



Caracterització hidrogeoquímica de les fonts de la Serralada Litoral Central en relació a la litologia i als factors ambientals

Francesc Sabater ^{1,2}, Marcos Fernández-Martínez ^{1,3,4}, Jordi Corbera ¹, Mercè Calpe ¹, Guillem Torner ¹, Oriol Cano ¹, Guillem Corbera ¹, Oriol Ciurana ¹ i Josep Maria Parera ¹

¹ Delegació de la Serralada Litoral Central, ICHN, Mataró

² Departament d'Ecologia, Universitat de Barcelona

³ Unitat d'Ecologia Global, CREAM-CSIC-UAB, Cerdanyola del Vallés

⁴ CREAM, Cerdanyola del Vallés

HYDROGEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE SPRINGS OF THE SERRALADA LITORAL CENTRAL (NE, IBERIAN PENINSULA) IN RELATION TO THE SURROUNDING LITHOLOGY AND ENVIRONMENTAL FACTORS. – In arid or semi-arid environments, such as the Mediterranean region, the need for finding freshwater springs, building fountains and preserving them has always been part of the socio-economic development of a country. This fact explains the large cultural legacy that such springs have left in these lands and the interest of the inhabitants in understanding the physical, chemical and mineral-medicinal properties of their waters. This study aims to hydrogeochemically characterise the springs of the Serralada Litoral Central (NE Iberian Peninsula, Barcelona) and to relate the chemical composition of their waters with the lithology, land use and climate. The physical and chemical properties of these waters are determined by the interaction of different factors such as climate, lithology, soil type and anthropogenic activities. However, lithology and human activities are by far the most important factors conditioning the chemical composition of water. The conductivity of such waters is determined by the residence time that the water interacts with the rocks and their meteorization level. Therefore, the water of the springs located on the Montnegre mountain range, where the lithology is dominated by metamorphic rocks (which are hardened against weather), are softer than those found in Marina, Sant Mateu-Cèllec and Corredor mountain ranges, dominated by tonalite or granodiorite rocks. The waters of the fountains from the Serralada Litoral Central are mostly dominated by calcium bicarbonate. Nonetheless, there are differences among fountains with regard to the relative proportion of other cations and anions. Montnegre's springs presented the highest phosphate and sulphate concentrations. On the other hand, springs from Marina and Sant Mateu-Cèllec presented higher concentrations of magnesium and sodium than springs in Corredor or in Montnegre. Despite that, not all of the differences can be explained by lithology. Human activities around the springs can alter the ionic composition of water, and higher concentrations of nitrate and chloride concentration are evident near urban areas. Our results also show that climatic factors, such as water deficit, can enhance evapotranspiration and increase chloride and sodium concentrations.

Introducció

En regions àrides o semiàrides com és ara la regió Mediterrània, l'existència de fonts o surgències d'aigua sempre ha despertat molt interès en contraposició a les regions més humides. La disponibilitat d'aigua a l'abast de les persones ha estat sovint un factor clau pel desenvolupament de l'activitat humana; i d'aquí ve la importància cultural que sempre han tingut les fonts per a la nostra civilització. Això explicaria l'elevada varietat d'enginyers existents que faciliten la captació d'aigua per molt petita que sigui la surgència a través del subsòl. La diversitat de glossari,

tots ells relacionats amb tot allò que maximitza l'aprofitament de les surgències d'aigua com aixernador, albelló, aljub, bagant, bunonera, canal, canaleta, cisterna, mina, pericó, plomall, pou, sènia, trenc, ullal, xup,...(Grup Llabor, 1985; Riera i Ochoa, 1995; Martí, 1998), en són una bona prova molt abans de l'ús extensiu de combustibles fòssils que ha permès fer ús de maquinària potent per extreure aigua de difícil accés. I no només era cercar la comoditat de disposar aigua a l'abast, sinó de poder-ne gaudir (fig. 1). Fruit d'aquest bagatge cultural, avui en dia són encara ben habituals tota mena d'activitats socials, com excursions, festes o aplecs que s'organitzen a l'entorn



Figura 1. Aspecte de la font Picant d'Argenton (Manantial Burriach) en una postal del principi del segle XX on es fa esment de les seves propietats fisicoquímiques.

de les fonts. Però qui no amaga el plaer de cercar el recer d'una font i d'assaborir-ne l'aigua fresca? D'aquí ve l'interès que sempre ha despertat conèixer les seves propietats organolèptiques i medicinals (Carbó, 1889; Baeza et al., 2001; Padrós, 2010) que encara fan que sigui més atractiva la recerca de noves fonts o de recuperar el patrimoni de les malmeses (Viñals i Padrós, 1982; Bosch de Dòria et al., 2003; Serra, 2010). Sort en tenim de la memòria col·lectiva que ha motivat l'existència d'associacions populars amb l'únic objectiu de recuperar fonts que teniem oblidades i que ja les donaven per perdudes. Però també fa que segueixi despertant en molts de nosaltres la curiositat d'analitzar les seves propietats fisicoquímiques i així seguir fruit d'aquest bagatge cultural tan propi de les regions mediterrànies.

La composició fisicoquímica de les aigües de les fonts procedents de surgències subterrànies ve determinada per la interacció de diversos factors: climàtics, litològics, edàfics i antropogènics entre d'altres (Schlesinger, 1997). Concretament, la interacció entre les variables climàtiques (pluja i temperatura) i la composició mineralògica de les roques (litologia) en determinen el grau de meteorització química. Cal tenir present que la meteorització química es produeix perquè l'aigua de pluja és lleugerament àcida (5.8-6.2 de pH; Charlson i Rodhe, 1982). De manera que la meteorització química conjuntament amb la solubilització de substàncies procedents del sòl (compostos orgànics solubles), a conseqüència dels processos edàfics condicionats pel tipus de vegetació i la geomorfologia, són els màxims responsables de la composició química (composició

iònica) i de les propietats físiques de les aigües subterrànies que tard o d'hora emergeixen a través de les fonts o deus d'aigua (Carmona et al., 2002). A més a més, cal afegir-hi la influència que poden arribar a tenir els usos del sòl en quant a determinats compostos solubles que solen ser poc abundants a la natura, però que fruit de l'activitat humana s'han incrementat notòriament des de mitjan del segle passat, com és el cas dels nitrats, i la contaminació fecal i orgànica entre d'altres (Otero, et al., 2009; Prat et al., 2011). També és cada cop més freqüent la presència d'algunes substàncies completament noves per la natura i que només són explicables per raons antropogèniques, com és el cas de la presència de pesticides, metalls pesats o productes farmacèutics (Garrido et al., 2000).

Com que la meteorització de les roques és el procés més important que determina la composició química de les aigües, si coneixem la naturalesa litològica de la zona d'estudi es pot arribar a predir la composició iònica majoritària de les aigües (Kehew, 2001). Per exemple, si la meteorització es produeix sobre roques sedimentàries del tipus halita aleshores les aigües seran clorurosòdiques, i si és sobre roques sedimentàries riques en guixos, les aigües esdevindran sulfatocàlciques (Strahler, 1975). Pel que fa a la Serralada Litoral Central entre els rius Besòs i la Tordera, el tipus de roques que predominen són les roques plutòniques granítiques exceptuant les cotes altes de la serra del Montnegre que està formada per diferents roques metamòrfiques (IGME, 1983). De tal manera que la meteorització química dels granitoïds entre d'altres fa que determinats minerals

que les integren, com els feldspats (ortosa, albita), els plagiòclasis (anortita i sericita), l'amfíbol (hornblenda) i les miques (biotita i moscovita), doni lloc a diferents tipus d'argiles segons el seu grau de meteorització (White i Brantley, 1995). I per tant, tot aquest procés d'alteració química fa que en contacte amb l'aigua s'alliberin diferents proporcions iòniques segons el tipus de roca granítica meteoritzada (White i Brantley, 1995). Concretament, a la Serralada Litoral Central hi ha tres tipus de roques granítiques: la granodiorita, el monzogranit o leucogranit i la tonalita (Enrique, 2014). D'aquestes tres, les més fàcilment meteoritzables són les granodiorites i les tonalites que donen lloc al sauló. En canvi el monzogranit o leucogranit és una roca molt més dura atès que conté una proporció molt més alta de quars en comparació a les altres dues roques. Les diferències entre la granodiorita i la tonalita ve determinada per la seva distinta composició i proporció mineral. La tonalita conté una proporció més elevada de minerals melano-crats (hornblenda, biotita, que contenen Mg, Ca i Fe) i de plagiòclasis (anortita que conté Ca i Al). En canvi, en la granodiorita hi predominen els feldspats alcalins (ortosa i l'albita que contenen K i Na respectivament) i una proporció lleugerament més alta de quars que fa que no es meteoritzi tant com la tonalita. Per tant, és d'esperar que les aigües d'aquelles fonts de la Serralada Litoral Central que han estat en contacte més temps amb les tonalites presentin més concentració de sals dissoltes (aigües amb valors més alts de conductivitat), i probablement continguin una proporció més elevada de Mg i Ca i de bicarbonats (HCO_3^-), és a dir aigües d'alcalinitat més elevada. En canvi, en aquelles fonts situades en terrenys de granodiorita probablement trobaríem una proporció lleugerament més elevada en sodi i potassi, tot i que els minerals que contenen potassi són molt més difícils de ser meteoritzats (White i Brantley, 1995). Però no tota la litologia de la Serralada Litoral Central està dominada per granitoïds sinó que a les parts altes del Montnegre hi predominen roques metamòrfiques (majoritàriament esquistos; Carmona *et al.* 1996; Enrique, 2014). Aquestes roques en comparació als granitoïds són encara molt més difícils de ser meteoritzades (Hess, 1989), i per tant, la concentració iònica de les fonts ubicades al Montnegre hauria de ser molt més baixa en comparació a les altres fonts de la Serralada. A més a més, les roques metamòrfiques pel fet d'haver-se format a partir de roques sedimentàries a l'interior de la terra (sota elevades pressions i temperatura) contenen una composició mineralògica molt més diversa amb diferents graus de meteorització. Molt sovint aquestes roques solen ser més riques en fosfats i sulfats atès que aquests compostos tenen un origen comú perquè formaven part de les restes de matèria orgànica que contenia la roca sedimentària abans de ser metamorfitzada a l'interior de la terra (Strahler, 1975). Així, doncs, cal esperar que les fonts ubicades al Montnegre es caracteritzin no

només per la seva baixa conductivitat (baixes concentracions iòniques, tant en bicarbonats com en cations alcalins); sinó també per tenir proporcions relatives més altes de fosfat i de sulfats en comparació a la resta de les fonts de la Serralada.

Per últim, no només la meteorització química de les roques explica la concentració iònica majoritària de les aigües o la seva conductivitat, sinó el temps de residència de l'aigua en el subsòl i la taxa d'evaporació que fan variar la magnitud dels compostos iònics solubilitzats. I tot això independentment de la influència d'altres factors com és la deposició d'aerosols marins en regions properes al mar com és el cas del Maresme, que poden fer incrementar la proporció de clorurs, sodi i fins i tot sulfats. Cal tenir present també que la contaminació difosa que resulta de la urbanització dispersa pel territori, pot fer també incrementar significativament la concentració iònica total de les aigües de les fonts que estan sota la seva influència (Sala, 2004). Aquest fet es posa de manifest per un increment significatiu de les concentracions de clorurs i sodi; a part d'un augment de les concentracions de nitrat i de Carboni Orgànic Dissolt (DOC).

L'objectiu d'aquest estudi ha estat doble. Primer fer una caracterització hidrogeoquímica de les aigües de les fonts de la Serralada Litoral Central a partir dels compostos iònics majoritaris i de les distintes proporcions iòniques de cadascuna de les fonts mostrejades. I segon, relacionar aquesta caracterització hidrogeoquímica amb els diferents factors ambientals (climàtics, litològics i antropogènics) dels seus entorns. Val a dir que no hem trobat massa informació prèviament publicada referent a la composició iònica de fonts de la Serralada Litoral Central, tret d'alguns treballs locals (Mora *et al.*, 1980; Grup Llabor, 1985); i molt menys que hagin relacionat la seva caracterització geoquímica amb l'entorn litològic d'aquesta zona d'estudi (Bernal i Sabater, 2008; Carmona *et al.*, 2000). No obstant això, aquest treball seria el primer que abraçaria tot el context geogràfic de la Serralada Litoral Central amb la intencionalitat de cercar una explicació sobre la composició físico-química de les fonts a partir de la litologia i altres factors ambientals i antropogènics.

Materials i mètodes

Àrea d'estudi

Aquest estudi de les fonts s'ha portat a terme en el tram central de la Serralada Litoral, el comprès entre els rius Besòs i La Tordera. Aquesta àrea d'estudi s'ha dividit en quatre sectors o regions: la serra de Marina, Sant Mateu-Céllecs, el Corredor i el Montnegre (fig. 2) atès que presenten característiques climàtiques i ambientals clarament diferenciades (Campeny *et al.*, 1992). Quant a característiques climàtiques es dona un gradient Nord-Sud de pluviositat. I quant a les

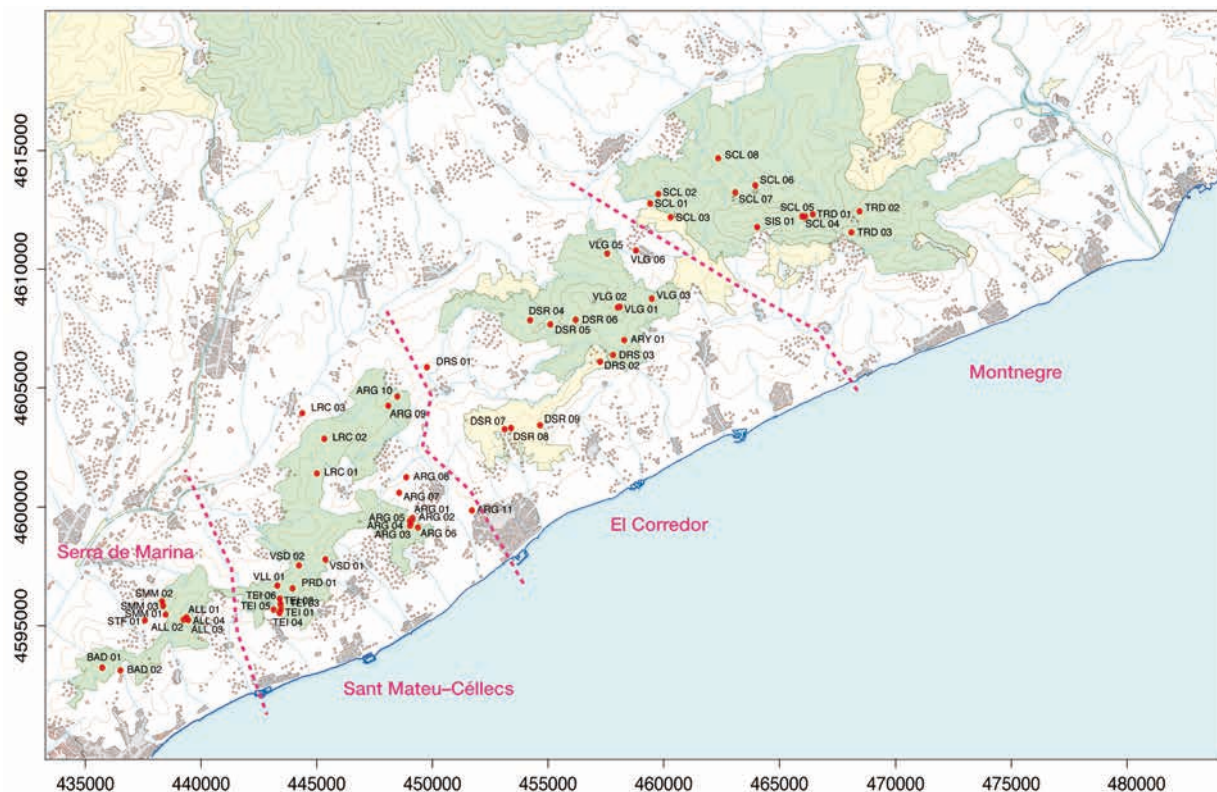


Figura 2. Mapa de la Serralada Litoral Central on es mostra la localització de les fonts estudiades distribuïdes en les quatre subregions considerades. Els codis de les fonts estan explicats a la taula S1 del material suplementari.

ambientals, tant la vegetació com la litologia hi ha algunes diferències que s'evidencien fàcilment en el paisatge. El tipus de vegetació, tot i que està caracteritzada per boscos típicament mediterranis, a la serra de Marina i a Sant Mateu-Cel·lecs hi dominen les pinedes de pi blanc (*Pinus halepensis*) i pi pinyer (*Pinus pinea*), en canvi, a la serra del Corredor i al Montnegre hi predominen els alzinars (*Quercus ilex*), les suredes (*Quercus suber*), i les pinedes de pi pinyer als vessants més assolellats i de menor altura, i a les cotes més altes de la serra del Montnegre hi trobem rouredes de roure africà (*Quercus canariensis*) i roure de fulla gran (*Quercus petraea*) (Riera, 2005; Panareda, 2012); com també, al seu vessant nord, hi ha grans extensions de castanyers (*Castanea sativa*). La litologia, tot i està dominada per diferents tipus de granitoides per tota la Serralada Litoral, a les cotes més elevades del Montnegre dominen els esquists i altres roques metamòrfiques (taula 1). No obstant això, el tipus de roca granítica que predomina a la Serra de Marina i Sant Mateu-Cel·lecs és la tonalita; en canvi pel Corredor i pel Montnegre és la granodiorita. Altres roques de tipus granitoide que també són presents en bastants indrets de la Serralada són els leocogranits i els pòrfids, que configuren les parts altes d'alguns turons atès que són roques de difícil meteorització (Enrique, 2014).

Entre el 26 de gener i el 5 de juliol de 2013 es van mostrejar 61 fonts distribuïdes per les quatre regions de la Serralada Litoral Central (fig. 2)

i situades entre 100 i 619 m s.n.m. A la serra de Marina es van estudiar 10 fonts, cinc d'elles situades al vessant sud i les altres cinc al nord, a una altitud mitjana de $272,1 \pm 12,2$ m. La temperatura anual mitjana és de $14,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$, la precipitació $681,3 \pm 3,9$ mm i el dèficit hídric $762 \pm 17,9$ mm (taula 1). Al tram de Sant Mateu-Cel·lecs es van mostrejar 24 fonts, set de les quals estan situades al vessant nord, mentre que la resta aboquen les aigües al Maresme. Cal destacar, però, que algunes d'aquestes fonts ubicades a la conca de la riera d'Argentona també estan orientades a nord atesa la complexitat geomorfològica d'aquesta vall. L'altitud mitjana d'aquestes fonts és de $252,9 \pm 20,5$ m, la temperatura anual mitjana $14,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$, la precipitació anual mitjana $674,4 \pm 5,1$ mm i el dèficit hídric $779,4 \pm 23,7$ mm (taula 1). Al Corredor van ser mostrejades 15 fonts, cinc ubicades al vessant nord i la resta al sud. L'altitud mitjana d'aquestes fonts és de $372,1 \pm 25$ m, amb una temperatura anual mitjana de $13,4 \pm 0,1^\circ\text{C}$, una precipitació anual mitjana de $753,6 \pm 8,9$ mm i un dèficit hídric de $536,7 \pm 25,6$ mm (taula 1). Finalment, al Montnegre es van mostrejar 12 fonts, gairebé totes elles situades al vessant nord a excepció única-ment de tres (la font Montnegre, la font dels Amics i la font dels Ocells). L'altitud mitjana d'aquestes fonts és de $426,8 \pm 40,2$ m, amb una temperatura anual mitjana de $13 \pm 0,2^\circ\text{C}$, la precipitació anual mitjana $824,9 \pm 13$ mm i el dèficit hídric $463,3 \pm 30,6$ mm (taula 1). Pel que fa als usos del sòl a l'en-

Taula 1. Resum de les característiques de les àrees d'influència de les fonts trobades a les serres de Marina, Sant Mateu-Céllecs (SMC), Corredor i Montnegre (mitjana \pm error estàndard). Les lletres indiquen diferències significatives entre serralades a $P < 0.05$ segons el test HSD Tukey.

	Marina	SMC	Corredor	Montnegre
Temperatura mitjana anual ($^{\circ}$ C)	14.6 \pm 0.1 ^a	14.5 \pm 0.1 ^a	13.4 \pm 0.1 ^b	13 \pm 0.2 ^b
Precipitació mitjana anual (mm)	681.3 \pm 3.9 ^c	674.4 \pm 5.1 ^c	753.6 \pm 8.9 ^b	824.9 \pm 13 ^a
Dèficit hídric mitjà anual (mm)	762 \pm 17.9 ^a	779.4 \pm 23.7 ^a	536.7 \pm 25.6 ^b	463.3 \pm 30.6 ^b
% Sòl forestal	99.6 \pm 0.3 ^a	89.4 \pm 3.2 ^a	89.4 \pm 4.7 ^a	99.5 \pm 0.3 ^a
% Sòl agrícola	0.4 \pm 0.3 ^a	9.2 \pm 3.1 ^a	10.2 \pm 4.7 ^a	0.4 \pm 0.2 ^a
% Sòl urbà	0 \pm 0 ^a	1.34 \pm 1.01 ^a	0.35 \pm 0.22 ^a	0.15 \pm 0.15 ^a
% Roques metamòrfiques	0 \pm 0 ^b	0.83 \pm 0.83 ^b	0 \pm 0 ^b	71.9 \pm 12.05 ^a
% Roques ígnies	100 \pm 0 ^a	95.39 \pm 3.84 ^a	100 \pm 0 ^a	28.1 \pm 12.05 ^b
Altitud (m)	272.1 \pm 12.2 ^{bc}	252.9 \pm 20.5 ^c	372.1 \pm 25 ^{ab}	426.8 \pm 40.2 ^a

torn de les fonts, aquest és gairebé sempre forestal (89%) en la majoria de les fonts mostrejades, i arriba a un 99% a la serra de Marina. Per altra banda, les fonts del Corredor solen estar afectades per un 10.2% de sòl agrícola, i les de Sant Mateu-Céllecs per un 1,34% de sòl urbà.

Variables mesurades

Per a cadascuna de les fonts mostrejades es mesurava el flux de sortida (litres/minut) mitjançant una proveta, i la temperatura de l'aigua i de l'aire per mitjà dels termistors incorporats als instruments de camp. Aquests instruments servien per mesurar la concentració i el percentatge d'oxigen dissolt mitjançant un sensor-optode (YELLOW SPRING); el pH amb un pHmetre ORION prèviament calibrat amb tampons de 7 i de 10; i la conductivitat elèctrica de l'aigua mitjançant un conductímetre (WTW) calibrat a 25 $^{\circ}$ C. La conductivitat dona informació de la quantitat de sals dissoltes a l'aigua. També es valorava in situ l'alcalinitat de l'aigua, que ens dona informació sobre el contingut de bicarbonats i carbonats en dissolució (vegeu apartat anàlisis químiques). A més a més, es recollien tres mostres d'aigua (100 ml en total) per a la posterior anàlisi al laboratori del contingut d'anions (clorurs, sulfats, nitrats, nitrits, i fosfats) i cations (calci, magnesi, sodi i potassi), i també per quantificar el contingut de carboni orgànic dissolt (DOC). Totes les mostres d'aigua obtingudes eren prèviament filtrades in situ a través d'un filtre de fibra de vidre (WHATMAN GF/F) que estava prèviament muflat a 450 $^{\circ}$ C, i després congelades fins a la seva posterior anàlisi al laboratori.

Anàlisis químiques

Els cations majoritaris en dissolució són el calci (Ca^{2+}), el magnesi (Mg^{2+}), el sodi (Na^{+}) i el potassi (K^{+}), atès que les seves concentracions són de l'ordre de mg L $^{-1}$. Aquests han estat analitzats mitjançant cromatografia d'intercanvi iònic (Model 761 COMPACT IC 1.1. METROHM) mitjançant un detector de conductivitat, i utilitzant una columna específica de cations (APHA, 1998). Els anions en dissolució com són els sulfats (SO_4^{2-}) i clorurs (Cl^{-}) van ser analitzats mitjançant cromatografia iònica (Model 761 COMPACT IC 1.1. ME-

TROHM) amb detector de conductivitat, i fent ús d'una columna específica d'anions (APHA, 1998). Els sulfats i els clorurs conjuntament amb els bicarbonats (HCO_3^{-}) i els carbonats (CO_3^{2-}) constitueixen el total d'anions majoritaris en dissolució a les aigües continentals. Tant els bicarbonats com els carbonats s'analitzaren a partir de l'anàlisi de l'alcalinitat. L'alcalinitat es mesura mitjançant una valoració amb un àcid fort, que consisteix en afegir-hi volums coneguts d'àcid sulfúric de concentració coneguda (0,02N) a la mostra d'aigua de volum preestablert (25 ml) per mitjà d'una bureta automàtica fins que el pH de l'aigua arribi a 4,5, indicat pel viratge de color d'un reactiu mixt de blau de metilè (APHA, 1998). En aquest moment és quan tots els anions febles presents a l'aigua (és a dir, els bicarbonats i carbonats) han estat desplaçats pels anions forts (en aquest cas per l'àcid sulfúric afegit). Els altres anions mesurats són el nitrat (NO_3^{-}), el nitrit (NO_2^{-}) i el fosfat (HPO_4^{2-}). Aquests anions no formen part del grup d'anions majoritaris donat que les seves concentracions són uns tres ordres de magnitud per sota (és a dir, concentracions de l'ordre del $\mu\text{g L}^{-1}$). Tant el nitrat com el nitrit han estat mesurats per colorimetria pel mètode (Keeney i Nelson, 1982), amb l'única diferència que tot el nitrat de la mostra ha estat prèviament passat a nitrit per mitjà d'una columna reductora de cadmi. El fosfat també s'ha analitzat per colorimetria pel mètode de Murphy i Riley (1962). Finalment s'ha analitzat el contingut de DOC de la mostra mitjançant una oxidació catalítica a elevades temperatures i per cromatografia de gasos es mesurava el CO_2 resultant (SHIMADZU TOC analyser)

Obtenció i tractament de dades geogràfiques

Per a cada font es va delimitar una àrea de zona d'influència sobre les característiques fisicoquímiques de les aigües de la font. Es considerava zona d'influència de cada font com l'espai comprès entre la cota de la font i les carenes que l'envolten (és a dir, topogràficament aigües amunt de la surgència).

Per a cada zona d'influència es va extreure informació litològica, climàtica i de cobertes de vegetació i usos del sòl. La informació litològica va ser extreta dels mapes (IGME, 1983). Les da-

des climàtiques, temperatura i precipitació mitjanes anuals, es van extreure de l'Atlas Climàtic de Catalunya (Pons, 1996). Amb aquestes dades es va calcular el dèficit hídric climàtic de cada font seguint la fitxa hídrica de Thornthwaite (Thornthwaite, 1948). Finalment, les dades de cobertes de vegetació i usos del sòl es van extreure del mapa de cobertes de Catalunya.

Anàlisi estadística

Per explorar com la litologia, el clima o les cobertes del sòl afectaven la fisicoquímica de les aigües de les fonts vam fer servir un model de regressió parcial per mínims quadrats (PLS: *Partial Least Squares regression*; Mevik i Wehrens, 2007). Aquesta anàlisi multivariant, similar a l'anàlisi de Components Principals, permet relacionar dues matrius (e.g., X i Y, amb N variables cadascuna) intentant trobar la direcció multidimensional en l'espai d'X que explica el màxim de variància multidimensional de l'espai d'Y. Aquesta anàlisi és particularment útil quan es tenen moltes variables que presenten una alta col·linealitat, com és el nostre cas.

Resultats

Descripció hidrogeoquímica de les fonts

A la taula 2 es mostren els resultats de les anàlises de les aigües de les fonts mostrejades agrupades per les distintes regions de la Serralada. No obstant això, els valors obtinguts per cadascuna de les fonts mostrejades es poden trobar a la taula S1 del material suplementari. Aquests resultats posen de manifest que la concentració total de sals dissoltes, expressada pels valors de conductivitat decreixen gradualment de sud a nord, des de la serra de Marina fins al Montnegre. De manera que les fonts de la Serra Marina i les de Sant Mateu-Cèlecs solen tenir conductivitats superiors als 800 $\mu\text{S cm}^{-1}$, les del Corredor tenen una mitjana de 585 \pm 86 $\mu\text{S cm}^{-1}$, i pel que fa al Montnegre, les conductivitats solen ser significativament més baixes amb una mitjana de 338 \pm 61 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (taula

2; fig. 3A). Aquest patró també coincideix amb els valors d'alcalinitat. És a dir les concentracions de bicarbonat (HCO_3^-) de les fonts de la serra de Marina i de Sant Mateu-Cèlecs tenen sempre valors superiors a 5 mEq L^{-1} , en canvi les del Corredor i les del Montnegre tenen una concentració mitjana de 3.5 \pm 0.5 i 2.3 \pm 0.5 mEq L^{-1} respectivament. Excepcionalment, a la font del Ferro d'Argentona (fig. 3B) es van mesurar valors molt alts d'alcalinitat (23.7 mEq L^{-1}). No obstant això, les diferències de concentració entre sulfats i clorurs no són prou evidents, amb valors que oscil·len entre els 60 i 75 mg L^{-1} , excepte les concentracions obtingudes per a les fonts del Montnegre que són significativament molt més baixes, amb valors al voltant dels 25 mg L^{-1} per ambdós anions (taules 2, i S1). Aquell mateix gradient de concentracions observat pels bicarbonats també es manifesta pels cations. De manera que les concentracions més altes de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ les trobem sempre a les fonts de la serra de Marina i a les de de Sant Mateu-Cèlecs amb valors sempre superiors als 100, 25, 40 i 3 mg L^{-1} respectivament. Tot i que pel que fa el K^+ hi ha un parell de fonts, la font del Ferro de Santa Maria de Martorelles i la font dels Ajupits de Teià (fig. 3C), que presenten concentracions excepcionalment molt elevades pel que fa aquest catió (>10 mg L^{-1}). Per contra, totes les fonts del sector del Montnegre presenten sempre concentracions significativament més baixes amb valors que poques vegades superen els 60, 12, 16, i 1.2 mg L^{-1} respectivament (taules 2 i S1). No obstant això, les fonts situades al sector del Corredor presenten concentracions intermèdies entre els dos grups de fonts significativament diferents, tret del Na^+ que presenta concentracions significativament força més baixes respecte al primer grup de fonts més meridionals, i que per tant, les seves concentracions (de mitjana 26.4 \pm 3.3 mg L^{-1}) no són significativament prou diferents de les de Montnegre (taula 2). Finalment, aquest fet diferencial fa que totes les fonts de les serres de Marina i Sant Mateu-Cèlecs presentin aigües significativament més dures que les fonts de les serres del Corredor i Montnegre (test de Tukey, $P < 0.05$).

Taula 2. Valors mitjans de les variables estudiades a les fonts estudiades a les serres de Marina, Sant Mateu-Cèlecs (SMC), Corredor i Montnegre (mitjana \pm error estàndard). Les lletres indiquen diferències significatives entre serralades a $P < 0.05$ segons el test HSD Tukey.

	Marina	SMC	Corredor	Montnegre
Conductivitat ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	918.4 \pm 31.6 ^a	868.1 \pm 68.4 ^a	585.9 \pm 86 ^b	338.3 \pm 61.2 ^b
Alcalinitat (mEq L^{-1})	5.6 \pm 0.3 ^{ab}	6 \pm 0.8 ^a	3.5 \pm 0.5 ^{ab}	2.3 \pm 0.5 ^b
Ca^{2+} (mg L^{-1})	115.3 \pm 5.4 ^a	96.1 \pm 4.5 ^{ab}	79.9 \pm 11.6 ^{bc}	54.1 \pm 11 ^c
Mg^{2+} (mg L^{-1})	25.6 \pm 0.8 ^{ab}	27.2 \pm 2.1 ^a	19.5 \pm 2.8 ^{bc}	12.2 \pm 1.6 ^c
Na^+ (mg L^{-1})	48.6 \pm 2.4 ^a	44.9 \pm 3.5 ^a	26.4 \pm 3.3 ^b	16.8 \pm 1.6 ^b
K^+ (mg L^{-1})	3.8 \pm 1.0 ^a	3.7 \pm 0.5 ^a	2.9 \pm 0.5 ^{ab}	1.2 \pm 0.2 ^b
SO_4^{2-} (mg L^{-1})	66.8 \pm 2.6 ^{ab}	86.5 \pm 8.5 ^a	65.1 \pm 14.6 ^{ab}	27.2 \pm 5.7 ^b
Cl^- (mg L^{-1})	64.4 \pm 14.4 ^{ab}	75 \pm 8.1 ^a	66.3 \pm 16.7 ^{ab}	26.2 \pm 4 ^b
$\text{SO}_4^{2-}:\text{Cl}^-$	0.47 \pm 0.05 ^a	0.48 \pm 0.04 ^a	0.44 \pm 0.06 ^a	0.37 \pm 0.07 ^a
NO_3^- (mg L^{-1})	3.2 \pm 1.3 ^a	15 \pm 3.7 ^a	11.8 \pm 7.8 ^a	4.4 \pm 1.3 ^a
NO_2^- (mg L^{-1})	0.021 \pm 0.011 ^a	0.009 \pm 0.003 ^a	0.006 \pm 0.004 ^a	0.004 \pm 0.004 ^a
PO_4^{3-} (mg L^{-1})	6.7 \pm 1.1 ^b	3.4 \pm 0.4 ^b	3.7 \pm 0.4 ^b	14 \pm 3.2 ^a
DOC (mg L^{-1})	1.7 \pm 0.3 ^{ab}	0.9 \pm 0.1 ^b	2.5 \pm 0.7 ^a	0.9 \pm 0.3 ^b
pH	7 \pm 0.1 ^a	7.1 \pm 0.1 ^a	7.1 \pm 0.2 ^a	7.1 \pm 0.1 ^a



Figura 3. A la font a més altitud estudiada, la de Sta. Maria (A), al Montnegre, els valors de conductivitat eren els més baixos ($92,2 \mu\text{S cm}^{-1}$). Dels dos brocs de la font del Ferro (B), a Argenton, brollen aigües de característiques químiques molt diferents. L'aigua del de la dreta és on es va mesurar l'alcalinitat més alta de tot l'estudi ($23,7 \text{ mEq L}^{-1}$), molt diferent del de l'esquerra ($3,2 \text{ mEq L}^{-1}$). A la font dels Ajupits, a Teià (C), vam mesurar valors molt alts de potassi ($13,5 \text{ mg L}^{-1}$). Mentre que la font d'en Homs (B) va destacar pels valors molt alts de nitrats ($116,4 \text{ mg L}^{-1}$) i clorurs ($225,1 \text{ mg L}^{-1}$).

La figura 4 ens dóna idea de quina és la proporció de cations i anions majoritaris o més abundants en concentració. En general, és el calci el catió més abundant (amb valors mitjans de $4,35 \pm 1,85 \text{ mEq L}^{-1}$) seguit del magnesi ($1,81 \pm 0,85 \text{ mEq L}^{-1}$), el sodi ($1,54 \pm 0,78 \text{ mEq L}^{-1}$) i finalment el potassi, sempre força minoritari, amb valors que poques vegades superen els $0,2 \text{ mEq L}^{-1}$. Per tant, el calci és gairebé sempre més del 40% del contingut total de cations, seguit del magnesi i del sodi entre un 25% i un 20% respectivament (fig. 4). Pel que fa als anions, també s'observen diferències quant a les proporcions entre ells per cadascun dels grups de fonts analitzades (fig. 4). Per a la totalitat de les fonts mostrejades, el bicarbonat és clarament l'anió majoritari ($4,58 \pm 2,26 \text{ mEq L}^{-1}$) seguit del clorur ($1,73 \pm 1,34 \text{ mEq L}^{-1}$) i del sulfat ($1,38 \pm 0,92 \text{ mEq L}^{-1}$). El carbonat analitzat a partir de l'alcalinitat mai supera el 2% de la totalitat dels anions analitzats. Les respectives proporcions d'anions, tal com estan representades en el diagrama de Piper (fig. 4) mostren com els bicarbonats conjuntament amb els carbonats

representen més del 40% de la composició total dels anions en la majoria dels casos, en canvi els clorurs poques vegades superen el 40% i els sulfats gairebé mai superen el 30% de la totalitat dels anions. Per altra banda, la relació en mEq entre sulfats i clorurs es manté bastant similar per a totes les quatre serralades i sempre amb valors al voltant de 0,9, tot i que les concentracions expressades en mg L^{-1} de sulfats són lleugerament superiors a la dels clorurs (taules 2 i S1). Per tant, la caracterització hidrogeoquímica de les aigües de les fonts de la Serralada Litoral Central en general es caracteritzen per ser bicarbonatades càlciques; i amb valors de pH lleugerament superiors a 7, sense que hi hagi diferències significatives entre elles.

Pel que fa als nitrats i nitrits no s'observen diferències significatives entre les fonts mostrejades. No obstant això, s'ha observat en algunes fonts de Sant Mateu-Cèlecs i del Corredor que la concentració de nitrats presenta valors desmesurats i superiors als 10 mg L^{-1} (figs. 3D, 5A), quan les concentracions de la majoria de les fonts mai su-

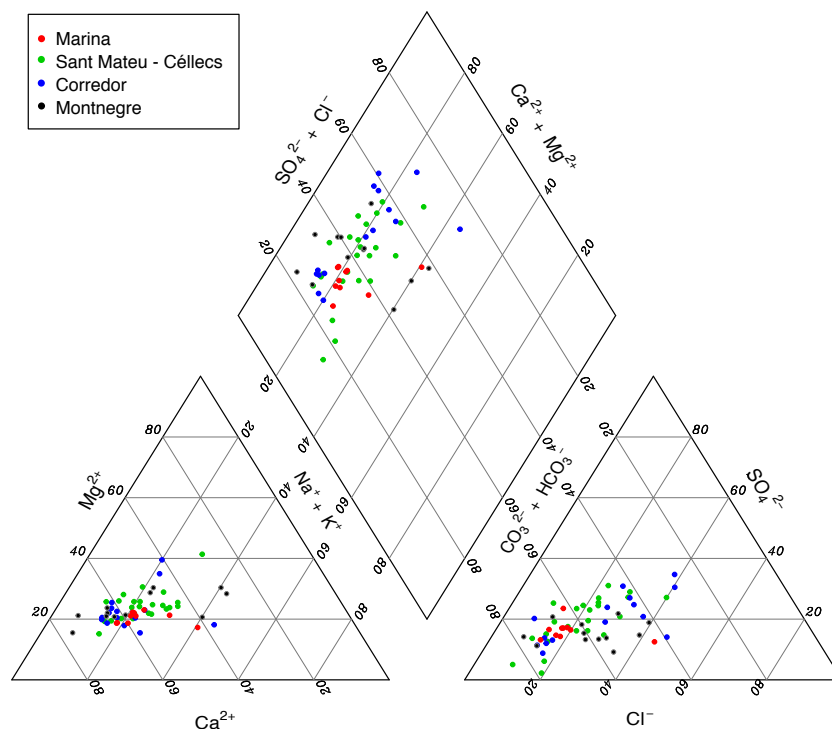


Figura 4. Diagrama de Piper on es mostren els percentatges d'anions i cations dissolts a les aigües de les fonts de la Serralada Litoral Central.

peraven els 4 mg L⁻¹. Pel que fa als nitrats, aquests poquíssimes vegades superaven els 0,001 mg L⁻¹. En canvi, les concentracions de fosfats solien ser diferents entre grups de fonts. Les fonts ubicades al Montnegre generalment solien presentar concentracions lleugerament superiors a la resta de fonts, amb concentracions que solien superar els 12 µg L⁻¹ (fig. 5B). Finalment, les concentracions de carboni orgànic dissolt (DOC) seguien un patró força diferent al descrit fins ara. Els valors més baixos de carboni orgànic dissolt es van trobar a les fonts del Montnegre i de Sant Mateu-Cèllecs, i en canvi els més alts a les fonts del Corredor (fig. 5C). Tot i així poques vegades les concentracions superen els 1,5 mg L⁻¹, i només excepcionalment en aquells indrets on hem observat una elevada acumulació de residus orgànics i fullaraca a la canaleta de la mina i pels seus entorns més immediats on llurs concentracions superaven els 3 mg L⁻¹, com és el de la font de can Pradell de la Serra, la font del Grèvol i la de ca l'Arenas.

Relació entre la química de l'aigua de les fonts i el seu entorn litològic i ambiental

Els resultats obtinguts de l'anàlisi multivariant PLS ens ajuden a relacionar les variables ambientals amb les de la química de l'aigua de les fonts. Observant només la química de l'aigua, podem identificar clarament dos grups de variables. D'una banda trobem variables forta o moderadament correlacionades amb les variables ambientals (a la part dreta del mapa de correlacions agrega-

des, fig. 6) i de l'altra, hi trobem aquelles variables molt poc correlacionades (part esquerra de la fig. 6). Aquesta separació també es posa de manifest amb l'agregació jeràrquica de les variables químiques (dendrograma) que es visualitza a la part superior de la figura 6. Aquesta anàlisi multivariant ens mostra com la conductivitat, l'alcalinitat i els cations (tret del potassi) presenten fortes correlacions amb determinades variables ambientals, com són les variables climàtiques i litològiques. En canvi, el potassi, els sulfats i els clorurs, presenten correlacions força més moderades. Malgrat aquestes diferències de correlació, cations i anions els poden agrupar dins del mateix bloc de variables que tenen algun tipus de relació amb les variables climàtiques i litològiques. De tal manera que les fonts amb aigües més mineralitzades (amb valors més alts de conductivitat i amb més composició iònica) es relacionen en aquells indrets on es dona un dèficit hídric més gran i més temperatura, i també on predominen les roques ígnies més meteoritzades. Generalment, aquestes característiques hidrogeoquímiques són pròpies de fonts ubicades a les vessants més càlides, i de menys altitud de la Serralada, principalment del sector de la serra de Marina i de Sant Mateu-Cèllecs. Per contra, les fonts amb aigües menys alcalines, de menor conductivitat i amb menor concentració de cations es relacionen en indrets més plujosos i més freds de la Serralada, i amb presència de roques metamòrfiques. De manera que les aigües d'aquestes fonts són més pròpies del sector del Montnegre. Aquesta relació entre variables ambi-

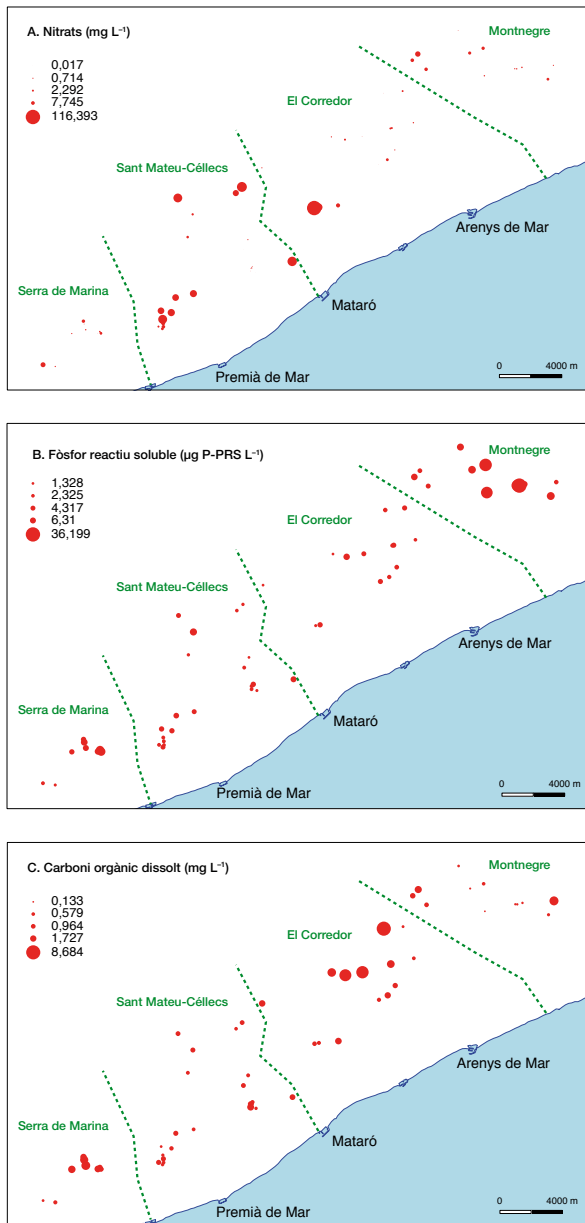


Figura 5. Distribució del contingut en nitrats (A), fòsfor reactiu soluble (B) i carboni orgànic dissolt (C) en les aigües de les fonts de la Serralada Litoral Central.

entals i químiques es fa palesa amb l'agregació de variables (dendrograma) a la part esquerra de la figura 6. Justament, el que il·lustra aquesta figura és que aquelles fonts situades sobre roques plutòniques presenten aigües més alcalines i amb més proporció de calci i magnesi que les fonts situades sobre roques metamòrfiques. Pel que fa al grup de variables químiques restants, tot i que estan poc relacionades amb les variables ambientals, també s'hi observa un patró similar a l'esmentat anteriorment. Tot i així, tant pel que fa als nitrats, nitrats, pH i la relació molar sulfats:clorurs, sempre es troben valors més alts als llocs càlids i secs, i sobre roques granitoides. Els nitrats, per la seva

banda, presenten una correlació remarcable amb el percentatge de sòl urbà i moderat amb l'agrícola. Per contra, fòsfats i concentracions de carboni orgànic dissolt (DOC) presenten un patró invers. Aquestes dues variables es relacionen en indrets on són presents les roques metamòrfiques, i sota condicions més fredes i humides.

Discussió

Caracterització hidrogeoquímica de les fonts de la Serralada Litoral Central

La caracterització hidrogeoquímica ve determinada principalment per la proporció iònica relativa dels diferents elements majoritaris en dissolució (Piper, 1944), i no tant per la magnitud de les seves concentracions (Hooper, 2003). En canvi, la magnitud de les concentracions ve donada, a grans trets, per l'agressivitat de l'aigua envers la composició química de les formacions geològiques travessades, on llur concentració resultant depèn del grau de dilució adquirit (Mast *et al.*, 1990). Segons els resultats obtinguts, les fonts mostrejades de la Serralada Litoral Central són, sota aquest punt de vista, bicarbonatades càlciques o lleugerament bicarbonatades calcicomagnèsiques. Tot i així, el bicarbonat i el calci és la parella iònica majoritària amb diferència. Altres estudis sobre fonts realitzats per la Serralada també destaquen que són aigües força mineralitzades amb proporcions elevades de bicarbonat i de calci (Mora *et al.*, 1980; Grup Llavor, 1985; Gurri i Rovira, 1997). El fet que els anions bicarbonats siguin els més abundants s'explica per la meteorització química sobre roques ígnies i metamòrfiques portada a terme per l'aigua de pluja que és lleugerament àcida (Charlson i Rodhe, 1982). El CO₂ atmosfèric amb l'aigua de pluja dona àcid carbònic que de seguida es dissocia en forma de bicarbonat (HCO₃⁻) i més protons (H⁺); i són els protons de l'aigua que acaben substituint els cations alcalins (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ i K⁺) que contenen els minerals de les roques (Hemond i Fechner, 1994). Fruit d'aquest procés, l'aigua com més temps porti en contacte amb la roca tendrà a ser més alcalina i de més conductivitat fins equilibrar-se amb el substrat litològic (Carmona *et al.*, 2002); i també esdevindrà cada cop menys àcida. No obstant això, segons el tipus de roca que ha interaccionat amb la pluja, farà també variar la proporció de cations i anions. La litologia que domina a la Serralada és granitoide, i la seva meteorització dependrà de la composició mineralògica de cada tipus de roca que predomina en cada zona d'estudi. Pel que fa a la serra de Marina i a Sant Mateu-Cèlecs el granitoïd dominant és la tonalita (IGME, 1983), i aquesta es caracteritza a diferència dels altres granitoïds de contenir plagiòclasis (anortita) i minerals melanocrats (hornblenda, biotita) i tant l'anortita com la hornblenda són fàcilment meteoritzables (White i Brantley, 1995). Per tant, era d'esperar que les aigües de les fonts

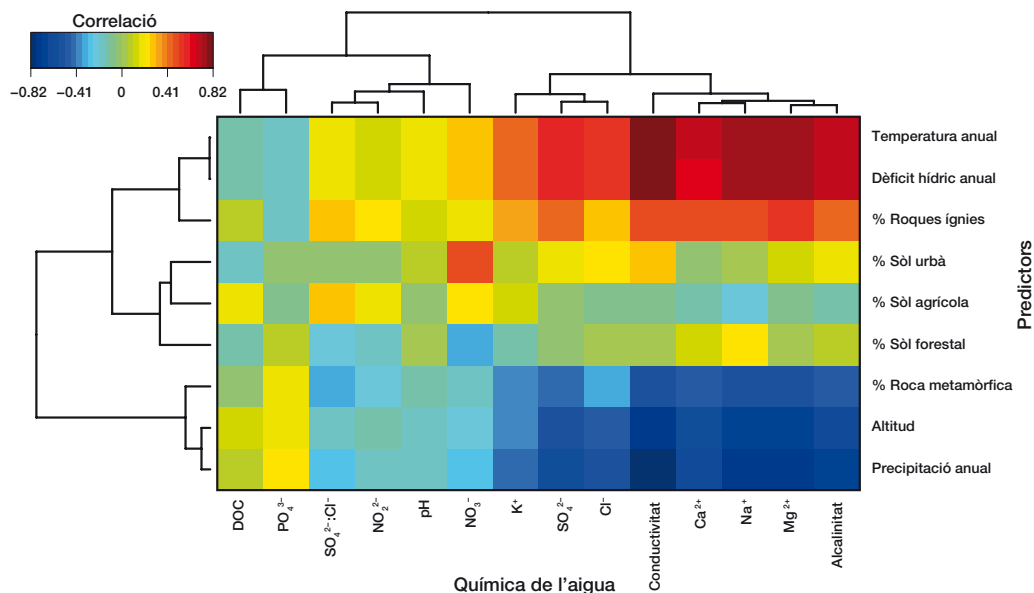


Figura 6. Mapa de correlacions agregades resultant del model PLS relacionant les característiques de les fonts amb la química de les aigües (vegeu mètodes per més detalls sobre l'anàlisi). En tons blavosos es mostren les correlacions negatives i en tons vermells les positives. Les variables s'han agrupat segons la seva similitud dins del model seguint el mètode d'aglomeració del veí més llunyà (o vinculació completa).

d'aquest sector de la Serralada que hagin estat més temps en contacte amb tonalites presentin més concentració de sals dissoltes (aigües amb valors més alts de conductivitat), i probablement continguin una proporció més elevada de Mg i Ca i de bicarbonats (HCO₃⁻), atès que els plagiòclasis i l'hornblenda són minerals rics en Ca i Mg (Davies i Dewiest, 1991). Com també tindran més bicarbonats perquè és proporcional a la quantitat de cations que s'han solubilitzat (Stumm i Morgan, 1995). Segons alguns autors, el fet que les aigües siguin bicarbonatades és demostratiu d'una clara influència de les aigües subterrànies, ja que la font principal de producció de HCO₃⁻ en aquest cas es troba en el sòl, durant la infiltració de les aigües (Carmona *et al.*, 2000, 2002). Justament, les fonts de la serra de Marina i les de Sant Mateu-Céllecs són les més alcalines de la Serralada i són les que contenen més concentració de cations, no només de cations bivalents (Ca²⁺ i Mg²⁺) sinó també en Na⁺ i K⁺ amb diferències clarament significatives en relació a la resta de les fonts de la Serralada. Un cas extrem és el de la font del Ferro d'Argentona, es tracta d'una font picant (molt de CO₂) a resultes d'influències geotermals, i segurament procedent d'un aquífer profund amb temps de residència més enllà del cicle hidrològic anual, de forma similar al que passa amb les fonts termals de Caldetes (Carmona, 2000). En canvi aquelles fonts ubicades al sector del Corredor on la granodiorita esdevé la roca més abundant, tant la conductivitat de les seves aigües com les concentracions de bicarbonats i cations són significativament més baixes que les fonts del sector anteriorment citat. Això s'explica perquè les granodiorites estan formades per feld-

spats alcalins (ortosa i l'albita que contenen K i Na respectivament) i una proporció lleugerament més alta de quars que fa que aquestes roques no es meteoritzin tant com les tonalites (Hess, 1989; Kehew, 2001). A més a més, els feldspats alcalins en comparació als plagiòclasis són relativament menys meteoritzables, i més quan són feldspats d'ortosa atès que els minerals que contenen potassi, com és el cas, són molt més difícils de ser meteoritzats (Schlesinger, 1997). També hauríem de trobar una proporció lleugerament més elevada en sodi i potassi independentment de la seva concentració a resultes del predomini dels feldspats (Hess, 1989; Kehew, 2001). No obstant això, aquestes diferències en la proporció catiònica entre aquests dos sectors de la Serralada no queden ben paleses al diagrama de Piper (fig. 4), tot i que s'hi observa una tendència cap a proporcions lleugerament més altes de Na i K en aquelles fonts ubicades al sector del Corredor.

Finalment, les fonts situades al Montnegre són les menys alcalines de la Serralada i les que contenen menor concentració de cations atès que predominen roques metamòrfiques (majoritàriament esquistos). Aquestes roques en comparació als granitoïds són encara molt més difícils de ser meteoritzades (Enrique, 2014) i per tant, la concentració iònica de les fonts resulta ser molt més baixa, amb conductivitats força menors que la resta de fonts de la Serralada. En un treball realitzat a la conca de Fuirosos del Montnegre, la conductivitat de les fonts mostrejades mai superava els 300 µS cm⁻¹ (Butturini *et al.*, 2005), fet que demostra que són aigües molt poc mineralitzades. A més a més, les roques metamòrfiques pel fet d'haver-se format a partir de roques sedimentàries solen ser

més riques en fosfats i sulfats atès que aquests compostos tenen un origen comú perquè formen part de les restes de matèria orgànica que contenia la roca sedimentària abans de ser metamorfitzada (Strahler, 1975). Justament, les aigües de les fonts del Montnegre són significativament més riques en fosfats i sulfats en comparació a la resta de fonts de la Serralada. En un treball semblant realitzat al Montseny, on també predominen esquistos del cambrià-ordovicià, classifiquen les seves aigües com bicarbonatades càlciques i bicarbonatades calcicomagnèsiques amb tendència sulfatada (Carmona *et al.*, 1996, 1999). Tant l'enriquiment de sulfats com de fosfats en aigües que discorren sobre roques metamòrfiques s'explica pel fet que, els nòduls de sulfurs i ferro amb fosfats que contenen tant esquistos com pissarres s'oxiden a través de la meteorització i donen lloc a formes iòniques sulfatades, fèrriques i fosfatades (Rosen i Jones, 1998; Holloway i Dahlgren, 2001).

La hidrogeoquímica en relació a factors ambientals

Si bé el factor decisiu del caràcter químic de les aigües subterrànies és la seva capacitat per interaccionar amb la roca, no menys important és el temps que ha estat en contacte amb una determinada formació geològica o –el que sol ser equivalent– la distància recorreguda des de la zona en què l'aigua s'ha infiltrat en el terreny. És per això que té tanta importància no sols la litologia dels materials travessats per les aigües tant superficials com subterrànies, sinó també la composició de l'aigua d'infiltració original. És a dir, el químic de les aigües de precipitació, de retenció i d'escolament hipodèrmic, com el grau de desenvolupament del sòl a la zona de recàrrega i la seva taxa d'evaporació (Carmona *et al.*, 2002). Els resultats d'aquest estudi ens demostren que les aigües més mineralitzades (amb valors més alts de conductivitat) es relacionen en aquells indrets on no només predominen les roques ígnies més meteoritzades, sinó també on es dona més dèficit hídric i més temperatura. Justament, aquestes característiques hidrogeoquímiques són les pròpies de les fonts ubicades a les vessants més càlides, i de menys altitud de la Serralada del sector de la serra de Marina i de Sant Mateu-Céllecs. Per contra, les fonts amb aigües menys alcalines, de menor conductivitat i amb menor concentració de cations es relacionen en indrets més plujosos i més freds de la Serralada, i amb presència de roques metamòrfiques del sector del Montnegre. Probablement, les correlacions entre variables químiques i ambientals siguin degudes per una coincidència de correlació espacial entre el clima i la litologia. No obstant això, la influència d'altres factors com és la deposició d'aerosols marins en regions properes al mar com és el cas del Maresme poden fer també incrementar la proporció de

clorurs i sodi. En un estudi equivalent realitzat al Montnegre, Bernal i Sabater (2008) detecten que l'augment de clorurs i també de sodi en aigües superficials i de surgències només pot ser explicat per la influència marina.

A partir dels resultats obtinguts de l'anàlisi multivariant PLS observem també que hi ha determinades variables químiques com els nitrats i els nitrits que estan relacionades en variables corresponents als usos dels sòl. La contaminació difosa que resulta de l'activitat agrícola en alguns casos, i en altres a resultes de la urbanització dispersa pel territori, pot fer incrementar significativament la concentració iònica total de les aigües de les fonts que estan sota la seva influència (Otero *et al.*, 2009; Sala, 2004). Aquest fet es posa de manifest per un increment significatiu de les concentracions de clorurs i sodi; a part d'un augment de les concentracions de nitrat i de DOC abans esmentat. Per contra, fosfats i concentracions de DOC presenten un patró invers. Aquestes variables es relacionen en indrets on hi són presents les roques metamòrfiques, i sota condicions més fredes i humides. Tot i això, la baixa correlació d'aquestes variables fa pensar que aquestes variables presenten poca variabilitat a la nostra àrea d'estudi, o bé no s'ha tingut en compte altres factors ambientals que les fan variar.

Agraïments

El nostre agraïment a Lúdia Cañas que ens va ajudar de forma desinteressada en tota l'anàlisi química, la qual es va poder portar a terme gràcies a la infraestructura del Departament d'Ecologia de la Universitat de Barcelona. Agraïm també a Joan Manel Riera i Pep Pannon les informacions facilitades i el seu ajut en la localització i presa de dades en algunes fonts.

Referències

- APHA. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association and American Water Works Association and Water Pollution Control Federation and Water Environment Federation.
- Baeza Rodríguez-Caro, J., López Geta, J.A. i Ramírez Ortega, A. (2001). Las aguas minerales en España. *Monografías del Instituto Geológico Minero de España (IGME)*: 454 pp.
- Butturini, A., Bernal, S. i Sabater, F. (2005). Modeling storm events to investigate the influence of the stream-catchment interface on stream biogeochemistry. *Water Resource Research*, 41: W08418. doi: [10.1029/2004WR003842](https://doi.org/10.1029/2004WR003842)
- Bernal, S. i Sabater, F. (2008). The role of lithology, catchment size and the alluvial zone on the hydrogeochemistry of two intermittent Mediterranean streams. *Hydrological Processes*, 22: 1407-1418. doi: [10.1002/hyp.6693](https://doi.org/10.1002/hyp.6693)
- Bosch de Dòria, M., Guardiola, M., Montlló, J. i Soteras, A. (2003). *Inventari del patrimoni cultural i natural. Argenton (El Maresme)*. Memòria tècnica. Actium S.C.P., Ajuntament d'Argenton, Diputació de Barcelona. 37 pp.

- Campeny, R. (Coord.) (1992). *El Maresme en viu*. Museu Comarcal del Maresme-Mataró, Secció de Ciències Naturals.
- Carbó, N. (1889). *Catálogo general de las aguas minero-medicinales de España y del extranjero*. Imprenta de Luís Tasso Serra. Barcelona.
- Carmona, J.M., Viladevall, M. i Font, X. (1996). *Els materials del massís paleozoic del Montnegre*. Monografies 24. Diputació de Barcelona.
- Carmona, J.M., Font, X., Bisbal, E. i Casas, A. (1999). Característiques hidrogeològiques de les aigües subterrànies i superficials del Montseny. In: *III Trobada d'Estudiosos del Montseny*, pàg. 99-106. Diputació de Barcelona, Servei de Parcs Naturals.
- Carmona, J.M., Bitzer, K., López, E. i Bouazza, M. (2000). Isotopic composition and origin of geothermal waters at Caldetes (Maresme-Barcelona). *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70: 441-447. doi: [10.1016/S0375-6742\(00\)00127-8](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00127-8)
- Carmona, J.M., Viladevall, M. i Font, X. (2002). Relació entre les característiques químiques de les aigües subterrànies del Montseny i el seu context geològic. In: *V Trobada d'Estudiosos del Montseny*, pp. 105-108. Diputació de Barcelona, Servei de Parcs Naturals.
- Charlson, R. i Rodhe, H. (1982). Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, 295(5851): 683-685. doi: [10.1038/295683a0](https://doi.org/10.1038/295683a0)
- Davis, S.N. i DeWiest, R.J.M. (1991). *Hydrogeology*. Krieger Publishing Company: Malabar, Florida, 463 pp.
- Enrique, P. (2014). El Paisatge geològic: origen i evolució de les roques i les muntanyes del Maresme. *L'Atzavara*, 23: 5-13.
- Garrido, T., Fraile, J., Niñerola, J.M., Figueras, M., Ginebreda, A. i Olivella, L. (2000) Survey of Ground Water Pesticide Pollution on Rural Areas of Catalonia (Spain), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 78: 51-65. doi: [10.1080/03067310008032692](https://doi.org/10.1080/03067310008032692)
- Grup Llabor (1985). *Fonts. Itineraris per les fonts de Mataró i municipis de l'entorn*. Ed. Grup Llabor d'Omnium Cultural de Mataró. 299 pp.
- Gurri, J. i Rovira, A. (1997). *Les fonts de Sant Fost de Campsentelles: Història i perspectives de futur*. L'arxiu municipal de Sant Fost de Campsentelles, 170 anys d'història, pp. 145-159.
- Hemond, H.F. i Fechner, E. (1994). *Chemical fate and transport in the environment*. Academic Press. London. 338 pp.
- Hess, P.C. (1989). *Origins of igneous rocks*. Harvard University Press, Cambridge. 335 pp.
- Holloway, J.M. i Dahlgren, R.A. (2001). Seasonal and event-scale variations in solute chemistry for four Sierra Nevada catchments. *Journal of Hydrology* 250: 106-121. doi: [10.1016/S0022-1694\(01\)00424-3](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00424-3)
- Hooper, R.P. (2003). Diagnostic tools for mixing models of streamwater chemistry. *Water Resources Research* 39(3): 1055. doi: [10.1029/2002WR001528](https://doi.org/10.1029/2002WR001528)
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME). (1983). *Mapa Geológico de España 1 : 50D000*. Mapa 365, Madrid.
- Keeney, D.R. i Nelson, D.W. (1982). Nitrogen inorganic forms. In: A.L. Page. (ed.), *Methods of Soil Analysis, part 2. Chemical and microbiological properties*. Agronomy Monographs 9 American Society of Agronomy, Soil Science Society of America., pp. 643-698.
- Kehew, A. (2001). *Applied Chemical Hydrology*. Pentice Hall. New Jersey, 368 pp.
- Martí, A. (1998). L'aigua de mina a les cases particulars, un croquis de la plaça de Santa Anna de l'any 1826, i l'ús peculiar dels mots pericó i aixernador a Mataró. *Fulls del Museu Arxiu de Santa Maria, Mataró*, 61: 15-23
- Mast, M.A., Drever, J.J. i Baron, J. (1990). Chemical weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resources Research* 26: 2971-2978. doi: [10.1029/WR026i012p02971](https://doi.org/10.1029/WR026i012p02971)
- Mevik, B.H. i Wehrens, R. (2007). The pls Package: Principal Component and Partial Least Squares Regression in R. *Journal of Statistical Software*, 18(2): 1-24.
- Mora, J. i col·laboradors (1980). *Les fonts de Vallgorguina*. Club Vallgorguina i Ajuntament de Vallgorguina. 24 pp.
- Murphy, J. i Riley, J.P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27: 31-36. doi: [10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)
- Otero, N., Torrento, C., Soler, A, Menció, A. i Mas-Pla, J. (2009). Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: The case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 133: 103-113. doi: [10.1016/j.agee.2009.05.007](https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.05.007)
- Padrós, P. (2010). Breu cronologia de la font Picant d'Argentona. *Fonts: Butlletí del Centre d'Estudis Argentonins Jaume Clavell*, 44: 17-19.
- Panareda, J.M. (2012). La vegetació al Montnegre i el Corredor. <http://www.diba.es/parcsn/parcs/fitxers/pdf/p05d062.pdf>
- Piper, A.M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. *Transactions of the America Geophysical Union*, 25: 914-923. doi: [10.1029/TR025i006p00914](https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914)
- Pons, X. (1996). Estimación de la radiación solar a partir de modelos digitales de elevaciones. Propuesta metodológica. In: *Modelos y Sistemas de Información en Geografía*, pp. 87-97.
- Prat, F., Oliveras, J. i Torrescasana, E. (2011). Evolució dels nitrats analitzats a l'aigua de 87 fonts situades en 28 municipis de la comarca d'Osona. *AUSA*, 25(168): 249-280.
- Riera, J.M. (2005). Síntesi ambiental de les serres del Montnegre i Corredor. *Lauro: revista del Museu de Granollers*, 29: 31-40.
- Riera, F. i Ochoa, J. (1995). Les mines d'aigua de Sant Just Desvern. 4. Glossari de les mines d'aigua: 154-171 pp.
- Rosen, M. i Jones, S. (1998). Controls on the chemical composition of groundwater from alluvial aquifers in the Wanaka and Wakatipu basins, Central Otago, New Zealand. *Hydrogeology Journal*, 6: 264-281. doi: [10.1007/s100400050150](https://doi.org/10.1007/s100400050150)
- Sala, M. (2004). Hydrogeomorphological assessment of surface and groundwater quality in the Riudaura stream, Catalan ranges, NE Iberian Peninsula. *Land Degradation and Development*, 15: 311-323. doi: [10.1002/ldr.615](https://doi.org/10.1002/ldr.615)
- Schlesinger, W.H. (1997). *Biogeochemistry. An analysis of global change* (2a edició). Academic Press, 588 pp.
- Serra, L.L. (2010). Mines i fonts. *Fonts: Butlletí del Centre d'Estudis Argentonins Jaume Clavell*, 42: 33.
- Strahler, A.N. (1975). *Geografía física*. 2ª edició. Editorial Omega, Barcelona. 767 pp.
- Stumm, W. i Morgan, J.J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3a edició. Wiley-Intersciences Publication. 1022 pp.
- Thorntwaite, C.W. (1948). An Approach Toward a Rational Classification of Climate. *Geographical Review*, 38: 55-94. doi: [10.2307/210739](https://doi.org/10.2307/210739)
- Viñals, J. i Padrós, P. (1982). *Les Fonts d'Argentona*. Ajuntament d'Argentona.
- White, A.F. i Brantley, S.L. (1995). Chemical weathering rates of silicate minerals. *Reviews in Mineralogy*, 31: 583.