



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

I. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2015eko maiatzaren 13, 14 eta 15
Durango, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIA ZEHATZAK ETA NATUR ZIENTZIAK

**Pirinioetako altuera handiko
laketako sedimentuak, inguruko
kutsadura metalikoaren adierazle**

*A. Rodriguez-Iruretagoiena,
A. Gredilla, S. Fdez-Ortiz de
Vallejuelo, G. Arana,
J. M. Madariaga, J. C. Auguet,
A. Gonzalez, L. Camarero
eta A. de Diego*

311-320 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.i.42>

ANTOLATZAILEA:



udako
euskal unibertsitatea

BABESLEAK:



eman ta zabal zazu



LAGUNTZAILEAK:



Pirinioetako altuera handiko lakuetak sedimentuak, inguruko kutsadura metalikoaren adierazle

A. Rodriguez-Iruretagoiena¹, A. Gredilla¹, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo¹, G. Arana¹, J. M. Madariaga¹, J. C. Auguet², A. Gonzalez³, L. Camarero⁴, A. de Diego¹

¹*Kimika Analitikoa Saila; Zientzia eta Teknologia Fakultatea; Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV-EHU) - 48080 Bilbao, Euskal Herria*

²*Ingurugiro eta Mikrobiologia Saila, UMR CNRS-IPREM 5254 (IPREM-EEM) -CNRS : UMR5254 Pau-ko Unibertsitatea, bat IBEAS, 64000 Pau, Frantzia*

³*Toulouseko Ingurumen Geozientziak (GET) – Erdi Pirinietako behaketa zentrua, Garpenerako ikerkuntza institutua [IRD] : UMR239, Paul Sabatier Unibertsitatea [UPS] - Toulouse III, CNRS : UMR5563, Toulouse III*

⁴*Blaneseko Aurreratutako Ikasketa Zentroa (ceab) - C/ d'accés a la Cala St. Francesc, 14. Blanes. Girona. E-17300 (Espainia)*

azibar.rodiguez@ehu.es

Laburpena

Pirinioetako altuerako aintzirak oso ekosistema aproposak dira kutsadura kimikoaren ondorioz gerta daitezkeen aldaketak aztertzeko eta kuantifikatzen saiatzeko. Helburu horrekin sedimentuzko zutabeak bildu genituen 2013ko udan Pirinioetako altuerako 18 aintziretan eta 24 metalen kontzentrazioak neurtu ziren zutabe guztietan, geruzetan banatu ondoren. Lortutako emaitzen tratamendu estatistikoa (korrelazio-analisia) eta kimiometrikoa (Osagai Nagusien Analisia) egin genuen. Gainazaleko sedimentuetan aintzirak 5 talde desberdinetan banatzen ziren metal kontzentrazioen antzekotasunak kontutan izanda. Zn-Cd, Pb-Sb eta Ni-Co elementuen arteko korrelazio esanguratsuak (%95eko konfiantza-mailan) adierazi ziren. Estelat eta Romero de Dalt aintziretan lortutako sedimentuzko zutabe sakonak erabili ziren inguru horietako kutsadura historikoa eta ekarpen antropogenikoa aztertzeko.

Hitz gakoak: Pirinioak; sedimentuak; kutsadura metalikoa; altuera handiko aintzirak; naturala; antropogenikoa

Abstract

High altitude lakes in the Pyrenees are very sensitive ecosystems to detect and quantify chemical pollution. With this aim, sediment samples were collected in 18 high altitude Pyrenean lakes in summer 2013. The concentration of 24 elements was measured in all the samples. Statistic (correlation analysis) and chemometric (Principal Component Analysis) treatment of the results were carried out. 5 different clusters of lakes were identified according to their metal content in the surface sediments. Significant correlations (at 95% confidence level) were detected for Zn-Cd, Pb-Sb eta Ni-Co. Sediment deep cores of Estelat and Romero de Dalt lakes were investigated to find out the anthropogenic origin and historical record of the metal pollution.

Keywords: Pyrenees; sediments; metal pollution; high altitude lakes; natural; anthropogenic

1- Sarrera

Mendikate altuetan dauden ekosistemak ingurumen-baldintzen aldaketarekiko oso sentikorrek dira. Pirinioetan ekosistema-mota hauen oso adibide onak aurki daitezke (Bacardit eta Camarero, 2010), besteak beste, 2000 metrotik gora dauden aintzirak. Pirinioak Matxitxako Lurmuturretik (Euskal Herria) Creus Lurmuturrera (Katalunia) bitartean hedatzen den 3400 m-ko garaiera maximoa duen mendilerroa da. Bere ekosistemen kalitatean eragina izan dezaketen Bilbo, Bordele, Zaragoza, Toulouse eta Bartzelona bezalako hiriguneak daude. Izan ere, giza-jarduerak bistako eragina izaten du

ingurugiroaren gainean maila globalean. Muga administratiboak eta politikoak direla eta, Pirinioetako lurraldea bi herrialdeen artean dago banaturik (Espainia eta Frantzia). Honek esanguratsuki mugatu du zonalde osoko ingurumen-kalitatea bere osotasunean aztertzeke egin izan diren lanen kopurua.

Lan honetan altuerako aintzirak aukeratu dira Pirinioetako kutsadura metalikoaren egoera ikertzeko. Altuerako aintzirek dituzten kokapen pribilegiatuarekin, lehen mailako behatokiak dira kutsaduraren efektua aztertzeke (Camarero, 2003; Williamson et al., 2009). Orain dela gutxi argitaratutako lan batek oso modu argian erakusten du azken hamarkadetan Europako alturazko hainbat aintziretako ur eta sedimentuetan gertatu den metalen kontzentrazioaren igoera (Camarero et al., 2009). Pirinioetako lakuen sedimentuetan dauden metalek eta metaloideek jatorri naturala (bertako arroken konposizio geokimikoa) edo antropogenikoa (meatzaritza, atmosfera bidez distantzia luzetan garraiatuak diren jatorri industrialeko zein hiriguneko isurketak,...) dute (Bacardit eta Camarero, 2009). Adibide modura, Redó aintzirako sedimentu-zutabeetan berunaren kontzentrazio altuak aurkitu dira, beheagoko geruzetan aspaldiko mineralaren erauzketari lotutako jardueren ondorioz eta goiko geruzetan, gehien bat, askoz modernoagoa den erregai fosilen errekuntzaren ondorioz (Camarero et al. 1998). Bai meategien zein industrien jardunek kutsatzaile metalikoen nahastea sortu dezakete eta nahaste horretan As, Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, eta Zn bezalako substantzia bezain toxikoak aurki daitezke (Nriagu, 1996). Kutsatzaileen atmosferan zeharko garraioan eragin zuzena dute haize-norabideak eta indarrak; mota honetako ikerketetan kontutan hartu beharreko aldagaiak (Gioda et al. 2011; Groeneveld et al. 1993; Marques et al. 2004).

2-Helburuak

Lan honen helburu nagusia Pirinioetako hainbat aintziretako sedimentuetan dagoen metal eta metaloideen kontzentrazioak aztertzea da, giza-jarduerak ekosistema hauen kalitatea zenbateraino eragiten duten kuantifikatzeko lehen urrats bezala.

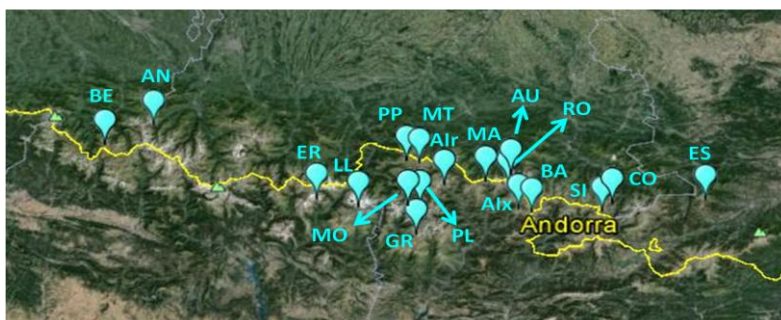
3- Atal esperimentalak

3-1 Laginketa

Sedimentuak Pirinioetako altuera handiko 18 laku desberdinetan hartu ziren: Airotto (AIr), Aixeus (AIx), Anglas (AN), Aube (AU), Baiau Sup (BA), Bersau (BE), Compte (CO), Eriste (ER), Estelat (ES), Gran del Pessa (GR), Llosas (LL), Mariola (MA), Monges (MO), Montoliu (MT), Pica Palomera (PP), Plan (PL), Romero de Dalt (RO) eta Siscar (SI) (1. Irudia) 2013ko abuztua eta iraila artean. Bildutako sedimentuzko zutabeen luzerak desberdinak izan ziren aintziraren arabera, aintzirotako azpien konposizio desberdinak direla eta, grabitatezko lagin-biltzaileak sedimentu kantitate desberdinak hartzen baitzituen. Lortutako sedimentu zutabeen luzerak hurrengoak izan ziren zentimetrotan: (AIr: 5, AIx: 22.5, AN: 12, AU: 19, BA: 26, BE: 12, CO: 22.5, ER: 26, ES: 36.5, GR: 5, LL: 5, MA: 26, MO: 5, MT: 5, PP: 22.5, PL: 30, RO: 36.5 eta SI: 33).

Sedimentu zutabeak plastikozko txalupa puzgarri baten laguntzaz hartu ziren, aintziraren gune sakonenean eta grabitatezko lagin-biltzaile baten laguntzaz. Aintzira bakoitzean sedimentu zutabe bana hartu zen. Zutabe bakoitzetik, gainazaleko sedimentuak (0-1.5 cm) eta 3.5 cm-ko geruzatan banandutako sedimentu laginak hartu ziren. Sedimentuak ziploc poltsa bikoitzetan gorde ziren. Gainazaleko laginak metal eta metaloideen Pirineoetan zeharko azken urteetako azken urteetako distribuzio geografiko orokorra aztertzeke erabili ziren eta sedimentu zutabeak kutsaduraren erregistro historikoa lortzeko. Lagin guztiak mendian behera garraiatu ziren motxila hotzetan eta laborategira eraman ziren.

1. Irudia. Pirinioetako mendikatean zehar lagindutako lakuak: Airotto (AIr), Aixeus (AIx), Anglas (AN), Aube (AU), Baiau Sup (BA), Bersau (BE), Compte (CO), Eriste (ER), Estelat (ES), Gran del Pessa (GR), Llosas (LL), Mariola (MA), Monges (MO), Montoliu (MT), Pica Palomera (PP), Plan (PL), Romero de Dalt (RO) eta Siscar (SI).



3-2 Laginen analisisa

Behin laborategian, laginak liofilizazio-baloietan sartu, izoztu eta liofilizatu ziren ($5.4 \cdot 10^{-2}$ mbar, -52°C , 72 h). Lagin lehorrak behatu ziren eta $63 \mu\text{m}$ baino txikiagoko frakzioa ehortzi eta kristalezko bialeetan gorde zen 4°C -tan eta argitik babestuta analisisa burutu arte.

Lagin bakoitzaren 0.5 g ingururen erauzketa azidoa mikrouhinezko labean (Anton Paar Synthos 3000) egin zen erauztatzaile bezala *aqua regia* ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1) erabiliz. Lortutako erauzi bakoitzaren diluzio egokia egin ondoren Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Hg, Tl eta Pb elementuen kontzentrazioak neurtu ziren Perkin Elmer NexION 300 ICP-MS instrumentuaren bidez. Kanpo-kalibrazioaren metodoa erabili zen kuantifikazio-urratsean, barne estandarren bidezko zuzenketarekin. Neurketa guztiak 100 motako gela garbi baten barruan egin ziren eta metodoaren zehaztasuna eta errepikakortasuna BCR 701 erreferentziako material zertifikatuaren analisi errepikatuaren bitartez konprobatu zen. Prozedurazko zurien analisi errepikatua erabili zen metodoaren detekzio-mugak estimatzeko.

3-3 Datuen tratamendua

Landutako datu matrizeak 115 lagin desberdin eta 24 metal eta metaloide zituen. Detekzio mugatik behera zeuden kontzentrazioei, metal bakoitzarekiko detekzio mugaren erdiaren balorea eman zitzaion. Datu matrizearen tratamendu estatistikoa eta kimimetrikoa burutu zen. Korrelazio-analisisa eta emaitzen errepresentazio grafikoa Microsoft Excel kalkulu-orri batean egin ziren. Osagai Nagusien Analisisa (ONA; Principal Component Analysis (PCA), ingeleraz), berriz, The Unscrambler softwarea (v. 9.2 Camo, Oslo, Norvegia) erabiliz burutu zen. Aberaste faktoreen errepresentazio grafikoa erakusteko 3D-Field programa (3D-Field Programa, v. 3.8.8.0, Vladimir Galouchko) erabili zen.

4- Emaitzak eta eztabaida

4-1 Gainazaleko sedimentuak (0-1.5 cm)

4-1-1 Elementuen kontzentrazioak

Analizaturiko gainazaleko sedimentuetan aurkitutako elementuen kontzentrazio-tarteak (mg/kg) hurrengoak dira: Mg (1500-8300), Al (8200-42000), Ti (64-1100), V (10-77), Cr (11-35), Mn (68-340), Fe (5800-93000), Co (2.1-36), Ni (4.2-69), Cu (7.8-250), Zn (48-4300), As (4.4-1500), Se (<DL-4.8), Sr (3.9-49), Mo (0.072-26), Ag (0.050-26), Cd (0.22-22), Sn (1.3,-9.2), Sb (0.12-10), Ba (14-130), W (<DL-5.0), Hg (<DL-0.62), Tl (0.032-1.2) eta Pb (25-760). Laburpen grafiko bezala, kontzentrazioak kaxa-diagramen bidez adierazi dira 2. Irudian. Kaxa-diagrametan aldagai bakoitzaren parametro estatistikorik garrantzitsuenak (balio maximoa, minimoa, eta %25eko, %50eko eta %75eko pertzentilak) laburbiltzen dira.

Zn, Pb eta As-ren kasuetan, kontzentrazio maximoaren eta %50 pertzentilaren arteko diferentzia oso nabarmena da, laku bakan batzuek erakusten duten kontzentrazio altuen ondorioz. Izan ere, Pb eta Zn ekoizteko meategiak ugariak izan dira Pirinioetako zenbait tokitan eta honek eragin zuzena izan du bertoko sedimentuek duten Pb eta Zn elementuen kontzentrazioaren gainean (Birch et al. 1996; Subias et al. 1999).

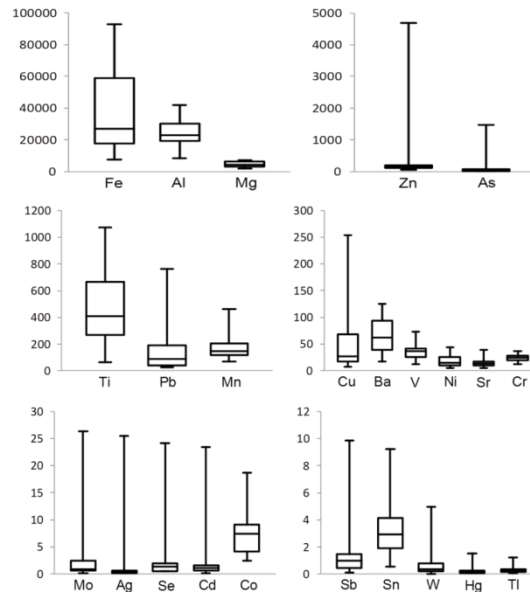
As-ri dagokionez, Pirinioetako arroka metamorfiko eta plutoniko asko arsenopiritan aberatsak dira (Bacardit and Camarero 2010). As-aren presentzia aintziretako sedimentuetan, beraz, jatorri naturalekoa dela esan daiteke eta beste zenbait lanetan ere erreferentziatu da (Camarero 2003; Camarero et al. 2009).

Ti-aren kontzentrazioa, berriz, altu samarra da Pirinioetako aintziretako sedimentuetan, baina bere jatorria litologikoa dela argitaratu da (Lavilla et al. 2006; Della Ventura et al. 2007). Elementu honi dagokion kaxa-diagramari erreparatuz, %25 eta %75 pertzentilen artean daude ikertutako lakurik gehienak. Fe, Al eta Mg-ren kasuetan ere antzeko zerbait beha daiteke. Azken hauen jatorria ere naturala da, alumino silikatoen presentziaren ondorio zuzena.

Kontzentrazioen matrizearen korrelazio-analisisa burutu zen, elementuen arteko korrelazio esanguratsurik ote zegoen ikertzeko. Pearson koefizienteak kalkulatu ziren. Aurkitutako korrelazio-koefizienterik altuenak Zn eta Cd (0.98), Pb eta Sb (0.95), Ni eta Co (0.94) elementuen artekoak izan

ziren, denak esanguratsuak %95eko konfiantza-mailan. Cd eta Sb elementuak, hurrenez hurren, Zn eta Pb metalen ezpurutasun giza agertzen dira naturan, baita Pirinioetan ere (Bacardit 2011). Ni eta Co elementuek ere sedimentu eta lurretan askotan erakusten dute korrelazio esanguratsua (Hernandez et al. 2003). Badago, gainera, Pirinioetako litologian Ni kontzentrazio altuak berresten dituen lanik, beste Europako zenbait tokirekin konparatuta (Gonzalez-Miqueo et al. 2010).

2. irudia. Lagindutako 18 aintziretako gainazaleko sedimentuetan (0-1.5 cm) neurtutako elementuen kontzentrazioak ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ -tan) kaxa-diagramen bidez adierazita.



4-1-2 Korrelazio analisia

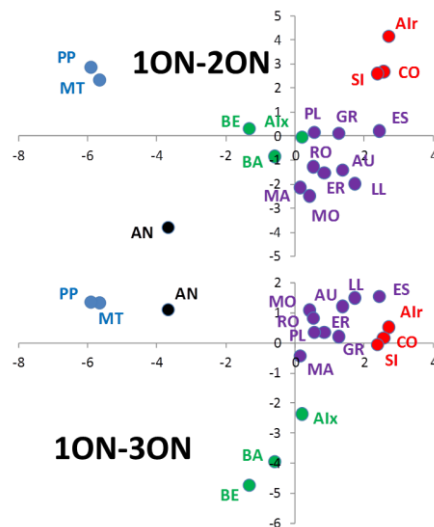
Gainazaleko sedimentuen kontzentrazioen korrelazio-analisia burutu zen, elementuen arteko korrelazio esanguratsurik ote zegoen ikertzeko eta horretarako Pearson koefizienteak kalkulatu ziren. Aurkitutako korrelazio-koefizienterik altuenak Zn eta Cd (0.99), Pb eta Sb (0.94) eta Ni eta Co (0.90) elementuen artekoak izan ziren, denak esanguratsuak %95eko konfiantza-mailan.

Cd eta Sb elementuak, hurrenez hurren, Zn eta Pb metalen ezpurutasun giza agertu ohi dira naturan, baita Pirinioetan ere eta hori dela eta korrelazio zuzena eta esanguratsua adierazi dezaketela esan daiteke (Bacardit 2011). Ni eta Co elementuen aldetik, sedimentu eta lurretan askotan erakusten dute korrelazio esanguratsua, hauen jatorri naturalagatik izan daitekeelarik korrelazioaren arrazoieta bat (Hernandez et al. 2003). Badago, gainera, Pirinioetako litologian Ni kontzentrazio altuak berresten dituen lanik, beste Europako zenbait tokirekin konparatuta (Gonzalez-Miqueo et al. 2010).

4-1-3 Osagai Nagusien Analisia

Elementuen kontzentrazioen datu-sortaren Osagai Nagusien Analisia ere burutu zen, ezaugarrien arabera antzeko aintziren multzoak definitzeko (Jolliffe 2002). Analisia egin baino lehen datu-matrizea zentratu eta eskalatu zen. Hiru osagai nagusi dituen erdua aukeratu zen datuen aldakortasuna azaltzeko. Erdua datuen bariantza osoaren %63.0a azaltzeko gai izan zen (1. ON: %31.0; 2. ON: %18.7 eta 3. ON: %13.3). Laginen proiektzioak (*scores* and *loadings* plots delakoak) lehen, bigarren eta hirugarren osagai nagusiek osotutako planoen gainean 3. Irudian ikus daitezke. Irudiri erreparatuz, ikertutako lakuak 5 talde desberdinetan bana daitezke beraien sedimentuetan dauden elementuen kontzentrazioen arabera: i) Pica Palomera eta Montoliu ii) Baiau Superior, Aixeus eta Bersau iii) Siscar, Compte eta Airoto iv) Estelat, Gran del Pessa, Eriste, Llosás, Aube, Romero de Dalt, Mariola, Monges eta Plan v) Anglas.

3.irudia. Datu-matrizearen Osagai Nagusien Analisiaren ondorioz lortutako laginen (aintzira desberdinetako gainazaleko sedimentuen) proiektzioak 1., 2. eta 3. osagai nagusiek osatzen dituzten planoen gainean.



Taldekako antzekotasunei begira (3. Irudia), PP eta MT aintziretako sedimentuek Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, Sb, V eta Zn kontzentrazio altuenetariakoak dituzte. Beste alde batetik, BA, Aix eta BE aintziretan Al, Co, Cu, Fe, Ni eta Se kontzentrazioak esanguratsuki altuagoak dira gainontzeko aintziretan baino. Oro har, elementuen kontzentrazio baxuenak SI, CO eta Air laketan aurkitu dira. Airoto sedimentuetan neurtutako As-aren eta W-aren kontzentrazioak dira salbuespena. Zonalde hau arsenopiritetan oso aberatsa da. ES, GR, ER, LL, AU, RO, MA, MO eta PL-ek osatzen duten taldeak, berriz, Ti, Mg, Ba, Mn, Sn eta Tl kontzentrazio altuak erakusten ditu. Azkenik, AN aintzirak Cd, Cr, Hg, Mn, Sr eta Zn elementuen kontzentrazio altuak erakusten ditu.

4-1-4 Aberaste faktoreak (AF)

Aberaste faktoreen kalkulurako Ti-arekin normalizaturiko kontzentrazioak erabili ditugu, sedimentuen artean konposiziotan, aldakortasun naturalek eta eguraldiaren eraginek sor ditzaketen diferentziak orekatzeko (Camarero 2003) hurrengo formula erabilita:

$$AF(M) = [M]_{gain} / [Ti]_{gain} / [M]_{azpi} / [Ti]_{azpi}$$

Non M, ikertzen den metalari dagokion; gain, gainazaleko sedimentuaren kontzentrazioari; azpi, hartutako sedimentu zutabearen sakoneneko sedimentuaren kontzentrazioari. 2 tik gorako AF-ek metalaren ekarpen ez-naturala adierazten dute, hau da, kutsaduraren adierazle dira.

Beste aintzira batzuetan hartutako zutabeen dataziotik estimatu dugu ES eta RO-ko sedimentu sakonenak K.A. 3676 urtekoak izan zitezkeela. Gainazaleko sedimentuen aberaste faktoreen kalkulurako, 17 cm baino sakonera handiagoko aintziren (4. Irudia) sedimentu sakonenak hartu dira kontutan, ekarpen antropogenikoaren ondoriozko metal eta metaloideak izateko probabilitateak txikiak baitira sakonera horietan (Camarero et al. 1998).

4.irudia. 17 cm baino luzera handiagoko sedimentu zutabeak lagindutako aintzirak (Aix, AU, BA, CO, ER, ES, MA, PP, PL, RO eta SI).



Aix aintzirak ez du 2-tik gorako aberaste faktorerik erakusten ikertutako elementuentzako, aintzira honek metal eta metaloideen ekarpen antropogenikorik pairatzen ez duelarik. PL aintziraren kasuan aldiz, 9 elementuren kasuan (As, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb eta Sn) 2 baino gehiagoko aberaste faktorea adierazten da, aintzira honetara heltzen diren elementuen ekarpen antropogenikoa esanguratsua da beraz. Sb-aren kasuan gainera, aintzira guztietako aberaste faktorerik altuena ikusi da 31.39-ko balioarekin.

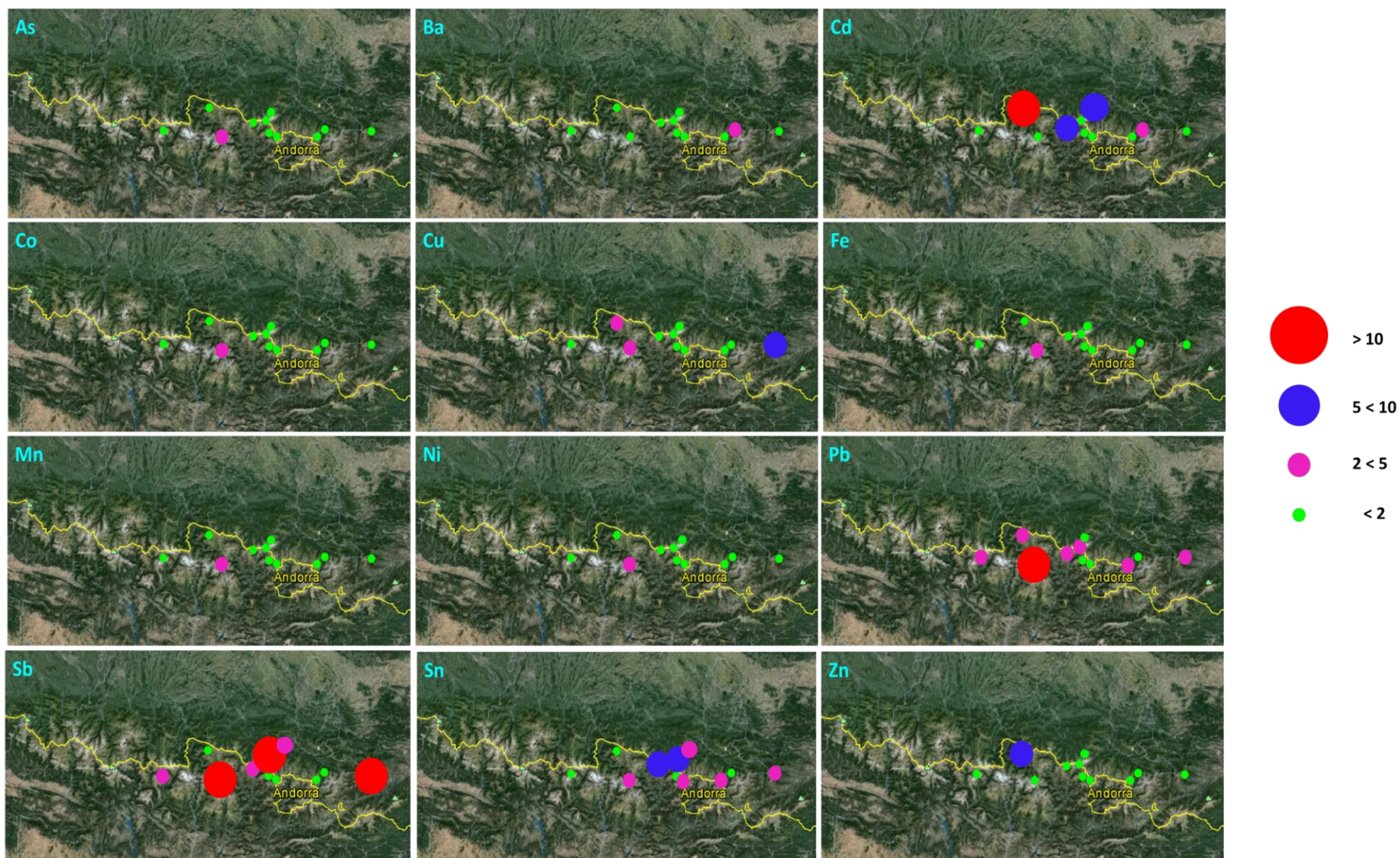
Aberaste faktoreei begira Cd, Cu, Pb, Sb eta Sn-ak adierazten dituzte aberaste faktorerik esanguratsuenak (5. Irudia). Cd-arentzako 4 lakuk (AU, CO, MA eta PP) erakusten dute 2-tik gorako aberaste faktorea, Cu-arentzako 3-k (ES, PL eta PP) baita, Pb-arentzako 7k (ER, ES, MA, PL, PP, RO eta SI), Sb-arentzako 6-ek (AU, ER, ES, MA, PL eta RO) eta azkenik Sn-arentzako 7 aintzirek (AU, BA, ES, MA, PL, RO eta SI). Beraz, metal hauen ekarpen antropogenikoa esanguratsua dela ondoriozta daiteke Pirinioetako altuerazko aintziretan. Aipatu beharreko da, Cd, Cu, Pb, Sb eta Sn elementuen aberaste faktoreei erreparatuta, ES, MA eta PL-k erakusten dituztela aberaste faktorerik esanguratsuenak, bost elementu hauetatik lautan aberaste faktoreak 2-tik gorakoak direlarik.

PP aintziraren kasuan Cd-ren aberaste faktorea 14.56koa da, Pirinioetako aintziretako Cd-ren aberaste faktorerik altuenarekin. Cd-ren kontzentrazio altuenetarikoa gainera, PP aintziran erregistratu da, aintzira honetako Cd-ren ekarpen antropogenikoa esanguratsua delarik. Zn-aren aberaste faktorerik handiena ere, PP-n aurkitu da 8.59-ko balioarekin. Aurretik adierazi bezala Cd eta Zn-ren artean korrelazioa delarik, PP-n aurkitu da Cd eta Zn-aren ekarpen antropogenikorik esanguratsuenak, jatorri berbera izan dezaketelarik. Lehen aipatu bezala ere, Cd-a Zn-aren ezpurutasun giza ageri ohi da naturan eta Zn meatzaritza lanen ondorioz, Cd-ren kontzentrazioak gora egin dezake PP aintziran (Bacardit 2011).

Pb-ren aberaste faktoreei erreparatuz, aztertutako 11 lakuetatik zazpi erakusten dute 2 baino aberaste faktore altuagoa, hau da, Pb-ren ekarpen antropogenikoa altueratako Pirinioetako aintziretan argia dela adieraziz. Pb-aren ekarpen antropogenikoa Pirinioetako ezaguna den meatzaritzari egotzi dakioke, eta azken urteotarainoko erregai fosiletako erabilerari ere (Camarero 2013). Ezaguna da, gainera, haizeak kutsadura metalikoa distantzia luzeetan garraiatzeko duen ahamena, hori dela eta azken urteotako trafikoko garraioaren igorpenek ere eragina izan dezaketelarik aintzirotako kutsaduran (De Miguel et al. 1997; Wang et al. 2003; European Environment Agency 2004; Hjortenkrans et al. 2006). Korrelazio analisisian ondorioztatu den bezala ere, Sb-a da Pb-ren ezpurutasun giza ageri den metala eta Sb-aren aberaste faktoreei erreparatuz, ER, PL, MA, RO eta ES aintziretakoak daude 2-tik gora ekarpen antropogenikodun Sb-a dela adieraziz. Bost aintzira hauetan ere, Pb-ren aberaste faktoreak 2-tik gora daude, aintzirotako Pb eta Sb ekarpena antropogenikoa eta jatorri berdinekoak direla adieraziz.

Cu-ren aldetik, esan beharrekoa da altzairu-industrian erabilera ugaria dela. Euskal Herrian zein Frantziako hego-mendebaldean indar handia duen altzairugintzak metal asko igortzen ditu atmosferara, metal horien artean Cu delarik igortzen den metalik ugariena (Vestergaard et al. 1986; Yuan et al. 2004; Choel et al. 2010). PP-rako Cu-rik gehiena ekarpen antropogenikoaren ondoriozko Cu dela ondoriozta daiteke, Aix eta BA-ren aintziretakoak aldiz, ekarpen naturalekoa delarik, nahiz eta ikertutako aintziren Cu kontzentrazio altuenetarikoa ikusi, hauen aberaste faktoreak 2-tik beheragokoak direlako. Gainera, Aix eta BA aintzirak hurbil daude beraien artean, zonalde horretako litologia Cu-an aberats izan daitekeelarik.

5.irudia. As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn eta Zn-ren aberaste faktoreak Alx, BA, CO, ER, ES, MA, PP, PL, RO eta SI aintziretako gainazaleko sedimentuetan.

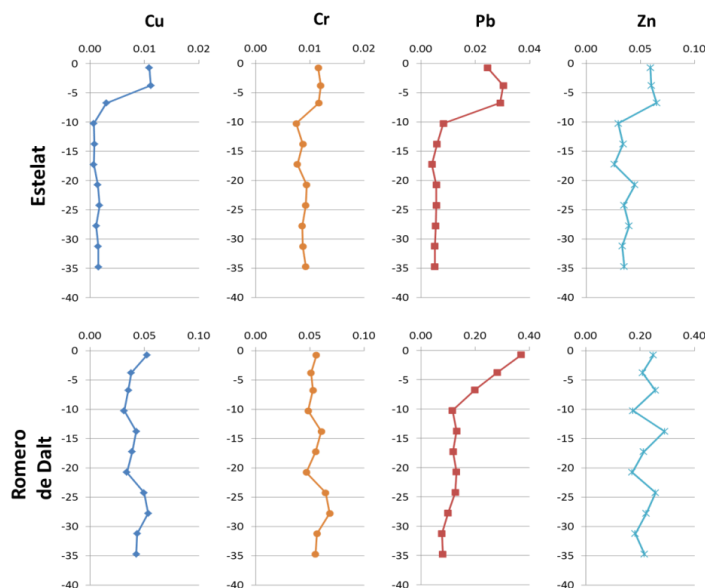


4-2 Elementuen profilak sedimentuzko zutabeetan

Estelat eta Romero de Dalt lakuen kasuan, bildu ziren sedimentuzko zutabeak sakonak izan ziren (35 cm-koak). Beste aintzira batzuetan hartutako zutabeen dataziotik estimatu dugu gure zutabeetako sedimenturik sakonenak K.A. 5000 urtekoak izan zitezkeela (Camarero et al. 1998). Zutabe hauek erabili dira inguruko kutsadura metaliko historikoa eta ekarpen antropogenikoa ikertzeko. Horretarako Ti-arekin normalizaturiko kontzentrazioak erabili ditugu, sedimentuen artean konposiziotan edo ehunduratan, adibidez, egon daitezkeen diferentziak orekatzeko (Camarero 2003).

6. Irudiari begira, bi aintzira hauetako inguruan kutsadura metalikoaren eragina azken urteetan izan dela nabarmenki altuagoa esan daiteke. Kontutan hartu behar da sedimentuzko zutabearen zentimetro gutxitan urte askotako informazioa dagoela pilatuta (Camarero et al. 1998). Azken urteotako eragina oso ondo ikus daiteke Cu, Cr, Pb eta Zn-aren kasuetan eta, bereziki, Estelat aintziraren inguruan. Pb eta Zn-ari dagokienez, ekarpen antropogenikoa Pirinioetako ezaguna den meatzaritzari egotzi dakiok, eta Pb-ren kasuan, azken urteotarainoko erregai fosiletako erabilerari ere (Camarero 2013). Cr-ren jatorria ere erregai fosilen erabilerari esleitu zaio hainbat lanetan, batez ere, autoen zirkulazioari. Ezaguna da, gainera, haizeak kutsadura metalikoa distantzia luzeetan garraiatzeko duen ahamena (De Miguel et al. 1997; Wang et al. 2003; European Environment Agency 2004; Hjortenkrans et al. 2006). Kobrearen erabilera altzairu-industrian ugaria da. Euskal Herrian zein Frantziako hego-mendebaldean indar handia duen altzairugintzak metal asko igortzen ditu atmosferara, metal horien artean Cu eta Cr daude, besteak beste (Vestergaard et al. 1986; Yuan et al. 2004; Choel et al. 2010).

6.irudia. Estelat eta Romero de Dalt aintziretako sedimentuzko zutabeetan neurtutako Cu, Cr, Pb eta Zn metalen kontzentrazioak, Ti-arekin normalizatuta.



5- Ondorioak

Kutsadura metalikoari dagokionez gizakiaren eragina Pirinioetan nabarmena da. Meatzaritzajarduerak, erregai fosilen errekuntzak eta inguruotako industrialdeak eragin zuzena izan dute aintziretako ekosistemaren gainean.

Aztertutako lakuak 5 talde desberdinetan bana daitezke haien gainazaleko sedimentuen konposizio metalikoaren arabera: i) PP eta MT, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, Sb, V eta Zn kontzentrazio altuekin ii) BA, Alx eta BE, Al, Co, Cu, Fe, Ni eta Se kontzentrazio altuekin iii) SI, CO eta Alr, oro har, metalen kontzentrazio baxuenak dituztelarik, iv) ES, GR, ER, LL, AU, RO, MA, MO eta PL, Ti, Mg, Ba, Mn, Sn eta Tl kontzentrazio altuekin eta, azkenik, v) AN, Cd, Cr, Hg, Mn, Sr eta Zn kontzentrazio altuekin.

Aberaste faktoreek adierazten duten bezala, Cd, Cu, Pb, Sb eta Sn dira ekarpen antropogenikoaren ondorioz Pirinioetako aintziretara heltzen diren metal adierazgarrienak eta batez ere Pb, aztertutako 11 lakuetatik zazpi erakusten baitute ekarpen antropogenikoaren eragina. Arrazoen artean Pirinioetako ezaguna den meatzaritza eta azken urteotarainoko erregai fosiletako erabilera egon daitezke.

6- Erreferentziak

Bacardit, M. eta Camarero, L. (2009), Fluxes of Al, Fe, Ti, Mn, Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, and As in monthly bulk deposition over the Pyrenees (SW Europe): The influence of meteorology on the atmospheric component of trace element cycles and its implications for high mountain lakes, *Journal of Geophysical Research*, 114, 1-17.

Bacardit, M. eta Camarero, L. (2010), Major and trace elements in soils in the Central Pyrenees: high altitude soils as a cumulative record of background atmospheric contamination over SW Europe, *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 1606-1621.

Bacardit, M. (2011): *Fundamental and Applied Ecology, Trace element biogeochemistry in high mountain lake catchments: identifying anthropogenic versus natural components from the atmospheric contamination legacy in remote natural areas*, Universitat de Girona.

Birch et al. (1996), Heavy metal conservation in Lake Cadagno sediments: historical records of anthropogenic emissions in a meromictic Alpine lake, *Water Res*, 30, 679-687.

Camarero et al. (1998), Historical variations in lead fluxes in the Pyrenees (northeast Spain) from a dated lake sediment core, *Water, Air, and Soil Pollution*, 105, 439-449.

Camarero, L. (2003), Spreading of trace metals and metalloids pollution in lake sediments over the Pyrenees, *J. Phys*, 1, 249-253.

Camarero, et al. (2009), Trace elements in alpine and arctic lake sediments as a record of diffuse atmospheric contamination across Europe, *Freshwater Biol.*, 54, 2518-2532.

Camarero, L. (2013): Lagos alpinos: observatorios del cambio global. Investigación y Ciencia, Investigación y Ciencia.

Choel et al. (2010), Development of Time-Resolved Description of Aerosol Properties at the Particle Scale During an Episode of Industrial Pollution Plume, *Water, Air, and Soil Pollution*, 209, 93-107.

De Miguel et al. (1997), Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead, *Atmospheric Environment*, 31, 2733-2740.

Della Ventura et al. (2007), FTIR spectroscopy of Ti-rich pargasites from Lherz and the detection of O²⁻ at the anionic O³ site in amphiboles, *Am. Mineral.*, 92, 1645-1651.

European Environment Agency, (2004): *EMEP/CORINAIR Air Pollutant Emission Inventory Guidebook*, European Environmental Agency, Copenhagen.

Gioda et al. (2011), Chemical composition, sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region, *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 2134-2142.

Gonzalez-Miqueo et al. (2010), Heavy Metal and Nitrogen Monitoring Using Moss and Topsoil Samples in a Pyrenean Forest Catchment, *Water, Air, & Soil Pollution*, 210, 335-346.

Groeneveld et al. (1993), PIXE analysis and atmospheric aerosol and hydrometeor particles, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 79, 397-400.

Hernandez et al. (2003), Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination, *Science of the Total Environment*, 312, 195-219.

Hjortenkrans et al. (2006), New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments, *Environmental Monitoring and Assessment*, 117, 85-98.

Jolliffe, I.T. (2002): *Principal Component Analysis*, Springer, New York.

Lavilla et al. (2006), Depth Profile Of Trace Elements In a Sediment Core Of a High-Altitude Lake Deposit At The Pyrenees, Spain, *Water, Air, and Soil Pollution*, 172, 273-293.

Marques et al. (2004), Lichen-Transplant Biomonitoring in the Assessment of Dispersion of Atmospheric Trace-Element Pollutants: Effects of Orientation Towards the Wind Direction, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49, 211-222.

Nriagu, J. O. (1996), A history of global metal pollution, *Science*, 272, 223-224.

Subias et al. (1999), The Yenefrito Pb-Zn mine (Spanish Central Pyrenees): an example of superimposed metallogenetic events, *Miner. Deposita*, 34, 220-223.

Vestergaard et al. (1986), Airborne heavy metal pollution in the environment of a Danish steel plant, *Water, Air, and Soil Pollution*, 27, 363-377.

Wang et al. (2003), Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine, *Atmospheric Environment*, 37, 4637-4643.

Williamson et al. (2009), Climate change. Sentinels of change, *Science*, 323, 887-888.

Yuan et al. (2004), Graphical techniques for interpreting the composition of individual aerosol particles, *Atmospheric Environment*, 38, 6845-6854.

7- Eskerrak

CTP-2012-P08 proiektua, Eusko Jaurlaritzaren Hezkuntza, Unibertsitate eta Ikerketa Sailak diruz lagunduta Pirinioetako lan-elkartearen elkarlanerako testuinguruan (2012-2013).