

CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA A LA ZONA VADOSA DEL GARRAF PER BIOGAS D'ABOCADOR

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

(1) Federació Catalana d'Espeleologia.

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

(3) Departament Medicina Esportiva, Consell Català de l'Esport, Generalitat de Catalunya.

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

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

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

Abstract

The Garraf mountains are located a few kilometres south of Barcelona and represents the home of Catalan speleology. These mountains are subject to the environmental impact caused by the Barcelona landfill site, which was opened in 1974 and is currently being restored. The concern of the speleological collective, has led to an air monitoring of the caves from this sector since 2002. As a result, the presence of anomalous atmospheres in the surroundings of the landfill has been confirmed. In 2018 it was decided to implement a monitoring network. With the first records certainly alarming results are given: Presence of anoxic atmospheres has been registered, with lethal levels of O₂, even with presence of explosive levels of CH₄.

Resum

El massís de Garraf està situat a pocs quilòmetres al sud de Barcelona i representa el bressol de l'espeleologia catalana. Aquestes muntanyes es troben sotmeses a l'impacte ambiental provocat pel dipòsit de residus urbans de Barcelona, inaugurat el 1974 i que actualment es troba en fase de restauració. La preocupació del col·lectiu espeleològic, ha motivat que des del 2002 es faci un seguiment atmosfèric dels avencs d'aquest sector. D'aquesta manera s'ha constatat la presència d'atmosferes anòmales en els entorns de l'abocador, i el 2018 es decideix implementar una xarxa de control en continu. Amb els primers registres s'aboquen resultats certament alarmants: presència d'atmosferes anòxiques, amb nivells letals d'O₂, fins i tot amb presència de nivells explosius de CH₄.

1. Introducció

El massís del Garraf és administrativament una zona protegida des del 1986, tot i que acull el dipòsit de residus urbans de Barcelona, inaugurat el 1974 i actualment en restauració. En total, s'han acumulat uns 30 milions de tones de residus en unes 87 hectàrees (Pérez, 2008). L'endokarst del Garraf es caracteritza per la presència d'avencs de dimensions modestes, amb un marcat desenvolupament vertical, amb boques petites i mal ventilades, on es generen atmosferes confinades, molt sensibles a les variacions de les condicions ambientals. A la zona d'estudi hi ha fins a 20 avencs que superen els 50 m de profunditat.

La ubicació de l'abocador sempre ha inquietat la comunitat d'espeleòlegs, sobretot des del 1979, després d'un accident

mortal a causa de l'explosió de CH₄ acumulat a l'avenc "Terradelles", prop de l'abocador. Des del 2002, un grup d'espeleòlegs i investigadors han dut a terme diversos estudis destinats a caracteritzar la dinàmica espai-temporal d'aquestes atmosferes perilloses i els seus efectes sobre la fisiologia humana (Yzaguirre et al., 2019). El control en el temps de les atmosferes subterrànies ha permès verificar anomalies notables, sobretot en relació amb les concentracions de diòxid de carboni i metà. En aquest escenari, es va decidir ampliar l'abast de l'estudi mitjançant l'anàlisi dels isòtops de carboni de CO₂ i CH₄, per tal de determinar l'origen de tots dos gasos i els processos biogeoquímics implicats en la seva evolució postgenètica.

2. Metodologia i instrumentació

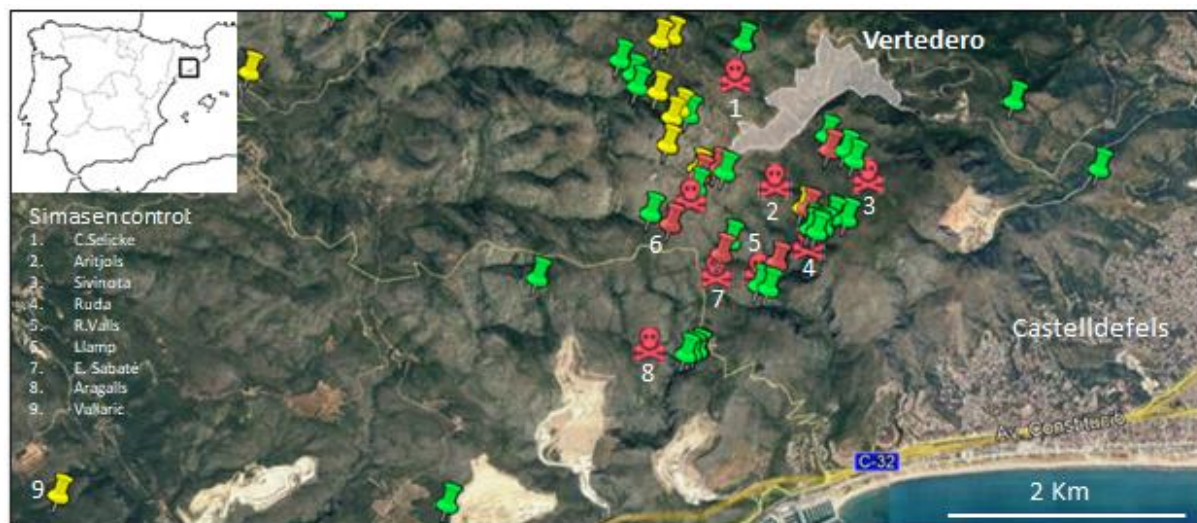


Figura 1 : Mapa de la zona d'estudi amb els avencs classificats segons la concentració de O₂ (vermell: O₂ ≤ 16%, groc: 16% < O₂ ≤ 19%, verd: O₂ > 19%). Disponible en <https://www.espeleologia.cat/es/hipoxia/>.

Des del 2002 fins al 2018, es van utilitzar un conjunt de detectors de gasos portàtils, per dur a terme una caracterització al llarg del temps de la composició gasosa d'un ampli nombre d'avencs (Figura 1). Un cop verificada l'existència d'atmosferes perilloses a l'entorn de l'abocador, es va implementar un control sistemàtic mitjançant la instal·lació de diverses línies de tubs a cada avenc, des de la seva entrada i a diferents profunditats, que ha permès obtenir mostres d'aire d'una manera segura, sense estar exposats a les concentracions nocives de determinats gasos.

Les mostres d'aire es van recollir mitjançant una bomba de gas micro-diafragma de 3,1 l/min a pressió atmosfèrica i es van emmagatzemar en bosses Ritter de 1 l. Les fraccions molars de CO₂ i CH₄ i el seu senyal isotòpic de carboni (δ¹³C) per a tots dos gasos, van ser analitzats posteriorment per un espectròmetre CRDS (Picarro G2201-i) al Laboratori d'Isòtops Estables de la Universidad de Almeria.

3. Resultats

		in-situ (on field) measurements				Stable isotopes analyses (on lab)				
Location/cave	Altitude (m a.s.l.)	O ₂ %	CO ₂ %	CH ₄ (%LEL)	CO ppm	Prof. (m)	CO ₂ (ppm)	δ ¹³ C-CO ₂ (‰)	CH ₄ (ppm)	δ ¹³ C-CH ₄ (‰)
Local soil layer							[3188 to 9095]	[-23,83 to -21,42]	[1,05 to 1,66]	[-54,64 to -46,72]
Landfill soil							24423	-31	564-855	[-23,77 to -36,22]
Outer atmosphere		20,9					462,19	-10,76	2,45	-51,03
Landfill (biogas borehole)	390	1,1	37,5	100	361		375000	9,01	522000	-62,85
ARITJOLS (-95 m)	415	5,1 - 9,2	5,0 - 20,9	5 - 100	5 - 60	-25	15649	-29,07	*	-39,36
						-90	24240	-27,14	*	-37,81
						-50	43010	-27,14	*	-39,16
R.VALLS (-73 m)	314	0,7 - 7,0	5,0 - 12,0	31 - 100	11 - 64	-40	30478	-24,68	*	-44,12
						-73	26274	-24,93	*	-44,00
						-50	5704	-24,40	1,56	-43,80
LLAMP (-73 m)	479	16,3 - 18,8	2,2 - 3,8	0	0	-70	33445	-17,48	1,85	-48,23
						-46	827	-18,25	4,76	-48,22
C. SELICKE (-135 m)	551	13,3 - 20,9	0,07 - 4,3	0 - 20	0	-95	1154	-20,07	5,86	-46,32
						-40	16317	-23,46	0,04	-
VALLARIC (-103 m)	196	19,1	1,7	0	0	-70	14669	-23,07	0,33	-
SIVINOTA (-120 m)	377	2,2 - 10,2	5,0 - 11,7	0 - 20	0 - 13					
RUDA (-193 m)	345	15,3 - 20,9	0 - 5,0	0	0					
E. SABATÉ (-39 m)	390	9,7	5,2	3	0					
ARAGALLS (-55 m)	317	11,6	4,7	0	0					

Taula 1: base de dades resumida de la composició gasosa de l'aire subterrani, l'aire del sòl i el biogàs. Període de seguiment: de gener de 2018 a novembre de 2020.

La presència d'atmosferes anòxiques (fins a la data 5 avencs) amb nivells letals d'O₂, incloses les concentracions de CH₄ a nivells explosius, s'han registrat des del 2018 en endavant. Aquests avencs són: Ramon Valls, Forat de la Ruda, Aritjols, Sivinota i Carles Selicke. Tots ells tenen més de 40 m de profunditat i, per tant, tenen importants volums d'aire subterrani. En algunes d'aquestes atmosferes es van registrar concentracions de CO₂ del 5%.

Els resultats de la concentració de CO₂ i els seus senyals d'isòtops ($\delta^{13}\text{C-CO}_2$) s'han integrat als diagrames de Keeling (Pataki et al., 2003) (Figura 2). Cada parell de dades [CO₂, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$] del diagrama de Keeling (Figura 2) és el resultat d'un procés de barreja de gasos procedents de dos fonts. La primera font correspon al fons atmosfèric local i la segona és el CO₂ "pur" (font enriquida amb CO₂) que s'ha afegit a cada atmosfera subterrània per produir la composició gasosa a cada profunditat mostrejada. És possible fer una avaluació preliminar de la contribució de qualsevol font enriquida amb CO₂, és a dir, sòl i CO₂ derivat del carst o CO₂ del biogàs, mitjançant la posició relativa dels parells de dades [CO₂, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$] i els seus valors d'intercepció al diagrama de Keeling, que representa la línia de barreja entre CO₂ edàfic / càrstic i CO₂ atmosfèric (línia recta-negra de la figura 2).

En avencs amb concentracions de CO₂ i condicions anòxiques més elevades, concretament Aritjols i Ramon Valls (taula 1), els parells de dades ($\delta^{13}\text{C-CO}_2$ i CO₂) es distancien de la funció de Keeling de barreja entre CO₂ edàfic i atmosfèric i s'acosten més als valors $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ registrats al sòl d'abocador. El CO₂ d'aquests avencs també s'alinea amb la línia de barreja de gas definida pel probable procés de difusió des de la zona de generació de biogàs a l'abocador fins a la zona vadosa càrstica i les capes del sòl a la superfície (línia vermella discontinua de la figura 2).

Als avencs Ramon Valls i Aritjols hi ha concentracions extraordinàriament altes de CH₄, generalment superiors a 15.000 ppm (30% LEL) en ambdós casos (taula 1), i de vegades arriben a nivells alarmants, atmosferes explosives (segons les unitats LEL normalitzades obtingudes amb mesures directes).

Als avencs Ramon Valls i Aritjols, la composició anòmala de gasos de l'aire, amb altes concentracions de CH₄ i la presència d'alts nivells de CO₂, amb valors $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ molt baixos (que oscil·len entre -27 i -29 ‰) i propers als valors $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ registrat al sòl contaminat de l'abocador, podria ser indicatiu d'un procés d'oxidació incomplet del metà biogènic. Així, l'oxidació parcial de l'excés excepcional de CH₄ a les atmosferes, que prové del biogàs generat a l'abocador (amb un $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ de -62,85 ‰), generaria un CO₂ esgotat de ¹³C com a subproducte. Com a resultat, el CO₂ generat després d'aquesta intensa oxidació de CH₄ es caracteritza per un senyal isotòpic ($\delta^{13}\text{C-CO}_2$) diferent del

que prové del sòl no contaminat de la superfície i que ha estat generat naturalment per la degradació de la matèria orgànica i la respiració de les arrels ($\delta^{13}\text{C-CO}_2$ que oscil·la entre -21 i -24 ‰, taula 1).

El control al llarg del temps mostra com les atmosferes subterrànies al voltant de l'abocador han evolucionat cap a un esgotament molt marcat del contingut d'O₂. La dispersió espacial d'aquest esgotament d'O₂ ha augmentat, sobretot entre el 2019 i el 2020, arribant a un radi d'afectació a uns 3 km de l'abocador. És possible establir un llinar d'altitud per a la contaminació atmosfèrica comparant l'esgotament de l'O₂ a les diferents avencs, determinant que per sota dels 375 m (altitud) les atmosferes subterrànies solen estar en condicions anòxiques i per sobre d'aquesta altitud es solen trobar condicions hipòxiques (Figura 3).

També es registra un gradient negatiu d'O₂ en profunditat a cada avenc i es confirma aquest patró a totes les atmosferes subterrànies contaminades. Aquestes troballes confirmen que el sistema de porositat i fractures a la zona vadosa del massís del Garraf defineix una xarxa de buits interconnectats, on els gasos es dispersen fàcilment per difusió gràcies a un gradient de concentració i de manera homogènia.

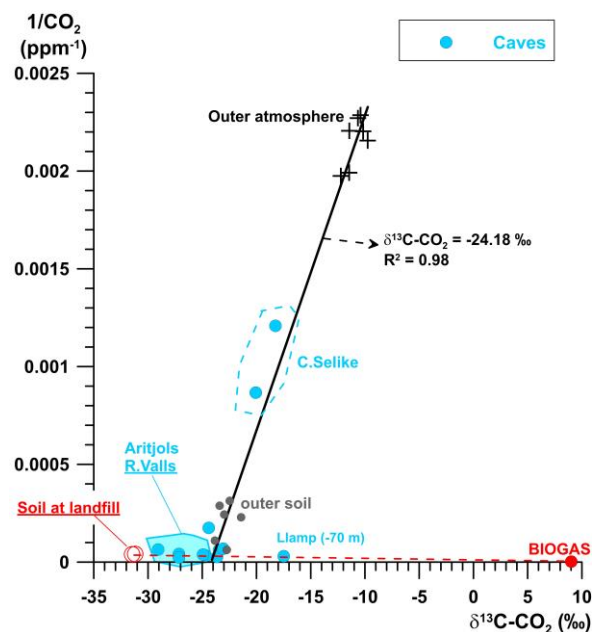


Figura 2: Diagrama Keeling del CO₂ dels avencs en relació amb les possibles fonts d'aquest gas; atmosfera externa, sòl extern no contaminat i CO₂ associat amb el biogàs (biogàs mesurat als pous de la planta d'extracció a l'abocador i al sòl contaminat circumdant).

5. Conclusions

En aquest estudi, confirmem la presència d'atmosferes perilloses (fins i tot letals) a la zona no saturada (vadosa) al voltant de l'abocador del Garraf. El nombre d'avencs contaminats i la zona afectada ha augmentat els darrers 3 anys. Informem d'algunes evidències notables sobre el grau de contaminació i els processos postgenètics que afecten la composició gasosa de l'aire subterrani, incloent: presència de concentracions anòmales de gasos (CH_4 , CO , CO_2)

relacionades inequívocament amb la producció de biogàs i signatures d'isòtops de carboni de CO_2 i CH_4 properes a les registrades a l'aire del sòl a l'abocador. Els isòtops de carboni per a tots dos gasos apunten a una producció addicional de CO_2 a causa d'una intensa oxidació de CH_4 a partir del biogàs que, en conseqüència, comporta un esgotament extraordinari dels nivells d' O_2 .

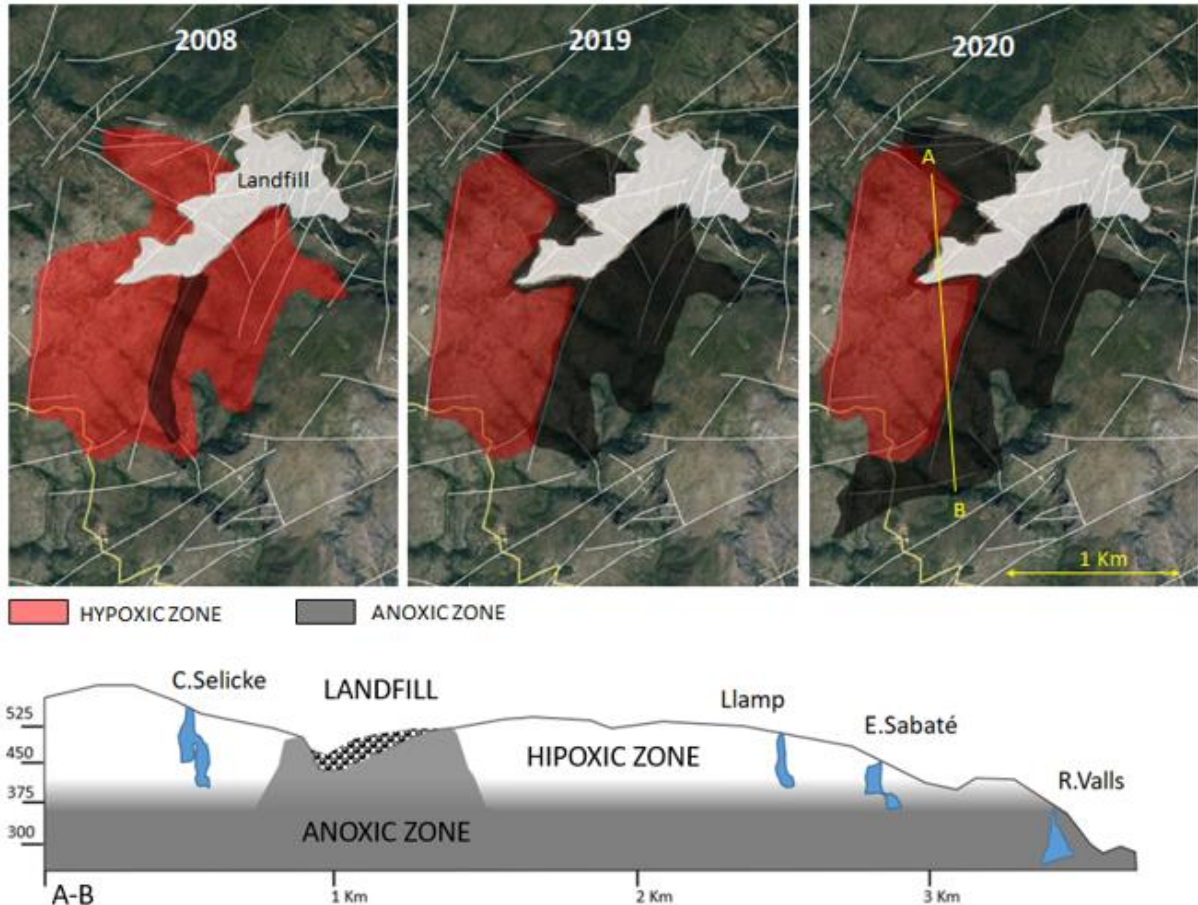


Figura 3: Mapa i secció esquemàtica de la zona vadosa que mostra l'expansió de la zona contaminada al voltant de l'abocador i al llarg del temps (2008-2020). Es distingeix la zona d'avencs amb condicions hipòxiques (O_2 que oscil·la entre el 10 i el 19%) i la zona d'avencs amb atmosferes anòxiques (menys del 10% en O_2).

Agraïments

Aquesta investigació va comptar amb el suport del projecte MINECO PID2019-110603RB-I00 (AEI-FEDER, UE). Agraïm els espeleòlegs voluntaris que han col·laborat en el treball de camp que ha servit de base per a aquest estudi i especialment a Emili Bifet, Paula Cocina, Albert Sanmartí, Sophia Bengoetxea, Pau Pérez i els Bombers de Barcelona (ACEB). També volem agrair a l'Àrea Metropolitana de Barcelona i al Consell Català de l'Esport l'ús d'alguns instruments per mesurar gasos i permisos d'accés a les coves.

Referències

- PATAKI D.E., EHLERINGER J.R., FLANAGAN L.B., YAKIR D., BOWLING D.R., STILL C.J., BUCHMANN N., KAPLAN J.O., BERRY J.A. (2003). The application and interpretation of Keeling plots in terrestrial carbon cycle research. *Glob. Biogeochem. Cy* 17, 1022. C
- YZAGUIRRE I., CANO R., FONT X. (2019). Estudios atmosféricos en el macizo del Garraf (2002-2019). *Boletín de la Sociedad Española de Espeleología y Ciencias del Karst*, 14, 56-63.
- PEREZ DE PEDRO, P. (2008). 1972 – 2006 Olor a podrit. El despropòsit del Garraf. Ed. Pau Pérez de Pedro. Prismàtic Arts Gràfiques SA. 190 p