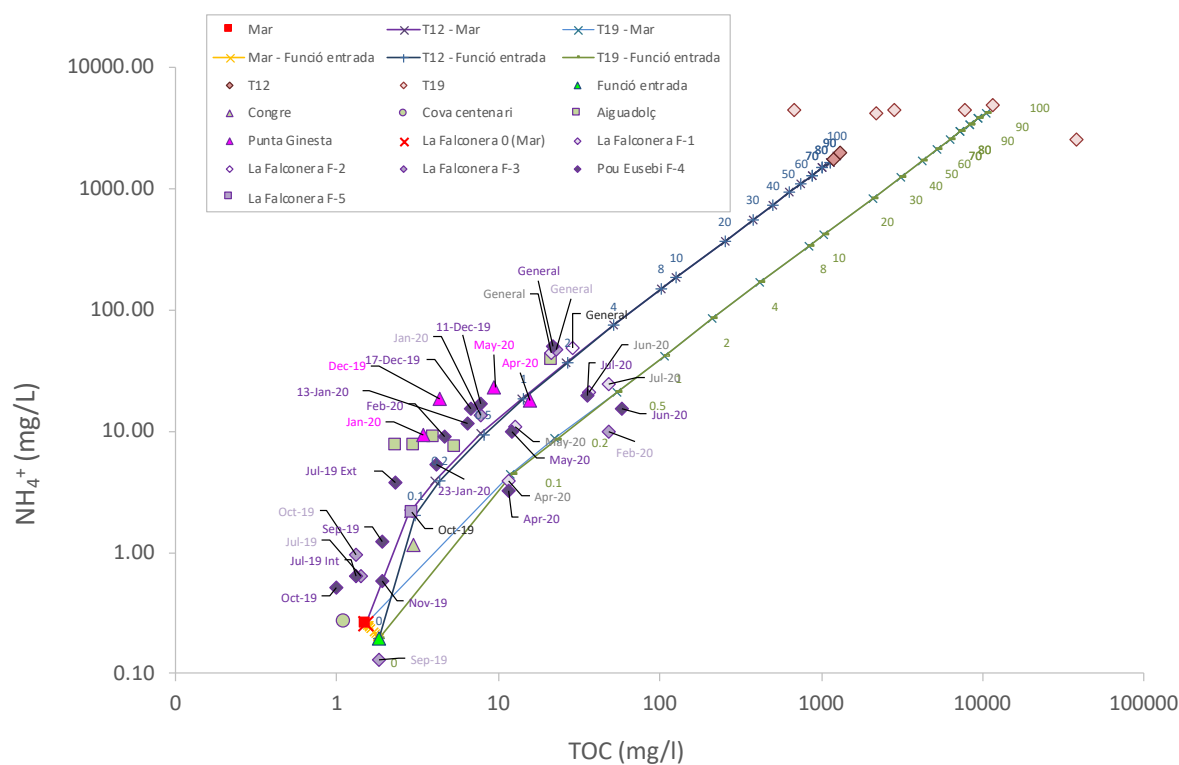


Fig. 16. Diagrama TOC vs NH₄⁺. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats.

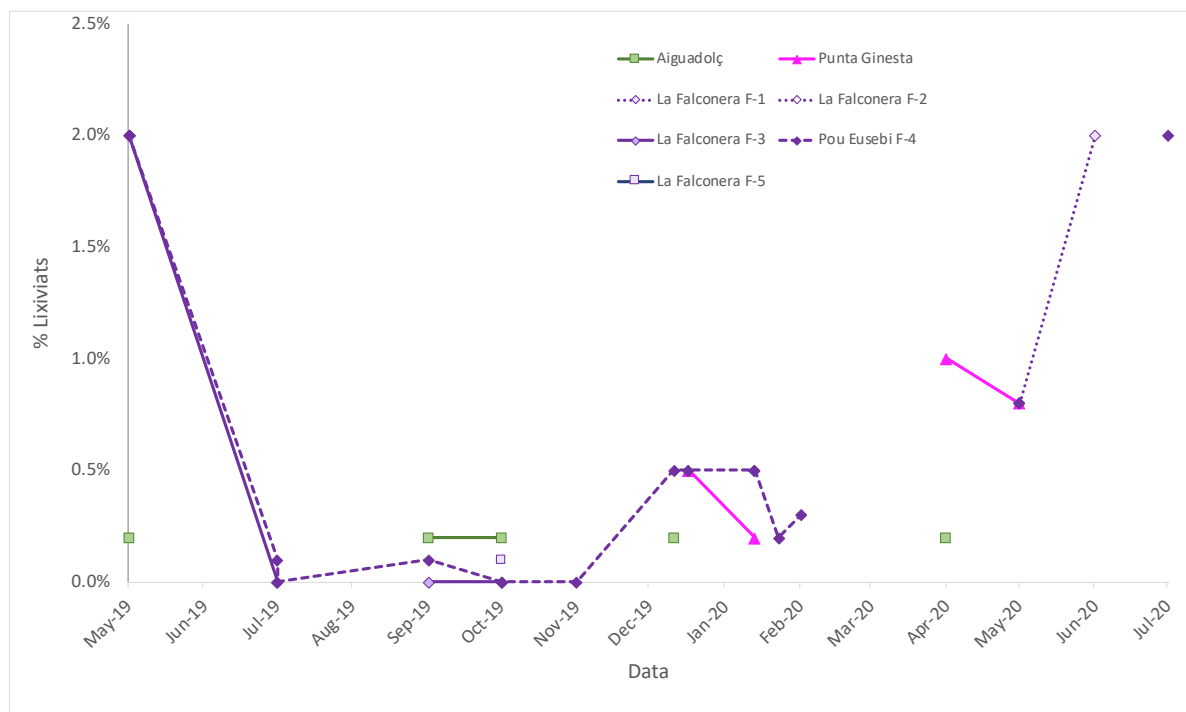


Fig. 17. Percentatges de barreja de lixiviats per a les mostres de les surgències, calculats amb els models de barreja TOC vs NH₄⁺.

7.2. Isòtops de l'aigua

S'han realitzat models de barreja entre els extrems considerats utilitzant la composició isotòpica de $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua (Fig. 18). S'ha representat també la línia meteòrica local, calculada amb les dades de la estació de Barcelona (IAEA/WMO 2015). La mostra de la surgència del Congre té valors de $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ lleugerament més elevats que els teòrics per l'aigua de mar (0 ‰) i superiors a la surgència de la Falconera F-0, per tant s'ha utilitzat la mostra del Congre com extrem d'aigua de mar.

Les surgències de la Cova Centenari i Aiguadolç tenen valors compatibles amb la funció entrada. Les mostres de Punta Ginesta tenen més variabilitat i si bé no es desvien de la línia meteòrica local, els seus valors de $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua també cauen en la línia de barreja entre la funció entrada i l'aigua de mar. El fet que la composició isotòpica de l'aigua mostri variacions estacionals en l'aquífer i que a percentatges de barreja amb aigua de mar petits no es pugui distingir entre la línia meteòrica local i la línia de barreja funció entrada-mar fa que aquest no sigui un bon traçador per calcular la contribució d'aigua de mar.

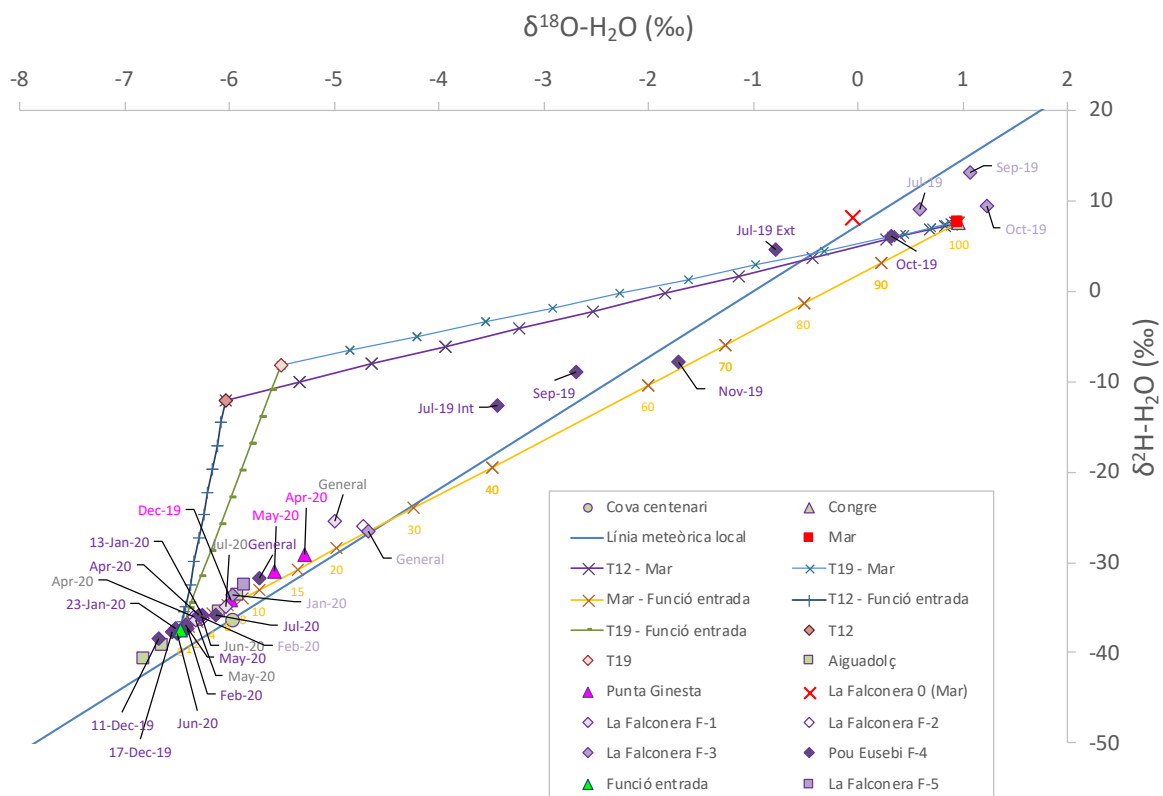


Fig. 18. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, s'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'ha representat també la línia meteòrica local calculada amb dades de Barcelona. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar (Congre) i Lixiviats.

Les mostres de La Falconera, a les quals els models Cl^- vs Na^+ i Cl^- vs SO_4^{2-} ja indiquen una elevada variabilitat en la contribució d'aigua de mar, es situen en la línia de barreja entre la funció entrada i la mostra d'aigua de mar, amb una contribució propera al 100 % al punt F3 en les mostres de Jul-19, Set-19, Oct-19 i valors entre el 50 i el 80 % per a les mostres del Pou Eusebi (F4) en el mateix període. Com es va descriure en l'informe del mostreig general, una contribució de fins un 2 % de lixiviats no modificaria significativament la composició isotòpica de l'aigua, per tant els isòtops de l'aigua $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ poden ser indicadors útils de la presència de lixiviats si la contribució dels mateixos es com a mínim d'un 5 o 10%. En aquest sentit només la mostra de La Falconera F1 del mostreig general es desvia lleugerament cap a valors de barrejat amb lixiviats.

Dels paràmetres analitzats, el triti es considera un molt bon indicador de la presència de lixiviats, ja que la elevada concentració en Triti dels lixiviats (fins 1000 UT) és molt diferent del contingut en triti en l'aqüífer o en l'aigua de mar. S'han realitzat models de barreja entre Cl^- i Triti (Fig. 19). S'ha utilitzat com a extrem dels lixiviats els valors de la T12 i la mostra de la terrassa T19 queda fora de escala per la seva elevada concentració. S'ha afegit a més a més, models de barreja entre lixiviats (T12) i percentatges variables de barreja entre la funció entrada i mar (90 % F entrada-10 % mar, 70 % F entrada-30 % mar, 30 % F entrada- 70 % mar).

La surgència de Cova Centenari se situa lleugerament per sobre de la línia de barreja entre l'extrem aqüífer i el mar, indicant una contribució baixa de lixiviats (0,2 %). De les mostres d'Aiguadolç només la recollida al Set-19 mostra un percentatge significatiu de contribució de lixiviats (0,8 %). Les quatre mostres de Punta Ginesta analitzades mostren valors de T que indiquen contribució de lixiviats entre 1,5 i 2 %.

Les mostres de la Falconera cauen la llarg de la línia de barreja entre la funció entrada i mar però moltes es desvien d'aquesta línia de barreja cap a valors superiors en T, que indiquen la presència de lixiviats. En aquest cas els percentatges de contribució dels lixiviats per les mostres també varien entre un 0,2 i un 4 % en concordança amb el model TOC vs NH_4^+ . Les mostres amb un percentatge major de lixiviats pertanyen al mostreig general (Abril-Maig-19). Les mostres de Jul-19, Set-19, Oct-19, Nov-19 mostren percentatges d'aigua de mar elevats i no es detecta amb aquest paràmetre la presència de lixiviats, excepte en la mostra recollida la Jul-19 al Pou Eusebi Interior (F-4), que mostra prop d'un 1 % de lixiviats. Les mostres del Des-19 i Gen-20 mostren una major influència de la funció entrada i una contribució de lixiviats de 0,3 %.

Si el model de barreja es realitza entre T i un altre paràmetre característic dels lixiviats, l' NH_4^+ , (Fig. 19), els percentatges de barreja son similars, entre 0,1 i un 3 %.

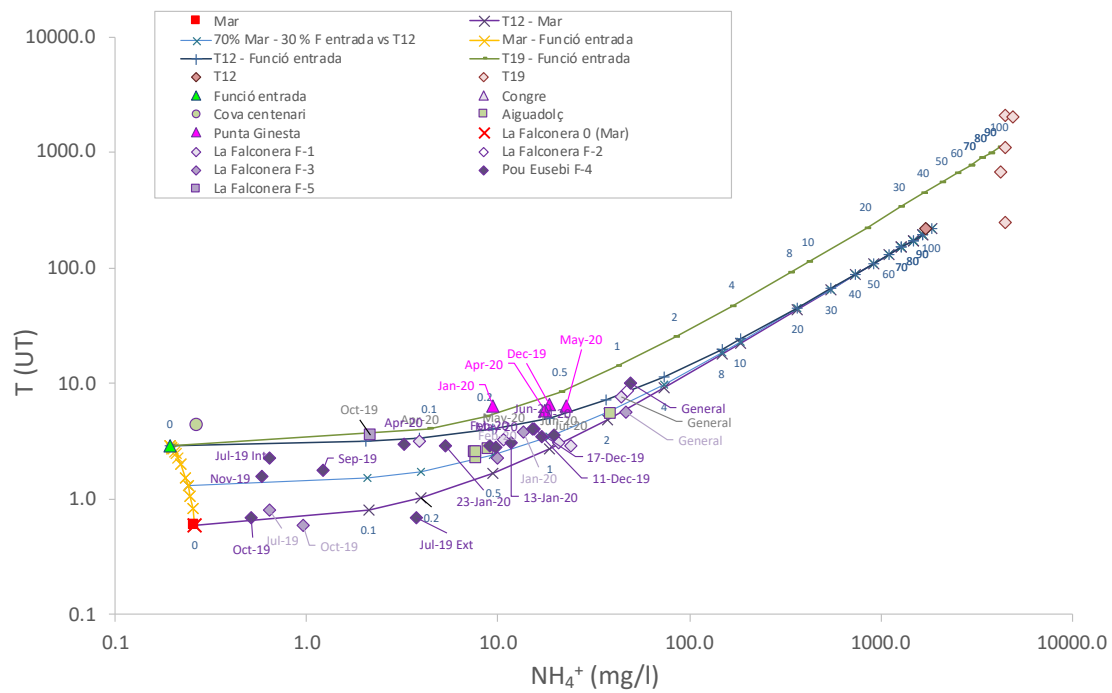
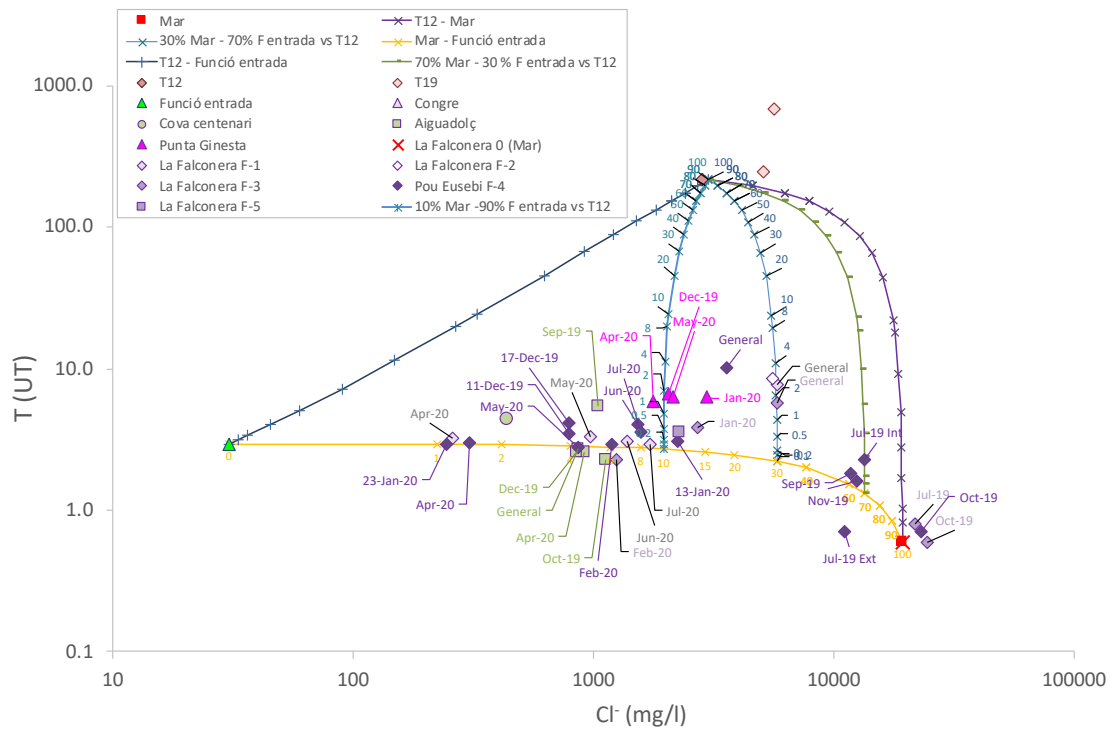


Fig. 19. Diagrama Cl⁻ vs Triti (superior) i NH₄⁺ vs T (inferior). S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats (T12 i T19), i models entre lixiviat i percentatges de barreja variables entre Funció entrada i Mar.

7.3. Composició isotòpica del Carboni Inorgànic Dissolt

En els models de barreja entre HCO_3^- i $\delta^{13}\text{C}$ les mostres es situen entre els extrems de barreja considerats. (Fig. 20). La mostra de la surgència de Cova del Centenari mostra valors propers a la funció entrada. La mostra de la surgència Congre té valors propers a l'aigua de mar i presenta un 0,1 % de contribució de lixiviats. Les mostres de la surgència d'Aiguadolç també mostren certa contribució dels lixiviats, que oscil·la entre un 0,2 i un 1,5 %. Les mostres de Punta Ginesta també per aquest paràmetre presenten certa influència de lixiviats, entre un 0,5 i un 1 %. També es confirmen els percentatges de barreja observats per a les mostres de La Falconera. Les mostres amb més contribució d'aigua de mar no mostren contribució de lixiviats, excepte la mostra F-3 del Jul-19, on la contribució seria d'un 0,2 %. Les mostres amb més influència de l'extrem aquífer mostren percentatges de barreja amb lixiviats entre 0,2 i 1,5 %. Els valors més elevats es van produir al mostreig de Abril-Maig de 2019.

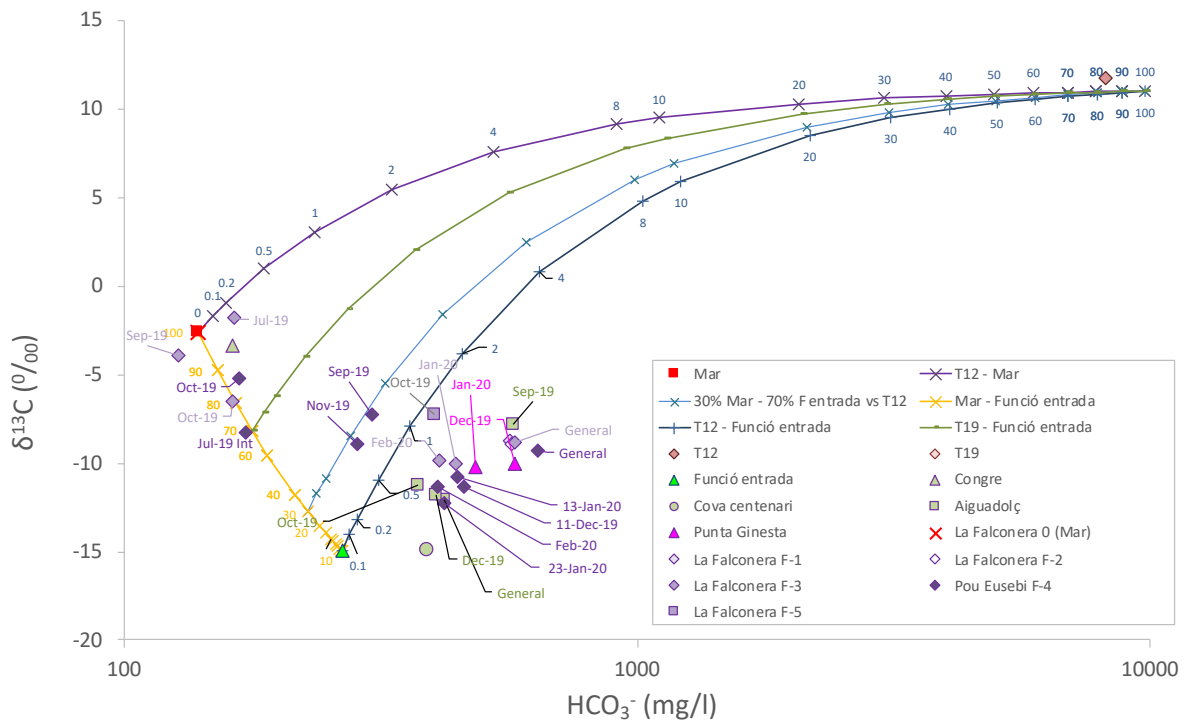


Fig. 20. Diagrama HCO_3^- vs $\delta^{13}\text{C}$. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'han calculat models de barrejat teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats (T12). S'inclouen de barreja teòrica a diferents % d'aigua de mar i extrem aquífer respecte els lixiviats.

En un diagrama $\delta^{13}\text{C-DIC}$ vs concentració en NH_4^+ (Fig. 21) es confirmen percentatges de barrejar similars per a totes les mostres.

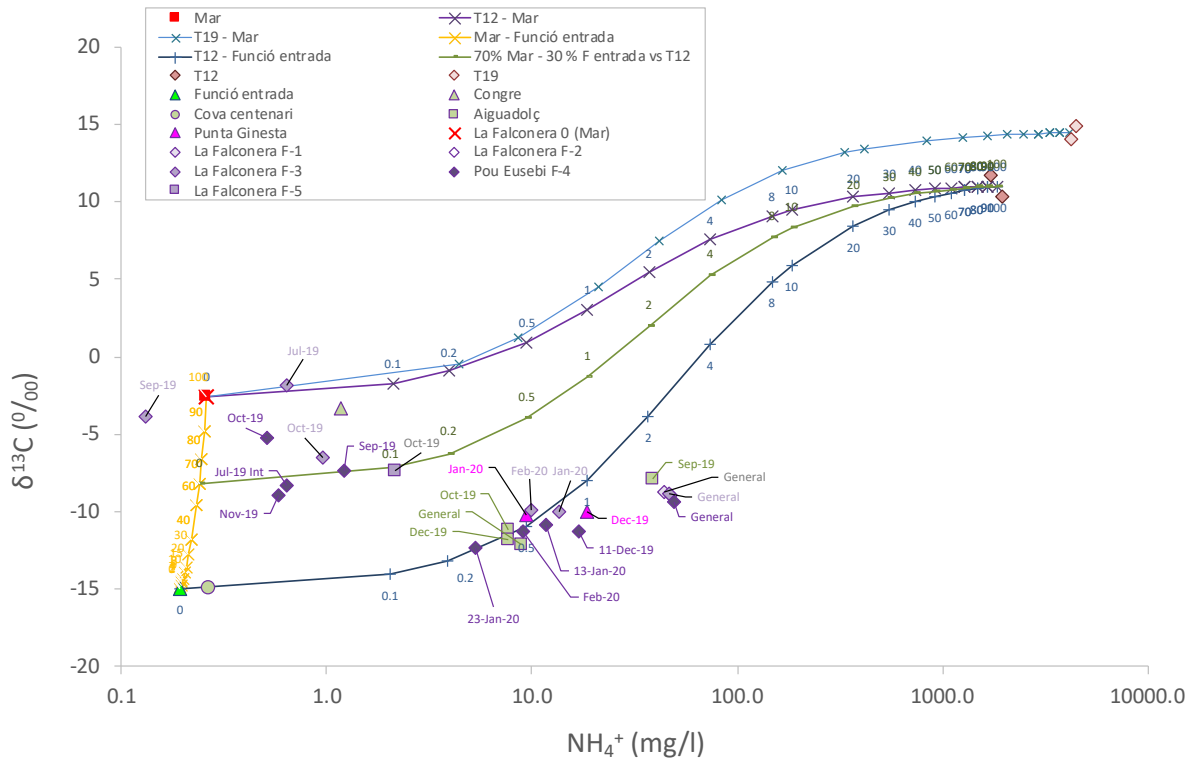


Fig. 21. Diagrama NH_4^+ vs $\delta^{13}\text{C}$. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'han calculat models de barrejat teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats. S'inclou també un model de barreja entre tres extrems (30% F entrada – 70 % Mar – Lixiviats T12)

7.4. Compostos nitrogenats

Els resultats de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ han mostrat valors relacionats amb un origen orgànic del nitrogen en les mostres dels lixiviats, amb valors entre + 8,8 ‰ i + 18,4 ‰. Les mostres Congre i Cova Centenari tenen continguts baixos en NH_4^+ i no s'ha pogut determinar la seva composició isotòpica. La mostra d'Aiguadolç té valors constants de concentració en NH_4^+ (10 mg/L) amb $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ variable, dues mostres tenen una composició isotòpica compatible amb la dels lixiviats (Abr-19 i Des-19) i una (Oct-19) té valors inferiors. Les mostres de la surgència de Punta Ginesta mostren més variabilitat en la concentració d'amoni (9 a 22 mg/L) i amb valors compatibles amb els lixiviats en tres mostres. Les mostres de La Falconera tenen concentració d'amoni molt variable (entre inferior al límit de detecció i 50 mg/L). La major part de les mostres analitzades tenen valors de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ en el rang de valors dels lixiviats, fet que confirmaria la influència en concordança amb els resultats dels altres paràmetres. A més, que els valors son coincidents

amb els de les terrasses i no amb els de la bassa de lixiviats. Cal destacar però, que pèrdues de xarxa de clavegueram o de fosses sèptiques poden donar composicions isotòpiques similars, però normalment l'amoni nitrifica ràpidament en el sol i el que trobem a les aigües subterrànies son nitrats. El fet de trobar amoni ens indicaria condicions reductores, fet més probable si la contaminació va lligada a lixiviats que presenten condicions fortament reductores.

Tres mostres del Pou Eusebi (Des-19, Jun-20, Jul-20) tenen valors lleugerament inferiors però propers als lixiviats. La mostra de La Falconera F5 mostra valors propers a 0 ‰. Finalment hi ha dues mostres del Pou Eusebi recollides al Gen-20 que tenen $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ molt contrastada, una té una $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+ = +3,1$ ‰, i l'altra té un valor molt elevat (+32 ‰). Aquestes dues mostres del Pou Eusebi es van recollir en moments molt diferenciats. La mostra amb $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ de +32 ‰ es va mostrejar el 13/01, aquesta mostra té concentració elevada en NH_4^+ i absència de NO_3^- junt amb un Eh baix (13). La mostra amb $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ de +3,1 ‰ es va mostrejar el 23/01, aquesta mostra té 7 mg/L d' NH_4^+ i 4,8 mg/L de NO_3^- amb un Eh més elevat (113).

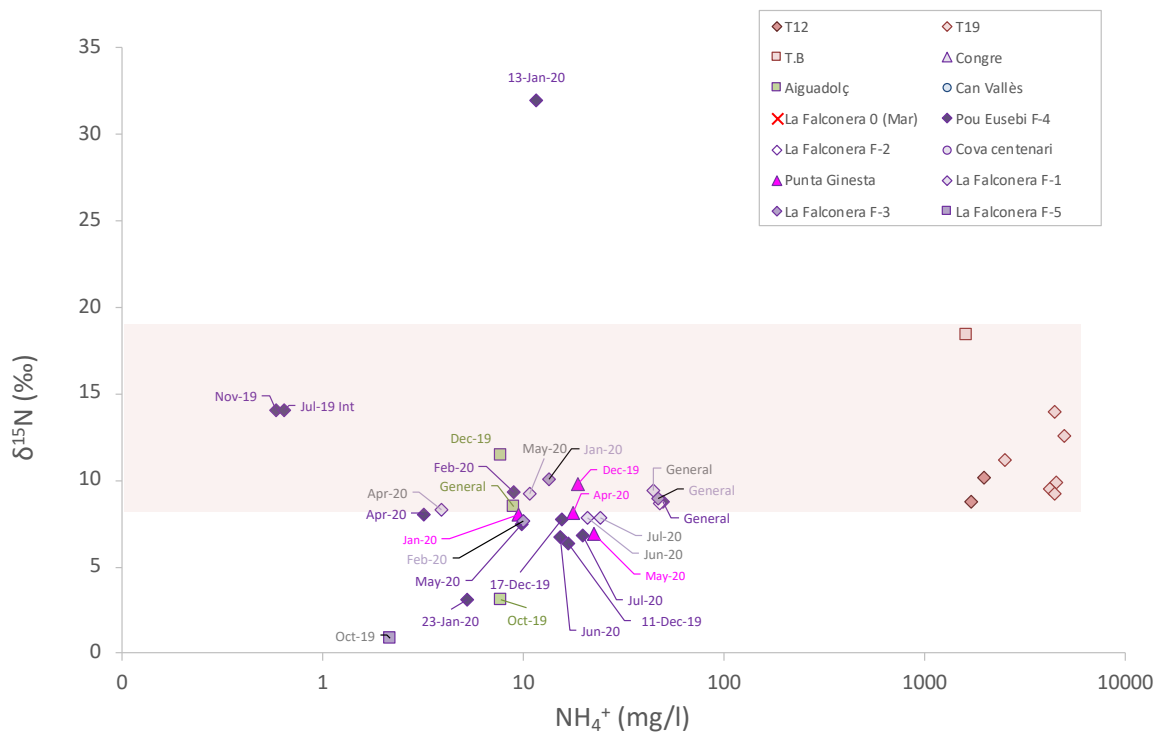


Fig. 22. Diagrama NH_4^+ vs $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$, s'han representat les mostres de lixiviats, surgències i pous amb concentració suficient com per ser analitzades.

Els resultats de la composició isotòpica de nitrogen i oxigen del nitrat dissolt s'han representat en un diagrama $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ (Fig. 23). En el mateix gràfic s'han representat els valors bibliogràfics

de les possibles fonts de nitrat a les aigües subterrànies i les tendències que s'esperen si es produeixen processos de desnitrificació. També s'ha representat la variació de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ dels lixiviats prenent un valor arbitrari de $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ de +1,5 ‰ a efectes de representació de les mostres.

Les mostres de Cova Centenari i Aiguadolç (Oct-19 i Abr-20) mostren $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ i $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ compatibles amb un origen orgànic dels nitrats. Aquest origen orgànic pot estar relacionat amb la nitrificació de l'amoni dels lixiviats, ja que la seva composició isotòpica està en el rang dels valors dels lixiviats, però des d'un punt de vista isotòpic no es pot descartar un altre origen orgànic, relacionat per exemple, amb aigües residuals. Tres mostres, dues de La Falconera (Maig-20) i una d'Aiguadolç (Abril-19) mostren valors isotòpics que segueixen les línies teòriques de processos de desnitrificació, això implica que per aquestes mostres el nitrat s'està atenuant de manera natural a l'aqüífer. La desnitrificació introdueix un cert grau d'incertesa en la determinació de l'origen del nitrat, donat que el procés pot donar pendents diferents. L'origen del nitrat per tant per aquestes dues mostres podria ser tant químic com orgànic.

La mostra de la Falconera F-5 amb $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ elevada però $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ baixa no es pot explicar per processos de desnitrificació que incrementarien tots dos isòtops en el nitrat residual. Una explicació alternativa seria la reducció dissimilatòria de nitrat a amoni (DNRA), que generaria inicialment un amoni de composició isotòpica baixa (aquesta mostra té el un valor de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ de +0,9 ‰, el més baix mesurat).

Tres mostres recollides a l'entorn de La Falconera (Abr-20 i Gen-20) mostren valors de $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ lleugerament inferiors als lixiviats però situats en el camp del nitrat d'origen orgànic. Finalment dues de les mostres presenten valors molt baixos de $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$.

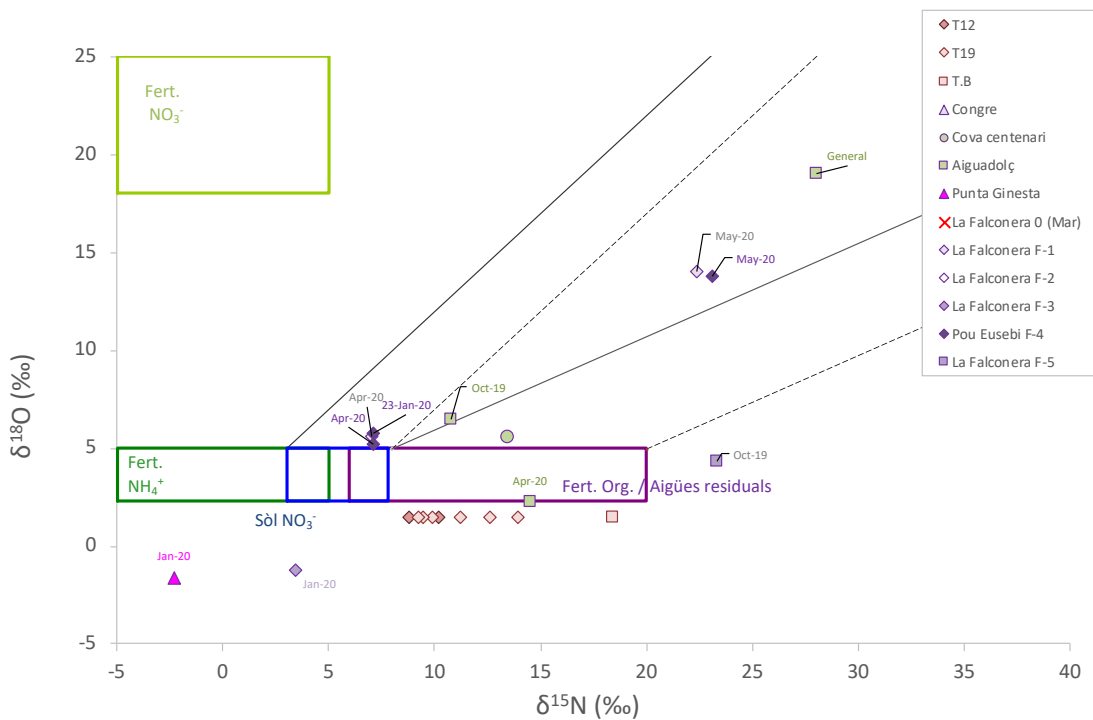


Fig. 23. Diagrama $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, s'han representat les mostres de les surgències amb concentració suficient per realitzar l'anàlisi. S'ha representat també el rang de variació de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ dels lixiviats posant un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de +1.5 ‰ a efectes de representació en el gràfic.

Per a la major part de les mostres les anàlisis dels compostos nitrogenats han permès determinar l'origen orgànic tant del NH_4^+ com del NO_3^- , fet que confirma la influència dels lixiviats al combinar-los amb altres paràmetres. S'ha detectat a més que es produeix puntualment desnitrificació en algunes mostres i en una mostra les dades concorden amb processos de DNRA.

7.5. Composició isotòpica de sofre i oxigen del sulfat dissolt.

Donada la baixa concentració en sulfat dels lixiviats, aquest traçador no es considera útil per determinar la presència de lixiviats a les aigües. En canvi és un traçador útil per determinar el percentatge d'intrusió marina en una mostra i s'ha proposat el seu us com a possible traçador de processos de sulfato-reducció. Les mostres de les surgències s'han representat en un diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 24). Les mostres de la funció entrada cauen en el camp de sulfat natural del sol. La mostra de la surgència Cova Centenari cau fora de la línia de barreja entre funció entrada i l'aigua de mar. Els valors isotòpics es poden explicar per influència d'aigües residuals, però també es poden explicar com una barreja ternària entre sulfat entre sulfat del sòl i sulfat marí i fertilitzants.

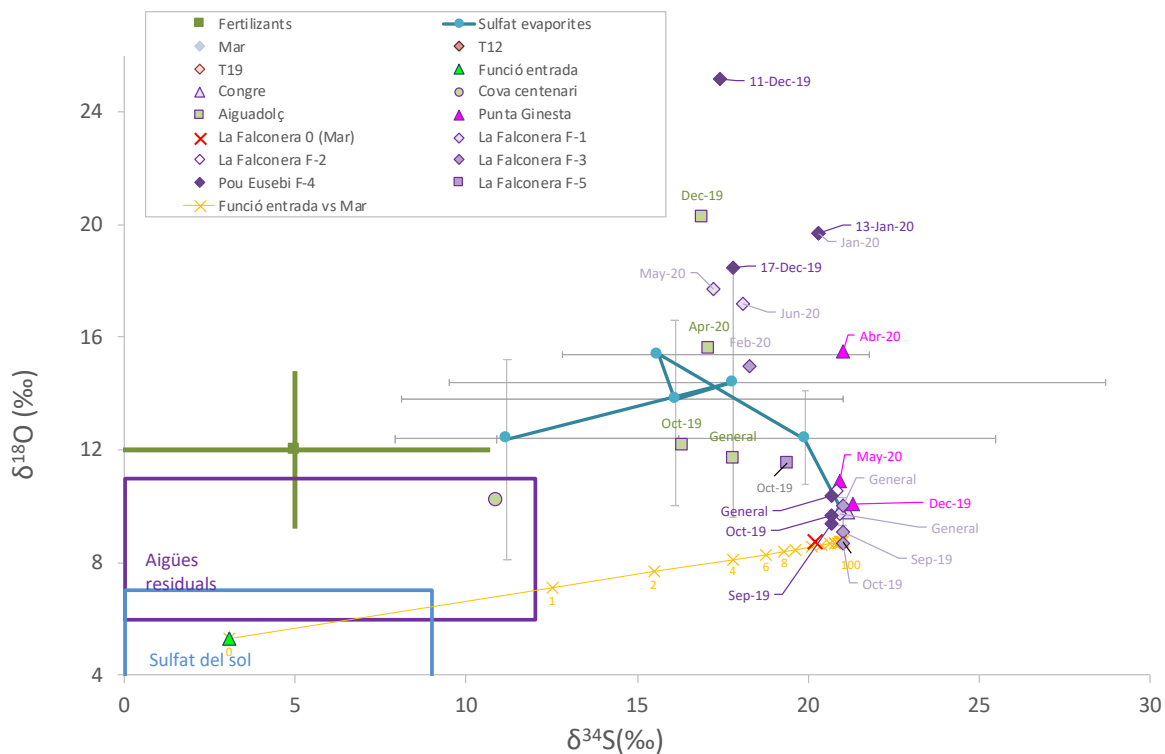


Fig. 24. Diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$. Els valors de les evaporites al llarg dels temps geològics són de (Claypool et al. 1980b), s'ha representat els valors promig, les barres d'error representen el màxim i mínim. Els valors d'oxidació de sulfurs i sulfat del sòl són de (Clark, I. D., Fritz 1997). Els valors de fertilitzants de (Vitòria et al. 2004), en aquest cas el punt representa la mitja dels valors analitzats i les barres representat la desviació estàndard. S'ha inclòs valors de aigües residuals d'estudis inèdits.

Les mostres de la surgència d'Aiguadolç tenen valors de $\delta^{34}\text{S}$ compatibles amb una barreja entre l'extrem aquífer i l'aigua de mar amb un percentatge de mar inferior al 4 %, concordant amb els paràmetres químics, no obstant la $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt és molt superior i variable estacionalment, fent que les mostres estiguin fora de la línia de barreja. La major part de les mostres de La Falconera es situen a prop de la composició isotòpica de l'aigua de mar. Cinc mostres (Pou Eusebi 11/12/19, 17/12/19, 13/01/19, Falconera F3 Gen-20, i Falconera F5 Oct-19) tenen valors inferiors de sofre i molt superiors per l'oxigen del sulfat. Les mostres de Punta Ginesta també mostren valors de $\delta^{34}\text{S}$ compatibles amb aigua de mar però valors molt superiors per l'oxigen del sulfat.

Els models de barreja realitzats entre la concentració en sulfat i la composició isotòpica de S i O del sulfat dissolt només inclouen la barreja entre aigua de mar i la funció entrada, ja que els lixiviats presenten una concentració baixa o per sota del límit de detecció en sulfat i no s'ha analitzat la seva composició isotòpica. En el diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{34}\text{S}$ (Fig. 25) s'observa com la mostra del Congre té una composició isotòpica que indicaria que en un 100 % és aigua de mar. La mostra de la Cova Centenari s'apropa als valors de la funció entrada. Les mostres d'Aiguadolç també estan situades en la línia de barreja entre l'extrem aquífer i l'aigua de mar, amb un 5 % de barreja d'aigua de mar. Les mostres de la surgència de Punta Ginesta es situen amb valors entre un 10 i 15 % de contribució de mar, però estan situades per

sobre de la línia de barreja fet que pot indicar la presència de processos de sulfato-reducció. Les mostres de l'entorn de la Falconera estan en una línia de barreja entre aigua de mar i l'extrem aquífer. Els percentatges de barreja entre aigua de mar i funció entrada oscil·len estacionalment entre un 4 i un 100 %. Algunes mostres estan situades lleugerament per sobre de la línia de barreja. En un diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{34}S_{SO_4}$ (Fig. 26) la desviació cap a valors superiors a la línia de barreja és molt més clara i es dona sobretot a les mostres amb concentració baixa en sulfat. Aquest increment en $\delta^{34}S$ i $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ junt amb la disminució de concentració en sulfat mencionada anteriorment concorda amb la presència de processos de sulfato reducció, ja apuntats per la Falconera en treballs previs per (Custodio et al. 1993). Tot i que s'hauria d'observar un major increment en la $\delta^{34}S$, d'una banda estudis recents mostren la complexitat del fraccionament isotòpic de l'oxigen del sulfat (Brunner et al. 2005) que pot mostrar en funció de la velocitat de reacció pendents més o menys pronunciades entre $\delta^{34}S$ i $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$, i d'altra banda, les mostres amb valors molt elevats de $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ tenen entre un 88 i un 96 % d'influència de l'extrem aquífer, i son mostres que es van recollir després de fortes pluges al desembre i al gener, que van fer créixer el cabal de La Falconera i Aiguadolç, i que durant el mostreig es va fer evident la pudor de les surgències que podria ser deguda en part a processos de sulfato-reducció.

Per a les mostres de La Falconera, exceptuant les recollides en el mostreig general s'observa una correlació positiva entre el contingut d' NH_4^+ i la $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$, per tant els valors molt elevats de $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ sembla que estan relacionats amb la influència dels lixiviat (Fig. 27). Les mostres de les surgències d'Aiguadolç i Punta Ginesta també tenen valors elevats de $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$, i mostren elevada variabilitat estacional.

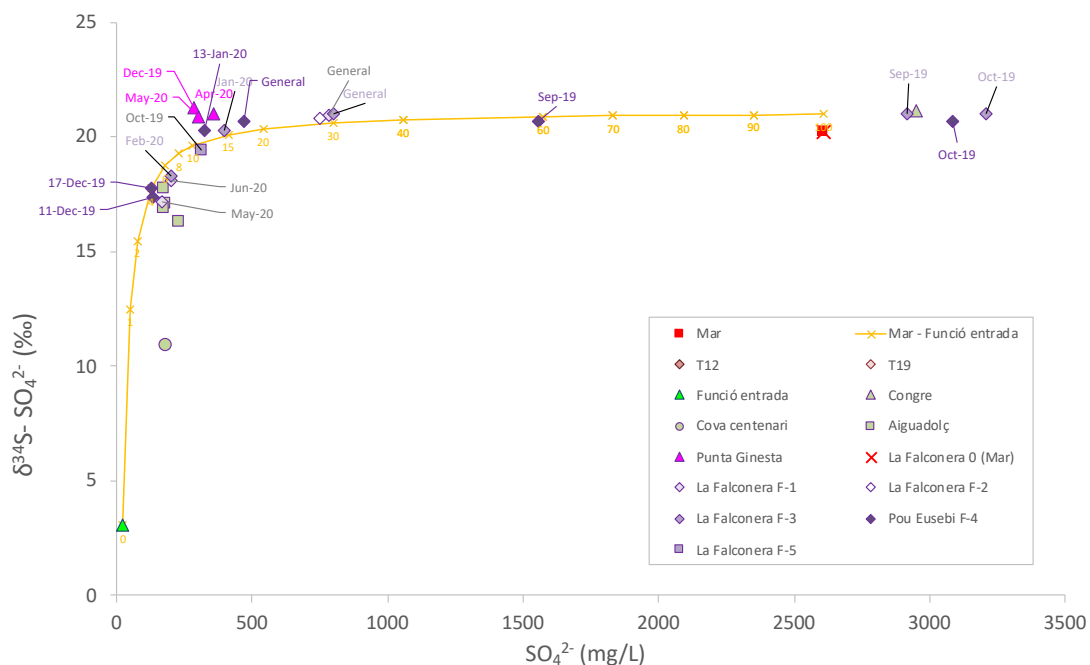


Fig. 25. Diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{34}S$. S'han representat les mostres de punts de control i aigua de mar. S'ha calculat un model de barreja teòrica entre els extrems Funció entrada i Mar.

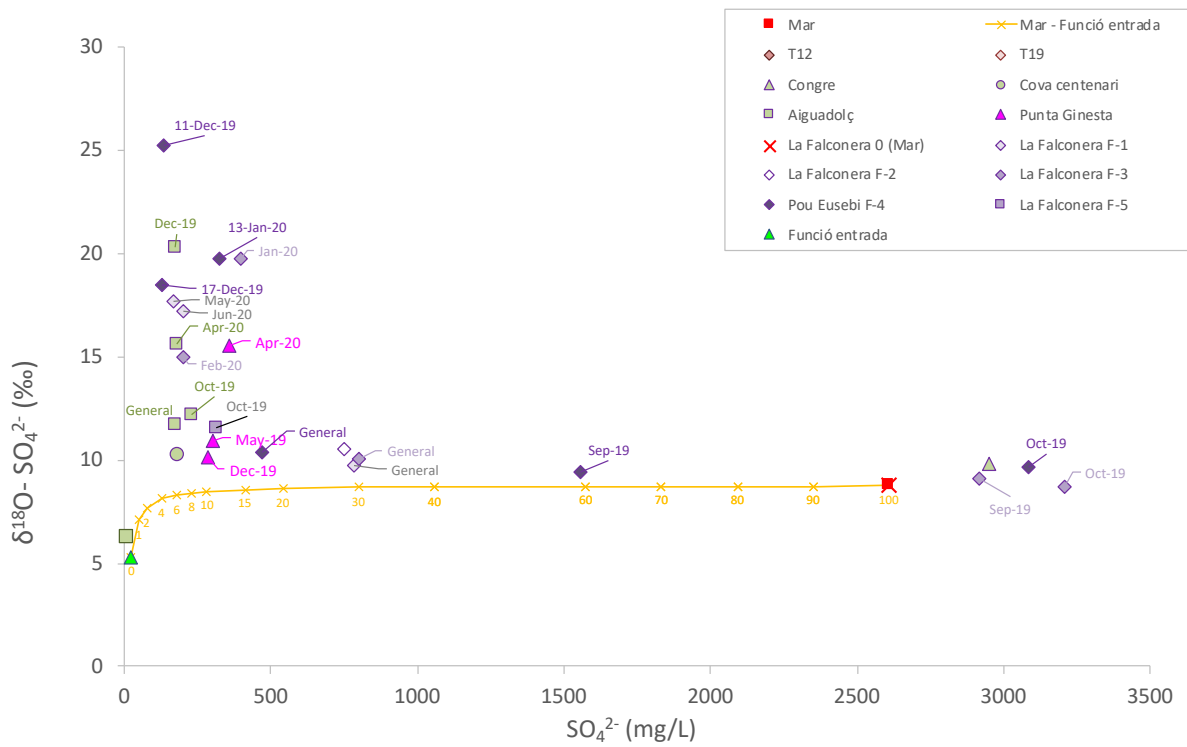


Fig. 26. . Diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$. S'han representat les mostres de punts de control i aigua de mar. S'ha calculat un model de barreja teòric entre els extrems Funció entrada i Mar.

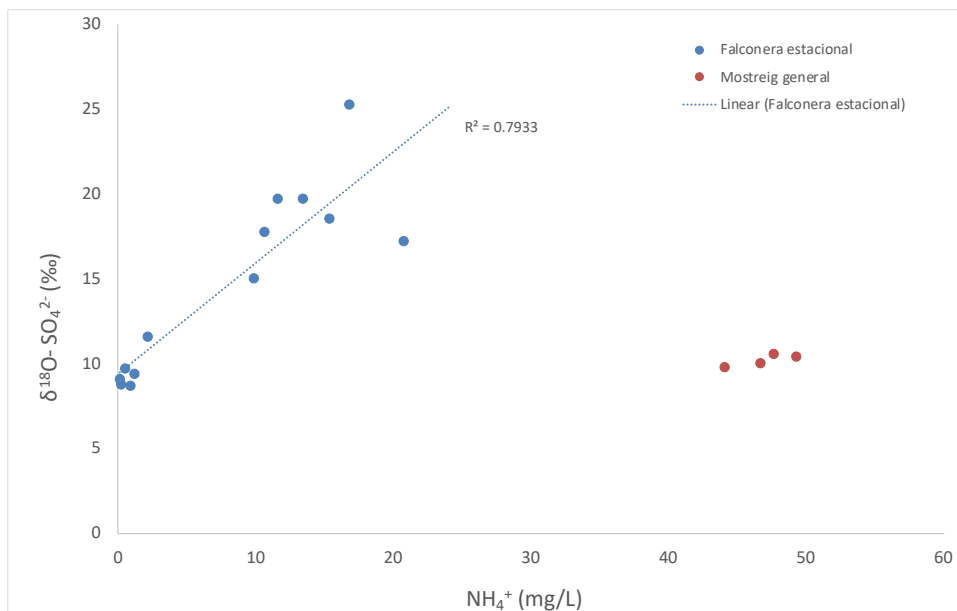


Fig. 27. Diagrama NH_4^+ vs $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$, s'han representat totes les mostres de La Falconera amb dades estacionals separades de les mostres recollides en el mostreig general.

7.7. Resum dels traçadors.

Totes les mostres de surgències estudiades mostren influència del lixiviat per algun o tots els paràmetres analitzats. La única mostra on la influència no es clara o no es detecta per la major part dels paràmetres es la Cova Centenari. Per a les altres surgències (Aiguadolç, Falconera i Punta Ginesta) s'observa la influència del lixiviat, i una variabilitat estacional en aquest influència. Per a molts dels paràmetres s'han pogut estimar percentatges de barreja amb lixiviat, que oscil·len entre un 0.1 i un 3 %.

8. INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS. MOSTRES ESTACIONALS POUS

En la Font de Piques i els Piezòmetres (La Pleta i Vallgrassa) s'han recollit 4 mostres. En Can Vallés 2 mostres, en Can Planes 6 mostres. En el Pou Vell s'han recollit 7 mostres, i en els Pous Fontanillas y UTE 8 mostres. Els pous amb més representativitat estacional son els Pous Samitier i Pou Carbó amb 10 mostres recollides. Les dades s'han interpretat en base als mateixos models de barreja entre paràmetres químics i isotòpics descrits en la secció 6. Els extrems utilitzats han estat aigua de mar, lixiviat (T12 i T19), i funció entrada. Les dades de la química de l'aigua de mar s'ha pres la mostra La Falconera F-0 i com a funció entrada el promig dels valors de les mostres dels aqüífers epicàrstics. En alguns dels gràfics s'hi ha afegit models de barreja addicionals entre els extrems dels lixiviat (T19) i funció entrada.

8.1. Paràmetres químics

En els models de barreja realitzats entre Cl^- i Na^+ (Fig. 28) les mostres de la major part dels pous segueixen la línia de barreja entre aigua de l'aqüífer i aigua de mar, però amb percentatges baixos de l'extrem mar. No obstant, això no necessàriament indica una contribució d'aigua de mar. Qualsevol font que aporti ClNa presentarà el mateix increment acoblat entre Cl^- i Na^+ . Les mostres de Can Vallés, Font de Piques i els dos piezòmetres presenten valors baixos de tots dos paràmetres. La mostra de Pou Fontanilles també presenta valors baixos i poca variació estacional, i la mostra Pou UTE presenta els valors més elevats de Cl^- i Na^+ i poca variació estacional. Les mostres Pou Samitier, Can Planes i Pou Vell son les que presenten més variabilitat estacional. Finalment la mostra de Pou Carbó presenta menys variabilitat i valors entremitjos.

En els models de barreja realitzats entre Cl^- i SO_4^{2-} (Fig. 28) les mostres no s'ajusten al model de barreja entre la funció entrada i el mar. Les mostres de Can Vallés, Font de Piques i els dos piezòmetres, com en el model anterior, presenten valors baixos de tots dos paràmetres. La mostra de Pou Fontanilles presenta valors elevats en Cl^- i baixos en SO_4^{2-} i poca variació estacional, i la mostra Pou UTE presenta els valors més elevats en tots dos paràmetres i poca variació estacional. Les mostres Pou Samitier, Can Planes i Pou Vell també son les que presenten més variabilitat estacional. Finalment la mostra de Pou Carbó presenta menys variabilitat i valors entremitjos.

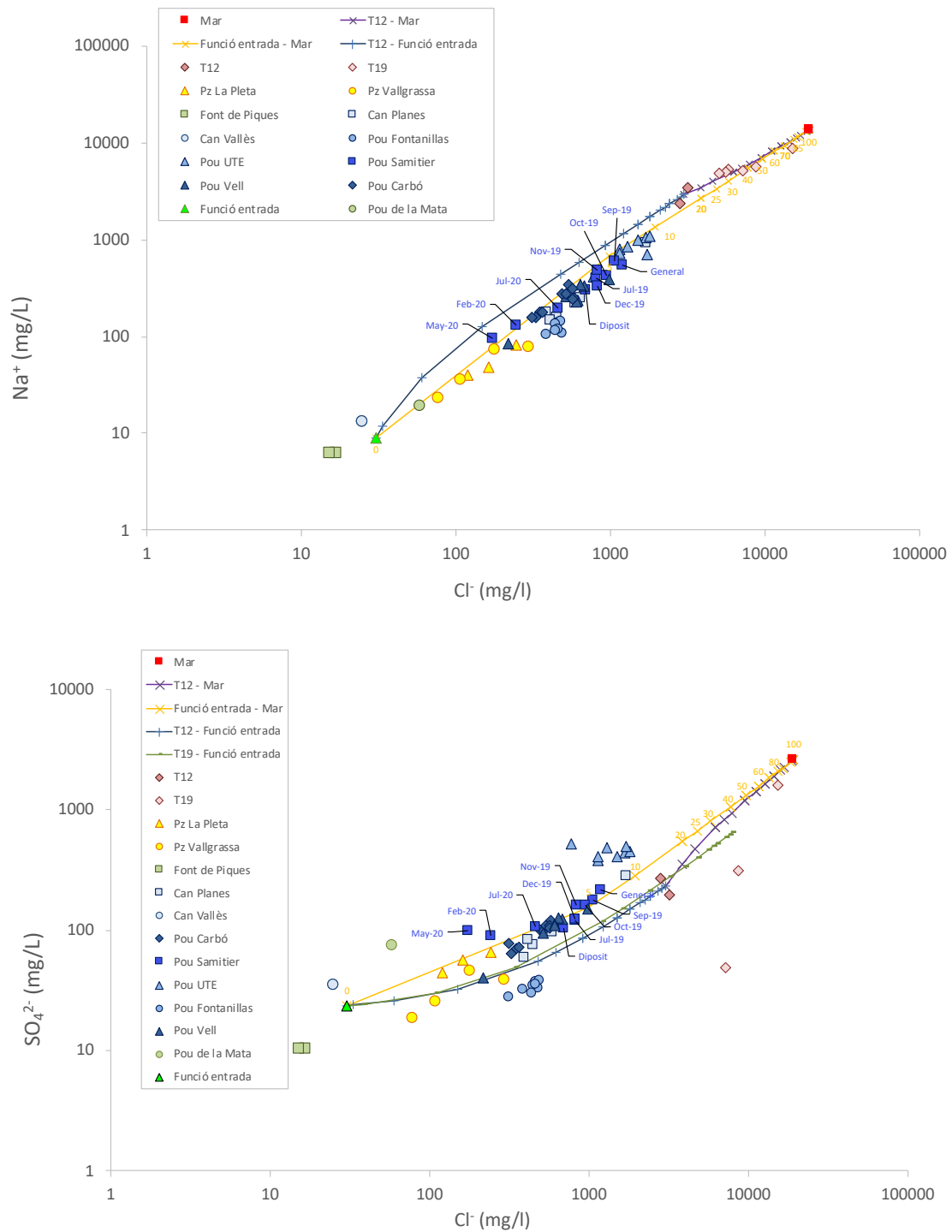


Fig. 28. Diagrama Cl⁻ vs Na⁺ (a dalt) i Cl⁻ vs SO₄²⁻ (a sota). S'han representat les mostres de lixiviats, pous i el valor teòric de l'aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Mar (Falconera F-0) i Lixiviats (T19 i T12).

En un diagrama amb dos paràmetres característics dels lixiviats (TOC i NH_4^+) s'han realitzat els models de barreja entre mateixos extrems (Fig. 29). En aquest cas però, s'ha considerat també models entre la funció entrada i els valors màxim i mínim de TOC de la T19, donada la elevada variabilitat d'aquest paràmetre als lixiviats.

En aquest model de barreja entre TOC i NH_4^+ , a la majoria de les mostres del Pou Samitier es pot observar clarament la contribució dels lixiviats, que es pot estimar entre un 0,1 i un 0,5 %. Algunes de les mostres del Pou Carbó també estarien en la línia de barreja amb els lixiviats amb percentatges similars o lleugerament superiors. La mostra de Can Planes te una elevada variabilitat en aquests dos paràmetres i puntualment també estaria en la línia de barreja amb els lixiviats (Feb-20 i Maig-20). Les mostres de Can Vallès, Pou UTE i Pou Fontanillas mostren en general menys variabilitat i valors més baixos de tots dos paràmetres. Les mostres del piezòmetre de la La Pleta tenen continguts elevats en TOC però baixos en NH_4^+ .

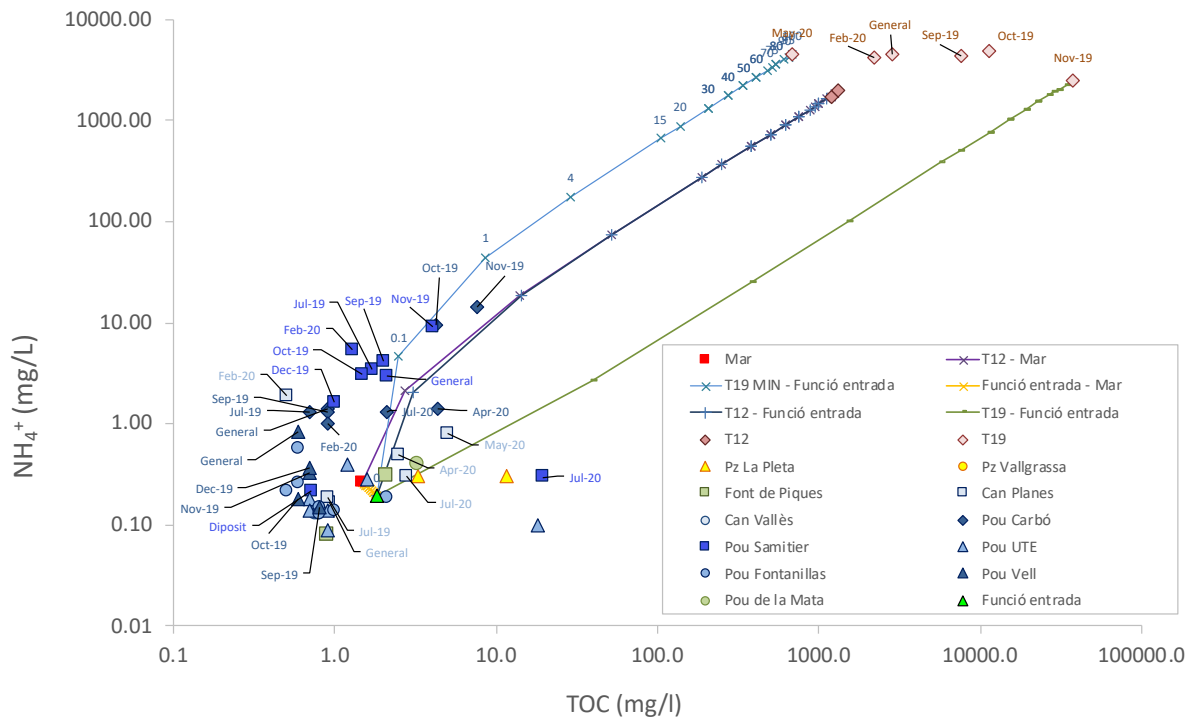


Fig. 29. Diagrama TOC vs NH_4^+ . S'han representat les mostres de lixiviats, pous, i aigua de mar. S'han calculat models de barrejat teòrics entre els extrems Funció entrada, Mar i Lixiviats. Dos dels models s'han fet amb els valors màxim i mínim de la T19.

8.2. Isòtops de l'aigua

S'han realitzat models de barreja entre els extrems considerats utilitzant la composició isotòpica de $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua (Fig. 30). S'ha representat també la línia meteòrica local, calculada amb les dades de la estació de Barcelona (IAEA/WMO 2015). El fet que la composició isotòpica de l'aigua mostri variacions estacionals en l'aqüífer i que a percentatges de barreja amb aigua de mar petits no es pugui distingir entre la línia meteòrica local i la línia de barreja funció entrada-mar fa que aquest no sigui un bon traçador per calcular la contribució d'aigua de mar. Malgrat que aquest traçador no es veu afectat per interferència amb intrusió marina, ja que les composicions isotòpiques són molt diferents, una contribució de fins un 1% de lixiviats no modificaria significativament la composició isotòpica de l'aigua, per tant els isòtops de l'aigua $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ poden ser indicadors útils de la presència de lixiviats si la contribució dels mateixos és com a mínim d'un 5 o 10%. En aquest sentit cap de les mostres estacionals dels pous mostra valors barrejats amb lixiviats.

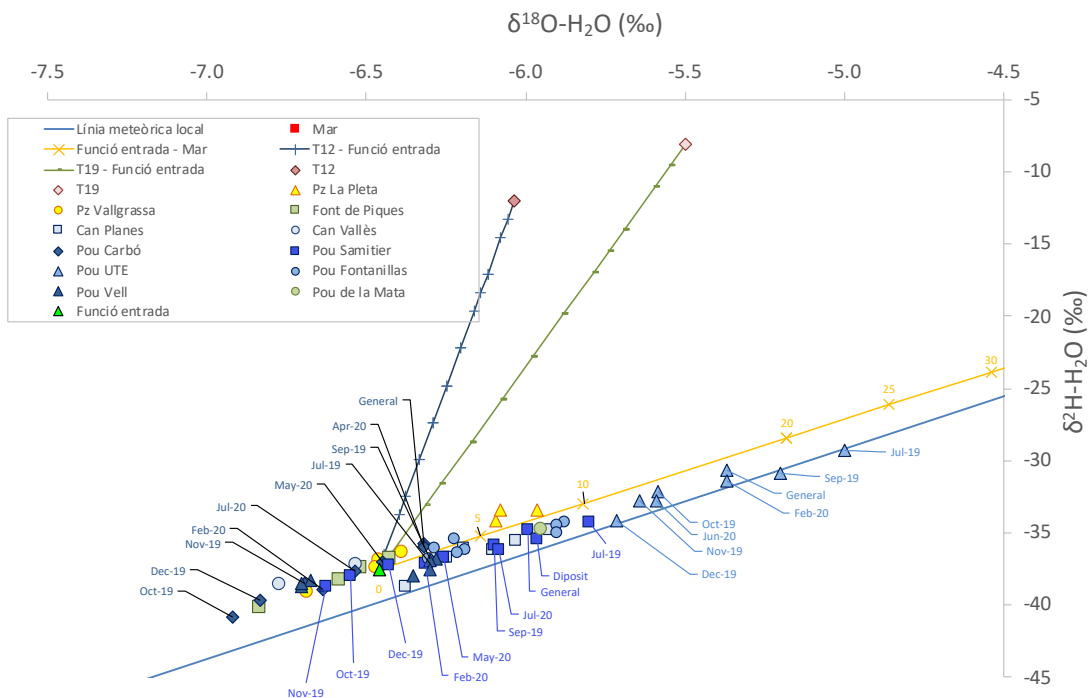


Fig. 30. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, s'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'ha representat també la línia meteòrica local calculada amb dades de Barcelona. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Lixiviats i Mar.

Totes les mostres tenen variabilitat estacional amb valors més elevats en els mes de juliol i menors en Oct-Nov-Des. Les mostres del Pou UTE tenen els valors més elevats de deuteri i oxigen, que concordarien amb una contribució per intrusió marina segons el model Cl^- vs Na^+ , tot i que en el model Cl^- vs SO_4^{2-} s'observa que hi ha una font addicional de sulfat. Les mostres de Can Planes, Pou Fontanilles i el piezòmetre de La Pleta tenen continguts mitjans, i les mostres amb valors isotòpics més baixos són el

Pou Carbó, Pou Vell, Font de Piques, Piezòmetre de Vallgrassa i Can Vallés. Les mostres del Pou Samitier son les que presenten més variabilitat estacional.

Dels paràmetres analitzats, el triti es considera un bon indicador de la presència de lixiviats, ja que la elevada concentració en Triti del lixiviats (fins 1000 UT) és molt diferent del contingut en triti en l'aquífer o en l'aigua de mar. S'han realitzat models de barreja entre Cl⁻ i Triti (Fig. 31). Al gràfic la mostra de la terrassa T19 queda fora de escala per la seva elevada concentració.

En la Fig. 31 s'observen que totes les mostres queden per sota de la línia de barreja entre l'extrem aquífer i el mar. De totes maneres la única mostra que s'esperaria que estigui sobre aquesta línia és la del Pou UTE, que els altres paràmetres suggereixen que hi ha entre un 5 i un 10 % d'intrusió marina. Totes les mostres analitzades tenen contingut en T inferior a les mostres de la funció entrada. Cal destacar però que donat que el pou de Can Vallés té valors més elevats de T que la majoria de les mostres dels pous de l'aquífer, agafar un extrem diferent, com s'ha posat d'exemple fent una barreja entre la T12 i el Pou Fontanilles, posaria de manifest la influència, sempre inferior a un 1% dels lixiviats a algunes de les mostres del Pou Samitier, Pou Vell i Pou Carbó.

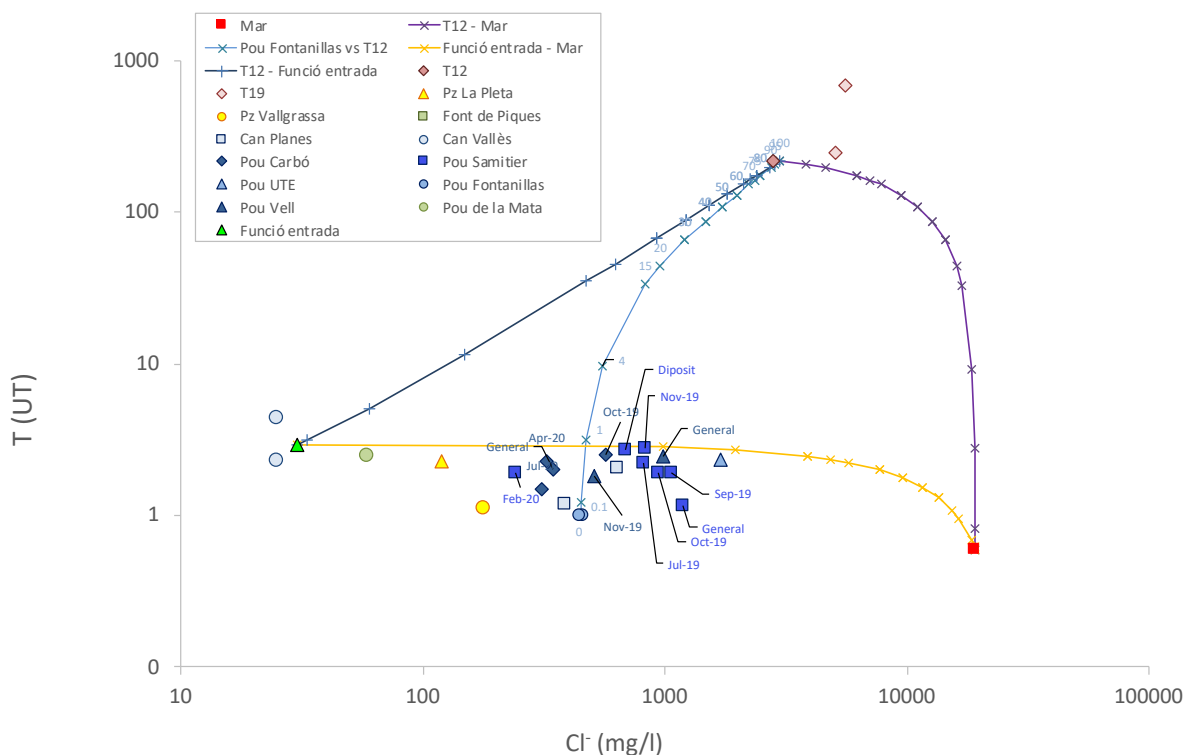


Fig. 31. Diagrama Cl⁻ vs Triti. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Mar i Lixiviats (T12). S'inclou un model d'exemple fet entre la T12 i el Pou Fontanilles.

8.3. Composició isotòpica del Carboni Inorgànic Dissolt

La Fig. 32 mostra els models de barreja entre HCO_3^- i $\delta^{13}\text{C}$. La baixa variabilitat observada en els pous de l'aqüífer suggereix un control de la concentració en DIC i la composició isotòpica del bicarbonat relacionat principalment amb les característiques carbonàtiques de l'aqüífer del Garraf. En aquest sentit per una influència de lixiviat per sota d'un 1% no s'espera un canvi significatiu en els valors de $\delta^{13}\text{C}$ -DIC. No obstant a la figura s'observa una certa influència dels lixiviat, sempre inferior a un 1% en algunes de les mostres del Pou Samitier i del Pou Carbó, i no tan clarament en una de les mostres del Pou Vell. En aquest cas també, donat que no s'espera influència d'aigua de Mar, excepte en el Pou UTE, també s'ha afegit un model de barreja entre el Pou Fontanillas i la T12, que faria incrementar lleugerament els percentatges de barreja.

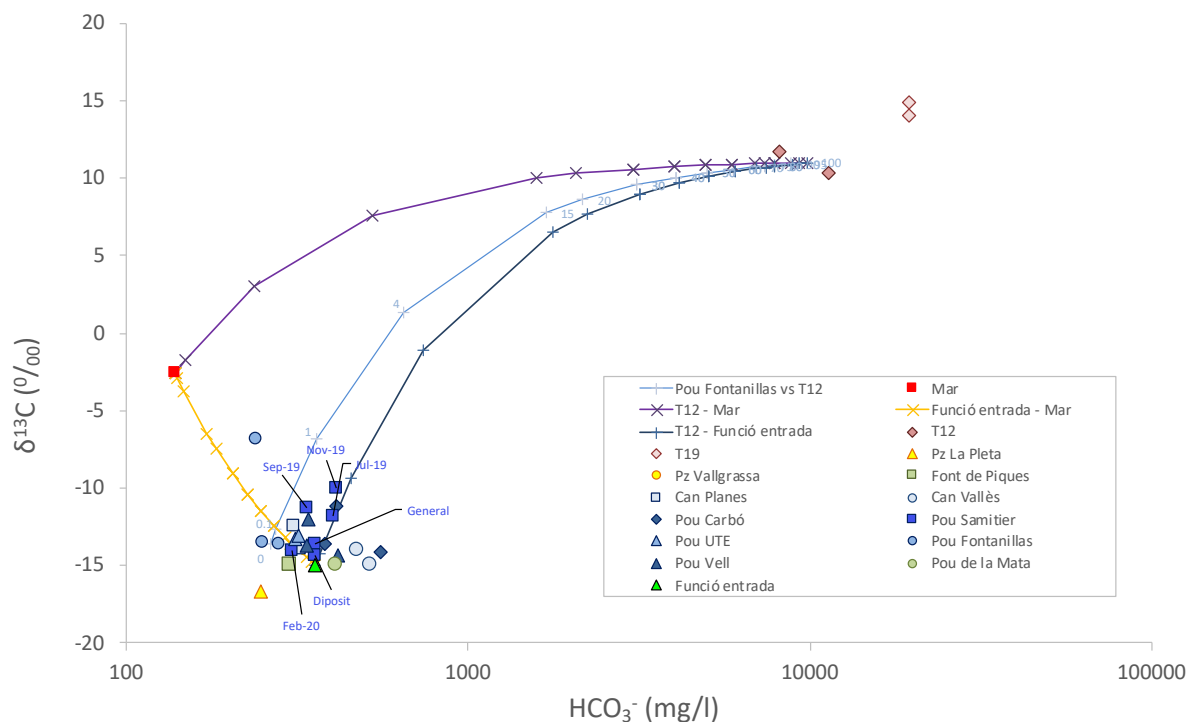


Fig. 32. Diagrama HCO_3^- vs $\delta^{13}\text{C}$. S'han representat les mostres de lixiviat, pous i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Mar i Lixiviats (T12). S'inclou un model fet entre el Pou Fontanillas i T12.

8.4. Compostos nitrogenats

Els resultats de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ es mostren a la Fig. 33. Els lixiviats de les terrasses tenen valors entre + 8,8 ‰ i + 14 ‰ i la mostra de la bassa té un valor de +18,4 ‰. La major part de les mostres dels pous que presenten suficient concentració d'amoni dissolt per poder determinar la $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ són del Pou Samitier (6 mostres) i del Pou Carbó (5 mostres). Puntualment s'ha pogut analitzar una mostra del Pz de La Pleta, una del Pz de Vallgrassa i una de Can Planes. Tres mostres del Pou Samitier i tres mostres del Pou Carbó tenen valors de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ compatibles amb els valors dels lixiviats, concretament amb els valors de les terrasses. Cal destacar però, que pèrdues de xarxa de clavegueram o de fosses sèptiques poden donar composicions isotòpiques similars als lixiviats, però normalment l'amoni nitrifica ràpidament en el sol i el que trobem a les aigües subterrànies són nitrats. El fet de trobar amoni ens indicaria condicions reductores, fet més probable si la contaminació va lligada a lixiviats que presenten condicions fortament reductores. Dues mostres del Pou Samitier i dues del pou Carbó presenten valors de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ inferiors, que podrien ser producte d'una barreja amb altres fonts. Una de les mostres del Pou Samitier mostra valors lleugerament superiors als lixiviats. La mostra del piezòmetre de La Pleta té valors de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ compatibles amb els lixiviats de la Bassa. Les mostres de Can Planes i el Piezòmetre de Vallgrassa tenen valors al voltant del zero, que podrien tenir un origen lligat a fertilitzants.

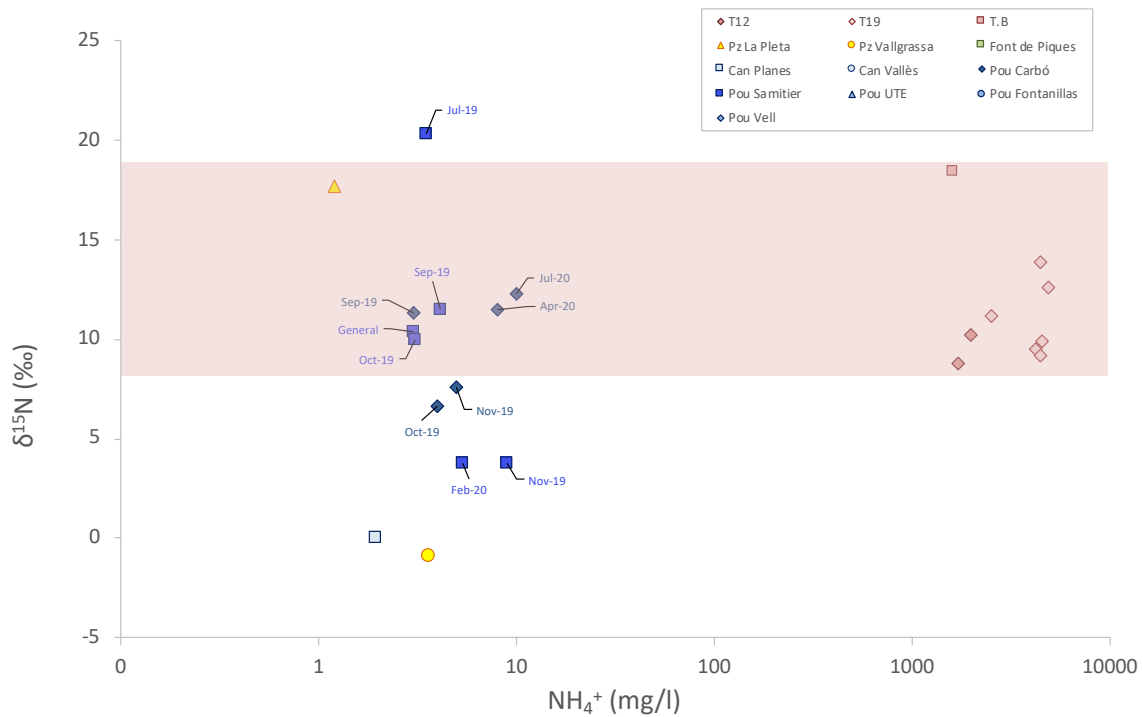


Fig. 33. Diagrama NH_4^+ vs $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$, s'han representat les mostres de lixiviats, surgències i pous amb concentració suficient com per ser analitzades.

Els resultats de la composició isotòpica de nitrogen i oxigen del nitrat dissolt s'han representat en un diagrama $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ (Fig. 34). En el mateix gràfic s'han representat els valors bibliogràfics de les possibles fonts de nitrat a les aigües subterrànies i les tendències que s'esperen si es produeixen processos de desnitrificació. També s'ha representat la variació de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ dels llixiviats prenent un valor arbitrari de $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ de +1,5 ‰ a efectes de representació de les mostres.

Els resultats han mostrat un origen orgànic per a la majoria de les mostres del Pou Samitier, Pou Carbó, i Pou Vell. Aquest origen orgànic pot estar relacionat amb la nitrificació de l'amoni dels llixiviats, ja que la seva composició isotòpica està en el rang dels valors dels llixiviats, però des d'un punt de vista isotòpic no es pot descartar un altre origen orgànic, relacionat per exemple, amb aigües residuals. A les mostres de Can Vallés el nitrat pot tenir un origen natural (la concentració es d'uns 7 mg/L). A les mostres Can Planes i Pou Fontanillas el nitrat pot estar relacionat amb fertilitzants químics (tenen concentracions entre 20 i 50 mg/L), fet que concorda amb els usos del sol observats a la zona, i a les mostres el Pou UTE, els valors més elevats de $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ suggereixen un origen lligat o bé a fertilitzants o bé a explosius, en aquest cas la segona hipòtesi seria la que concordaria amb els usos del sol.

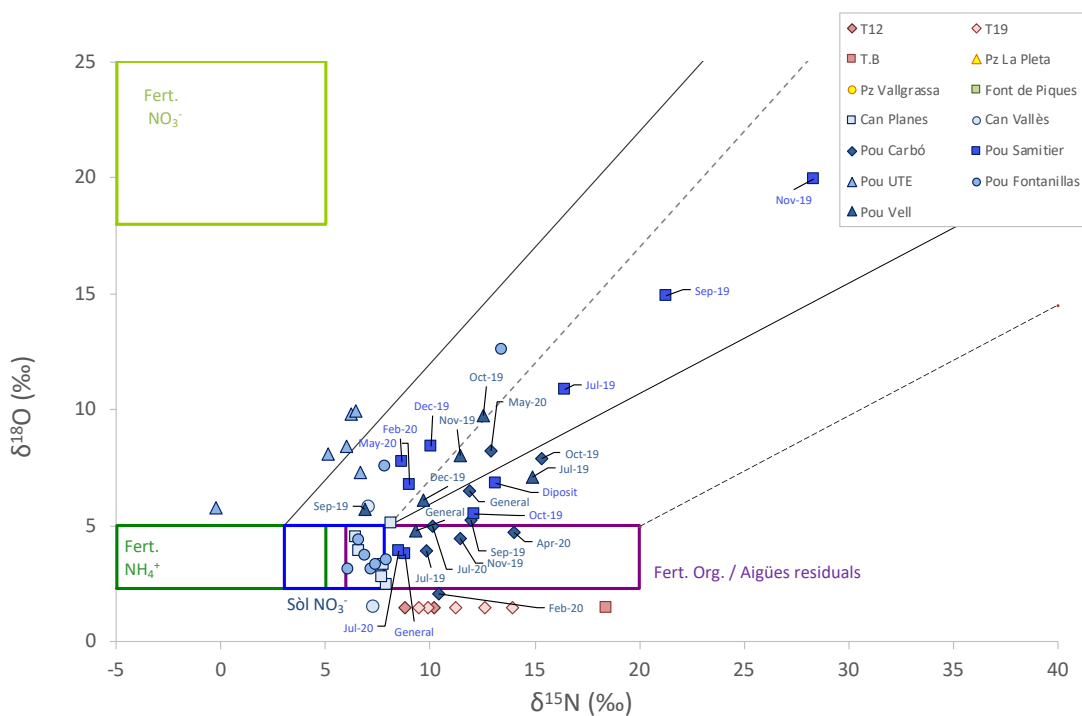


Fig. 34. Diagrama $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, s'han representat les mostres de l'aqüífer càrstic i epicàrstic, i les surgències amb concentració suficient per realitzar l'anàlisi. S'ha representat també el rang de variació de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ dels llixiviats posant un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de +1.5 ‰ a efectes de representació en el gràfic.

Diverses mostres, presenten valors de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ vs $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ que segueixen les línies teòriques de processos de desnitrificació, això implica que per aquestes mostres el nitrat s'està atenuant de manera natural a l'aquífer. Les mostres amb un percentatge de desnitrificació més elevat pertanyen al Pou Samitier, i algunes des les mostres del Pou Vell i Pou Carbó també mostren aquesta tendència. La desnitrificació introdueix un cert grau d'incertesa en la determinació de l'origen del nitrat, donat que el procés pot donar pendents diferents. L'origen del nitrat per tant per aquestes dues mostres podria ser tant químic com orgànic. Una de les mostres del Pou Fontanillas també segueix la tendència de desnitrificació, en aquest cas però l'origen del nitrat seria lligat a fertilitzants.

Les anàlisis dels compostos nitrogenats han permès identificar l'origen orgànic tant del NH_4^+ com del NO_3^- , fet que pot ajudar a identificar possible influència de lixiviats al combinar-los amb altres paràmetres, també han permès identificar mostres amb un origen natural, amb un origen lligat a fertilitzants i amb un possible origen lligat a explosius.

8.5. Composició isotòpica de sofre i oxigen del sulfat dissolt.

Les mostres de les surgències s'han representat en un diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 35). Les mostres de Can Vallés, Font de Piques, Pou Mata, i Pou UTE cauen en el camp de sulfat natural del sol. Les mostres de Can Vallés, Font Piques i Pou Mata tenen concentració baixa en sulfat, en canvi les mostres de Pou UTE no poden tenir un origen natural ja que la concentració en sulfat és molt elevada (300 a 400 mg/L). La possible intrusió marina al Pou UTE, no explica els valors observats de $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ ja que les mostres es situen per sota de la línia de barreja entre de $\delta^{34}\text{S}$ i SO_4^{2-} (Fig. 36) i entre $\delta^{18}\text{O}$ i SO_4^{2-} (Fig. 37) i hi ha d'haver una altra font de sulfat amb composició similar al sulfat del sol però que aporta una concentració elevada. A la zona hi ha la presència de diverses pedreres, es desconeix si aquesta activitat fa servir algun element que pugui aportar sulfat amb una composició característica.

La major part de les mostres dels Pous Samitier, Pou Carbó i Pou Vell presenten poca variabilitat de $\delta^{34}\text{S}$ (entre +15 i + 17 ‰) i més variació en la $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt (entre +9 i + 15 ‰). Tot i que els valors observats es podrien explicar com una barreja entre sulfat del sol i sulfat procedents de evaporites, la elevada variabilitat en la $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat s'ha observat també en mostres de les surgències clarament afectades per lixiviats. Les mostres d'aquests tres punts presenten també una elevada variabilitat en la $\delta^{18}\text{O}$ fet que pot reflectir la presència de processos de sulfato-reducció. Per exemple la mostra del Pou Samitier de Nov-19 més la que mostra valors més elevats de $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat, també és la mostra amb percentatge de desnitrificació més elevat i continguts en NH_4^+ i TOC elevats, per tant els valors elevats de $\delta^{18}\text{O}$ podrien estar lligats a processos de sulfato-reducció lligats a la presència de lixiviats, com ja s'ha observat a diverses surgències.

Les mostres de Can Planes i Pou Fontanillas que per altres paràmetres tenen una influència de fertilitzants cauen lluny dels valors isotòpics de fertilitzants i tenen valors de $\delta^{34}\text{S}$ en el mateix rang, entre +15 i + 17 ‰, però no mostren elevada variabilitat ni valors elevats de $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt (entre +7 i +10 ‰).

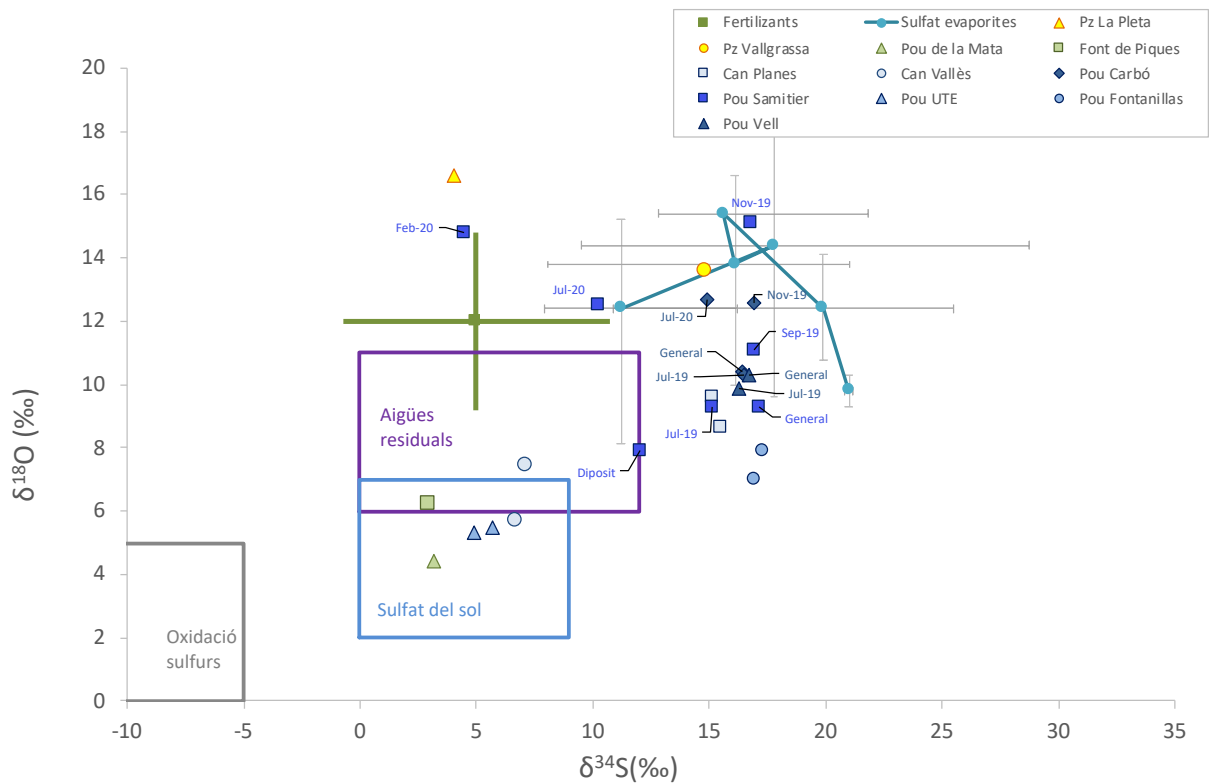


Fig. 35. Diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$. Els valors de les evaporites al llarg dels temps geològics són de (Claypool et al. 1980b), s'ha representat els valors promig, les barres d'error representen el màxim i mínim. Els valors d'oxidació de sulfurs i sulfat del sòl són de (Clark, I. D., Fritz 1997). Els valors de fertilitzants de (Vitòria et al. 2004), en aquest cas el punt representa la mitja dels valors analitzats i les barres representat la desviació estàndard. S'ha inclòs valors de aigües residuals d'estudis inèdits.

En el diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{34}\text{S}$ (Fig. 36) s'observa que les mostres no segueixen la línia de barreja entre l'extrem aquífer i mar. La mostra del Pou UTE te valors clarament inferiors i concentració elevada, indicant una altra font de sulfat no determinada. En general les mostres presenten poca variabilitat en la $\delta^{34}\text{S}$ excepte la mostra del Pou Samitier, que en les campanyes de Feb-20 i en Jul-20 te valors baixos de $\delta^{34}\text{S}$ propers als valors del Pou de la Mata o el piezòmetre de la Pleta.

En un diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ (Fig. 37) es confirma que els valors estan lluny del la línia de barreja entre extrem aquífer i mar. Les mostres del Pou UTE mostren valors inferiors, però per a la resta de mostres la desviació és cap a valors superiors. Aquest increment en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}}$ pot estar relacionat amb la presència de processos de sulfato reducció.

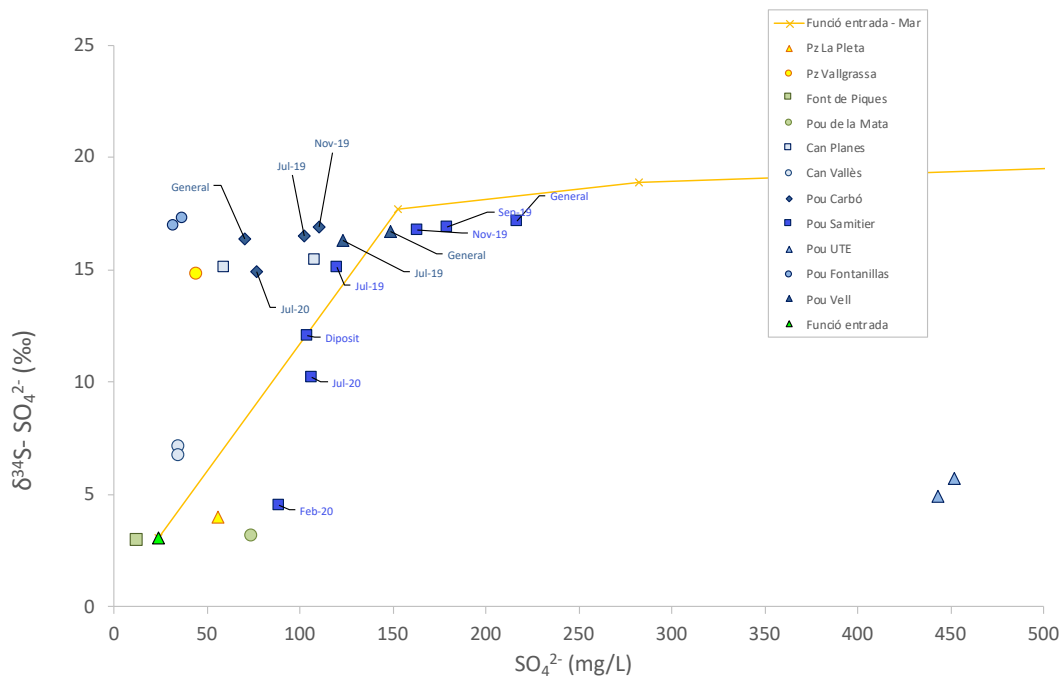


Fig. 36. Diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{34}S$. S'han representat les mostres i un model de barreja teòric entre els extrems Funció entrada i Mar.

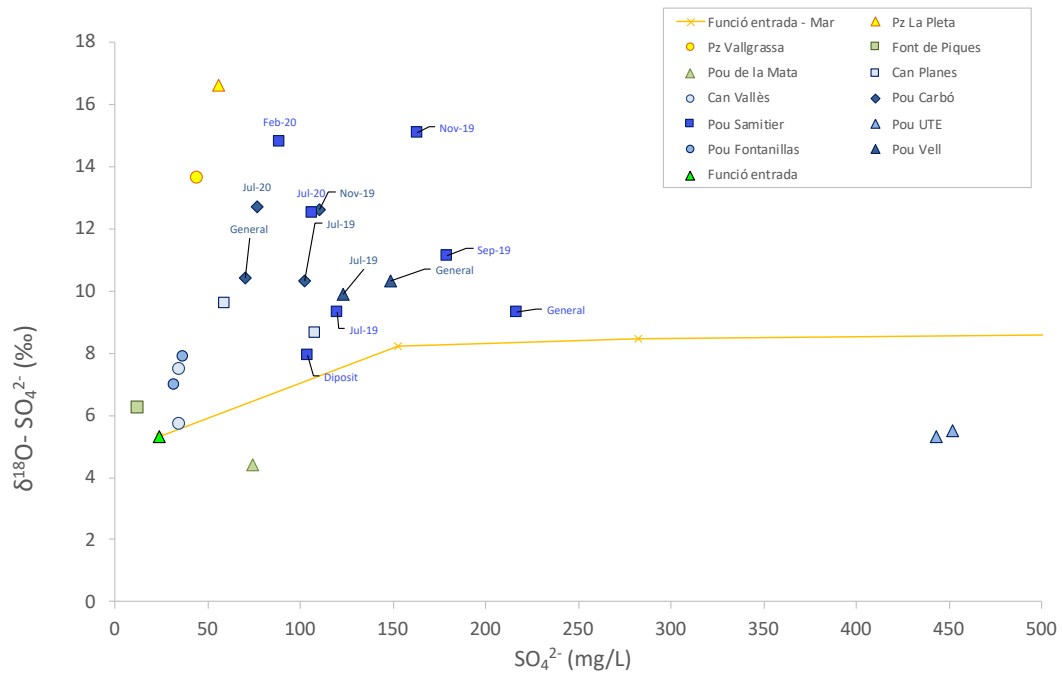


Fig. 37. Diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{18}O_{SO_4}$. S'han representat les mostres i un model de barreja teòric entre els extrems Funció entrada i Mar.

8.7. Resum dels traçadors.

Les mostres de Can Vallés i Font de Piques tenen valors naturals per a tots els paràmetres. Les mostres del Pou Fontanillas y Pou UTE no mostren influència de lixiviats. A les mostres del Pou Samitier, Pou Carbó i Pou Vell les dades d'alguns dels paràmetres característics des lixiviats suggereixen certa contribució, sempre inferior a un 1 % i variable estacionalment, aquesta contribució seria més clara a les mostres del Pou Samitier i Carbó i menys evident a la mostra del Pou Vell. Les dades del piezòmetre de Vallgrassa no mostren paràmetres compatibles amb la influència de lixiviats. En el piezòmetre de La Pleta no tots els paràmetres típics dels lixiviats es troben però si mostra continguts elevats en TOC, un valors de $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ compatible amb els lixiviats i valors de $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat que podrien indicar processos de sulfato-reducció. Les mostres de Can Planes tenen elevada variabilitat i només puntualment algun dels paràmetres indicaria influència de lixiviats.

9. INFLUÈNCIA DELS LIXIVIATS

La Taula 2 mostra un resum de la interpretació dels resultats per als punts de control, realitzada a partir dels resultats isotòpics.

Taula 2. Resum de la interpretació de l'origen de les mostres en funció dels paràmetres analitzats.

MOSTRA	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	^3H (UT)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$	$\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$
Can Vallés	natural	natural	natural	natural	-	natural	natural	natural	natural
Piedras y derivados	natural o fertilitzants	natural	natural	natural	-	natural	natural	barreja	barreja
Can planes	fertilitzants	natural	natural	natural o lixiviats	fertilit.	natural	natural	incert	incert
Pou Fontanillas	fertilitzants	natural	natural	natural	-	natural	natural	incert	incert
Pou de la Mata	incert	natural	natural	natural	-	natural	natural	natural	natural
Font de les Piques	-	natural	natural	-	-	natural	natural	natural	natural
Pou n°1	fertilitzants o explosius	natural	natural	natural	-	natural	natural	natural	natural
Pou UTE	fertilitzants o explosius	natural	natural	natural	-	natural	natural	incert	incert
Pou Hilario	fertilitzants o explosius	natural	natural	natural	-	natural	natural	natural	natural
Pou Garraf poble	orgànic	natural	natural	1% lixiviat	lixiviats o aigües residuals	natural	natural	incert	incert
Pou Rat Penat	natural/orgànic	-	natural	natural	-	natural	natural	-	-

<i>Pou Samitier</i>	orgànic	natural o lixiviat	natural	lixiviats o aigües residuals	natural	possible sulfato-reducció
<i>Pou Carbó</i>	orgànic	natural i lixiviat	natural i lixiviat	lixiviat o aigües residuals	natural	possible sulfato-reducció
<i>Pou Vell</i>	orgànic	natural	natural	-	natural	incert
<i>Mas Quadrell nº 8</i>	natural/orgànic	-	natural	-	-	possible sulfato-reducció
<i>Pou Comissaria</i>	orgànic	-	natural	-	natural	possible sulfato-reducció
<i>Pz Vallgrassa</i>	-	-	natural	fertilit.	natural	incert
<i>Pz La Pleta</i>	-	natural	natural	lixiviats o aigües residuals	natural	possible sulfato-reducció
<i>La Falconera F-0</i>	-	100 % Mar	natural	-	100 % Mar	100 % Mar
<i>La Falconera F-1</i>	orgànic, desnitrificació puntual	1,5 % lixiviat	2 % lixiviat	lixiviat o aigües residuals	2 % lixiviat	0-25 % mar, possible sulfato-reducció
<i>La Falconera F-2</i>	-	2% lixiviat	2 % lixiviat	lixiviat o aigües residuals	25 % mar	25 % mar, possible sulfato-reducció
<i>La Falconera F-3</i>	incert	0- 2 % lixiviat	0-2 %	lixiviat o aigües residuals	8-100 % mar	8-100 % mar, possible sulfato-reducció
<i>Pou Eusebi F-4</i>	orgànic desnitrificació puntual	0-2 % lixiviat	0-4 % lixiviat	lixiviat o aigües residuals	1-100 % mar	10 -100 % mar, possible sulfato-reducció
<i>La Falconera F-5</i>	orgànic, possible DNRA	0,1 % lixiviat	0,1 %	orgànic i DNRA	10 % mar	possible sulfato-reducció
<i>Congre</i>	-	70% mar	-	-	100% mar	95% mar
<i>Cova Centenari</i>	orgànic	natural	4% mar	-	natural	incert
<i>Aiguadolç</i>	orgànic o lixiviat	0 - 0,8 % lixiviat	0-0,5 % lixiviat	lixiviats o aigües residuals	natural	5 % mar, possible sulfato-reducció
<i>Punta Ginesta</i>	incert	0,5 – 1% lixiviat	1 -2 % lixiviat	lixiviats o aigües residuals	0-10 % Mar	possible sulfato-reducció

A les dues mostres recollides en el punt de Can Vallès no s'ha trobat cap dels paràmetres amb indicadors compatibles amb presència de lixiviat, com era previsible donada la seva situació.

Les mostres del pou “Piedras y Derivados” tenen 8 i 25 mg/L de nitrat i la seva composició isotòpica seria compatible tant amb un origen natural, a partir de la matèria orgànica del sol, com a partir de fertilitzants químics. En aquestes mostres el contingut en amoni és baix (0.1 mg/L) i el TOC varia entre 0.3 i 0.5 mg/L. Te valors de tots els paràmetres isotòpics compatibles amb un origen natural, o de fertilitzants en el cas del nitrat, tot i que en el cas del sulfat la seva composició isotòpica està a prop de la de les aigües residuals, també es compatible amb un origen natural de sulfat del sol.

La mostra “Cova Centenari” té certa influència d’aigua de mar, en el models realitzats tant amb els paràmetres químics com els isotòpics aquesta influència seria inferior a un 5%. Aquesta mostra té una elevada concentració en nitrats (43 mg/L) i la seva composició isotòpica es compatible tant amb un origen lligat a lixiviats com amb pèrdues de xarxes de clavegueram i/o fosses sèptiques. La composició isotòpica de S i O del sulfat dissolt també es compatible amb un origen lligat a xarxes de clavegueram i/o fosses sèptiques. S’hauria de contrastar aquests resultats amb els paràmetres microbiològics per confirmar o descartar a possible influència d’aigües residuals. No s’ha realitzat seguiment estacional d’aquesta mostra.

Les mostres del piezòmetre de La Pleta en general presenten continguts de molts dels paràmetres compatibles amb un origen natural. Algunes mostres però presenten continguts elevats en TOC, i la única mostra que s’ha pogut analitzar per la $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ presenta valors compatibles amb lixiviats o origen orgànic.

Les mostres del Pou Rat Penat en general presenten continguts de molts dels paràmetres compatibles amb un origen natural. Com en el cas del piezòmetre de La Pleta tenen continguts molt elevats en TOC però baixos en NH_4^+ . Els continguts en NO_3^- son molt baixos i la composició isotòpica pot ser natural.

La mostra Pou Garraf mostra concentració en TOC per sota el límit de detecció, però té elevada concentració en NH_4^+ . Dels paràmetres isotòpics la composició isotòpica de l’amoni i nitrat també mostra valors en el rang dels lixiviats. S’ha puntualitzar però aquests mateixes composicions també son compatibles amb pèrdues de xarxes de clavegueram i/o fosses sèptiques. S’hauria de contrastar aquests resultats amb els paràmetres microbiològics per confirmar o descartar a possible influència d’aigües residuals. D’altra banda els continguts en Triti son compatibles amb certa influència de lixiviats i, en aquest cas les aigües residuals no aportarien continguts elevats de Triti. En aquest punt no s’ha fet un seguiment estacional.

Les mostres de Punta Ginesta tenen una proporció entre 8 i 10 % d’aigua de mar i presenten diversos paràmetres característics dels lixiviats. Els percentatges de contribució de lixiviats oscil·len entre 0,3 i 2 % amb diversos traçadors independents que indiquen percentatges de barreja similar.

La mostra de la Font de les Piques i la mostra del piezòmetre de Vallgrassa no mostra cap dels paràmetres indicadors compatibles amb la presència de lixiviats.

Les mostres del Pou Vell i Pou Carbó presenten continguts en NH_4^+ i TOC compatibles amb presència de lixiviats, però en una proporció inferior a un 1 % en el Pou Carbó i menor al Pou Vell (<0,1 %). Per aquestes mostres els paràmetres isotòpics deuteri, oxigen, i triti tenen valors compatibles amb un origen natural. En el model amb la $\delta^{13}\text{C}$ també les mostres tenen un origen natural, i només una de les mostres del Pou Vell mostra certa influència de lixiviats. Les mostres del Pou Vell tenen la concentració en amoni baixa i no ha permès analitzar la $\delta^{15}\text{N}$. En canvi per diverses mostres del Pou Carbó si que s’ha pogut

determinar la $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ i els valors concorden amb els valors de lixiviats. La composició isotòpica de N i O del nitrat dissolt tant en mostres del Pou Vell com del Pou Carbó en aquestes mostres es compatible tant amb un origen lligat a lixiviats com amb pèrdues de xarxes de clavegueram i/o fosses sèptiques.

La mostra del pou de la Mata (que es una font d'aquífer epicàrstic) mostra una concentració en nitrat significativa (22 mg/L), conjuntament amb presència de Carboni Orgànic Total. Isotòpicament el nitrat té un origen incert degut a la influència de processos de desnitrificació. No s'ha realitzat un mostreig estacional.

Les mostres de Can Planes i Pou Fontanillas no tenen continguts elevats ni en NH_4^+ ni en TOC, i si que presenten en canvi una concentració elevada en NO_3^- (50 mg/L i 25 mg/L respectivament). La composició isotòpica de N i O de nitrat d'aquestes mostres seria compatible amb un origen lligat a fertilitzants químics, fet adient amb els usos del sol de la zona, ja que els punts estan localitzats en zones de camps de conreu.

Les mostres de la Falconera estan clarament afectades per intrusió marina, determinada amb diferents paràmetres independents i que mostra una elevada variabilitat estacional que es pot quantificar entre un 1 i un 100 %. Aquestes mostres també presenten un percentatge de barreja amb lixiviats que s'ha quantificat entre un 0,1 % i un 4 %, també en aquest cas paràmetres independents (HCO_3^- , NH_4^+ , TOC, $\delta^{13}\text{C}$, Triti) donen resultats de barreja molt similars, i per a tots els paràmetres els resultats son compatibles amb aquest percentatge de barreja. Els resultats històrics d'aquestes mostres també indicarien presència de lixiviats. Tot i que no s'han pogut realitzar models de barreja entre NH_4^+ i $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ els valors de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ de les mostres son compatibles amb un origen lligat als lixiviats. Finalment els resultats de la $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ conjuntament amb la concentració en SO_4^{2-} suggereixen la presència de processo de sulfato-reducció, que podrien estar relacionats amb l'arribada de lixiviats, fet suggerit per Custodio et al. (1993) i detectat també en un estudi previ. En general les mostres amb més contribució d'aigua de mar mostren menor o cap influència dels lixiviats i les mostres on la contribució marina és menor s'observa més influència de lixiviats.

Les mostres del pou Samitier presenten continguts en NH_4^+ i TOC compatibles amb presència de lixiviats, però en una proporció inferior a un 1 %. Les mostres tenen una elevada variabilitat estacional en molts dels paràmetres. Algunes de les mostres tenen influència clara de lixiviats en diversos paràmetres independents. La composició isotòpica de N i O del nitrat i de N d' NH_4^+ tenen valors similars compatibles una certa contribució dels lixiviats tot i que altres fonts orgàniques, com aigües residuals i residus ramaders presenten composicions similars. Els resultats d'altres paràmetres com el deuteri i oxigen de l'aigua, la $\delta^{13}\text{C}$ o el Triti son compatibles amb un origen natural, però cal tenir en compte que un percentatge petit de barreja no seria detectat amb aquests traçadors donada la variabilitat natural de les mostres de l'aquífer.

La mostra del Pou Mas Quadrell nº 8 presenta continguts en TOC i B compatibles amb la contribució de lixiviats però no presenta continguts elevats en NH_4^+ . Els valors de N i O del nitrat dissolt indica un origen que pot ser natural o orgànic. Els valors de O del sulfat dissolt pot indicar la presència de processos de sulfato-reducció. Només es disposa d'una mostra estacional i no s'han pogut determinar tots els paràmetres.

Les mostres dels punts Pou Hilario, Pou nº 1 i Pou UTE, situades en la pedrera d'Uniland, tindrien un origen natural per la majoria de paràmetres químics i isotòpics, la mostra Pou UTE té certa intrusió marina, que es pot estimar entre un 7 % i un 20 % en funció del model utilitzat. Cap dels punts presenta concentracions significatives en amoni i/o TOC i si que presenten concentracions en nitrats que oscil·len entre 16 i 22 mg/L. La composició isotòpica de N i O del nitrat dissolt indica un origen no orgànic, lligat o bé a fertilitzants químics o també podria ser degut a la presència de residus dels explosius utilitzats en la pedrera. La composició isotòpica de S i O del sulfat és compatible amb un origen de sulfat natural del sol. Les mostres del Pou UTE amb una concentració elevada en sulfat però amb una composició isotòpica que no concorda amb intrusió marina ha de tenir una altra font de sulfat.

El Pou Comissaria de Sitges te valors molt elevats de TOC i B però baixos d' NH_4^+ . Si que té una concentració elevada en nitrats i una composició isotòpica de N i O de nitrats compatible amb un origen de lixiviats. També té una $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt pot indicar la presència de processos de sulfato-reducció. Només es disposa d'una mostra estacional i no s'han pogut determinar tots els paràmetres.

La surgència del Congre és la mostra que presenta els valors més propers a l'aigua de mar. No presenta continguts significatius de TOC, però si que s'ha detectat 1 mg/L d'amoni. Els models de barreja mostren una contribució entre un 70 i un 100% d'aigua de mar. Aquest punt de mostreig no s'ha mantingut en el mostreig estacional.

La surgència d'Aiguadolç presenta d'una banda influència d'aigua de mar i d'altra banda una possible influència de lixiviats. El percentatge d'aigua de mar estaria entre un 4 i un 6 %. Paràmetres químics com l' NH_4^+ i el TOC indiquen una influència de lixiviats inferior a un 1%. Combinant l' NH_4^+ amb la $\delta^{13}\text{C}$ s'observen percentatges de barreja similars. Altres paràmetres com el deuteri i oxigen de l'aigua, no permeten detectar clarament aquesta contribució degut a la variabilitat natural de les mostres de l'aquífer. El valor de Triti en una de les mostres confirmen la influència de lixiviats. La $\delta^{34}\text{S}$ de sulfat dissolt en un model de barreja confirmaria el percentatge d'aigua de mar observat (5 %) i la $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ amb valors més elevats als esperats per aquesta barreja pot suggerir la presència de processos de sulfato reducció, com a les mostres de la Falconera. La $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ presenta també valors compatibles amb un origen lligat a lixiviats.

La Fig. 38 mostra sobre el mapa els punts de mostreig on no s'ha observat influència de lixiviats (en blau), els punts on algun dels indicadors suggereix la presència de lixiviats (en groc) i els punts on diversos paràmetres confirmen aquesta influència dels lixiviats (en vermell).

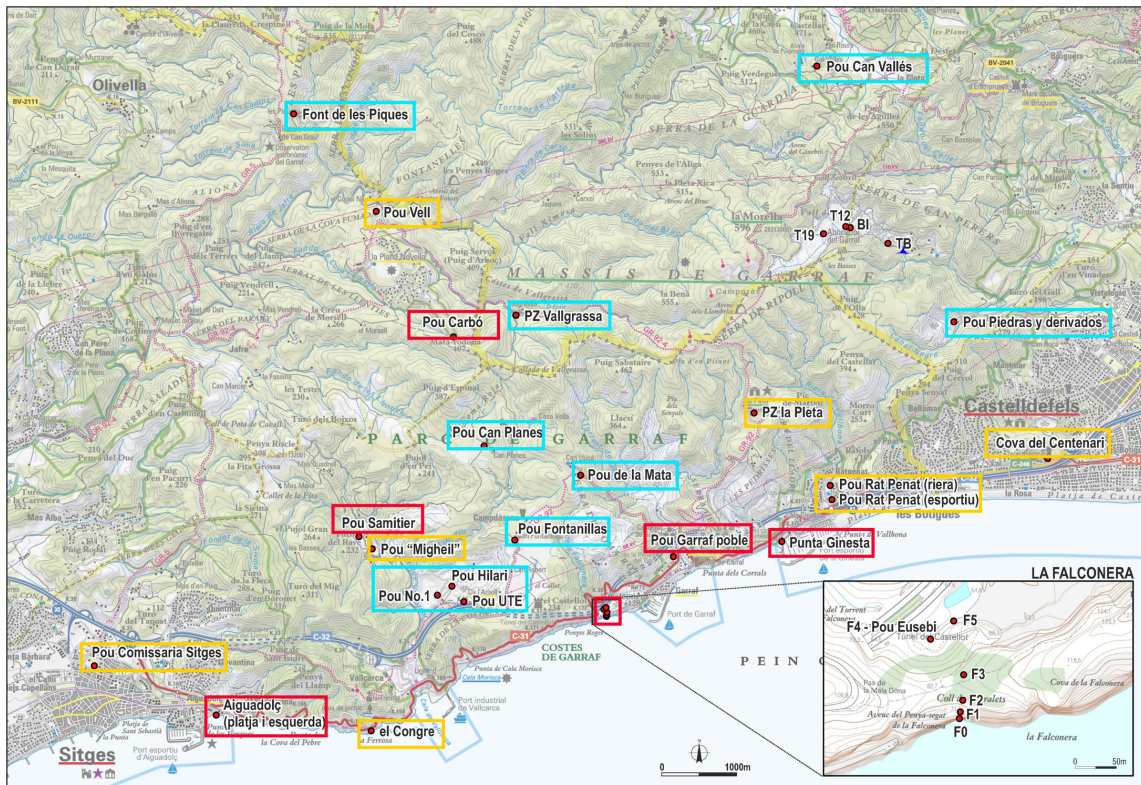


Fig. 38. Punts de mostreig amb un codi de colors en funció de si s'ha observat o no influència de lixiviats. Blau: no s'ha detectat cap paràmetre que indiqui influència. Groc: S'ha detectat algun paràmetre que indica la influència. Vermell: diversos paràmetres independents confirmen la influència dels lixiviats.

10. CONCLUSIONS

S'ha estudiat la possible influència dels lixiviats en els punts de control estacionalment, així com la possible interferència de la intrusió marina. En 11 dels punts de mostreig (Can Vallés, Piedras y Derivados, Can Planes, Pou nº 1, Pou UTE, Pou Hilario, Pou Fontanillas, Font Piques, Piezòmetre de Vallgrassa, Pou de la Mata, La Falconera F-0) no s'ha trobat cap dels paràmetres amb indicadors compatibles amb presència de lixiviats.

En 7 punts de mostreig s'ha detectat algun dels paràmetres compatibles amb la presència de lixiviats (La Pietà, Rat Penat, Mas Quadrell, Pou Comissaria, Congre, Cova Centenari). En aquests punts s'ha detectat algun dels paràmetres compatible amb la presència de lixiviats però no tots els paràmetres indiquen aquesta presència. S'ha de contrastar aquest resultat amb els resultats de paràmetres orgànics i/o microbiològics per confirmar o no aquesta contribució.

En 11 punts de mostreig s'ha detectat diversos paràmetres que indiquen la influència de lixiviats (Punta Ginesta, Aiguadolç, Pou Carbó, Pou Samitier, Pou Garraf, La Falconera F1, F2, F3, F5 i Pou Eusebi F4). Les mostres de Pou Samitier, Pou Carbó, Pou Vell i Pou Garraf mostren més d'un dels indicadors compatibles amb la presència de lixiviats, en el cas del Pou Garraf la elevada concentració en Triti observada confirmaria la presència de lixiviats. Les mostres recollides a l'entorn de la surgència de la Falconera mostren una clara influència de lixiviats, mesurada amb diversos paràmetres independents. Estacionalment s'ha pogut observar una elevada variabilitat en el percentatge d'aigua de mar en aquestes mostres que porta associada una influència de lixiviats diferent. Les mostres amb menys influència d'aigua de mar presenten més influència de lixiviats. La mostra de la surgència d'Aiguadolç també mostra una clara influència dels lixiviats però en menor proporció que els punts de La Falconera i amb menor variabilitat estacional. Les mostres de Punta Ginesta també mostren influència clara dels lixiviats amb percentatges entre un 1 i un 2 % i també mostren certa variabilitat estacional tot i que el mostreig estacional ha estat limitat a 4 mostres. En alguns punts de mostreig s'han detectat processos de desnitrificació i processos de sulfato-reducció que poden estar lligats també a les condicions reductores provocades per la influència dels lixiviats. S'ha de complementar aquesta informació amb les dades de contaminació orgànica, microbiològica i amb el model hidrogeològic de la zona d'estudi.

11. BIBLIOGRAFIA

- Bottcher, J., O. Strelbel, S. Voerkelius, and H. L. Schmidt. 1990. "Using Isotope Fractionation of Nitrate Nitrogen and Nitrate Oxygen for Evaluation of Microbial Denitrification in a Sandy Aquifer." *Journal of Hydrology* 114 (3–4): 413–24. [https://doi.org/Doi 10.1016/0022-1694\(90\)90068-9](https://doi.org/Doi 10.1016/0022-1694(90)90068-9).
- Brunner, Benjamin, Stefano M. Bernasconi, Jutta Kleikemper, and Martin H. Schroth. 2005. "A Model for Oxygen and Sulfur Isotope Fractionation in Sulfate during Bacterial Sulfate Reduction Processes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (20): 4773–85. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.017>.
- Castañeda, S. S., R. J. Sugang, R. V. Almoneda, N. D.S. Mendoza, and C. P.C. David. 2012. "Environmental Isotopes and Major Ions for Tracing Leachate Contamination from a Municipal Landfill in Metro Manila, Philippines." *Journal of Environmental Radioactivity* 110: 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.01.022>.
- Clark, I. D., Fritz, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton, FL: CRC Press/Lewis Publishers.
- Claypool, George E., William T. Holser, Isaac R. Kaplan, Hitoshi Sakai, and Israel Zak. 1980a. "The Age Curves of Sulfur and Oxygen Isotopes in Marine Sulfate and Their Mutual Interpretation." *Chemical Geology* 28 (C): 199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9).

———. 1980b. “The Age Curves of Sulfur and Oxygen Isotopes in Marine Sulfate and Their Mutual Interpretation.” *Chemical Geology* 28 (C): 199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9).

Coplen, Tyler B. 2011. “Guidelines and Recommended Terms for Expression of Stable-Isotope-Ratio and Gas-Ratio Measurement Results.” *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25 (17): 2538–60. <https://doi.org/10.1002/rcm.5129>.

Craig, Harmon. 1961. “Isotopic Variations in Meteoric Waters.” *Science* 133 (3465): 1702–3. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>.

Custodio, E., A. Bayo, M. Pascual, and X. Bosch. 1993. “Results from Studies in Several Karst Formations in Southern Catalonia (Spain).” *Hydrogeological Processes in Karst Terranes. Proc. International Symposium & Field Seminar, Antalya, Turkey, 1990*, no. 207: 295–326.

Driessche, A. E.S. Van, A. Canals, M. Ossorio, R. C. Reyes, and J. M. García-Ruiz. 2016. “Unraveling the Sulfate Sources of (Giant) Gypsum Crystals Using Gypsum Isotope Fractionation Factors.” *Journal of Geology* 124 (2): 235–45. <https://doi.org/10.1086/684832>.

Fritz, Steven J, Jeffrey D Bryan, F Edwin Harvey, and Darrell I Leap. 1994. “A Geochemical and Isotopic Approach to Delineate Landfill Leachates in an RCRA Study.” *Groundwater* 32 (5): 743–50. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1994.tb00915.x>.

Fukada, Teppei, Kevin M. Hiscock, and Paul F. Dennis. 2004. “A Dual-Isotope Approach to the Nitrogen Hydrochemistry of an Urban Aquifer.” *Applied Geochemistry* 19 (5): 709–19. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.11.001>.

Goutal, Nicole, Marilyne Luck, Patrick Boyer, Luigi Monte, Françoise Siclet, and Giacomo Angeli. 2008. “Assessment, Validation and Intercomparison of Operational Models for Predicting Tritium Migration from Routine Discharges of Nuclear Power Plants: The Case of Loire River.” *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2): 367–82. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.10.016>.

IAEA/WMO. 2015. “Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Available via. <https://Nucleus.iaea.org/Wiser>.” 2015. <http://isohis.iaea.org>.

Lucas, L. L., and M. P. Unterweger. 2000. “Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-Life of Tritium.” *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 105 (4): 541–49. <https://doi.org/10.6028/jres.105.043>.

Mayer, Bernhard, Sandra M. Bollwerk, Tim Mansfeldt, Birgit Hütter, and Jan Veizer. 2001. “The Oxygen Isotope Composition of Nitrate Generated by Nitrification in Acid Forest Floors.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (16): 2743–56. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00612-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00612-3).

McIlvin, Matthew R., and Mark A. Altabet. 2005. “Chemical Conversion of Nitrate and Nitrite to Nitrous Oxide for Nitrogen and Oxygen Isotopic Analysis in Freshwater and Seawater.” *Analytical Chemistry* 77 (17): 5589–95. <https://doi.org/10.1021/ac050528s>.

Mengis, Martin, Ulrich Walther, Stefano M. Bernasconi, and Bernhard Wehrli. 2001. “Limitations of Using D18O for the Source Identification of Nitrate in Agricultural Soils.” *Environmental Science and Technology* 35 (9): 1840–44. <https://doi.org/10.1021/es0001815>.

- Millero, Frank J., Rainer Feistel, Daniel G. Wright, and Trevor J. McDougall. 2008. "The Composition of Standard Seawater and the Definition of the Reference-Composition Salinity Scale." *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 55 (1): 50–72. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>.
- Mutch, R.D., and John D Mahony. 2008. "A Study of Tritium in Municipal Solid Waste Leachate and Gas." *Fusion Science and Technology* 54 (1): 305–10. <https://doi.org/10.13182/FST08-A1819>.
- North, Jessica C., Russell D. Frew, and Barrie M. Peake. 2004. "The Use of Carbon and Nitrogen Isotope Ratios to Identify Landfill Leachate Contamination: Green Island Landfill, Dunedin, New Zealand." *Environment International* 30 (5): 631–37. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.12.006>.
- Otero, N., R. Carrey, and Sara Herrero-Martín. 2019. "Estudi Isotòpic de Les Aigües Subterrànies Del Sector Del Garraf, En El Marc de l'estudi per a La Determinació de La Representativitat Hidrogeològica Dels Punts de Control Del Dipòsit de La Vall d'en Joan."
- Rivett, Michael O., Stephen R. Buss, Philip Morgan, Jonathan W.N. Smith, and Chrystina D. Bemment. 2008. "Nitrate Attenuation in Groundwater: A Review of Biogeochemical Controlling Processes." *Water Research* 42 (16): 4215–32. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.020>.
- Robinson, H D, and J R Gronow. 1996. "Tritium Levels in Leachates and Condensates from Domestic Wastes in Landfill Sites." *Water and Environment Journal* 10 (6): 391–98. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1996.tb00070.x>.
- Rozanski, K, K Froehlich, and W.G Mook. 2001. "Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle." In *Volume III Surface Water*, edited by W.G Mook, 1–117. IAEA.
- Stepmpvoort, D.R. Van, and H R Krouse. 1994. "Controls on D18O in Sulphate." In *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, edited by C.N. Alpers and D.W Bowles, 446–80.
- Tazioli, Alberto. 2011. "Landfill Investigation Using Tritium and Isotopes as Pollution Tracers." *AQUA Mundi* 18: 83–92. <https://doi.org/10.4409/Am-030-11-0030>.
- Vitòria, Laura, Neus Otero, Albert Soler, and Angels Canals. 2004. "Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C, and Sr)." *Environmental Science & Technology* 38 (12): 3254–62. <https://doi.org/10.1021/es0348187>.
- Widory, David, Emmanuelle Petelet-Giraud, Philippe Négrel, and Bernard Ladouche. 2005. "Tracking the Sources of Nitrate in Groundwater Using Coupled Nitrogen and Boron Isotopes: A Synthesis." *Environmental Science and Technology* 39 (2): 539–48. <https://doi.org/10.1021/es0493897>.

12. LLISTAT DE FIGURES

Fig. 1. Processos que modifiquen la relació $^2\text{H} - ^{18}\text{O}$ en l'aigua subterrània respecte a una determinada pluja de recàrrega.....	6
Fig 2. Gràfic $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ mostrant les caixes composicionals de diferents fonts de compostos de nitrogen (Vitòria et al. 2004).	9
Fig. 3. Gràfic $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ mostrant les caixes composicionals de diferents fonts de compostos de nitrogen. S'han afegit les rectes teòriques de desnitrificació amb les pendents màxima i mínima obtingudes de dades bibliogràfiques (Bottcher et al. 1990; Fukada, Hiscock, and Dennis 2004). Es pot observar que es genera una zona d'incertesa per la superposició d'ambdues pendents.....	10
Fig. 4. Gràfic de $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ mostrant el rang isotòpic de diferents materials naturals i compostos antròpics. Els valors de les evaporites al llarg dels temps geològics són de (Claypool et al. 1980b), s'ha representat els valors promig, les barres d'error representen el màxim i mínim. Els valors d'oxidació de sulfurs i sulfat del sòl són de (Clark, I. D., Fritz 1997). Els valors de fertilitzants son d'un ampli recull de fertilitzants (Vitòria et al. 2004), en aquest cas el punt representa la mitja dels valors analitzats i les barres representat la desviació estàndard. S'ha inclòs valors de aigües residuals d'estudis inèdits.	12
Fig. 5. Evolució isotòpica teòrica del sulfat dissolt en l'aigua durant un procés de sulfat reducció.	13
Fig. 6. Localització dels punts de mostreig	15
Fig 7. Diagrama Cl^- vs SO_4^{2-} . S'han representat les mostres de lixiviats, pous i la mostra F-0 com valor de l'aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats (T19 i T12).	19
Fig. 8. Diagrama TOC vs B. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar (La Falconera F-0) i Lixiviats (T12 i T19).....	20
Fig. 9. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, s'han representat les mostres de lixiviats (T19), pous i aigua de mar (La Falconera F-0). S'ha representat també la línia meteòrica local calculada amb dades de Barcelona. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats.....	21
Fig. 10. Diagrama Cl^- vs Triti. S'han representat les mostres de lixiviats, pous i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar (La Falconera F-0) i Lixiviats (T12 i T19).	22
Fig. 11. Diagrama HCO_3^- vs $\delta^{13}\text{C}$. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats.	23
Fig. 12. Diagrama $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, s'han representat les mostres. S'ha representat també el rang de variació de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ dels lixiviats posant un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de +1,5 ‰ a efectes de representació.....	24
Fig. 13. Diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$. Els valors de les evaporites al llarg dels temps geològics són de (Claypool et al. 1980b), s'ha representat els valors promig, les barres d'error representen el màxim i mínim. Els	

- valors d'oxidació de sulfurs i sulfat del sòl són de (Clark, I. D., Fritz 1997). Els valors de fertilitzants son de (Vitòria et al. 2004), en aquest cas el punt representa la mitja dels valors analitzats i les barres representat la desviació estàndard. S'ha inclòs valors de aigües residuals d'estudis inèdits. 25
- Fig. 14. Diagrama Cl^- vs Na^+ (a dalt) i Cl^- vs SO_4^{2-} (a sota). S'han representat les mostres de lixiviats, surgències i el valor teòric de l'aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar (Falconera F-0) i Lixiviats. 27
- Fig. 15. Percentatge d'aigua de mar a les surgències calculat a partir dels models de barreja Cl^- vs Na^+ 28
- Fig. 16. Diagrama TOC vs NH_4^+ . S'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats. 29
- Fig. 17. Percentatges de barreja de lixiviats per a les mostres de les surgències, calculats amb els models de barreja TOC vs NH_4^+ 29
- Fig. 18. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, s'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'ha representat també la línia meteòrica local calculada amb dades de Barcelona. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar (Congre) i Lixiviats. 30
- Fig. 19. Diagrama Cl^- vs Triti (superior) i NH_4^+ vs T (inferior). S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats (T12 i T19), i models entre lixiviats i percentatges de barreja variables entre Funció entrada i Mar. 32
- Fig. 20. Diagrama HCO_3^- vs $\delta^{13}\text{C}$. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats (T12). S'inclouen de barreja teòrica a diferents % d'aigua de mar i extrem aquífer respecte els lixiviats. 33
- Fig. 21. Diagrama NH_4^+ vs $\delta^{13}\text{C}$. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems: Funció entrada, Mar i Lixiviats. S'inclou també un model de barreja entre tres extrems (30% F entrada – 70 % Mar – Lixiviats T12) 34
- Fig. 22. Diagrama NH_4^+ vs $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$, s'han representat les mostres de lixiviats, surgències i pous amb concentració suficient com per ser analitzades. 35
- Fig. 23. Diagrama $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, s'han representat les mostres de les surgències amb concentració suficient per realitzar l'anàlisi. S'ha representat també el rang de variació de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ dels lixiviats posant un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de +1.5 ‰ a efectes de representació en el gràfic. 37
- Fig. 24. Diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$. Els valors de les evaporites al llarg dels temps geològics són de (Claypool et al. 1980b), s'ha representat els valors promig, les barres d'error representen el màxim i mínim. Els valors d'oxidació de sulfurs i sulfat del sòl són de (Clark, I. D., Fritz 1997). Els valors de fertilitzants de (Vitòria et al. 2004), en aquest cas el punt representa la mitja dels valors analitzats i les barres representat la desviació estàndard. S'ha inclòs valors de aigües residuals d'estudis inèdits. 38
- Fig. 25. Diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{34}\text{S}$. S'han representat les mostres de punts de control i aigua de mar. S'ha calculat un model de barreja teòric entre els extrems Funció entrada i Mar. 39

- Fig. 26. . Diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$. S'han representat les mostres de punts de control i aigua de mar. S'ha calculat un model de barreja teòric entre els extrems Funció entrada i Mar..... 40
- Fig. 27. Diagrama NH_4^+ vs $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$, s'han representat totes les mostres de La Falconera amb dades estacionals separades de les mostres recollides en el mostreig general. 40
- Fig. 28. Diagrama Cl^- vs Na^+ (a dalt) i Cl^- vs SO_4^{2-} (a sota). S'han representat les mostres de lixiviats, pous i el valor teòric de l'aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Mar (Falconera F-0) i Lixiviats (T19 i T12). 42
- Fig. 29. Diagrama TOC vs NH_4^+ . S'han representat les mostres de lixiviats, pous, i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Mar i Lixiviats. Dos dels models s'han fet amb els valors màxim i mínim de la T19..... 43
- Fig. 30. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, s'han representat les mostres de lixiviats, pous, surgències i aigua de mar. S'ha representat també la línia meteòrica local calculada amb dades de Barcelona. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Lixiviats i Mar. 44
- Fig. 31. Diagrama Cl^- vs Triti. S'han representat les mostres de lixiviats, pous, i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Mar i Lixiviats (T12). S'inclou un model d'exemple fet entre la T12 i el Pou Fontanillas. 45
- Fig. 32. Diagrama HCO_3^- vs $\delta^{13}\text{C}$. S'han representat les mostres de lixiviats, pous i aigua de mar. S'han calculat models de barreja teòrics entre els extrems Funció entrada, Mar i Lixiviats (T12). S'inclou un model fet entre el Pou Fontanillas i T12..... 46
- Fig. 33. Diagrama NH_4^+ vs $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$, s'han representat les mostres de lixiviats, surgències i pous amb concentració suficient com per ser analitzades. 47
- Fig. 34. Diagrama $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, s'han representat les mostres de l'aqüífer càrstic i epicàrstic, i les surgències amb concentració suficient per realitzar l'anàlisi. S'ha representat també el rang de variació de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ dels lixiviats posant un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de +1.5 ‰ a efectes de representació en el gràfic. 48
- Fig. 35. Diagrama $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$. Els valors de les evaporites al llarg dels temps geològics són de (Claypool et al. 1980b), s'ha representat els valors promig, les barres d'error representen el màxim i mínim. Els valors d'oxidació de sulfurs i sulfat del sòl són de (Clark, I. D., Fritz 1997). Els valors de fertilitzants de (Vitòria et al. 2004), en aquest cas el punt representa la mitja dels valors analitzats i les barres representat la desviació estàndard. S'ha inclòs valors de aigües residuals d'estudis inèdits. 50
- Fig. 36. Diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{34}\text{S}$. S'han representat les mostres i un model de barreja teòric entre els extrems Funció entrada i Mar. 51
- Fig. 37. Diagrama SO_4^{2-} vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$. S'han representat les mostres i un model de barreja teòric entre els extrems Funció entrada i Mar. 51
- Fig. 38. Punts de mostreig amb un codi de colors en funció de si s'ha observat o no influència de lixiviats. Blau: no s'ha detectat cap paràmetre que indiqui influència. Groc: S'ha detectat algun paràmetre que indica la influència. Vermell: diversos paràmetres independents confirmen la influència dels lixiviats. 57

13. LLISTAT DE TAULES

Taula 1. Coordenades i toponímia dels punts mostrejats.	13
Taula 2. Resum de la interpretació de l'origen de les mostres en funció dels paràmetres analitzats.....	52
Taula S3. Paràmetres de camp de les mostres. Resultats del Projecte AMB.....	64
Taula S4. Resultats químics (dades proveïdes per AMB).....	68
Taula S5. Dades isotòpiques de les mostres analitzades expressades en (‰), excepte el Triti (³ H), expressat en unitats de Triti.	72

ANEXES. TAULES DE RESULTATS

Taula S3. Paràmetres de camp de les mostres. Resultats del Projecte AMB.

Codi MAIMA	Mostra nom client*	Mostreig	Tipus mostra	pH (upH)	T (°C)	EC (µS/cm)	Eh	O2 %	O2 mg/L
132C-5	B.I	General	Bassa pluvials	9,8	-	1557	-	-	-
132C-4	T.B	General	Lixiviats	8,3	-	19750	-	-	-
132C-6	T12	General	Lixiviats	7,7	-	21800	-	-	-
132C-86	T12	Feb-20	Lixiviats	-	-	-	-	-	-
132C-7	T19	General	Lixiviats	8,1	-	42630	-	-	-
132C-30	T19	Jul-19	Lixiviats	-	-	-	-	-	-
132C-41	T19	Sep-19	Lixiviats	8,2	-	46540	-	-	-
132C - 51	T19	Oct-19	Lixiviats	-	-	-	-	-	-
132C - 60	T19	Nov-19	Lixiviats	5,9	-	63610	-	-	-
132C-87	T19	Feb-20	Lixiviats	-	-	-	-	-	-
132C-119	T19	May-20	Lixiviats	-	-	-	-	-	-
132C-78	Pz La Pleta	Feb-20	Piezòmetre	-	-	-	-	-	-
132C-102	Pz. La Pleta	Apr-20	Piezòmetre	-	-	-	-	-	-
132C-111	Pz. La Pleta	May-20	Piezòmetre	7,0	17,1	1203	2,8	31,1	-
132C-123	Pz. La Pleta	Jul-20	Piezòmetre	7,2	17,9	1071	-117	4,4	-
132C-82	Pz Vallgrassa	Feb-20	Piezòmetre	7,1	18,8	1116	-75,1	15,1	1,12
132C-101	Pz. Vallgrassa	Apr-20	Piezòmetre	7,5	19,4	924	-45,6	-	-
132C-110	Pz. Vallgrassa	May-20	Piezòmetre	7,5	17,8	825	-56,4	39,1	-

132C-122	Pz. Vallgrassa	Jul-20	Piezòmetre	7,3	19,4	1474	-122,5	3,8	-
132C-8	Can Planes	General	Pou	7,2	20,1	2667	132,2	101,5	8,83
132C-26	Can Planes	Jul-19	Pou	7,1	20,2	5240	121,2	123,3	6,38
132C-84	Can Planes	Feb-20	Pou	6,9	20,6	5921	66,2	26,6	2,31
132C-103	Can Planes	Apr-20	Pou	7,8	17,2	2346	-115,6	-	-
132C-112	Can Planes	May-20	Pou	7,0	19,4	1928	-18,7	23,9	-
132C-124	Can Planes	Jul-20	Pou	7,0	23,0	1902	18,1	28,3	-
132C-1	Can Vallès	General	Pou	7,4	14,3	867	233	131,8	12,5
132C-27	Can Vallès	Jul-19	Pou	6,9	17,7	857	196,6	143,7	11,85
132C-95	Mas Quadrell nº8	Jun-20	Pou	7,0	19,3	1355	79,1	55,2	-
132C-3	Piedras y derivados	General	Pou	7,5	17,7	663	15,1	92	0,4
132C-28	Piedras y derivados	Jul-19	Pou	7,5	18,7	754	17,6	101,3	1,25
132C-19	Pou Carbó	General	Pou	7,4	20,7	1719	-67,6	-	-
132C-33	Pou Carbó	Jul-19	Pou	7,3	20,0	1953	-67,6	33,6	2,28
132C-42	Pou Carbó	Sep-19	Pou	7,3	20,2	2090	-19,3	25,5	2,2
132C - 48	Pou Carbó	Oct-19	Pou	7,2	20,0	1993	-28,6	30,6	2,28
132C - 63	Pou Carbó	Nov-19	Pou	7,3	19,3	2879	56,8	61,1	5,29
132C-68	Pou Carbó	Dec-19	Pou	7,1	19,1	2893	50,7	60,4	5,12
132C-85	Pou Carbó	Feb-20	Pou	7,1	19,7	2893	50,7	60,4	5,12
132C-105	Pou Carbó	Apr-20	Pou	7,4	20,7	1607	-61,3	-	-
132C-115	Pou Carbó	May-20	Pou	7,3	20,3	1678	-18,7	51,5	-
132C-99	Pou Carbó	Jul-20	Pou	7,1	21,0	1663	-14	39,6	-
132C-98	Pou Comissaria	Jun-20	Pou	7,0	19,2	1203	53	82	-
132C-23	Pou Fontanillas	General	Pou	7,4	18,0	1684	158	0,18	0,02
132C-34	Pou Fontanillas	Jul-19	Pou	7,2	19,1	1661	112	0,25	0,03
132C-46	Pou Fontanillas	Sep-19	Pou	7,4	17,0	1769	93,4	17	2,09
132C - 49	Pou Fontanilles	Oct-19	Pou	7,1	19,1	1654	105	0,35	0,03
132C - 61	Pou Fontanilles	Nov-19	Pou	7,5	11,8	1848	32,2	72,1	7,84
132C-71	Pou Fontanilles	Dec-19	Pou	7,2	12,4	1747	44,3	10,2	1,05
132C-80	Pou Fontanillas	Feb-20	Pou	7,2	12,6	1768	45,2	11,1	1,15
132C-93	Pou Fontanilles	Jun-20	Pou	7,3	18,0	1752	50,1	67,6	-
132C-9	Pou Garraf poble	General	Pou	7,0	18,5	4330	66,5	32,7	2,82
132C-18	Pou Hilario	General	Pou	7,7	16,2	3091	86,3	-	-
132C-16	Pou nº1	General	Pou	7,5	17,2	2935	122	-	-
132C-97	Pou Rat Penat (riera)	Jun-20	Pou	7,0	18,6	752	59,1	67,4	-
132C-96	Pou Rat Penat (Càmping)	Jun-20	Pou	7,0	19,2	967	66,1	57,2	-
132C-37	Pou Samitier (dipòsit)	Jul-19	Pou	7,1	19,6	4654	155	0,5	0,04
132C-24	Pou Samitier (boca de pou)	General	Pou	7,7	18,5	4419	155	0,6	0,07

132C-10	Pou Samitier (dipòsit)	General	Pou	7,4	20,5	2812	237	93	8,15
132C-45	Pou Samitier	Sep-19	Pou	7,3	21,0	3917	-0,9	14	1,12
132C - 55	Pou Samitier	Oct-19	Pou	7,1	19,5	4675	143	0,8	0,06
132C - 62	Pou Samitier	Nov-19	Pou	7,4	16,0	3731	63,8	68,1	6,53
132C-69	Pou Samitier	Dec-19	Pou	7,1	16,9	3617	42,1	26,6	2,51
132C-79	Pou Samitier	Feb-20	Pou	7,2	16,9	3625	42,5	23,4	2,42
132C-116	Pou Samitier	May-20	Pou	7,4	19,4	1375	-91,3	72,2	-
132C-121	Pou Samitier	Jul-20	Pou	7,0	23,1	2050	107	42,3	-
132C-17	Pou UTE	General	Pou	7,7	18,5	6105	103,1	-	-
132C-36	Pou UTE	Jul-19	Pou	7,4	19,7	6514	67,2	83,7	7,12
132C-44	Pou UTE	Sep-19	Pou	7,5	21,1	4821	92,3	13,6	1,19
132C - 52	Pou UTE	Oct-19	Pou	7,2	19,6	4417	62,6	72,7	7,02
132C - 59	Pou UTE	Nov-19	Pou	7,0	15,1	4318	64,5	74,2	7,37
132C-72	Pou UTE	Dec-19	Pou	7,1	15,7	3870	60,2	53,7	5,04
132C-81	Pou UTE	Feb-20	Pou	7,2	15,7	3870	60,2	53,7	5,04
132C-92	Pou UTE	Jun-20	Pou	7,2	19,3	3743	63,1	57,3	-
132C-20	Pou Vell	General	Pou	7,2	19,0	3348	35,5	-	-
132C-35	Pou Vell	Jul-19	Pou	7,1	20,1	2968	56,5	12,5	1,03
132C-43	Pou Vell	Sep-19	Pou	7,2	20,0	2567	47,6	42	3,58
132C - 50	Pou vell	Oct-19	Pou	7,1	19,8	2875	51,6	42,8	3,36
132C - 64	Pou Vell	Nov-19	Pou	7,3	18,6	2439	-5,3	42,5	3,82
132C-70	Pou Vell	Dec-19	Pou	7,3	18,6	2367	21,8	23,8	2,14
132C-125	Pou Vell	Jul-20	Pou	6,9	21,6	1326	-76,6	7,3	-
132C-22	Font de Piques	General	Epicarst	7,4	15,3	632	199	12,6	1,98
132C-90	Font de les Piques	Feb-20	Epicarst	7,0	15,4	590	108,4	52,3	4,95
132C-109	Font de les Piques	Apr-20	Epicarst	8,2	15,8	591	10,4	69,5	6,48
132C-118	Font de les Piques	May-20	Epicarst	7,2	20,6	616	80,8	-	-
132C-21	Pou de la Mata	General	Epicarst	7,3	13,5	942	130	10,3	1,53
132C-25	Aiguadolç	General	Sorgència	7,2	20,0	3527	116,8	-	5,82
132C-39	AiguaDolç	Sep-19	Sorgència	7,2	24,0	4598	42,2	57,9	5,07
132C - 56	Aiguadolç	Oct-19	Sorgència	6,6	18,6	2140	103,4	-	6,15
132C-107	Aiguadolç	Apr-20	Sorgència	6,6	18,3	3590	-37,9	17,9	1,46
132C-67	Aiguadolç Platja	Dec-19	Sorgència	6,6	18,6	3505	122,8	-	1,64
132C-13	Congre	General	Sorgència	8,0	17,0	58140	135,6	95,2	6,83
132C-11	Cova centenari	General	Sorgència	7,6	18,0	2321	181	90	8,26
132C-38	La Falconera 0 (Mar)	Sep-19	Sorgència	8,3	24,1	54680	113,7	68,9	4,4
132C-12	La Falconera F-1	General	Sorgència	7,0	19,2	18240	-253,1	46	3,62
132C-106	La Falconera F-1	Apr-20	Sorgència	6,9	17,6	1632	70	72,4	6,4

132C-114	La Falconera F-1	May-20	Sorgència	7,3	18,9	3700	-60,3	-	-
132C-91	La Falconera F-1	Jun-20	Sorgència	6,9	18,4	4615	-180,4	12,5	-
132C-100	La Falconera F-1	Jul-20	Sorgència	7,0	18,6	6472	-170,2	4	-
132C-14	La Falconera F-2	General	Sorgència	7,0	19,5	18220	-278,9	23,2	1,93
132C-15	La Falconera F-3	General	Sorgència	7,0	19,5	17470	-287	20	1,7
132C-31	La Falconera F-3	Jul-19	Sorgència	8,0	25,5	58370	93,4	62,3	-
132C-47	La Falconera F-3	Sep-19	Sorgència	7,9	25,0	57960	97,5	64	3,9
132C - 53	La Falconera F-3	Oct-19	Sorgència	7,4	19,7	28840	189	-	6,65
132C-74	La Falconera F-3	Jan-20	Sorgència	6,6	18,6	6795	-97	19,2	1,7
132C-88	La Falconera F-3	Feb-20	Sorgència	6,2	18,1	4639	180	22	2,23
132C - 54	La Falconera F-5	Oct-19	Sorgència	7,0	19,8	4514	118,7	-	9,97
132C-2	Pou Eusebi F-4	General	Sorgència	7,0	18,6	11660	-200	14,3	1,25
132C-40	Pou Eusebi F-4	Sep-19	Sorgència	7,2	19,7	36720	73,4	-	4,47
132C - 57	Pou Eusebi F-4	Oct-19	Sorgència	6,9	19,7	30376	83,6	57,8	4,53
132C - 58	Pou Eusebi F-4	Nov-19	Sorgència	6,4	18,5	19440	138,2	51,6	4,03
132C-66	Pou Eusebi F-4	Dec-19	Sorgència	6,6	18,2	3190	120	-	6,68
132C-73	Pou Eusebi F-4	Dec-19	Sorgència	6,6	18,4	3880	127	69,6	6,03
132C75	Pou Eusebi F-4	Jan-20	Sorgència	6,9	18,4	7748	13	72	6,61
132C-77	Pou Eusebi F-4	Jan-20	Sorgència	6,3	17,6	1462	113,9	34	3,32
132C-89	Pou Eusebi F-4	Feb-20	Sorgència	6,5	18,7	4599	115	63,3	6,16
132C-104	Pou Eusebi F-4	Apr-20	Sorgència	6,7	18,4	1585	-34,4	-	-
132C-113	Pou Eusebi F-4	May-20	Sorgència	-	-	-	-	-	-
132C-94	Pou Eusebi F-4	Jun-20	Sorgència	6,9	19,6	1452	59,1	27,2	-
132C-120	Pou Eusebi F-4	Jul-20	Sorgència	6,9	20,4	5842	-61,2	6,2	-
132C-29	Pou Eusebi F-4 Ext	Jul-19	Sorgència	6,9	19,1	30678	77,4	46,8	3,65
132C-32	Pou Eusebi F-4 Int	Jul-19	Sorgència	7,1	20,8	31170	68	38	-
132C-65	Punta Ginesta	Dec-19	Sorgència	6,7	18,6	7346	149,5	-	7,29
132C-76	Punta Ginesta	Jan-20	Sorgència	6,7	18,3	8041	150	32	2,86
132C-108	Punta Ginesta	Apr-20	Sorgència	7,2	18,8	9088	109,8	43,4	3,64
132C-117	Punta Ginesta	May-20	Sorgència	7,0	19,4	7461	116,7	-	-

Taula S4. Resultats químics (dades proveïdes per AMB)

Mostra client*	nom	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	TOC (mg/L)
B.I	General	260	306	161	<1	<0,05	<0,2	199	16	42	41,9	45
T.B	General	2888	<25	7378	485	11,4	1612,0	1985	804	26	63,0	549
T12	General	2810	268	8174	2,2	<0,05	1714,0	2351	741	11	27,1	1192
T12	Feb-20	3175	195	11374	3,4	1,4	1963	3473	1001	13	42,9	1314
T19	General	5830	<25	19456	<1	0,22	4483,0	5311	1472	25	91,2	2835
T19	Jul-19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T19	Sep-19	7126	49	27325	<50	<0,05	4444	5125	1773	86	133	7720
T19	Oct-19	8679	309	21892	< 50	3,72	4899	5608	2067	98	139	11460
T19	Nov-19	15129	1587	11018	0	0	2521	8660	3119	6317	1039	37640
T19	Feb-20	5595	<3	19540	15	6,8	4221	4960	1523	10	81,7	2202
T19	May-20	5077	<25	19901	<25	<5	4455	4912	1522	13	25,5	684
Pz La Pleta	Feb-20											
Pz. La Pleta	Apr-20	244	65	159	<3	<0,6	0,3	82,2	3,19	87,7	28,9	3,3
Pz. La Pleta	May-20	162	56	201	<3	<0,6	0,3	47,9	1,94	81,1	24,2	11,6
Pz. La Pleta	Jul-20	120	44	383	<3	<0,6	1,2	39,4	2,52	129	23,3	<2
Pz Vallgrassa	Feb-20	180	45	409	1,3	<0,05	3,6	72	1,9	124	38,2	1,1
Pz. Vallgrassa	Apr-20	109	25	143	2,8	<0,6	0,5	35	1,48	47,7	21,1	<2
Pz. Vallgrassa	May-20	78	19	156	<3	<0,6	0,3	22,6	1,19	47,8	19,3	<2
Pz. Vallgrassa	Jul-20	295	38	253	<3	<0,6	0,8	77	1,78	118	41,1	<2
Can Planes	General	637	108	322	51	<0,05	0,2	255	6,8	167	55,1	0,9
Can Planes	Jul-19	387	59	307	58	< 0,05	0,19	178	6,6	124	45	0,9
Can Planes	Feb-20	1691	280	320	39	0,4	1,93	921	22	247	126	0,5
Can Planes	Apr-20	588	96	131	48,1	<0,6	0,5	222	8,01	110	45,4	2,5
Can Planes	May-20	445	75	204	55,9	<1	0,8	157	6,4	127	42,7	5
Can Planes	Jul-20	409	84	278	47,6	<0,6	0,3	149	5,91	157	38,8	2,8
Can Vallès	General	25	35	516	7	<0,05	0,1	13	10	113	48,3	0,8
Can Vallès	Jul-19	25	35	477	7,3	< 0,05	0,13	13	9,8	110	42,5	0,8
Mas Quadrell n°8	Jun-20	2626	297	406	7,9	<1	<0,1	1708	12,7	1708	12,7	16,6
Piedras derivados	y General	34	<25	366	8,6	<0,05	0,1	22	2,5	68	41,1	0,3
Piedras derivados	y Jul-19	54	45	305	25	< 0,05	0,1	24	1,6	72	32,2	0,5
Pou Carbó	General	347	70	382	4,9	<0,05	1,4	180	7,4	111	42,3	0,9
Pou Carbó	Jul-19	486	102	553	8,8	0,15	1,3	274	9,1	124	46,5	0,7

<i>Pou Carbó</i>	Sep-19	517	99	313	7,4	0,11	1,3	276	8,6	119	45,9	0,9
<i>Pou Carbó</i>	Oct-19	573	121	410	6	0,59	9,64	252	11	112	43	4,3
<i>Pou Carbó</i>	Nov-19	538	110	440	4,5	0	14,1	340	14	151	54,8	7,6
<i>Pou Carbó</i>	Dec-19	568	109	397	2,9	0	0	240	9,4	108	44,6	3,3
<i>Pou Carbó</i>	Feb-20	564	104	369	6,5	0,15	1	317	10	153	50,2	0,9
<i>Pou Carbó</i>	Apr-20	326	64	153	4,5	<0,6	1,4	159	6,79	41,7	40,8	4,4
<i>Pou Carbó</i>	May-20	363	72	153	8	<0,6	0,4	176	7	51,7	28,3	<2
<i>Pou Carbó</i>	Jul-20	312	77	339	7,2	1,3	1,3	156	6,84	117	28,7	2,1
<i>Pou Comissaria</i>	Jun-20	122	90	412	39	<0,5	0,1	80,5	2,42	80,5	2,42	29,9
<i>Pou Fontanillas</i>	General	386	32	249	24	<0,05	0,15	104	2,2	154	37,4	0,8
<i>Pou Fontanillas</i>	Jul-19	457	37	279	23	<0,05	0,58	138	2,3	187	41,6	0,6
<i>Pou Fontanillas</i>	Sep-19	477	33	238	22	<0,05	0,13	145	2,4	173	42	0,8
<i>Pou Fontanilles</i>	Oct-19	484	38	257	26	<0,05	0,19	107	2	159	33,9	2,1
<i>Pou Fontanilles</i>	Nov-19	442	35	258	21	0	0,14	134	2,3	180	39,3	1
<i>Pou Fontanilles</i>	Dec-19	462	36	275	26	<0,05	0,26	118	2,1	150	39,6	0,6
<i>Pou Fontanillas</i>	Feb-20	438	30	238	21	<0,05	0,22	114	2,3	186	41,5	0,5
<i>Pou Fontanilles</i>	Jun-20	315	28	262	22	<0,5	<0,1	92,1	2,01	92,1	2,01	19,3
<i>Pou Garraf</i>	General	1140	265	437	42	<0,05	6,3	507	25	167	100,0	2,0
<i>Pou Hilario</i>	General	604	373	360	22	<0,05	0,21	409	16	117	56,0	0,9
<i>Pou nº1</i>	General	573	365	359	22	<0,05	0,19	389	15	126	53,4	1,1
<i>Pou Rat Penat (riera)</i>	Jun-20	35	32	400	4,6	<0,5	<0,1	25,5	<1	25,5	<1	26,1
<i>Pou Rat Penat (Càmping)</i>	Jun-20	93	43	393	3,8	<0,5	<0,1	64,1	2,64	64,1	2,64	28,9
<i>Pou Samitier (boca de pou)</i>	General	1180	217	357	13	<0,05	3,02	547	18	177	84,1	2,1
<i>Pou Samitier (dipòsit)</i>	General	685	104	355	17	0,05	0,2	300	6,1	167	58,6	0,7
<i>Pou Samitier (dipòsit)</i>	Jul-19	811	120	403	7,5	0,12	3,49	405	11	174	63,8	1,7
<i>Pou Samitier</i>	Sep-19	1057	179	336	9,9	0,06	4,1	607	15	178	83,9	2
<i>Pou Samitier</i>	Oct-19	937	161	352	14	0,54	3,05	428	15	149	67,6	1,5
<i>Pou Samitier</i>	Nov-19	829	163	409	3,4	0	9	478	19	164	78,8	4,1
<i>Pou Samitier</i>	Dec-19	817	124	368	15	0,12	1,63	328	7,6	162	60,6	1
<i>Pou Samitier</i>	Feb-20	243	89	304	14	<0,05	5,34	130	2,8	150	33,5	1,3
<i>Pou Samitier</i>	May-20	174	100	171	37,1	<0,6	<0,1	94,8	1,94	71,3	26,9	<2
<i>Pou Samitier</i>	Jul-20	459	106	311	24	<0,6	0,3	198	4,86	160	35,6	19,5
<i>Pou UTE</i>	General	1687	443	311	16	<0,05	0,28	1051	17	252	115,0	1,6
<i>Pou UTE</i>	Jul-19	1809	452	318	17	0,06	0,18	1079	19	25	112	0,7
<i>Pou UTE</i>	Sep-19	1143	380	276	<1	<0,05	0,15	807	14	228	92,2	0,8

<i>Pou UTE</i>	Oct-19	1711	497	295	19	< 0,05	0,14	695	14	221	87,9	0,9
<i>Pou UTE</i>	Nov-19	1285	489	294	18	0	0,14	857	14	250	95,1	0,7
<i>Pou UTE</i>	Dec-19	772	525	259	12	< 0,05	0,39	411	12	204	73,1	1,2
<i>Pou UTE</i>	Feb-20	1137	406	265	13	< 0,05	0,09	735	15	247	92,1	0,9
<i>Pou UTE</i>	Jun-20	1502	408	363	15,1	< 1	0,1	994	15,9	994	15,9	18,3
<i>Pou Vell</i>	General	982	149	338	9,6	0,05	0,84	384	8,3	192	85,2	0,6
<i>Pou Vell</i>	Jul-19	680	123	416	7,3	0,5	0,28	337	6,6	170	62,9	< 0,5
<i>Pou Vell</i>	Sep-19	637	125	334	11	< 0,05	0,15	341	6,6	154	63,7	0,8
<i>Pou vell</i>	Oct-19	608	111	350	5,5	< 0,05	0,18	233	5,4	143	46,2	0,6
<i>Pou Vell</i>	Nov-19	514	94	342	5	0	0,33	260	6,6	148	53	0,7
<i>Pou Vell</i>	Dec-19	605	110	350	6,5	< 0,05	0,37	229	5,4	125	52,3	0,7
<i>Pou Vell</i>	Jul-20	216	40	332	< 3	< 0,6	< 0,1	85,3	1,89	129	20,4	< 2
<i>Font de Piques</i>	General	< 25	13	303	< 1	< 0,05	0,08	5,9	0	120	2,1	0,9
<i>Font de Piques</i>	Feb-20	< 25	11	325	< 1	< 0,05	0	6,9	< 0,1	131	2,3	1
<i>Font de Piques</i>	Apr-20	17	10	116	< 3	< 0,6	0,3	6,16	< 1	42,6	2,21	2,1
<i>Font de Piques</i>	May-20	15	10	171	< 3	< 0,6	< 0,1	6,23	< 1	60,3	2,29	< 2
<i>Pou de la Mata</i>	General	59	74	413	22	0,16	0,39	19	1,7	154	12,5	3,3
<i>Aiguadolç</i>	General	859	172	421	4,5	< 0,05	8,9	448	20	136	81,0	3,9
<i>Aiguadolç</i>	Sep-19	1047	182	573	< 1	< 0,05	38,5	705	31	152	89,9	21
<i>Aiguadolç</i>	Oct-19	1117	228	374	11	0,14	7,72	457	20	128	75,8	2,3
<i>Aiguadolç</i>	Apr-20	913	181	235	7,9	< 0,6	7,5	513	14,1	105	63,9	5,4
<i>Aiguadolç Plat.</i>	Dec-19	843	172	406	1,7	0	7,7	429	20	121	76,8	3
<i>Congre</i>	General	12098	2948	163	13	0,06	1,2	16294	429	464	1853,0	3
<i>Cova centenari</i>	General	437	182	391	43	< 0,05	0,3	242	18	131	66,2	1,1
<i>Falconera 0 (Mar)</i>	Sep-19	19202	2608	139	< 50	< 0,05	0,26	13514	399	442	1647	1,5
<i>Falconera F-1</i>	General	5767	781	563	6,4	< 0,05	44,1	3755	118	248	473,0	21
<i>Falconera F-1</i>	Apr-20	259	66	210	12,2	< 0,6	3,9	120	5,46	105	24,1	11,5
<i>Falconera F-1</i>	May-20	964	167	290	3,9	0,7	10,7	487	20,8	106	74	12,6
<i>Falconera F-1</i>	Jun-20	1385	200	509	< 2,5	< 1	20,8	923	27,8	923	27,8	36,5
<i>Falconera F-1</i>	Jul-20	1704	264	470	< 5	< 1	24	880	39,5	163	118	48,6
<i>Falconera F-2</i>	General	5553	751	569	7,4	< 0,05	47,7	3548	122	274	431,0	29
<i>Falconera F-3</i>	General	5757	801	578	12	< 0,05	46,7	3695	134	285	452,0	23
<i>Falconera F-3</i>	Jul-19	21576	2925	164	25	< 0,05	0,64	11746	377	426	1415	1,4
<i>Falconera F-3</i>	Sep-19	23110	2919	127	< 50	< 0,05	0,13	11554	409	429	1520	1,8
<i>Falconera F-3</i>	Oct-19	24504	3205	163		0,11	0,96	10593	387	452	1402	1,3
<i>Falconera F-3</i>	Jan-20	2705	395	443	2,5	< 0,05	13,5	1357	47	161	162	7,7
<i>Falconera F-3</i>	Feb-20	1251	202	410	2	0,58	9,9	728	26	157	99,1	48

<i>Falconera F-5</i>	Oct-19	2271	314	402	7,4	0,55	2,16	930	35	183	130	2,9
<i>Pou Eusebi F-4</i>	General	3554	472	639	<1	<0,05	49,3	2029	71	220	255,0	22
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Sep-19	11763	1556	303	<50	0,06	1,22	7560	245	362	962	1,9
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Oct-19	23100	3087	167		< 0,05	0,51	8252	377	447	1331	1
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Nov-19	12375	1677	284	0	0	0,58	8882	261	401	999	1,9
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Dec-19	791	134	458	2,2	0,56	16,8	390	19	115	60,6	7,8
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Dec-19	788	131	459	<1	0	15,4	391	21	113	62,9	6,8
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Jan-20	2231	324	445	<1	<0,05	11,6	1171	42	167	131	6,4
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Jan-20	244	56	420	4,8	0,06	5,27	141	6,9	118	27,9	4,1
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Feb-20	1193	189	408	<1	0,51	9	746	25	164	94,4	4,6
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Apr-20	303	67	186	6,9	<0,6	3,2	148	7,55	61,4	29,5	11,6
<i>Pou Eusebi F-4</i>	May-20	861	149	247	3,2	0,6	9,8	437	19,2	90,1	65,6	12,2
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Jun-20	1525	255	485	<2,5	<1	15,2	970	28,1	970	28,1	58,4
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Jul-20	1569	252	439	<5	6,3	19,7	805	34,4	161	109	35,3
<i>Pou Eusebi F-4 Ext</i>	Jul-19	10977	1567	318	< 1	0,14	3,73	5603	185	302	758	2,3
<i>Pou Eusebi F-4 Int</i>	Jul-19	13350	1805	173	< 1	0,05	0,64	12246	354	406	1451	1,3
<i>Punta Ginesta</i>	Dec-19	2052	284	579	3,9	< 0,05	18,6	0	0	0	0	4,3
<i>Punta Ginesta</i>	Jan-20	2952	423	484	6,9	0,08	9,39	1331	57	157	177	3,4
<i>Punta Ginesta</i>	Apr-20	1756	360	284	29,2	1	17,6	888	45,1	122	107	15,7
<i>Punta Ginesta</i>	May-20	2131	303	403	<5	<1	22,6	1061	57,1	116	132	9,4

Taula S5. Dades isotòpiques de les mostres analitzades expressades en (‰), excepte el Triti (³H), expressat en unitats de Triti.

Mostra	Data	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$	$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$	$\delta^{13}\text{C-DIC}$	Triti	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$	$\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$	$\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$	$\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$
B.I	General	bdl	bdl	-13,5	5,8	bdl	-12,5	-1,4	nd	nd
T.B	General	bdl	bdl	+15,5	111,6	+18,4	-11,7	-4,4	nd	nd
T12	General	bdl	bdl	+11,7	217,0	+8,8	-12,0	-6,0	nd	nd
T12	Feb-20	nd	nd	+10,3	nd	+10,2	nd	nd	nd	nd
T19	General	bdl	bdl	+14,8	1092,2	+9,9	-8,1	-5,5	nd	nd
T19	Jul-19	nd	nd	nd	479	nd	nd	nd	nd	nd
T19	Sep-19	nd	nd	nd	2076	+13,9	nd	nd	nd	nd
T19	Oct-19	nd	nd	nd	2044	+12,6	nd	nd	nd	nd
T19	Nov-19	nd	nd	nd	nd	+11,2	nd	nd	nd	nd
T19	Feb-20	nd	nd	+14,1	685,0	+9,5	nd	nd	nd	nd
T19	May-20	nd	nd	nd	249,0	+9,2	nd	nd	nd	nd
Pz La Pleta	Feb-20	nd	nd	-16,7	1,7	nd	-33,8	-6,1	nd	nd
Pz. La Pleta	Apr-20	nd	nd	nd	nd	nd	-34,2	-6,1	nd	nd
Pz. La Pleta	May-20	nd	nd	nd	nd	nd	-33,4	-6,1	+4,0	+16,6
Pz. La Pleta	Jul-20	nd	nd	nd	2,1	+17,7	-33,4	-6,0	nd	nd
Pz Vallgrassa	Feb-20	nd	nd	nd	1,2	-0,9	-39,1	-6,7	+14,8	+13,6
Pz. Vallgrassa	Apr-20	nd	nd	nd	nd	nd	-36,9	-6,5	nd	nd
Pz. Vallgrassa	May-20	nd	nd	nd	nd	nd	-36,4	-6,4	nd	nd
Pz. Vallgrassa	Jul-20	nd	nd	nd	nd	nd	-37,4	-6,5	nd	nd
Can Planes	General	+6,4	+4,5	-13,9	2,0	bdl	-38,7	-6,4	+15,5	+8,7
Can Planes	Jul-19	+7,9	+2,5	-12,5	1,2	nd	-36,2	-6,1	+15,1	+9,6
Can Planes	Feb-20	+7,7	+2,8	nd	nd	+0,1	-35,6	-6,0	nd	nd
Can Planes	Apr-20	+8,1	+5,1	nd	nd	nd	-36,7	-6,2	nd	nd
Can Planes	May-20	+7,8	+3,3	nd	nd	nd	-36,1	-6,2	nd	nd
Can Planes	Jul-20	+6,6	+3,9	nd	nd	nd	-34,7	-5,9	nd	nd
Can Vallès	General	+7,1	+5,8	-15,0	4,4	bdl	-38,6	-6,8	+7,1	+7,4
Can Vallès	Jul-19	+7,3	+1,5	-14,0	2,3	nd	-37,2	-6,5	+6,7	+5,7
Mas Quadrell nº8	Jun-20	+7,3	+3,4	nd	1,2	nd	-33,2	-5,7	+13,3	+14,9
Piedras derivados y	General	+2,8	+6,3	-12,9	1,0	bdl	-32,6	-5,9	+12,7	+6,8
Piedras derivados y	Jul-19	+5,5	+6,9	-12,3	1,1	nd	-32,0	-5,8	+12,2	+9,1
Pou Carbó	General	+11,9	+6,5	-13,6	2,0	bdl	-35,8	-6,3	+16,4	+10,4

<i>Pou Carbó</i>	Jul-19	+9,8	+3,9	-14,1	nd	nd	-37,1	-6,3	+16,5	+10,3
<i>Pou Carbó</i>	Sep-19	+12,0	+5,2	nd	nd	+11,3	-36,8	-6,3	nd	nd
<i>Pou Carbó</i>	Oct-19	+15,4	+7,9	-11,2	2,5	+6,6	-40,8	-6,9	nd	nd
<i>Pou Carbó</i>	Nov-19	+11,5	+4,5	nd	nd	+7,6	-38,5	-6,7	+16,9	+12,6
<i>Pou Carbó</i>	Dec-19	nd	nd	nd	nd	nd	-39,7	-6,8	nd	nd
<i>Pou Carbó</i>	Feb-20	+10,4	+2,1	nd	nd	nd	-38,9	-6,6	nd	nd
<i>Pou Carbó</i>	Apr-20	+14,0	+4,7	nd	2,3	+11,5	-36,0	-6,3	nd	nd
<i>Pou Carbó</i>	May-20	+12,9	+8,2	nd	nd	nd	-37,0	-6,5	nd	nd
<i>Pou Carbó</i>	Jul-20	+10,1	+5,0	nd	1,5	+12,3	-37,7	-6,5	+14,9	+12,7
<i>Pou Comissaria</i>	Jun-20	+10,6	+3,8	nd	2,2	nd	-36,5	-6,0	+8,2	+16,0
<i>Pou Fontanillas</i>	General	+7,2	+3,2	-13,5	< 0,8	bdl	-34,3	-5,9	+16,9	+7,0
<i>Pou Fontanillas</i>	Jul-19	+13,4	+12,6	-13,6	1,0	nd	-34,5	-5,9	+17,3	+7,9
<i>Pou Fontanillas</i>	Sep-19	+6,1	+3,1	-6,8	nd	nd	-35,0	-5,9	nd	nd
<i>Pou Fontanilles</i>	Oct-19	+7,4	+3,3	nd	nd	nd	-36,1	-6,3	nd	nd
<i>Pou Fontanilles</i>	Nov-19	+6,6	+4,4	nd	1,0	nd	-35,4	-6,2	nd	nd
<i>Pou Fontanilles</i>	Dec-19	+6,9	+3,7	nd	nd	nd	-36,8	-6,3	nd	nd
<i>Pou Fontanillas</i>	Feb-20	+7,9	+7,6	nd	nd	nd	-36,2	-6,2	nd	nd
<i>Pou Fontanilles</i>	Jun-20	+7,9	+3,5	nd	nd	nd	-36,4	-6,2	nd	nd
<i>Pou Garraf</i>	General	+14,7	+8,4	-13,5	6,1	+11,4	-40,1	-6,4	+15,2	+10,2
<i>Pou Hilario</i>	General	+6,4	+10,4	-13,6	2,5	bdl	-34,7	-5,8	+1,8	+4,5
<i>Pou nº1</i>	General	+6,0	+9,4	-13,7	3,2	bdl	-35,0	-5,8	+1,4	+4,1
<i>Pou Rat Penat (riera)</i>	Jun-20	+6,4	+6,2	nd	2,5	nd	-36,1	-6,4	nd	nd
<i>Pou Rat Penat (Càmping)</i>	Jun-20	+7,2	+6,0	nd	2,5	nd	-34,9	-6,2	nd	nd
<i>Pou Samitier (boca de pou)</i>	General	+8,8	+3,8	-13,6	1,2	+10,4	-34,8	-6,0	+17,2	+9,3
<i>Pou Samitier (dipòsit)</i>	General	+13,1	+6,9	-14,3	2,7	bdl	-35,4	-6,0	+12,1	+7,9
<i>Pou Samitier (dipòsit)</i>	Jul-19	+16,4	+10,9	-11,8	2,2	+20,3	-34,3	-5,8	+15,1	+9,3
<i>Pou Samitier</i>	Sep-19	+21,3	+14,9	-11,3	1,9	+11,5	-35,8	-6,1	+16,9	+11,1
<i>Pou Samitier</i>	Oct-19	+12,1	+5,5	nd	1,9	+9,9	-38,0	-6,6	nd	nd
<i>Pou Samitier</i>	Nov-19	+28,3	+19,9	-10,0	2,8	+3,8	-38,8	-6,6	+16,8	+15,1
<i>Pou Samitier</i>	Dec-19	+10,0	+8,4	nd	nd	nd	-37,2	-6,4	nd	nd
<i>Pou Samitier</i>	Feb-20	+8,7	+7,8	-14,1	1,6	+3,8	-37,1	-6,3	+4,5	+14,8
<i>Pou Samitier</i>	May-20	+9,0	+6,8	nd	nd	nd	-36,7	-6,3	nd	nd
<i>Pou Samitier</i>	Jul-20	+8,5	+3,9	nd	nd	nd	-36,1	-6,1	+10,2	+12,5
<i>Pou UTE</i>	General	+6,3	+9,8	-13,3	2,4	bdl	-30,6	-5,4	+4,9	+5,3
<i>Pou UTE</i>	Jul-19	-0,2	+5,8	-13,1	nd	nd	-29,3	-5,0	+5,7	+5,5

<i>Pou UTE</i>	Sep-19	nd	nd	nd	nd	nd	-30,9	-5,2	nd	nd
<i>Pou UTE</i>	Oct-19	nd	nd	nd	nd	nd	-32,1	-5,6	nd	nd
<i>Pou UTE</i>	Nov-19	+5,2	+8,1	nd	nd	nd	-32,7	-5,6	nd	nd
<i>Pou UTE</i>	Dec-19	+6,0	+8,4	nd	nd	nd	-34,1	-5,7	nd	nd
<i>Pou UTE</i>	Feb-20	+6,5	+9,9	nd	nd	nd	-31,4	-5,4	nd	nd
<i>Pou UTE</i>	Jun-20	+6,7	+7,3	nd	nd	nd	-32,8	-5,6	nd	nd
<i>Pou Vell</i>	General	+9,3	+4,8	-13,7	2,4	bdl	-36,8	-6,3	+16,7	+10,3
<i>Pou Vell</i>	Jul-19	+14,9	+7,1	-14,3	nd	nd	-36,9	-6,3	+16,3	+9,9
<i>Pou Vell</i>	Sep-19	+6,9	+5,7	nd	nd	nd	-37,5	-6,3	nd	nd
<i>Pou vell</i>	Oct-19	+12,5	+9,7	nd	nd	nd	-38,3	-6,7	nd	nd
<i>Pou Vell</i>	Nov-19	+11,4	+8,1	-12,0	1,8	nd	-38,7	-6,7	nd	nd
<i>Pou Vell</i>	Dec-19	+9,7	+6,1	nd	nd	nd	-38,5	-6,7	nd	nd
<i>Pou Vell</i>	Jul-20	nd	nd	nd	nd	nd	-38,0	-6,4	nd	nd
<i>Font de Piques</i>	General	bdl	bdl	-15,0	3,4	bdl	-38,3	-6,6	+2,9	+6,2
<i>Font de Piques</i>	Feb-20	nd	nd	nd	nd	nd	-40,2	-6,8	nd	nd
<i>Font de Piques</i>	Apr-20	nd	nd	nd	nd	nd	-36,8	-6,4	nd	nd
<i>Font de Piques</i>	May-20	nd	nd	nd	nd	nd	-37,4	-6,5	nd	nd
<i>Pou de la Mata</i>	General	+17,9	+11,0	-15,0	2,4	bdl	-34,8	-5,9	+3,2	+4,4
<i>Aiguadolç</i>	General	+28,0	+19,0	-12,1	2,7	+8,5	-36,4	-6,3	+17,8	+11,7
<i>AiguaDolç</i>	Sep-19	nd	nd	-7,9	5,5	nd	-35,4	-6,1	nd	nd
<i>Aiguadolç</i>	Oct-19	+10,8	+6,5	-11,2	2,3	+3,1	-39,2	-6,6	+16,3	+12,2
<i>Aiguadolç</i>	Apr-20	+14,5	+2,3	nd	2,5	bdl	-33,7	-5,9	+17,1	+15,6
<i>Aiguadolç Platja</i>	Dec-19	nd	nd	-11,8	2,6	+11,5	-40,7	-6,8	+16,9	+20,3
<i>Congre</i>	General	bdl	bdl	-3,4	nd	bdl	+7,6	+1,0	+21,1	+9,8
<i>Cova centenari</i>	General	+13,5	+5,5	-15,0	4,3	bdl	-36,6	-5,9	+10,9	+10,2
<i>Falconera 0 (Mar)</i>	Sep-19	nd	nd	-2,6	0,6	nd	+8,1	-0,1	+20,2	+8,7
<i>Falconera F-1</i>	General	bdl	bdl	-8,8	7,8	+9,4	-25,5	-5,0	+20,9	+9,8
<i>Falconera F-1</i>	Apr-20	+7,0	+5,6	nd	3,2	+8,3	-36,1	-6,3	nd	nd
<i>Falconera F-1</i>	May-20	+22,4	+14,0	nd	3,3	+9,2	-36,3	-6,3	+17,2	+17,7
<i>Falconera F-1</i>	Jun-20	nd	nd	nd	3,1	+7,8	-36,1	-6,3	+18,1	+17,2
<i>Falconera F-1</i>	Jul-20	nd	nd	nd	2,9	+7,8	-34,9	-6,0	nd	nd
<i>Falconera F-2</i>	General	bdl	bdl	-8,9	8,6	+8,7	-26,1	-4,7	+20,8	+10,6
<i>Falconera F-3</i>	General	bdl	bdl	-8,9	5,7	+8,9	-26,6	-4,7	+21,0	+10,0
<i>Falconera F-3</i>	Jul-19	nd	nd	-1,8	0,8	nd	+9,1	+0,6	nd	nd
<i>Falconera F-3</i>	Sep-19	nd	nd	-3,9	nd	nd	+13,1	+1,1	+21,0	+9,1
<i>Falconera F-3</i>	Oct-19	nd	nd	-6,5	0,6	nd	+9,4	+1,2	+21,0	+8,7
<i>Falconera F-3</i>	Jan-20	+3,4	-1,2	-10,0	3,8	+10,1	-33,6	-6,0	+20,3	+19,7

<i>Falconera F-3</i>	Feb-20	nd	nd	-9,9	2,3	+7,7	-36,0	-6,3	+18,3	+15,0
<i>Falconera F-5</i>	Oct-19	+23,4	+4,4	-7,3	3,6	+0,9	-32,6	-5,9	+19,4	+11,6
<i>Pou Eusebi F-4</i>	General	bdl	bdl	-9,3	10,0	+8,8	-31,8	-5,7	+20,7	+10,4
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Sep-19	nd	nd	-7,3	1,8	nd	-8,9	-2,7	+20,7	+9,4
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Oct-19	nd	nd	-5,2	0,7	nd	+6,1	+0,3	+20,7	+9,7
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Nov-19	nd	nd	-8,9	1,6	+14,0	-7,8	-1,7	nd	nd
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Dec-19	bdl	bdl	-11,3	3,5	+6,3	-38,4	-6,7	+17,4	+25,2
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Dec-19	nd	nd	nd	4,1	+7,7	-37,6	-6,5	+17,8	+18,5
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Jan-20	nd	nd	-10,8	3,1	+32,0	-35,9	-6,3	+20,3	+19,7
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Jan-20	+7,1	+5,8	-12,3	2,9	+3,1	-37,2	-6,5	nd	nd
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Feb-20	nd	nd	-11,3	2,9	+9,3	-37,3	-6,4	nd	nd
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Apr-20	+7,1	+5,2	nd	3,0	+8,0	-35,8	-6,3	nd	nd
<i>Pou Eusebi F-4</i>	May-20	+23,1	+13,8	nd	2,8	+7,5	-36,9	-6,4	nd	nd
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Jun-20	nd	nd	nd	4,0	+6,7	-37,9	-6,5	nd	nd
<i>Pou Eusebi F-4</i>	Jul-20	nd	nd	nd	3,6	+6,8	-35,9	-6,1	nd	nd
<i>Pou Eusebi F-4 Ext</i>	Jul-19	nd	nd	bdl	0,7	nd	4,6	-0,8	nd	nd
<i>Pou Eusebi F-4 Int</i>	Jul-19	nd	nd	-8,3	2,3	+14,0	-12,7	-3,4	nd	nd
<i>Punta Ginesta</i>	Dec-19	bdl	bdl	-10,0	6,7	+9,8	-34,1	-6,0	+21,3	+10,1
<i>Punta Ginesta</i>	Jan-20	-2,3	-1,6	-10,2	6,4	+8,0	nd	nd	nd	nd
<i>Punta Ginesta</i>	Apr-20	bdl	bdl	nd	5,7	+8,1	-29,2	-5,3	+21,0	+15,5
<i>Punta Ginesta</i>	May-20	nd	nd	nd	6,2	+6,9	-31,0	-5,6	+20,9	+10,9

bdl = per sota del límit de detecció, nd = no determinat, pendent = anàlisi pendent de rebre el resultat.

